

66.095

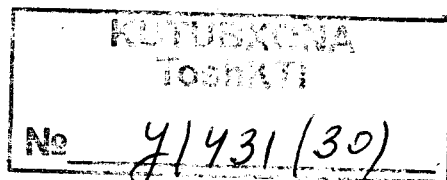
B-12

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

T.M.BABAYEV

YUQORI MOLEKULYAR BIRIKMALAR

*O'zbekiston Respublikasi Oliy va o'rta maxsus ta'lim
vazirligi tomonidan 5140500 – kimyo yo'nalishining talabalari
uchun darslik sifatida tavsiya etilgan*



TOSHKENT – 2015

UO'K: 66.095.26
KBK 24.5
B-12

B-12 **T.M.Babayev. Yuqori molekulyar birikmalar. –T.: «Fan va texnologiya», 2015, 528 bet.**

ISBN 978–9943–990–51–7

Darslikda yuqori molekulyar birikmalar kimyosi kursi bo'yicha universitetlar uchun mavjud dasturning barcha bo'limlari bayon qilingan. Unda polimerlarning kimyosi va fizikasi to'liq va chuqur tarzda o'z aksini topgan. Kitobda polimerlarni polimerlash, sopolimerlash, polikondensatslash va boshqa usullar vositasida sintez qilish va bu jarayonlarning mexanizmi batafsil yoritilgan. Polimerlar eritmalari nazariyasi, polimerlarning fizik-kimyoviy asoslari – yuqori molekulyar birikmalarning fazaviy va fizikaviy holatlari hamda fazaviy o'tishlar, polimerlarning ustmolekulyar strukturasi, mexanik, reologik va elektr-xossalari bayon qilingan. Ayrim boblari plastifikatsiyalash, o'tkazuvchanlik, makromolekulalar molekulyar massasi va o'lchami hamda bukiluvchanligini aniqlashga bag'ishlangan.

Darslik universitetlar kimyo fakultetlari va kimyo-texnologiya o'quv yurtlari talabalari, o'qituvchilari va ilmiy xodimlari mo'ljallangan. U yuqori molekulyar birikmalar sintezi va tadqiqoti tashug'ullanuvchi ilmiy xodimlar uchun ham foydadan holi emas.

UO'K: 66.095.26
KBK 24.5

Taqrizchilar:

Mirxoji Asqarovich Asqarov – O'z FA akademigi;
Hamdam Ikramovich Akbarov – kimyo fan. dokt., prof.

ISBN 978–9943–990–51–7

© «Fan va texnologiya» nashriyoti, 2015.

Beqiyos insonlar – ustozlarim
akademik Hamdam Usmonovich
Usmonov va professor O'tkur
Nasirovich Musayevning porloq
xotiralariga bag'ishlayman

SO'Z BOSHI

Mazkur darslik Respublikamiz universitetlari kimyo fakultetlarida 5440400 «Kimyo» ta'lim yo'nalishi bo'yicha ta'lim olayotgan talabalarga mo'ljallangan. Yuqori molekulyar birikmalar kimyosini to'liq hajmda o'zlashtirish uchun talabada «Organik kimyo», «Fizika», «Fizikaviy kimyo» kurslaridan etarli bilim va oliy matematika sohasida elementar bilim asoslari bo'lishi lozim.

Darslikka marhum professor O'N. Musaev va muallif tomonidan Mirzo Ulug'bek nomidagi O'zbekiston Milliy universitetining kimyo fakulteti talabalari uchun 35-40-yildan beri o'qib kelingan «Yuqori molekulyar birikmalar kimyosi» kursining ma'ruza matnlari asos qilib olingan.

Darslik Mirzo Ulug'bek nomidagi O'zMU Polimerlar kimyosi kafedrası tomonidan ishlab chiqilgan «Yuqori molekulyar birikmalar kimyosi» dasturiga mos ravishda yozildi. Muallif bitta darslikda polimerlar haqidagi fanning barcha tomonlarini: polimerlanish va polikondensatlanish qonuniyatlari, yuqori molekulyar birikmalar eritmaları, polimerlarning fizik-kimyoviy, mexanik va elektr xossalarini, polimerlarni tadqiq qilish va ularni baholash va h.k.larni qamrab olishga harakat qilgan. Buning boisi shundaki, «Yuqori molekulyar birikmalar» kursi universitetlarda polimerlarga bag'ishlangan yagona umumiy kurs hisoblanadi.

Universitetlar uchun yuqori molekulyar birikmalar bo'yicha shu vaqtga qadar o'zbek tilida bironta ham darslik yo'qligi, rus tilidagi mavjud darsliklar ancha eski va hozirda o'qilayotgan kurs dasturiga mos kelmasligi o'qitish sifatini pasaytiradi va polimerlar haqidagi fanning rivojlanishiga katta hissa qo'shgan kekxa avlod bebaho

tajribasining yo'qolish havfini tug'diradi. Bularning barchasi meni ushbu kitobni yozishga va bir tomondan, quyi molekulyar moddalar bilan polimerlar xossalariining umumiy qonuniyatlarini ko'rsatish, ikkinchi tomondan esa, katta makromolekulali moddalarning o'ziga xosligini tavsiflashni o'z oldimga maqsad qilib qo'yishga undadi.

Muallif mazkur darslikni ba'zi kamchiliklardan holi deb ayta olmaydi va kitob to'g'risidagi har qanday tanqidiy fikr va mulohazalarni bajonidil qabul qiladi.

Muallif

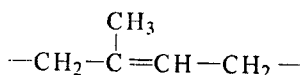
KIRISH

Yuqori molekulyar birikmalar yoki polimerlar nima?

Tabiatda uchraydigan ko'plab moddalar orasida boshqalaridan o'zining fizikaviy xossalari bilan keskin farq qiluvchi, eritmalarining yuqori qovushqoqliligi tufayli tolalar, pardalar va h.k.lar hosil qilaoladigan moddalar guruhi mavjud. Bu guruhga o'simlik va hayvonot organizmi hayot faoliyatida hosil bo'luvchi sellulyoza, lignin, pentozanlar, kraxmal, oqsillar va nuklein kislotalar kiradi. Tabiiy polimerlar deb ataluvchi turli xil tolalar, teri va kauchukdan qadim zamonlardan foydalanib kelingan.

Yuqori molekulyar birikmalar quyi molekulyar birikmalardan molekulyar massasining nihoyatda kattaligi bilan farq qiladi. Odatda molekulyar massasi 5000 va undan yuqori bo'lgan moddalar, hoh u tabiiy, hoh sintetik bo'lsin, yuqori molekulyar birikmalar sinfiga kiritiladi. Demak, yuqori molekulyar birikmalar kimyosi molekulasi yuzlab va minglab atomlardan iborat kimyoviy moddalarni o'rganadi.

Yuqori molekulyar birikmalarni tahlil qilish shuni ko'rsatdiki, ularning molekullari asosan bir xil qismlardan iborat. Shuning uchun u qismlar elementar zvenolar deb nomlanadi. Tabiiy kauchukda elementar zveno izopren molekulasidir:



Shu kabi ko'plab elementar zvenolardan tuzilgan yuqori molekulyar birikmalarni makromolekulalar yoki polimerlar deb nomlash qabul qilingan. Polimerlar va monomerlar oralig'idagi molekulyar massali moddalar oligomerlar (yunon tilidan olingan bo'lib, *ολυος* - kam, ko'p emas, *μερος* - qism degan ma'noni bildiradi) deb ataladi.

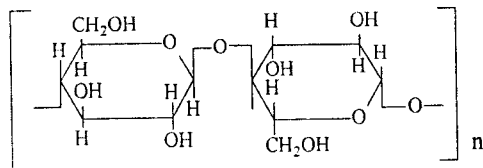
Polimerlarning muhim xarakteristikalaridan biri makromolekuladagi elementar zvenolar sonini ko'rsatuvchi polimerlanish darajasidir.

Polimerning molekulyar massasi M va uning polimerlanish darajasi P orasida quyidagi nisbat mavjud:

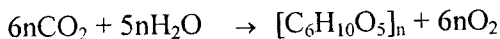
$$P = \frac{M}{m}$$

bu yerda, m – elementar zvenoning molekulyar massasi.

Masalan, sellyuloza makromolekulasi 20-30 ming glikozid qoldiqlaridan iborat uzun zanjirsimon makromolekuladan iborat:



Tirik tabiatning asosini organik yuqori molekulyar birikmalar tashkil qiladi. Polisaxaridlar, lignin, oqsillar, pektin moddalar o‘simlik dunyosining asosiy tarkibiga kirib yuqori molekulyar birikmalardan iborat. Yog‘och, paxta, kanop kabi polimerlarning mexanik xossalari ular tarkibida yuqori molekulyar polisaxarid – sellyulozaning katta miqdorda bo‘lishidandir. Bunday yuqori polisaxaridlar assimilyatsion jarayonning so‘nggi muhim natijasi bo‘lib, quyidagi tenglama bilan ifodalanadi:



Tirik organizm asosini ham yuqori molekulyar birikmalar tashkil etadi. Bular oqsillar bo‘lib, tirik organizmning deyarli barcha qismi – mushaklar, birlashtiruvchi to‘qimalar, miya, qon, teri, soch, jun, shox, tuyuq va boshqalarni tashkil etuvchilar yuqori molekulyar birikmalardan iborat.

Organik yuqori molekulyar birikmalar tirik tabiatda qanday ahamiyatga ega bo‘lsa, anorganik yuqori molekulyar birikmalar ham shunday ro‘l o‘ynaydi va minerallar dunyosida shunday tarqalgan.

Yer qobig‘ining asosiy qismi kremniy, alyuminiy va boshqa makromolekulalar tashkil etuvchi ko‘p valentli elementlar oksidlaridan tashkil topgan. Bular orasida, shubhasiz yuqori molekulyar birikma hisoblangan kremniy oksidi $[\text{SiO}_2]_n$ keng tarqalgan. Yer shari massasining 50% idan ortig‘i kremniy angidrididan iborat, yer qobig‘ining tashqi qismi (granit qavat)da uning miqdori 60% ga etadi. Kremniyning asosiy qismi yer qobig‘ida toza kremniy oksidi polimeri va yuqori molekulyar murakkab silikatlar (ko‘proq alyuminiy

silikatlari) va faqat ozgina qismi quyi molekulyar silikatlar ko'rishida bo'ladi.

Kremniy angidridining keng tarqalgan turi tog' jinslari va qumning muhim asosiy qismini tashkil etuvchi kvarts hisoblanadi. Tog' xrustali va ametist ham deyarli toza kremniy angidrididan iborat. Alyuminiy oksidi $[Al_2O_3]_n$ polimeri korund minerali va qimmatbaho minerallar – yoqut va safir (ko'kish yoqut) ko'rinishida uchraydi.

Tabiatda uchraydigan elementar uglerodning turli xil modifikatsiyalari (olmos, grafit, amorf uglerod) ham yuqori molekulyar birikmalardir. Organik yuqori molekulyar birikmalar sintezi XIX asr o'rtalaridan boshlangan. 1835-yilda Ren'e¹ vinil xloridning yorug'lik ta'sirida oddiy quyi molekulyar birikmalardan keskin farqlanuvchi moddaga aylanishini kashf qildi. Keyinchalik bu natija polimer moddalar sintezining birinchilardan ekanligi tan olindi. Polimer atamasi birinchi marta 1833-yilda Berselius² tomonidan kiritilib, u birxil tarkibli, ammo har xil molekulyar massali moddalarga xos ekanligi ko'rsatildi. Keyinchalik bunda, y polimerlar polimergomologlar deb atalaboshladi.

Asr so'ngida polimerlanish reaksiyasini organik birikmalar sintezi sohasidagi alohida hodisa emas, balki alohida o'ziga xos reaksiyalardan biri deb qarala boshlandi. 1870-yilda A. M. Butlerov³ dimetilvinil efirining polimerlanish reaksiyasini ko'rsatib berdi. 1880-yilda Kalbaum, so'ngra 1883-yilda Veger akril kislotasining metil, etil, propil va allil efirlari polimerlanishini e'lon qildilar. Demak, polimer birikib bitta uzun va katta molekula hosil g'iluvchi ko'p sonli kichik molekulalardan iborat. Polimer hosil bo'ladigan alohida kichik molekulalar monomerlar, monomer molekulalari o'zaro bir-biri bilan birlashib polimerning katta molekulasini hosil g'iluvchi jarayon esa polimerlanish deyiladi. Xuddi shu davrda Vislitsenus⁴ viniletil efiri, A. P. Eltekov⁵ va A. E. Favorskiy⁶ qator oddiy efirlar polimerlanishini amalga oshirdilar. Organik polimer birikmalar sintezi

¹ Ren'e Anri Viktor (1810-1878-yy.) – fransuz kimyogari va fizigi, Parij fanlar akademiyasi, Peterburg FA ning xorijlik muxbir a'zosi.

² Berselius Yens Yakob (1779-1848-yy.) - shved kimyogari, shved qirolligi FA a'zosi, Peterburg FA ning xorijlik faxriy a'zosi.

³ Butlerov Aleksandr Mixaylovich (1828-1886-yy.) – rus kimyogari, Peterburg FA akademigi, qator ilmiy jamiyatlarning fahrlari a'zosi.

⁴ Vislitsenus Yoxannes (1835-1902-yy.) – nemis-organik kimyogari. Nemis kimyogarlari jamiyati prezidenti.

⁵ Eltekov Aleksandr Pavlovich (1846-1894-yy.) – rus organik-kimyogari.

⁶ Favorskiy Aleksey Evgrafovich (1860-1945-yy.) – akademik

nafaqat polimerlanish, balki funksional guruhlarning reaksiyaga kirishishi tufayli ham amalga oshirilishi mumkinligi ko'rsatildi. Bunday reaksiyalarni birinchilardan bo'lib amalga oshirgan Vyurts (1863-y.) bo'lib, u glikolni polikondensatlab poliglikolni hosil qildi. 1872-yilda Bayer fenol bilan formaldegidning o'zaro ta'siridan polimer oldi va uni novolak deb atadi, chunki uning eritmasi tabiiy qatronlardan olinadigan lok xossalarini eslatardi.

XIX asrning oxirlarigacha polimerlar sintezi epizodik xarakterga ega bo'lib qolaverdi, chunki ijodiy fikrlash turli sinf va guruh quyi molekulyar birikmalar sintezi sohasidagi tajriba va bilim bilan chegaralangan bo'lib, texnika va maishiy soha talabi shisha, sopol, metall va organik tabiiy materiallar (yog'och, sellyuloza, tabiiy ipak, charm) bilan qondirilar edi. XIX asrga kelib elektrotexnika va avtomobil sanoati rivojlana boshladi, bu esa oson qoliplanadigan, zarbga bardosh beruvchi, dielektrik xossaligi, elektroizolyatsion pardalar, yuqori mustahkamlikka ega elastik materiallar (rezina), lokli qoplov himoyaga va h.k.ga bo'lgan talabni qondira oladigan yangi ashyolar ishlab chiqarishni taqozo qilardi. Rezina kabi juda elastik materiallarni tabiiy kauchuk asosida olish shunga o'xshash materiallarni sintez qilish usullarini tadqiq qilishga turtki bo'ldi. 1908-yilda S.V. Lebedev¹ bu maqsadda tutash qo'shboqli diolefinlardan foydalanishni taklif qildi. Butadien, izopren, dimetilbutadien, keyinchalik esa xloropren kabi dienlarni polimerlab vulkanlanadigan chiziqsimon tuzilishli yuqori molekulyar to'yinmagan polimerlar olish mumkin bo'ldi. 30-yillar boshiga kelib butadien va uning hosilalarini polimerlab sintetik kauchuk ishlab chiqarish rivojlana boshladi. Rezinaga bo'lgan talabning ortishi yangidan-yangi monomerlarni sintez qilish va ularni polimerlash usullarini takomillashtirish yo'llarini qidirishga olib keldi. 1918-yilda Klatte atsetilen va sirka kislotasidan vinilatsetat sintez qilib, uni termik polimerlab yuqori molekulyar birikma olish yo'lini ko'rsatdi.

Bunda birinchilardan bo'lib peroksidlar initsirlash qobiliyatining to'yinmagan birikmalarni radikal polimerlashga ta'siri aniqlandi. Keyinchalik (1927-y.) German va Genel polivinilatsetatdan polivinil spirti olish mumkinligini ko'rsatdilar. Bu esa polivinil spirtga aldegidlar ta'sir ettirib polivinilformal, polivinilbutiral kabi polimer atsetallar olish imkoniyatini yaratdi. Polivinilatsetat va

¹ Lebedev Sergey Vasil'evich (1874-1934-yy.) – akademik

polivinilatsetallar sinmaydigan shisha ishlab chiqarish va elim tarkibiga qo'shimcha, polivinil spirt esa parda va tola ishlab chiqarishda amaliyotga tatbiq etildi.

1920-1930-yillarga kelib aviatsiyaning rivojlanishi bilan sinmaydigan va murakkab shakllarga oson keltiriladigan shishaga talab paydo bo'ldi. Bunday shishani stirolni polimerlab tayyorlash mumkin bo'ldi.

Polimer birikmalar kimyosi rivojlanishining dastlabki davrida ko'pchilik tadqiqotchilarda sellyuloza, kraxmal, kauchuk hamda o'sha vaqtda ma'lum bo'lgan fenol-formaldegid va mochevina-formaldegid qatronlar, polistirol, polivinilatsetat, polivinilxlorid, polimetilmetakrilat kabi sintetik mahsulotlarga nisbatan quyimolekulyar birikmalar (oligomerlar) deb qarashlar mavjud edi. Oddiy quyi molekulyar birikmalardan farq qiladigan bu moddalar fizikaviy-mexanik xossalari o'ziga xosligi assotsilanish hodisasi bilan tushuntiriladi. Mark¹, Meyer² va boshqalar polimerlar kimyosi fanining rivojlanishida katta rol o'ynagan kolloid (mitsellyar) nazariyani olg'a surdilar.

Bu nuqtai nazar nemis olimi Shtaudinger³ tomonidan keskin tanqidiy kutib olindi. U polimerlarga ipsimon makromolekulyar strukturali yangi yuqori molekulyar birikmali moddalar sinfi deb qarashni taklif qildi. Ko'p o'tmay Shtaudingerning makromolekulyar nazariyasi polimerlar eritmasiga kolloid eritmalarini tadqiq qilish usullarini qo'llagan G.Shultsning ishlari bilan tasdiqlandi. Shults o'zi yaratgan osmometr yordamida osmotik bosim qiymati bo'yicha polimerning molekulyar massasini, keyinchalik esa fraksiyalash usulini qo'llab uning polidisperslik darajasini aniqlash mumkinligini ko'rsatdi.

1929-yilda Karozers⁴ bifunksional birikmalarning polikondensatlanish reaksiyasini o'rganib chiziqsimon strukturali makromolekulalar hosil bo'lish sharoitlari bilan bog'liq bo'lgan tadqiqot natijalarini e'lon qildi. Bu ishlar polimerlarning makromolekulyar tuzilish nazariyasining to'g'ri ekanligini uzil-kesil hal qildi va shunga ko'ra

¹ Mark German Frensis (1895-1992yy.) – amerika kimyogari, AQSh Milliy FA va qator davlatlar FA a'zosi.

² Meyer Kurt Genrix (1883-1952 yy.) – nemis organik-kimyogari

³ Shtaudinger German (1881-1965 yy.) – nemis kimyogari, qator ilmiy jamiyatlar a'zosi, Nobel mukofoti sovrindori (1953 yy.).

⁴ Karozers Uolles Xyum (1896-1937 yy.) – Amerika kimyogari, AQSh Milliy FA a'zosi.

tabiiy va sintetik yuqori molekulyar moddalar sinfining mavjudligini isbotlab berdi.

Zamonaviy makromolekulyar tuzilish nazariyasining asosi quyidagilardan iborat:

1. Polimer birikmalar makromolekulalar majmuasidan iborat bo'lib, ular tuzilishi va zvenolar tarkibi bilan bir-biridan farq qiladi.

2. Makromolekulaning asosiy zanjirini tashkil etgan atomlar makromolekulaning konformatsion o'zgarishlariga olib keluvchi kovalent bog'lar atrofida to'xtovsiz tebranma harakat qiladi.

3. Polimerning xossalari uning molekulyar massasi, makromolekulasining tuzilishi, ularning bukiluvchanligi, kimyoviy tarkibi hamda makromolekulyar ta'sir tabiatiga bog'liq.

4. Polimer eritmaları termodinamik barqaror sistemalar bo'lib, quyi molekulyar birikmalarning chin eritmalaridan farq qilmaydi, ammo assotsilanish va solvatlanish kuchlari shunchalik yuqoriki, ular juda suyultirilgan eritmalariga ham taalluqlidir.

Polimerlanish jarayoniga uzoq vaqt dimer, trimer va h.k. hosil bo'lishi orqali sodir bo'ladigan bosqichli reaksiya deb qarab kelindi. Bu nuqtai nazar XX asrning 30-yillarida N. N. Semenov¹ tomonidan kimyoviy reaksiyalardagi zanjirli jarayonlar nazariyasi yaratilganiga qadar xukm surdi. Bu nazariya radikal zanjirli polimerlanishni, keyinchalik esa ion-zanjirli ionli polimerlanish reaksiyalarini chuqurroq o'rganishga imkoniyat yaratdi. Initsirlangan polimerlanish reaksiyalarining har bir bosqichini chuqur o'rganish makromolekulalar hosil bo'lish mexanizmini boshqarish va uni kerakli tuzilish va tarkibga yo'llash masalasini hal qilib berdi. Bu esa polimerlar sintezi, ayniqsa, fiziologik faol polimerlar sintezi va sintetik polimer va sopolimerlar sifatini yaxshilash uchun yangi imkoniyatlar yo'llarini ko'rsatdi.

1937-yilda radikal polimerlash, 1953-yilda esa ionli polimerlash orqali polietilen olish usullari yaratildi. K.Tsigler² va Dj. Natta³ polimerlash orqali tartibli tuzilishga ega bo'lgan, ya'ni stereoregulyar deb nomlanuvchi polimerlar sintezi usullarini taklif qildilar. Stereoregulyar polimerlar yuqori mexanik pishiqlik va issiqlikka

¹ Semenov Nikolay Nikolaevich (1896-1986 yy.) – fizik va fizik-kimyogar, akademik, Nobel mukofoti sovrindori (1956 y.).

² Tsigler Karl Valdemar (1898-1973 yy.) – nemis kimyogari, Nobel mukofoti sovrindori (1963).

³ Natta Djulio (1903-1979 yy.) – italyan kimyogari, Nobel mukofoti sovrindori (1963)

chidamlilikka ega. Stereospesifik polimerlash usuli bilan quyi bosimda polietilen va yuqori sifatli sintetik kauchuklar olindi.

Polikondensatslash reaksiyasiga asos solgan Karozersning bifunksional moddalar asosida olgan poliamidlar, oddiy va murakkab polimerlar, politioefirlar, polimochevinalar va ko'plab boshqa polimer birikmalar katta ahamiyatga ega bo'ldi. 1958-1959-yillarda boshqa qaytar reaksiyalardan farqlanadigan mutlaqo yangi fazalararo polikondensatsiya usuli taklif qilindi. Bu jarayon yuqori molekulyar massali va yuqori kristallanish darajasiga ega bo'lgan geterozanjirli polimerlar olishning amaliy imkoniyatlarini kengaytirdi.

Radioelektronika, aviatsiya va, ayniqsa, raketa texnikasining rivojlanishi sintetik materiallarga kichik zichlikdagi yuqori pishiqlikka, 500-600°C gacha issiqqa chidamli, -200°C da ham elastikligini saqlay oluvchi, oksidlovchi muhitlarga barqaror va boshqa talablarni qo'ydi. Bular polimerlar sintezining jadal rivojlanishiga cabab bo'ldi. Polimerlash usuli bilan issiqqa va sovuqqa chidamli, polikondensatlab esa nihoyatda o'tga chidamli fosfor tutgan polimerlar olindi. Polikondensatslash usuli tarkibida metall atomlari tutgan, tabiatda uchramaydigan polimerlar – elementorganik polimerlar olish imkonini berdi. Bular orasida hozirda plastik massalar, rezina, germetiklar va h.k.lar ishlab chiqarishda foydalaniladigan kremniy organik polimerlar to'la tadqiq qilindi. Bu polimerlar issiqqa chidamliligi (350°C gacha) va yuqori dielektrik xossalari bilan ajralib turadi.

Hozirgi davrda polimer materiallar tabiiy polimerlardagi kamchiliklarni to'ldiruvchi, ba'zi hollarda ularda bo'lmagan yangi sifat'larga ega bo'lgan bebaho vositalarga aylangan.

Keyingi-yillarda vujudga kelgan fiziologik faol polimerlar sintezi imkoniyatlari polimerlar kimyosini biokimyoga yaqinlashtirdi. Buning uchun turli xil tabiiy birikmalar sintezining sharoitlarini sinchkovlik bilan o'rganish talab qilinadi. Antibiotiklar, darmondorilar, gormonlar, oqsillar, uglevodlar, yog'lar, lipidlar, alkaloidlar, nukleotidlar, fermentlar va h.k.lar makromolekulyar kimyoning ilmiy tadqiqot obyektlariga aylanmoqda. Shu o'rinda O'zbekiston kimyogar-polimerchilarining paxta sellyulozasi kimyosi va fizikasi, polimerlarning radiatsion kimyosi, ftorpolimerlar va tibbiy polimerlar sohasidagi fundamental tadqiqotlari alohida ahamiyatga ega. Bu tadqiqotlar polimerlar kimyosini o'rganishni O'zbekistonda

boshlagan alloma – O‘zbekistonda xizmat ko‘rsatgan fan va texnika arbobi, akademik H.U. Usmonov nomi bilan bog‘liq.

O‘zbekiston paxta etishtiruvchi etakchi mamlakatlardan hisoblanib unda tabiiy polimer – sellulozaning behisob zaxirasi mavjud. Bundan tashqari ko‘plab pentozan tutuvchi xomashyolarning ko‘pligi va tabiiy gazning mavjudligi polimerlar kimyosi va texnologiyasining yirik markazini aynan O‘zbekistonda tashkil etishni taqozo etgan edi. Ikkinchi jahon urushigacha ko‘plab yosh o‘zbek olimlari Moskvada polimerchi–kimyogarlarning ilk vakillari, keyinchalik esa jahonning buyuk kimyogarlari qatoridan o‘rin olgan, polimerlar kimyosining nazariyasi va sanoatining rivojlanishiga ilmiy tadqiqot ishlari bilan nihoyatda katta xissa qo‘shgan S. S. Medvedev¹, V.A. Kargin², V.V. Korshak³, P.V. Kozlov va boshqalar rahbarligida Toshkentda polimerlar kimyosi sohasida tadqiqotlar olib borishni rejalashtirgan bo‘lsalar ham, bu ishlar 1946-yilga kelib boshlandi. Bu sohadagi birinchi ish selluloza atsetati eritmalarining termodinamikasiga bag‘ishlangan edi. Mazkur tadqiqotlar hozirgacha Mirzo Ulug‘bek nomidagi O‘zbekiston Milliy Universitetida davom etdirilmoqda.

1950-yilda O‘zbekiston Fanlar Akademiyasining Kimyo institutida paxta sellulozasi va efirlarining termodinamik, fizik-kimyoviy va mexanik xossalarini tadqiq qilishni boshlagan tabiiy polimerlar kimyosi laboratoriyasi tashkil etildi. Buni O‘zbekistonda polimerlar haqidagi fanga asos solingan davr deb hisoblash mumkin. Polimerlar haqidagi dastlabki ishlar, shuningdek, sohaga oid institut va laboratoriyalarning tashkil etilishi, H.U. Usmonov⁴ning ustoz akademiki V.A. Kargin nomi bilan bog‘liq. Tabiiy polimerlar kimyosi laboratoriyasida selluloza biosintezi, uning strukturasi, fizik-kimyoviy, termodinamik va boshqa xossalarini tadqiq qilish rivojlantirildi. Paxta tolasi rivojlanishining turli bosqichlarida sellulozaning molekulyar massasi va molekulyar massaviy taqsimlanishini aniqlash orqali paxta tolasining yoshi, molekulyar massasining ortishi va sellulozaning molekulyar massaviy taqsimlanishining gomogenizatsiyalanishi ora-

¹ Medvedev Cergey Sergeevich (1891-1970-yy.) – akademik.

² Kargin Valentin Alekseevich (1907-1969-yy.) – akademik, mehnat qahramoni, davlat mukofotlari sovrindori.

³ Korshak Vasilii Vladimirovich (1909-1988-yy.) – akademik, davlat mukofotlari sovrindori.

⁴ Usmonov Hamdam Usmonovich (1916-1994-yy.) – kimyo fanlari doktori, professor, O‘zFA akademigi, O‘zbekistonda xizmat ko‘rsatgan fan va texnika arbobi, Beruniy mukofoti sovrindori.

sida mutanosiblik mavjudligi ko'rsatildi va bu bilan sellyulozaning biosintezi polikondensatsion mexanizmida borishi haqidagi taxmin tasdiqlab berildi. Uglevodorodli gazlar, neft mahsulotlari, furfurool va boshqa mahalliy xomashyolar asosida monomerlar, polimerlar, plastifikatorlar va erituvchilar sintezi muammolari hal qilindi.

Akrilnitrilning vinilatsetat, stirol, metilmetakrilat, vinilpirrolidon bilan sopolimerlari hamda akril kislotasining efirlari sintez qilindi va ularning akrilnitril bilan sopolimerlanish reaksiyalaridagi faolligi o'rganildi. O'zbekistonda sintetik polimerlarni sintez qilish va xossalari o'rganishda ayniqsa, akad. M.A. Asqarov¹ning xizmatlari katta.

Akad. K.S. Axmedov² rahbarligida dispers sistemalarning fizik-kimyoviy xossalarini maqsadli yo'nalishga qaratish uchun suvda eriydigan polielektrolitlar, sirt faol moddalar ishlab chiqildi va amaliyotga tatbiq etildi. Gaz kondensati, neftni qayta ishlash sanoati chiqindilari asosida yangi sirt faol moddalar olindi va ularning dispers sistemalarga ta'sir mexanizmi o'rganildi. Bu tadqiqotlar natijasida yaratilgan K-4 preparatining amaliyotga tatbiq etilganligi uchun akad K.S. Axmedov rahbarligidagi bir guruh olimlar Beruniy mukofotiga sazovor bo'ldilar.

1960-yildan boshlab Mirzo Ulug'bek nomidagi O'zbekiston Milliy universitetining kimyo fakultetida sintetik polimerlarni radiatsion modifikatsiyalash sohasida har tomonlama tadqiqotlar boshlandi va yangi termo-xemo- va yorug'likka bardoshli ftorpolimerlar olish usullari ishlab chiqildi.

Markaziy Osiyoda birinchi bo'lib universitetda fiziologik faol polimerlar kimyosi va fizik-kimyosi o'rganila boshlandi. Bu sohada professor O'.N. Musaev³ va shogirdlari tomonidan alkaloidlar va dori vositalari asosida farmakologik faol qator yangi suvda eruvchan polimerlar sintez qilindi. Keyingi-yillarda O'zbekiston Fanlar Akademiyasining Polimerlar kimyosi va fizikasi institutida akademik S. Sh. Rashidova rahbarligida o'ziga xos spetsifik xususiyatlarga ega polimerlarni sintez qilish va tadqiq qilinishi mazkur sohani rivojlantirishga munosib hissa qo'shmoqda.

¹ Asqarov Mirxoji Asqarovich - kimyo fanlari doktori, professor, O'zFA akademigi, O'zbekistonda xizmat ko'rsatgan fan va texnika arbobi, Beruniy mukofoti sovrindori.

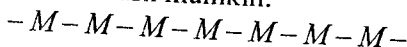
² Axmedov Karim Sodiqovich (1914-2005-yy.) - kimyo fanlari doktori, professor, O'zFA akademigi, O'zbekistonda xizmat ko'rsatgan fan va texnika arbobi, Biruniy mukofoti sovrindori.

³ Musayev O'tkur Nasirovich (1936-2007-yy.) - kimyo fanlari doktori, professor, O'zbekistonda xizmat ko'rsatgan fan arbobi.

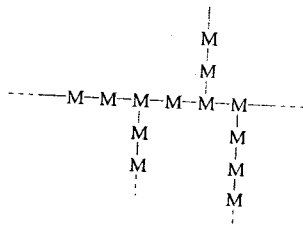
I BOB. YUQORI MOLEKULAR BIRIKMALAR VA ULARNING AHAMIYATI

Yuqori molekulyar birikmalar makromolekulasida monomer zvenolarining bir-biri bilan bog'langanligiga ko'ra chiziqli, tarmoqlangan va fazoviy (to'rsimon) tuzilishda bo'ladi.

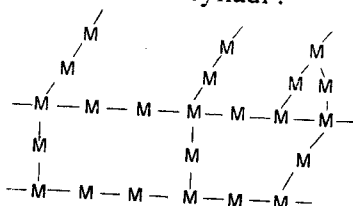
Yuqori asimmetrik darajali uzun zanjirsimon makromolekulalardan iborat polimerlar *chiziqli* polimerlar deyiladi va ularni quyidagi sxema bilan ifodalash mumkin:



Yon tarmoqlarga ega bo'lgan va bu tarmoqlar soni hamda uzunligi juda katta oraliqda o'zgarishi mumkin bo'lgan zanjirsimon strukturali polimerlar *tarmoqlangan* polimerlar deyiladi:

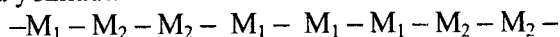


Bir-biri bilan fazoda ko'ndalang kimyoviy bog'lar bilan bog'langan uzun zanjirsimon makromolekulalardan iborat polimerlar *fazoviy* yoki *to'rsimon* polimerlar deyiladi :

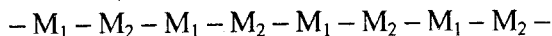


Makromolekula tuzilishiga ko'ra bunda, y polimerlar bir xil yoki har xil monomerlardan hosil bo'lishi mumkin. Bir turdagi monomerlardan tashkil topgan yuqori molekulyar birikmalar *gomopolimerlar* deyiladi. Turli xil monomer zvenolaridan tuzilgan polimer birikmalar *sopolimerlar* deyiladi. Sopolimerlar makromolekulasida monomer zvenolari turlicha birikkan bo'lishi mumkin. Agar sopolimer M_1 va

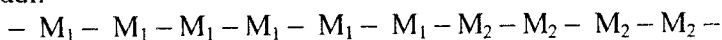
M_2 monomerlardan olingan bo'lsa, ular zanjirda ko'proq tartibsiz joylashadi. Bunday sopolimerlar *statistik sopolimerlar* deyiladi va quyidagicha yoziladi:



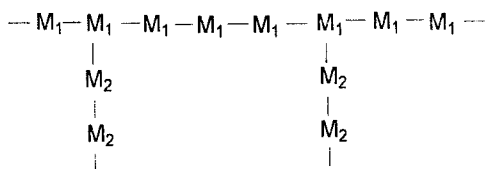
Bundan tashqari *takroriy sopolimerlar* ham mavjud, bularning makromolekulasida monomerlar aniq takroriylik bo'yicha joylashgan bo'ladi:



Makromolekulalari nisbatan yirik kimyoviy bir xil qismlardan (bloklardan) iborat chiziqli aralash polimerlar *bloksopolimerlar* deyiladi:

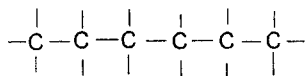


Asosiy zanjiri bir xil, yon tarmoqlari boshqa xil monomerlardan iborat tarmoqlangan sopolimerlar *payvand sopolimerlar* deb ataladi:

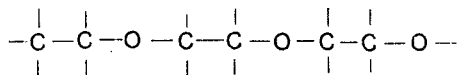


Asosiy zanjirning tuzilishiga ko'ra barcha yuqori molekulyar birikmalar gomozanjirli va geterozanjirli polimerlar guruhlariga bo'linadi:

Asosiy zanjiri bir xil atomlardan, masalan, uglerod, oltingugurt, fosfor va h.k. iborat bo'lsa *gomozanjirli* polimerlar hisoblanadi. Makromolekulaning asosiy zanjiri faqat uglerod atomlaridan tuzilgan bo'lsa, *karbozanjirli* polimerlar deyiladi:



Asosiy zanjir har xil atomlardan iborat bo'lsa, *geterozanjirli* polimerlar deyiladi:



Polimerlar haqidagi bu tushunchalar, ularning oddiy moddalardan farqlanuvchi xossalari polimer materiallarning turli sohalarda keng ishlatilishini va ularning ahamiyatini tushuntirishga asos bo'ladi. Tirik tabiat organik yuqori molekulyar birikmalarning mavjudlik shaklidan iborat. U, asosan yuqori molekulyar birikmalardan iborat noorganik

dunyo bilan o'zaro ta'sirda va uning qurshovida rivojlanadi. Yuqori molekulyar birikmalar er sharida xuddi suv va havodek tarqalgan, ammo bular insoniyat talabini qondirolmaydi. Shuning uchun ham insoniyat mavjud talablarni qondirish uchun, asosan yuqori molekulyar birikmalardan foydalanadi. O'z ahamiyatiga ko'ra insoniyat konstruksion material sifatida metallar, energiya manbai sifatida yoqilg'ilar va oziq-ovqat mahsulotlari (yoqilg'i bilan oziq-ovqat mahsulotlarining aksariyat qismi yuqori molekulyar birikmalardan iborat) raqobatlasha oladi. Yuqori molekulyar birikmalarning bunda, y keng tarqalganligi va nihoyatda katta ahamiyati makromolekulalarning murakkabligi va juda kattaligi bilan bog'liq.

Makromolekuladagi atomlarning soni nihoyatda ko'pligi tufayli, ular xatto juda sodda elementar tarkibda ham turli xil izomerlarga ega bo'laoladi. Masalan, 14 uglerod atomidan iborat to'yingan uglevodod 1858 strukturaviy izomerga, 20 uglerod atomidan iborat uglevodod esa, u hali yuqori molekulyar birikma bo'lmasa-da, 366319 izomerga ega bo'ladi. Kimyoviy tarkibning murakkablashishi bilan strukturaviy izomerlanish yanada ortadi.

Organik yuqori molekulyar birikmalar ahamiyatining turli-tumanligini ta'riflab G. Shtaudinger shunday degan edi: «Hayotiy jarayonlarni anglash uchun biologik kimyo organik moddalarning cheksiz sonini va shunga mos cheksiz kimyoviy reaksiyalarni o'rganishni talab qiladi».

Quyi molekulyar birikmalar engil harakatchanligi hisobiga bir-biri bilan yoki yuqori molekulyar birikmalar bilan tez reaksiyaga kirishadi va polimerlarni o'zgartiradi yoki parchalaydi. Shunday qilib ular makromolekulalarning tabiatda tashuvchilari hisoblanadi. Makromolekulalarning murakkabligi va kam harakatchanligi yuqori molekularlarning uzoq mavjud bo'lishini hamda turli-tumanlilikini ta'minlaydi. Yuqori molekulyar birikmalarning hosil bo'lish, o'zgarish va parchalanishining aniq yo'llari juda murakkab va o'ziga xos. Shu bilan bir qatorda tabiatda murakkab yuqori molekulyar birikmalar, masalan, oqsillarning hosil bo'lish va o'zgarish jarayonlarining hayratlanarli qayta tiklanishi kuzatiladi.

Oqsillarning biokimyoviy sintezida ularning o'ziga xosligini belgilovchi nuklein kislotalar muhim ro'l o'ynaydi. Nuklein kislotalarning strukturasida oqsil molekulalarini ma'lum yo'nalishda sintez qilish va ularning aniq qayta tiklanishida hamda organizmning irsiy

belgilarini uzatishda mas'ullik asoslari jamlangan. Shu bilan birgalikda oqsil-ferment nuklein kislotalar, polisaxaridlar va boshqa yuqori molekulyar birikmalar sintezini ta'minlaydi. Oqsillar, nuklein kislotalar, uglevodlar va ularning kimyoviy o'zgarishlari – fermentlar, gormonlar, darmon-dorilar kabi moddalarning murakkab kompleksi organizm hayot siklining asosini tashkil qiladi.

Yuqori molekulyar birikmalar ko'plab konstruksion materiallarning asosini tashkil etadi. Bunday materiallar yuqori pishiqlik, elastiklik, qattiqlik kabi xossalarga ega bo'lishi lozim va bu sohada yuqori molekulyar birikmalar bilan faqat metallargina raqobatlasha oladi. Shunga ko'ra polimer materiallar ishlatilmaydigan sohani topish qiyin. Jumladan, ular samoletsozlik, avtomobilsozlik, mashinasozlik, tibbiyot, oziq-ovqat sanoati, radiotexnika, elektrotexnika, qishloq xo'jaligi, chorvachilik va baliqchilik tarmoqlari, qurilish, temir yo'l va boshqa ko'plab sohalarda keng ishlatiladi.

Sanoatning ba'zi sohalarigina yuqori molekulyar tabiiy materiallarni hech qanday kimyoviy-texnologik jarayonlarni qo'llamay mexanik texnologiya usullari bilan qayta ishlaydi. Bularga asosan, yog'ochni qayta ishlash sanoati va paxtani qayta ishlashning ba'zi sohalarini kiritish mumkin. Sanoatning deyarli barcha sohalarida yuqori molekulyar tabiiy materiallarni qayta ishlash jarayonlari mexanik va kimyoviy texnologiya bilan birgalikda olib boriladi. Bunda masalan, ip-gazlama, jun va kanop to'qimachilik tolalari, tabiiy ipak, mo'yna va charm sanoatlarida mexanik texnologiya jarayonlari asosiy o'rin tutadi, ammo ulardan tayyor mahsulot ishlab chiqarishda kimyoviy texnologiyaning muhim jarayonlaridan tola, mato, mo'ynani bo'yash va charmni oshlash hamda bo'yash va h.k.larda kimyoviy jarayonlardan foydalaniladi. Sellyuloza – qog'oz sanoatida, xususan, rezina sanoati, plastmassalar, sun'iy tolalar ishlab chiqarishda, aksincha, qayta ishlashning kimyoviy texnologik jarayonlari ustun turadi.

Polimerlarning inson salomatligini muhofaza qilish va ekologiya muammolarini hal qilishdagi ahamiyati beqiyos. Tibbiyotda keng qo'llaniladigan bir marta ishlatiladigan plastmassa shprislari, sanitariya va gigiena anjomlari, jarrohlik vositalari, bog'lovchi materiallar ham-maga ma'lum. Polimer materiallardan tayyorlangan davolash xususiyatiga ega bo'lgan turli xil vositalar, jarrohlikda qo'llaniladigan choklovchi materiallar, sun'iy a'zolar, protezlar, plastmassadan yasalgan jag'lar, tishlar, bo'g'imlar, qon tomirlari, yurak klapanlari va turli xil

protez vositalar tibbiyotda o'z o'rnini topgan. So'nggi yutuqlardan biri shifobaxsh polimer dori – darmonlarning yaratilishi bo'ldi. Polivinilpirrolidon eritmasi shaklida tayyorlangan qon zardobi o'rnini bosuvchi vosita sifatida «Gemodez» keng miqyosda qo'llanilmoqda.

Yuqori molekulyar birikmalarning quyi molekulyar birikmalardan asosiy farqlari

Yuqori molekulyar birikmalarning alohida xossalari ularning barcha xossalari bo'yicha quyi molekulyar birikmalardan farq qilishi, avvalo, makromolekulalarning kattaligi oqibatidandir.

Kimyoviy tavsiflanish jihatidan quyi molekulyar va yuqori molekulyar birikmalar orasida aytarliq farq yo'q. Yuqori molekulyar uglevodorodlar, galogenli hosilalar, uglevodlar, spirtlar, kislotalar, murakkab efirlar va h.k. kabi shu sinflardagi mos quyi molekulyar vakillar xarakterli reaksiyalarga kirisha oladigan yuqori molekulyar birikmalar mavjud. Yuqori molekulyar birikmalar quyi molekulyar birikmalardan fizikaviy xossalari bilan keskin farq qiladi, bu esa ularni alohida fan darajasiga olib chiqishga sababchi bo'ldi. Bu zaruriyatning kelib chiqishiga yana bir sabab, quyi molekulyar birikmalarni tadqiq qilishda ishlatiladigan usullar yuqori molekulyar birikmalarga to'g'ri kelavermaydi.

Quyi molekulyar birikmalarga xos haydash va qayta kristallash kabi kimyoviy moddalarni ajratib olish va tozalashning ma'lum usullaridan yuqori molekulyar birikmalar uchun foydalanib bo'lmaydi, hatto juda chuqur vakuumda haydaganda ham polimerlar parchalanib ketadi. Polimerlardan juda murakkab sharoitlarda aniq qirrali kristallar olish mumkin. Bulardan tashqari yuqori molekulyar birikmalarni ularda doimo mavjud bo'ladigan aralashmalardan ajratib olmay makromolekulaning tarkibi va tuzilishini o'rganishning iloji yo'q.

E'tiborli tomoni shundaki, yuqori molekulyar birikmalarning juda suyultirilgan eritmaları ham quyi molekulyar birikmalarning konsentrlangan eritmalaridan yuqori qovushqoqligi bilan ajralib turadi. Yuqori molekulyar birikmalar quyi molekulyar birikmalarga qaraganda juda sekin eriydi va bu jarayon bo'kish orqali sodir bo'ladi. Ba'zi polimerlar hech qanday erituvchida erimaydi. Yuqori molekulyar birikmalar eritmalaridan erituvchi bug'latib yuborilganda quyi

molekulyar birikmalardagi kabi kristallar hosil bo'lmay, parda hosil bo'ladi. Qovushqoq eritmani mayda teshiklar (fil'era) dan o'tkazib tola olish mumkin. Bunday tola va pardalarni yuqori molekulyar birikmalar suyuqlamalaridan ham olish mumkin.

Yuqori molekulyar birikmalardan iborat pardalar, tolalar va boshqa buyumlar alohida mexanik xossalari bilan farqlanadi va ular makromolekulalarning kattaligi, bukiluvchanligi, shakli, tuzilishi va o'zaro joylashish xarakteri hamda haroratga bog'liq. Yuk ta'sirida namunaning to'liq deformatsiyasi oddiy materiallardagi kabi darhol sodir bo'lmay, ma'lum vaqt oralig'ida kechadi va bu vaqt haroratga nomutanosib. Kauchuk va boshqa elastomerlarda quyi molekulyar materiallar qayishqoq deformatsiyasidan bir necha marta katta bo'lgan katta qaytar deformatsiya kuzatiladi.

Yuqori molekulyar birikmalarda quyi molekulyar moddalardagi kabi xuddi shunday funksional guruhlar bo'lsa ham, bu ikki xil birikmalarda kimyoviy reaksiyalarning borishida sezilarli farqlar mavjud. Shunisi e'tiborliki, yuqori molekulyar birikmalar xuddi shunday tuzilishga ega bo'lgan quyi molekulyar birikmalarga nisbatan ancha sekin yoki juda tez reaksiyaga kirishadi; ko'pincha o'rinolish, almashish va ajralish jarayonlari oxirigacha bormaydi. Ba'zan asosiy reaksiya bilan bir qatorda funksional guruhlar tabiatini o'zgartiruvchi va shu bilan asosiy jarayonga halal beruvchi qo'shimcha reaksiyalar boradi. Nihoyat, yuqori molekulyar birikmalarning muhim xususiyatlaridan yana biri juda kichik miqdordagi reagent ta'sir ettirilganda o'z xossalarini keskin o'zgartirishidir.

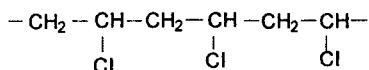
Yuqori molekulyar birikmalarning sinflanishi va nomlanishi.

Ularning muhim vakillari

Barcha yuqori molekulyar birikmalar kelib chiqishiga qarab quyidagicha sinflanadi:

1. *Sintetik polimerlar* – quyi molekulyar birikmalardan sintez yo'li bilan olinadi;
2. *Tabiiy polimerlar* – tabiiy materiallardan olinadi;
3. *Sun'iy polimerlar* – tabiiy polimerlarni kimyoviy modifikatsiyalash orqali olinadi;
4. *Biopolimerlar* – biologik faollikka ega tabiiy polimerlar (oqsillar, nuklein kislotalar, ba'zi polisaxaridlar va aralash polimerlar).

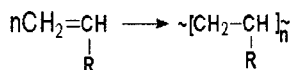
Sintetik polimerlar tabiiy polimerlardan kimyoviy strukturasi-ning soddaligi bilan ajralib turadi. Masalan, polivinilxlorid quyidagi sodd-
strukturaga ega:



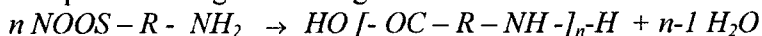
Sintetik polimerlarning ba'zi vakillari 3000 – 4000°C gacha haroratga chidamli. Amerikadagi «Jeneral elektrik» kompaniyasi laboratoriyasining kimyogarlari 5500°C gacha barqaror turaoladigan rezina olish usulini ishlab chiqdilar.

Polimerlarning olinishiga ko'ra sinflash.

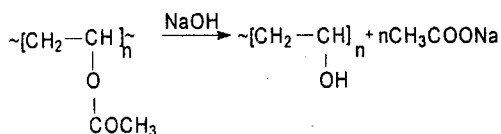
1. Polimerlash – tarkibida qo'shbog' tutgan to'yinmagan uglevod-
dorodlar (monomerlar)dan olish:



2. Polikondensatlash – strukturasi-
da reaksiya qobiliyatli ikki va undan ortiq funksional guruhlar tutgan birikmalardan olish:



3. Polimeranalogik reaksiyalar orqali polimerlardan polimerlar olish:



Yuqorida ko'rsatib o'tilganidek, polimerlarni makromoleku-
lasining tuzilishiga ko'ra *organik*, *elementorganik* va *noorganik*
polimerlar guruhlariga ajratish mumkin, ammo bunda, y aniq 3
guruhga ajratish birmuncha qiyin, chunki bu guruhlar orasida turli
xildagi oraliq birikmalar ham mavjud.

Organik yuqori molekulyar birikmalarga uglerod atomlaridan
tashqari vodorod, kislorod, azot, oltingugurt, galoidlar atomlari
tutuvchi polimerlar kiradi. Organik polimerlarga bulardan tashqari
molekulasi tarkibiga boshqa elementlar kirgan bo'lib, xatto bu
elementlarning atomlari asosiy zanjirda bo'lmay va uglerod atomlari
bilan bevosita bog'lanmagan bo'lsa ham (masalan, organik
polikislotalarning tuzlari va boshqalar) kiritiladi.

Elementorganik yuqori molekulyar birikmalarga quyidagilarni
kiritish mumkin:

a) zanjiri uglerod atomlari va geteroatomlardan (kislorod, oltingugurt va azot atomlaridan tashqari) tuzilgan yuqori molekulyar birikmalar;

b) zanjirga bevosita ulangan uglerod atomli yon guruhlar tutgan noorganik zanjirli birikmalar;

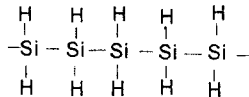
c) zanjirdagi uglerod atomlari bilan bevosita bog'langan yon guruhlariga geteroatomlar kirgan (kislorod, azot, oltingugurt, galoidlar atomlaridan tashqari) uglerod atomlaridan iborat asosiy zanjirli birikmalar.

Noorganik polimerlar – bular uglerod atomlari tutmagan zanjirdan iborat polimerlar.

Noorganik polimer birikmalarga bir-biri bilan kimyoviy bog'lar orqali bog'langan turli xil atomlardan iborat zanjirsimon strukturali, zanjirlararo ancha kuchsiz bog'lar mavjud bo'lgan moddalar taalluqli.

D.I. Mendeleev davriy sistemasining I guruh elementlari polimer birikmalar hosil qilmaydi; II guruh geterozanjirli polimerlar hosil qiladi. Noorganik polimerlar organik polimerlarga qaraganda ancha kam o'rganilganligi sababli ularni aniq sinflarga ajratish qiyin.

IV guruh elementlarining barchasi polietilen strukturasiga o'xshash chiziqli zanjirsimon makromolekulalar hosil qiladi:

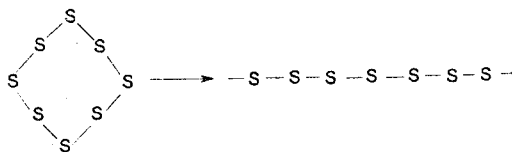


polisilanlar

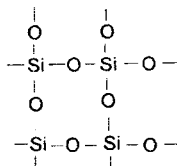
V guruh elementlari odatda quyimolekulyar birikmalar ko'rinishida mavjud bo'lib, ma'lum sharoitlarda polimer holatga o'tishi mumkin.

Oq fosfor P_4 molekulalaridan iborat bo'lib tetraedr shaklida tuzilgan. *Qizil fosfor* oq fosforni 500°C gacha qizdirib olinadi va u polimer fosforning yaxshi tartiblanmagan shakli hisoblanadi. Birmuncha yaxshi tartibli shaklga ega bo'lgan *qora fosfor* oq fosforni 12000 atm bosimda 200°C da qizdirganda hosil bo'ladi.

VI guruh elementlaridan *oltingugurt* va *selen* chiziqsimon gomozanjirli polimer birikmalar hosil qilishga moyil. Odatdagi *romboedrik oltingugurt* 8 atomli siklik molekuladan iborat. Bu qizdirilganda suyuqlama holatida chiziqli makromolekulaga aylanadi:



Amorf *kremniy oksidi* geterozanjirli noorganik polimerning tipik vakili hisoblanadi.



Bor karbidi B_4C , qizdirilgan alyuminiy oksidi (*korund*) Al_2O_3 , kremniy karbidi (*karborund*) SiC kabi noorganik birikmalarni polimerlar deb atash juda ham to'g'ri bo'lmaydi. Bu moddalar yuqori suyuqlanish haroratiga ega bo'lib ($2000 - 2600^\circ C$) strukturasi va xossalari bo'yicha olmosga yaqin va odatdagi qattiq kristall jismlardir. Asosiy tarkibi SiO_2 dan iborat silikat shisha polimer tuzilishga ega. Bu shishada K va Na metallarining bo'lishi kristall strukturaning buzilishiga olib keladi, shuning uchun oddiy sharoitlarda silikat shisha amorf holda bo'ladi.

Haroratning ta'siriga qarab polimerlarni uch guruhga bo'lish mumkin:

a) *termoplastik polimerlar* – bu yuqori molekulyar birikmalar ma'lum harorat oralig'ida yumshayadi. Ularning bu xossasidan foydalangan holda turli xil shaklni beradigan qoliplash jarayonlarini amalga oshirish mumkin. Polietilen, polipropilen, polivinilxlorid, polimetilmetakrilat, polistirol kabi polimerlar shu sinfni tashkil qiladi.

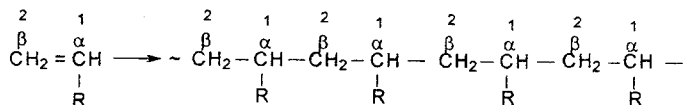
b) *termoreaktiv polimerlar* – bu yuqori molekulyar birikmalar (fenol-formaldegid polimerlari va boshqalar) yuqori haroratlarda kimyoviy strukturasi o'zgarishi natijasida xossalari o'zgartiradi.

c) *termostabil polimerlar* – yuqori haroratlarda o'z strukturasi va xossalari o'zgartirmaydigan yoki yuqori haroratlarga chidamli polimerlarga termostabil polimerlar deyiladi.

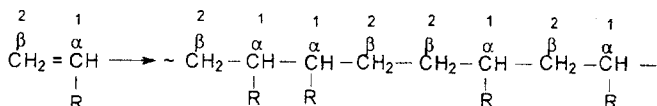
Makromolekulasining strukturasi ko'ra yuqori molekulyar birikmalar uch guruhga bo'linadi. Bular quyidagilar: chiziqli, tarmoqlangan va to'rsimon (fazoviy strukturali) (15-betga qarang).

Makromolekulasini tashkil qilgan funksional guruhli monomer zvenosining joylashish holatiga qarab *tartibli (regulyar)* va *tartibsiz (neregulyar)* polimerlar guruhlariga bo'linadi.

Agar funksional guruh makromolekulani tashkil qilishda 1, 2 yoki α, β holatida biriksa *tartibli polimer* deyiladi:

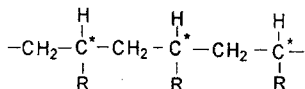


Aks holda esa *tartibsiz polimer* deb ataladi:

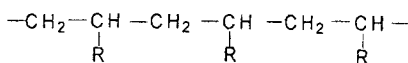


Tartibli va tartibsiz polimerlar xossalariга ko'ra bir-biridan tubdan farq qiladi. Funksional guruhlarning makromolekula bo'ylab fazoviy joylashishiga qarab yuqori molekulyar birikmalar xossalari bilan bir-biridan farq qiladi va quyidagi guruhlarga bo'linadi:

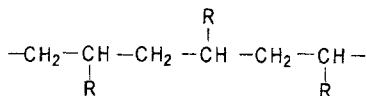
a) *optik faol polimerlar* – polimer zanjirida asimmetrik uglerod atomlari mavjud bo'lib, L- va D – izomeriyadir. Asimmetriya uglerod atomi bilan turli xil o'rindoshlarning bog'lanishidan kelib chiqadi.



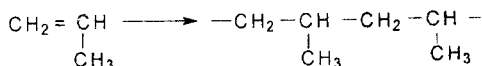
b) *izotaktik polimerlar*



v) *sindiotaktik polimerlar*

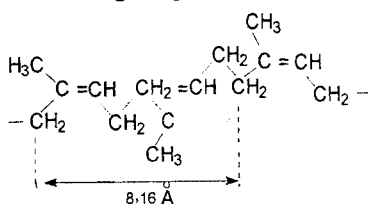


Agar funksional guruhlar betartib joylashgan bo'lsa, bunda, y polimerlar *ataktik polimerlar* deyiladi. Izotaktik va sindiotaktik polimerlar *stereotartibli polimerlar* deyiladi. Stereotartibli polimerlar juda yaxshi xususiyatlarga ega bo'ladi. Masalan, izotaktik va sindiotak polipropilendan nihoyatda yupqa parda va juda ingichka tola olinadi, ammo ataktik polipropilen bunda, y xossalarga ega emas.

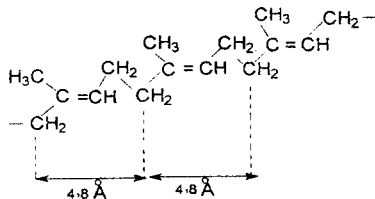


Tabiiy kauchuk va guttapercha bir xil elementar zvenolardan iborat, ammo ular fazoda elementar zvenolarning turlicha joylashishi bilan farqlanadi.

Kauchuk uchun qo'shbog'ga nisbatan elementar zvenodagi birinchi va to'rtinchi uglerod atomlarining *sis* – holatda joylashishi xarakterli, guttapercha uchun esa *trans* – holatda joylashish xos:



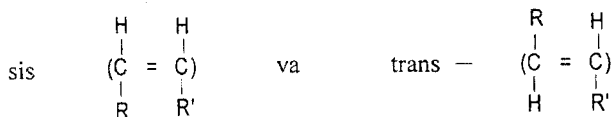
Sis-izomer (kauchuk)



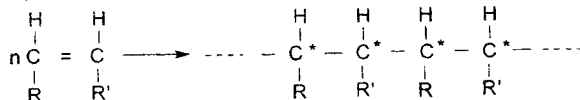
Trans-izomer (guttapercha)

Demak, kristall kauchukda takrorlanish davri $8,16 \text{ \AA}$ va guttaperchada $4,8 \text{ \AA}$ ga teng. Kauchukdan guttaperchaga o'tganda takrorlanish davri ikki marta ortganga o'xshaydi, ammo valent burchaklar va atomlararo masofaning o'zgarishi natijasida takrorlanish davri $4,8$ dan $8,16 \text{ \AA}$ ga o'zgaradi.

Stereotartibli polimerlarni $R - \text{CH} = \text{CH} - R'$ turidagi α, β - almashgan etilendan olish mumkin (izotaktik polimerlar). Bunday monomerlar uchun quyidagi izomerlar ma'lum

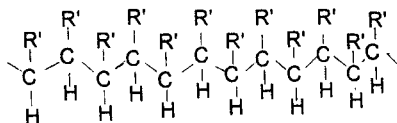


Monomerlar polimerda asimmetriklikka aylanuvchi ikkita uchlamchi uglerod atomlari tutadi:

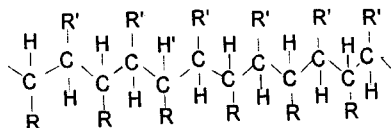


α, β - almashgan etilen polimerlarining tuzilishi nafaqat elementar zvenolarning D - va L- konfiguratsiyasida takroriy tartiblanishi, balki dastlabki monomerning geometrik (sis- va trans-) izomeriyasiga ham

bog'liq. Monomerning *tsis*- izomeridan *eritro* – diizotaktik polimer hosil bo'ladi:



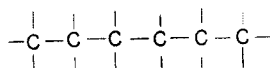
Monomerning *trans*- izomeridan *treo* – diizotaktik polimer hosil bo'ladi:



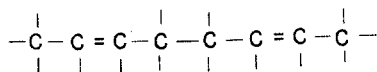
Hamma yuqori molekulyar birikmalar ham bir xil tarkibli takroriy zvenolardan tuzilavermaydi.

Karbozanjirli polimerlar ikki guruhga bo'linadi:

1) To'yingan karbozanjirli polimerlar zanjiri monomer zvenosi uglerod-uglerod bog'laridan iborat.

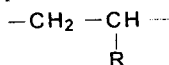


2) To'yinmagan karbozanjirli polimerlar zanjiri monomer zvenosida qo'shbog' bo'ladi.

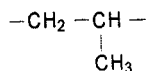


To'yingan karbozanjirli polimerlar quyidagi guruhlariga bo'linadi:

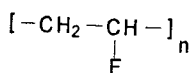
a) monoalkilalmashgan polimerlar



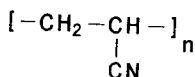
bularga polipropilen misol bo'laoladi.



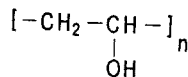
$CH_2 = CH$ | vinil radikali tutgan monoalkilalmashgan etilen hosilalaridan olingan polimerlar *vinil polimerlar* deb ataladi. Bu guruhga quyidagi polimerlarni kiritish mumkin:



Polivinilftorid

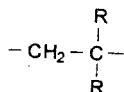


Polivinilsianid

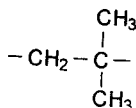


Polivinil spirti

b) dialkilalmashgan polimerlar

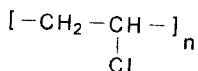


Masalan, poliizobutilen

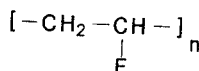


Har 100 ta uglerod atomiga to'g'ri kelgan o'rindoshlar miqdori *o'rinolish darajasi* deyiladi.

c) galoid almashgan polimerlar – bularning tarkibida galoid atomi bo'ladi. Masalan:

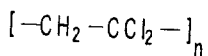


polivinilxlorid

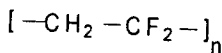


polivinilftorid

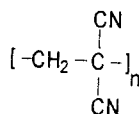
Agar polimerlar viniliden radikal $\text{CH}_2 = \text{C} <$ tutgan 1,1 – dialmashgan etilendan olingan bo'lsa, *viniliden polimerlar* deb ataladi. Bularga quyidagi polimerlar misol bo'laoladi:



Polivinilidenxlorid



polivinilidenftorid



polivinilidentsianid

Sanoat uchun xlorli va ftorli polimerlar katta ahamiyatga ega. Akkumulyatorlar va boshqa kislotali muhitda ishlaydigan apparat va quрилarning to'rlari ftorpolimerlardan tayyorlanadi.

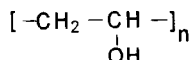
Polivinilxloridni qo'shimcha xlorlash mumkin. Vodorod atomlarining xlor atomlariga almashinish reaksiyasi polimer eritmasini 60 – 80°C gacha qizdirganda juda katta tezlikda boradi. Bunday sharoitda xlor miqdorini 55 – 56% dan 73% gacha oshirish mumkin, ya'ni polimerning monoxlor hosilasidan dixlor hosilali polimer olish mumkin.

Xlorlangan polivinilxlorid (*perxlorvinil*) 64% ga yaqin xlor tutadi, ya'ni polivinilxlorid makromolekulasining har uch zvenosiga qo'shimcha bitta xlor atomi kiritiladi. Bu polimer atsetonda yaxshi eriydi va eritmasining qovushqoqligi dastlabki polivinilxlorid eritmasining qovushqoqligidan kam bo'ladi.

Perxlorvinilning metallga adgeziyasi nihoyatda yuqoriligidan kislotaga chidamli qoplamalar sifatida ishlatiladi. Perxlorvinil eritmaları polivinilxloriddan tayyorlangan detallarni elimlashda yoki polivinilxlorid taxtachalarni metallarga elimlashda ishlatiladi. Perxlorvinildan foydalanishning asosiy yo'nalishi undan *xlorin* tolasini olish bo'lib, u texnikada kislotaga chidamli, filtrlovchi va boshqa texnik matolar va tibbiy ichki kiyimlar tayyorlashda keng qo'llaniladi.

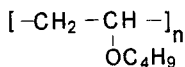
d) oksibirikmalar:

Polispirtlar - masalan, polivinil spirti



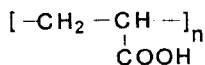
Bu polimerning monomeri bo'lmagani uchun polimeranalogik reaksiya yordamida polivinilatsetatdan olinadi. Agar polivinil spirtidan to'rsimon polimer olinsa, undan paxtaning xossalariga ega bo'lgan tola olish va uni to'qimachilik sanoatida ishlatish mumkin.

Poliefirlar - bularga misol tariqasida polivinilbutil efirini keltirish mumkin:

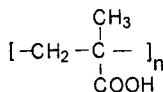


Polivinilbutil efiri glitseringa o'xshash suyuqlik bo'lib Shostakovskiy malhami deb yuritiladi va tibbiyotda keng ishlatiladi.

Polikislotalar - polimerlaganda yuqori molekulyar moddalar hosil qiladigan ko'plab to'yinmagan kislotalardan eng ko'p amaliy ahamiyatga ega bo'lgani akril va metakril kislotalari va ularning hosilalaridir.



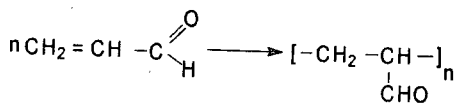
Poliakril kislotasi



Polimetakril kislotasi

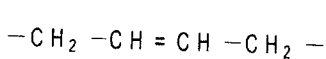
Bulardan ion almashuvchi qatronlar olishda keng foydalaniladi.

Polialdegidlar - birinchi polialdegid akroleinni polimerlab olingan.

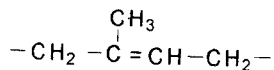


Poliatsetallar – bu sinf polimerlarning eng sodda vakili polimetilenoksid $[-\text{O} - \text{CH}_2 -]_n$ dir. Poliatsetallarga selluloza misolida eng to‘liq o‘rganilgan polisaxaridlar ham kiradi.

To‘yinnagan uglevodorodlar – bularning asosiy vakillari polibutadien va poliizopren bo‘lib rezina ishlab chiqarish sanoatining asosiy xomashyosi kauchuklardir.



Polibutadien



Poliizopren

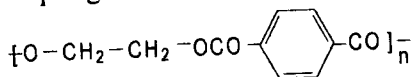
Polimerlarni nomlashda hozirgacha aniq bir sistema mavjud emas. Eng qulay va qabul qilingan nomenklatura polimerni sintez qilish uchun olingan dastlabki monomer nomiga asoslangan. Bu sistema avvalo, bitta monomerdan hosil bo‘ladigan polimerlar uchun o‘rinlidir. Bunday polimerlar nomi monomer nomi oldiga «poli» old qo‘shimchasini qo‘shish orqali hosil qilinadi. Masalan, stiroi va etilen polimerlari mos ravishda polistiroi va polietilen deb yuritiladi. Agar monomer molekulasida o‘rindosh bo‘lsa yoki uning nomi bir nechta so‘zdan iborat bo‘lsa, bu monomer nomi «poli» old qo‘shimchasidan keyin qavs ichiga olinadi. Masalan, 3-metilpenten-1, vinilxlorid, oksipropilen, xlortriftoiretilen va ϵ -kaprolaktam polimerlari poli-(3-metilpenten-1), poli-(vinilxlorid), poli-(oksiipropilen), poli-(xlortriftoiretilen) va poli-(ϵ -kaprolaktam) deyiladi. Ko‘pincha bunda, y nomlashda qavs tushirib ham qoldiriladi.

Ikki va undan ortiq monomerlardan sintez qilingan kondensatsion polimerlar, odatda makromolekula elementar zvenosining kimyoviy tuzilishiga qarab nomlanadi. Polimer nomi qavs ichiga olingan strukturaviy guruh nomiga old qo‘shimcha qo‘shish orqali hosil qilinadi. Bunday strukturaviy guruh polimer sinfini belgilovchi (murakkab efir, amid, uretan va h.k.) spetsifik guruhdan iborat bo‘ladi. Shunga ko‘ra geksametilendiamin va sebatsin kislotasidan iborat polimer poli(geksametilensebatsamid) deb nomlanadi. Etilenglikol va tereftal kislotasi asosida olingan polimer poli-(etilentereftalat), trimetilenglikol va etilendiizotsianat asosida olingan polimer esa

poli(trimetilenetilenuretan) deyiladi. Keltirilgan polimer nomlaridagi qavslar, odatda tushirib qoldiriladi



poligeksametilensebatsamid



polietilentereftalat



politrimetilenetilenuretan

Ba'zi polimerlar uchun maxsus atamalar qo'llaniladi (trivial nomlash). Bunga misol qilib almashmagan, tarmoqlanmagan alifatik monomer zvenolaridan iborat poliamidlar uchun «nylon» atamasining ishlatilishini olish mumkin. «Naylon» so'ziga poliamiddagi diamin qoldig'i tarkibida bo'lgan metilen guruhlar soni va dikarbon kislotsi qoldig'idagi uglerod atomlari sonini ko'rsatuvchi ikkita raqam qo'shiladi. Shunday qilib, poligeksametilenadipamid va poligeksametilensebatsamid — naylon-6,6 va naylon — 6,10 deb ataladi. Ammo shunga qaramay ko'pincha bu nomlarning turli xil variantlari ishlatiladi. Masalan, naylon — 6,6 uchun adabiyotda naylon-66, 66-naylon, naylon-6/6, 6,6-naylon va 6-6-naylon kabi atamalar ham uchrab turadi.

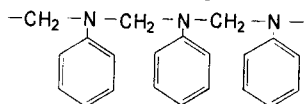
Ko'p hollarda bunday nomenklatura polimerning kimyoviy tuzilishi haqida hech qanday ma'lumot bermaydi. Masalan, formaldegid va fenolni polikondensatsiyalab olinadigan polimer fenolformaldegidli polimer, fenolformaldegid qatroni, fenol qatroni va fenoplast nomlari bilan yuritiladi. Formaldegid yoki boshqa aldegidlarning mochevina yoki melamin bilan polimerlari «aminosmola» yoki «aminoplastlar» nomi bilan ma'lum. Shuning uchun ko'pincha aminoplast deb atalgan polimer qanday amin yoki aldegid asosida olinganligini aniqlash qiyin bo'ladi. Shunga o'xshash etilenglikol va tereftal kislotsisini polikondensatlab olingan polimerning «Lavsan» deb atalishi uning kimyoviy tuzilishidan hech qanday ma'lumot bermaydi.

Geterozanjirli polimerlar

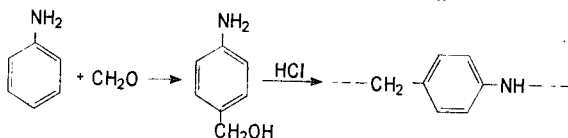
Geterozanjirli polimerlar ko'proq polikondensatlash, bosqichli va ionli polimerlash reaksiyalari bilan sintez qilinadi. Eng ko'p o'rganilgan amaliyotda foydalaniladigan geterozanjirli polimerlar quyidagilardan iborat:

1. Makromolekularining asosiy zanjiri uglerod va azot atomlaridan iborat geterozanjirli polimerlar. Bu polimer birikmalar sinfi quyidagi guruhlariga ega:

Makromolekulasining asosiy zanjirida ikkilamchi aminlar -NH- yoki uchlamchi aminlar -N< tutgan polimer aminlar. Bunday polimerlarga amaliyotda o'z o'rnini topgan anilin va formaldegiddan sintez qilinadigan anilin - formaldegid polimerlarni kiritish mumkin.

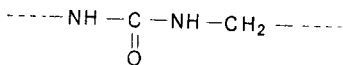


Bu guruh polimerlarga anilin va formaldegidni kuchli kislota muhitida reaksiyaga kiritib va hosil bo'lgan n - aminobenzil spirtini qizdirish orqali olinadigan fenilen guruhlar tutgan chiziqli polimer poliaminofenilenmetilenni ham kiritish mumkin:

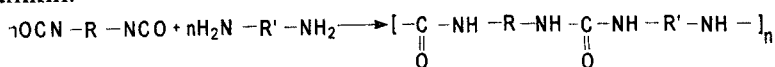


Makromolekulasida -NH-CO- amid guruhlar tutgan alifatik yoki aromatik uglevodorod zvenolari takrorlanadigan polimer amidlar; dastlabki moddalarga ko'ra poliamid birikmalarni karbamid polimerlar, polimochevinalar va chiziqli poliamidlarga bo'linadi.

Bu polimerlar polikondensatlash reaksiyasi orqali olinadi. Masalan, karbamid polimerlar ko'p asosli kislotalar amidlarini aldegidlar bilan polikondensatlab olinadi. Mochevinaning metilol hosilalari oq kristal moddalar bo'lib suvda eriydi va faqat juda kuchli ishqoriy muhitda kimyoviy barqaror. Metilolmochevina 100°C gacha qizdirganda polikondensatlanib amorf, rangsiz, tiniq, chiziqli tuzilishga ega polimer hosil qiladi:

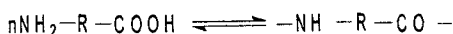


Aniq chiziqli tuzilishga ega bo'lgan polimochevinalarni diizotsianatlar va diaminlarni bosqichli polimerlash usuli bilan olish mumkin:

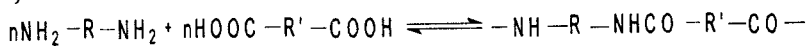


Poliamidlar polikondensatlash va bosqichli polimerlash usullari bilan olinadi. Poliamidlarni olishning polikondensatsion jarayonlariga quyidagilarni kiritish mumkin:

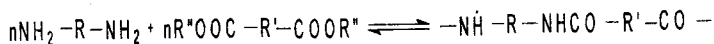
1) aminokislotalarni polikondensatlash:



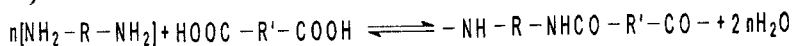
2) diaminlar va dikarbon kislotalarni polikondensatlash:



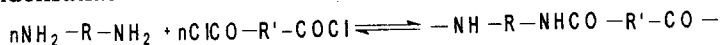
3) dikarbon kislotalarning diaminlari va efirlarini polikondensatlash:



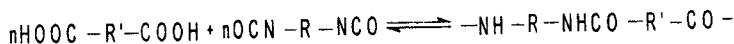
4) diamin va dikarbon kislotalar tuzlarini polikondensatlash:



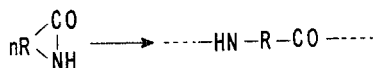
5) diaminlarni dikarbon kislotalarning dixlorangidridlari bilan polikondensatlash:



6) izotsianatlar va dikarbon kislotalarni polikondensatlash:

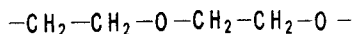


7) laktamlarni ionli yoki bosqichli polimerlash:



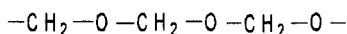
So'nggi usul boshqalaridan qo'shimcha moddalarsiz polimer hosil bo'lishi bilan farq qiladi.

Bulardan tashqari geterozanjirli polimerlarga oksidlar sinfiga kiruvchi polietilenoksid va poliformaldegidni misol qilib keltirish mumkin:



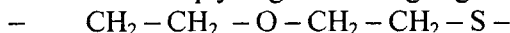
Polietilenoksid kosmetik mahsulotlar ishlab chiqarishda juda ko'p ishlatiladi.

Poliformaldegid plastmassa olish sanoatida ishlatiladi.



Oltिंगugurt tutgan polimerlarga $-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2-$ tioformaldegid va $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}$ polietilensulfidni kiritish mumkin.

Tarkibida ham oltिंगugurt, ham kislorod tutgan polimerlar tiokislotalar deb ataladi va ular quyidagi strukturaga ega:

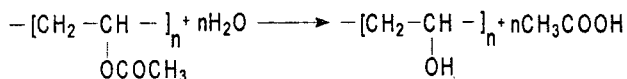


Har 100 atomdan nechta si geteroatom ekanligini ko'rsatuvchi kattalik *geteroatom ko'rsatgich* deb ataladi.

Polimerlarning nomi odatda monomer nomidan kelib chiqib uning oldiga «poli» qo'shimchasini qo'shish bilan ataladi. Masalan, etilenni polimerlash mahsuloti polietilen, stiro - polistiro, metilmetakrilat - polimetilmetakrilat va h.k deb nomlanadi.

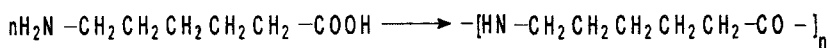
Agar monomer molekulasida o'rindosh bo'lsa yoki uning nomi bir nechta so'zdan iborat bo'lsa, «poli» old qo'shimchasidan keyin qavs ichida monomer nomi qo'yiladi. 3-metilpenten - 1, vinilxlrid, oksipropilen, xlortrifto retilen va ϵ -kaprolaktam mos holda poli(3-metilenpenten-1), poli(vinilxlrid), poli(oksipropilen), poli(xlortrifto retilen) va poli(ϵ -kaprolaktam) deb nomlanadi.

Bir qator polimerlar ularning gipotetik monomerlari bo'yicha nomlanadi. Masalan, polivinil spirti polivinilatsetatni gidroliz qilib olinadi:



U atsetaldegidning faqat enol shaklida mavjud bo'ladigan gipotetik monomer - vinil spirti nomi bilan nomlangan.

Bitta monomerdan olinadigan kondensatsion polimerlar ham shu usul bilan nomlanadi. Bunga misol tariqasida aminokislotalar va oksikislotalarning murakkab poliefirlari va poliamidlarini ko'rsatish mumkin. 6-aminokapron kislotasi asosidagi polimer poli-(6-aminokapron kislotasi) deb ataladi.

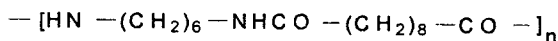


6-aminokapron kislotasi

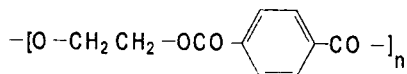
poli-(6-aminokapron kislota)

ε - kaprolaktamdan olingan xuddi shu polimer poli-(ε -kaprolaktam) deyiladi. Shunga o'xshash ikkita turlicha monomerdan olingan ayni bitta polimer ancha ko'p tarqalgan.

Ikki va undan ortiq monomerdan sintez qilingan kondensatsion polimerlar, odatda ular elementar zvenosining kimyoviy tuzilishiga qarab nomlanadi. Bunda nomlanish strukturaviy guruh nomini qavs ichiga olib old qo'shimcha qo'shish bilan amalga oshiriladi. Bunday strukturaviy guruh polimer sinfini belgilovchi murakkab efir, amid, uretan va h.k. spetsifik guruhlardan iborat. Shunga ko'ra, geksametilendiamin va sebatsin kislotasi polimeri sebatsin kislotasining almashgan amidi deb hisoblanadi va poli(geksametilensebatsamid) deb ataladi. Poli(etilentereftalat) - etilenglikol va tereftal kislotasi $n\text{-HOOC}-\text{C}_6\text{H}_4\text{-COOH}$ asosidagi polimerdir. Trimetilenglikol va etilendiizotsianat asosidagi polimer poli(trimetilenetilenuretan) deyiladi. Shunisi e'tiborga loyiqki, keltirilgan barcha nomlarning qavslari, odatda tushirib qoldiriladi



poligeksametilensebatsamid



polietilentereftalat



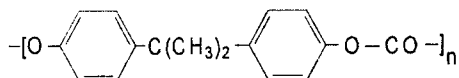
politrimetilenetilenuretan

Ba'zi polimerlar uchun ularning savdo markalari asos qilib olingan maxsus atamalar qabul qilingan. Bularga misol tariqasida «naylon»ni olish mumkin. «Naylon» so'ziga ikkita raqam qo'shiladi, ulardan biri poliamiddagi diamin qoldig'ining metilen sonini ko'rsatsa, ikkinchisi - dikarbon kislotasi qoldig'idagi uglerod atomlari sonini ko'rsatadi. Shunday qilib, poligeksametenadipamid va poligeksametilensebatsamid - naylon - 6,6 va naylon - 6,10 deyiladi.

Ko'p hollarda bunda, y nomenklatura polimerning kimyoviy tuzilishi haqida hech qanday ma'lumot bermaydi. Masalan, formaldegid va fenolni polikondensatlab olinadigan polimer fenolformaldegid polimeri, fenolformaldegid smola, fenol smolasi va fenoplast deb nomlanadi. Formaldegid yoki boshqa aldegidlarning mochevina yoki melamin bilan polimerlari hech qanday aniq nomsiz

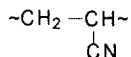
«aminosmolalar» yoki «aminoplastlar» deb yuritiladi. Shuning uchun, ko‘pincha aminoplast deb nomlangan aniq polimer sintezi uchun qaysi aldegid yoki amindan foydalanganligini aniqlash ancha qiyin bo‘ladi. Polimerni nomlashda ikkala monomerning nomidan foydalanish birmuncha qulay hisoblanadi, Masalan, karbamid (mochevinaformaldegid) smolasi yoki melaminformaldegid smolasi.

Shunga o‘xshash bisfenol karbonati nomi bilan mashhur polimerni uning



kimyoviy tuzilishiga qarab poli-4,4’-izopropilidendifenilenkarbonat deb atash birmuncha to‘g‘ri bo‘ladi.

Akrilonitrilni polimerlab olinadigan poliakrilonitril nitron, perlon, orlon va h.k. nomlar bilan nomlanadi:



Mahsulotni ishlab chiqaruvchi firma polimerni o‘zi nomlaydi. Respublikamizning «Navoiy - azot» kimyo korxonasida ishlab chiqariladigan poliakrilonitril tolasi nitron nomi bilan yuritiladi.

Etilenglikol va tereftal kislotasidan polikondensatlash orqali olinadigan poliefir tolasi lavsan deb atalgan. Bu mazkur polimerni sintez qilish usulini ishlab chiqqan Sankt-Peterburgdagi Yuqori molekulyar birikmalar institutining shu nomli laboratoriyasi nomi bilan atalgan. Buning uchun laboratoriya so‘zidan «La», высокомолекулярные соединениядан «вс» va академия наук (fanlar akademiyasidan) «an» olingan.

Nazorat savollari va mashqlar

1. Yuqori molekulyar birikmalar deb qanday moddalarni aytamiz?
2. Yuqori molekulyar birikmalar quyi molekulyar birikmalardan nimasi bilan farqlanadi?
3. Tabiiy polimerlarga qanday birikmalar kiritiladi?
4. Tabiiy organik va noorganik polimerlarning xillarini ayting.
5. Nima uchun XX asrga kelib sintetik polimerlarga bo‘lgan talab nihoyatda oshib ketdi?

6. Zamonaviy makromolekulyar tuzilish nazariyasi nimalarga asoslanadi?

7. Makromolekulyar birikmalarning tirik organizmdagi roli nimalardan iborat?

8. O'zbekistonda polimerlar kimyosi fanining rivojlanish bosqichlari haqida so'zlab bering.

9. Yuqori molekulyar birikmalar qanday belgilariga ko'ra sinflanadi?

10. Polimerlar harorat ta'siriga ko'ra qanday guruhlariga ajratiladi?

11. Yuqori molekulyar birikmalarning nomlanishi qanday amalga oshiriladi?

12. Gomozanjirli va geterozanjirli polimerlar nimasi bilan farqlanadi?

13. Sun'iy polimerlar deb qanday polimerlarga aytamiz? Misollar keltiring.

14. Sanoatda plastmassalar tayyorlash uchun qanday polimerlar olinadi?

II BOB. YUQORI MOLEKULAR BIRIKMALARNING UMUMIY XOSSALARI

Yuqori molekulyar birikmalar uchun polimerlar kimyosini alohida fan sifatida shakllantiradigan ba'zi umumiy xossalar mavjud. Bu xossalar klassik kimyo tasavvurlari yordamida tushuntirilishi mumkin emas. Yuqori molekulyar birikmalarning xossalarini tushuntirish uchun barcha sinf moddalari uchun umumiy bo'lgan mutlaqo yangi tushunchalar kiritilishi lozim.

Polimarlarda bo'lishi mumkin bo'lgan kimyoviy o'zgarishlarni makromolekulalar zvenolarining kimyoviy tarkibi ifodalaydi. Elementar zvenoning tarkibi va makromolekulaning tuzilishiga polimerning qutblanganlik darajasi, oddiy sharoitlardagi uning fazoviy holati, demak, ichki molekulyar va molekulalararo ta'siri qiymati ham bog'liq. Shuning uchun polimerning eruvchanligi, uning issiqlik va mexanik ta'sir ostidagi holati, elektr o'tkazuvchanligi, yorug'lik va radio to'lqinlar uchun o'tkazuvchanligi, umuman polimerning barcha fizik-mexanik kompleks xossalari zveno tarkibi va makromolekulaning tuzilishiga bog'liq.

Bitta polimerning makromolekulalari bir xil kimyoviy tarkib, ya'ni bir xil elementar zvenolarga ega bo'lib, bir-biridan o'lchamlari bilan farqlanadi. Makromolekulalar o'lchami bo'yicha polimerning nojinsliligi uning *polidispersligi* bilan xarakterlanadi.

Polimerning polidispersligi turlicha bo'lishi mumkin va u uning olinish sharoitlariga (katalizator yoki initsiator tabiatiga, muhitga, haroratga) bog'liq. Makromolekulalarning kimyoviy tarkibi va strukturasi bir xil, ammo polidispersligi turlicha bo'lgan polimerning ikkita namunasi issiqlik va mexanik ta'sirlarga turlicha holatni namoyon qiladi.

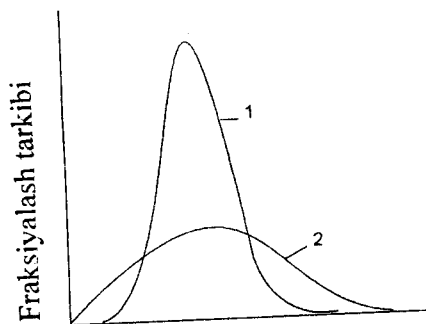
Yuqori molekulyar birikmalarning molekulyar massasi

Yuqori molekulyar birikmalar kimyosining eng avvalo, o'ziga xos xususiyati molekulyar massaning butunlay yangi tushuncha ekanligi.

Quyi molekulyar birikmalar uchun molekulyar massaning qiymati – kimyoviy birikmaning yakkafigini tavsiflovchi konstantadir. Ularda molekulyar massaning o'zgarishi boshqa moddaga aylanish va xossalariining o'zgarishi bilan namoyon bo'ladi. Gomologik qator vakilining bir turdan ikkinchi turga o'tishi (molekulyar massasi qiymatining o'zgarishi) bilan moddaning fizikaviy xossalari shunchalik o'zgaradiki, undan foydalanib gomologlarni bir-biridan ajratish mumkin. Shunday qilib polimergomologlarni har biriga molekulyar massasi bo'yicha yaqin bo'lgan aralashmalardan iborat fraksiyalarga ajratish mumkin.

Shunga ko'ra, yuqori molekulyar birikmalarning molekulyar massasi ayni birikmaning individual xossalariini ifodalovchi konstanta emas, balki o'rtacha statistik kattalik hisoblanadi. Shu sababli yuqori molekulyar birikmalar kimyosiga o'rtacha molekulyar massa tushunchasi kiritiladi.

Polimerdagi polimergomologlarning miqdoriy taqsimlanishini ifodalash uchun *polidisperslik* tushunchasi kiritiladi. Polimerning polidisperslik darajasi fraksiyalar o'rtacha molekulyar massasining eng yuqori qiymatlari bilan belgilanadi va molekulyar massa bo'yicha



1-rasm. Molekulyar massa bo'yicha taqsimlanish egrilari

polimer taqsimotining egrilari bilan ifodalanadi. 1-rasmda bir xil o'rtacha polimerlanish darajasiga ega bo'lgan, ammo turlicha polidisperslikka ega ikki polimerning molekulyar massa bo'yicha taqsimlanish egrilari ko'rsatilgan. Rasmda 2-egri chiziq bilan ifodalangan polimerga qaraganda 1-egri chiziq molekulyar massasi bo'yicha yuqori jinsliliigi ko'rsatilgan. Polidisperslik darajasi o'rtacha molekulyar massadek

polimerning muhim xarakteristikasi hisoblanadi.

Demak, polimerlar molekulyar massasini aniqlashning murakkabligi ularning polimolekulyarligi bilan bog'liq, chunki har bir namunada turlicha o'lchamli molekulalar mavjud. Shuning uchun har

qanday usul bilan aniqlangan molekulyar massa o'rtacha qiymatga ega bo'ladi, ammo turli xil usulda aniqlanganda turli son qiymatlarni oladi. Buning uchun quyidagi misolni ko'raylik.

Aytaylik, M_1 molekulyar massali N_1 ta molekula
 M_2 molekulyar massali N_2 ta molekula
 M_3 molekulyar massali N_3 ta molekula

va h.k. bo'lsin.

O'rtacha molekulyar massaning qiymatini quyidagi ikki usulda hisoblash mumkin:

a) o'rtacha arifmetik yoki o'rtacha raqamiy ($\bar{M}_n$) molekulyar massa;

Molekulyar massaning o'rtacha arifmetik qiymati $\bar{M}_n$ ni hisoblash uchun molekulyar massaning har qaysi qiymatini xuddi shu molekulyar massali molekulalar soniga ko'paytirib olingan ko'paytmalarni qo'shish, ya'ni barcha molekulalarning molekulyar massalari yig'indisini olish, so'ngra shu yig'indini molekulalarning umumiy soniga bo'lish lozim:

$$\bar{M}_n = \frac{N_1 M_1 + N_2 M_2 + N_3 M_3 + \dots}{\sum N_i} = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i}$$

b) o'rtacha vazniy yoki o'rtacha muallaq ($\bar{M}_w$) molekulyar massa;

$\bar{M}_w$ ni hisoblash uchun umumiy molekulyar massadagi ayni molekulyar massaning ulushini bilish lozim. Umumiy molekulyar massa $\sum M_i N_i$ ni tashkil qiladi, demak har bir molekulyar massaning ulushi (x_i) quyidagiga teng:

$$x_i = \frac{N_i M_i}{\sum N_i M_i}$$

Agar har bir molekulyar massa qiymatini uning molekulyar massadagi ulushiga ko'paytirib va bu ko'paytmalarni qo'shib chiqilsa, hosil bo'lgan qiymat o'rtacha vazniy yoki o'rtacha muallaq molekulyar massa deyiladi.

$$M_1 x_1 + M_2 x_2 + M_3 x_3 + \dots = \bar{M}_w$$

yoki

$$\bar{M}_w = \frac{M_1 N_1 M_1}{\sum N_i M_i} + \frac{M_2 N_2 M_2}{\sum N_i M_i} + \frac{M_3 N_3 M_3}{\sum N_i M_i} + \dots$$

yoki

$$\bar{M}_w = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i}$$

Endi o'rtacha molekulyar massani hisoblashni aniq misolda ko'raylik.

Faraz qilaylik, molekulyar massasi 10^3 bo'lgan polimerdan 100 ta, molekulyar massasi 10^4 bo'lgan polimerdan 200 ta molekulyar massasi 10^5 bo'lgan polimerdan 300 ta bo'lsin. U holda polimerning o'rtacha arifmetik $\bar{M}_n$ va o'rtacha vazniy $\bar{M}_w$ molekulyar massasi quyidagicha hisoblanadi:

$$\bar{M}_n = \frac{100 \cdot 10^3 + 200 \cdot 10^4 + 300 \cdot 10^5}{100 + 200 + 300} = 53500$$

$$\bar{M}_w = \frac{100 \cdot 10^6 + 200 \cdot 10^8 + 300 \cdot 10^{10}}{100 \cdot 10^3 + 200 \cdot 10^4 + 300 \cdot 10^5} \approx 94000$$

Keltirilgan misoldan ko'rinib turibdiki, polimolekulyar (polidispers) polimer uchun o'rtacha arifmetik molekulyar massaning qiymati o'rtacha vazniy molekulyar massa qiymatiga mos kelmaydi, shu bilan birga $\bar{M}_w$ doimo $\bar{M}_n$ dan katta bo'ladi.

Monomolekulyar sistemalar uchun $\bar{M}_w = \bar{M}_n$ bo'ladi; $\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$ nisbat polimolekulyarlik o'lchami hisoblanadi. $\bar{M}_w$ -qiymati ancha yuqori molekulyar massali molekulalarga, $\bar{M}_n$ - qiymati esa ancha past molekulyar massali molekulalarga sezgir.

Polimerning fraksiyalanmagan polimolekulyar namunasi molekulyar massasini turlicha usullar bilan aniqlanganda o'rtacha molekulyar massaning turli raqamiy qiymatlari olinadi.

Osmometrik usul molekulyar massaning o'rtacha raqamiy qiymatini beradi, chunki osmotik bosim konsentratsiyaga, ya'ni molekulalar soniga bog'liq. Nur yoyish usuli bilan o'rtacha vazniy molekulyar massa qiymati topiladi. Ultratsentrifugalash va diffuziya usullari o'rtacha vazniy molekulyar massaga yaqin qiymatlarni aniqlash imkonini beradi. Polimer eritmasi qovushqoqligini aniqlash orqali o'rtacha qovushqoqli yoki viskozimetrik molekulyar massani quyidagi tenglama vositasida hisoblab topish mumkin:

$$\bar{M}_v = \left[\frac{\sum N_i M_i^{1+\alpha}}{\sum N_i M_i} \right]^{1/\alpha}$$

bu yerda, α - Mark-Kun-Xauvink tenglamasi deb ataluvchi $[\eta] = K \cdot M^\alpha$ tenglamadagi daraja ko'rsatkichi. $\bar{M}_v$ qiymati $\bar{M}_w$ dan amalda 20% dan ortiq bo'lmagan qiymatga farq qilishi mumkin. $\alpha = 1$ qiymatda $\bar{M}_v = \bar{M}_w$ bo'ladi.

Demak, turli xil usullar bilan fraksiyalanmagan polimer molekulyar massasi aniqlanganda bir-biridan farqlanadigan o'rtacha qiymatlar olinadi. O'ta polimolekulyar polimerlarning molekulyar massalari bir-biridan ikki martadan ko'p farq qilishi mumkin. Faqat turli usullarda topilgan polimerlarning molekulyar massalari qiymatlarigina bir-biriga mos kelishi mumkin.

Agar polimer namunasini fraksiyalarga ajratib (VII bob) har bir fraksiyaning og'irligi va molekulyar massasi aniqlansa, molekulyar massalar bo'yicha integral *taqsimlanish egrisi* deb ataladigan bog'liqlik grafigini chizish mumkin.

Yuqori molekulyar birikmalar sintez qilinadigan dastlabki moddalar

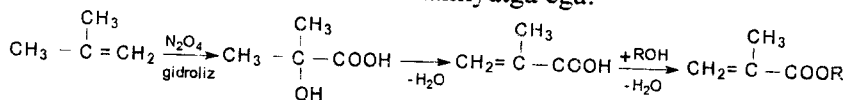
U yoki bu polimerni sintez qilish ikki bosqichdan iborat bo'lib, uning birinchisi dastlabki moddalar (monomerlar) bo'lsa, ikkinchisi ularni polimerlarga aylantirishdir.

Monomerlar quyi molekulyar moddalar bo'lib, molekulari o'zaro ta'sirlashib makromolekulalar hosil qiladi. Polimer hosil qilish uchun monomer molekulasida qo'shbog' tutishi, beqaror halqa yoki kamida ikkita reaktiv faol funksional guruhlarga ega bo'lishi lozim.

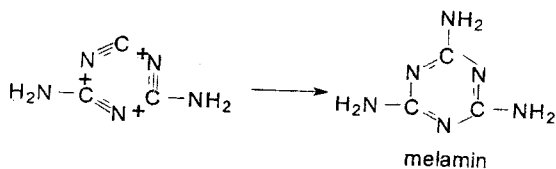
Monomerlar olishda neft, tabiiy gaz muhim xomashyo hisoblanadi, bulardan tashqari toshko'mir va boshqa qattiq yoqilg'ilarni quruq haydash mahsulotlari ham xomashyo sifatida ishlatilishi mumkin.

Etilen, propilen va butilen bevosita neft va neft fraksiyalaridan yoki yo'ldosh gazdan kreking ($400-500^{\circ}\text{C}$) yordamida yoki katalitik degidrogenlash ($340-450^{\circ}\text{C}$) usuli bilan olinadi.

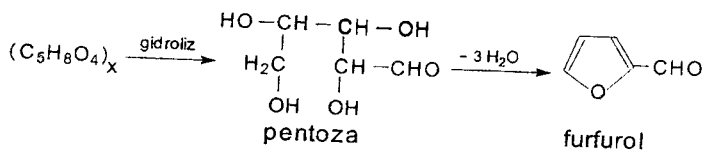
Etilen, propilen va izobutilen polimerlari olishda bevosita ishlatilishi yoki boshqa monomerlar olish uchun qayta ishlanishi mumkin. Masalan, izobutilenidan metakril kislotasi va uning hosilalarini olishda bu usul katta ahamiyatga ega:



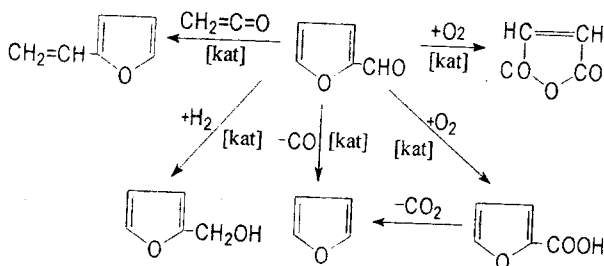
Sanoatda butadien yoki butilenni $500-700^{\circ}\text{C}$ haroratda katalitik gidrogenlash usuli bilan sintez qilinadi; etilenni gidratatsiyalab olingan etil spirtidan ham foydalaniladi:



Neft, gazlar va ko'mir bilan bir qatorda monomerlar sintezi uchun o'simlik xomashyosi ham ishlatiladi. Bularga, birinchi navbatda, yog'och pentozanlari va qishloq xo'jaligining turli xil chiqindilarini kiritish mumkin. Ularni suyultirilgan kislotalar bilan qayta ishlab furfurol olinadi:



Furfurol ba'zi sintetik polimerlar ishlab chiqarishda alifatik aldegidlar o'rnini bosadi, oksidlanib malein angidridi hosil qiladi, furfural spirtigacha qaytariladi, dekarbonillanib furanga aylanadi, keten bilan vinilfuran hosil qiladi va h.k.



Quyi molekulyar birikmalardan polimerlar olish

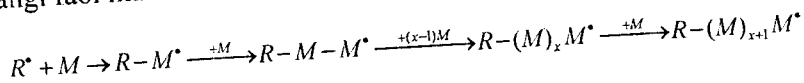
Monomerlardan polimerlar sintez qilish uchun ikkita usul – polimerlash va polikondensatlash ishlatiladi.

Polimerlash – mohiyatiga ko'ra birikish reaksiyasining xususiy holati bo'lib, qo'shbog' tutgan yoki sikllarning qo'shimcha mahsulotlar hosil qilmay juda ko'p monomer molekularining o'zaro bir-biri bilan birikishidan iborat, buning oqibatida polimer va monomer bir xil elementar tarkibga ega bo'ladi.

Polikondensatlash – quyi molekulyar qo'shimcha mahsulotlar (suv, HCl, ammiak va boshqalar) ajrab chiqishi bilan boradigan yuqori molekulyar birikmalar hosil qiluvchi jarayon bo'lib, unga o'rinolish reaksiyasi deb qarash mumkin. Bunda har bir monomer molekulasida xuddi shunday yoki boshqa monomerning funksional guruhlar bilan reaksiyaga kirisha oladigan kamida ikkita funksional guruhlar (OH, COOH, Cl, NH₂ va h.k.)ga ega bo'lishi lozim. Polikondensatlash reaksiyasi bilan olingan polimerning polimerlanish reaksiyasi orqali hosil qilingandan farqi shundaki, uning elementar tarkibi dastlabki monomer tarkibiga to'g'ri kelmaydi, chunki bu reaksiyada qo'shimcha mahsulotlar hosil bo'ladi.

Polimerlash va polikondensatlash reaksiyalarining keltirilgan ta'riflari asosan monomerlar va polimerlarning tuzilishi va tarkibidagi farqni aks ettiradi. Bundan tashqari yanada ahamiyatliroq bo'lgan *polibirikish reaksiyalari* ham mavjud bo'lib, ular polikondensatlash reaksiyasiga o'xshasa-da, quyimolekulyar qo'shimcha mahsulotlar ajrab chiqishi bilan bormaydi.

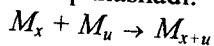
Polimerlanish jarayonining o'ziga xos tomoni shundaki, monomer molekularining birikishi R[•]- faol markazlar ishtirokida amalga oshadi va har bir birikishdan keyin yangi erkin radikal, yani yangi faol markaz hosil bo'ladi:



Reaksiya oxirgi zveno o'z faolligini yo'qotguncha yoki reaksiya aralashmadagi monomer batamom tugaguncha davom etadi.

Polikondensatlashda esa zanjir o'sishi nafaqat monomer molekularidagi, balki ularning o'zaro ta'siridan hosil bo'lgan mahsulotlar tarkibidagi funksional guruhlar hisobiga boradi.

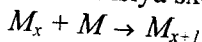
Boshqacha aytganda, zanjir o'sish jarayonida polimerlashdagi kabi monomer molekulari qatori reaksiya davomida hosil bo'lgan ancha yirik oligomer zarrachalar ham qatnashadi.



Polimerlash va polikondensatlash mexanizmlarining o'ziga xos tomonlari quyidagi belgilar bilan xarakterlanadi:

Polimerlash

1. Reaksiya sxemasi:

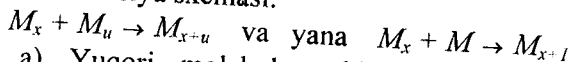


2. Yuqori molekulyar birikmalar reaksiya boshlanishi bilanoq hosil bo'ladi va reaksiyaning oxirigacha aralashmada monomer va katta molekulyar massali polimer bo'ladi. Reaksiya haddan tashqari katta tezlikda borgani sababli oraliq mahsulotlarni ajratib olib bo'lmaydi.

3. Reaksiyaning juda yuqori unumiga etguncha reaksiya vaqtini oshirish amalda polimerning molekulyar massasiga ta'sir qilmaydi.

Polikondensatlash

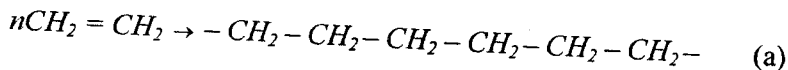
1. Reaksiya sxemasi:

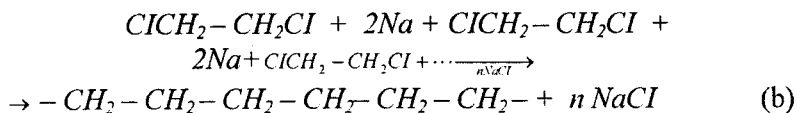


a) Yuqori molekulyar birikma reaksiya to'liq oxirigacha borgandagina hosil bo'ladi. Deyarli darhol molekula o'lchami katta bo'lmagan polimer molekulari hosil bo'lishi hisobiga monomer tugaydi, reaksiya davomida uncha katta bo'lmagan polimer (dimer, trimer, tetramer va h.k.) molekulari o'zaro reaksiyaga kirishib makromolekulalar hosil qiladi. Bunda oraliq mahsulotlarni ajratib olish mumkin.

b) Reaksiya davomida molekulyar massa to'xtovsiz o'sib boradi va reaksiya so'nggida yuqori molekulyar birikma hosil bo'ladi.

Umuman bir xil kimyoviy tarkibga ega bo'lgan polimerni ham polimerlash, ham polikondensatlash yordamida sintez qilish mumkin, ammo amaliyotning ko'rsatishiga qaraganda, ba'zan polimerlash, ba'zan esa polikondensatlash reaksiyalarini qo'llash maqsadga muvofiq bo'ladi. Masalan, nazariy jihatdan polietilenni etilenni polimerlab (a) yoki dixloretanni natriy metali yordamida polikondensatlab (b) olish mumkin:





Ammo faqat birinchi usul (a) katta amaliy ahamiyatga ega.

Nazorat savollari va mashqlar

1. Yuqori molekulyar birikmalar nima uchun polimerlar deb ham ataladi?

2. Yuqori molekulyar birikmalar quyi molekulyar birikmalardan nimasi bilan farq qiladi?

3. Yuqori molekulyar birikmalar qanday belgilariga ko'ra sinflanadi?

4. Karbozanjirli va geterozanjirli polimerlar qanday sinflarga bo'linadi?

5. Anorganik polimerlarning qanday vakillarini bilasiz?

6. Makromolekulalarning tuzilishi haqida qanday nazariyalar bo'lgan?

7. Zamonaviy makromolekulalar tuzilish nazariyasining asosi nimalardan iborat?

8. Polimerlar qanday sohalarda ishlatiladi?

9. Polimerlarning katta ahamiyatga ega bo'lgan vakillarini ayting.

10. Yuqori molekulyar birikmalar molekulyar massasini ifodalash usullari.

11. Polidisperslik deganda nimani tushunasiz?

III BOB. POLIMERLANISH

Yuqori molekulyar birikmalar sintezining asosiy usullari

Yuqori molekulyar birikmalar sintezi uchun dastlabki moddalar sifatida quyi molekulyar moddalar (monomerlar)dan, baʼzan oligomerlardan ham foydalaniladi. Monomerlar sifatida toʻyinmagan birikmalar – monoolefinlar, dienlar, atsetilen va uning hosilalari, siklik va polifunksional birikmalardan foydalaniladi.

Yuqori molekulyar birikmalar uch xil usul bilan olinadi:

1. Polimerlash
2. Polikondensatlash
3. Polimeranalogik oʻzgarishlar

Polimerlash reaksiyasida faqat bitta monomer molekulari ishtirok etsa, gomopolimerlash yoki gomopolikondensatlash deyiladi. Gomopolimerning xossalarini yaxshilash uchun sintez jarayonida toʻyinmagan yoki polifunksional aralashmalar polimerlanadi. Bunda har bir makromolekulaning rivojlanishi aralashmadagi barcha komponentlar monomer zvenolarining bir-biriga birikishi natijasida amalga oshadi. Hosil boʻlgan makromolekula zanjirida turli xil zvenolarning joylashishi dastlabki moddalarning nisbiy reaksiya qobiliyatiga, ularning nisbati va reaksiya sharoiti bilan bogʻliq. Bu turdagi yuqori molekulyar birikmalar sopolimerlar, ularning quyi molekulyar moddalardan hosil boʻlish reaksiyasi – sopolimerlash yoki sopolikondensatlash deyiladi.

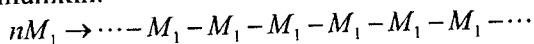
Yangi polimerlar olishning yana bir usuli tabiiy yoki sintetik yuqori molekulyar moddalarni kimyoviy modifikatsiyalashdir. Tabiiy yoki sintetik polimerlardan yangi yuqori molekulyar birikmalarni olish uch guruhga boʻlinadi:

1. Makromolekulaning dastlabki shakli (chiziqsimon, tarmoqlangan) va polimerlanish darajasini saqlagan holda polimerni kimyoviy oʻzgartirish, yaʼni *polimeranalogik oʻzgartirishlar*.

2. Makromolekulalar alohida qismlarining tuzilishini saqlagan holda polimerning polimerlanish darajasini kimyoviy o'zgartirish, ya'ni *bloksopolimerlash* va *bloksopolikondensatlash*.

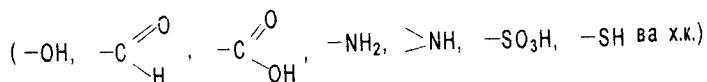
3. Makromolekulaning polimerlanish darajasi va polimer tuzilishini kimyoviy o'zgartirish, ya'ni payvand polimerlash, «choklash» yoki vulkanlash.

Agar monomer molekulasini M deb belgilasak, yuqori molekulyar birikmaning sintezi quyidagi oddiy tenglama bilan ifodalanishi mumkin:



M_1 – makromolekulaning elementar zvenosi.

Moddaning *funksionalligi* bitta molekuladagi funksional guruhlarining soni

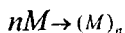


bilan ifodalanadi. Shunga ko'ra birikmalar monofunksional, bifunksional va polifunksional bo'lishi mumkin. Masalan, metil spirti CH_3-OH monofunksional; etilenglikol $HO-CH_2-CH_2-OH$ bifunksional va glitserin $HOCH_2-CHOH-CH_2OH$ trifunksional birikmadir.

Yuqori molekulyar birikmalarni sintez qilish usullarining eng keng tarqalgani zanjirli polimerlanishdir. Texnikada qo'llaniladigan deyarli barcha karbozanjirli polimerlar – sintetik kauchuklar, plastik massalar va sintetik tolalar uchun polimerlar zanjirli polimerlanish yo'li bilan olinadi.

Polimerlanish deb qo'shimcha mahsulotlar ajralib chiqmaydigan va reaksiyaga kirishayotgan moddalarning elementar tarkibi o'zgarmaydigan bir qancha molekulaning birikish reaksiyasiga aytiladi.

Polimerlanish reaksiyasi umumiy holda quyidagicha tasvirlanishi mumkin:

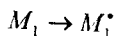


Zanjirli polimerlanishning quyimolekulyar birikmalar kimyosidagi zanjirli reaksiyalardan farqi shundaki, zanjir rivojlanish ketma-ketlik elementar aktida ishtirok etuvchi barcha molekulalar bitta makromolekulaga kimyoviy bog'lar vositasida birikadi.

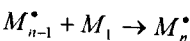
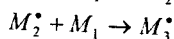
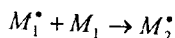
Hozirgi vaqtda juda ko'p kimyoviy reaksiyalarning zanjirli mexanizmida borishi isbotlangan. Bularga vodorod va kisloroddan suvning hosil bo'lishi, ko'plab organik birikmalarning xlorlanish va oksidlanish reaksiyalari, neft krekingi va boshqalarni ko'rsatish mumkin. Bu turkumga zanjirli polimerlanish ham kiradi. Zanjirli reaksiyalar nazariyasi asoslarini yaratgan mualliflardan biri N.N.Semenov ekanligi yuqorida aytib o'tilgan edi.

Zanjirli polimerlanish uchta elementar reaksiya: *faol markazning hosil bo'lishi, zanjir rivojlanishi va zanjir uzilishidan* iborat. Bu reaksiyalar turli xil usullar bilan amalga oshirilishi mumkin, ammo hammasida ham quyidagi asosiy uch jarayon sodir bo'ladi:

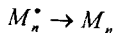
1. Faol markazning hosil bo'lishi



2. Zanjir rivojlanishi



3. Zanjir uzilishi



bu yerda, M_1 – monomer molekulasi; M^* - faol markaz;

$M_2^*, M_3^*, \dots, M_{n-1}^*, M_n^*$ rivojlanayotgan radikallar;

M_n - polimer molekulasi.

Zanjirli polimerlanish elementar reaksiyalarining umumiy tavsifi odatdagi zanjirli jarayonlarning xuddi shunday bosqichlari tavsiflaridan farq qilmaydi. Masalan, faol markazlar hosil bo'lish reaksiyasi doimo katta energiya talab qiladi va birmuncha sekin boradi.

Zanjir rivojlanishi kam faollanish energiyasi bilan farqlanadi va bu reaksiyaning tezligi juda katta bo'ladi. Zanjir rivojlanish reaksiyasining issiqlik effekti doimo musbat qiymatga ega bo'ladi.

Zanjirning uzilish reaksiyasi ham katta bo'lmagan faollanish energiyasi bilan tavsiflanadi va ancha yuqori tezlikda boradi. Ko'rinib turibdiki, uzilish reaksiyasining tezligiga nisbatan rivojlanish reaksiyasining tezligi qancha yuqori bo'lsa, reaksiya zanjir uzunligi va polimerning molekulyar massasi shuncha katta bo'ladi. Shunday qilib, reaksiya zanjir uzunligi (demak, polimerning molekulyar massasi

ham) zanjirli polimerlanish jarayonining elementar reaksiyalari tezliklari nisbatiga bog'liq.

Zanjirli polimerlanish reaksiyasining faol markazlari erkin radikallar (bitta yoki ikkita juftlanmagan elektron tutgan elektrbetaraf zarrachalar) yoki ionlar (musbat yoki manfiy zaryadlangan zarrachalar)dir. Faol markaz tabiatiga ko'ra polimer hosil qilish reaksiyalari radikal va ion polimerlanishga bo'linadi. Zanjirli polimerlanishning bu ikki xili mexanizmi va qo'zg'atish usullari turlicha.

Termik polimerlanish, fotopolimerlanish va peroksidlar, azo- va diazobirikmalar orqali initsirlangan polimerlash erkin radikallar hosil bo'lishi bilan sodir bo'ladi. Ion polimerlanish katalizatorlar ($AlCl_3$, BF_3 , $SnCl_4$, ishqoriy va ishqoriy-yer metallari, kislotalar va metallorganik birikmalar, kompleks katalizatorlar) ta'sirida boradi va shuning uchun *katalitik polimerlanish* deb ataladi.

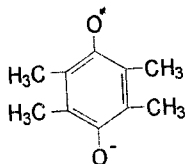
Radikal polimerlanish

Sistemada juftlanmagan elektron paydo bo'lishi bilan normal kimyoviy bog'ning o'zgarishi natijasida hosil bo'ladigan molekula yoki molekulaning qismi *erkin radikal* deb ataladi. Bu kimyoviy bog'larning normal holatida juftlanmagan elektron tutgan tutash guruhlar elementlarining barcha paramagnit tuzlari va O_2 ,

ClO_2 , NO kabi noorganik birikmalarga taalluqli emas, ya'ni ular erkin radikallar turkumiga kirmaydi. Shunga qaramay yuqorida sanab o'tilgan birikmalar erkin radikallar bilan ma'lum umumiylikka ega va shuning uchun ham ko'pincha ular erkin radikallar bilan birgalikda ko'riladi.

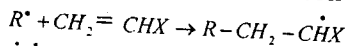
Zarrachadagi juftlanmagan elektronlar soniga ko'ra mono-, di- va poliradikallar deyiladi va ular elektr betaraf hisoblanadi. Masalan, metilradikal $\cdot CH_3$, etilradikal $\cdot C_2H_5$, trifenilmetilradikal $(C_6H_5)_3C\cdot$ va h.k. elektr zaryadiga ega emas.

Boshqa tarafdin $\cdot SO_3^-$, $\cdot S_2O_3^-$



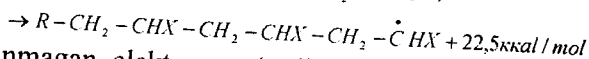
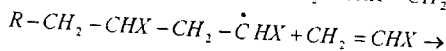
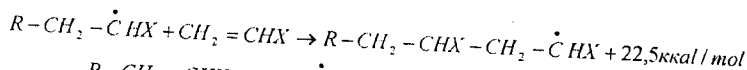
kabi zarrachalar zaryadga ega bo'lib ion-radikallar nomi bilan ma'lum.

Radikal polimerlanishda faol markaz vazifasini erkin radikal bajaradi. Juftlanmagan elektron hisobiga erkin radikal turli xil monomerlar, jumladan, to'yinmagan birikmalar bilan oson reaksiyaga kirishadi:

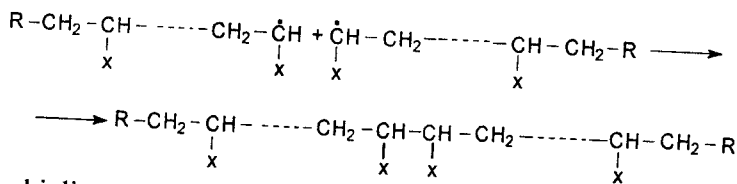


Zanjir rivojlanish reaksiyasi erkin radikalning monomer molekulasini bilan ketma-ket qator elementar aktlardan iborat, shu bilan birga rivojlanayotgan zanjirning o'zi ham erkin radikal hisoblanib molekulyar massaning ortib borishini ta'minlaydi.

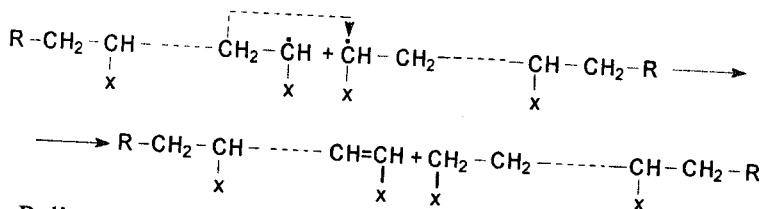
Zanjir rivojlanishi natijasida π -bog' σ -bog'ga aylanadi. Bu reaksiya π - va σ -bog'lar energiyalari farqi hisobiga issiqlik chiqishi bilan boradi:



Juftlanmagan elektron yo'qolishi bilan reaksiya zanjiri uziladi (o'sishdan to'xtaydi). Shu sababli ikki radikalning o'zaro ta'siri zanjir uzilishiga olib keladi. Bunday jarayonning eng oddiy misoli bo'lib erkin radikallarning o'zaro birlashish- rekombinatsiyalanish:



yoki disproportsilanish reaksiyasi hisoblanadi:

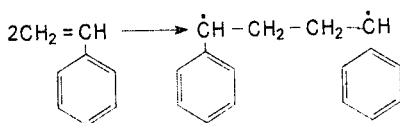


Polimerlanish jarayonida zanjir uzatilish reaksiyalari katta ahamiyatga ega.

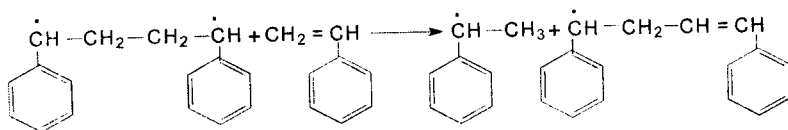
Erkin radikalning hosil bo'lishi monomer molekulasiga uzatiladigan katta miqdordagi energiya sarflanishi bilan bog'liq. Reaksiyon zanjirni boshlab beruvchi radikallarning hosil bo'lish usuliga binoan polimerlanish termik, fotokimyoviy, elektrokimyoviy, radiatsion va moddiy initsiatorlar yordamida initsirlash reaksiyalariga bo'linadi.

Radikal polimerlanishni initsirlash usullari

Termik polimerlashda erkin radikallar issiqlik ta'sirida hosil bo'ladi. Amalda haqiqiy termik polimerlash juda kam kuzatiladi, chunki kislorod va ba'zi boshqa moddalar initsiatorlar, ingibitorlar vazifasini o'tashi mumkin; bu, ayniqsa, yuqori haroratlarda kuzatiladi va reaksiyaning «haqiqiy termik» tabiatini buzib ko'rsatadi. Haqiqiy termik polimerlash faqat stabil (barqaror) radikallar hosil qiluvchi stirol va metilmetakrilatda kuzatilishi ishonchli ravishda isbotlab berilgan. Termik polimerlashning umumiy tezligi monomer konsentratsiyasi kvadratiga mutanosib. Shu sababli termik polimerlanishni ba'zan monomerning ikki molekulasiga to'qnashishida bog'lar uzilishi natijasida avvaliga biradikal hosil bo'lishidan iborat bimolekulyar reaksiya deb ham qaraladi:



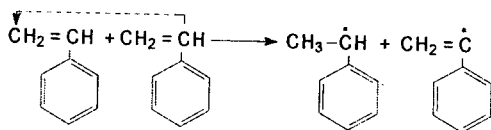
Hosil bo'lgan biradikal monomer molekulasi bilan to'qnashib initsirlovchi radikal hosil qiladi:



Initsirlovchi radikal

Bunday mexanizmning energetik jihatdan imkoni bo'lsa ham (π - bog'ni uzish uchun kerakli energiya ma'lum darajada yangi σ - bog' hosil bo'lishi hisobiga kompensatsiyalanadi) uning ehtimolligi kam, chunki bunday radikallar hosil bo'lgan taqdirda ham darhol shakllanishi kerak yoki boshqa ichkimolekulyar reaksiyalarga kirishishi

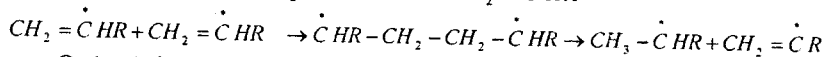
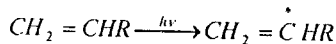
mumkin. Statistik hisoblashlarning ko'rsatishicha bunda, uzun zanjirlarning hosil bo'lish ehtimolligi nihoyatda kam. Ch.Uolling¹ tomonidan taklif etilgan bimolekulyar initsirlash mexanizmi ancha ishonchli:



Termik initsirlashning faollanish energiyasi juda yuqori bo'lgani uchun termik polimerlanish juda sekin sodir bo'lib, tezligi esa haroratga bevosita bog'liq bo'ladi. Shularga qaramay termik polimerlanish uzluksiz ravishda sanoatda polistirol ishlab chiqarishda keng ishlatiladi.

Fotopolimerlanish kvars idishga solingan monomerga yorug'lik filtri bilan jihozlangan simob lampa vositasida yoritib initsirlanadi; odatda azot atmosferasida to'lqin uzunligi 3000 Å bo'lgan nurdan foydalaniladi. Yoritish darajasini oson boshqarish hisobiga bu usul polimerlanishni o'rganishda keng qo'llaniladi.

Fotopolimerlanish mexanizmi to'liq aniqlanmagan. Taxminlarga ko'ra, yorug'lik kvanti yutilganda molekulalar qo'zg'olgan holatga keladi va triplet ko'rinishga o'tadi. Tripletning monomerning boshqa molekulasi bilan ta'sirlanishidan biradikal hosil bo'ladi va so'ngra u monoradikallarga disproporsilanadi:



Qo'zg'olgan molekula monomerning boshqa molekulasi bilan to'qnashganida qo'zg'olgan molekulaning spontan (o'z-o'zidan) dezaktivatsiyalanishi sodir bo'lishi mumkin. Shu sababli yorug'likning yutilgan hamma kvantlari ham polimer zanjirining rivojlanishini initsirlayvermaydi. Fotoinitsirlash haroratga bog'liq bo'lgani uchun bu jarayonning faollanish energiyasi nurga yaqin. Fotopolimerlanish tezligi qo'shimcha faol radikallar hosil qiluvchi manba' – *sensibilizatorlar* (peroksidlar, erituvchilar) ishtirokida o'rtishi mumkin. Fotopolimerlanish olib boriladigan xona haroratida

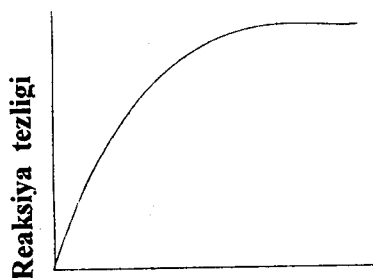
¹ Uolling Chivis Tomson (1916 y.) – Amerikalik fizik-kimyogar, AQSh Milliy FA a'zosi.

sensibilizatorlar faqat yorug'lik bilan nurlantirilganda faol radikalarga parchalanadi.

Fotopolimerlanish reaksiyasining tezligi yorug'likning intensivligiga bog'liq bo'lib (2-rasm), yorug'lik intensivligining kvadrat ildizi qiymati bilan belgilanadi:

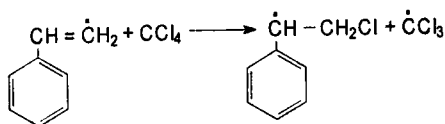
$$V = K\sqrt{I} \text{ yoki } V = K \cdot I^{0.5}$$

Fotopolimerlanish havo kislorodi ishtirokida sekinlashadi, chunki birlamchi radikallar monomer molekulalariga qaraganda havo kislorodi bilan katta tezlikda reaksiyaga kirishadi. Aksariyat monomerlar uchun fotokimyoviy initsirlash samaradorligi uglerod to'rtxlorid ishtirokida ancha ortadi. CCl_4 ishtirokida α -metilstirol, allilatsetat, izopren va xloroprenning fotopolimerlanish tezligi ancha



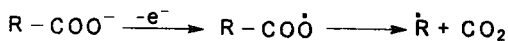
2-rasm. Fotopolimerlanish tezligining yorug'lik intensivligiga bog'liqligi.

ortadi. Metilmetakrilat va allil xloridning fotopolimerlanish tezligi CCl_4 ishtirokida oshmaydi. Geksaxloretan va xloroform ham monomerlar fotopolimerlanishini tezlashtiradi, ammo uglerod to'rtxloridga qaraganda ancha sust bo'ladi. CCl_4 ta'siri vinil birikmaning qo'zg'olgan molekulalari va uglerod to'rtxlorid molekulalari orasida boradigan reaksiyaning samarasidan deb taxmin qilinadi:

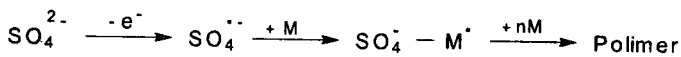


Elektrokimyoviy initsirlashda polimerlanishni boshlovchi faol markazlar (erkin radikallar, kation va anionlar, ion-radikallar) elektr toki ta'sirida vujudga keltiriladi. Elektrod jarayon turi bo'yicha anod oksidlanish yoki katod qaytarilish xillariga ajratiladi; initsirlashda elektrokimyoviy initsiatorlar (ko'pincha, bular sistemaning elektr o'tkazuvchanligini oshirish uchun qo'shiladigan ionlar) ishtirok etishi mumkin.

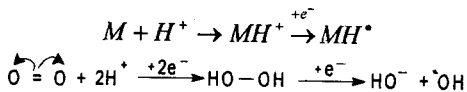
Anod oksidlanishning ishlatilishiga misol sifatida alifatik karbon kislotalar anionlari erkin radikallar manbai vazifasini o'tovchi reaksiyani keltirish mumkin:



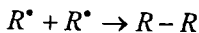
Hosil bo'lgan R·radikallar stirol, butadien, izopren, vinilatsetat, metilmetakrilat, vinilxlorid kabi monomerlarning radikal polimerlanishini initsirlashga qodir. SO_4^{2-} ioni ishtirokidagi xuddi shunday oksidlashda polimerlanishning faol markazlari radikallar emas, anion-radikallar hisoblanadi:



Katod qaytarilishda elektrokimyoviy initsiatorlar sifatida vodorod ionlari, protonlangan monomerlar, kislorod va h.k. xizmat qilishi mumkin:

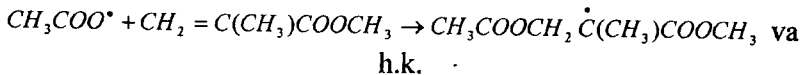
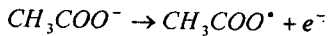


Bu kabi radikal initsirlash usullari odatda past unumli polimer olishga olib keladi, chunki juftlanmagan elektronga ega bo'lgan radikallar monomerning asosiy massasi joylashgan eritma ichiga kirib bormay elektrodda oson adsorbilanadi; buning o'rniga ular elektrod sirtida dimerlanadi (rekombilanadi):

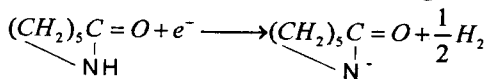


Quyida elektrokimyoviy polimerlashning ba'zi xil misollari keltiriladi.

1. Atsetatlar va sirka kislotasi ishtirokida metilmetakrilatni radikal polimerlashdagi anodli initsirlanishi:



2. Natriy benzoat va N-atsetilkaprolaktam ishtirokida katodda N-kaprolaktam suyuqlamasi anion polimerlanishining initsirlanishi:



kaprolaktam

$$[R^*] = \sqrt{\frac{k_u I}{2k_{uz}}} \quad (3.4)$$

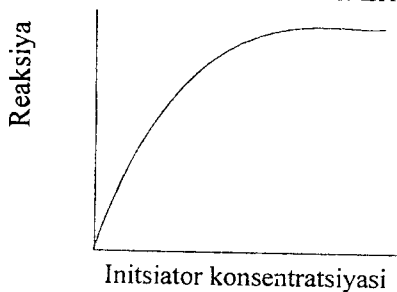
Reaksiyaning umumiy tezligi

$$V = k_p \sqrt{\frac{k_u I}{2k_{uz}}} \cdot [M] \quad \text{yoki} \quad V = k \sqrt{I} \quad (3.5)$$

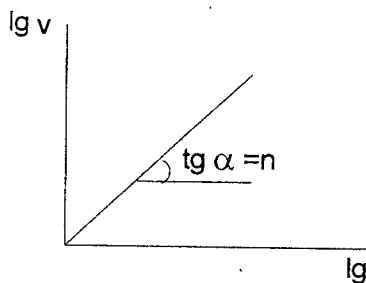
Umumiy holda $V = k \cdot I^n$ deb yozish mumkin. Kvazistatsionar holatda $n=0,5$ bo'ladi.

Yuqorida aytilganidek, reaksiya nurning intensivligiga bog'liq (3- rasm). $V = f(I)$ ni logarifmik koordinatlarda ifodalab n ning qiymati topiladi (4-rasm). Uni initsiatorlar yoki nurlatilganda parchalana oladigan boshqa birikmalardan foydalanib ham amalga oshirish mumkin.

Bunga misol tariqasida nurlatish vaqtida molekullari radikal hosil bo'lishi bilan oson parchalanadigan erituvchilar ishtirokida (masalan, CCl_4) polimerlashni amalga oshirganda reaksiya tezligining ortib ketishini olish mumkin. Erituvchining

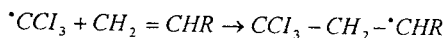
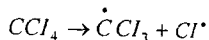


3-rasm. Polimerlanish tezligining nurning intensivligiga bog'liqligi.

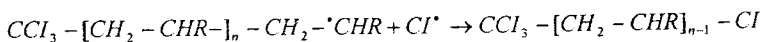


4-rasm. n ning qiymatini aniqlash grafigi.

parchalanishi natijasida hosil bo'lgan radikallar monomer molekulasiga birikib, ularni initsirlaydi.



Erituvchi konsentratsiyasi ortishi bilan radikallar hosil bo'lishi ko'payadi, bu esa nafaqat boshlovchi radikallar miqdorining ortishiga, balki o'sayotgan radikallarga birikib uning rivojlanishini ham to'xtatib qo'yadi:



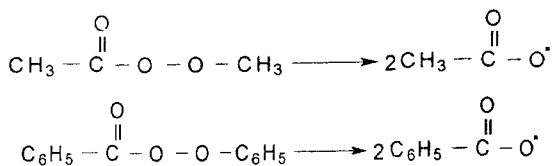
Hosil bo'ladigan radikallar miqdorining ortishi bilan o'rtacha polimerlanish darajasi pasayadi. Radikal radiatsion polimerlanish tezligi jarayonni polimer uchun erituvchi bo'lmagan muhitda yoki emulsiyada olib borilganda ham ortadi.

Radiatsion polimerlanish hosil bo'lgan makromolekulalarning destruksiya va polimer zanjiridan ko'chuvchan atomlar va guruhlarining ajrab chiqishi bilan boradi. Radiatsion usul bilan polimerlanishi qiyin bo'lgan (masalan, allil spirti va uning hosilalari) monomerlardan polimerlar olish, karbonil birikmalar, nitrillar, izotsianatlar, elementorganik va anorganik monomerlarni polimerlash mumkin; shu usul bilan olingan polimerlar tarkibida initsiator qoldiqlari bo'lmaydi va shu sababli ular tibbiyot va elektronikada ishlatiladi.

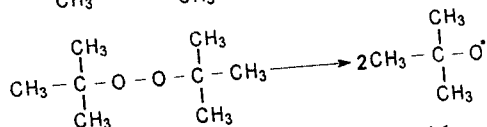
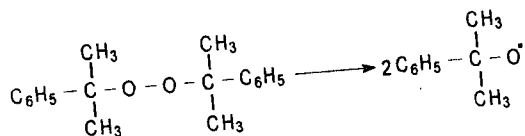
Yuqorida ko'rilgan radikal polimerlanish usullari initsirlash tezligining pastligi, kam unumligi va destruksiya kabi qo'shimcha jarayonlar ketishi munosabati bilan amaliyotda keng qo'llanilmaydi. Shu sababli polimerlashni ko'proq maxsus qo'shiladigan polimerlash sharoitida erkin radikallarga oson parchalanadigan moddalar ishtirokida amalga oshiriladi.

Moddiy initsiatorlar yordamida polimerlash sanoatda va ilmiy tadqiqot amaliyotida eng ko'p ishlatiladigan polimerlashni initsirlash uchun keng tarqalgan radikal hosil qiladigan usuldir.

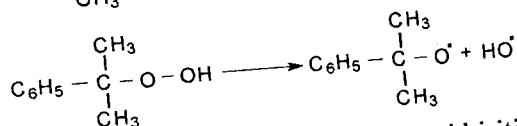
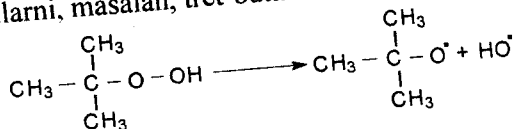
Initsiatorlar sifatida ishlatiladigan birikmalarga bog'larining dissotsilanish energiyasi 25-40 kkal/mo'l bo'lgan moddalarni kiritish mumkin. Dissotsilanish energiyasining qiymati bunda, n yuqori yoki past bo'lgan birikmalar juda sekin yoki tez parchalanadi. Bu talabga O-O, S-S, N-O bog'lar tutgan birikmalarning ba'zilarigina javob beraoladi. Bularning orasida faqat peroksidlar va diazobirikmalar radikallar manbai sifatida ko'proq ishlatiladi. Keng ishlatiladigan peroksidlarga atsilperoksidlar sinfiga kiruvchi atsetil peroksid va benzoil peroksidni



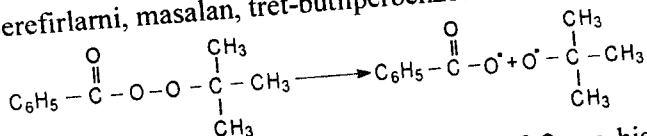
alkilperoksidlardan kumol va tret-butil peroksidlarni



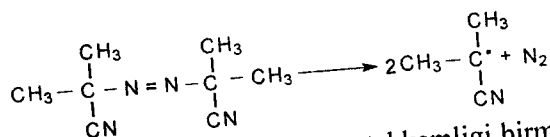
gidroperoksidlarni, masalan, tret-butil va kumol gidroperoksidlarini



va perefirnlarni, masalan, tret-butilperbenzoatni kiritish mumkin:



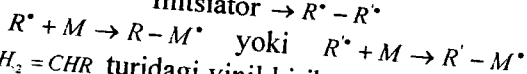
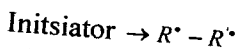
Peroksidlardan tashqari, azobirikmalardan 2,2-azo-bis-izobutironitril [yoki izo-moy kislotasi dinitrili (DAK)] amaliyotda o'z o'rnini topgan:



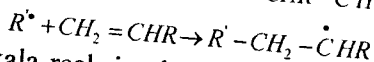
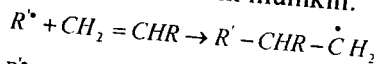
Azobirikmalardan C-N bog'ning mustahkamligi birmuncha yuqori 70 kkal/mol, ammo uning oson parchalanishi shu jarayonda hosil bo'ladigan azot molekularining yuqori barqarorligi bilan bog'liq.

Polimerlash reaksiyasining umumiy tezligi initsirlash tezligi bilan belgilanadi, shuning uchun boshlang'ich radikallarning, qo'shimcha jarayonlar sodir bo'lish imkoniyatining kamayishi bilan bir vaqtda, hosil bo'lish tezligining ortishi katta amaliy ahamiyatga ega. Qo'shimcha jarayonlar minimal sodir bo'lganida polimerlanish reaksiyasidagi initsirlashning yuqori tezligiga maxsus *initsiatorlar* qo'llash bilan erishiladi. Initsiatorlar sifatida erkin radikallar hosil qilish bilan oson parchalanadigan moddalar ishlatiladi. Initsiatorning parchalanishi haroratni ko'tarish yoki initsiator bilan reaksiyaga

kirishadigan maxsus moddalar – *promotorlar* qo‘shish bilan tezlatiladi. Initsiatorning parchalanishidan hosil bo‘ladigan birlamchi (boshlang‘ich) radikallar monomer molekulari bilan reaksiyaga kirishadi:



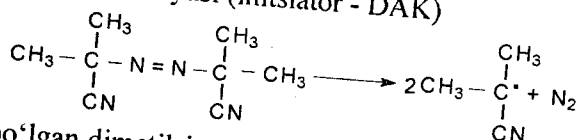
Agar $CH_2 = CHR$ turidagi vinil birikma polimerlanayotgan bo‘lsa, ikki xil boshlagich radikal hosil bo‘lishi mumkin:



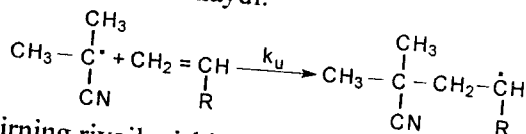
Keltirilgan ikkala reaksiya bo‘yicha boshlang‘ich radikallarning hosil bo‘lish ehtimolligi bir xil emas, bu radikallarning faolligi ham turlicha. Ikkinchi reaksiyaning borishi uchun, birinchisiga qaraganda, birmuncha kam faollanish energiyasi talab etiladi, shu bilan bir qatorda ikkinchi tur radikallar ancha barqaror. Monomerning initsiator radikaliga CH_2 guruh tomonidan ulanishga doimo CHR guruhi uchun paydo bo‘ladigan va o‘rindosh R radikal hajmining ortishi bilan ortadigan sterik to‘siqning yo‘qligi imkon yaratadi. SHuning uchun ko‘p hollarda boshlang‘ich erkin radikalning tuzilishi ikkinchi sxemaga mos keladi.

Shunga ko‘ra, radikal polimerlanish reaksiyasini quyidagi sxema bo‘yicha ifodalash mumkin:

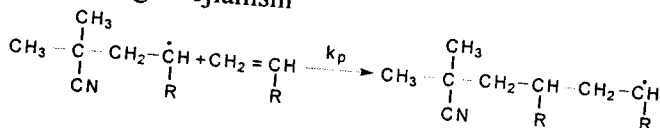
I. Initsirlash reaksiyasi (initsiator - DAK)

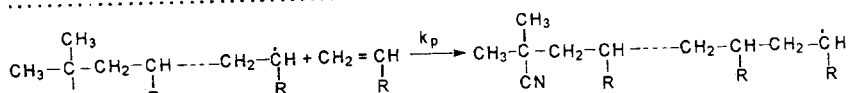
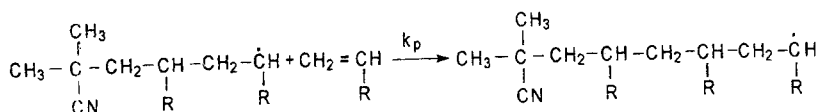


Hosil bo‘lgan dimetilsianmetil radikali monomer molekulari bilan birikib reaksiyon zanjirni boshlaydi:



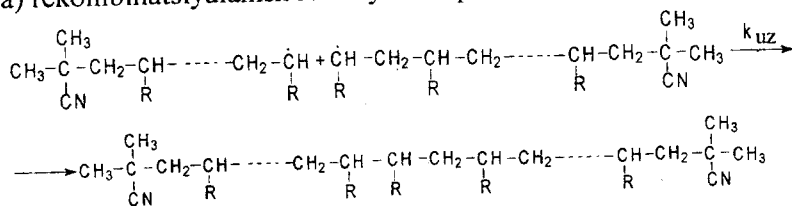
II. Zanjirning rivojlanishi



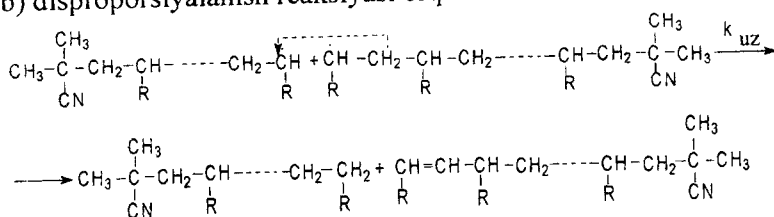


III. Zanjir uzilishi:

a) rekombinatsiyalanish reaksiyasi orqali



b) disproporsiyalanish reaksiyasi orqali

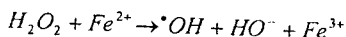


Zanjir uzilish reaksiyalaridan ko'rinib turibdiki, radikal polimerlanishda hosil bo'ladigan mahsulot polidispers bo'ladi.

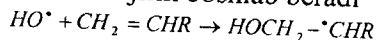
Polimerlashda ko'pincha oksidlanish-qaytarilish initsiatorlaridan ham foydalaniladi. Yuqorida aytib o'tilganidek bunday hollarda initsiator bilan birgalikda qaytaruvchi - *promotor* ishlatiladi. Oksidlanish-qaytarilish reaksiyasi natijasida polimerlanishni initsirlovchi erkin radikallar hosil bo'ladi. Bunday initsirlashning o'ziga xosligi shundaki, uning faollanish energiyasi juda past bo'lib 12-20 kkal/molni tashkil qiladi (initsiatorning termik parchalanishida esa bu 30 kkal/molga yaqin). Bu esa polimerlanish jarayonini reaksiya kinetikasining va olinadigan polimer xossalari o'zgarishiga olib keluvchi ancha past haroratlarda olib borishga imkon beradi.

Qaytaruvchilar sifatida ikki valentli temir va boshqa metallar tuzlari, sulfitlar, tiosulfatlar, pirogallol, oksikislotalar, oksialdegidlar ishlatiladi.

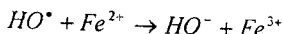
Vodorod peroksidi va ikki valentli temir tuzlari orasidagi oksidlanish-qaytarilish reaksiyasi vaqtida gidroksil erkin radikallari hosil bo'ladi:



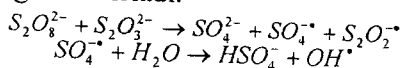
Hosil bo'lgan $\cdot OH$ radikali monomer molekulasi bilan reaksiyaga kirishib reaksiyon zanjirini boshlab beradi



yoki ikki valentli temir bilan $HO^\bullet$ radikali reaksiyaga kirishib HO^- ioniga aylanadi:

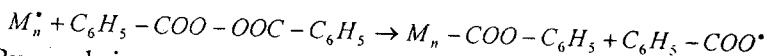


Ionning Fe^{2+} bilan ta'sirida erkin radikalning ionga o'tishini kamaytirish uchun reaksiyon aralashmaga juda kichik miqdorda, monomerga nisbatan 0,001%, Fe^{2+} tuzi qo'shiladi. Persulfatlarning tiosulfatlar bilan o'zaro oksidlanish-qaytarilish reaksiyasi gidroksil radikali hosil bo'lishiga olib keladi:



Initiatorlarning kamchiligi shundaki, ulardan hosil bo'lgan radikallarning hammasi ham initsirlash reaksiyasida ishtirok etolmay o'sayotgan zanjirga birikib, uni uzib qo'yishi mumkin. Shuning uchun ham initiatorlarning samaradorligi kichik bo'ladi. Initsirlash samaradorligi mutloq kattalik emas, u monomerning tabiati, muhit, initsiator konsentratsiyasi, reaksiya haroratiga bog'liq. Initsirlash samaradorligi ko'p hollarda 0,3-0,7 orasida bo'ladi. Initiatorning bunda, y samarasiz sarflanishi quyidagi ikki reaksiya bilan tushuntiriladi.

1. Initiator rivojlanayotgan radikallar ta'sirida induksiyalanib parchalanadi:

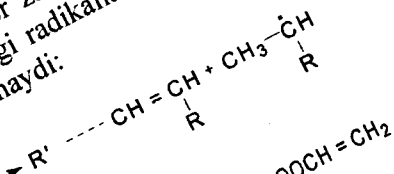


Bu reaksiya *zanjirning initsiatorga uzatilishi* deyiladi va quyiroqda ko'rib chiqiladi. Initiatorning bunda, y parchalanishi natijasida radikallar konsentratsiyasi o'zgarmaydi, chunki yangidan hosil bo'lgan radikal ($C_6H_5COO^\bullet$) yangi polimer zanjirini initsirlaydi, lekin bunda, y reaksiya natijasida initsiator ortiqcha sarflanadi. Initiator molekulasi parchalanadi, ammo monomerning polimerga aylanish miqdorida o'zgarish sodir bo'lmaydi.

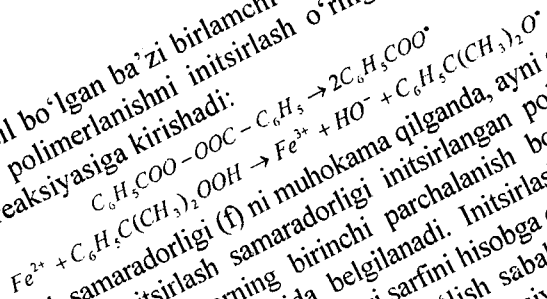
2. Initsirlash jarayonining birinchi bosqichida hosil bo'lgan radikallarning qo'shimcha reaksiyasi. Parchalanishning birinchi

stat	2,4
	7,0
	20,0
	-
	370
	7300
	390000
	480000

ar uchun $C_s \geq 1$ bo'ladi.
 tartibga soluvchilar
 por faol zanjir uzatgichlar
 yar massasini cheklashda
 ning uchun C_s ning 1 dan
 a dastlabki $[S]/[M]$ nisbatning
 bu esa, o'z navbatida nihoyatda
 i shi so'nggi zvenosi qo'shbog'li
 gan polimer zarracha va to'yinmagan
 keladi; yangi radikallar dastlabkilaridan
 qlari R' tutmaydi:

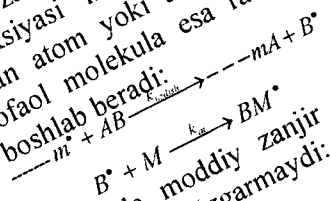


bosqichida hosil bo'lgan ba'zi birlamchi radikallar, masalan, quyidagi reaksiyalarda polimerlanishni initsirlash o'rniga betaraf molekular hosil qilish reaksiyasiga kirishadi:



Initsirlash samaradorligi (f) ni muhokama qilganda, ayni shu reaksiya nazarda tutiladi. Initsirlash samaradorligi initsirlangan polimerlanishda ishtirok etadigan ulushi sifatida belgilanadi. Initsirlash bosqichida hosil bo'lgan radikallar parchalanish natijasidagi sarfini hisobga olmaydi. Initsirlash samaradorligi indutsirlangan parchalanish natijasidagi sarfini hisobga olmaydi.

yuqorida aytib o'tilganidek, zanjir uzatilish reaksiyalaridir. Zanjir uzatilish reaksiyasi natijasida rivojlanayotgan nofaol molekuladan ko'chuvchan atom yoki atomlar guruhini tortib olib kinetik zanjir o'sishini boshlab beradi:



Zanjir uzatilishi oqibatida moddiy zanjir o'sishdan to'xtay olisha, $k_{in} < k_p$ kamayadi. Zanjir uzatilishi reaksiya sistemadagi barcha komponentlar monomer, initsiator, erituvchi, polimer va h.k. ga bo'lishi darajasi rivojlanish reaksiyasini hisobga olinsa o'rtacha polimer keluvchi, bimolekulyar uzilishni hisobga olganda reaksiyalar tezliklari yig'indisi nisbatiga teng. Umumiy teskalar foydalanish qulay bo'ladi:

$$\frac{1}{P} = \frac{k_{in}[M]^\bullet + k_{in}[I][M]^\bullet + k_{in}[S][M]^\bullet + k_{in}[M]}{k_p[M][M]^\bullet + \frac{k_s[S]}{k_p[M]} + \frac{k_i[I]}{k_p[M]} + \frac{k_m}{k_p[M]}}$$

$$= \frac{k_{in}[M]^\bullet}{k_p[M]} + \frac{k_{in}[I]}{k_p[M]} + \frac{k_s[S]}{k_p[M]} + \frac{k_m}{k_p[M]}$$

bu yerda, $m^\bullet$ - radikallar konsentratsiyasi; $[M]$ - va $[S]$ - monomer va erituvchi konsentratsiyasi.

Radikallar konsentratsiyasini quyidagi ifoda hosil bo'ladi:

$$[m^*] = \frac{V}{k_p[M]}$$

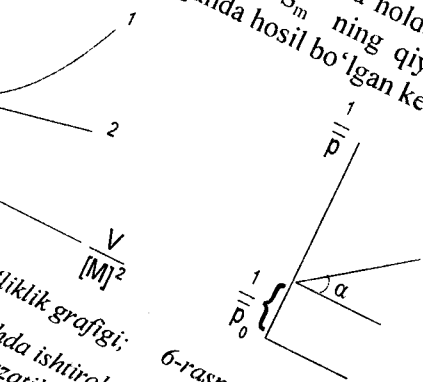
ifodaga almashtirsak

bu yerda, C_m, C_s, C_M - initsiator, erituvchi va monomerga zanjir uzatilish nisbiy konstantalari. (3.7) tenglama radikal polimerlar kasining asosiy tenglamasi bo'lib, polimerlanish darajasir tezligiga bog'liqligini ifodalaydi. Bu tenglama va un katsiyalangan shakllari zanjir uzatish konstantalari nisbatning qiymatlarini aniqlashda ishlatiladi.

Zanjir uzatilish kuzatilmagan hollarda (3.7) tenglan soddalashadi:

$$\frac{1}{P} = \frac{k_{uc} \cdot V}{k_p^2[M]^2} + C_m \frac{[I]}{[M]} + C_M$$

yoki Zanjir uzatilish reaksiyalarida ishtirok etmaydigan dalanganda tajriba natijalari $\frac{1}{P} = \frac{k_{uc} \cdot V}{k_p^2[M]^2} + C_m \frac{k_{uc} \cdot V^2}{k_p^2 \cdot 2f \cdot k_{por}[M]^3} + C_M$ q hosil qiladi; zanjir uzatilishda ishtirok etmaydigan egriqa aylanadi (5-rasm). Ikkala holda ham m h reaksiyasi konstantasi S_m ning qiymati to o'qi bilan kesishganda hosil bo'lgan kesmada



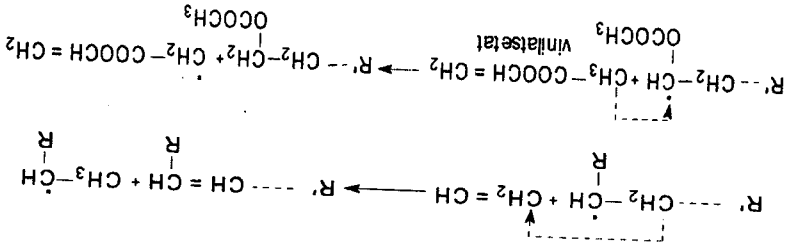
6-rasm. Erituvchiga zanjir uzatilish konstantasini aniqlash.

ikkilamchi va, ayniqsa, uchlamchi uglerod atomli erituvchilar juda faol.

Ba'zi birikmalarga zanjir uzatilish nisbiy konstantalari
 $C_s \approx 10^{-4}$ qiymatlari, harorat 60 – 70°C

Zanjir uzatuvchi	Stirol	Akrilnitril	Monomer	Metilmetakrilat	Vinil
Benzol					
Sikloheksan	0.023		2.46		
n-butil spirti	0.063		2.06		
Dimetilsulfoksid	0.8		15.42		
Trietilamin		0.5	0.8		
Uglerod to'rtbromidi		7.1	3800		
Uglerod to'rtbromidi		98	22000		
n-butilmerkaptan		1.2	21000		
			1900		

Ba'zi birikmalar, m Polimerlarning (regulyatorlar) intez jar



Ba'zi birikmalar, masalan, CCL_4 , CBF_3 , RSH lar uchun $\text{C}_2 \geq 1$ bo'ladi. Polimerlarning molekuliyar massasini tartibga soluvchilar (regulyatorlar) deb ataluvchi bunday yuqori faol zanjir uzatgichlar sintez jarayonida polimerlar molekuliyar massasini cheklashda ishlatiladi. Ishlab chiqarish sharoitlarida polimerlash 100% ga yaqin chuqur unumgacha olib boriladi. Shuning uchun C_2 ning 1 dan farqlanishi polimerlanish jarayonida dastlabki $[\text{S}]/[\text{M}]$ nisbatning o'zgarishiga olib kelishi mumkin, bu esa, o'z navbatida nihoyatda polidispers polimer hosil bo'lishini ta'minlaydi.

Monomer ga zanjir uzatilishi so'nggi zvenosi qo'shboqli makromolekular, yoki to'yingan polimer zarracha va to'yinmagan radikal hosil bo'lishiga olib keladi, yangi radikalalar dastlabkilaridan fargli o'laroq initsiator qoldirlari R tutmaydi:

Zanjir uzatuvchi		Stirol	Akrilnitril	Metilmetakrilat	Vinilat-setat
Benzol	0,023	2,46	0,83	2,4	
Siklogeksan	0,063	2,06	6,0	7,0	
n-butil spirti	0,8	15,42	0,25	20,0	
Dimetilsulfoksid	0,5	0,8	-	-	
Trietilamin	7,1	3800	1900	370	
Uglerod to'rtxloridi	98		1,2	2,4	7300
Uglerod to'rtbromidi	22000		1900	2700	390000
n-butilmerkaptan	21000		-	-	480000

$\text{C}_2 \approx 10^{-4}$ qiymatlari, harorat 60 – 70°C

Ba'zi birikmalarga zanjir uzatilish nisbiy konstantalari

I-jadval

ikkilamchi va, ayniqsa, uchlamchi uglerod atomli erituvchilar juda faol.

Initiatorga zanjir uzatilish konstantasi S_m qiymatini topish uchun (3.9) tenglamani quyidagi ko'rinishga keltiriladi:

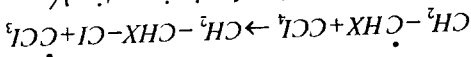
$$(3.10) \quad \frac{1}{k_{uz} \cdot V} = \frac{1}{k_m} \cdot \frac{1}{V} = \frac{k_2^p [M]^2}{k_{uz} \cdot V} + C_m \cdot \frac{k_2^p \cdot 2fk_{pd} [M]^3}{k_{uz} \cdot V}$$

Bu tenglamadan ko'rinish turibdiki, tajriba natijalari asosidagi $\frac{1}{V} - C_m$ koordinatlarida chizilgan grafikdan burchak tangensi orqali, initsirlash tezligi konstantasi va k_m/k_2^p qiymatlarini bilgan holda, S_m ni hisoblab topish mumkin. Agar monomerda zanjir uzatilish konstantasi juda kichik bo'lsa, (bu ko'p hollarda kuzatiladi) quyidagi (3.8) tenglamaning soddalashtirilgan shaklidan foydalanish mumkin:

$$(3.11) \quad \frac{1}{V} - C_m = \frac{k_2^p [M]^2}{k_0 \cdot V} = C_m \cdot \frac{[M]}{[I]}$$

Grafikdagi to'g'ri chiziqning burchak koeffitsienti S_m ning qiymatini beradi.

Zanjir uzatilishi erituvchi molekulasi orqali ham bo'lishi mumkin:



Mayo polimerlanish darajasi teskari qiymati $\frac{1}{p}$ ning

erituvchi va monomer konsentratsiyalari nisbati $[S]/[M]$ ga bog'liqlik grafigidan foydalanib stiroling termik polimerlanishi misolida erituvchi molekulasi zanjir uzatilish miqdoriy xarakteristikasini aniqlash mumkinligini ko'rsatdi. Bunda hosil bo'lgan to'g'ri chiziq (6-rasm) quyidagi Mayo tenglamasiga mos keladi:

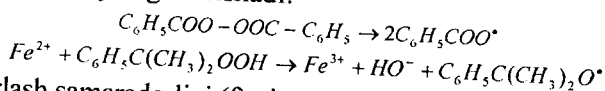
$$(3.12) \quad \frac{1}{p} = \frac{1}{p_0} + C_s \cdot \frac{[M]}{[S]}$$

bu yerda, $\bar{p}_0$ - erituvchi ishtirokisiz polimerlagandagi polimerlanish darajasi.

C_s ni aniqlashda $V/[M]^2$ nisbat barcha tajribalarda o'zgarmay turishi kerak, zarurat tug'ilganida esa uni initsiator konsentratsiyasini o'zgartirish yo'li bilan to'g'riqlab turish mumkin.

Erituvchiga zanjir uzatilish konstantalari qiymati 1-jadvalda keltirilgan. Turli xil monomerlarning polimerlanishida eng inerti erituvchi benzol ($C_s \approx 10^{-3}$), so'ngra uglevodородlar, spiritalar va kislotalar ($C_s \approx 10^{-1}$) hisoblanadi. Zanjir uzatilish reaksiyasida

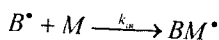
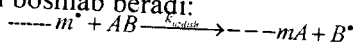
bosqichida hosil bo'lgan ba'zi birlamchi radikallar, masalan, quyidagi reaksiyalarda polimerlanishni initsirlash o'rniga betaraf molekularlar hosil qilish reaksiyasiga kirishadi:



Initsirlash samaradorligi (f) ni muhokama qilganda, ayni shu reaksiya nazarda tutiladi. Initsirlash samaradorligi initsirlangan polimerlanishda ishtirok etadigan initsiatorning birinchi parchalanish bosqichida hosil bo'lgan radikallar ulushi sifatida belgilanadi. Initsirlash samaradorligi initsirlangan parchalanish natijasidagi sarfini hisobga olmaydi.

Initsirlash samaradorligining past bo'lish sabablaridan yana biri, yuqorida aytib o'tilganidek, zanjir uzatilish reaksiyalaridir.

Zanjir uzatilish reaksiyasi natijasida rivojlanayotgan nofaol molekuladan ko'chuvchan atom yoki atomlar guruhini tortib olib dezaktivatsiyalanadi, nofaol molekula esa radikalga aylanib yangi kinetik zanjir o'sishini boshlab beradi:



Zanjir uzatilishi oqibatida moddiy zanjir o'sishdan to'xtaydi, polimerlanish tezligi esa deyarli o'zgarmaydi: $k_{in} > k_p$ da tezlik oshsa, $k_{in} < k_p$ kamayadi.

Zanjir uzatilishi reaksiya sistemadagi barcha komponentlar – monomer, initsiator, erituvchi, polimer va h.k. ga bo'lishi mumkin. Zanjir uzatilish reaksiyasini hisobga olinsa o'rtacha polimerlanish darajasi rivojlanish reaksiyasining material zanjir to'xtashiga olib keluvchi, bimolekulyar uzilishni hisobga olganda ham, barcha reaksiyalar tezliklari yig'indisi nisbatiga teng. Umumiy xulosalar qilish uchun polimerlanish darajasining teskari qiymatidan foydalanish qulay bo'ladi:

$$\begin{aligned} \frac{1}{P} &= \frac{k_{mz}[m^\bullet]^2 + k_{in}[I][m^\bullet] + k_s[S][m^\bullet] + k_m[M][m^\bullet]}{k_p[M][m^\bullet]} = \\ &= \frac{k_0[m^\bullet]}{k_p[M]} + \frac{k_{in}[I]}{k_p[M]} + \frac{k_s[S]}{k_p[M]} + \frac{k_m}{k_p} \end{aligned} \quad (3.6)$$

bu yerda, $m^\bullet$ - radikallar konsentratsiyasi; $[I]$ – initsiator konsentratsiyasi; $[M]$ – va $[S]$ – monomer va erituvchi konsentratsiyalari.

Radikallar konsentratsiyasini $[m^*] = \frac{V}{k_p[M]}$ ifodaga almashtirsak quyidagi ifoda hosil bo'ladi:

$$\frac{1}{P} = \frac{k_{uz} \cdot V}{k_p^2 [M]^2} + C_{in} \frac{[I]}{[M]} + C_s \frac{[S]}{[M]} + C_M \quad (3.7)$$

bu yerda, C_{in}, C_s, C_M - initsiator, erituvchi va monomerga zanjir uzatilish nisbiy konstantalari. (3.7) tenglama radikal polimerlanish kinetikasining asosiy tenglamasi bo'lib, polimerlanish darajasining jarayon tezligiga bog'liqligini ifodalaydi. Bu tenglama va uning modifikatsiyalangan shakllari zanjir uzatish konstantalari va $k_p/k_{uz}^{0.5}$ nisbatning qiymatlarini aniqlashda ishlatiladi.

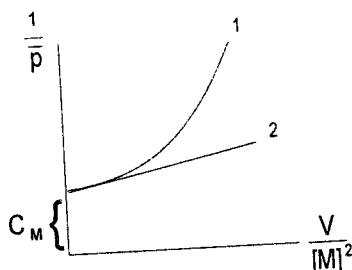
Zanjir uzatilish kuzatilmagan hollarda (3.7) tenglama birmuncha soddalashadi:

$$\frac{1}{P} = \frac{k_{uz} \cdot V}{k_p^2 [M]^2} + C_{in} \frac{[I]}{[M]} + C_M \quad (3.8)$$

yoki

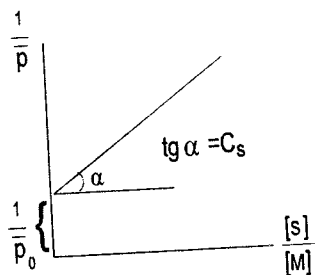
$$\frac{1}{P} = \frac{k_{uz} \cdot V}{k_p^2 [M]^2} + C_{in} \frac{k_{uz} \cdot V^2}{k_p^2 \cdot 2f \cdot k_{par} [M]^3} + C_M \quad (3.9)$$

Zanjir uzatilish reaksiyalarida ishtirok etmaydigan initsiatorlardan foydalanganda tajriba natijalari $1/P - V/[M]^2$ koordinatlarida to'g'ri chiziq hosil qiladi; zanjir uzatilishda initsiator ishtirok etsa, to'g'ri chiziq egriga aylanadi (5-rasm). Ikkala holda ham monomerga zanjir uzatilish reaksiyasi konstantasi S_m ning qiymati to'g'ri chiziqning ordinata o'qi bilan kesishganda hosil bo'lgan kesmadan aniqlanadi.



5-rasm. $\frac{1}{P} - \frac{V}{[M]^2}$ bog'liklik grafiqi;

1 - initsiator zanjir uzatilishda ishtirok etadi; 2 - initsiator zanjir uzatilishda ishtirok etmaydi.



6-rasm. Erituvchiga zanjir uzatilish konstantasini aniqlash.

Ko'rinib turibdiki, bu holatda nisbatan past faol qo'shbo'g'ga ega bo'lgan, ammo uning ochilishidan nihoyatda reaksiya qobiliyatli va monomerning metil guruhidan vodorodni osonlikcha tortib oluvchi radikallar hosil qiluvchi vinilatsetat alohida e'tiborga ega. Bu reaksiya polimerlanish reaksiyasi bilan raqobatlashib tarmoqlangan makromolekulalar hosil bo'lishiga olib keladi.

Monomerga zanjir uzatilishi hamda uning polimerlanish darajasiga ta'siri yuqorida keltirilgan usullarga mos ravishda aniqlanadi.

Shunday qilib zanjir uzatilish konstantalari quyidagicha ifodalanadi va xuddi erituvchiga zanjir uzatilish holatidagidek aniqlanadi.

$$\text{Monomerga zanjir uzatish} \quad C_M = \frac{k_{uzat}}{k_p} \cdot [M] \quad (3.13)$$

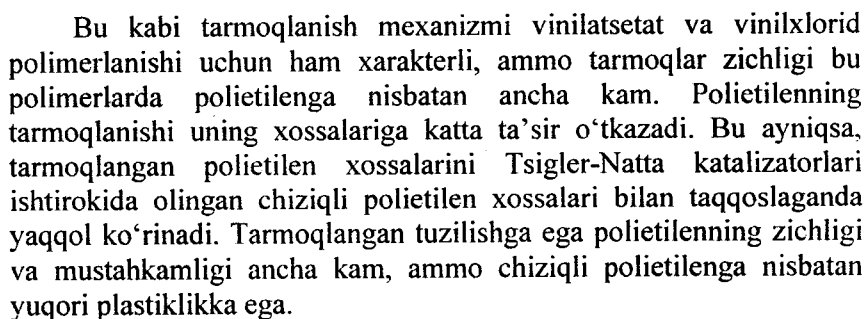
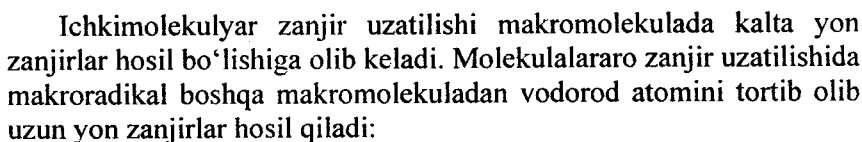
$$\text{Erituvchiga zanjir uzatish} \quad C_s = \frac{k_{uzat}}{k_p} \cdot [S] \quad (3.14)$$

$$\text{Initsiatorga zanjir uzatish} \quad C_{ini} = \frac{k_{uzat}}{k_p} \cdot [I] \quad (3.15)$$

Ko'pchilik hollarda C_M ning qiymati katta emas va ko'pchilik monomerlar uchun $10^{-5} - 10^{-4}$ oralig'ida bo'ladi, ammo vinilxloridda, hatto 30°C da ham $6,25 \cdot 10^{-4}$ ga etadi.

Polimerga zanjir uzatilishi. Monomerning polimerga katta unumda aylanib polimer konsentratsiyasi juda yuqori bo'lgan hollarda polimerga zanjir uzatilishi sezilarli darajada bo'ladi. Bu ayniqsa, reaksiya qobiliyatli to'yinmagan o'rindosh bilan tutashlanganda kamaymaydigan faol rivojlanish radikallari hosil qiluvchi monomerlar polimerlanishi uchun xarakterli. Bunday monomerlarga etilen, vinilatsetat, vinilxloridni kiritish mumkin. Zanjir uzatilishi etilenni radikal polimerlashda yaqqol namoyon bo'ladi va ichki hamda molekulalararo mexanizmda boradi. Ichkimolekulyar mexanizm bo'yicha rivojlanayotgan radikal zanjir bukiluvchanligi hisobiga o'z makromolekulasiga hujum qiladi. Bunda fazoda makroradikal faol uchining to'rtinchi-oltinchi uglerod atomlari bilan to'qnashish ehtimolligi yuqori.

Masalan:



Qator moddalar ishtirokida monomerlar polimerlanishi to'xtaydi. Bunday moddalarning ta'siri quyidagilarga asoslangan: ular initsiator va o'sayotgan radikallar bilan ta'sirlashib ularni noradikal birikmalarga yoki reaksiya qobiliyati juda sust, zanjir o'sish reaksiyasini saqlab turishga etarli bo'lmagan radikallarga aylantiradi. Samaradorligi bo'yicha bunday moddalar ingibitorlar va sekinlatuvchilarga bo'linadi. *Ingibitorlar* sistemadagi barcha radikallarni o'chiradi, natijada polimerlanish ingibitor to'liq sarflanib bo'lmaguncha boshlanmaydi. *Sekinlatuvchilar* nisbatan past samarali va faqat radikallarning ma'lum qismini neytrallaydi. Ular ishtirokida polimerlanish to'xta-

maydi, ammo juda past tezlikda boradi. Shunday qilib, ingibitor va sekinlatuvchi orasidagi tafovut sifat emas, miqdoriy xarakterga ega.

Radikal polimerlashda ingibitorlar quyidagi vazifalarni hal qilishda ishlatiladi:

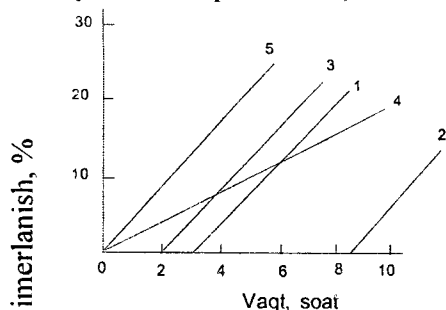
a) saqlash vaqtida monomerning o'z-o'zidan polimerlanishining oldini olish;

b) portlash bilan boradigan polimerlanish reaksiyalarining tezligini sozlash;

c) initsirlash tezligini aniqlash va

d) polimerlanishni psevdononli zanjirlar (soxta jonli zanjirlar) tarkibida amalga oshirish uchun.

Samarador ingibitorlar ishtirokida polimerlanishga induksion davr xarakterli bo'lib, bu vaqtda amalda polimerlanish sodir bo'lmaydi. Past samarador ingibitorlar ishtirokida polimerlanish tezligi taxminan doimiy bo'lib, ingibitorsiz polimerlanishga qaraganda kam tezlik kuzatiladi. 7-rasmda kislorodsiz muhitda stirol polimerlanishiga turli xil xinonlarning ta'siri keltirilgan. 7-rasmdan ko'rinib turibdiki benzoxinon, naftoxinon kuchli ingibitorlar hisoblanib, polimerlanish reaksiyasini to'liq to'xtatadi, shu bilan bir qatorda



7-rasm. Stirol polimerlanishiga xinonlarning ta'siri.

1- benzoxinon (0,01 mo'l.%);

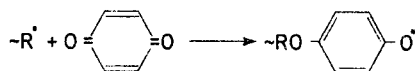
2- benzoxinon (0,09 mo'l.%);

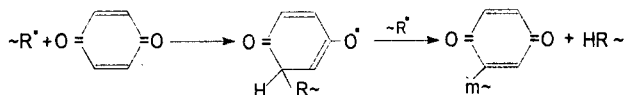
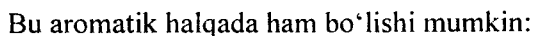
3- naftoxinon (0,01 mo'l.%);

4- antroxinon (0,2 mo'l.%);

5- ingibitorsiz.

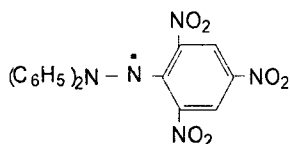
xinonning konsentratsiyasi ortishi bilan induksion davr ortadi. Antraxinon esa sekinlatuvchi hisoblanib, u reaksiya tezligini susaytiradi. Monomerlarni saqlashda, ko'pincha, faqat kislorod ishtirokida faollikni namoyon qiladigan gidroksinondan foydalaniladi, bunda, gidroksinon xinongacha oksidlanadi. Radikallar xinon bilan kislorod atomlarining xujumi vositasida ikki yo'nalishda ta'sirlashadi:



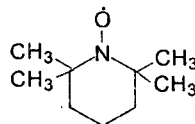

$$R_n-CH_2-\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{COOCH_3}{|}}{C}}-O-\text{C}_6\text{H}_4-O-\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{COOCH_3}{|}}{C}}-CH_2-R_m$$

Buning aksi o'laroq stirolni benzoxinon ishtirokida termik polimerlaganda bitta reaksiyon zanjirni uzish uchun o'rtacha 17 ta ingibitor molekulasini sarf bo'ladi. Ba'zi ma'lumotlarga ko'ra stirolni polimerlanishida benzoxinonning bitta molekulasini bitta yoki ikkita reaksiyon zanjirni uzadi.

Turli xil birikmalar ham ingibitor, ham sekinlatuvchi sifatida ishlaydi. Bular qatoriga polimerlanishni initsirlay olmaydigan, ammo radikallar bilan reaksiyaga kirisha oladigan barqaror radikallarni kiritish mumkin. Bunday radikallardan difenilpikrilgidrazin va 2,2',6,6'-tetrametilpiperidin-oksil-1 hisoblanadi:



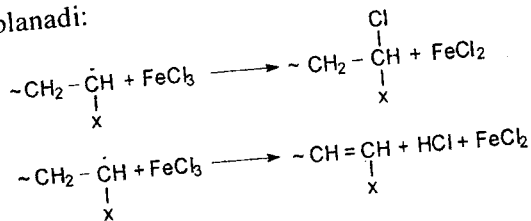
difenilpikrilgidrazin



2,2,6'6'-tetrametilpiperidin-oksil-1

Polimerlanishni ingibirlash uchun $FeCl_3, CuCl_2$ kabi o'zgaruvchan valentli metallar tuzlaridan ham foydalanish mumkin. $CuCl_2$ yoki

$FeCl_3$ ishtirokida ingibirlash reaksiyasi oksidlanish-qaytarilish jarayoni hisoblanadi:



Kinetik zanjir uzunligi

Kinetik zanjir uzunligi (ν) deb radikal polimerlanishda hosil bo'lgan bitta faol markaz hisobiga to'g'ri kelgan monomer molekulalarining o'rtacha soniga aytiladi. Bu kattalikni polimerlanish va initsirlash yoki uzilish tezliklari nisbati bilan aniqlash mumkin, chunki so'nggi ikki tezlik o'zaro teng:

$$\nu = \frac{V_p}{V_{in}} = \frac{V_p}{V_{uz}} \quad (3.16)$$

(3.1) va (3.16) lardan $\nu = 2k_{uz}[M^*]^2$ ni hisobga olgan holda quyidagi tenglamani olamiz:

$$\nu = \frac{k_p[M]}{2k_{uz}[M^*]} \quad (3.17)$$

So'ngra (3.17) va (3.1) tenglamalardan

$$\nu = \frac{k_p^2[M]^2}{2k_{uz}V_p} \quad (3.18)$$

ni hosil qilamiz.

Termik polimerlanish uchun (3.18) tenglamaga

$$V_p = k_p[M] \left(\frac{fk_r[I]}{k_{uz}} \right)^{0.5} \quad (3.19)$$

(bu yerda, k_g - gomolitik parchalanish reaksiyasining tezlik konstantasi) ni qo'ysak, u quyidagi ko'rinishga keladi:

$$\nu = \frac{k_p[M]}{2(f \cdot k_r \cdot k_{uz}[I])^{0.5}} \quad (3.20)$$

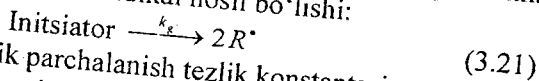
Radikal polimerlanish uchun (3.18) va (3.20) tenglamalar muhim xarakteristikalaridir. Kinetik zanjir uzunligi radikallar konsentrat-siyasiga yoki polimerlanish tezligiga nomutanosib. Radikallar

konsentratsiyasi va radikal polimerlanish tezligining ortishi kichik o'lchamli makromolekulalar hosil bo'lishiga olib keladi. Kinetik zanjir uzunligi o'zgarmas haroratda monomer tabiati bilan belgilanadi va initsirlash usuliga bog'liq bo'lmaydi.

Shunday qilib, har qanday monomer uchun bir xil $[M^*]$ yoki V_p qiymatlarida kinetik zanjir uzunligi polimerlashning termik, oksidlanish-qaytarilish yoki fotokimyoviy usul bilan initsirlanishiga hamda initsiator tabiatiga bog'liq bo'lmaydi.

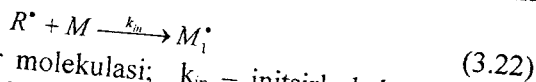
Polimerlanish kinetikasi va unga ta'sir qiluvchi omillar

Radikal polimerlanish zanjirli reaksiya bo'lib, ketma-ket uch bosqich: *initsirlash*, *zanjir rivojlanishi* va *zanjir uzilishi* dan iborat. O'z navbatida initsirlash bosqichi ikki reaksiyadan iborat. Birinchisi u yoki bu reaksiyalar, asosan initsiator molekulasi gromolitik parchalanishi natijasida ikkita R^* radikal hosil bo'lishi:

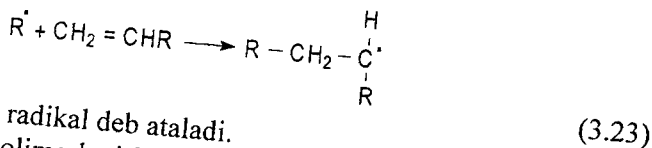


k_s - initsiatorning gromolitik parchalanish tezlik konstantasi.

Ikkinchisi initsirlash bosqichida hosil bo'lgan radikalning monomer molekulasi birikib zanjir o'sishini initsirlovchi zarracha M_1^* hosil qilishi:

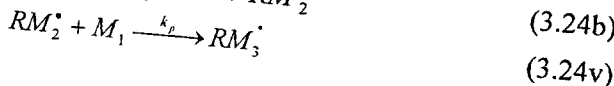
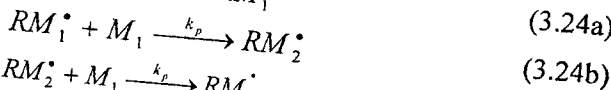
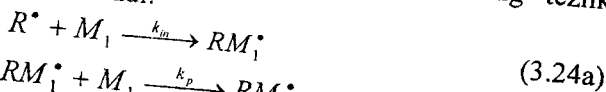


bu yerda, M - monomer molekulasi; k_m - initsirlash bosqichining tezlik konstantasi. $\text{CH}_2=\text{CHR}$ turidagi monomerni polimerlash uchun (3.22) tenglama quyidagi ko'rinishga ega bo'ladi:



R^* - initsirlovchi radikal deb ataladi.

Radikal polimerlanishning har bir bosqichi o'zining tezlik konstantasi bilan xarakterlanadi:

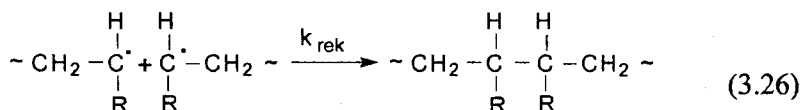


yoki umumiy ko'rinishda

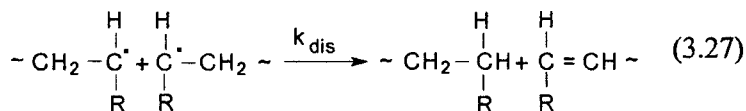


bunda, k_m - initsirlash reaksiyasining tezlik konstantasi; k_p - zanjir rivojlanish reaksiyasining tezlik konstantasi. Zanjir rivojlanish reaksiyasi natijasida tezlik bilan yuqori molekulyar massali polimer hosil bo'ladi. k_p ning qiymati ko'pchilik monomerlar uchun $10^2 - 10^4$ l/mo'l's ni tashkil qiladi, bu ko'p kimyoviy reaksiyalar tezlik konstantalaridan ancha katta.

Reaksiyaning ma'lum vaqtida zanjir o'sishi to'xtaydi va u uziladi. Radikallarning uzilishi ikki radikal orasidagi bimolekulyar reaksiya natijasida sodir bo'ladi. Radikallar o'zaro *rekombinatsiyalanish* usuli bilan ta'sirlashadi.



yoki radikal markazga nisbatan β -holatda turgan vodorodning boshqa radikal markazga ko'chib o'tishi bilan sodir bo'ladigan *disproportsilanish* usuli vositasida ta'sirlashadi. Natijada biri to'yingan, ikkinchisi to'yinmagan ikkita polimer molekulasini hosil bo'ladi



Zanjir uzilishida rekombinatsiya va disproportsilanish reaksiyalarining birgalikda sodir bo'lish hollari ham uchraydi. Umumiy holda ikkala uzilish reaksiyasini quyidagicha ifodalash mumkin:



Polimerlanishning umumiy tezligi (3.24a) va (3.24b) reaksiyalar tezligi bilan belgilanadi, chunki monomer faol markazning hosil bo'lish va zanjirning o'sish bosqichlaridagina sarflanadi. Shuning uchun monomerning sarf bo'lish tezligi (ya'ni polimerlanish tezligi)ni quyidagi tenglama bilan ifodalash mumkin:

$$-\frac{d[M]}{dt} = V_m + V_r \quad (3.30)$$

V_{in} – initsirlash reaksiyasi tezligi; V_r – rivojlanish reaksiyasi tezligi.

Shuni e'tirof etish lozimki, birinchi bosqichda ishtirok etayotgan monomerning soni zanjirning o'sish bosqichida ishtirok etayotgan monomerning sonidan nihoyatda kam, shunga ko'ra (3.30) tenglamani quyidagicha yozish mumkin:

$$-\frac{d[M]}{dt} = V_r \quad (3.31)$$

Zanjir o'sish tezligi radikallar $[M^*]$ va monomer $[M]$ konsentratsiyalariga bog'liq. Demak, polimerlanish tezligi quyidagi ifoda bilan belgilanadi:

$$-\frac{d[M]}{dt} = V_r = k_r [M^*][M] \quad (3.32)$$

Polimerlanish tezligining (3.32) tenglamasi radikallar konsentratsiyasi orqali ifodalangani uchun shu ko'rinishda undan foydalanib bo'lmaydi. Tenglamadagi radikallar konsentratsiyasi $[M^*]$ ni o'lchash oson bo'lgan boshqa kattaliklar bilan almashtirish uchun «*statsionar holat*» tushunchasi kiritilgan. Bunga ko'ra radikallarning hosil bo'lish tezligi ma'lum vaqtda ularning uzilish reaksiyasi orqali sarflanish tezligiga teng bo'ladi, ya'ni initsirlash tezligi bilan zanjirning uzilish tezligi o'zaro teng bo'lib qoladi:

$$V_{in} = 2k_{uz} [M^*]^2 \quad (3.33)$$

$$[M^*] = \left(\frac{V_{in}}{2k_{uz}} \right)^{1/2} \quad (3.34)$$

(3.34) tenglamadagi $[M^*]$ ning qiymatini (3.32) tenglamaga qo'ysak quyidagi ifoda hosil bo'ladi:

$$-\frac{dM}{dt} = V_r = k_r \cdot \left(\frac{V_{in}}{2k_{uz}} \right)^{1/2} \cdot [M] \quad (3.35)$$

Shunday qilib polimerlanish tezligi initsiator konsentratsiyasining kvadrat ildiziga mutanosib bo'lgani uchun

$$V_{in} = k_{in} [I] \quad (3.36)$$

(3.35) va (3.36) tenglamalardan foydalanib polimerlanish reaksiyasining umumiy tenglamasini quyidagicha ifodalash mumkin:

$$V = k_{in}^{0.5} \cdot \frac{k_r}{k_{uz}^{0.5}} [I]^{0.5} [M] \quad (3.37)$$

(3.37) tenglama polimerlanish tezligining initsiator va monomer konsentratsiyalari bilan bog'lanishini ifodalaydi. Faol markaz hosil

bo'lish tezligi monomer konsentratsiyasiga bog'liq bo'lmasa, polimerlanish tezligi V (3.37) tenglamaga muvofiq monomer konsentratsiyasining birinchi darajasiga, initsiator konsentratsiyasining kvadrat ildiziga mutanosib, ammo ko'pchilik hollarda polimerlanish tezligining monomer va initsiator konsentratsiyalariga bog'liqligi quyidagi empirik tenglama bilan ifodalanadi:

$$V = K[I]^n[M]^m \quad (3.38)$$

bu yerda. $K = k_r \cdot \left[\frac{k_{in}}{k_{uz}}\right]^{0.5}$; n va m ning qiymatlari sharoitga qarab 0,5 dan va 1 dan chetlanishi mumkin.

Demak, radikal polimerlanish tezligi monomer va initsiator konsentratsiyalariga bevosita bog'liq ekan.

Haroratning kimyoviy reaksiya tezligiga ta'siri Arrenius tenglamasi bilan ifodalanadi:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \quad (3.39)$$

bu yerda, k – reaksiyaning tezlik konstantasi; A – predeksponentsial ko'paytiruvchi, u sterik omil deb ham yuritiladi; E – reaksiyaning faollanish energiyasi.

Polimerlanishning faollanish energiyasini elementar reaksiyalar faollanish energiyalari bilan bog'lovchi nisbatni aniqlash uchun polimerlanishning boshlang'ich tezlik tenglamasini yozamiz:

$$V = k_p [M] \left(\frac{2k_{parch}f[I]}{k_{uz}} \right)^{0.5} \quad (3.40)$$

$$\text{yoki} \quad V = V_p = k_p \left[\frac{k_{in}}{k_{uz}} \right]^{0.5} [I]^{0.5} [M] = K[I]^{0.5}[M] \quad (3.41)$$

Elementar reaksiyalarni hisobga olgan holda Arrenius tenglamasini quyidagicha yozamiz:

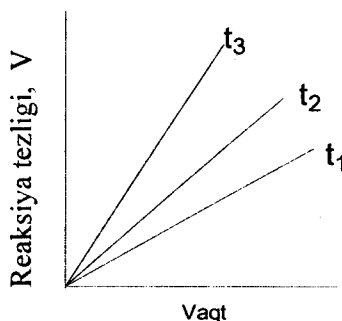
$$K = A \cdot e^{-\frac{E}{RT}} = \frac{A_r \cdot e^{-\frac{E_r}{RT}} \cdot A_{in}^{0.5} \cdot e^{-\frac{E_{in}}{2RT}}}{A_{uz}^{0.5} \cdot e^{-\frac{E_{uz}}{2RT}}} = \frac{A_r \cdot A_{in}^{0.5}}{A_{uz}^{0.5}} \cdot e^{-\frac{E_r - E_{in}/2 + E_{uz}/2}{RT}} \quad (3.42)$$

bu yerda, E_r , E_{in} va E_{uz} - zanjir rivojlanish, initsirlash va uzilish reaksiyalarining faollanish energiyalari; E – umumiy faollanish energiyasi.

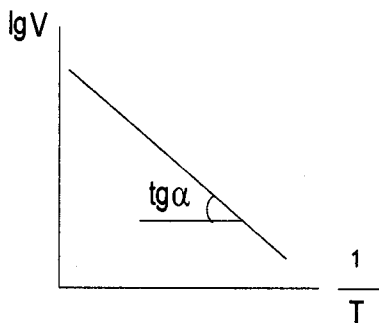
$$\text{Bundan} \quad E = E_r + \frac{E_{in}}{2} - \frac{E_{uz}}{2} \quad \text{yoki} \quad E = \frac{E_{in}}{2} + (E_r - \frac{E_{uz}}{2}) \quad (3.43)$$

Ma'lumki, E_r ning qiymati qo'pchilik monomerlar uchun 29 kDj/mo'lga yaqin, E_{uz} esa 12 – 21 kDj/mo'l atrofida, $E_r - \frac{E_{uz}}{2} = 18,8 - 23$ kDj/mo'lga teng. Agar $E_{in} = 125$ kDj/mo'l (benzoi peroksidi yoki azobirikmalar bilan initsirlaganda ko'pchilik hollarda uchraydigan faollanish energiyasi) deb olsak, umumiy faollanish energiya E uchun 84 kDj/mo'l qiymatni olamiz, bu harorat har 10°C ko'tarilganda reaksiya tezligi 2 – 3 marta ortishini ko'rsatadi. E_r va E_{uz} ga nisbatan E_{in} katta bo'lgani uchun haroratning ortishi zanjir o'sishi va uzilishiga qaraganda, asosan, initsirlashga ta'sir ko'rsatadi. Shuning uchun ham radikal polimerlanishga haroratning ta'siri, avvalo, initsirlash tezligining o'zgarishi bilan bog'liq (8,9-rasm).

Termik initsirlashda E taxminan 20 kkal/mo'lga teng, ammo moddiy initsirlashdagi A ning qiymati bir necha marta kam, chunki termik polimerlanish tezligi juda kichik (2 - jadval). Polimerlanish jarayonining initsirlash reaksiyasi tezlik konstantasi ingibitorlar ishtirokida olib borilgan reaksiya ma'lumotlari natijalari asosida topiladi (10 va 11-rasmlar):

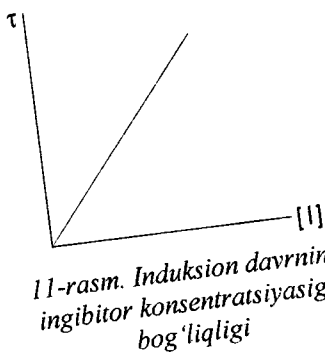
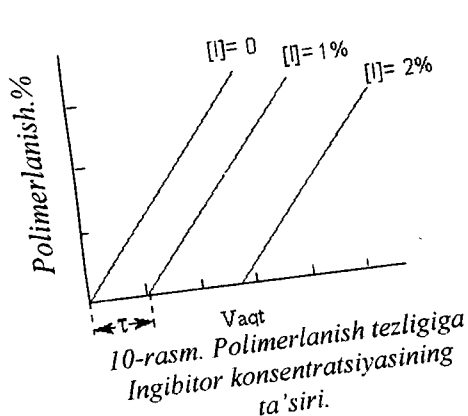


8-rasm. Polimerlanish tezligining haroratga bog'liqligi.



9-rasm. Polimerlanishning faollanish energiyasini aniqlash grafigi.

$$V_{in} = \frac{[I]}{\tau_{ind.}} \quad (3.44)$$



Stirol va metilmetakrilatning termik polimerlanishi uchun kinetik parametrlar

Monomer	E , kkal/mo'l	$E_r - E_{uz/2}$, kkal/mo'l	E_{in} , kkal/mo'l	A_{in}	k_{in} , l · mo'l ⁻¹ · sek ⁻¹
Stirol	21	6,5	29	$4 \cdot 10^4$	$4,2 \cdot 10^{-11}$
Metilmetakrilat	16	5,0	22	0,4	$0,35 \cdot 10^{-15}$

Polimerlanish termodinamikasi

Monomerlarning reaksiya qobiliyatini baholashda termodinamik yoki kinetik usullardan foydalanish mumkin. Bunda $\Delta G, \Delta H, \Delta S$ kabi termodinamik xarakteristikalar katta ahamiyatga ega. Vinyl monomerlarning polimerlanishi ekzotermik jarayon bo'lib, monomer π -bog'larning polimer σ -bog'lariga aylanishi issiqlik ajralib chiqishi bilan sodir bo'ladi. Ideal holatda bu issiqlik 94 kDj/mo'lga teng. Ko'pchilik monomerlarning polimerlanish issiqligi bu qiymatdan kam bo'ladi.

Bunga monomerdan polimerga o'tishda elektron bulutlari tutashuv energiyasining yo'qolishi va monomerdagi o'rindoshlar (yondosh guruhlar)ning sterik (fazoviy) effekti sabab bo'lishi mumkin. Demak, umumiy holda

$$-\Delta H = 94 \cdot Q_{tutash} - Q_{sterik}$$

(3.45)

yozish o'rinli bo'ladi.

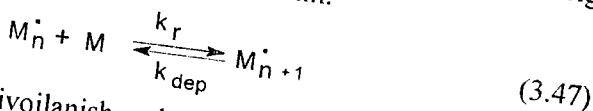
Ba'zi hollarda sterik effektini engish uchun energiya qiymati shu qadar katta bo'ladiki, oqibatda polimerlanish termodinamik jihatdan mumkin bo'lmay qoladi. Umuman termodinamika asoslariga binoan to'yinmagan birikmalarning polimerlanishi energetik jihatdan afzal jarayon hisoblanadi.

Termodinamika nuqtai nazaridan polimerlanishda sistemaning erkin energiyasi ΔF ning qiymati qancha kichik bo'lsa, monomer shunchalik reaksiya faol bo'ladi.

$$\Delta F = \Delta H - T\Delta S \quad (3.46)$$

tenglamadan aniqlanadigan ΔF qiymati polimerlanishda issiqlik effekti ΔH qancha katta bo'lsa va entropiya ortsa, shuncha yuqori bo'ladi, chunki monomer molekularining makromolekulaga birikishi ular tomonidan ba'zi erkinlik darajalarining yo'qolishiga olib keladi. polimerlanish sistema entropiyasining kamayishi bilan sodir bo'ladi. Boshqacha qilib aytganda, (3.46) formula bilan aniqlanadigan erkin energiyaning o'zgarishi polimerlanishda manfiy qiymatga ega, chunki $T\Delta S$ hadining manfiy qiymati ΔH ning manfiy qiymatidan kichikdir.

Ko'pchilik polimerlanish reaksiyalari ma'lum bir haroratda qaytar bo'lib qoladi. Demak, polimerlanish va depolimerlanish jarayonlariga quyidagi muvozanat sxemasini yozish mumkin:



bu yerda, k_r -zanjir rivojlanish reaksiyasining tezlik konstantasi; k_{dep} - teskari reaksiyaning tezlik konstantasi.

Harorat ko'tarilishi bilan depolimerlanish tezligi ortadi va ma'lum bir haroratda (T_{yuk}) polimerlanish va depolimerlanish tezliklari teng bo'lib qoladi. Polimerlanish - depolimerlanish muvozanati quyidagi izoterma bilan xarakterlanadi:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln K \quad (3.48)$$

ΔG^0 - standart holatdagi monomer va polimerning erkin energiyasi. Muvozanat holatida $\Delta G = 0$ bo'lgani uchun

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 = -RT \ln K \quad (3.49)$$

Muvozanat konstantasi k_p/k_{dep} sifatida quyidagi tenglama bilan aniqlanadi:

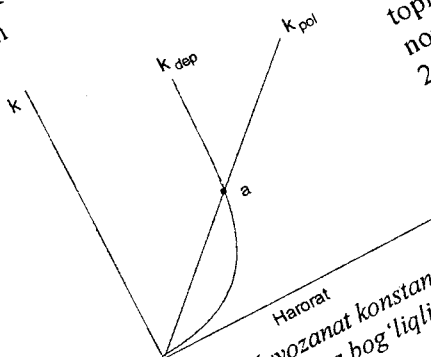
$$= \frac{[M^*_{n+1}]}{[M^*_{n}][M]} = \frac{1}{[M]}$$

$$= \frac{[M^{\bullet}_{n+1}]}{[M^{\bullet}_n][M]} = \frac{1}{[M]}$$

$$T_{yuk} = \frac{\Delta H^0}{\Delta S^0 + R \ln[M]_k}$$

[illegible]

$$T_{\text{mix}} = \frac{\Delta H}{\Delta S}$$

$$T_{\text{stek}} = \frac{\Delta H}{\Delta S}$$


Harorat

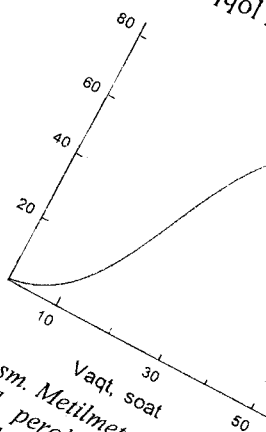
12-rasm. Muvozanat konstantasi-
ning haroratga bog'liqligi.

Chuqur daraja

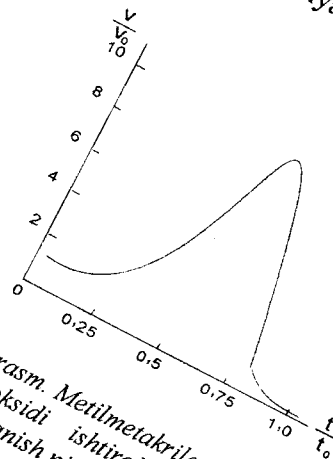
Chuqur darajali o'zgarishlardagi

Chuqur darajali o'zgarish

koncentratsiyasining birinchi darajasiga 11. ko'pchilik hollarda polimerlanish «massa»da ol. tezligining ortib ketishi kuzatiladi, ya'ni reaksiya tartiblilikdan chetlashadi. O'z-o'zicha bunday tezlik molekulyar massasining ortishi bilan boradi. O'z-o'zicha polimerlaganda ya'ni har xil monomerlar uchun turli darajada kuzatilib, metilmetakrilatni «massa»da polimerlaganda reaksiya ayniqsa, tezligi tezlikka qaraganda 10-15 marta ortib ketadi (13-namoyon bo'ladi va reaksiya unumi 50% ga yaqinlashganda reaksiya tezligi dastlabki tezlikka qaraganda 10-15 marta ortib ketadi (13-rasm). Keyingi 14-rasm jarayon davomida reaksiya tezligining nisbiy ortishini yaqqol ko'rsatib turibdi.



13-rasm. Metilmetakrilatning benzoil peroksidi ishtirokida 60°C da polimerlanish kinetikasi; [BP] - 0,05%



14-rasm. Metilmetakrilat benzoil peroksidi ishtirokida 60°C da polimerlanish nisbiy tezligining davom etish vaqtiga bog'liqligi.

unumining ma'lum qiymatlarida polimerlanish in o'zgarishi yoki «gel-effekt» deb nomlanuvchi hodisa ishi yoki k_{tr} ning kamayishi bilan bog'liq. Shults¹ k_{tr} bilan va Tromsdorffning fikricha bunday tezlarayonida sistema qovushqoqligining ortib ketishi qoqlik ortishi bilan polimer radikallari diffuziyasi natijasida zarrachalar to'qnashish ehtimolligi

(1) - rus fizik-kimyogari, akademik.
(2) - ingliz fizik-kimyogari, Nobel -
197-1978 y.)

7. yadi. Sinchkovlik bilan o'tkazilgan tajribalarning ko'rsatishicha, ortadan ham yuqori unumlarda erkin radikalarning faollik vaqti qisqartiradi va natijada k_{uz} kamayadi. k_p kattalik o'z qiymatini deyarli o'zgartirmay saqlaydi. Aniqliq uchun aytiladigan bo'lsa, sistemaning qovush tezligining o'zgarishiga qaraganda birmuncha tezligi boshqa elementar reaksiyalar tezligining o'zgarishiga qaraganda birinchi darajada past.

O'z-o'zidan tezlashish stiroli, vinilatsetat, metilakrilat polimerlarida ham kuzatiladi, ammo metilmetakrilatga qaraganda ancha past darajada boradi.

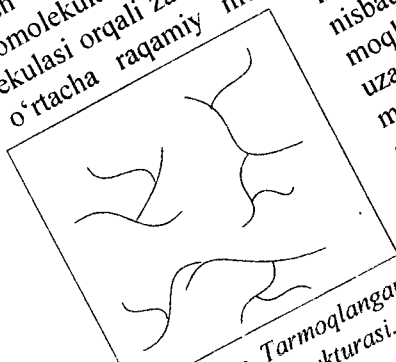
Stirolni «massada» polimerlaganda 20 - 30% dan yuqori unumlarda $k_p/k_{uz}^{0.5}$ nisbat 3 - 5 marta yuqori bo'ladi.

3-jadval

Polimerlanish unumi bilan k_p va k_{uz} qiymatlarining o'zgarishi

Monomer	Harorat, °C	$\frac{k_p(35\%)}{k_p(0\%)}$	$\frac{k_{uz}(35\%)}{k_{uz}(0\%)}$	Tezlanish kuzatilgandagi unum, %
Metilmetakrilat	30	1,12	0,007	15 - 25
Stiroli	50	0,67	0,075	~ 30
Butilakrilat	25	0,20	0,04	-
Vinilatsetat	25	1,2	0,45	40 -

Polimer miqdori ortishi bilan polimer molekulasiz uzatilish reaksiyasining nisbiy qiymati ortadi va bu tarf makromolekulalar hosil bo'lishiga olib keladi (15 - 25% molekulasiz orqali zanjir uzatilish reaksiyasi ba'zan o'rtacha va o'rtacha raqamli molekulyar massalarni taqqoslash orqali isbotlanishi mumkin, nisbati polimer molekulasiz taqqoslanganligini ko'rsatadi).



Tarmoqlangan keturasi.

olish mumkin. Bunday usul bilan blok-sopolimerlar olish mumkinligini Karlin hamda Shekspir polimetilmetakrilat ishtirokida n-xlorstirolni polimerlash misolida isbotlab berganlar.

Monomer tuzilishining polimerlanishga ta'siri

To'yinmagan birikmalarning polimerlanish qobiliyati qo'sh-bog'larning joylanishi, o'rindoshlarning tabiati va soniga bog'liq. Bunday birikmalar polimerlanishining umumiy qonuniyatlari birinchi marta S.V. Lebedev tomonidan ko'rsatib berildi.

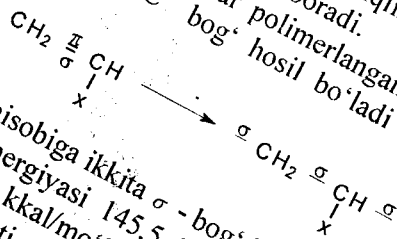
Termodinamik jihatdan monomerning polimerlanishi erkin energiyaning kamayishi bilan boradi:

$$\Delta F = \Delta H - T\Delta S$$

bu yerda, ΔF - sistema erkin energiyasining o'zgarishi; ΔH - sistema entalpiyasining o'zgarishi, u reaksiya issiqlik effektining teskari belgisi bilan olingan qiymatiga teng ($\Delta H = -Q$); ΔS - sistema entropiyasining o'zgarishi.

Yuqorida ta'kidlanganidek, polimerlanish jarayoni sistema entropiyasining kamayishi bilan boradi; $+27^\circ\text{C}$ haroratda entropiya ymati 7,5 - 10 kkal/mo'lni tashkil qiladi. Bunga binoan polimerlanish jarayoni reaksiyaning issiqlik effekti 7,5 - 10 kkal/mo'ldan yuqori qiymatlardagina boradi.

To'yinmagan uglevodorodlar polimerlanganida bitta qo'shbog' o'zgarishi bilan bog' hosil bo'ladi va issiqlik ajralib chikita oddiy C - C bog' hosil bo'ladi va issiqlik ajralib



olishi hisobiga ikkita σ - bog' hosil bo'ladi.

σ - bog' energiyasi 145,5 kkal/mo'l va C - C bog' energiyasi 145,2 kkal/mo'l bo'lgani uchun bularning farqi 22,5 kkal/mo'l ni beradi. Bu qiymatlar polimerlanish issiqligi bu qiymatlar bilan qiyoslanganda, monomerlarning tarkibidagi funksional guruhlar bilan qo'shbog'idagi funktsional guruhlar bilan tutash holatiga bog'liq.

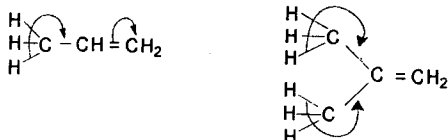
3,2 kkal/mo'l, taxminan shuncha energiya sterik omilni engish uchun energiya yo'qoladi. Izobutilenning polimerlanishida tutashish energiyasi faqat 1 kkal/mo'l ni tashkil qilsa, sterik effekt uchun 9 kkal/mo'l energiya yo'qotiladi. Ba'zi monomerlarda sterik effektga nihoyatda katta energiya sarflanishi sababli, ularning polimerlanishi termodinamika nuqtai nazaridan iloji bo'lmay qoladi. $(C_6H_5)_2C=CH_2$ α, α -difeniletilen, $CH_2=CHBr$ vinilidenbromid, $CH_2=CCl_2$ vinilideniodid kabi etilenning α -o'rindosh hosilalari polimerlanmasligini sterik effekt bilan tushuntirish mumkin. Monomerlarning polimerlanish kinetikasi ular molekulasining tuzilishiga bog'liq. Olefinlar va diolefinlarning zanjirli polimerlanish tezligi ularning qutblanish darajasi yoki monomer molekulasida elektron zichligining osonlik bilan siljishi (molekuladagi qo'shbog'ning qutblanuvchanligi)ga bog'liq. Molekulaning qutblanish darajasi uning dipol momenti bilan tavsiflanadi (5-jadval). Etilenning qo'shbog'i qutblanmaganligi sababli uning dipol momenti nul bo'ladi. O'rindoshning nosimmetrik

4-jadval

Ba'zi monomerlarning polimerlanish issiqliklari

Monomer	Formula	Polimerlanish issiqligi kkal/mol
Izobutilen	$CH_2=C \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}$	12,8
Metilmetakrilat	$CH_2=C \begin{matrix} CH_3 \\ COOCH_3 \end{matrix}$	13,0
Vinilidenxlorid	$CH_2=CCl_2$	14,4
Metakril kislota	$CH_2=C \begin{matrix} CH_3 \\ COOH \end{matrix}$	15,8
Vinilxlorid	$CH_2=CHCl$	16 - 17
Stirol	$CH_2=CH$ 	16,5
Akrilonitril	$CH_2=CH-CN$	17,3
Butadien - 1,3	$CH_2=CH-CH=CH_2$	17,3
Izopren	$CH_2=CH-CH=CH_2$ CH_3	17,9
Akril kislota	$CH_2=CH-COOH$	18,5
Metilakrilat	$CH_2=CH-COOCH_3$	18,7

ravishda kiritilishi qo'shbog'dagi elektron buluti zichligini o'zgartiradi, bu esa molekulaning qutblanishiga sabab bo'ladi. Masalan, propilen va izobutilendagi metil guruhi elektrondonor o'rindosh bo'lgani uchun elektronlarni metilen guruhning o'rindoshi bo'lmagan uglerod atomi tomon yo'naltirishi oqibatida qo'shbog' qutblanadi:



Qutblanish oqibatida o'rindoshli etilen molekulasida bitta uglerod atomi elektron buluti yuqori zichlikka, ikkinchisi esa past zichlikka ega bo'ladi:



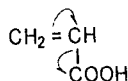
Etilen yoki butadien molekulasiga galoid, nitril yoki karboksil kabi qutbli

Ba'zi to'yinmagan birikmalarning dipol momenti

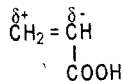
5-jadval

Monomer	Formula	Dipol momenti
Etilen	$CH_2=CH_2$	0
Dimetiletilen	$CH_3-CH=CH-CH_3$	0
Propilen	$CH_3-CH=CH_2$	0,35
Stirol	$CH_2=CH-C_6H_5$	0,37
Izobutilen	$CH_2=C(CH_3)_2$	0,49
Butadien – 1,3	$SN_2=CH-CH=CH_2$	0
Izopren	$CH_2=C(CH_3)-CH=CH_2$	0,38
Xloropren	$CH_2=CCl-CH=CH_2$	1,42
Vinilxlorid	$CH_2=CH-Cl$	1,44
Akrilnitril	$CH_2=CH-CN$	3,88

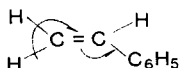
guruhlar kiritilishi ulardagi qo'shbog'ning qutblanganlik darajasini kuchaytiradi. Bu guruhlar elektron aktseptor o'rindoshlar bo'lgani uchun elektronlarni o'ziga tomon tortadi:



Natijada elektronlar zichligi o'rindoshli uglerod atomi tomon siljiydi:



Stirol molekulasida qo'shbo'g'dagi π -elektronlarning benzol halqasidagi π -elektronlar bilan tutashishi oqibatida qutblangan:



Etilen va butadien molekulari qutblanmagan, ammo ular qutbli moddalar ta'sirida oson qutblanadi:

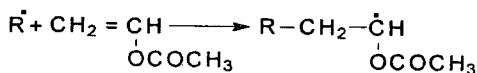


yoki

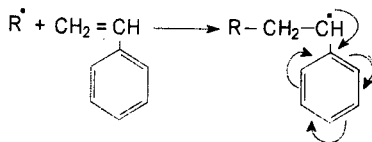


Polimerlanishning initsirlash reaksiyasi tezligi monomerning reaksiya qobiliyatiga bog'liq. Monomerning qutblanish darajasi ortishi bilan uning reaksiya qobiliyati va polimerlanishni initsirlash tezligi kuchayadi.

Zanjir rivojlanish reaksiyasi tezligi monomerning reaksiya qobiliyati va erkin radikal faolligiga bog'liq. Qutblangan monomer molekulasida erkin radikal bilan oson ta'sirlashadi. Shu bilan bir qatorda tutashish natijasida qutblangan monomerlardan hosil bo'lgan erkin radikallar doimo past faollikni namoyon qiladilar. Bu erkin radikalning faolligi juftlanmagan elektronning mavjudligi bilan tushuntiriladi. Juftlanmagan elektronning boshqa bog'lar bilan tutashishi elektron bulutining emirilishiga olib keladi, bu esa o'z navbatida radikal faolligini susaytiradi. Shuning uchun yuqori faollikka ega erkin radikallar tutashishdan faollanmagan monomerlardan hosil bo'ladi. Tutashish effekti nulgaga yaqin bo'lgan past faol vinilatsetat juda faol erkin radikal hosil qiladi:



Faol monomer stirol, aksincha, faolmas erkin radikal hosil qiladi:



Tutashish effekti monomerning reaksiya qobiliyatiga qaraganda radikal faolligiga ko'proq ta'sir qiladi. Stirol monomeri uchun tutashish termokimyoviy effekti 3,2 kkal/mo'l, undan hosil bo'lgan radikal 22 kkal/mo'l. Shu sababli radikal polimerlanishning zanjir rivojlanish reaksiyasi tezligi asosan radikal faolligiga bog'liq.

Emulsion va suspensiya polimerlanish

Shu vaqtgacha gomogen muhitda, xususan, suyuq fazada amalga oshuvchi radikal polimerlanish reaksiyalari haqida so'z yuritdik. Endi geterogen sistemalardagi polimerlanishni ko'rib chiqamiz.

Ko'pincha polimerlanish jarayonlari yangi fazaning ajrab chiqishi bilan bog'liq. Masalan, akrilonitril, vinilxlorid, vinilidenxlorid, xlortrifloretilen va boshqalarning polimerlanishidan o'z monomerlarida erimaydigan qattiq polimerlar hosil bo'ladi. Gaz fazada polimerlanish ham yangi faza - qattiq polimer hosil bo'lishiga olib keladi.

Amaliyotda dispergatsiyalangan monomerlardan iborat sistemalarda polimerlash katta ahamiyatga ega.

Emulsion polimerlanish dastlab birinchi jahon urushi davrida butadienstirol kauchugi ishlab chiqarishda qo'llana boshlagan edi, chunki tabiiy kauchuk manbalari o'sha vaqtdagi rezinaga bo'lgan talabni qondira olmasdi. Hozirgi vaqtda emulsion polimerlanish tutash dienlar: butadien, izopren va boshqalar asosida polimerlar olishning asosini tashkil qiladi. Vinilatsetat, vinilxlorid, akrilatlar, metakrilatlar va ularning aralashmalarini emulsion polimerlash keng qo'llaniladi.

Emulsion polimerlash qator afzalliklarga ega. Masalan, emulsiyada polimerlash jarayonini boshqarish birmuncha qulay. Blokda

polimerlashdan farqli o'laroq emulsion jarayonda termik va qovush-qoqlik parametrlari qiyinchilik tug'dirmaydi. Ko'p hollarda emulsion polimerlanish tugagach polimerni turli xil buyumlar olishda bevosita ishlatish mumkin.

Polimerlanishning emulsion va boshqa usullari orasida jarayonning kinetikasida ham katta farq mavjud. Emulsiondan boshqa barcha polimerlash usullarida polimer molekulyar massasi bilan polimerlanish tezligida nomutanosiblik kuzatiladi. Bu esa molekulyar massani amaliy boshqarish imkoniyatlarini chegaralab qo'yadi, masalan, 150000 molekulyar massali polimer o'rniga molekulyar massasi 1500000 bo'lgan polimer hosil bo'ladi, yoki aksincha, 15000 molekulyar massali polimer o'rniga molekulyar massasi 150000 bo'lgan polimer hosil bo'ladi. Reaksiya tezligini o'zgartirmay turib nisbatan past molekulyar massali polimerni zanjir uzatish reaksiyalarini keltirib chiqaruvchi agentlar ishlatish orqali hosil qilish mumkin. Molekulyar massasi yuqori bo'lgan polimerni initsiator konsentratsiyasini kamaytirish yoki haroratni pasaytirish hisobiga olish mumkin. Emulsion polimerlash usuli bu sohada noyob usul hisoblanadi, chunki bunda, polimerlanish tezligini kamaytirmay turib polimerning molekulyar massasini oshirish mumkin.

Emulsion polimerlashda reaksiyon aralashma odatda to'rt komponentdan: dispersion muhit, monomer, initsiator va emulgatordan iborat bo'ladi. Ba'zan emulsion sistemaga muhit pH i, molekulyar massani va boshqalarni asoslovchi turli xil moddalar qo'shiladi.

Emulgatorlar sifatida ikki guruh moddalardan foydalaniladi:

1. Sovun turidagi sirt faol moddalar. Bunday holda polimerlanish lateksli yoki emulsion polimerlanish deyiladi. Reaksiya asosan polimerli zarrachalarda sodir bo'ladi.

2. Polivinil spirti, oqsil moddalar va boshqalar kabi suvda eriydigan sintetik yuqori molekulyar birikmalar. Bunday emulgatorlardan foydalanilganda yirik dispersli emulsiyalar hosil bo'lib polimerlanish amalda monomer tomchilarida boradi. Bunday hollarda uglevodorodli fazalarda eriydigan initsiatorlar ishlatiladi. Polimerlashning bunda, y usuli suspenszion yoki tomchili polimerlanish deyiladi.

Emulsion polimerlanishda komponentlararo nisbat ularning ancha tor konsentratsiyalari orasida bo'ladi. 6-jadvalda butadienstirol kauchugi ishlab chiqarish texnologiyasida ishlatiladigan emulsion

aralashmaning tarkibi berilgan. Emulsion polimerlanishning asosiy komponentlari bo'lib monomer (yoki monomerlar), dispergatsiyalovchi muhit, emulgator va suvda eriydigan initsiator xizmat qiladi. Emulgator ta'sirida turli xil komponentlarning emulsiya hosil qilishini ta'minlovchi suyuqlik dispergatsiyalovchi muhit deyiladi. Ko'pincha bunda, y suyuqlik sifatida suv xizmat qiladi. Ta'siri tarkibidagi gidrofil va gidrofob segmentlarga asoslangan sirt faol moddalar emulgator deb ataladi. Emulsion sistemada boshqa komponentlar ham bo'lishi mumkin. Masalan, polimerning molekulyar massasini sozlash uchun yuqorida keltirilgan aralashma tarkibida zanjir uzilish reaksiyalarida ishtirok etuvchi merkaptanlar ishlatiladi. Emulsion polimerlashda initsiator sifatida quyidagi oksidlanish-qaytarilish sistemasidan foydalaniladi: $G'e^{2+}$ gidroperoksid ioni, initsirlash jarayonida hosil bo'ladigan uch valentli temir ionini ikki valentli temir ioniga qaytaruvchi vazifasini fruktoza bajaradi. Kuchli ishqoriy muhitda temir tuzlari eruvchanligini oshirish uchun natriy pirofosfati ishlatiladi. Reaksiya vaqtida emulsiya katta tezlikda aralashtirib turiladi. Reaktsion aralashmadagi emulgatorning bir qismi suvda eriydi, asosiy qismi esa uncha katta bo'lmagan kolloidal klasterlar yoki mitsellalar hosil qiladi. Eritmadagi va mitsellalardagi emulgator zarrachalari orasida dinamik muvozanat vujudga keladi.

Harbir mitsella orasidagi masofa dinamik emulgatorning 50-100 molekulasidan iborat bo'lib, uzunligi 0,1-0,3 mkm ni tashkil etadi, mitsella diametri esa emulgator molekulasi uzunligining ikki karrasiga teng. Mitsellada emulgator molekulalarining uglevodorodli uchlari mitsella markaziga, ionli guruhlari esa suvga qarab yo'nalgan bo'ladi. Mitsellalar soni va o'lchami emulgator va monomer miqdorlari orasidagi nisbatga bog'liq. Emulgator miqdori oshganda kichik o'lchamli zarrachalar soni ko'payadi, ya'ni mitsellaning sirti ortadi. Suvda yomon eriydigan yoki umuman erimaydigan monomer kiritilganda, uning juda kichik miqdori eriydi va eritmaga o'tadi. Monomerning katta qismi mitsellaning ichiga – uglevodorod sohasiga kirib boradi. Monomer qo'shilgach mitsella o'lchamining kattalashishi rentgen va nur yoyish usullari bilan isbot qilingan. Monomerning asosiy qismi tomchilar ko'rinishida dispergatsiyalanadi va ularning o'lchami aralashtirish tezligiga bog'liq bo'ladi. Bunday tomchilar diametri odatda 1 mkm dan kichik bo'lmaydi. Shunday qilib, standart emulsion polimerizatsion sistemada monomer tomchilarining o'lchami tarkibida

monomer bo'lgan mitsellalardan katta bo'ladi. Mitsellalar va monomerning alohida tomchilari orasidagi farq shundaki, mitsellalar ancha katta sirtga ega. Emulsion sistemadagi zarrachalar o'lchami va miqdori elektron mikroskopiya, yorug'lik yoyilishi, ultratsentrifugalash va boshqa usullar yordamida baholanadi.

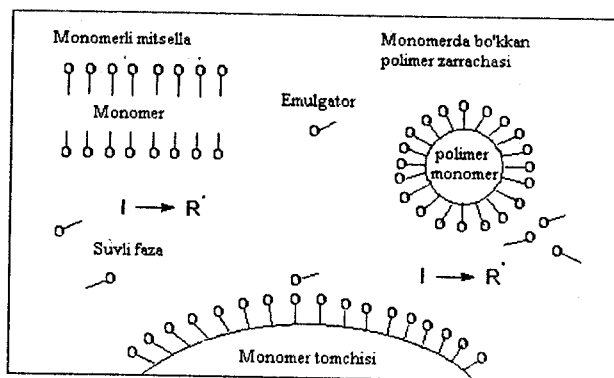
6-jadval

Stirol va butadien aralashmasining emulsion polimerlanishi

Komponent	Miqdori, og'irlik qism
Stirol	25
Butadien	75
Suv	180
Emulgator	5
Merkaptan	0,5
NaOH	0,061
Kumol gidroperoksidi	0,17
FeSO ₄	0,017
Na ₄ P ₂ O ₇ · 10H ₂ O	1,5
Fruktoza	0,5

Polimerlanish deyarli faqat mitsella ichida ketadi. Ularda organik monomer va suvda eruvchi initsiator bo'ladi. Mitsellalarda reaksiyaning sodir bo'lishiga ularda monomer konsentratsiyasining yuqori bo'lishi mone'lik qiladi. Polimerlanishning borishi bilan monomerning avvaliga suvli fazadan, keyin esa monomer tomchilari-dan kelib tushishi hisobiga mitsellalar ortib boradi. Emulsion polimerlanishning sxematik tasviri 16-rasmda ko'rsatilgan. Sistema uch turdagi zarrachalardan iborat: bular polimerlanish kuzatilmagan monomer tomchisi, nofaol mitsella, va polimerlanish sodir bo'ladigan joy – faol mitsella.

Emulgator molekulasida O-- bilan belgilangan bo'lib, uning bir uchi qutbli, yoki ionli, ikkinchi uchi esa qutbsiz. Monomerning juda kichik miqdori polimerga aylangach sistemada katta o'zgarishlar sodir bo'ladi. Polimerlanish sistemadagi mavjud mitsellalarning juda kichik qismida (~ 0,1%) boshlanadi. Monomerning polimerga aylanish unumi 2-15% ga etganida faol mitsellalarning o'lchami dastlabki mitsellalar o'lchamiga qaraganda ancha katta bo'ladi. Initsiator radikallari bilan faollanmagan barcha mitsellalar parchalanadi va emulgatorning



16-rasm. Emulsion polimerlanuvchi sistemaning soddalashtirilgan sxematik tasviri.

deyarli hammasi polimer zarrachalariga yutiladi. Polimerlanish jara-yonida polimer zarrachalarining soni o'zgarmaydi. Polimer zarracha-larining o'lchami ortib borishi bilan monomer tomchilari kichiklashib boradi. Nihoyat, polimer unumi 50-80% ga etganida monomer tomchilari butunlay yo'qoladi, polimer zarrachalari esa qolgan monomerning hammasini o'zida tutib turadi. Polimer zarrachalarida monomer konsentratsiyasi kamayib borishi bilan reaksiya tezligi doimiy ravishda sekinlashib boradi.

Polimerlanish kinetikasi

Smit va Evartning nazariy hisoblashlari emulsion polimerlanish-ning kinetik tenglamalarini keltirib chiqarish imkonini beradi. Bu hisoblashlar radikallarning suvda rekombinatsiyalanish va diffuziya tezliklarini taqqoslashga asoslangan. Ma'lum bo'lishicha emulsion polimerlanishni initsirlovchi radikallar suvli fazada o'chmaydi, va polimer zarrachalari ichiga kirib borish uchun ancha uzoq vaqt radikallik faoliyatini saqlab qoladi. Shu sababli suvli fazada hosil bo'lgan barcha radikallar polimer zarrachasiga etib boradi.

Odatda, emulsion polimerlanish sodir bo'layotgan sistemada zar-rachalar soni 10^{13} - 10^{15} /1 ml bo'ladi va 1 ml da 1 soniyada 10^{13} ta erkin radikallar hosil bo'ladi. Agar barcha erkin radikallar polimer zarrachalari (1 ml da 10^{14} ta zarracha bo'lsa) ichiga kirib borsa, u holda har bir zarracha o'rtacha har 10 soniyada bitta radikal «oladi».

Zarrachada radikallar monomer molekulalarini biriktirib olib k_p hamda zarrachadagi monomer konsentratsiyasiga mutanosib tezlikda o'sib boradi.

Zarrachaga boshqa radikal kirib borgunicha polimer radikal mavjud bo'ladi (ikkinchi radikal kirib borgach 10^{-3} soniyadan keyin uzilish sodir bo'ladi). Shunday qilib, keyingi davrda (10 soniya) polimer zarrachada bironta ham radikal bo'lmaydi. So'ngra zarracha navbatdagi vaqt (10 soniya) oralig'ida rivojlanuvchi radikal kirib keladi va u keyingi yangi radikal kirib kelgunicha o'sadi. Demak, harbir polimer zarrachasi yo bitta radikal tutadi yoki umuman radikallar tutmaydi.

Jarayonning bu bosqichida (15-25% unum) reaksiya tezligi polimer zarrachalarining $\frac{1}{2}$ qismiga teng erkin radikallar konsentratsiyasiga mos bo'ladi, shuning uchun

$$V = \frac{N}{2} \cdot k_r [M] \quad (3.55)$$

bunda, N-hajm birligidagi zarrachalar soni, [M]-zarracha ichidagi monomer konsentratsiyasi.

Tenglamadan ko'rinib turibdiki, polimerlanish tezligi initsirlash tezligiga bog'liq bo'lmay, asosan reaksiyon aralashmadagi zarrachalar soni bilan belgilanadi. Demak, polimerlanish tezligi zarrachalar o'lchamiga ham, initsiator konsentratsiyasiga ham bog'liq bo'lmaydi.

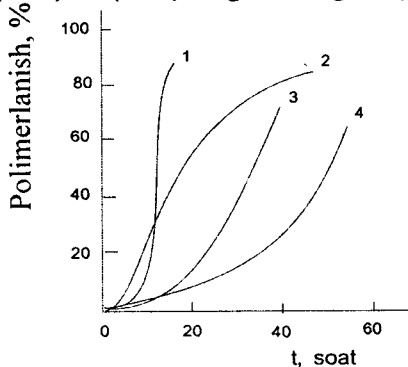
Agar zanjir uzilishi rekombinatsiyalanish natijasida amalga oshsa, polimerlanish darajasi zanjir uzatilishi bo'lmasa, quyidagi ifodaga teng bo'ladi:

$$P = \frac{N \cdot k_r [M]}{V_m} \quad (3.56)$$

Bu ifodadan ko'rinib turibdiki, emulsion polimerlanishda P kattalikni nafaqat radikallar hosil bo'lish tezligini o'zgartirish, balki zarrachalar konsentratsiyasini o'zgartirish yo'li bilan ham boshqarish mumkin.

Yuqoridagi ikki tenglamani taqqoslash shuni ko'rsatadiki, emulsion polimerlanishda bir vaqtning o'zida ham yuqori tezlikdagi reaksiya, ham yuqori molekulyar massali mahsulot hosil bo'lishi kuzatiladi. Bunga zarrachalar sonini oshirish va initsirlash tezligini kamaytirish bilan erishiladi. 17-rasmda izoprenning kaliy lauratning turli konsentratsiyalari ishtirokidagi emulsion polimerlanish kinetik egrilari keltirilgan.

(3.55) va (3.56) tenglamalarni miqdoriy tekshirish qator holatlarda ular tajriba natijalari bilan mos kelishini ko'rsatdi. Masalan, (3.55) tenglama stiroi va butadienni ba'zi oksidlovchi-qaytaruvchi sistemalar bilan initsirlaganda juda ham yaxshi bajariladi. Ammo (3.55) va (3.56) tenglamalarga rioya qilmaydigan misollar ham bor.



17-rasm. Kaliy laurat konsentratsiyasining izoprenni 50°C da emulsion polimerlanish tezligiga ta'siri. Sovun konsentratsiyasi: 1 – 0,5 M, 2 – 0,1 M, 3 – 0,04 M, 4 – 0,01 M.

Suspensiyada polimerlaganda sirt-faol modda jarayon mexanizmiga ta'sir qilmaydi. Polimerlanish diametri 0,1–0,3 mm bo'lgan monomer tomchisida sodir bo'ladi.

Kinetik jihatdan suspenszion, ba'zan munchochli polimerlanish deb ham yuritiladi, odatdagi blok polimerlanishdan farqlanmaydi. Farq shundali, suspenszion polimerlanishda issiqlikni chiqarib olish qulay va mahsulot yaxlit polimer massa emas, mayda sharchalar shaklida hosil bo'ladi. Suspensziya odatda monomer, suv va stabilizatoridan iborat aralashma

bo'lib, stabilizator sifatida poliakril kislotalari, kraxmal kabi yuqori molekulyar birikmalar ishlatiladi. Bu maqsadda karbonatlar va oksidlar kabi noorganik moddalar ham ishlatiladi. Suspenszion polimerlanishni amalga oshirishda, ayniqsa, 20–30% li reaksiya unumida aralashtirish tezligi katta ahamiyatga ega; keyingi bosqichlarda aralashtirish jarayonga deyarli ta'sir o'tkazmaydi.

Suspenszion polimerlab olingan polimer emulsion polimerlab olingan polimerga qaraganda sirt-faol moddalar bilan ancha kam ifloslanadi. Usulning kamchiligi shundaki, yuqori unumda polimer olish bir muncha qiyin bo'lib mahsulotni quritish zarur.

Sopolimerlanish va uning tenglamasi

Makromolekulasining zanjiri faqat bir xil monomer zvenolaridan iborat polimerlar *gomopolimerlar* deb atalishi yuqorida ko'rsatib o'tilgan edi. Ikki va undan ortiq turli xil monomerlarni birgalikda

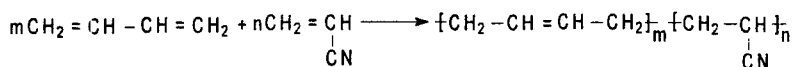
polimerlash *sopolimerlash* deyiladi va bunda, hosil bo'lgan yuqori-molekulyar birikmalar *sopolimerlar* deb nomlanadi. Ikki va undan ortiq monomerlarning sopolimerlash reaksiyalarini ilk sistematik o'rganish XX asr boshlariga to'g'ri keladi. 1912-yildayoq rus olimi I.L. Kondakov¹ butadienning dimetilbutadien bilan sopolimerini olgan edi.

Sopolimerlanish polimer materiallarning xossalarini modifikatsiyalashning eng qulay va samarali usuli hisoblanadi. Jahonda har-yili ishlab chiqariladigan 100 mln tonnadan ortiq sintetik polimerlarning uchdan bir qismidan ko'prog'ini sopolimerlar tashkil qiladi. Sanoatda ishlab chiqariladigan sopolimerlarning 90% ga yaqini ikki komponentlidir. Bu ikki komponentli yoki binar sopolimerlanish deyiladi. Uch komponentli sopolimerlar kam ishlab chiqariladi, ammo amaliy jihatdan katta ahamiyatga ega bo'lib, ayni sopolimerlanish terpolimerlanish, sopolimerlar esa terpolimerlar deyiladi.

Sopolimerlanish reaksiyasi qanday maqsadda amalga oshiriladi?

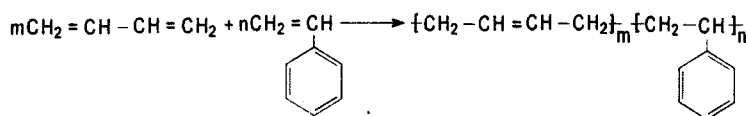
1. Nazariy maqsadda – polimerlanish jarayonidagi monomer va radikallarning reaksiyon qobiliyati haqidagi ma'lumotlarning asosiy qismi sopolimerlanish reaksiyalarini o'rganish natijalari asosida olingan.

2. Texnologik nuqtai nazaridan – sopolimerlanish muhim darajada maxsus xossalarga ega bo'lgan polimer mahsulotlar olish imkoniyatini kuchaytiradi. Masalan, butadien kauchugi avtomobil sanoati talablariga javob bermaydi. Shu sababli, sanoatda butadienning akrilonitril yoki stirol bilan sopolimerlari olinadi va asosan, rezina ishlab chiqarish sanoatida ishlatiladi.



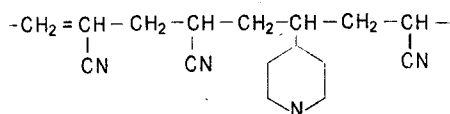
Butadien-nitril kauchugi (SKN) moylovchi moddalar va benzinga bardoshliligi bilan ajralib turadi.

Stirolni akrilnitril bilan sopolimerlash natijasida zarbga bardoshli sopolimer olinadi.



¹ Kondakov Ivan Lavrentevich (1857-1931-y.) – rus organik – kimyogar.

Nitron tolasi (poliakrilnitril) ba'zi xossalari bilan junga yaqin, ammo u juda yomon bo'yaladi. Shuning uchun akrilnitrilni aminlar, masalan, vinilpiridin bilan sopolimerlab bo'yoqlarga moyilligi yuqori bo'lgan sopolimerlar olinadi.



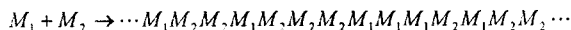
Izobutilenni oz miqdordagi izopren bilan sopolimerlab yuqori darajali gaz o'tkazmaydigan butilkauchugi olinadi:



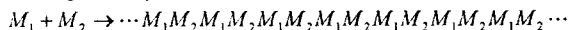
Sopolimerlarning makromolekulalari dastlabki reaksiyon monomerlar aralashmasidagi barcha monomer qoldiqlaridan iborat bo'ladi.

Sopolimerlanish mahsulotlari struktura turlariga ko'ra quyidagi xillarga bo'linadi.

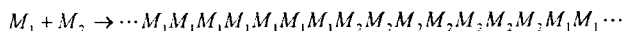
1. *Statistik sopolimer* – monomer zvenolarining makromolekulada joylashishi tartibsiz bo'ladi:



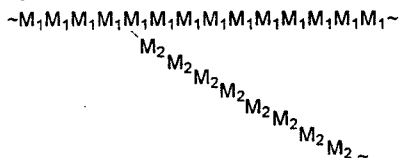
2. *Takroriy sopolimer* – har ikki monomer zvenolari ekvimolyar miqdorda bo'lib zanjir bo'yicha tartibli takrorlanib joylashadi:



3. *Blok-sopolimer* – bir xil monomer zvenolarining ketma-ket uzun chiziqli bo'laklari va boshqa monomer zvenolari bo'laklaridan iborat makromolekulalar mahsuloti:



4. *Payvandli sopolimer (graft-sopolimer)* – strukturasida asosiy zanjir bir xil monomer zvenolaridan iborat bo'lib, unga boshqa monomer zvenolari payvandlangan yuqorimolekulyar birikma:

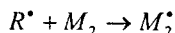
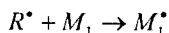


Ko'p hollarda sopolimer tarkibi shu sopolimer uchun olingan dastlabki monomerlar aralashmasi tarkibidan farq qiladi. Bu monomerlarning sopolimerlanishda turli reaksiyon qobiliyat namoyon

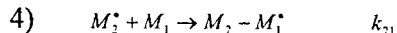
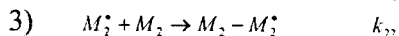
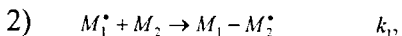
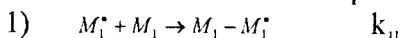
qilishi bilan bog'liq, chunki monomerlarning sopolimerlanishga nisbiy moyilligi ularning gomopolimerlanish tezliklari nisbatiga mos kelmaydi. Ba'zi monomerlar sopolimerlanishda ularning gomopolimerlanish tezligiga qaraganda yuqori reaksiyon faollikka ega bo'ladi; boshqa monomerlar, aksincha, past faollikni namoyon qiladilar. Nihoyat, malein anhidridi, stilben, fumar kislota efirlari gomopolimerlanishga umuman qobiliyatsiz, yoki juda past faollikni namoyon qilsa, radikal sopolimerlanish reaksiyalariga osonlik bilan kirishadi.

Shunday qilib, sopolimer tarkibini monomerlarning gomopolimerlanish tezliklari bo'yicha aniqlash mumkin emas. Sopolimerlar tarkibini belgilovchi omillar ko'plab tajribalar asosida ko'rsatib berilgan va bunda, sopolimerlanish vaqtida rivojlanayotgan zanjirning reaksiyon qobiliyati to'liq zanjir tuzilishiga bog'liq bo'ladi deb taxmin qilinadi. Ikki monomer M_1 va M_2 larning sopolimerlanishini ko'ramiz.

M_1 va M_2 monomerlarning initsiator parchalanishidan hosil bo'lgan $R^\bullet$ erkin radikallar bilan reaksiyasida bittasi $M_1^\bullet$ so'nggi zveno bilan, ikkinchisi - $M_2^\bullet$ so'nggi zveno bilan tugovchi yangi radikallar hosil bo'ladi:



Hosil bo'lgan radikallarning har biri ham M_1 , ham M_2 monomer bilan reaksiyaga kirishishi mumkin, shu bilan birga u yoki bu elementar reaksiyalar ehtimolligi ularning tezlik konstantalari bilan belgilanadi. Rivojlanayotgan radikallarning reaksiyon qobiliyati avval birikkan monomerlar soni va tuzilishiga emas, faqat so'nggi zveno faolligiga bog'liq deb taxmin qilib to'rt xil elementar reaksiyalardan iborat va ularga mos tezlik konstantalari xos deb qabul qilish mumkin:



Bu erdagi (1) va (3) reaksiyalar gomoo'sish va (2) hamda (4) reaksiyalar ko'ndalang o'sish deyiladi. Bu to'rt elementar reaksiyalar orqali monomerlar sarflanishining umumiy tezligi aniqlanadi, chunki ularning initsirlashga yoki zanjir uzilishiga sarfi zanjir o'sishiga bo'lgan sarfga qaraganda juda kam. M_1 monomer faqat (1) va (4)

reaksiyalarda qatnashadi, shuning uchun uning sarflanish tezligi quyidagi tenglama bilan ifodalanadi:

$$-\frac{d[M_1]}{dt} = k_{11}[M_1^*][M_1] + k_{21}[M_2^*][M_1] \quad (3.57)$$

Xuddi shunday yo'l bilan M_2 monomerning sarflanish tezligini hisoblash mumkin:

$$-\frac{d[M_2]}{dt} = k_{22}[M_2^*][M_2] + k_{12}[M_1^*][M_2] \quad (3.58)$$

(3.57) ni (3.58) tenglamaga bo'lib quyidagi ifodani hosil qilamiz:

$$\frac{dM_1}{dM_2} = \frac{k_{11}[M_1^*][M_1] + k_{21}[M_2^*][M_1]}{k_{22}[M_2^*][M_2] + k_{12}[M_1^*][M_2]} \quad (3.59)$$

Zanjir o'sish vaqtida (2) va (4) elementar reaksiyalar ko'p marta sodir bo'lishi, ya'ni M_1^* M_2^* ga M_2^* M_1^* ga tezda o'tishi sababli quyidagi tenglik vujudga keladi:

$$k_{12}[M_1^*][M_2] = k_{21}[M_2^*][M_1] \quad (3.60)$$

bundan

$$[M_2^*] = \frac{k_{12}[M_1^*][M_2]}{k_{21}[M_1]} \quad (3.61)$$

Darhaqiqat, agar $M_2^* + M_1 \rightarrow M_1^*$ reaksiyaga qaraganda $M_1^* + M_2 \rightarrow M_2^*$ reaksiya tezroq borsa, reaksiya aralashmada M_2^* konsentratsiyasi ortadi, bu yuqoridagi reaksiyalardan tezligi M_2^* konsentratsiyasiga mutanosib bo'lgan (2) reaksiyaning tezlashishiga olib keladi. Xuddi shunday, agar M_1^* ning M_2^* ga nisbatan M_2^* ning M_1^* ga o'tish tezligi yuqori bo'lsa, M_1^* ning M_2^* ga o'tish tezligi ortadi. Oxir oqibat (3.61) tenglamaga javob beruvchi dinamik muvozanat qaror topadi. (3.61) tenglamadagi $k_{21}[M_2^*][M_1]$ ni $k_{12}[M_1^*][M_2]$ ga almashtirib $[M_2^*]$ o'rniga uning qiymatini qo'yamiz; endi, olingan tenglikning o'ng qismidagi surat va maxrajni $[M_1]/k_{12}$ ga ko'paytirib va $[M_1^*]$ qisqartirib quyidagi ifoda hosil qilinadi:

$$\begin{aligned} \frac{d[M_1]}{d[M_2]} &= \frac{k_{11}[M_1^*][M_1] + k_{21}[M_2^*][M_1]}{\frac{k_{22}}{k_{21}} \cdot \frac{k_{12}[M_1^*][M_2]^2}{[M_1]} + k_{12}[M_1^*][M_2]} = \\ &= \frac{\frac{k_{11}}{k_{12}}[M_1^*][M_1]^2 + [M_1^*][M_2][M_1]}{\frac{k_{22}}{k_{21}}[M_1][M_1]^2 + [M_1^*][M_2][M_1]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} = \frac{\frac{k_{11}}{k_{12}}[M_1] + [M_2]}{\frac{k_{22}}{k_{21}}[M_2] + [M_1]} \quad (3.62) \end{aligned}$$

$\frac{k_{11}}{k_{21}} = r_1$ va $\frac{k_{22}}{k_{12}} = r_2$ deb belgilab Mayo va Lyuisning quyidagi

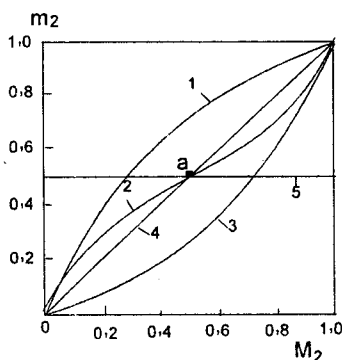
sopolimerlanishning differensial tenglamasini hosil qilamiz:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \frac{r_1[M_1] + [M_2]}{r_2[M_2] + [M_1]} \quad (3.63)$$

$d[M_1]$ va $d[M_2]$ reaksiyaga kirishgan M_1 va M_2 monomerlarning miqdori bo'lgani va dt vaqtda sopolimer makromolekularining ma'lum qismiga aylanganligi uchun $\frac{d[M_1]}{d[M_2]}$ nisbat shu vaqt davrida hosil bo'lgan cheksiz kichik miqdordagi sopolimerning ($d[M_1] + d[M_2]$) differensial monomer tarkibidan iborat (sopolimerning «lahzadagi» tarkibi). Shunday qilib, keltirilgan sopolimerlanish tenglamasi reaksiya tezligini tavsiflamaydi, balki sopolimerlanishning ayni vaqtdagi monomerlar nisbatiga bog'liq bo'lgan differensial monomer tarkibini ko'rsatadi.

r_1 va r_2 kattaliklar sopolimerlanish konstantalari yoki monomerlarning nisbiy faolligi deyiladi va sopolimerlanayotgan sistemaning muhim xarakteristikalaridan hisoblanadi. Bu kattaliklarga «monomer tarkib - polimer tarkib» egrisining ko'rinishi bog'liq bo'ladi (18-rasm). M_2 monomerning faolligi M_1 nikidan yuqori bo'lsa, hosil bo'lgan sopolimer (18-rasm, 1-egri) monomer aralashmasining hohlagan dastlabki nisbatiga qaraganda M_2 monomer bilan ko'proq boyigan bo'ladi. Aksincha, agar M_1 faol bo'lsa, monomer aralashmasidagiga qaraganda sopolimer tarkibida ko'proq M_1 bo'ladi (18-rasm, 3 - egri). r_1 va r_2 lar teng bo'lgan holda (18-rasm, 2 - egri) monomerlarning ekvimolekulyar aralashmasiga mos kelgan va bu tarkibning sopolimer tarkibiga to'g'ri kelgan nuqtada egri qiyshayadi. Agar r_1 va $r_2 < 1$ bo'lsa (18-rasm, 2 - egri), qiyshayish nuqtasigacha sopolimer M_2 bilan boyiydi, undan keyin esa monomer aralashmasidagiga nisbatan kamayadi. 2 - egri chiziqning qiyshayish nuqtasi, sopolimer tarkibining monomer aralashmasi tarkibiga to'g'ri kelgan a - nuqta azeotrop nuqta deyiladi. Bunday S- simon tarkib egrisi $r_1 < 1$ va $r_2 < 1$ bo'lgan hollardagina mavjud. $r_1 = 0$ va $r_2 = 0$ bo'lsa, zvenolari nihoyatda tartibli takrorlangan makromolekulalar hosil bo'ladi va tarkib diagrammasida to'g'ri chiziq ko'rinishida (18-

rasm, 5-to'g'ri chiziq) namoyon bo'lib, abssissa o'qiga parallel joylashib ordinata o'qini teng ikkiga bo'ladi.



18-rasm. Sopolimer tarkib diagrammasi.

1- $r_1=0,1$ $r_2=1,0$; 2- $r_1=r_2=0,135$;

3- $r_1=10$ $r_2=0,1$; 4- $r_1=1,0$ $r_2=$

1,0; 5- $r_1=0$ $r_2=0$

Monomerlardan bittasi gomopolimer hosil qilmaydigan hollarda ($r_1 < 1$ yoki r_2 nulgga teng) ayni shu monomer zvenolarining sopolimerdagi miqdori 50% dan oshmaydi.

Sopolimerlanish vaqtida doimo amalda $r_1 \cdot r_2 \leq 1$ bo'ladi. $r_1 > 1$ va $r_2 > 1$ bo'lganda M_1 va M_2 monomerlarning alohida-alohida niho-yatda uzun bloklari hosil bo'ladi va sopolimer makromolekulalari shu bloklar ketma-ketligidan iborat bo'ladi. $r_1 \gg 1$ va $r_2 \gg 1$ hollarda reaksiya mahsuloti gomopolimerlar aralashmasidan boshqa narsa bo'lishi mumkin emas.

Sopolimerlanish tenglamasini konsentratsiya orqali emas, mol ulushi bilan ifodalash mumkin. Agar dastlabki aralashmadagi M_1 va M_2 monomerlarning mo'l ulushini f_1 va f_2 , sopolimerdagi M_1 va M_2 mo'l ulushini F_1 va F_2 desak

$$f_1 = 1 - f_2 = \frac{[M_1]}{[M_1] + [M_2]} \quad (3.64)$$

va

$$F_1 = 1 - F_2 = \frac{d[M_1]}{d[M_1] + d[M_2]} \quad (3.65)$$

bo'ladi. Bu ikki (3.64) va (3.65) tenglamalarni (3.63) tenglama bilan kombinatsiyalash quyidagi ifodani beradi:

$$F_1 = \frac{r_1 \cdot f_1^2 + f_1 \cdot f_2}{r_1 f_1^2 + 2f_1 \cdot f_2 + r_2 f_2^2} \quad (3.66)$$

Bu tenglama sopolimer tarkibi sopolimerdagi M_1 monomerining mo'l ulushi ekanligini ifodalaydi va (3.63) tenglamaga qaraganda undan foydalanish ancha qulay.

Sopolimer tuzilishi M_1 yoki M_2 monomer qoldiqlaridan iborat va har bir bo'lakdagi shu qoldiqlar soni bilan tavsiflanadi. Agar r_1 va

r_2 kattaliklar ma'lum bo'lsa, reaksiyaga kirishgan monomerlarning konsentratsiyasini hisoblab topish mumkin:

$$\alpha_{11} = \frac{k_{11}[M_1^*][M_1]}{k_{11}[M_1^*][M_1] + k_{12}[M_1^*][M_2]} = \frac{1}{1 + \frac{k_{12}}{k_{11}} \cdot \frac{[M_2]}{[M_1]}} = \frac{1}{1 + \frac{1}{r_1} \cdot \frac{[M_2]}{[M_1]}} \quad (3.67)$$

Shunga o'xshash M_2 monomerning M_1^* radikalga birikish ehtimolligi

$$\alpha_{12} = 1 - \alpha_{11} = 1 - \frac{1}{1 + \frac{1}{r_1} \cdot \frac{[M_2]}{[M_1]}} = \frac{1}{r_1 \frac{[M_1]}{[M_2]} + 1} \quad (3.68)$$

tenglama bilan ifodalanadi.

M_1 monomerdan n ta zveno tutgan bo'lak hosil bo'lishi uchun ayni monomer molekularidan $n-1$ ta birikish akti va 1 ta M_2 birikish akti bo'lishi kerak; bunda, y murakkab birikishlar ehtimolligi quyidagi tenglama bilan ifodalanadi:

$$f_{nM_1} = \alpha_{11}^{n-1} (1 - \alpha_{11}) \quad (3.69)$$

hamda M_2 zvenolardan iborat bo'lakning hosil bo'lish ehtimolligi esa

$$f_{nM_2} = \alpha_{22}^{n-1} (1 - \alpha_{22}) \quad (3.70)$$

tenglama bilan ifodalanadi.

f_{nM_1} va f_{nM_2} funksiyalar M_1 va M_2 monomerlar zvenolarining u yoki bu miqdorini tutgan bo'laklar ulushini bevosita ko'rsatuvchi kattaliklar hisoblanadi.

Masalan, $r_1=1$ va $[M_1]/[M_2]=1$ bo'lsa, u holda $f_{1M_1}=1/2$, $f_{2M_1}=1/4$ va $f_{3M_1}=1/8$, ya'ni 50% barcha bo'laklar bitta M_1 zveno, 25% - 2 ta zveno, 12,5% - 3 ta zveno va h.k. tutadi. Boshqacha aytganda, kam sonli monomer qoldiqlari bo'lakda ko'p bo'ladi. α_{11} va α_{12} kattaliklar sopolimerlanish vaqtida o'zgarib turuvchi monomerlar aralashmasidagi M_1 va M_2 lar nisbatiga bog'liq bo'lgani uchun zveno miqdorlari bo'yicha bo'laklarning taqsimlanishi ham o'zgaradi. Bu taqsimlanish, $[M_1]/[M_2]$ nisbat sopolimerlanishning boshlanishidan oxirigacha o'zgarmas bo'lib turgan holda, faqat azeotrop tarkib uchungina aniq hisoblanishi mumkin.

Monomer qoldiqlarining takrorlanish xarakteri haqida 100 ta zvenoga to'g'ri keladigan bloklarning o'rtacha sonidan iborat *bloklar soni* bo'yicha ham fikr yuritish mumkin. Masalan,

$$M_1 - M_2 - \underbrace{M_1 - M_1}_{\text{...}} - \underbrace{M_2 - M_2}_{\text{...}} - M_2 - M_1 - \underbrace{M_2 - M_2}_{\text{...}}$$

10 ta zveno va 6 ta bloklardan iborat sopolimer uchun bloklar soni 60 ga teng. Blok soni sopolimer tarkibi va r_1 hamda r_2 qiymatlaridan foydalanib hisoblanadi.

Alfrey-Praysning Q – e sxemasi

Reaksiyaga kirishayotgan monomerlar tuzilishigagina bog'liq bo'lgan kattaliklarni r_1 va r_2 bilan muvofiqlashtirish maqsadida T. Alfrey va Prays 1947-yilda har bir zanjir o'sish konstantasi to'rt parametr orqali ifodalanadigan «Q – e sxema» deb ataluvchi sistemani taklif qildilar:

$$\left. \begin{aligned} k_{11} &= P_1 Q_1 \exp[-e_1^2]^* \\ k_{12} &= P_1 Q_2 \exp[-e_1 e_2] \end{aligned} \right\} 1 \quad (3.71)$$

bu yerda, R – o'sayotgan radikalning reaksiya qobiliyatini ifodalovchi kattalik; Q – qo'shbo'g'ning o'rindosh bilan tutashganlik darajasiga mutanosib parametr; e_1 va e_2 – radikal va monomer qutblanganligini ko'rsatuvchi kattaliklar bo'lib musbat (+) yoki manfiy (-) ishoralanishi mumkin. Bunda monomer molekulasidagi e ko'rsatkich va oxirida (uchida) xuddi shunday monomer guruhi tutgan radikalni teng deb ehtimollikdan uzoq faraz qilinadi. r_1 ifodadagi k_{11} va k_{12} larning qiymatini qo'yib quyidagi ifoda hosil qilinadi:

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} = \frac{P_1 Q_1 \exp[-e_1^2]}{P_1 Q_2 \exp[-e_1 e_2]} = \frac{Q_1}{Q_2} \exp[-e_1(e_1 - e_2)] \quad (3.72)$$

$$\text{Shunga o'xshash } r_2 = \frac{Q_2}{Q_1} \exp[-e_2(e_2 - e_1)] \quad (3.73)$$

$$r_1 \cdot r_2 = \exp[-(e_1 - e_2)^2] \quad (3.74)$$

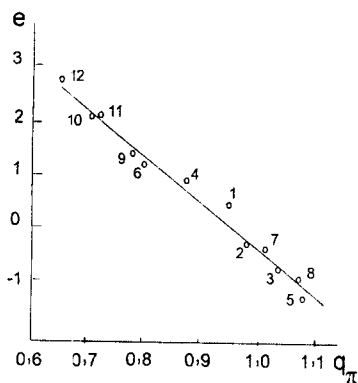
Bundan ko'rinib turibdiki, sopolimerlanishdagi takrorlanish an'anasi monomerlarning qutblanganlik parametrlari qiymatlarining farqi bilan belgilanadi.

$Q - e$ sxema sopolimerlanishda keng ishlatiladi, chunki u monomerlarning nisbiy faolligini hisoblash, demak, monomerlarning ma'lum Q va e qiymatlaridan sopolimerlanishni amalga oshirmay, mahsulotning tarkib va tuzilishi haqida fikr yuritish imkonini beradi.

* $\exp [x]$ ifoda e^x bilan bir xil kattalik bo'lib, e – natural logarifm asosi, x – esa har qanday qiymatga ega bo'lishi mumkin.

Bu qiymatlar, o'z navbatida Q va e qiymatlari ma'lum bo'lgan va ma'lum bo'lmagan monomerlarni sopolimerlash orqali aniqlangan. Dastlabki standart monomer sifatida stirol tanlab olingan va u uchun $e = -0,8$, $Q = 1$ deb qabul qilingan. $Q - e$ sxemaning ahamiyati yana shundaki, monomerlarni $Q - e$ parametrlari qiymatlaridan, faol ($Q > 0,5$) va nofaol ($Q < 0,1$), elektrondonor ($e < 0$) va elektronakseptor ($e > 0$) ligidan kelib chiqib ma'lum guruhlariga ajratish imkonini yaratdi. Shu bilan bir qatorda ayni monomerdan foydalanganda polimerlanish jarayoni turini oldindan aytish mumkin.

$Q - e$ sxema yarim empirik bo'lishiga qaramasdan e parametri tabiati qutblanganligining aniq fizik ma'nosini tushuntirish imkonini beradi. U e parametri qiymatlari va kvant-kimyoviy usullar bilan hisoblangan monomerning β - uglerod atomidagi π - elektron zaryadi orasidagi chiziqli bog'liqlikdan kelib chiqadi (19 rasm).



19-rasm. e parametri va monomerning β -uglerod atomidagi π -elektron zichligi orasidagi bog'liqlik:

1- etilen; 2 - stirol; 3- butadien-1,3; 4 - vinilxlorid; 5-vinilbutilefiri; 6 - vinilidenxlorid; 7 - vinilatsetat; 8 - vinilamid; 9 - akrolein; 10 - akrilnitril; 11 - metilakrilat; 12 - vinilidentsianid.

7 - va 8 - jadvallarda keng tarqalgan monomerlarga taalluqli Q , e va r_1 , r_2 qiymatlari keltirilgan.

7-jadval

Monomerlarning reaksiyon qobiliyati parametrlarining qiymatlari

Monomer	Q	e
Viniletil efiri	0,018	- 1,80
Stirol	1	- 0,80
Metilakrilat	0,45	0,64
Metakril kislota	0,98	0,62
Akril kislota	0,83	0,83
Butadien-1,3	1,70	- 0,50
Izopren	1,99	- 0,55

Vinilatsetat	0,026	- 0,88
Vinilxlorid	0,056	0,16
Akrilnitril	0,48	1,23
Metilmetakrilat	0,78	0,40

Sopolimerlanish konstantalari r_1 va r_2 larni hisoblash usullari

Berilgan monomerlar jufti uchun sopolimerlanish konstantalarini quyidagicha aniqlanadi: M_1 va M_2 monomerlar aralashmasini har xil tarkibda boshlang'ich konversiyalarda (reaksiya davomida reaksiyon aralashma tarkibini o'zgartirmay saqlash maqsadida, odatda reaksiya unumi 10% dan kam bo'lgan darajada) olib boriladi, hosil bo'lgan sopolimer ajratib olinib ikkala M_1 va M_2 komponentlar miqdori (sopolimer tarkibi)ni aniqlanadi.

Dastlabki aralashmadagi somonomerlar molyar konsentratsiyalari nisbatini $[M_1] / [M_2]$ bilan, shu sopolimer tarkibini $[m_1] / [m_2]$ nisbat bilan belgilab sopolimerlanish konstantalari r_1 va r_2 ni quyidagi usullar bilan hisoblash mumkin:

1. Mayo – Lyuis usuli
2. Faynemann – Ross usuli
3. Abkin – Gindin - Medvedev usuli
4. Ezrielev – Broxina – Roskin usuli
5. Kelen – Tyudyosh usuli

Mayo – Lyuis usuli – sopolimerning tarkib tenglamasi (3.63) ni quyidagi ko'rinishga keltiriladi:

$$r_2 = \frac{M_1}{M_2} \left[\frac{m_2}{m_1} \left(1 + \frac{M_1}{M_2} \cdot r_1 \right) - 1 \right] \quad (3.75)$$

So'ngra r_1 ning ixtiyoriy qiymatlari uchun (3.75) tenglama bo'yicha har bir juft (har bir tarkib) uchun tajribada olingan $[M_1]/[M_2]$ va $[m_1] / [m_2]$ qiymatlarga mos r_2 ning qiymatlari hisoblanadi. Har bir tarkib uchun ideal hollarda bir nuqtada kesishadigan to'g'ri chiziqlar turkumidan (20-rasm) r_1 va r_2 qiymatlari olinadi. Bu to'g'ri chiziqlarning koordinatalar bo'yicha kesishgan nuqtasidan (yoki to'g'ri chiziqlar bir nuqtada kesishmay, uchburchak hosil qilganda ayni uchburchak markazidan) r_1 va r_2 larning qiymatlari aniqlanadi.

Faynemann – Ross usuli – asosida sopolimerning tarkib tenglamasini quyidagi modifikatsiyada ishlatish yotadi:

Ba'zi monomerlarning sopolimerlanishdagi nisbiy faolligi

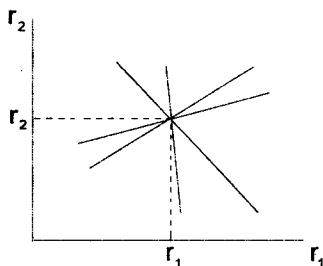
M_1	M_2	r_1	r_2
Faol faol bilan			
Stirol	Metilmetakrilat	0,50	0,46
Stirol	Metilakrilat	0,75	0,18
Stirol	Akrilnitril	0,38	0,04
Metilmetakrilat	Metilakrilat	2,15	0,40
Metilmetakrilat	Akrilnitril	1,32	0,14
Metilakrilat	Akrilnitril	0,85	1,42
Butadien-1,3	Akrilnitril	0,35	0,05
Stirol	Butadien-1,3	0,78	1,35
Faol nofaol bilan			
Stirol	Vinilatsetat	55	0,04
Metilmetakrilat	Vinilxlorid	15	0,02
Nofaol nofaol bilan			
Vinilxlorid	Vinilatsetat	1,68	0,23

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

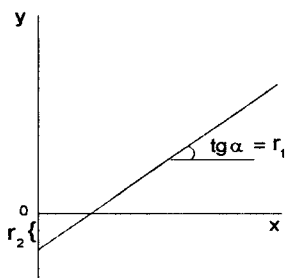
bulardan $\frac{F}{f}(f-1) = r_1 \frac{F^2}{f} - r_2$

Bu tenglamaning chap hadi $\frac{F}{f}(f-1) = y$ deb va o'ng tomonidagi hadning $\frac{F^2}{f}$ nisbati x deb belgilab olinadi. Har bir tarkib uchun x va y hisoblanib, x bo'yicha y ning o'zgarish grafigi chiziladi (21 - rasm). To'g'ri chiziqning ordinata o'qi bilan kesishishidan hosil bo'lgan kesma r_2 ning, to'g'ri chiziqning og'ish burchagi r_1 ning qiymatini beradi.

Kelen – Tyudyosh usuli – bu keyingi-yillarda juda keng tarqalayotgan usullardan bo'lib, sopolimer unumi 50% gacha bo'lgan hollarda ham r_1 va r_2 ni hisoblash imkonini beradi. $\frac{M_1}{M_2}$ - monomerlar aralashmasining dastlabki tarkibi, mol. ulush; $\frac{m_1}{m_2}$ - sopolimer tarkibi, mol. ulush.



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



21-rasm. Sopolimerlanish konstantalari r_1 va r_2 larni Faynemann-Ross usuli bilan aniqlash.

Sopolimerning tarkib tenglamasi (3.63) quyidagicha o'zgartiriladi:

$$x = \frac{M_1}{M_2}$$

$$y = \frac{m_1}{m_2}$$

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

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

Olingan natijalar asosida $\eta = f(\xi)$ grafigi (22-rasm) chiziladi.

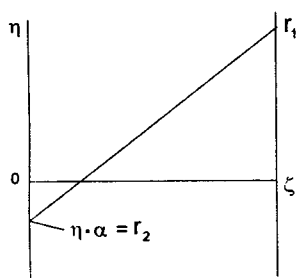
To'g'ri chiziqning ordinata o'qi bilan kesishishidan hosil bo'lgan kesma qiymatini α ga ko'paytirib r_2 ning qiymati hosil qilinadi:

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

Ezrielev, Broxina va Roskin tomonidan sopolimerlanish konstanta-larini hisoblash uchun boshqa chiziqli nisbat taklif qilingan:

$$\frac{r_1 \frac{[M_1]}{[M_2]}}{\left(\frac{[m_1]}{[m_2]}\right)^{0.5}} - \left[\frac{\left(\frac{[m_1]}{[m_2]}\right)^{0.5}}{\left(\frac{[M_1]}{[M_2]}\right)} \right] \cdot r_2 + \left[\left(\frac{[M_2]}{[M_1]}\right)^{0.5} - \left(\frac{[m_1]}{[m_2]}\right)^{0.5} \right] = 0 \quad (3.76)$$

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



1. Turli xil tarkibdagi makromolekulalarda monomer zvenolari ichkimolekulyar taqsimlanish funksiyasi:

$$f_{M_1-M_2} = \frac{r_1 \left(\frac{m_1}{m_2} \right)^2}{r_1 \left(\frac{m_1}{m_2} \right)^2 + 2 \left(\frac{m_1}{m_2} \right) + r_2} \quad (3.77)$$

22-rasm. Kelen-Tyudyosh usuli bilan r_1 va r_2 ni aniqlash grafigi.

$$f_{M_1-M_2} = f_{M_2-M_1} = \frac{\frac{m_1}{m_2}}{r_1 \left(\frac{m_1}{m_2} \right)^2 + 2 \left(\frac{m_1}{m_2} \right) + r_2} \quad (3.78)$$

$$f_{M_2-M_1} = \frac{r_2}{r_1 \left(\frac{m_1}{m_2} \right)^2 + 2 \left(\frac{m_1}{m_2} \right) + r_2} \quad (3.79)$$

bu yerda, m_1 va m_2 - monomerlarning sopolimerdagi mo'l.qismi.

2. Makromolekula bo'laklaridagi monomerlar zvenolarining o'rtacha uzunligi quyidagi ifodalar orqali hisoblanadi:

$$\overline{L_{M_1}} = \frac{f_{M_1-M_1} + f_{M_1-M_2}}{f_{M_1-M_2}} \quad \text{va} \quad \overline{L_{M_2}} = \frac{f_{M_2-M_2} + f_{M_2-M_1}}{f_{M_2-M_1}} \quad (3.80)$$

3. Makromolekulardagi monomer zvenolari ichkimolekulyar taqsimlanish funksiyasi asosida makrozanjirdagi M_1 va M_2 strukturalar molyar qismini hisoblash mumkin:

$$F_{M_1}'' = f_{M_2-M_1} \cdot \left(\frac{f_{M_1-M_1}}{f_{M_1-M_1} + f_{M_1-M_2}} \right)^{n-1} \cdot \frac{f_{M_1-M_2}}{f_{M_1-M_1} + f_{M_1-M_2}} \cdot n \quad (3.81)$$

$$F_{M_2}'' = f_{M_1-M_2} \cdot \left(\frac{f_{M_2-M_2}}{f_{M_2-M_2} + f_{M_2-M_1}} \right)^{n-1} \cdot \frac{f_{M_2-M_1}}{f_{M_2-M_2} + f_{M_2-M_1}} \cdot n \quad (3.82)$$

bu yerda, F_{M_1}'' va F_{M_2}'' - faqat M_1 va M_2 komponentlardan iborat molekulyar zanjirdagi bo'laklar molyar qismi; n - shu bo'laklardagi

elementar zvenolar soni; $f_{M_1-M_1}$, $f_{M_1-M_2}$, $f_{M_2-M_1}$ va $f_{M_2-M_2}$ - M_1-M_1 , M_1-M_2 , M_2-M_1 va M_2-M_2 strukturalarning hosil bo'lish ehtimolligi.

Umumiy holda sopolimerlanish jarayonida dastlabki reaksiyon aralashmada komponentlar nisbati o'zgaradi va shuning uchun F_{M_1}'' va F_{M_2}'' taqsimlanish funksiyalari integral kattaliklar hisoblanadi. (3.79) va (3.80) tenglamalarni integrallash mumkin bo'lmagani uchun tor intervalda monomerning polimerga aylanishidagi ehtimollikni integral tarkib differensial tarkibga teng deb olib hisoblanadi.

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

Chuqur o'zgarishlar darajasidagi radikal sopolimerlanish

Sopolimerning tarkib tenglamasi sopolimerlanish konstantalari r_1 va r_2 hamda tarkibi aniq monomerlar jufti uchun sopolimerning lahzadagi tarkibini hisoblash imkoniyatini beradi. Bundan kelib chiqib chuqur o'zgarishlar darajasidagi (60-70%) unumlarda sopolimerning umumiy tarkibi haqida fikr yuritish qiyin. Buning sababi shundaki, reaksiya davomida doimo (azeotrop sopolimerlanishdan tashqari) reaksiyon aralashmadagi monomerlar miqdori o'zgaradi. Monomer aralashmasi tarkibining bunday o'zgarishi turlicha faollikka ega monomerlarning har xil tezlikda sopolimer makromolekulasi tarkibiga kirishi bilan bog'liq. Odatda katta faollikka ega monomer tezroq sarf bo'ladi va monomerlar aralashmasi jadal sur'atlarda mazkur komponentni yo'qotaboradi. Shunday qilib monomerlar aralashmasining uzluksiz o'zgarishi bilan hosil bo'layotgan sopolimer tarkibi ham o'zgarib boradi va bu jarayon reaksiya mahsulotining kompozitsion

(tarkib) nojinsliligining jadal sur'atlarda o'zgarishiga olib keladi. Olingan mahsulot turli xil konversiyalarda, ya'ni turli tarkibdagi monomerlar aralashmalaridagi makromolekulalardan iborat bo'ladi. Tarkib bo'yicha taqsimlanish (yoki nojinslilik darajasi) monomerlar aralashmasining sopolimerga aylanish darajasiga bog'liq, ya'ni konversiya qancha yuqori bo'lsa, tarkib bo'yicha taqsimlanish shuncha tarqoq bo'ladi.

Sanoat ishlab chiqarish jarayonlarida bir jinsli mahsulotlar olish uchun quyidagi usullar ishlatiladi:

1. Reaksiya davomida monomer aralashmasi tarkibi minimal o'zgarishi uchun sopolimerlanish konstantalari birga yaqin bo'lgan monomerlar jufti tanlanadi?

2. Reaksiyani azeotrop tarkib nuqtasida yoki unga yaqin holatlarda olib boriladi;

3. Mumkin bo'lgan minimal konversiyalar bilan chegaralaniladi;

4. Reaksiya aralashmaga faolligi yuqori bo'lgan monomerni uzluksiz qo'shib borish bilan monomerlar aralashmasi tarkibi saqlanadi.

Nazorat savollari va mashqlar

1. Polimerlanish reaksiyasi qanday mexanizmlarda boradi?

2. Radikal polimerlanish reaksiyasi qanday usullar bilan initsirlanadi?

3. Initsiator va uning initsirlash samaradorligi nima?

4. Zanjirning bimolekulyar uzilish jarayonidagi rekombinatsiyalanish va disproportsilanish reaksiyalarining farqi nimadan iborat?

5. Polimerlanish tezligiga qanday omillar ta'sir qiladi?

6. Initsiator konsentratsiyasining ortishi polimerlanish tezligi va polimer molekulyar massasiga qanday ta'sir qiladi?

7. Radikal polimerlanish kinetikasini tushuntiring.

8. Monomer konsentratsiyasining ortishi bilan polimerlanish tezligi va polimerning molekulyar massasi qanday o'zgaradi?

9. Polimerlanish reaksiyasidagi zanjir uzatilishi va uning polimerlanish tezligi hamda polimer molekulyar massasiga ta'siri.

10. Monomerning kimyoviy tuzilishi va uning reaksiya qobiliyati orasidagi bog'liqlik nimadan iborat?

11. Polimerlanish termodinamikasi va undan kelib chiqadigan munosabatlar.
12. Massada va eritmada polimerlash. Gel – effekt.
13. Suspensiyon va emulsion polimerlash, ular orasidagi farq va amaliy ahamiyati.
14. Stirolning benzoil peroksidi ishtirokida polimerlanish mexanizmini yozing.
15. Polimerlanish va sopolimerlanish reaksiyalarining farqi nimalardan iborat?
16. Sopolimerlanish reaksiyalarini o'rganishning ahamiyatli tomonlari nimalardan iborat?
17. Statistik, tartibli takrorlangan, payvand- va blok-sopolimerlar strukturalarida qanday farqlar bor?
18. Sopolimerlanishda sistemaning «ideal» holati va takroriy zvenoli sopolimerlar hosil bo'lishi orasida qanday farq bor?
19. Quyidagi monomerlarni faolligi bo'yicha qanday tartibda joylashtirish mumkin: stiro, vinilatsetat, metilmetakrilat, akrilnitril? Mazkur monomerlardan hosil bo'lgan radikallar faolligi qanday tartibda o'zgaradi?
20. Quyidagi monomerlarni butadien – 1,3 bilan radikal sopolimerlaganda takroriy sopolimer hosil qilish moyilligi ortib borishi tartibida joylashtiring:

a) n-butilvinil efiri	e) malein anhidridi
b) metilmetakrilat	j) vinilatsetat
c) metilakrilat	z) akrilonitril.
d) stiro	

Ushbu sistemalarda monomerning takrorlanishga nisbiy moyilligini tushuntiring.

21. 4 – metilgeptadien – 1,6 ni polimerlash orqali olingan mahsulotda to'yinmagan bog'lar bo'lmaydi. Uning kimyoviy strukturasi qanday bo'ladi?

22. Quyida berilgan monomer juftliklari uchun sopolimerlanish konstantalarini tahlil qiling va ekvimolyar aralashmalarda past konversiyalarda har bir juftlikda qanday tarkibli sopolimer hosil bo'lishini tushuntiring.

Misol	r_1	r_2
1.	0,1	0,2
2.	0,1	10
3.	0,1	3
4.	0	0,3
5.	0	0
6.	0,8	2
7.	1	15

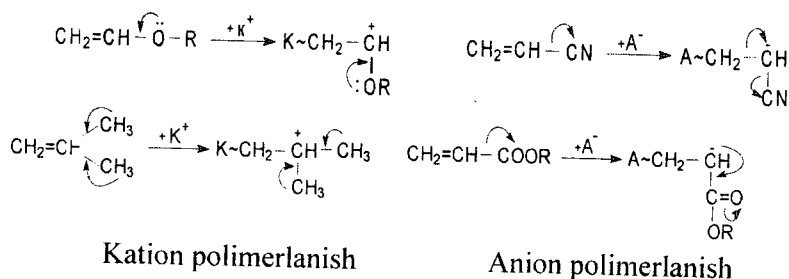
IV BOB. IONLI POLIMERLANISH

Ionli polimerlanish ancha vaqtdan buyon ma'lum bo'lib, hozirda ishlab chiqarish jarayonida ko'p tonnali mahsulotlar (poliizbutilen, past bosimli polietilen, ba'zibir kauchuklar va h.k.) ishlab chiqarish asosini tashkil etsada, radikal polimerlanishga qaraganda ancha kam o'rganilgan va mexanizmida ko'plab hodisalar munozarali xarakterga ega. Agar radikal polimerlanish monomer va initsiator tabiatiga hamda reaksiya sharoitlariga bog'liq bo'lgan yagona kinetik sxema bilan tavsiflansa, ionli polimerlanishda bu mutlaqo mumkin emas, chunki har bir aniq sistema o'zining individual kinetik qonuniyatlari bilan ifodalanadi. Shunday bo'lishiga qaramasdan ionli polimerlanishning barcha jarayonlari uchun va uning radikal polimerlanishga nisbatan o'ziga xosligida ba'zi umumiyliklar mavjud.

Yuqorimolekulyar birikmalar hosil bo'lishiga olib keluvchi ionli polimerlanish ham, radikal polimerlanishdek, zanjirli reaksiyadan iborat, ammo bunda, rivojlanuvchi erkin radikal emas, kation yoki anion bo'ladi. Ionli polimerlanish katalizatorlar ishtirokida boradi va initsiatorlar aksi o'laroq polimerlanish jarayonida sarflanmaydi va polimer tarkibiga kirmaydi. Juftlanmagan elektronning uzatilishi bilan sodir bo'ladigan radikal polimerlanishdan farq qilib, ionli polimerlanish karboniy ion yoki karbanion hosil bo'lishi, so'ngra musbat yoki manfiy zaryadning zanjir bo'yicha uzatilishi bilan boradi. Katalizator xarakteriga va hosil bo'ladigan ion zaryadiga qarab *kation* va *anion* polimerlanishga bo'linadi.

Ionli polimerlanish usullari yuqorimolekulyar birikmalar sintezi uchun imkoniyatlarni ancha kengaytiradi, ularni nafaqat vinil monomerlardan olish, balki aldegidlar, nitrillar, oksidlar va h.k. lardan olish imkoniyatlarini ham yaratadi. Shu bilan bir qatorda ionli polimerlanish selektiv xarakter namoyon qiladi: ba'zi monomerlar (akrilatlar, metakrilatlar, akrilnitril va boshqalar) anion mexanizm bo'yicha polimerlansa, kation mexanizm bo'yicha polimerlanmaydi, boshqalari (izobutilen, oddiy vinil efirlari) kation polimerlanishga moyil bo'lib, anion boshlovchilarga nisbatan inert bo'ladi. Monomer reaksiya markazining nukleofilligini va barqarorlashtiruvchi

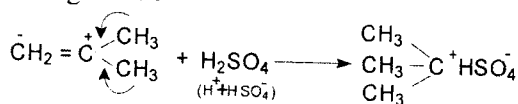
kationlarni ko'paytiruvchi elektrondonor o'rindoshlar kation polimerlanishga imkon yaratsa, shu markazning elektrofilligini va anionlar barqarorligini oshiruvchi elektronaktseptor o'rindoshlar anionli jarayonga qulaylik tug'diradi:



Kation polimerlanish

Kation polimerlanadigan monomerlarga $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{O}$ kabi to'yinmagan bog' tutgan va geterohalqalar sinfi kiradi. Vinil monomerlar orasida karkationni barqarorlashtiruvchi elektrondonor o'rindoshlar tutganlari kation polimerlanishga moyil. Bularga yuqorida aytib o'tilganidek, oddiy vinil efirlari $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{OR}$, izobutilen $(\text{CH}_3)_2\text{C} = \text{CH}_2$, stirol va uning hosilalari hamda ba'zi boshqa monomerlarni kiritish mumkin.

1877-yildayoq A. M. Butlerov izobutilenni sulfat kislotasihtirokida polimerlagan edi.

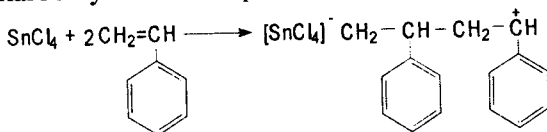


Keyinchalik izobutilen va boshqa monomerlarning polimerlanishini o'rganish kation polimerlanish uchun boshqa kislotalar, bor, alyuminiy, titan va qalay galogenidlari, ya'ni kuchli elektron akseptor (elektrofil reagentlar) xususiyatiga ega moddalar ham katalizatorlik vazifasini o'tay olishi aniqlandi. Bular ishtirokida ma'lum sharoitlarda juda yuqori molekulyar massali polimerlar olish mumkin.

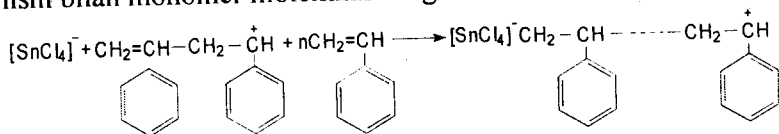
Katalizator tabiati va monomerning nukleofilligi katta ahamiyatga ega. Masalan, izobutilenni BF_3 ishtirokida polimerlash hatto juda past haroratlarda ham deyarli portlash tezligida boradi va bir necha

soniyada tugaydi; $AlBr_3$ ishtirokida esa reaksiya vaqti daqiqalar bilan, $TiCl_4$ - ishtirokida soatlar bilan o'lanadi.

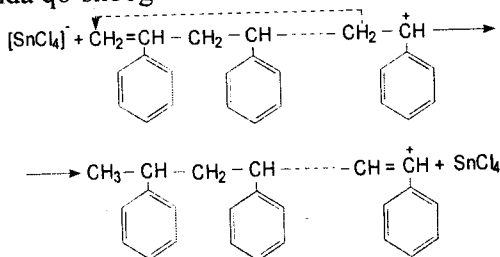
Olefinlarning metall galogenidlari ta'sirida polimerlanish mexanizmini stirolning qalay to'rtxlorid ishtirokida polimerlanishi misolida ko'rish mumkin. Stirol $SnCl_4$ bilan ta'sirlashib, avvalo, kompleks hosil qiladi va u navbatdagi stirol molekulasini bilan birikib faol markaz – karboniy ionini hosil qiladi:



Zanjir rivojlanish reaksiyasi karboniy ionining zanjir uchida tiklanishi bilan monomer molekulasining birikishidan iborat:

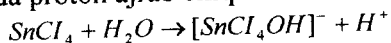


Bunda rivojlanayotgan ion qarama-qarshi uchlarining to'qnashishi natijasida katalizatorning ajrab chiqishi va makromolekula uchlaridagi zvenolarning birida qo'shbog' hosil bo'lishi bilan zanjir uziladi:

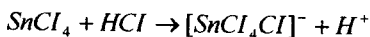


Ba'zi hollarda katalizator kiritishning o'zi polimerlanishning boshlanishiga etarli bo'lmaydi. Masalan, izobutilen past haroratda titan to'rtxlorid ishtirokida reaksiya aralashmada namlik bo'lmasa polimerlanmaydi. Sistemaga nam havoning kiritilishi ham tezda polimerlanishning boshlanishiga sabab bo'ladi. Bunday reaksiyada suv sokatalizator vazifasini bajaradi.

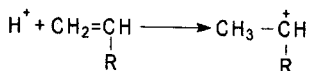
Kation polimerlanishda suv bilan bir qatorda kislotalar ham sokatalizator vazifasini o'taydi. Sokatalizator katalizator molekulasini bilan ta'sirlashganda proton ajrab chiqadi:



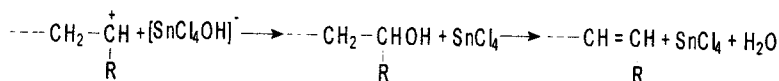
yoki



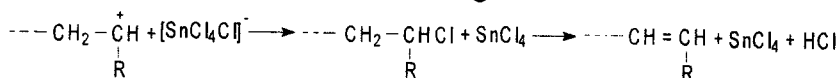
Ajrab chiqqan proton monomer molekulasini bilan ta'sirlashib faol markaz – karboniy ioni hosil qiladi:



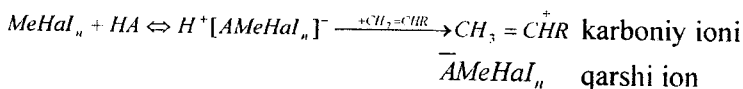
Zanjir uzilishi rivojlanayotgan karboniy ioni zanjiri bilan anion to'qnashishi tufayli bo'ladi; katalizator quyidagi sxemalar bo'yicha ajrab chiqadi:



yoki sokatalizator sifatida *HCl* ishlatilganda:



Katalizator sokatalizator *HA* bilan reaksiyaga kirishib kuchli kislota hisoblanuvchi kompleks birikma hosil qiladi. Polimerlashni boshlash shu kompleks kislota protonining monomer molekulasiga birikishidan iborat, buning natijasida karboniy ioni va kompleks qarshi iondan iborat ion juftligi hosil bo'ladi:



$\overline{AMeHal_n}$ qarshi ion

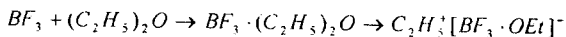
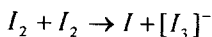
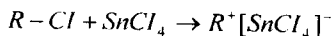
Keyinchalik katalizator bilan reaksiyaga kirishuvchi π -kompleksning oldindan hosil bo'lishi ham mumkin; agar *HA* galogenvodorod bo'lsa, bunda, y ion juftligining hosil bo'lish usuli ehtimoldan uzoq emas, chunki *HAICl₄* va *HBr₄* turidagi kompleks kislotalar, aftidan, mavjud bo'lmasa kerak:



π -kompleks

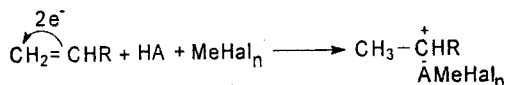
$\overline{AMeHal_n}$

Sokatalizator vazifasini ba'zi erituvchilar (masalan, uchlamchi galogen hosilalar), katalizatorning ikkinchi molekulasini yoki efirlar bajarishi mumkin.

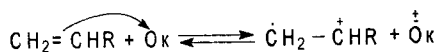


Ta'kidlash lozimki, keltirilgan sxemalarning ba'zi bosqichlari gepotetik xarakterga ega. Masalan, ba'zi hollarda spektral usullar bilan shuncha komplekslarning bo'lishi aniqlangan bo'lsa ham initsirlash bosqichida π -komplekslarning ishtirok etishini isbotlangan deb hisoblab bo'lmaydi.

Yuqorida ko'rilgan barcha kationli initsirlash jarayonlari ikki elektronli ko'chirishni o'z ichiga oladi:



Radikal-kationlar (M^{**}) hosil bo'lishiga olib keluvchi oksidlovchilar (Ok) ishtirokida bir elektronli ko'chirish yordamida initsirlash ham muhim ahamiyatga ega:

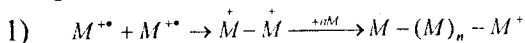


yoki umumiy ko'rinishda

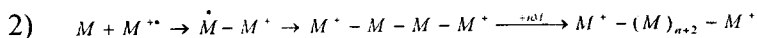


Bunday ko'chirishga monomer molekulasidagi elektrondonor o'rindosh va bo'linmas elektronlar juftligi (kislorod, azot) geteroatomning mavjudligi imkon yaratadi. Oraliq mahsulot sifatida ko'pincha zaryad ko'chiruvchi komplekslar (ZKK) hosil bo'ladi. Buni elektron spektrda ular uchun xarakterli bo'lgan chiziqlarning ($\lambda_{\text{max}} = 300-500\text{nm}$) hosil bo'lishi isbotlaydi.

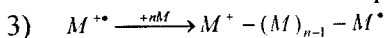
Kation-radikallar monomer tabiati va reaksiya sharoitiga ko'ra radikal yoki ionli polimerlanishni boshlaydi; ba'zan zanjir rivojlanishi baravariga ikkala mexanizmida ham boradi:



Kation polimerlanish

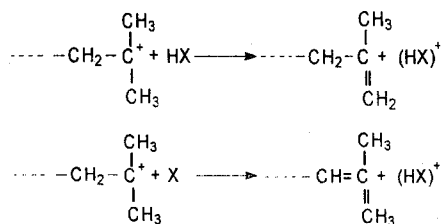


Kation polimerlanish



Radikal polimerlanish

Kationli polimerlanishda hosil bo'layotgan polimerning molekulyar massasini kamaytiruvchi zanjir uzatilish reaksiyasi ham sodir bo'lishi mumkin. Bu o'sayotgan makroiondan protonning qandaydir boshqa zarrachaga ko'chishi natijasida amalga oshadi:



Monomer va erituvchi molekulari yoki anion x vazifasini bajarishi mumkin. Kationli polimerlanish tezligiga erituvchining tabiati kuchli ta'sir ko'rsatadi. Erituvchining dielektrik doimiyligi ortishi bilan kation polimerlanish tezligi ortadi. Buning asosiy sababi, ko'pincha kation polimerlanishning umumiy faollanish energiyasining manfiy qiymatga ega bo'lishidir. Demak, ionli polimerlanishning faollanish energiyasi radikal polimerlanish faollanish energiyasidan kam bo'ladi.

Radikal polimerlanishning umumiy faollanish energiyasi quyidagi tenglama bilan ifodalanar edi:

$$E = \frac{1}{2}E_m + (E_r - \frac{1}{2}E_{ac}) \quad (4.1)$$

Elementar reaksiyalar faollanish energiyalarining qiymatlari quyidagilardan iborat edi:

$$E_m = 30 \text{ kkal/mol} \quad E_p = 5 \text{ kkal/mol} \quad \text{va} \quad E_{ac} = 0,2 \text{ kkal/mol}$$

Ionli polimerlanishning faollanish energiyasi quyidagicha ifoda qilinadi:

$$E = E_m + (E_r - E_{ac}) \quad (4.2)$$

Bunda zanjir o'sishining faollanish energiyasi E_p ning qiymati 5 kkal/mol dan 10 kkal/mol gacha o'zgarishi mumkin.

Kation polimerlanish uchun faollanish energiyasining qiymati polimerlanish sharoitlariga bog'liq. Masalan, stirolni $\text{NiCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ishtirokida dixloretanda polimerlaganda $E = -35,5 \text{ kDj/mol}$ ni, trixlorisirk kislota bilan xuddi shu erituvchi muhitida initsirlaganda $E = +33,5 \text{ kDj/mol}$ ni tashkil qiladi. Umuman, kation polimerlanishning umumiy faollanish energiyasi -30 dan +40 kDj/mol gacha bo'lgan keng oraliqda bo'ladi. Faollanish energiyasining musbat yoki manfiy bo'lishiga qarab haroratning pasayishi kation polimerlanish tezligini kamaytirishi yoki oshirishi mumkin.

Monomolekulyar mexanizmli zanjir uzilishda kation polimerlanish elementar reaksiyalarining tezliklari quyidagi tenglamalar bilan ifodalanadi:

$$\text{Faol markazning hosil bo'lishi: } V_{in} = K_{in}[M][K] \quad (4.3)$$

$$\text{Zanjirning rivojlanishi: } V_r = K_r[M][M_n^+] \quad (4.4)$$

$$\text{Zanjirning uzilishi: } V_{uz} = K_{uz}[M_n^+] \quad (4.5)$$

bu yerda, $[M_n^+]$ - faol markaz konsentratsiyasi; $[K]$ -katalizator konsentratsiyasi; $[M]$ – monomer konsentratsiyasi.

Polimerlanish darajasi ($\bar{P}$) bilan monomer konsentratsiyasi orasida quyidagicha bog'lanish bor:

$$\bar{P} = \frac{V_r}{V_{uz}} = \frac{K_r[M][M_n^+]}{K_{uz}[M_n^+]} \quad \text{yoki} \quad \bar{P} = K[M] \quad (4.6)$$

Demak, kation polimerlanishda mahsulotning polimerlanish darajasi katalizator konsentratsiyasiga bog'liq bo'lmaz ekan.

Kation polimerlanish tezligi, har qanday ionli reaksiya tezligi kabi, muhitning qutblanganligiga bog'liq. Muhit qutblanganligi ortishi bilan polimerlanish tezligi va polimerning molekulyar massasi ortadi (9-jadval).

9-jadval

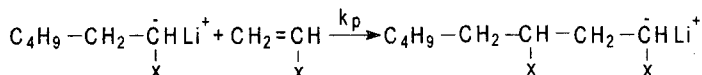
Erituvchi qutblanganligining α -metilstirol polimerlanish tezligi va polimer molekulyar massasiga ta'siri

Erituvchi	Dielektrik kattalik, ϵ	Polimerlanish tezligi, mo'l/daq.	Polimer- α -metilstirolning molekulyar massasi
Siklogeksan	1,9	1,25	2040
Benzol	2,3	-	2190
Brombenzol	5,0	1,45	-
Dixloretan	10,0	3,30	4200
Nitroetan	28,0	20,40	4450
Nitrobenzol	36,0	150,0	8300

Anion polimerlanish

O'sayotgan zanjir uchida faol markaz anion bo'lsa, bunday zanjirli polimerlanish anion polimerlanish deyiladi. Zanjir o'sish bosqichi monomerning β -uglerod atomiga anionning nukleofil

xujumi natijasida sodir bo'lib, natijada yangi σ -bog' hosil bo'ladi, π -bog'ning juft elektronlari oxirgi α -uglerod atomiga ko'chadi:

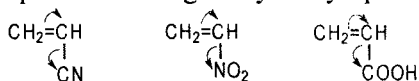


Anion polimerlanish I va II guruhlar metallari, ularning alkilari, arillari, amidlari, alkoksidlari, kuchsiz asoslar – gidroksidlar, aminlar va fosfinlar hamda ionlatuvchi nurlatish usuli bilan initsirlanadi.

Anion polimerlanish kation polimerlanishdan qator tomonlari bilan farqlansa ham juda ko'p o'xshashliklarni namoyon qiladi. Rivojlanayotgan anion, kation polimerlanishdagi kabi, erkin ion emas balki ion juftligidan iborat. Anion polimerlanish past haroratlarda katta tezlikda borsa ham haroratga aytarlik sezgir emas. Ko'p hollarda anion polimerlanishning faollanish energiyasi musbat ishoraga ega, shu sababli jarayon xona harorati, hatto undan yuqorida ham oson kechadi.

Zanjir uzilishi odatda musbat zarracha, masalan, erituvchi yoki qandaydir ko'chiruvchi agentning ko'chishi bilan sodir bo'ladi.

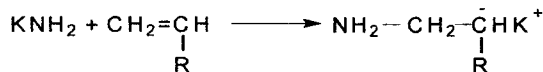
Qo'shbog'ni qutblantiruvchi elektronakseptor o'rindoshli monomerlarda anion polimerlanishga moyillik yuqori bo'ladi:



Bunda uning elektrofilligi kuchayishi oqibatida hosil bo'layotgan anionlar barqarorlashadi.

Ionli polimerlanish mexanizmini to'yinmagan birikmalarning kaliy amidi (KNH_2) ammiak muhitida polimerlanishi misolida ko'rish mumkin:

1. Faol markazning hosil bo'lishi



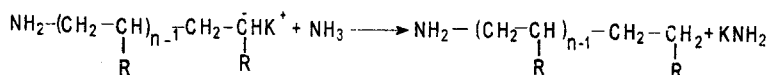
K^+ bu yerda, qarshiion vazifasini o'taydi.

2. Zanjir rivojlanishi





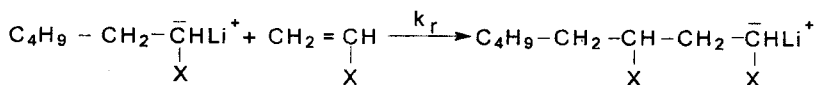
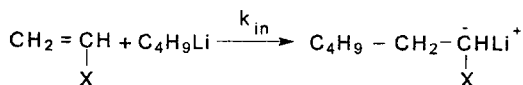
3. Zanjir uzilishi



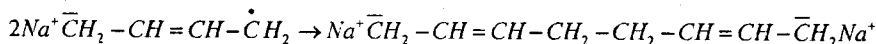
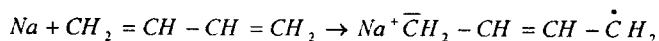
Bu misolda zanjir erituvchi, ya'ni ammiak ta'sirida uziladi. Polimerlanish tezligi monomer konsentratsiyasi kvadratiga va katalizator konsentratsiyasining kvadrat ildiziga mutanosib.

Ishqoriy metallar amidlari bilan akril kislotasi hosilalari – akrilnitril, metakrilnitril, metilmetakrilat yaxshi polimerlanadi.

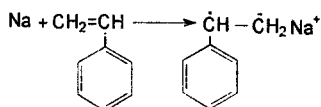
Ko'pincha, ayniqsa, sanoatda anion polimerlanish katalizatorlari sifatida metallorganik birikmalar, masalan, n-butillitidan foydalaniladi:

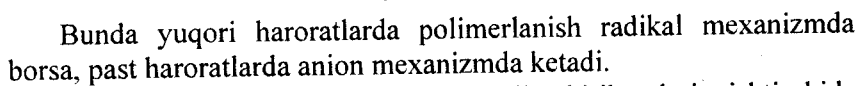


Anion polimerlanishni ishqoriy metallar bilan ham ko'p hollarda initsirlanadi. Bunda metall katalizator imkon boricha maydalanishi lozim, chunki geterogen katalizator solishtirma sirtining ortishi reaksiya tezligini ancha oshiradi. Dienlarni massada yoki qutbsiz erituvchilarda polimerlaganda elektron natriydan monomerga ko'chishi natijasida hosil bo'ladigan anion-radikallar dimerlanadi va polimerlanish dianionlar tomonidan initsirlanadi:

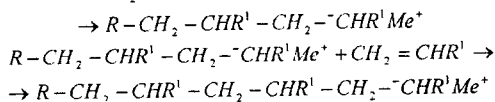
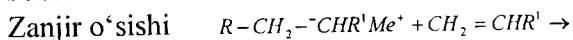


Bu reaksiyada ikki taraflama zanjir rivojlanishi kuzatiladi. Na metali vinil monomerlarning ham polimerlanishini boshlay oladi va ion-radikal hosil qiladi:

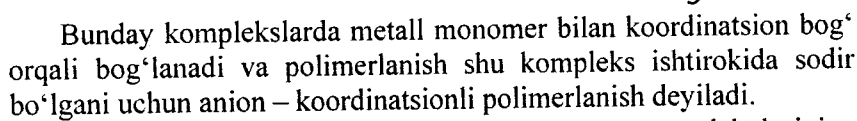




Ishqoriy metallarning metallorganik birikmalari ishtirokida polimerlanish o'ziga xos tarzda boradi. Bunda faol markaz hosil bo'lishi va so'ngra zanjir rivojlanishi monomerga metall-uglerod qutblangan bog'ga kirish yo'li bilan sodir bo'ladi va zanjir uzayishi erkin anion hosil bo'lishi bilan boradi. Bu jarayonni quyidagi sxema bo'yicha ifodalash mumkin:



Metallorganik birikma molekulasiga monomer birikish mexanizmi ancha murakkab bo'lib, monomer molekulasi bilan katalizator kompleks hosil qiladi deb taxmin qilinadi. Masalan, litiyorganik birikma ishtirokida izoprenni polimerlashda quyidagicha kompleks hosil bo'ladi:

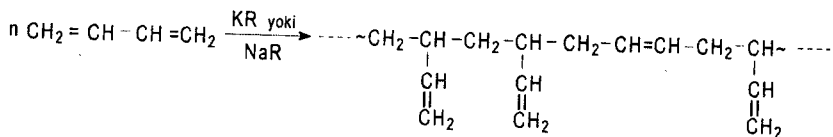


Kompleksning tuzilishi va unda monomer molekulasining fazoviy joylashishi katalizatoridagi metall – uglerod bog'ining qutblanganligiga va polimerlanish boradigan muhitga bog'liq.

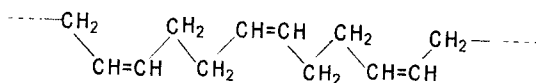
Ishqoriy metallarning organik birikmalaridan litiy-uglerod bog'i eng past qutblanganlikka ega:



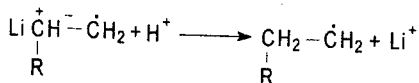
Polimerlanish litiy organik birikmalar ishtirokida inert erituvchilar (uglevodorodlar) muhitida anion – koordinatsionli mexanizmida borib stereotartibli polimerlar hosil bo'lishiga olib keladi. Masalan, natriy yoki kaliyning organik birikmalari ishtirokida butadien polimerlansa, asosan, 1,2-strukturali polimer hosil bo'ladi:



Erituvchi sifatida uglevodorodlardan foydalanib litiyorganik birikmalar ishtirokida 90% 1,4-strukturadan iborat stereotartibli tsis-1,4-butadien hosil qiladi:

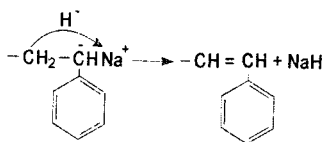


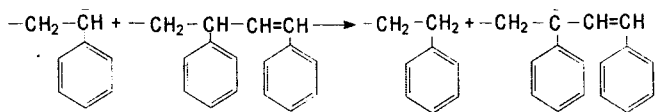
Proton donor hisoblangan erituvchilar yoki nordon xarakterli moddalar vodorodning litiyni siqib chiqarishi bilan faqat radikal polimerlanishni initsirlyadigan erkin radikallar hosil qilib anion polimerlanishni to'xtatadi.



Shunday qilib, harorat va erituvchini o'zgartirib reaksiyaning yo'nalishini o'zgartirish mumkin.

Ma'lum sharoitlarda, erituvchi yoki monomerga zanjir uzatilish bo'lmaganda va boshqa uzilish reaksiyalarida anion mexanizmida polimerlanuvchi ba'zi sistemalarda «jonli» polimer zanjirlar hosil bo'ladi va ular uzoq vaqt (1 – 2 haftagacha) saqlanib polimerlashni boshlash xususiyatini saqlab turadi. Bu vaqt davomida reaksiyon muhitga monomerning yangi miqdorini qo'shib polimerlanishni yana tiklash mumkin. Faol markazlarning asta-sekin o'z faolligini yo'qotishi gidrid ionining qarshi ionga ko'chishi bilan boshlanadigan reaksiyalar bilan bog'liq deb hisoblanadi:





Oxirgi reaksiya natijasida hosil bo'lgan allil anioni anion polimerlanishni initsirlashga qodir emas.

Akrilatlar va metakrilatlar kabi qutbli monomerlarning «jonli» polimerlanishini qiyinlashtiruvchi sabablar juda ham aniq emas, ularni monomerlar funksional guruhlarining dastlabki metallorganik initsiator bilan ham, karbanion bilan ham reaksiyaga kirishadi deb taxmin qilinadi. Qutbli monomerlarning «jonli» polimerlanishida yuqoridagi reaksiyalar sodir bo'lmashligi uchun juda past haroratlar qo'llaniladi.

«Jonli» anion polimerlanish birinchi marta 1930-yillarda Abkin¹ va Medvedev tomonidan kuzatilgan va XX asrning 50-yillaridan bu jarayon Shvarts tomonidan sistematik ravishda o'rganila boshlagan. Hozirda anion polimerlanish juda keng tarqalgan. «Jonli» zanjirli polimerlanishning barcha asosiy belgilari – konversiya bilan molekulyar massaning chiziqli o'sishi, tor molekulyar-massaviy taqsimot, blok-sopolimerlar olish imkoniyati «jonli» anion polimerlanish uchun yaqqol ifodalanadi. Xususan, ana shu usul bilan amaliyotda gel-xromatografiyada standart sifatida foydalaniladigan monodispers polimer (odatda polistirol) olinadi. «Jonli» ion polimerlanishdan sanoatda blok-sopolimerlar olishda foydalaniladi. Bunda umumiy usul shundan iboratki, bitta monomerning polimerlanishi tugagach uning «jonli» zanjirlariga boshqa monomer qo'shiladi. Masalan, polistirolning «jonli» zanjiri metilmetakrilatning polimerlanishini initsirlashi mumkin. Umumiy holda turli xil monomerlarni ketma-ket «jonli» anion polimerlash usuli bilan turli xil bloklar tutgan multiblok sopolimerlar olish mumkin. Bulardan bitta bloki elastomerlarga, ikkinchisi-plastiklarga tegishli termoelastoplastlar deb nomlanuvchi blok- sopolimerlar ma'lum.

Termoelastoplastlar kauchuklar va plastiklar orasidagi noodatiy kompleks xossalarga ega. Termoplastiklar orasida stirolning butadien va izopren bilan blok-sopolimerlari eng ko'p tarqalgan.

¹ Abkir Abram Davidovich (1903-1983 yy.) – rus fizik-kimyogari, kimyo fanlari doktori, professor

Stereospetsifik polimerlanish

Taktik strukturalar (izotaktik yoki sindiotaktik) hosil bo'lishi bilan sodir bo'ladigan polimerlanish reaksiyalari *stereospetsifik polimerlanish*, bunday polimerlar esa – *stereotartibli polimerlar* deb ataladi. «Stereo-tartibli» va «stereospetsifik» atamaları bir xil ma'noga ega.

Monomer molekularining tuzilishiga va birikish lahzasida o'sayotgan zanjirga nisbatan ularning orientirlanishiga ko'ra turli xil stereoizomer polimerlar hosil bo'lishi mumkin. Stereoizomerlar paydo bo'lishi uchun makromolekula zanjiri turli xil o'rindoshlar (sis-trans - izomeriya) tutgan atomlarni biriktiruvchi qo'shbo'g' yoki asimmetrik uglerod yoki boshqa elementlar atomlari (optik izomeriya) tutishi lozim.

Geometrik izomerlarga misol sifatida tabiiy kauchuk (tsis-izomer, aynanlik davri $8,16^{\circ}$) va guttapercha (trans-izomer, aynanlik davri $4,8^{\circ}$) ni keltirish mumkin. Bu tabiiy polimerlarning o'x-shashliklarini (analoglarini) sintez qilib ham olish mumkin. Ko'rinib turibdiki, zanjir o'sishining stereokimyoviy nazoratini amalga oshirish uchun faol markazga birikish vaqtida monomerning fazoviy holatini bilish lozim. Bu masala koordinatsion ionli polimerlanishda monomerning o'sayotgan zanjir faol markazi atomi bilan hosil qilgan koordinatsion bog' hisobiga hal bo'ladi.

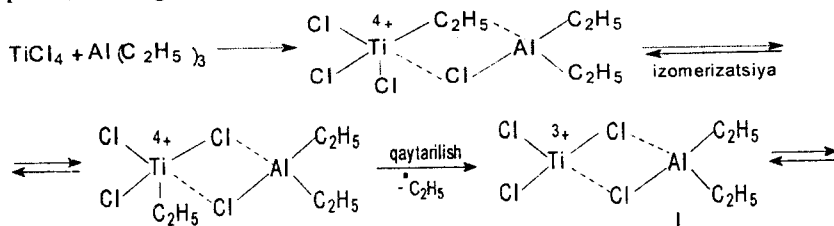
Koordinatsion polimerlanish katalizatorlari orasida *stereospetsifik* nomini olgan Tsigler – Natta kompleks katalizatorlari alohida ahamiyatga ega, chunki ular ko'p hollarda stereotartibli polimerlar hosil bo'lishiga olib keladi. Bu katalizatorlarning o'ziga xos tomoni shundaki, ulardan biri asosan koordinatsiyani, qolganlari – polimer zanjiri o'sishini ta'minlovchi bir nechta komponentlardan iborat.

Polistirol kabi vinil monomerlarning makromolekulalari asosiy zanjirida asimmetrik uglerod atomlari mavjudligini 1932-yildayoq Shtaudinger ko'rsatgan edi. Keyinroq, stereotartibli zanjir o'rindoshlarning sterik itarilishi oqibatida 3/1 (1 ta spiral o'ramiga 3 ta zveno) turidagi aynanlik davri 0,62 nm bo'lgan spiralga buralishi kerakligini Bun taxmin qildi. Oradan 12-yil o'tgach xuddi shunday strukturani izotaktik polipropilen uchun Natta ko'rsatib berdi.

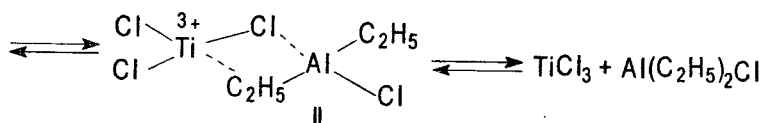
Stereotartibli polimer – polivinilizobutilen efiri sintezini 1950-yillarning boshida Shildknext amalga oshirdi. Mazkur polimer tolasida

aynanlik davri 0,62 nm li kristall struktura aniqlandi. Xuddi shu vaqtda Natta mazkur sohada izlanishlar olib borib, Tsiglarning AIR_3 katalizatorlarida etilen oligomerlari olganligini diqqat bilan kuzatib bordi. Natta Tsiglarning $AIR_3 - TiCl_4$ sistemasi ishtirokida polietilen olish ustida olib borgan tajribalariga yuqori baho berdi. U shu sistemadan propilenni polimerlashda foydalanib birinchi marta stereotartibli izotaktik polipropilen sintez qildi. Qisqa vaqt ichida Natta xodimlari bilan «Tsigler-Natta» katalizatorlari ishtirokida α -olefinlar, dienlar va stirolning qator stereotartibli polimerlarini oldi. Tsigler-Natta katalizatorlarining ahamiyati shundaki, ular ko'plab monomerlarni stereotartibli polimerlashda eng universal hisoblanadi va faqat ular yordamida α -olefinlarni polimerlash mumkin; bu katalizatorlar ishtirokida o'rtacha bosimda xossalari bilan radikal polimerlash mahsulotidan farqlanadigan polietilen olinadi.

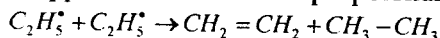
Hozirgi vaqtda Tsigler-Natta katalizatorlari sifatida ikki birikma – o'tish metali va I – III guruh metallarining kombinatsiyasi ($TiCl_3 + AIR_n Cl_{3-n}$) tushuniladi. Bu katalizatorga juda oz miqdorda Lyuis¹ning organik kislotalari sinfiga kiruvchi alkilbenzollar qo'shilganda stereotartiblilik samarasi juda ortadi. Shunday yo'l bilan takomillashtirilgan amaldagi Tsigler-Natta katalizatorlari yordamida 1 g titan komponenti hisobiga deyarli 100% li stereotartibli 1 tona polipropilen olish mumkin. Nemis olimi Tsigler K.V. (1898 – 1973 y.y.) va italyan olimi Natta Dj. (1903 – 1979 y.y.) 1963-yilda mazkur tadqiqotlari uchun Nobel mukofotiga sazovor Tsigler-Natta geterogen katalizatorlarini tayyorlash uchun $TiCl_4$ ni $Al(C_2H_5)_3$ bilan uglevodod muhitida aralashtirilganda Ti^{4+} Ti^{3+} gacha qaytariladi va yuqori disperslikda katalitik faol cho'kma (kolloiddispers) $\beta-TiCl_3$ hosil qiladi; buning sirtida alkil guruhlar tutgan faol markazlar joylashadi:



¹ Lyuis Gilbert Nyuton (1875-1946 y.)-Amerikalik fizik-kimyogar, AQSh Milliy FA a'zosi bo'lgan.



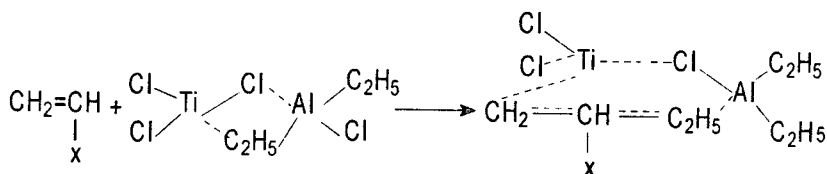
Alyuminiyalkilxlorid eritma va, sirtida I yoki II kompleks ko'rinishida bog'langan cho'kma orasida taqsimlanadi. Reaksiya natijasida ajralib chiqqan etil radikallar disproporsilanishi



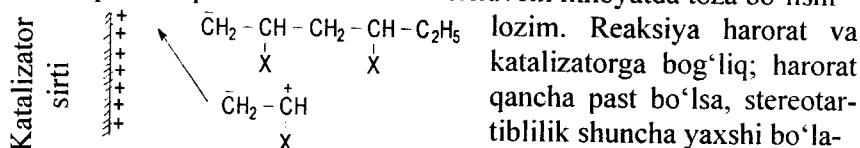
yoki ma'lum sharoitlarda radikal polimerlashni initsirlashi mumkin.

Alyuminiyalkil mo'l miqdorda olinsa Ti(III) Ti(II) gacha qaytarilib katalitik sistemaning faolligini pasaytiradi.

Vinil monomerlarni Tsigler-Natta katalizatorlari ishtirokida polimerlash taxminan quyidagi mexanizmida sodir bo'ladi:



Bu katalitik geterogen jarayon bo'lib, monomer molekulasini o'sayotgan zanjir va katalizator sathi o'rtasiga suqilib kiradi. Stereospesifik polimerlanish uchun erituvchi nihoyatda toza bo'lishi



di. Polimerlanish reaksiyasi tezligi hosil bo'layotgan makromolekulalar konformatsiyasiga ham bog'liq. Stereospesifik polimerlanish reaksiyalari bilan sanoatda polipropilen, polibutadien, poliakrilnitril olinadi.

Optik faol polimerlar

Optik faol polimerlar – eritmalaridan, suyuqlamalaridan yoki ularning tiniq shishasidan qutblangan yorug'lik nuri o'tganda uni burish qobiliyatiga ega yuqorimolekulyar birikmalardir. Kelib

chiqishiga ko'ra optik faol polimerlar tabiiy (oqsillar va polipeptidlar, polisaxaridlar, nuklein kislotalar) va sintetik bo'lishi mumkin.

Makromolekulalarida disimmetrik (xiral) struktura: asimmetrik markazlar (asosan, asimmetrik uglerod atomlari), makromolekulada spiral konformatsiyali qismlar mavjud bo'lishi polimerlarga optik faollikni beradi.

Izotaktik polimerlarda optik faollik ham asosiy polimer zanjiridagi asimmetrik atomi, ham yon guruhlar konfiguratsiyasi tufayli namoyon bo'lishi mumkin. Izotaktik polipropilen, poliatsetaldegid, polioksipropilen optik faol polimerlar hisoblanadi.

Optik faollikni namoyon qiladigan yuqorimolekulyar birikmalarni sintez qilishning qator usullari ma'lum:

1) Nofaol polimerni polimeranalogik o'zgartirish; bunda, polimerning yon radikallariga optik faol guruhlar kiritiladi yoki asimmetrik sintez yo'li bilan makromolekulada asimmetrik markazlar hosil qilinadi;

2) Optik faol monomerlar ratsemtanlanishining oldini oladigan sharoitlarda polimerlash va polikondensatlash;

3) Optik faol polimerlarni polimeranalogik o'zgartirish;

4) Monomerda ratsemik aralashma tutgan ikki optik izomerdan birini stereoselektiv polimerlash;

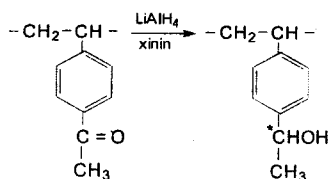
5) Simmetrik monomerlarni stereospetsifik polimerlash usuli bilan asimmetrik sintezni amalga oshirish.

So'nggi usulda optik faol katalizator yoki somonomerlar ta'sirida polimerlanish jarayonida har bir elementar zvenoda mumkin bo'lgan ikki konfiguratsiyaning birida asimmetrik atomlar (asosiy zanjirda) vujudga keladi.

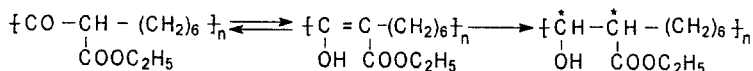
Optik faol quyi molekulyar birikmalar bilan ko'plab nofaol polimerlar polimeranalogik o'zgartirishlar yordamida disimmetrik polimerlarga aylantirilishi mumkin. Shunday usul bilan polivinilpirrolidonni *D*-vino kislota, *D*-kamforsulfokislota yoki *L*-bodom kislota bilan neytrallab optik faol polimerlar tuzi olingan. Xuddi shunday xinning polimerli tuzi akril kislotasini radikal polimerlash va uni akril kislota angidridi bilan sopolimerlab, so'ngra angidrid guruhlarini gidrolizlab ikki xil optik faol polimer olingan.

Optik faol polimerlarni to'g'ridan – to'g'ri makromolekulada asimmetrik sintez usuli bilan ham olish mumkin. Bunda ham polimerning asosiy zanjiridagi, ham yon guruhlardagi uglerod

atomlari asimmetrik atomga aylanishi mumkin. Masalan, poli-*n*-vinilatsetofenonni xinin ishtirokida qaytarilganda optik faol polimer spirti hosil bo'lgan:

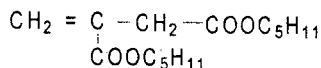


Asosiy zanjirda asimmetrik atomlar hosil bo'lishiga poli- β -ketoefirlarni optik faol moddalar (*L*- glutamin kislota, *D*-vino kislota) bilan modifikatsiyalangan nikel katalizatori ustida gidrogenlash ham misol bo'laoladi:



Barcha usullarga nisbatan optik faol monomerlarni polimerlash yoki polikondensatlab optik faol polimerlar olishning afzalligi shundaki, bunda, makromolekulaning barcha monomer zvenolarida optik faol guruhlar bo'ladi.

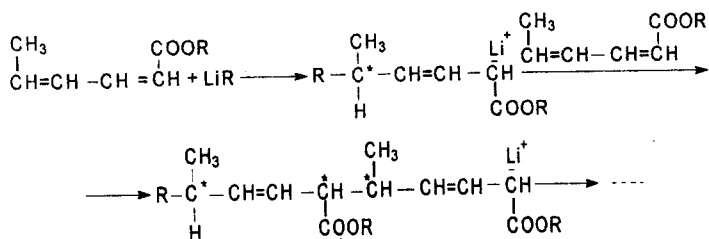
1896-yilda Valden¹ tomonidan amalga oshirilgan itakon kislota-sining optik faol diamin efirini polimerlash optik faol polimerning dastlabki sintezi bo'lgan. Shundan



boshlab yon guruhli optik faol to'yinmagan birikmalarni polimerlash optik faol polimerlar sintez qilishning keng tarqalgan usuliga aylandi. Faol monomerlar sifatida α -olefinlar; akril, metakril, malein va boshqa to'yinmagan kislotalarning efirlaridan foydalaniladi. Hosil bo'lgan yon guruhli asimmetrik markazlarga ega polimerlarning optik faolliги odatda polimerlanish darajasi va reaksiya unumiga bog'liq bo'lmaydi. Polimerning optik faolliги asosan polimerlanish mexaniz-miga bog'liq bo'lib, bevosita polimerning stereotartiblilik darajasi bilan belgilanadi.

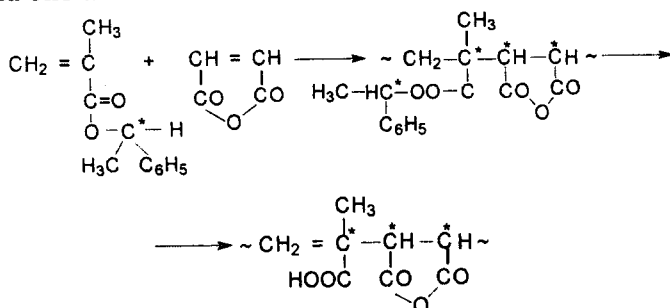
Asimmetrik sintezga misol sifatida sorbin kislota efirlarining polimerlanishini olish mumkin:

¹ Paul Valden (Pavel Ivanovich) (1863-1957) – latish fizik-kimyogari, Peterburg FA akademigi

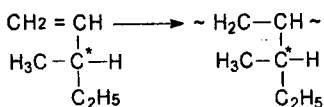


Bunday polimerlarning har bir monomer zvenosida stereoizomerlanishni ta'minlovchi ikkita asimmetrik uglerod atomi va qo'shbog' tutgan uchta bo'lak mavjud bo'lgani uchun *tritaktik* polimerlar deyiladi.

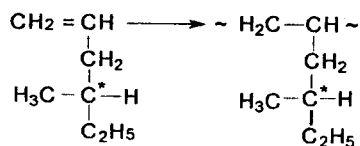
Asimmetrik sintezni amalga oshirishning yana bir usuli malein anhidridini ℓ - α -metilbenzil spirtining to'yinmagan efirlari bilan sopolimerlab, so'ngra dastlabki asimmetrik markazni gidroliz yordamida olib tashlashdir:



Ancha past optik faol polimerlar hosil bo'lishiga olib keluvchi asimmetrik sintezga qaraganda optik faol monomerlarni (α -olefinlar, vinil spirtining efirlari, akrilatlar va boshqalar) radikal, ionli yoki stereospetsifik polimerlash istiqbolli usul hisoblanadi. Makromolekula yon guruhlarining asimmetrik atomlari asosiy zanjirga (α -yoki β -holatda) yaqin bo'lsa maksimal optik faollikka erishiladi:



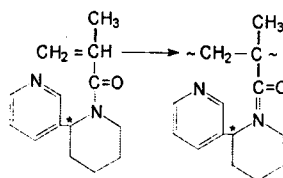
3 - metilpenten - 1



4 – metilgeksen – 1

Fiziologik faol polimerlar uchun optik faollikni tadqiq qilish katta ahamiyatga ega, chunki bu bilan polimerlarning konformatsion va konfiguratsion o'zgarishlarini biologik faollik bilan bog'lash mumkin. Shu maqsadda mazkur darslik muallifi tomonidan optik faolligi makromolekulaning yon tarmoqlarida joylashgan asimmetrik uglerod atomlari hisobiga namoyon bo'ladigan anabazin va xinin alkaloidlari asosida optik faol polimerlar sintez qilingan.

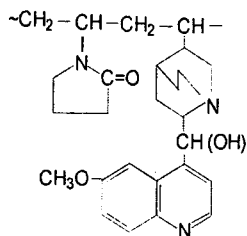
Buning uchun anabazin alkaloidi asosida monomer *N*-metakriloilanabazin sintez qilingan va radikal polimerlanish orqali uning polimeri olingan



N-metakriloil
anabazin

Poli- *N*-metakriloil-
Anabazin

Bu polimer yuqori optik faollikni namoyon qilgan. Yuqoridagi maqsadda suvda eriydigan farmakologik faol polimer *N*-vinilpirrolidonni xinin alkaloidi bilan sopolimerlab quyidagi tuzilishga ega optik faol polimer olingan:



Hozirgi vaqtda optik faol polimerlarning eng muhim qo'llaniladigan sohasi – ular yordamida suyuqlik va gazli xromatografiya usullari bilan optik izomerlarni ajratish hisoblanadi. Sorbentlar sifatida

optik nafaol polimerlarni modifikatsiyalash yoki optik faol monomerlarni polimerlash orqali olingan sintetik polimerlar va tabiiy optik faol polimerlar sinab ko'rilgan.

Optik faol monomerlardan olingan polimerlar ratsemik mahsulotlarga nisbatan yuqori mexanikaviy xossalari va issiqlikka chidamliligi bilan ajralib turishi katta amaliy ahamiyatga ega. Optik faol polimerlar o'tayotgan yorug'lik qutblanish tekisligini aylantirish xususiyatiga ega shisha va pardalar tayyorlashda ishlatiladi.

Polimerlashning amaliy usullari

Polimerlashning quyidagi asosiy amaliy usullari mavjud:

1. Massada (blokda);
2. Eritmada;
3. Emulsiyada;
4. Qattiq fazada.

Barcha polimerizatsion jarayonlarni ikki katta guruhga – gomo-gen va geterogen jarayonlarga ajratish mumkin. Birinchi guruhga hosil bo'lgan polimerning o'z monomerida yoki erituvchida to'liq eriydigan sharoitda massada va erituvchida polimerlashni kiritilsa, ikkinchi guruhga hosil bo'lgan polimerning alohida faza ko'rinishida ajrab chiqishi bilan hamda ham suvda, ham organik muhitdagi dispersion polimerlanishning turli xillarini amalga oshiriladigan massadagi va erituvchidagi polimerlanish jarayonlarini kiritish mumkin. Geterogen sharoitlarda, dastlabki holatda reaksiya sistemalar massadagi va erituvchidagi polimerlanishga o'xshab gomogen bo'lsa ham gaz fazali va qattiq fazali polimerlanish jarayonlari rivojlanadi. Keyingi vaqtlarda gazsimon yoki suyuq monomer organik yoki noorganik tabiatli qattiq sirtlarda polimerlanadigan geterogen sistemalar muhim ahamiyatga ega bo'lmoqda.

Massada polimerlash sanoatda polimer olishning eng keng tarqalgan usullaridan hisoblanadi. Bu usuldan sanoatda etilen, stirol, metilmetakrilat va boshqa monomerlarning polimer va sopolimerlarini olishda foydalaniladi. Polimerlashning bu usuli komponentlarning minimal soni bilan – faqat monomer va initsiator ishtirokida yoki initsiator o'rniga yuqori energiyali nurlardan foydalanib amalga oshirilishi mumkin. Mazkur holat massada polimerlashni amalga oshirishning asosiy afzalligini belgilaydi. Massada polimerlab olingan

polimerlar reaksiyon aralashmaga har xil komponentlar bilan kiradigan ifloslantiruvchilarning yoʻqligi hisobiga yuqori darajadagi tozaligi bilan farq qiladi. Yana bir afzalligi shundaki, texnologik jarayonlarda oqava suvlarning yoʻqligi, polimerizatsion muhitdan polimerni ajratib olish bosqichining yoʻqligidir.

Massada polimerlash jarayonining asosiy kamchiligi jarayon tezligini va hosil boʻlayotgan polimerlarning molekulyar-massaviy xarakteristikalarini boshqarishni murakkablashtiradigan reaksiya issiqligini tortib olishning qiyinligidir. Monomerning kichik konversiyalarida massada polimerlash jarayonlarining oʻziga xos kinetikasi radikal polimerlashning klassik qonuniyatlari, yuqori konversiyalarida esa gel-effektning namoyon boʻlishi bilan tushuntiriladi.

Massada yoki blokda polimerlashdan taxtalangan tiniq organik shisha yoki suyuqlantirib qayta ishlanadigan kukunsimon polimer olish maqsadida metilmetakrilat va stirolni radikal polimerlashda foydalaniladi. Mazkur usul bilan polivinilxlorid qatronlar olish uchun sanoatda vinilxlorid ham polimerlanadi.

Eritmada yoki lokli polimerlash reaksiya issiqligini samarali tortib olishni taʼminlaydi va jarayonni oson boshqarish imkonini beradi. Shunga qaramay eritmada polimerlash jarayoni blokda polimerlashga nisbatan sanoatda kamroq oʻz oʻrnini topgan. Bu avvalo, reaksiyon aralashmadan polimerni ajratib olishga sarflanadigan katta harajatlar bilan bogʻliq. Koʻproq bu usul olinadigan polimer lok koʻrinishida ishlatilganda qoʻllaniladi.

Bu reaksiyani amalga oshirish uchun monomer, agar kerak boʻlsa, uzatish agenti ham inert erituvchida eritiladi. Radikal polimerlanish initsiatorlari ham reaksiyon aralashmada eritiladi, ionli initsiatorlar va koordinatsion katalizatorlar ham eritiladi yoki suspenziyalanadi. Inert erituvchining ishtirok etishi reaksiyon aralashma qovushqoqligining ortishini nazorat qilishni engillashtiradi va issiqlik oʻtkazishni yaxshi taʼminlaydi.

Mazkur usulning asosiy kamchiligi shundaki, qanday inert erituvchi tanlab olingan boʻlmasin, doimo erituvchiga zanjir uzatish ehtimolligi mavjud boʻladi va bu ancha yuqorimolekulyar mahsulotlar olishni qiyinlashtiradi. Bundan tashqari, hosil boʻlgan polimerni erituvchidan uni bugʻlatib yoki reaksiyon aralashmaga choʻktiruvchi qoʻshish bilan polimerni choʻktirib ajratish zarur boʻladi; keyin esa polimerni bu komponentlarning qoldiqlaridan butunlay tozalashdek

murakkab ishni bajarish talab etiladi. Ba'zi holatlarda, yuqorida aytilganidek, ayniqsa, agar tayyor mahsulot polimerning eritmasi holida ishlatiladigan bo'lsa, bu usul boshqalariga nisbatan ustunlik qiladi. Masalan, bu qator elimlar, adgezivlar, izolyatsiyalovchi qoplamalar olishda yoki polimer o'z monomerida erimay reaksiya davomida cho'kmaga tushganda qo'l keladi.

Sanoatda bu usul akrilnitrilni radikal polimerlaganda va izobutilenni kation polimerlaganda ishlatiladi. Blok-sopolimerlar ham odatda eritmada polimerlash usuli bilan olinadi.

Suspenziyada va emulsiyada polimerlash. Suspensiyada polimerlash bilan faqat suvda erimaydigan monomerlarni polimerlash mumkin. Monomerni suvda mayda tomchilar holida dispergatsiyalanadi, bular suvda eriydigan himoyalovchi kolloidlar, sirt faol qo'shimchalar va aralashtirish bilan koalestsensiyadan stabillanadi. Monomer hosil qilgan sharchalar o'lchami monomerning suvga nisbati, stabillovchi agent xili va konsentratsiyasi hamda reaksiya aralashmani aralashtirish tezligiga bog'liq.

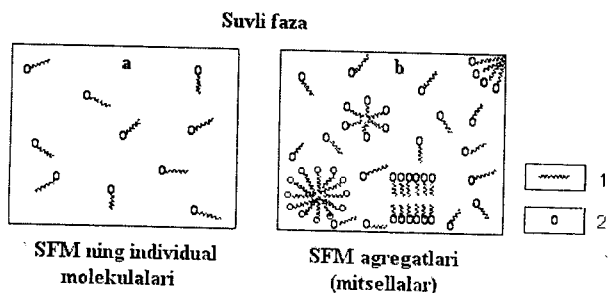
Polimerlash uchun monomerda eriydigan initsiatorlardan foydalaniladi. Monomerning har bir sharchasi boshqa sharchalardan izolirlangani va mustaqil bo'lgani uchun ularning har birini alohida mikroblok reaktorlar deb qarash mumkin. Monomer sharchalarini ajratib turuvchi uzluksiz suv fazasi issiqlikni samarali tashuvchi agent sifatida xizmat qiladi, natijada reaksiyaning ekzotermikligi muammo tug'dirmaydi. Qolaversa, suvni issiqlik tashuvchi sifatida ishlatish eritmada polimerlashga nisbatan ancha iqtisodli. Monomerning hammasi juda ko'p alohida mayda reaktorlardan iborat bo'lgani uchun kinetik zanjir uzunligi ustidan nazorat o'rnatish nisbatan oson va hosil bo'lgan polimer tor molekulyar-massaviy taqsimotga ega bo'ladi. Polimerlanish odatda yuqori miqdorda mahsulot hosil bo'lish bilan kechadi va polimer sferik zarrachalar shaklida yoki donador bo'ladi (shu sababli polimerlashning bu xili munchoqli yoki donador polimerlash nomi bilan ham ataladi). Tayyor mahsulot suvda oddiy filtrlash bilan oson ajratib olinadi va shundan keyin uni sirt-faol moddalar qoldiqlari yoki himoyalovchi kolloidlardan suv bilan yuvish orqali tozalanadi. Yuvilgan va quritilgan mahsulot o'z ko'rinishida ishlatiladi yoki uni bosim ostida quyish bilan qayta ishlanadi yoki polimerdan adgezivlar yoki turli xil qoplamalar sifatida foydalanilganda munosib erituvchilarda eritiladi.

Suspension polimerlashdan radikal initsiatorlar ishtirokida donador polistirol (bunda, n ko'pik polistirol olinadi), polistirol-divinilbenzol (ionalmashuvchi qatronlar tayyorlash uchun) va polivinilatsetat (keyinchalik polivinil spirtiga aylantirish uchun) olishda foydalaniladi. *Emulsion polimerlashda* monomer suspension polimerlashdagidek, suvli fazada alohida sharchalar shaklida dispergatsiyalanmay, birjinsli emulsiya shaklida bo'ladi. Emulsiya emulgatorlar yoki sirt-faol moddalar, himoya kolloidlari va ba'zi bufer eritmalar bilan stabillanadi. Sirt faol moddalar sifatida – ishqoriy metallarning oleatlari, palmitatlari, lauratlari; aromatik sulfokislotalarning natriyli tuzlari, masalan, diizobutilnaftalinmonosulfokislotalarning natriyli tuzi va h.k. ishlatiladi.

Emulgatorlar monomer – suv sirti chegarasida sirt taranglikni kamaytirish va monomerning suvda emulsiyalanishini engillatish uchun ishlatiladi. Emulgatorlarning eruvchanligi past bo'lgani uchun faqat kichik konsentratsiyalarda suvda eriydi, ya'ni molekulyar-dispergirlangan holatda bo'ladi. Ma'lum konsentratsiyada yuqorida suvda erimagan sirt-faol moddaning ortiqcha miqdori mitsella deb ataluvchi molekulyar agregatlar hosil qiladi. Natijada molekulyar-eruvchi sirt faol modda va uning mitsellalari orasida muvozanat qaror topadi. Sirt faol modda suvda to'liq eriydigan maksimal konsentratsiya yoki sirt faol modda faqat mitsella hosil qiladigan konsentratsiyadan yuqorisi «mitsella hosil qilish kritik konsentratsiyasi» (MKK) deb ataladi. 10-jadvalda ba'zi sirt faol moddalar va ularga mos MKK lar keltirilgan.

Ma'lumki, emulgator molekullari $-\text{COONa}$, $-\text{SO}_3\text{Na}$, $-\text{NH}_2\text{HCl}$ yoki $-\text{NBr}$ turidagi qutbli guruhlar birikkan uzun qutbsiz uglevodorod zanjiridan iborat. Mitsellalar hosil bo'lganda emulgator molekullari o'zaro agregatlanadi va bunda, ularning qutbli guruhlari tashqariga, uglevodorodli zanjir esa zarracha ichkarisiga qarab joylashadi (23-rasm).

Sistemaga monomer qo'shib aralashtirilganda emulsiyalanish kuzatiladi. Hosil bo'lgan emulsiya murakkab kompleks sistema bo'lib, emulgatorning suvdagi molekulyar eritmasi, bir tekisda dispergirlangan monomer tomchilari va ichki bo'shliqlarda solyubillangan monomerli, mitsellalardan iborat uzluksiz fazadan iborat (24-rasm). Agar monomer suvda qisman erisa emulgatorning suvli eritmasi ma'lum miqdorda molekulyar eruvchan monomer tutadi. Suspension va



23-rasm. Suvda sirt-faol moddalar (SFM) molekularining sxematik ko'rinishi.

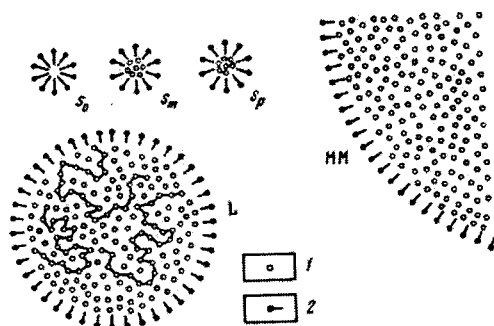
- a* – juda kichik konsentratsiyada to'liq erigan SFM molekulari;
b – mitsella hosil bo'lish kritik konsentratsiyasidan (MKK)
 yuqori konsentratsiyalarda erigan va agregatlangan SFM molekulari.
 1 – SFM molekularining qutbsiz uglevodorod bo'laklari (dumi);
 2 – SFM molekularining qutbli boshlari.

emulsion sistemalar monomer tomchilari tutadi, ammo ular o'rtasidagi farq shundaki, emulsion sistemalarda yana monomerning solyubil-langan mitsellalari mavjud. Agar emulgator MKK dan kam miqdorda qo'shilsa, sistema suspensiyaga o'xshash bo'ladi. Shuning uchun emulsion sistema mitsellalar hosil bo'lishi uchun SFM konsentrat-siyasi etarli bo'lgandagina mavjud bo'laoladi.

10-jadval

Tipik sirt-faol moddalar va ularning MKKlari

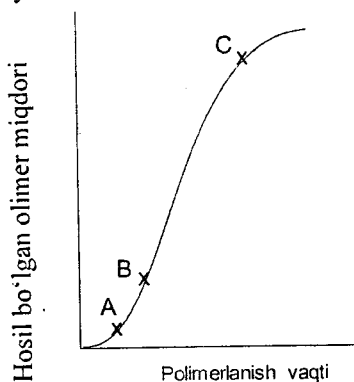
Sirt faol modda	MKK , g/l	Harorat, °C	Sirt faol modda	MKK, g/l	Haror at, °C
Anionli			Kationli		
$CH_3(CH_2)_6COONa$	$6,5 \cdot 10^{-1}$	20	$CH_3(CH_2)_9NH_2 \cdot HCl$	8,5	25
$CH_3(CH_2)_{10}COONa$	5,6	20-70	$CH_3(CH_2)_{11}NH_2 \cdot HCl$	2,7	30-50
$CH_3(CH_2)_7OSO_3Na$	$3,0 \cdot 10^{-1}$	25-50	$CH_3(CH_2)_7N(CH_3)_3Br$	$7,8 \cdot 10^{-1}$	25
$CH_3(CH_2)_{11}OSO_3Na$	2,6	25-60	$CH_3(CH_2)_{11}N(CH_3)_3Br$	5,4	25
$CH_3(CH_2)_5C_6H_4SO_3Na$	9,8	75	Ionsiz		
$CH_3(CH_2)_{11}C_6H_4SO_3Na$	$4,0 \cdot 10^{-1}$	50-75	$CH_3(CH_2)_7C_6H_{11}O_6$	7,3	25
			$C_{12}H_{20}O_9(C_{16}H_{31}O_2)_2$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	20
			$CH_3(CH_2)_{10}COOC_{12}H_{23}O_{10}$	$7,1 \cdot 10^{-3}$	50



24-rasm. Emulsion polimerlanish jarayonidagi turli zarrachalarning sxematik ko'rinishi.

S_0 – bo'sh molekula; S_m – monomerli mitsella; S_p – o'sayotgan zanjir tutgan mitsella; L – monomerli va polimer zanjirli lateks zarracha; MM – monomer tomchisi. 1 – monomer molekulasi yoki makromolekula zanjiridagi monomer zvenosi; 2 – SFM molekulasi.

Emulsion polimerlanish reaksiya boshlangandan keyin ma'lum vaqt o'tgach barqarorlashadigan doimiy tezlikda boradi (25-rasm, AB kesma) va monomerning $\approx 50\%$ polimerga aylanguncha (BV kesma) saqlanib turadi. Bunda polimerlanish emulgator mitsellalari sirtida va polimer-monomer zarrachalari sirtidagi emulgatorning adsorbtion qavatlarida, ya'ni monomer va initsiator konsentratsiyalari eng yuqori joyda boradi. Polimerlanish zarrachalar emulgator mitsellalari yoki



25-rasm. Emulsion polimerlanish tezligi.

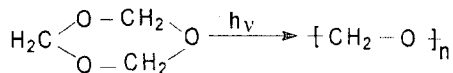
monomerida bo'kkan polimer zarrachalari bo'ladimi, bunda, n qat'iy nazar zarrachalar sirtida ketganligi sababli, emulgatorning eritmadan (mitselladan) polimer zarrachalarining adsorbtion qavatlariga o'tishi polimerlanish tezligiga ta'sir qilmaydi. Emulsion polimerlanish – sanoatda polimerlar olishning eng tarqalgan usuli hisoblanadi. Bu usul bilan vinilxlorid, butadien, xloropren, vinilatsetat, akrilat va metakrilatlarning polimerlari olinadi.

Mitsellalarda radikallar soni chegaralanganligi va monomer tomchila-

ridan uzluksiz ravishda rivojlanayotgan zanjirlarga kelib tushishi sababli emulsion polimerlanishda hosil bo'lgan polimerlarning molekulyar massasi juda yuqori bo'ladi.

Qattiq fazada polimerlash. Yuqorida ko'rsatib o'tilgan barcha usullarda polimerlash suyuq fazada – suyuq monomer da, erituvchida yoki suspenszion (emulsion) usulda suyuqliklar aralashmasida olib boriladi. Suyuq sistemalarda polimerlash keng tarqalgan bo'lsa da va sanoatda keng ko'lamda ishlatilsada, ba'zi hollarda polimerlash qattiq fazada ham olib boriladi.

Qattiq fazada polimerlash zanjir o'sishini ancha chegaralaydi. Undan tashqari, qattiq fazadagi reaksiya ancha past haroratlarda olib boriladi, bu esa mazkur sistemalarda foto- va radiatsion initsirlashni taqozo qiladi. Qattiq fazada molekulyar harakatchanlik to'liq chegaralanganligi sababli reaksiya juda kichik tezlikda boradi. Qattiq fazada polimerlashga misol sifatida qattiq trioksanni radiatsion polimerlab poliformaldegid sintez qilishni keltirish mumkin. Trioksanning ayrim kristallari nurlatish ta'sirida polimerlanadi va yuqori kristallangan tolasimon poliformaldegid hosil qiladi:



trioksan

poliformaldegid

Trioksanni qattiq fazada odatdagi kation katalizator BF_3 ishtirokida ham polimerlash mumkin. Bunda monomer kristallari katalizatorli muhitga tushiriladi va reaksiya monomer kristallariga katalizator va qarshi ionlar diffuzlanishi bilan boradi.

Qattiq fazada polimerlash jarayonlarini initsirlash usullaridan qat'iy nazar ayni monomerning suyuq fazada polimerlanish tezligiga nisbatan ancha sekin boradigan *sust* va ba'zi hollarda portlash tezligiga etadigan *jadal* reaksiyalarga bo'lish mumkin.

Sust polimerlanish qattiq fazada monomerning suyuqlanish haroratidan ancha past haroratda, va agar monomer amorf, shisha-simon holatda (masalan, monomer bug'larini o'ta sovutilgan sirtga o'tkazilganda) shisha – kristall fazaviy o'tish haroratidan birmuncha yuqori haroratda boradi. Sust polimerlanish odatda faollanish energiyasining yuqori qiymatlarida (≈ 25 kkal/mo'l) amalga oshadi.

Jadal polimerlanish monomerning suyuqlanish haroratiga yaqin, ba'zi hollarda esa suyuqlanish haroratidan ancha past haroratlarda

katta tezlikda boradi. Reaksiyaning katta tezligi monomer kristall panjarasining strukturasi bilan bog'liq.

Agar polimerlanuvchi monomer harakatchanligini biror usul bilan, masalan, kristallar sirtida bir tekisda taqsimlanadigan erituvchining kichik miqdorini qo'shish bilan oshirish mumkin bo'lsa, qattiq fazada polimerlanish katta tezlik bilan boradi. Xuddi shunday samaraga kristallarni mexanik maydalash bilan ham erishish mumkin.

Qattiq fazada polimerlanish turli xil mexanizmlarda borishi mumkin. Reaksiya ba'zan ionli mexanizmda borsa, ba'zi sistemalarda radikal yoki ion-radikal mexanizmida boradi deb taxmin qilinadi. Ta'kidlash lozimki, qattiq fazada radiatsion polimerlashda, qator holatlarda quyi molekulyar massali polimerlar hosil bo'lishiga olib keluvchi suyuq fazada polimerlashdan farqlanib, yuqori molekulyar massali polimerlar olish mumkin. Qattiq fazada radiatsion polimerlash tezligi ba'zan suyuq fazada polimerlash tezligidan ancha katta bo'ladi. Qattiq fazada radiatsion polimerlash usuli bilan akril- va metakrilkislotalar, ularning metil efirlari, amidlari va nitrillari, formaldegid, atsetaldegid, xlor- va bromatseton polimerlari olingan.

Nazorat savollari va mashqlar

1. Polimerlanish tezligi harorat ko'tarilishi bilan ortsa, jarayon radikal mexanizmida boradimi yoki ionli mexanizmida boradimi? Harorat ta'siridan tashqari initsirlash mexanizmini aniqlash uchun yana qaysi tajriba usullaridan foydalanish mumkin?

2. Ionli polimerlanish bilan radikal polimerlanishning qanday umumiy tomonlari bor?

3. Ionli polimerlanish reaksiyalariga katalizator tanlash nimaga asoslangan?

4. Kation polimerlanish mexanizmi va uning qonuniyatlari.

5. Stirolning $SnCl_4$ ishtirokida polimerlanish mexanizmini yozing.

6. Akrilnitrilning $NaNH_2$ ishtirokida anion polimerlanish reaksiyasi mexanizmini yozing.

7. Ion-koordinatsion polimerlanish nima?

8. Butadienning butillitii ishtirokida polimerlanish mexanizmini yozing.

9. Initsirlash tezligi va uni aniqlash usullarini so'zlang.

10. Zanjir o'sish va uzilish tezliklari konstantalari va ularni aniqlash usullari nimadan iborat?

11. Stereotartibli polimerlarga misollar keltiring.

12. Na-naftalin bilan initsirlanadigan metilmetakrilatning polimerlanishi suvli, tetragidrofuranli va nitrobenzolini eritmalarda olib borilgan. Polimerlanish tezligi qaysi erituvchida maksimal bo'ladi?

13. Quyida keltirilgan sistemalardagi har bir katalizatoridan initsirlovchi zarracha yoki faol markazni ko'rsating:

Monomer	Katalizator
$C_6H_5CH=CH_2$	$(C_6H_5CO_2)_2$
$CH_2=C(CN)_2$	$(CH_3)_3C-COOH + Fe^{2+}$
$CH_2=C(CH_3)_2$	Na – naftalin
$CH_2=CH-O-H-C_4H_9$	H_2SO_4
$CH_2=CH-Cl$	BF_3
$CH_2=C(CH_3)-CO_2CH_3$	$H-C_4H_9Li$
$CH_2=O$	$H-C_4H_9Li$
$CF_2=S$	$H-C_4H_9Li$

Reaksiya tenglamalarini yozing. Sanab o'tilgan har bir monomerni polimerlash uchun qaysi katalizatorlardan foydalanish mumkin? Javobingizni izohlang. Har bir holatda reaksiyani amalga oshirish uchun qanday reaksiya sharoitlari (ya'ni harorat, erituvchi) talab etiladi?

14. Katalizator sifatida $TiCl_4$ va sokatalizator sifatida H_2O ishtirokida izobutilenni benzolda kation polimerlanish reaksiyasini ko'rib chiqing. Reaksiyaning ma'lum sharoitlarida aniqlanishicha polimerlanishning tajriba tezligi

$$V_p = [TiCl_4][izobutilen][H_2O]^n$$

tenglama bilan ifodalanadi. Zanjir uzilishi rivojlanayotgan zanjir va katalizator – sokatalizator kompleksining qayta guruhlanishi natijasida to'yinmagan so'nggi guruhga ega polimer hosil bo'lishi bilan boradi.

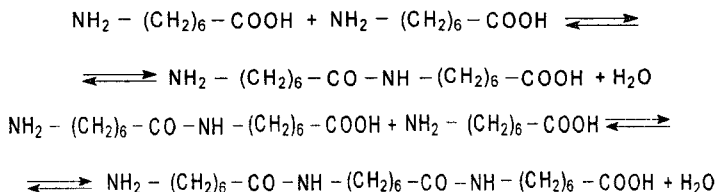
Shu polimerlanish mexanizmini yozing va polimerlanish tezligi hamda polimerlanish darajasi tenglamalarini chiqaring.

15. Reaksiyaning qaysi sharoitlarida polimerlanish tezligi quyidagi ifodalardan biriga ega bo'ladi?

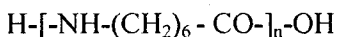
- a) $[\text{H}_2\text{O}]$ bo'yicha birinchi tartibli;
- b) $[\text{TiCl}_4]$ bo'yicha nulinchi tartibli;
- c) [Izobutilen] bo'yicha ikkinchi tartibli;
- d) $[\text{H}_2\text{O}]$ bo'yicha ikkinchi tartibli.

V BOB. POLIKONDENSATLANISH

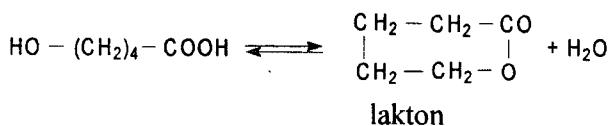
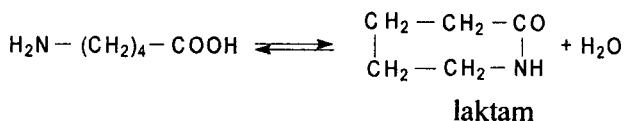
Polikondensatlanish jarayonlariga yuqori molekulyar birikma bilan bir vaqtda qandaydir quyimolekulyar birikmalar ajralib chiqishi bilan sodir bo'ladigan reaksiyalar kiritiladi. Polikondensatlash reaksiyasi bo'yicha olingan polimerning elementar zvenosi tarkibi dastlabki monomer tarkibiga mos kelmaydi. Quyimolekulyar birikmalar sifatida suv, spirt, ammiak, vodorod xlorid va boshqalar ajrab chiqadi. Masalan, aminoenant kislotasini qizdirish natijasida polimer hosil bo'lishi karboksil- va aminoguruhlar ta'sirlashuvidan oddiy modda (suv) ajrab chiqishi bilan sodir bo'ladi:



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



Monofunksional birikmalar kondensatsiyasi quyimolekulyar moddalar hosil bo'lishiga olib keladi. Polikondensatlash reaksiyasi bir-biri bilan reaksiyaga kirishib qo'shimcha mahsulotlar ajratib chiqara oladigan ikki va undan ortiq turli xil funksional guruhlar tutgan dastlabki moddalar bilan sodir bo'lishi mumkin. Agar bu funksional guruhlar bir-biridan uncha katta bo'lmagan uglerod zanjiri orqali ajralgan bo'lsa, kondensatsiya reaksiyasi birinchi bosqichdayoq ko'pincha siklik birikmalar hosil qilib, ayni sharoitda reaksiyaning davom etishiga imkon bermaydi. Masalan, amino- yoki oksiguruhleri karbonil guruhdan uch yoki to'rt uglerod atomi bilan ajralib turgan aminokislotalar yoki oksikislotalar kondensatsiyasi ko'proq laktam yoki lakton hosil bo'lishiga olib keladi:



Molekuladagi o'zaro reaksiyaga kirishuvchi funksional guruhlarni ajratib turuvchi uglerod atomlari zanjiri uzayishi bilan halqa hosil bo'lish ehtimolligi kamaya boradi.

Bi- va polifunksional birikmalar kondensatsiyasida reaksiya mahsulotlarida dastlabki funksional guruhlar saqlanib qoladi, shuning uchun hosil bo'lgan birikmalar yana kondensatsiya reaksiyasiga kirishadi. Bu jarayon ko'p marta qaytarilaveradi.

Polikondensatlash usuli bilan qator alifatik va aromatik poliamidlar, poliefirlar, polisiloksanlar va boshqa polimerlar olingan.

Polikondensatlanish reaksiyalarining xillari

Polikondensatlanish reaksiyalari asosidagi kimyoviy jarayonlar xarakteriga ko'ra muvozanatli va nomuvozanat polikondensatlanishga bo'linadi.

Odatiy muvozanatli kondensatsiyaga misol sifatida eterifikatsiya reaksiyasi misol bo'laoladi:

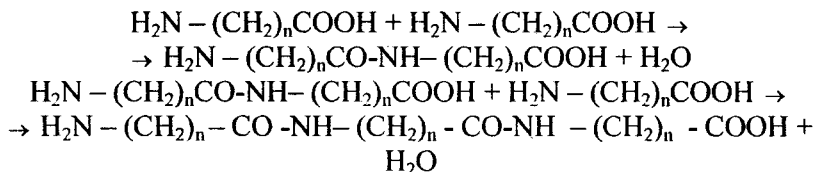


yoki umumiy holda



Bu yerda, *A* va *B* – reaksiyaga kirishayotgan molekullar qoldiqlari; *a* va *b* – funksional guruhlar; *ab* – quyimolekulyar qo'shimcha mahsulot. Keltirilgan misolda hosil bo'ladigan mahsulotda *-COOH* va *-OH* guruhlar bo'lmagani uchun yuqorimolekulyar birikma hosil bo'lmaydi, ammo har bir dastlabki monomerlar ikkitadan kam bo'lmagan funksional guruhlarga ega bo'lsa, kondensatsiya reaksiyasi davom etaveradi va har bir holatda reaksiya mahsulotida foydalanilmagan funksional guruhlar mavjud bo'ladi. Qayta-qayta

kondensatlanish yoki *polikondensatlanish* natijasida yuqori molekulyar birikma hosil bo'ladi:



Umumiy holda $\text{H} - [\text{NH} - (\text{CH}_2)_n - \text{CO}]_n - \text{OH}$ shaklida yozish mumkin.

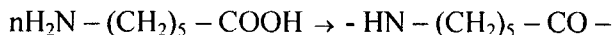
Demak, monomer molekulasida bir-biri bilan reaksiyaga kirisha oladigan funksional guruhlar bo'lsa, bir tur monomerning o'z-o'zicha kondensatlanishi, ya'ni *gomopolikondensatlanishi* sodir bo'lishi mumkin.

Polikondensatlanish reaksiyasining amalga oshishi funksional guruhlar orasidagi masofaga bog'liq. Masalan, reaksiyaga kirishuvchi funksional guruhlar orasidagi $-\text{CH}_2$ guruhlar soni 5 tadan kam bo'lsa, siklik birikma hosil bo'ladi:

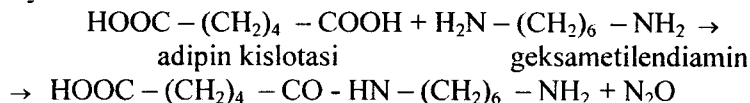


laktam

Agar $-\text{CH}_2$ guruhlar soni 5 tadan ortiq bo'lsa, funksional guruhlar orasidagi masofa uzayib, polikondensatlanishga sharoit yaratiladi:



Dastlabki monomerlarning har biri ikkitadan kam bo'lmagan bir turdagi funksional guruhlar tutgan bo'lsa, bular orasidagi reaksiya *geteropolikondensatlanish* deyiladi. Masalan, adipin kislotasi bilan geksametilendiaminning o'zaro polikondensatlanib neylon hosil qilish reaksiyasi:



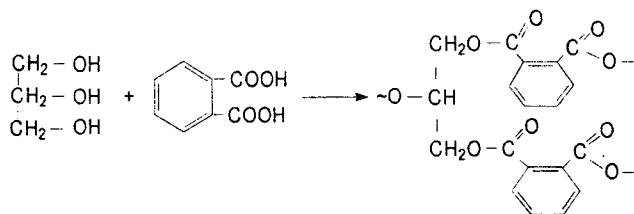
Umumiy holda $\text{HO} - [\text{OC} - (\text{CH}_2)_4 - \text{CO} - \text{HN} - (\text{CH}_2)_6 - \text{NH}]_n - \text{H}$ shaklida yozish mumkin. Bu reaksiyalarda rivojlanayotgan zanjir

uchlarida funksional guruhlar saqlanishi natijasida ular nafaqat monomer molekulari, balki o'zaro ham reaksiyaga kirishadi.

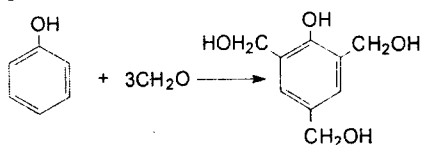
Polikondensatlanish reaksiyasini sovutish yo'li bilan hohlagan bosqichda to'xtatish va oraliq mahsulotlarni ajratib olish mumkin.

Ikki va undan ortiq bir turdagi monomerlar ishtirok etadigan polikondensatlanish *qo'shma* yoki *sopolikondensatlash* deb ataladi.

Keltirilgan misollarda zanjir o'sishi faqat bir yo'nalishda sodir bo'lgani uchun chiziqsimon makromolekulalar hosil bo'ladi. Agar dastlabki monomerlar ikkitadan ortiq funksional guruhlar tutsa, makromolekula bir nechta yo'nalishda o'sib monomerlarning tabiatiga va reaksiya sharoitiga ko'ra tarmoqlangan yoki fazoviy tuzilishga ega makromolekulalar hosil bo'ladi. Masalan, glitserin va ftal kislotasi polikondensatlanishidan tarmoqlangan polimer hosil bo'ladi

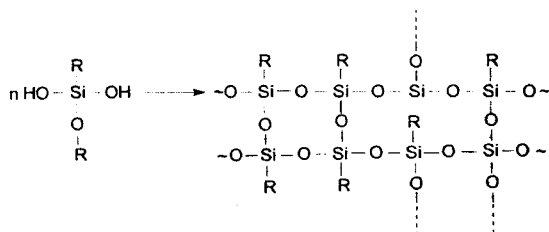


Agar fenol va formaldegid polikondensatlanishida formaldegid ko'p olinsa, fazoviy polimer hosil bo'ladi:



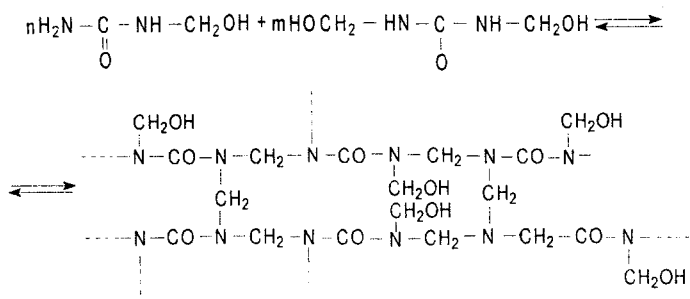
Keyingi bosqichlarda reaksiya uchala gidroksil guruh bo'yicha davom etadi.

Asta-sekinlik bilan fazoviy tuzilishga ega bo'lgan polimer hosil bo'lishiga silantriollar polikondensatlanishini misol tariqasida keltirish mumkin:



Ko'rinib turibdiki, silantriolning har bir molekulasida uchta funksional guruhlar tutadi. Kondensatlanishning birinchi bosqichidan keyin funksional guruhlar soni to'rtga, ikkinchi bosqichdan so'ng esa beshta funksional guruh tutgan molekula hosil bo'ladi va hokazo.

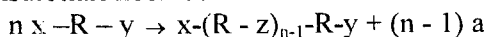
Makromolekulararo zich ko'ndalang bog'larga ega fazoviy tuzilishli polimerlar mochevina va formaldegidning polikondensatlanishi mahsulotlari sifatida ham hosil bo'ladi:



Nazariy jihatdan qaraganda polikondensatlanishda makromolekulalarning o'sishi monomerlarning barcha funksional guruhlari va reaksiya oraliq mahsulotlarining hammasi reaksiyaga kirishib bo'lgach yagona gigant makromolekula hosil bo'lgach to'xtashi kerak. Amalda esa, polikondensat bir-biridan polimerlanish darajasi bilan farqlanadigan (molekulyar polidispers) juda ko'p makromolekulalardan iborat bo'ladi. Bu ba'zi qo'shimcha jarayonlar sodir bo'lishi hamda odatdagi polikondensatlanish qaytar reaksiya ekanligi bilan izohlanadi. Bundan tashqari molekulyar massa ortishi bilan fazoviy qiyinchiliklar ortib boradi. Shu sababli polikondensatlanish oxiriga etmay to'xtaydi.

Polikondensatlanishning yo'nalishi

Molekulada ikki yoki undan ortiq funksional guruhlar mavjud bo'lsa, molekulalararo reaksiya sodir bo'lib polikondensatlash mahsulotlari hosil bo'ladi



yoki ichkimolekulyar reaksiyalar ketib sikllar hosil qiladi:



Sikllanish reaksiyasi va chiziqli polikondensatlanish raqobatlashuvchi reaksiyalar bo'lib, siklik monomer, dimer, trimer yoki polimerning hosil bo'lishi mazkur reaksiyalarning nisbati bilan belgilanadi.

Polifunksional birikmalar reaksiyalarining yoʻnalishi, asosan, monomer molekulasida tuzilishi va ancha kam darajada reaksiya sharoitlari bilan belgilanadi.

$x-R-y$ turidagi birikmalar reaksiyalari yo'nalishiga funksional guruhlar orasidagi masofani belgilovchi R faqat $-CH_2-$ guruhlardan iborat bo'lsa, asosiy omil bo'lib mazkur guruhlar soni xizmat qiladi. Metilen guruhlar sonining ortishi chiziqli polikondensatlanish reaksiyasining amalga oshish ehtimolligini orttiradi.

Monomer molekulari tuzilishining bifunksional birikmalar reaksiyasi yoʻnalishiga taʼsiri amino- va oksikislotalar misolida 11-va 12-jadvallarda keltirilgan (jadvallar A.A. Стрепихеев, В.А. Деревицкая, Г.А. Слонимский «Основы химии высокомолекулярных соединений», М.: «Химия». 1967. dan olingan).

11-jadval

**ω -aminokislotalarning o‘zgarishi
(kondensatlangan fazada qizdirish)**

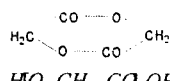
Aminokislota	Kutilgan Sikl-dagi a'zolar soni	Kutilayotgan siklik birikmaning formulasi	Reaksiya mahsuloti		Reaksiya tavsifi
			nomi	formulasi	
α - aminosirka $\text{NH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$	3		Diketopi pe-razin va quyi molekul-yar birikma	$ \begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} \begin{array}{l} \text{NH} - \text{CO} \\ \text{CO} - \text{NH} \end{array} \text{CH} \\ \text{H} + \text{NH} - \text{CH}_2 - \text{CO} \cdot \text{OH} \end{array} $	Olti a'zoli halqa hosil bo'lishi bilan dimerlanish va bir vaqtda poli-konden-satlanish
					Ammiak ajrab

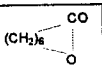
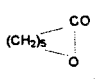
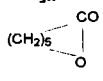
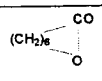
β -aminoprop ilen $H_2N-(CH_2)_2-$ COOH	4		Akril kislotalasi	$CH_2=CH$ COOH	chiqishi bilan boruvchi spesifik reaksiya
β -aminopivali n $NH_2-CH_2-C(CH_3)_2-COOH$	4		Polimer		Polikon- densatlanish
γ -aminomoy kislotalasi $H_2N-(CH_2)_3-COOH$	5		γ -butiro- laktam		Halqalanish
δ -aminovaleri an kislotalasi $H_2N-(CH_2)_4-COOH$	6		δ -valero - laktam		Halqalanish
ϵ -aminokapro n kislotalasi $H_2N-(CH_2)_5-COOH$	7		Polimer va ϵ -kaprol ak-tam		Bir vaqtda halqlanish bilan boruvchi polikon- densatlanish
ξ -aminoenant kislotalasi $H_2N-(CH_2)_6-COOH$	8		Polimer		Polikon- densatla- nish

Jadvallarda keltirilgan ma'lumotlardan ko'rinib turibdiki, besh va olti a'zoli halqalar hosil bo'ladigan hollardagina halqalanish reaksiyaning asosiy yo'nalishi bo'laoladi. α -amino - va α -oksikislotalarning uch a'zoli halqalar hosil qilib halqalanishida reaksiyaning asosiy yo'nalishi olti a'zoli halqalar hosil qilish bilan boruvchi dimerlanishdir.

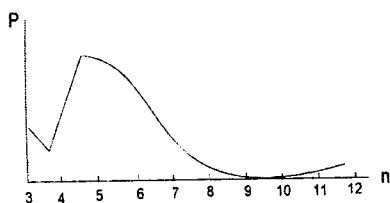
Polikondensatlanishda halqalanish ehtimolligi, avvalo, halqadagi atomlar soni n ga bog'liq (26-rasm) va atomlar soni 4 dan ortiq bo'lmagan kuchlangan sikllar uchun juda kichik; n 5-6 gacha etganda halqa kuchlanishining kamayishi hisobiga kamayadi. n 8-12 ga etganda molekula uchlarida funksional guruhlar yaqinlashishi uchun etarli bo'lgan shakl (konformatsiya)ni olganda kichik bir ehtimollik tufayli sikllanishga moyillik yana pasayadi. $n > 12$ bo'lsa ham fazoviy tuzilishga ega bo'lgan kuchlanmagan katta halqalar hosil

**ω – oksikislotalarning o‘zgarishi
(kondensatlanagan fazada qizdirish)**

Oksikislota	Hal-qa-dagi a‘zolar soni	Kutilayotgan siklik birikmaning formula si	Reaksiya mahsuloti		Reaksiya tavsifi
			nomi	formulasi	
α – oksikislota (glikol) $OH-CH_2-COOH$	3		Glikolid va polimer	 $H[O-CH_2-CO]_nOH$	Olti a‘zoli halqa hosil bo‘lishi bilan dimerlanish va bir vaqtda polikondensatlanish
β – oksipropilen $HO-(CH_2)_2-COOH$	4		Akril kislotsi	$CH_2=CH-COOH$	Suv ajrab chiqishi bilan boruvchi spetsifik reaksiya
β – oksipivalin $HO-CH_2-C(CH_3)_2-COOH$	4		Polimer	$H[-O-CH_2-C(CH_3)_2-CO]_n-OH$	Polikondensatlanish
γ – oksimoy kislotsi $HO-(CH_2)_3-COOH$	5		γ – butirolakton		Halqalanish
δ – oksivalerian kislotsi $HO-(CH_2)_4-COOH$	6		δ – valerolakton va polimer	 $H-[O-(CH_2)_4-CO]_n-OH$	Polikondensatlanish bilan boruvchi halqalanish
ε – oksikapron kislotsi $HO-(CH_2)_5-COOH$	7		Polimer va ε – kaprolakton	$H-[O-(CH_2)_5-CO]_n-OH$ 	Halqalanish bilan boruvchi polikondensatlanish

ξ -oksienant kislotalari $\text{HO}-(\text{CH}_2)_6-\text{COOH}$	8		Polimer	$\text{H}-[\text{O}-(\text{CH}_2)_6-\text{CO}]_n\text{OH}$	Polikonden- satlanish
ε -oksikapron kislotalari $\text{HO}-(\text{CH}_2)_5-\text{COOH}$	7		Polimer va ε -kapr o-- lakton	$\text{H}-[\text{O}-(\text{CH}_2)_5-\text{CO}]_n\text{OH}$ 	Halqalanish bilan boruvchi polikonden- satlanish
ξ -oksienant kislotalari $\text{HO}-(\text{CH}_2)_6-\text{COOH}$	8		Polimer	$\text{H}-[\text{O}-(\text{CH}_2)_6-\text{CO}]_n\text{OH}$	Polikonden- satlanish

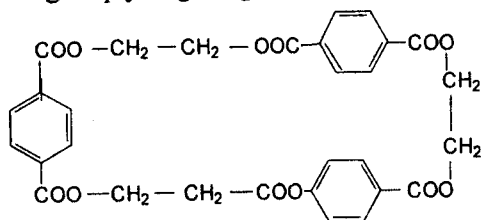
bo'lishi mumkin bo'lsa ham, statistik jihatdan polimer hosil bo'lishida molekulalararo reaksiya ancha qulay bo'ladi, chunki funksional gu-



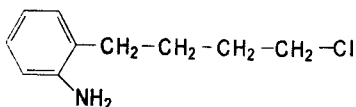
26-rasm. Sikllanish ehtimolligi (r) ning halqadagi atomlar soni (n) ga bog'liqligi.

ruhlar atomlar soni ortishi bilan molekula faol uchlarining to'qnashish ehtimolligi tez pasayadi. Shuning uchun polikondensatlanishda bunda, y katta halqalar kam uchraydi. Xuddi shunday polikondensatlanish unumining ortishi faqat katta halqalar hosil qilaoluvchi trimer, tetramer va h.k. yig'ilishi bilan sikllanish xavfi kamayaboradi.

Demak, reaksiya boshida sikllanishning oldi olinsa, reaksiya davomida sikllanish ehtimolligi keskin tushib ketadi. Shunga qaramay ba'zi hollarda 20 – 30 a'zoli halqali kuchlanmagan siklik oligomerlar hosil bo'lishi isbotlab berilgan, ammo bunda, y birikmalar miqdori doimo juda kam bo'ladi. Misol sifatida polietilentereftalatdan ekstraksiya qilib olingan quyidagi oligomerni ko'rsatish mumkin:



Yonaki alifatik radikallar tutgan bifunksional birikmalar halqalanishga ancha moyil. Benzol yadrosida funksional guruhlar para-holatda joylashgan bo'lsa, halqalanish sodir bo'lishi mumkin emas; shu funksional guruhlarning orto-holatda bo'lishi halqalanishga imkon yaratadi. Masalan, ε -xlorpentametenamin $\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_5-\text{Cl}$ qizdirilganda 10 – 12% siklik imin hosil bo'ladi, n – amino-xloretilbenzol $\text{NH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Cl}$ faqat chiziqli polimer bersa, o -amino-4-xlorbutilbenzol 100% li unum bilan siklik imin hosil qiladi.



Monomer konsentratsiyasining reaksiya yo'nalishiga ta'siri. Reaksiya muhitda monomer konsentratsiyasining kamayishi bilan molekulalararo ta'sir ehtimolligi pasayadi, shu bilan bir qatorda ichkimolekulyar reaksiya ehtimolligi o'zgarmay qoladi. Umumiy miqdori a bo'lgan dastlabki moddaning qandaydir x qismi t_1 vaqtda ichkimolekulyar ta'sirlashishi birinchi tartibli reaksiyaning kinetik tenglamasidan aniqlanadi va monomer

$$t_1 = \frac{1}{k_1} \ln \frac{a}{a-x} \quad (5.1)$$

konsentratsiyasiga bog'liq bo'lmaydi.

Dastlabki moddaning xuddi shunday miqdori t_2 vaqtda molekulalararo ta'sirlashishi ikkinchi tartibli reaksiya kinetik tenglamasidan aniqlanadi:

$$t_2 = \frac{1}{k_2} \cdot \frac{x}{a(a-x)} \quad (5.2)$$

ya'ni, t_2 vaqt moddaning dastlabki konsentratsiyasiga nomutanosib bo'ladi.

Shunday qilib, dastlabki modda konsentratsiyasining pasayishi sikllanish jarayonini osonlashtiradi. Bu bog'liqlikni tajribada o'riganish suyuqlashtirishning sezilarli samarasi monomer konsentratsiyasining 50-30% idan boshlab amalga oshirishini ko'rsatadi.

Haroratning reaksiya yo'nalishiga ta'siri. Reaksiya tezligini belgilovchi yana bir omil harorat bo'lib, reaksiyaning tezlik konstantasi bilan Arrhenius tenglamasi orqali bog'langan:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \quad (5.3)$$

Polikondensatlanish k_p va halqalanish reaksiyalarining tezlik konstantalari k_c nisbati T_1 o'zgarmas haroratda polikondensatlanish va halqalanish mahsulotlari unumining nisbatini belgilaydi:

$$L_1 = \frac{k_r}{k_s} = \frac{A_r}{A_s} \cdot e^{\frac{E_r - E_s}{RT}} = \frac{A_r}{A_s} \cdot e^{\frac{\Delta E}{RT}} \quad (5.4)$$

Haroratning T_2 qiymatigacha ko'tarilishi bilan siklik monomer va polimer unumlarining nisbati quyidagi tenglama bilan aniqlanadi:

$$\frac{L_1}{L_2} = \frac{A_r \cdot A_s'}{A_s \cdot A_r'} \cdot e^{\frac{E_s - E_r}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)} \quad (5.5)$$

A haroratga bog'liq bo'lmagani sababli

$$\frac{L_1}{L_2} = e^{\frac{E_s - E_r}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)} \quad (5.6)$$

Agar har ikki reaksiyaning faollanish energiyalari yaqin ($E_s = E_r$) bo'lsa, $L_1/L_2 = 1$ bo'ladi va harorat reaksiya yo'nalishiga ta'sir qilmaydi. Agar $E_s > E_r$ bo'lsa, harorat ko'tarilishi bilan $L_1/L_2 > 1$ bo'ladi va siklik monomer unumi harorat ko'tarilishi bilan ortadi. Bundan ko'rinadiki, reaksiya yo'nalishiga haroratning ta'siri sikllanish va polikondensatlanish reaksiyalari faollanish energiyalari farqi bilan belgilanadi va mazkur farq qancha katta bo'lsa, ta'sir shuncha yuqori bo'ladi.

Sikllanish reaksiyasining faollanish energiyasi kamida ikki kattalik:

1) funksional guruhlarining molekulalararo ta'siri faollanish energiyasidan farq qilmaydigan funksional guruhlar ta'sir reaksiyasining faollanish energiyasi E_r ;

2) funksional guruhlar ichkimolekulyar ta'siri va katta yoki kichik kuchlanishli sikl hosil bo'lishi uchun molekula ega bo'lishi lozim bo'lgan faollanish energiyasi E_s :

$$E_s = E_r + E_s \quad (5.7)$$

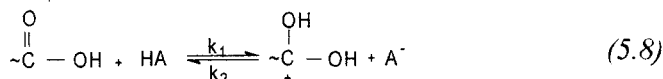
Demak, sikllanish reaksiyasining faollanish energiyasi polikondensatlanishning faollanish energiyasidan katta bo'lishi kerak, shu sababli haroratning ko'tarilishi sikllanish reaksiyasiga qulaylik tug'diradi.

Shunday qilib, reaksiyaga kirishuvchi moddalar konsentratsiyasining kamayishi va harorat ko'tarilishi siklik monomer hosil bo'lishini osonlashtiradi va polikondensatlanish mahsuloti unumini

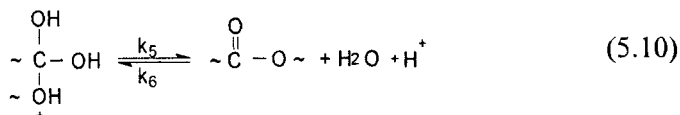
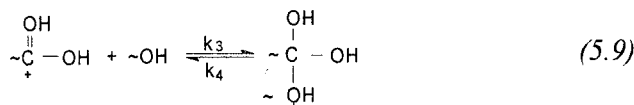
kamaytiradi. Ammo bifunksional birikmalar dastlabki monomerlarining kimyoviy tuzilishi hal qiluvchi ahamiyatga ega bo'ladi.

Polikondensatlanish kinetikasi

Polikondensatlanishning asosiy kinetik qonuniyatlarini dikarbon kislota va diol polieterifikatsiyasi misolida ko'rib chiqamiz. Kislotalar ishtirokidagi eterifikatsiya eng to'liq o'rganilgan jarayon, shubhasiz polieterifikatsiya uchun ham shu qonuniyatlar xarakterlidir. Reaksiya karbon kislolaning protonlanishi



so'ngra protonlangan shakl spirt bilan reaksiyaga kirishib murakkab efir hosil qilish bilan boradi:



Yuqorida keltirilgan tenglamalardagi $\sim$ belgi reaksiya aralashmadagi (monomer, dimer, trimer,, n - mer) barcha kislota va spirt molekulalarini belgilash uchun ishlatilgan. Boshqa polikondensatlash reaksiyalari kabi polieterifikatsiya ham muvozanatli jarayon, ammo amalda yuqori molekulyar polimerlarni katta unumda olish maqsadida muvozanatli polimer hosil bo'lish tomoniga to'xtovsiz va maksimal yo'naltiriladi. Polieterifikatsiya reaksiyasida bu reaksiyaning quyimolekulyar mahsuloti bo'lgan suvni reaksiya muhitidan chiqarib turish bilan osonlikcha hal qilinadi.

Polikondensatlanish tezligini reaksiyaga kirishayotgan funksional guruhlar konsentratsiyasidan kelib chiqib ifodalash ancha qulay. Masalan, polieterifikatsiya kinetikasini tajriba yo'li bilan reaksiyaga kirishmay qolgan karboksil guruhlarini asoslar bilan titrlash orqali o'rganiladi. Shunga asosan polikondensatlanish tezligi V_r ni karboksil guruhlarining sarflanish tezligi - $d[\text{COOH}]/dt$ ko'rinishda ifodalash

mumkin. Odatdagi polietarifkatsiya reaksiyasi tezligi (5.10) reaksiya tezligi bilan ifodalanadi, chunki k_4 mavjud emas (reaksiya nomu-vozanat sharoitlarda olib boriladi), k_1 , k_2 , va k_5 lar k_3 ga nisbatan ancha katta. Polietarifkatsiya tezligi quyidagi tenglama orqali aniqlanadi:

$$V_r = -\frac{d[COOH]}{dt} = k_3[C^+(OH)_2][OH] \quad (5.11)$$

Bu yerda, $[COOH]$, $[OH]$ va $[C^+(OH)_2]$ karboksil, gidroksil va protonlangan karboksil guruhlar konsentratsiyasi.

Protonlangan karboksil guruhlar konsentratsiyasini tajribada aniqlash juda qiyin bo'lgani uchun (5.11) tenglamadan foydalanish noqulay. Reaksiya tezligi uchun eng qulay ifodani protonlanish reaksiyasi muvozanat konstantasi uchun (5.8) formuladan $[C^+(OH)_2]$ ni aniqlab hosil qilish mumkin:

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[C^+(OH)_2][A^-]}{[COOH][HA]} \quad (5.12)$$

So'ngra $[C^+(OH)_2]$ uchun ifodani (5.11) tenglamaga qo'yib quyidagi ifoda hosil qilinadi:

$$-\frac{d[COOH]}{dt} = \frac{k_1 k_3 [COOH][OH][HA]}{k_2 [A^-]} \quad (5.13)$$

Bu tenglamani quyidagi ko'rinishda yozish mumkin:

$$-\frac{d[COOH]}{dt} = \frac{k_1 k_3 [COOH][OH][H^+]}{k_2 \cdot K_{HA}} \quad (5.14)$$

bu yerda, K_{HA} - HA kislotaning dissotsilanish konstantasi. Katalizator sifatida kuchli HA kislota, masalan, sulfat kislota qo'shilishi yoki qo'shilmasligidan qat'iy nazar, reaksiya kinetikasi ancha o'zgaradi.

Karozers tenglamasi

Polikondensatlanishda makromolekulaning o'sishi nazariy jihatdan monomer molekulalaridagi barcha funksional guruhlar va oraliq mahsulotlar reaksiyaga kirishib yagona gigant makromolekula hosil bo'lgach to'xtashi kerak. Amalda polikondensat bir-biridan polimerlanish darajasi bilan farqlanuvchi juda ko'p molekulalardan iborat bo'ladi. Bu ba'zi qo'shimcha jarayonlar borishi hamda odatdagi polikondensatlanish qaytar reaksiya ekanligi bilan tushuntiriladi. Bundan tashqari molekulyar massa ortishi bilan fazoviy noqulayliklar

ortadi. Shuning uchun polikondensatlanish oxiriga etmay to'xtab qoladi.

To'liqlik yoki *polikondensatlanish chuqurligi* deb ataluvchi funksional guruhlarining tugash darajasi, avvalo, muvozanatning polimer hosil bo'lish tomoniga surilishiga to'sqinlik qiluvchi quyimolekulyar mahsulotlarni reaksiyon muhitdan yaxshilab chiqarib turishga bog'liq.

Yuqorida ta'kidlanganidek hosil bo'ladigan polimerlarning tabiati funksional guruhlar soni va tabiatiga bog'liq. Monomerdagi bunda, y guruhlar soni uning *funksionalligi* deyiladi; shunga ko'ra bifunksional, trifunksional, polifunksional monomer turlariga bo'linadi.

Polimerlanish darajasi x va reaksiya unumi (chuqurligi) r orasida 1936-yilda U. Karozers tomonidan taklif qilingan matematik bog'liqlik mavjud; Karozers tenglamasi reaksiyaga kirishuvchi funksional guruhlarining ekvivalent nisbatida o'zini oqlaydi. Bitta monomer molekulasi to'g'ri keladigan funksional guruhlar soni (o'rtacha funksionallik) - $\bar{f}$ bo'lsin, u

$$\bar{f} = \frac{\sum n_i f_i}{\sum n_i} \quad (5.15)$$

formula bo'yicha hisoblanadi (bunda, $n_i - f_i$ funksionalli monomer molekulalari soni), reaksiyon aralashmadagi boshlang'ich va oxirgi molekulalar soni N_0 va N bo'lsin. Dastlabki aralashmadagi funksional guruhlarining umumiy miqdori $\bar{f} \cdot N_0$ bo'ladi. Har bir kondensatsiya reaksiyasida ikkita funksional guruh va monomerning bitta molekulasi sarflanadi, hammasi bo'lib polikondensatlanish reaksiyasida $N_0 - N$ ta molekula sarf bo'ladi, bunda, n reaksiyaga kirishgan guruhlar soni $2(N_0 - N)$ bo'ladi. Reaksiya chuqurligi r reaksiyaga kirishgan funksional guruhlar ulushidan iborat bo'lganligi uchun

$$p = \frac{2(N_0 - N)}{N_0 \bar{f}} = \frac{2N_0}{N_0 \bar{f}} - \frac{2N}{N_0 \bar{f}} = \frac{2}{\bar{f}} - \frac{2}{\bar{f}} \cdot \frac{N}{N_0} \quad (5.16)$$

Agar bitta polimer molekulasi hosil bo'lishida $\bar{x}$ monomer molekulalari ishtirok etsa, N ta makromolekula olish uchun N marta ko'p monomer molekulasi kerak bo'ladi:

$$N_0 = \bar{x}N \quad \text{yoki} \quad \frac{N}{N_0} = \frac{1}{\bar{x}} \quad (5.17)$$

(5.16) ga $\bar{x}$ ning qiymatini qo'yib Karozers tenglamasining oxirgi ko'rinishini olamiz:

$$p = \frac{2}{f} - \frac{2}{xf} \quad (5.18)$$

$\bar{x}$ kattalikni o'rtacha polimerlanish darajasi deb qarash mumkin, chunki polikondensat polimergomologlar aralashmasidan iborat. Karozers tenglamasini quyidagi shaklga keltirib

$$\bar{x} = \frac{2}{2 - pf} \quad (5.19)$$

polikondensatlanish qancha oxirigacha borsa, polimerlanish darajasi shuncha yuqori bo'lishini ko'ramiz. Reaksiya chuqurligi uning davomlilik bilan belgilanganligi sababli makromolekula uzunligi polikondensatlanish vaqtining ortishi bilan ortadi.

Endi Karozers tenglamasini ba'zi misollarda ko'raylik.

1. Dastlabki monomerlar bittadan funksional guruhga ega bo'lib reaksiya to'liq amalga oshgan bo'lsin ($\bar{f}=1$ va $p=1$). $\bar{f}$ va r ning qiymatlarini (5.19) tenglamaga qo'ysak

$$\bar{x} = \frac{2}{2 - 1 \cdot 1} = 2$$

bo'ladi. Demak, monomer tarkibida bitta funksional guruh bo'lsa-yu, reaksiya hatto 100% li unum bilan tugasa ham yuqorimolekulyar birikma hosil bo'lmaydi.

2. Reaksiya ekvimolekulyar miqdordagi bifunksional monomerlar o'rtasida ketgan bo'lsin:



Bundan $\bar{f} = \frac{2+2}{2} = 2$ va $p = \frac{2}{f} - \frac{2}{xf} = 1 - \frac{1}{x}$ yoki $\bar{x} = \frac{1}{1-p}$ bo'lgani uchun polimerlanish darajasi 10 bo'lgan mahsulot olish uchun reaksiya 90% ga ($r=0,9$) amalga oshishi lozim. Reaksiya 99,8% ($p=1-\frac{1}{500}$)li unum bilan tugagandagina $\bar{x}=500$ bo'ladi. Bundan xulosa qilish mumkinki, qaytar reaksiya bo'lgan polikondensatlanish amalda oxirigacha etgandagina yuqorimolekulyar birikma hosil bo'lishi mumkin.

3. 3 mo'l difunksional monomer 2 mo'l trifunksional monomer bilan reaksiyaga kirishgan (masalan, ikki asosli kislota bilan glitserin). Bu holat uchun

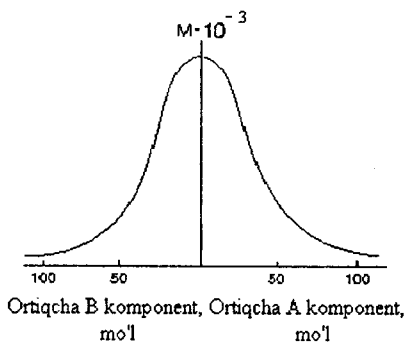
$$\bar{f} = \frac{3 \cdot 2 + 2 \cdot 3}{5} = 2,4$$

Agar $\bar{x} \rightarrow \infty$, bo'lsa, $p = \frac{2}{f} - 0 = \frac{2}{2,4} = 0,83$ bo'ladi.

Shunday qilib, hatto agar makromolekulalar hosil bo'lishida cheksiz katta miqdorda monomer qoldiqlari ishtirok etsa ham, nazariy jihatdan barcha funksional guruhlarining ta'sirlashishi mumkin emas.

Karozers formulasi polikondensatlanish jarayonining polimerining polidispersligi, dastlabki reaksiya aralashmadagi monomerlar nisbati (geteropolikondensatlanishtiysida) kabi qator o'ziga xos xususiyatlarni hisobga olmaydi.

Amaliyotda ko'pincha har biri ikkitadan bir turdagi funksional guruhlar tutgan ikkita har xil monomerlar ishtirokida geteropolikondensatlanish reaksiyalari amalga oshiriladi. Bunday holatlarda har bir bir turli guruhga boshqa turdagi guruh to'g'ri kelganda, ya'ni monomerlar ekvivalent miqdorda olinganda eng qulay sharoitlar yaratiladi. Yuqori molekulyar mahsulotlar faqat shundagina hosil bo'ladi (26-rasm).



26-rasm. Polikondensat molekulyar massasining monomerlar aralashmasi nisbatiga bog'liqligi (V.V.Korshak).

V.V. Korshak va V.V.Golubevning ta'kidlashicha, adipin kislotasi bilan geksametilen-diaminning polikondensatlanishida monomerlardan birining hatto 0,09% ortiqcha olinishi polimer molekulyar massasining 10 marta kamayib ketishiga olib keladi.

Xuddi shunday hodisani muvozanatli polikondensatlanishning boshqa reaksiyalarida ham kuzatiladi.

V.V. Korshak bunda, y reaksiyalarni sinchkovlik bilan tahlil qilib, polimerining molekulyar massasi ($\bar{M}$) va mol%da olingan monomerlardan birining ortiqchaligi (q) orasidagi quyidagi miqdoriy bog'liqlikni aniqladi.

$$\bar{M} = \frac{100}{q} [M_A + M_B - 2M_{ab}] + M_B \quad (5.20)$$

Bu V.V.Korshakning funksional guruhlar noekvivalentligi qoidasi deb ataladi. Bu erda, M_B, M_A va M_{ab} - ortiqcha olingan komponentning,

ikkinchi komponentning va reaksiyaning qo'shimcha mahsuloti molekulyar massalari. Muvozanatli polikondensatlanishda almashinuv jarayonlarining borishiga qaramasdan hosil bo'lgan makromolekula o'lchami noekvivalentlik qoidasi yordamida aniqlanadi. Agar bir monomerning mollar soni n , boshqasini esa m bo'lib, $m > n$ bo'lsa, bunda, y holda polimerlanish darajasi sistemadagi kam miqdorda olingan monomerlarning mollar sonini ortiqcha olingan monomerlarning mollar soniga bo'lgan nisbati bilan belgilanadi:

$$\bar{x} = \frac{n}{m-n} \quad (5.21)$$

Agar sistemaga funksional guruhlardan birortasi bilan o'zaro ta'sirda bo'laoladigan monofunksional guruh kiritilsa, u funksional guruhni qurshab olishi natijasida polikondensatlanish jarayonini to'xtatadi.

Reaksiya bir xil turdagi funksional guruhlar sarflanib bo'lsagina to'xtaydi. Bu vaqtda ikkinchi turdagi funksional guruhlarining ortiqchasi sistemaga kiritilgan monofunksional birikmaning miqdoriga ekvivalent bo'ladi.

Polimerlanish darajasining $\bar{x}$ qiymati 1 mo'l monofunksional birikmaga to'g'ri keladigan bifunksional birikmalarning o'zaro nisbati orqali aniqlanadi:

$$\bar{x} = \frac{n}{m}$$

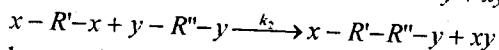
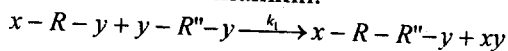
Masalan, agar aminoenant kislotasini 1 mo'l % moy kislotasi ishtirokida polikondensatlansa polimerlanish darajasi 100 ga teng bo'lgan polimer hosil bo'ladi, 2 mo'l % moy kislotasi ishtirokida esa, maksimal polimerlanish darajasi 50 ga teng bo'ladi. Polikondensatlashda polimerning molekulyar massasini monofunksional birikmalarni qo'shish yo'li bilan boshqarish mumkin.

Oligomerlar olishda foydalaniladigan reaksiyaga qobiliyatli bunda, y monofunksional birikmalar molekulyar massasini boshqarish uchun stabilizatorlar ishlatiladi.

Sopolikondensatlanish

Sopolikondensatlanish reaksiyasi uchun diamin bilan ikkita har xil ikki asosli kislotalar yoki ikki asosli kislotaning ikkita glikol bilan

va h.k. aralashmalar olinadi. Umumiy holda bunda, y jarayonlar quyidagi sxema bilan ifodalanishi mumkin:



Bu reaksiyalar tezligi $R-x$, $R'-x$, $R''-y$ funksional guruhlar konsentratsiyasiga mutanosib bo'lib quyidagi tenglamalar orqali aniqlanadi:

$$-\frac{d[R-x]}{dt} = k_1 [R-x][R''-y] \quad (5.22)$$

$$-\frac{d[R'-x]}{dt} = k_2 [R'-x][R''-y] \quad (5.23)$$

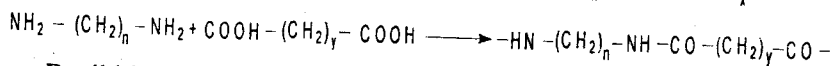
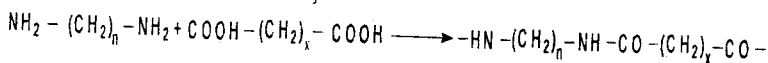
(5.22) ni (5.23) ga bo'lib quyidagilar hosil qilinadi:

$$\frac{d[R-x]}{d[R'-x]} = \frac{k_1}{k_2} \cdot \frac{[R-x]}{[R'-x]} \quad (5.24)$$

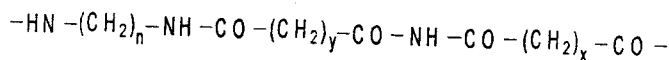
$$\frac{d[R-x]}{d[R'-x]} = \alpha \frac{[R-x]}{[R'-x]} \quad (5.25)$$

bu yerda, $\alpha = \frac{k_1}{k_2}$

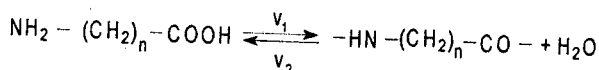
Agar, $\alpha = 1$ bo'lsa, sopolimerning tarkibi dastlabki monomerlar aralashmasidagi tarkibga mos keladi. Ko'p hollarda makromolekulalar o'zaro ta'sirlashadi. Masalan,



Bu ikki makromolekula uchlaridagi funksional guruhlar hisobiga reaksiyaga kirishadi:



Sopolikondensatsiya kinetikasi ancha murakkab, hosil bo'lgan polimer kondensat bilan ham reaksiyaga kirishadi:



To'g'ri reaksiya tezligi quyidagicha ifodalanadi:

$$V_1 = K_p [(1 - P_p)^2] \quad (5.26)$$

bu yerda, P_p - t vaqtda sarflangan funksional guruhlar miqdori;
 K_p - polikondensatlanish reaksiyasi tezlik konstantasi.

Teskari reaksiya tezligi

$$V_2 = K_r P_r \omega \quad (5.27)$$

tenglama bilan ifodalanadi.

Bu yerda, K_r - gidroliz reaksiyasining tezlik konstantasi; ω - ajralib chiqqan kondensat miqdori.

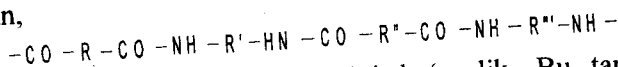
Umumiy reaksiya tezligi (5.26) va (5.27) tenglamalar farqi bilan ifodalanadi:

$$V = V_1 - V_2 = K_n[(1 - P_r)^2] - K_r P_r \omega \quad (5.28)$$

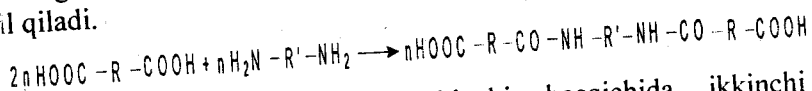
Bundan ko'rinib turibdiki, reaksiya muhitdan kondensatni uzluksiz ravishda chiqarib turish kerak.

Sopolimerlarni sintez qilishning turli usullari mavjud. Ularning ko'pi poliamidlar, murakkab poliefirlar, polikarbonatlar, poliuretanlar va boshqa polimerlarni sintez qilishda amaliyotda qo'llaniladi.

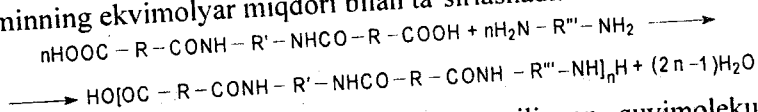
Masalan,



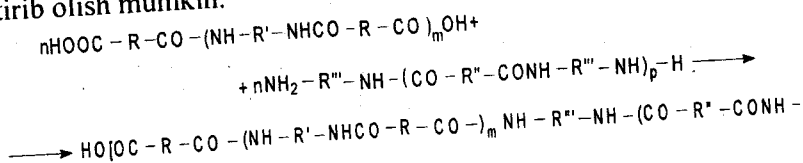
turidagi sopoliamidning hosil bo'lishini ko'raylik. Bu tarkibdagi takroriy sopolimerni bevosita sintez qilishning imkoni yo'q, ammo agar $R' = R$ bo'lsa, ikki bosqichli polikondensatlash usuli bilan takroriy sopoliamidni sintez qilish mumkin. Birinchi bosqichda 2:1 nisbatdagi dikarbon kislotasi bilan diamin reaksiyaga kirishib trimer hosil qiladi.

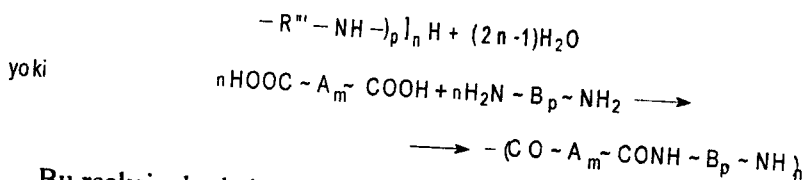


Bu mahsulot reaksiyaning ikkinchi bosqichida ikkinchi diaminning ekvimolyar miqdori bilan ta'sirlashadi.



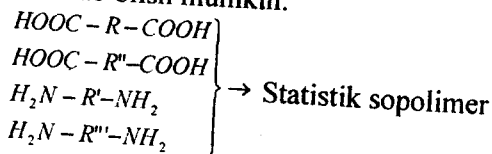
Blok-sopoliamidlarni oldindan sintez qilingan quyimolekulyar gomopolimerlarni polikondensatlash yo'li bilan osonlikcha olish mumkin. Masalan, biri makromolekulalari uchlarida aminoguruhlar, boshqasi - karboksil guruhlar tutgan ikkita prepolimerni o'zaro ta'sir ettirib olish mumkin.





Bu reaksiyalarda hosil bo'lgan polimerlarning molekulyar massasi 500 – 2000 dan oshmaydi.

Statistik sopolimerlarni to'rtta monomerning ekvimolyar aralashmasini polikondensatlab olish mumkin.



Reaksiyada faqat bitta kislota yoki diamindan foydalanilganda $R = R''$ yoki $R' = R'''$ bo'lgan statistik sopolimer olinadi.

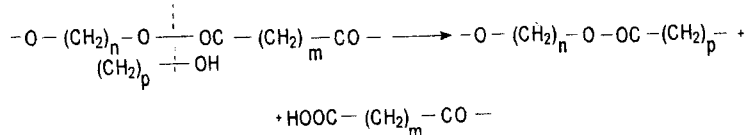
Polikondensatlanish jarayonidagi destruktiv reaksiyalar

Harorat va monomerlar konsentratsiyasining ortishi polikondensatlanish reaksiyasiga qulay imkoniyat yaratishi bilan birgalikda polimer destruksiyasini yanada kuchliroq kuchaytirib yuboradi. Har bir haroratda bu ikki jarayon o'rtasida polimerning molekulyar massasi va fraksion tarkibiga ta'sir qiluvchi ma'lum muvozanat qaror topadi. Muvozanat qaror topguncha sistemadagi u yoki bu polimergomologlarning nisbati monomer qoldiqlari soni bo'yicha zanjirlarni qayta taqsimlanishga olib keluvchi turli xil kondensatlanish va destruktivlanish reaksiyalarining sodir bo'lishi natijasida uzluksiz o'zgarib turadi. Demak, polikondensatlanish reaksiyalarida ajralib chiqayotgan oddiy moddalar ta'sirida destruksiyaning sodir bo'ladi. Polikondensatlanishda bo'ladigan destruksiya reaksiyalari V.V. Korshak tomonidan mukammal o'rganilgan. Destruksiya reaksiyalarining eng keng tarqalgani gidrolizdir. Polimerlarning gidrolizga moyilligi polimer tarkibiga kirgan funksional guruhlar va bog'larning tabiati orqali aniqlanadi. Polimerdagi yon funksional guruhlarining gidrolizi natijasida polimerning kimyoviy tarkibi o'zgaradi. Gidroliz vaqtida asosiy molekulyar zanjir tarkibidagi bog'lar destruksiya jarayoniga

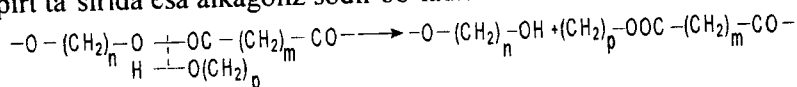
uchraydi va polimerning molekulyar massasi kamayib ketadi. Poliatsetallar, murakkab efirlar va poliamidlar oson gidrolizlanadi:



Kislota ta'sirida atsidoliz reaksiyasi ketadi:

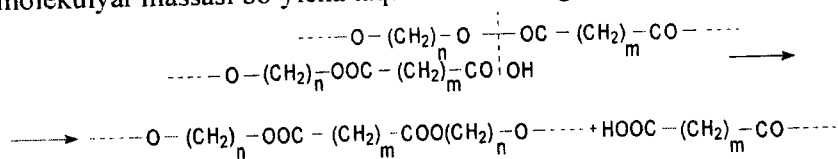


Spirit ta'sirida esa alkagoliz sodir bo'ladi:

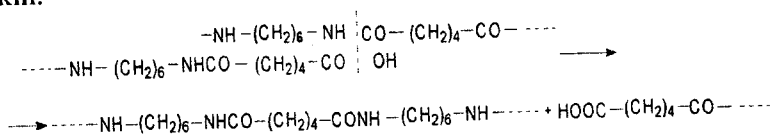


Bu reaksiyalar natijasida efir bog'larining va ozod funksional guruhlar sonlarining yig'indisi o'zgarmaydi, lekin poliefirning o'rtacha molekulyar massasi kamayadi.

Poliefirlar olinishida ichkimolekulyar pereeterifikatsiyalanish reaksiyalari ham sodir bo'lishi mumkin. Bunda poliefirlarning o'rtacha molekulyar massasi o'zgarmasa ham makromolekulalarning molekulyar massasi bo'yicha taqsimlanishi o'zgaradi:



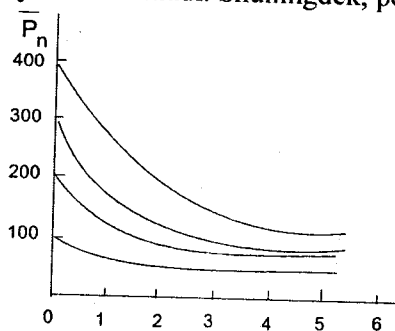
Poliamidlar olinishida esa pereamidirlanish reaksiyasi borishi mumkin:



Analogik reaksiyalar fenol-formaldegid smolalarini sintez qilishda ham, masalan, fenol ta'sirida borishi mumkin.

V.V. Korshak poliefirlarning atsidoliz va alkogoliz hamda poliamidlarning atsidoliz, aminoliz jarayonlarining kinetikasini o'rganib, destruksiya natijasida molekulyar massaning kamayish tezligi, polimerning dastlabki o'rtacha molekulyar massasiga

bog'liqligini aniqladi. Bir xil bo'lgan polimerga qaraganda tezroq destruksiya uchraydi. Har bitta makromolekulaga to'g'ri keladigan uzilgan bog'lar soni polimerning molekulyar massasi ortishi bilan ko'payib boradi, ya'ni yuqoriroq molekulyar massaga ega bo'lgan polimer destruksiyalanganida uning molekulyar massasi keskin kamayishi kuzatiladi. Shuningdek, polimerning to'liq sarf bo'gan vaqt



27-rasm. Turli xil polimerlanish darajasiga ega polimerning destruksiyanishi.

polimergomologlar qatorlarining hamma fraksiyalarida bir xil bo'ladi, u uzilgan bog' sonlarining yig'indisi bilan aniqlanadi. Shuning uchun destruksiyanish jarayonning borishiga polimer strukturasi ta'sir qilmasa, destruksiya polimerning polidisperslik darajasi kamayishi bilan sodir bo'ladi. Bunday holat juda ko'p tajribalar asosida tasdiqlangan.

Polikondensatlanishning amaliy usullari

Polikondensatlanish reaksiyasini monomerlarning suyuqlamasida, eritmasida, fazalarga ajralish chegarasida (fazalararo polikondensatlanish) hamda qattiq holatida olib borish mumkin.

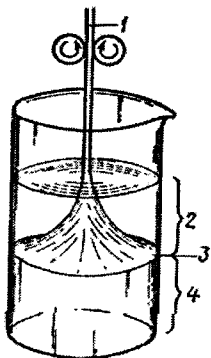
Monomerlarning suyuqlamasida polikondensatlanish reaksiyasi 200 – 280°C da, hatto undan yuqori haroratlarda olib boriladi. Bunda destruksiya jarayonini minimal darajaga keltirish uchun ko'pincha reaksiya inert gaz atmosferasida yoki yuqori vakuumda olib boriladi. Yuqori vakuumdan foydalanilganda reaksiyada ajralib chiqadigan past molekulyar moddalarni osonlik bilan yo'qotish va muvozanatni polimer hosil bo'lish tomoniga siljitish imkoniyati vujudga keladi. Bu usulning afzalligi shundaki, jarayonda erituvchi qatnashmaydi va polimer tez hosil bo'ladi. Biroq kimyoviy jihatdan suyuqlangan polimerlarning yuqori haroratlarda parchalanishi mumkinligi tufayli bu usuldan foydalanish ancha chegaralangan, lekin poliefir va poliamidlarni olishda suyuqlamadagi polikondensatlanish usuli keng qo'llaniladi.

Eritmada polikondensatlash. Bu usulda reaksiya tezligi va polimer molekulyar massasiga reaksiyaga kirishayotgan moddalar konsentratsiyasi va erituvchi tabiati ta'sir o'tkazadi; reaksiya vaqtida ajrab chiqadigan vodorod xloridni neytrallaydigan yoki ko'p asosli kislota anhidridlari bilan reaksiya qobiliyatli komplekslar hosil qiladigan dime-tilformamid, dimetilsulfoksid, dimetilanilin, piridin va boshqa erituvchilar, ayniqsa, samarali. Bir monomerni ikkinchi monomer eritmasiga qo'shib yoki monomerlarning bir xil yoki har xil erituvchilardagi alohida eritmalarini aralashtirib polimerning molekulyar massasini qo'shilayotgan komponentlar miqdoriga qarab boshqarish mumkin.

Ba'zan dastlabki monomerlar bilan aralashmay, reaksiya davomida gomogen sistema hosil qiluvchi erituvchilar ishlatiladi. Bunday holatlarda cho'kmaga tushgan polimerlar makromolekulalar uchlaridagi funksional guruhlarini saqlagan holda uzoq vaqt o'z faolligini yo'qotmaydi va blok-sopolimerlar olishda ulardan foydalanish mumkin. Bu usul polikondensatsiyani suyuq fazada olib borish imkonini beradi va yuqori haroratda suyuladigan monomer va polimerlarning destruksiyanishiga sabab bo'ladigan haroratlardan pastda yuqori molekulyar massali poliamidlar turidagi issiqqa chidamli materiallar ishlab chiqarishda katta ahamiyatga ega.

Eritmada polikondensatlash orqali hosil bo'lgan polimer eritma holida bo'lgani uchun (loklar, bo'yoqlar, pardalar, yigiruv eritmaları va h.k.) sanoatda katta ahamiyatga ega. Past haroratlarda olib boriluvchi polikondensatlash usullaridan sopolikondensatlash reaksiyalarini olib borishda ham foydalanish mumkin.

Fazalararo polikondensatlash. Fazalararo polikondensatlash ikkita bir-biri bilan aralashmaydigan suyuqliklar yoki gaz va suyuqlik chegarasida sodir bo'ladi. Fazalararo polikondensatlanish geterogen qaytmas jarayon bo'lib, uning tezligi reagentning fazalar oralig'idagi sirtga diffuzlanishi bilan xarakterlanadi. Ikkita bir-birida aralashmaydigan suyuqliklar chegarasidagi polikondensatlanish nisbatan to'laroq o'rganilgan. Boshlang'ich reagentlar polikondensatlanishni olib borish uchun bir-birida aralashmaydigan alohida ikkita suyuqlikda eritiladi. Ular qo'shilganda fazalarga ajralish chegarasida eritmadagi monomerning o'zaro uchrashishi natijasida polimer hosil bo'ladi. Reaksiyaga kirishuvchi moddalar molekularlari to'liq uchrashishi uchun odatda fazalar aralashtiriladi. Fazalarga ajralish chegarasida masalan, poliamid yoki poliuretanlarni) yupqa polimer



28-rasm. Fazalar orasidagi sirtidan hosil bo'lgan poliamid tolasini uzluksiz chiqarib olish: 1 – yassi parda; 2 – diamin va asosning suvli eritmasi; 3 – fazalar orasida hosil bo'lgan polimer parda; 4 – dioxlorangidridning organik erituvchidagi eritmasi.

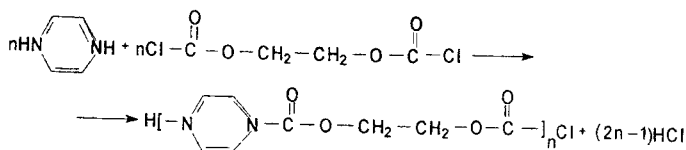
pardasi hosil bo'ladi, agar bu pardani olib tashlansa, yana yangi parda hosil bo'ladi. Shunday qilib, hosil bo'lgan polimerni uzluksiz olib turish orqali monomerlarning hammasini polimerga to'la aylantirish mumkin. Reaksiya qobiliyati eng yuqori bo'lgan monomerlar (dikarbon kislotalarning dioxlorangidridlari, bisfenollar, diaminlar) dan fazalararo polikondensatsiyada foydalansa maqsadga muvofiq bo'ladi, chunki bunda, reagentlarni kontaktlash vaqti ancha qisqaradi. Bundan tashqari reaksiya qobiliyati kuchli monomerlar past haroratda fazalararo polikondensatlanishni amalga oshirishga imkon yaratadi va amaliy jihatdan qo'shimcha reaksiyalar

ketmaydi. Odatda fazalararo polikondensatsiyalar uy haroratida olib boriladi. Fazalararo polikondensatlanishning afzalligi reaksiya tezligining kattaligi va haroratining pastligidir. Bundan tashqari bu usul reagentlarni yuqori darajada tozalashni talab qilmaydi. Boshqa usullar bilan polimerlarni sintez qilish qiyin bo'lgan hollarda fazalararo polikondensatlanish usulidan foydalanish maqsadga muvofiq bo'ladi.

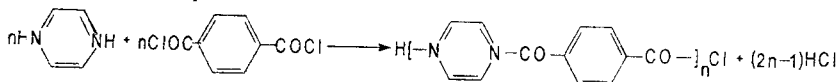
Qattiq fazada polikondensatsiyalar. Polikondensatsiyalar bu turi qattiq fazada polimerlash bilan juda ko'p umumiylikka ega bo'lib, undan asosan zanjirli mexanizmida bormasligi bilan farqlanadi va makromolekulalarning choklanish jarayonlari va reaksiya sharoitida suyuqlanmaydigan issiqqa chidamli polimerlar hosil bo'lishi bilan chambarchas bog'langan.

Qattiq fazada polikondensatsiyalar va sopolikondensatsiyalar suyuqlanish jarayonida parchalanadigan monomerlardan polimerlar olish uchun katta ahamiyatga ega; bunda, somonomerlar yoki juda kam miqdorda erituvchilar kiritilganda reaksiya haroratini ancha kamaytirish imkonini beradi. Katalizator sifatida polimer molekulyar

massasini bir vaqtda sozlovchi bo'r kislotasi, magniy oksidi va mochevina xizmat qilishi mumkin. Qattiq fazada polikondensatlash usulidan diaminlar va dikarbon kislotalar tuzlaridan poliamidlar asosiy zanjirida geteroatom tutuvchi polimerlar, noorganik yuqorimolekulyar birikmalar va h.k.lar sintez qilish uchun foydalanish mumkin. Masalan, poliuretanlar olish uchun piperazin va etilenxlorformiatdan foydalaniladi:



Poliamid esa piperazin va tereftal kislotasi xlorangidridining o'zaro ta'siri orqali olinadi:



Monomerlarning suyuqlanish haroratlarga yaqin haroratlarda qattiq fazada polikondensatlash reaksiyalari yuqori tezlik bilan ketadi, ayniqsa, harorat monomerning suyuqlanish haroratiga yaqinlashgan sari reaksiya tezligi keskin ortib ketadi. Odatda qattiq fazada polikondensatlash kukun holidagi chiziqli monomerlarni yoki undan tayyorlangan pardani qizdirish orqali amalga oshiriladi.

Nazorat savollari va mashqlar

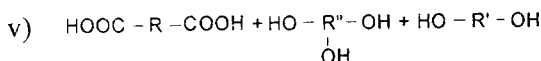
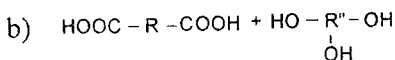
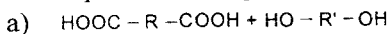
1. Polikondensatlanish va polimerlanish reaksiyalarining asosiy farqlari nimalardan iborat?
2. Polikondensatlanish reaksiyasining yo'nalishi qanday mezonlarga bog'liq?
3. Muvozanatli va muvozanatsiz polikondensatlanish tushunchalari.
4. V.V. Korshakning noekivalentlik qoidasi.
5. Karozers tenglamasining ahamiyati nimada?
6. Polikondensatlanish reaksiyasida qanday destruktiv reaksiyalar mavjud? Ularni yozing.
7. Polikondensatlanish reaksiyasiga harorat qanday ta'sir qiladi?

8. Eng ko'p tarqalgan polikondensatsion polimerlarning olinishini yozing.

9. Bosqichli (migratsion) polimerlanish va uning polikondensatlanishdan farqi.

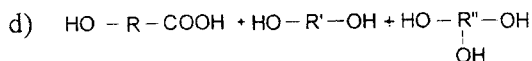
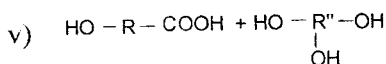
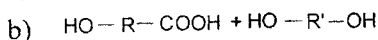
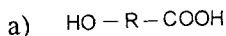
10. Polikondensatlanishda polimerning molekulyar massasi qanday omillarga bog'liq?

11. Quyidagi polikondensatlanish reaksiyalari natijasida hosil bo'ladigan murakkab poliefirlarning strukturalarini tasvirlang:



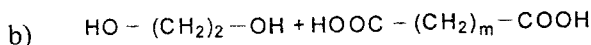
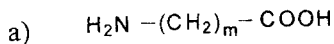
Harbir polimerning strukturasi reaksiyon aralashmadagi reagentlarning nisbiy miqdoriga bog'liqmi? Agar bog'liq bo'lsa, farq nimadan iboratligini tushuntiring.

12. Quyidagi polikondensatlanish reaksiyalari natijasida hosil bo'ladigan murakkab poliefirlarning strukturasini tasvirlang:



(b), (v) va (d) reaksiyalarda olingan polimerlar strukturasi reagentlar nisbatiga bog'liqmi? Agar bog'liq bo'lsa, farq nimada?

13. Quyidagi monomerlarning polikondensatlanish jarayonida $m = 2$ qiymatlarida sikllanish imkoniyatini fikrlab ko'ring:



Reaksiyaning qaysi bosqichi (yoki bosqichlari) da sikllanish imkoniyati bor?

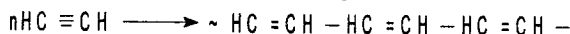
14. Adipin kislotasi va geksametilendiaminning ekvimolyar miqdorida polikondensatlanishda reaksiyaning quyidagi tugallanish

15. Reaksiya unumi 99,5% bo'lgandagi 15000 molekulyar massali poliamid olish uchun adipin kislota va geksametilendiaminning boshlang'ich nisbati qanday bo'lishi kerakligini hisoblang. Bunday polimer makromolekulalari uchlarida qanday guruhlar bo'ladi?

VI BOB. BOSHQA TUR POLIMERLANISH REAKSIYALARI

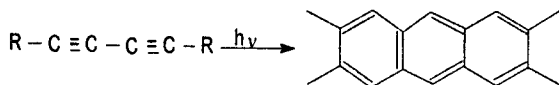
Uchbog'li monomerlar, karbonil guruhli birikmalar va izotsianatlarni polimerlash

Uchbog'li monomerlarning polimerlanishi vinil monomerlarning polimerlanishiga qaraganda kam o'rganilgan va ayni polimerlarning tuzilishi va molekulyar massasi haqida ma'lumotlar ularning kam eruvchanligi sababli ko'pincha munozarali xarakterga ega; mavjud ma'lumotlarga ko'ra, ko'pincha bunday polimerlar nisbatan past molekulyarli. Masalan, 20°C va atmosfera bosimida trietilammoniyning $Ti(o\text{-izo-}C_4H_9)_4$ bilan kompleksining geksandagi eritmasidan atsetilen o'tkazilsa kristallanadigan polivinilenlar hosil bo'ladi:

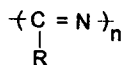


Hosil bo'lgan polivinilenning molekulyar massasi 1000 dan oshmaydi.

Tutash diatsetatlarni fotopolimerlash polisiklik birikmalar hosil bo'lishiga olib keladi:

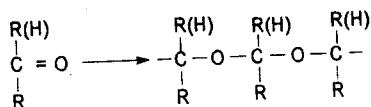


Kationli polimerlash sokatalizatorlari ishtirokida nitrillarning Lyuis kislotalari ($ZnCl_2$, $AlCl_3$, $SnCl_4$) bilan komplekslarini 200°C dan yuqori haroratlarda molekulyar massasi bir necha ming bo'lgan quyidagi tuzilishga ega rangli polimerlar olinadi:



Karbonil birikmalarni polimerlashning yuksak harorati ancha past bo'lgani uchun minusli haroratlarda polimerlanadi; polimerlanishning yuksak harorati 0°C dan yuqori bo'lgani uchun formaldegid bundan mustasno. $>C=O$ bog'ning kuchli qutblanganligi sababli uni radikal mexanizm bo'yicha polimerlashning imkoni yo'q.

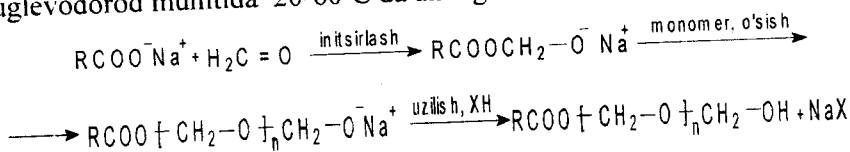
Karbonil birikmalarni polimerlab poliatsetallar olinadi:



Bu turdagi monomerlar past yuksak haroratga ega bo'lgani uchun ularning polimerlari ekspluatatsiya haroratida termodinamik beqaror hisoblanadi. Formaldegid bundan mustasno bo'lib, amaliyotda keng qo'llaniladi.

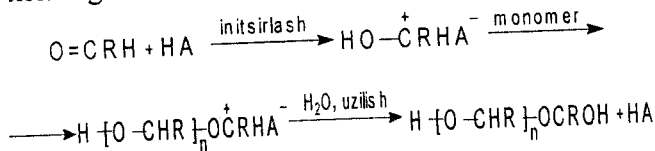
Formaldegid ham kation, ham anionli polimerlanishga uchraydi va initsiatorlar sifatida metall alkallari, alkoksidlari, fenolyatlari, karboksilatlar, alyuminiy gidratlari, aminlar, fosfinlar va hokazolar ishlatiladi.

Sanoatda polimetilenoksid ishlab chiqarishda formaldegidni anionli polimerlash uchun aminlar, fosfinlar yoki yog' kislotalarining tuzlari – karboksilatlar initsiatorlar sifatida ishlatiladi. Polimerlash uglevodorod muhitida 20-60°C da amalga oshiriladi:



Material zanjirni uzuvchi birikma sifatida, odatda protondonor birikmalar ishlatiladi. Initsirlash reaksiyasida gidroksil-ion nofaol bo'lgani uchun kinetik zanjirni suv ham uzadi. Umuman, formaldegid anion polimerlanishning kation polimerlanishga qaraganda aralashmalarga nisbatan sezgirliги kam.

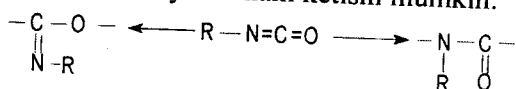
Formaldegid va boshqa aldegidlarni kation polimerlash protonli va Lyuis kislotalari, masalan, sirka kislotasi, HClO_4 , ZnCl_2 , FeCl_3 va boshqalar yordamida initsirlanadi. Zanjir uzilishi suv yoki manfiy zaryadlangan zarrachalarning potensial donori hisoblangan boshqa moddalar kabi aralashmalar ishtirokida sodir bo'ladi. Quyida protonli kislotalar bilan initsirlangan aldegidlarning kation polimerlanish sxemasi keltirilgan:



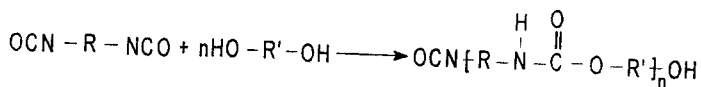
Shu tariqa olingan polimetilenoksid zanjir uchlarida OH-guruhlar bo'lishi hisobiga termik beqaror bo'lgani uchun yuksak haroratdan

(120°C) yuqorida depolimerlanadi. Shuning uchun polimerning termik stabiligini oshirish uchun polimerlash tugagach reaktorga OH-guruhlar bilan ta'sirlanuvchi sirka ангидриди qo'shiladi, natijada atsetillangan polimer 250°C gacha termik barqaror yuqorimolekulyar birikmaga aylanadi.

Izotsianatlar dimetilformamid muhitida -20° dan -100°C gacha haroratda anion initsiatorlar (metallorganik birikmalar, natriy metali va NaCN) ta'sirida $C = N$ bo'yicha polimerlanadi. Hosil bo'lgan polimerning molekulyar massasi 10000 – 100000 oralig'ida bo'ladi. Polimerlanish $C=O$ guruh bo'yicha ham ketishi mumkin:

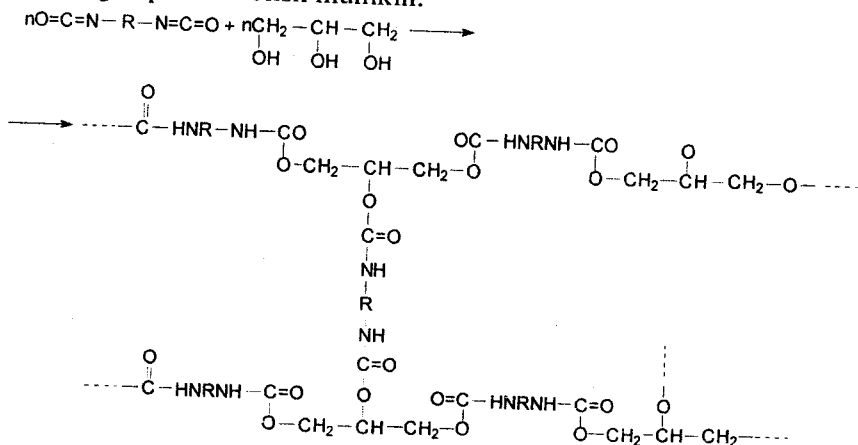


Izotsianat $-N=C=O$ va gidroksil guruhlar kondensatsiyasi natijasida poliuretanlar hosil bo'ladi. Diizotsianatlar va glikollar polikondensatlanganida chiziqli poliuretanlar hosil bo'ladi:



Ureanlar hosil bo'lish reaksiyasining muhim xususiyati shundaki, unda quyimolekulyar mahsulotlar hosil bo'lmaydi.

Tarmoqlangan va choklangan poliuretanlar izotsianatlar va ko'p atomli ($f \geq 3$) spirtlarni polikondensatlash orqali olish mumkin. Masalan, diizotsianatlar va ko'p atomli spirtlar (glitserin) asosida choklangan polimer olish mumkin:



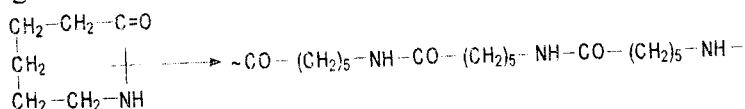
Uretan hosil bo'lish reaksiyasi odatda, massada va reagentlarning suyuqlamasida 100°C dan yuqori bo'lmagan haroratda, hatto ko'pincha atrof-muhit haroratida olib boriladi. Oxirgisi, ayniqsa, sanoatda va xo'jalikda keng qo'llaniladigan germetiklar uchun xos.

Poliuretanlarning xossalari dastlabki reagentlar, choklash turi va zichligiga ko'ra elastomerlardan to qattiq materiallarga o'zgaradi. Ko'proq toluilendiizotsianat, 1,6-geksametilendiizotsianat (elastomerlar uchun), glitserin, glikollar ham quyimolekulyar, ham oligomerlar ko'rinishida, m- va n- fenilendiaminlar ishlatiladi. Poliuretan hosil bo'lish reaksiyalari uchun organik asoslar (aminlar), metall gidroksidlari, temir, mis, vanadiy va boshqa metallarning atsetilatsetonatlari, qalayorganik birikmalar, masalan, qalayning dibutildilaurati katalizator vazifasini o'taydi.

Siklik birikmalarni polimerlash

Yuqorida ko'rib o'tilgan polimerlarni sintez qilish usullaridan tashqari katta ahamiyatga ega bo'lgan halqani ochib polimerlash usuli ham mavjud. Siklik birikmalar, ayniqsa, tarkibida geteroatom tutgan moddalar polimerlanish reaksiyasiga moyil. Molekulalarning bir-biriga birikishi siklning bo'sh joyidan, asosan uglerod – geteroatom bog'idan uzilishi bilan boradi. Uch va to'rt a'zoli geterosikllar yoki etti a'zodan yuqori sikllar oson uziladi va reaksiyaga kirishadi. Ikki yoki uch a'zoli geteroatom (kislorod, oltingugurt) bo'lgan besh va olti a'zoli sikllar kuchlangan strukturaga ega. Siklni ochish usuli bilan ϵ -kaprolaktam, ω -enantolaktam, etilen oksid, propilen oksid, tetragidrofuran, dioksan, trioksan, etilenimin, siklik siloksanlar, sulfidlar va h.k larning polimerlari olingan.

Siklik birikmalar polimerlanishining polikondensatlanish va zanjirli polimerlanishdan farqlanuvchi tomoni shundaki, monomerlarning chiziqli polimerlarga aylanishi yangi kimyoviy bog'lar hosil bo'lmasdan boradi. Masalan, kaprolaktam halqasining ochilishida uziladigan $-\text{CO}-\text{NH}-$ bog'i makromolekuladagi monomer qoldiqlari orasidagi xuddi shunday bog' bilan almashadi:

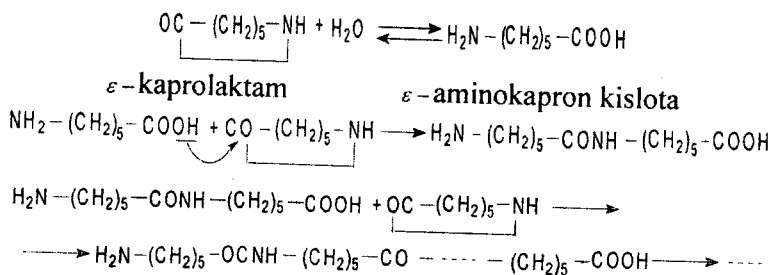


Bundan tashqari, ba'zi makromolekulalar uchlaridagi zvenolarni hisobga olmasa, polimerlashda kimyoviy bog'larning umumiy soni o'zgarmay qoladi. Bu kuchlanmagan siklli monomerlarning polimerlanishi sistemaning entalpiyasi o'zgarmay ($\Delta H = 0$) nul issiqlik effekti bilan borishini ko'rsatadi. Demak, polimerlanish termodinamik jihatdan amalga oshishi va sistema erkin energiyasi (ΔF) ning o'zgarishi nuldan kichik bo'lishi va jarayonda entropiya (S) ning ortishi kuzatilishi kerak, ya'ni

$$\Delta F = \Delta H - T\Delta S = -T\Delta S < 0 \quad (6.1)$$

Yangi kimyoviy bog' hosil bo'lmaydi, shuning uchun $\Delta H = 0$, lekin ΔH sikldagi CH_2 guruhlar soniga bog'liq. Agar CH_2 uchta yoki to'rtta, ya'ni «kuchlangan» bo'lsa, polimerlanish entalpiyaning kamayishi bilan boradi. Agar CH_2 7 – 12 ta bo'lsa, entalpiya kamayadi, ammo ΔS ortadi.

Ko'proq aktivatorlar (suv, kislotalar, asoslar va ba'zi boshqa moddalar) ta'sirida bosqichli mexanizm bo'yicha sodir bo'ladigan ba'zi geterosiklik birikmalarning polimerlanishi o'rganilgan. Bunda, erkin radikal polimerlanishdagi kabi, hosil bo'lgan makromolekulaning uchlaridagi guruhlar aktivator (initsiator) molekulari qoldiqlaridan iborat:

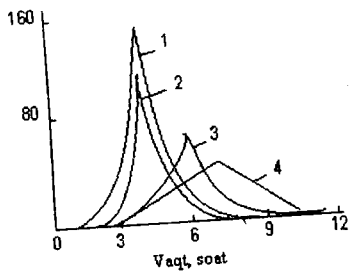


poli- ϵ -kaproamid (kapron)

Bu yerda, suv aktivator vazifasini bajaradi. Aktivatorning birikishi reaksiyaning faqat birinchi bosqichida sodir bo'ladi, so'ngra gidroksil guruhlarining yoki reaksiyaning bunda, n avvalgi bosqichida hosil bo'lgan mahsulotlar vodorodining ko'chib o'tishi (migratsiyasi) tufayli monomer molekularining qoldiqlari birikadi.

Siklik monomerlar polimerlanishining tezligi aktivator miqdorining ortishi bilan tezlashadi (29-rasm). Induksion davr va maksimumlarning egri chiziqlarida mavjudligi reaksiyaning avtoka-

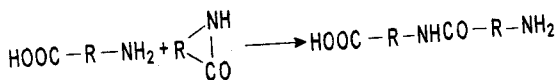
Polimerlanish tezligi



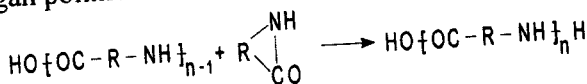
29-rasm. Kaprolaktamning suv ishtirokidagi polimerlanish tezligi 1-1,96%; 2-1,56%; 3-0,76%; 4-0,5% H_2O .

talitik tabiatga ega ekanligini ko'rsatadi. Induksion davr monomerning suv bilan gidrolizlanish reaksiyasi sekin borishidan dalolat beradi. Suvning katalizatorlik vazifasi, uning miqdori ortishi bilan egri chiziq maksimumining ortishi, induksion davrning kamayishi va muvozanatga kelish vaqtining qisqarishi bilan o'z ifodasini topgan.

Yuqorida ko'rsatib o'tilgani-dek, induksion davr monomerning gidrolizlanish reaksiyasi tezligining juda sekin borishi hisobiga kuzatiladi:



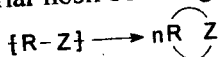
Hosil bo'lgan polimer bu reaksiyani tezlatadi:

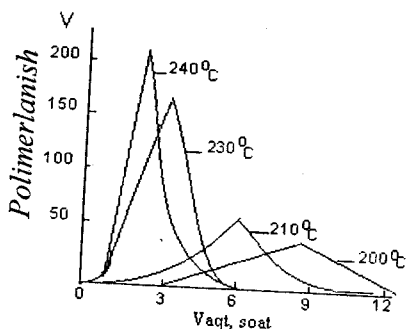


Siklik birikmalarning polimerlanish tezligi kimyoviy kinetikaning umumiy qonuniyatlariga binoan harorat ko'tarilishi bilan ortadi (30-rasm).

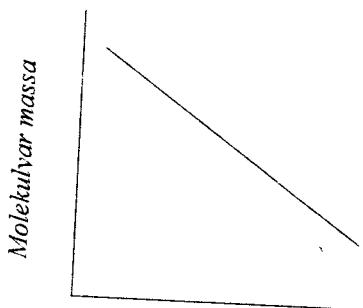
Harorat ko'tarilishi bilan polimerlanishning maksimal tezligi ortadi, induksion davr kamayadi va muvozanat qaror topish vaqti qisqaradi. Hosil bo'lgan polimerning molekulyar massasi amid muvozanati bilan belgilanadi va muvozanat konstantasi o'zgarishiga ko'ra harorat bilan o'zgarishi lozim (31-rasm).

Sikllanishga moyil elementar zvenolardan iborat geterozanjirli polimerlarning depolimerlanishi siklik birikmalar polimerlanishining aksi bo'lgan siklik monomerlar hosil bo'lishiga olib keladi:



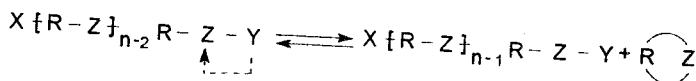


30-rasm. ϵ -kaprolaktamning 2,0% suv ishtirokida har xil haroratdagi polimerlanish tezligi.

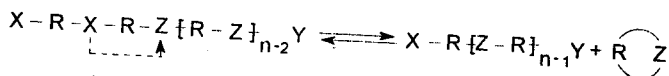


31-rasm. Poli ϵ -kaprolaktamning molekulyar massasiga haroratning ta'siri.

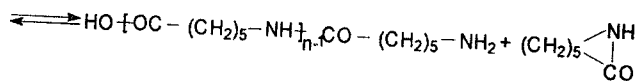
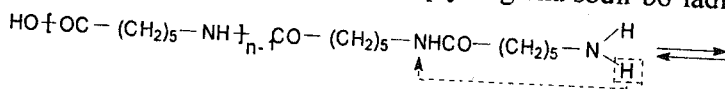
Bu reaksiya sikllarning polimerlanish reaksiyasiga o'xshash bo'lib uglerod – faol funksional guruh geteroatomi bog'i uzilishiga asoslanadi. Bu reaksiyaning mexanizmi funksional guruh ishtirokida zanjir uchidagi elementar zvenoning ichkimolekulyar uzilishi hisoblanadi.



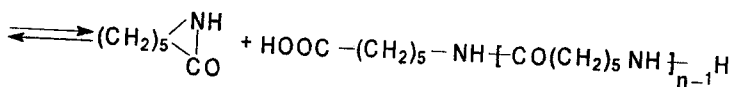
yoki



Polikaproamidning depolimerlanishi quyidagicha sodir bo'ladi.



yoki

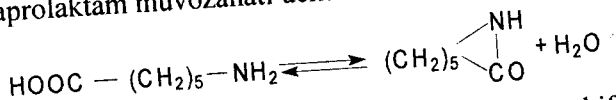


Muvozanatni sikl hosil bo'lish tomoniga surish uchun reaksiyon muhitdan ajralib chiqayotgan monomer chiqarib turilsa, polimerning hammasini to'liq depolimerlash mumkin. Funksional guruhlardan biri to'sib qo'yilsa depolimerlanish tezligining ancha kamayishi kuza-

tiladi, bu esa yuqoridagi mexanizmning to'g'ri ekanligidan dalolat beradi.

Agar geterozanjirli polimer gidrolizida sikllanishga moyil bifunksional birikma hosil bo'lsa, siklik monomerni (masalan, kapron ishlab chiqarish sanoati chiqindilaridan ϵ -kaprolaktam) olish uchun polimerni depolimerlashni ko'p miqdordagi suv ishtirokida olib borish mumkin (suvning miqdori polimerning polimerlanish darajasini 1 gacha tushirish uchun etarli bo'lishi lozim).

ϵ -kaprolaktam muvozanati uchun

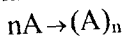


laktam hosil bo'lish tomoniga to'liq surilgan. Agar bifunksional birikmaning sikllanishi hosil bo'lgan siklning yuqori darajada kuchlanganligi oqibatida (masalan, ξ -enantolaktam) qiyinlashsa, polimerning gidrolizlanishi chiziqli monomer - ξ -aminoenant kislotasi hosil bo'lishiga olib keladi.

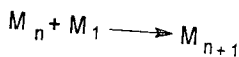
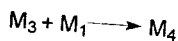
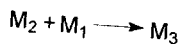
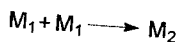
Bosqichli polimerlanish

Bosqichli (migratsion) polimerlanish deb monomer molekularining bir-biri bilan vodorod atomi yoki qandaydir atomlar guruhining bir molekuladan ikkinchi molekulaga ko'chib o'tishi bilan bosqichma-bosqich birikish jarayoniga aytiladi. O'sayotgan molekula har bir birikish bosqichidan so'ng to'liq barqaror bo'ladi. Ba'zan *polibirikish* deb ham ataluvchi polimerlanishning bu usuli erkin radikal yoki ionli polimerlanishdan zanjirli polimerlanishdagi oraliq mahsulotlarning barqarorligi bilan farqlanadi. Shu bilan bir qatorda polimerlanishning bu usuli polikondensatlanish jarayoni bilan qandaydir umumiylikka ega, ammo rivojlanish jarayoni quyimolekulyar qo'shimcha mahsulotlar ajralib chiqishi bilan sodir bo'lmaydi. Shunday qilib, bosqichli polimerlanish polikondensatlanish va zanjirli polimerlanish oraliq'ini egallaydi.

Bosqichli polimerlanish reaksiyasi umumiy holda zanjirli polimerlanish reaksiyasi tenglamalari bilan ifodalanadi:

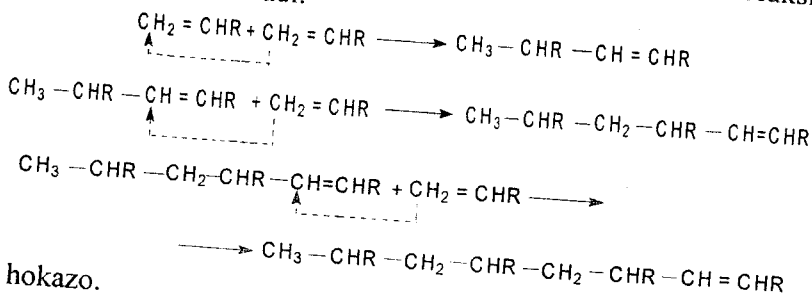


ya'ni molekular sonining kamayishi va polimer o'rtacha molekulyar massasining ortishi ta'sirlashuvchi moddalar elementar tarkibi saqlanishi bilan sodir bo'ladi. Ammo bosqichli polimerlanish mexanizmi zanjirli polimerlanish mexanizmidan farq qiladi.



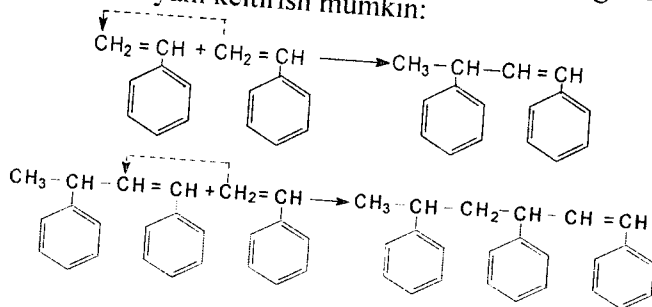
bu yerda, M_1 , M_2 , M_3 va h.k. – monomer, dimer, trimer va h.k. molekulari.

Masalan, olefinlarning bosqichli polimerlanishida reaksiya quyidagicha sodir bo'ladi:

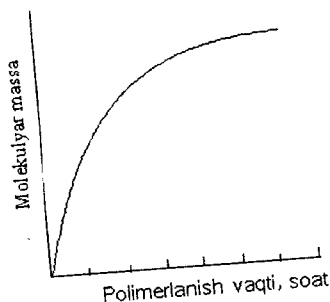


va hokazo.

Bosqichli polimerlanishga misol sifatida stirolning sulfat kislota ishtirokidagi reaksiyani keltirish mumkin:

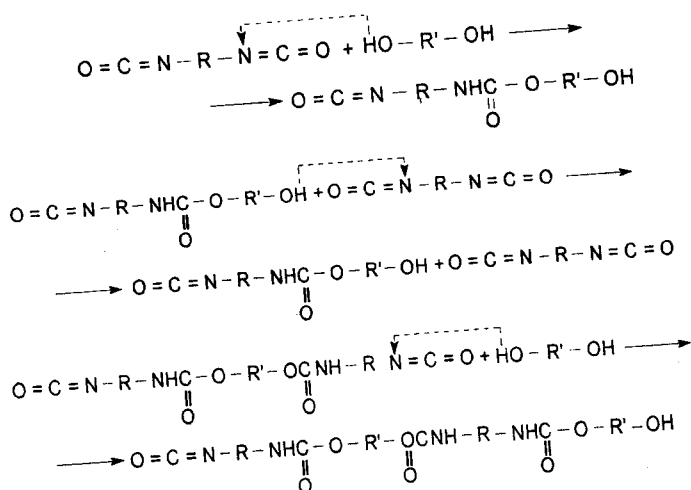


Olefinlarning bosqichli polimerlanishidan yuqorimolekulyar polimerlar hosil bo'lmaydi. Bu reaksiya monomer molekulasida harakatchan atomlar yoki atomlar guruhlar bo'lgandagina katta tezlikda



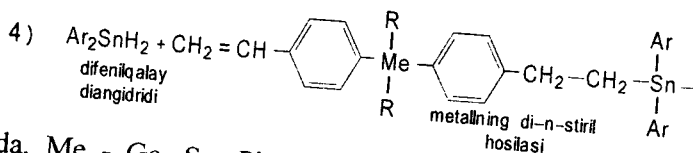
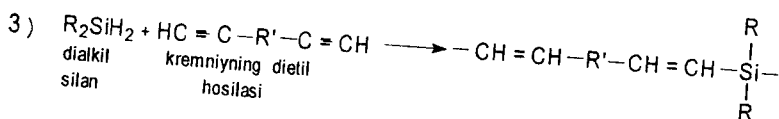
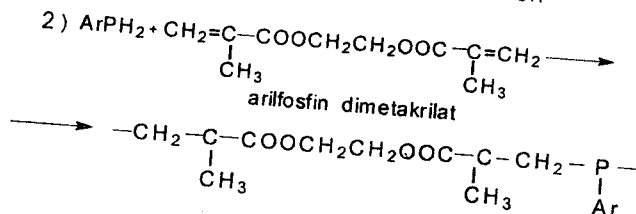
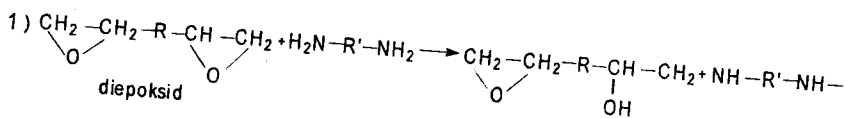
32-rasm. Geksametilendiizotsianat va 1,4-butandiolning bosqichli polimerlanishida poliuretan molekulyar massasining o'sishi.

borib yuqori molekulyar massali polimerlar hosil qilaoladi. Yuqori harakatchanlikka spirt va aminoguruhlardagi vodorod atomlari ega. Poliuretanlarni diizotsianatlar va ikki atomli spirtlardan sintez qilinganda gidroksil guruhning vodorod atomi izotsianat molekulasidagi azot atomiga uretanli guruhlar hosil qilib ko'chadi:



va h.k.

Migratsion polimerlanish yuqoridagi reaksiyalar bilan chegranalanmay, u umumiy xarakterga ega, chunki harakatchan vodorod akseptorlari rolini nafaqat izotsianat guruhlar bajaradi, balki ba'zi geterosiklik birikmalar (masalan, diepoksidlarning aminlar, fenollar, spirtlar va kislotalar bilan ta'siri), ikkilamchi va uchlamchi bog'lar (elementorganik birikmalar gidridlarining atsetilen yoki vinil guruhlar qoldiqlari tutgan molekulalarga birikishi) va h.k. larning kislorod yoki azot atomlari ham bajaradi.



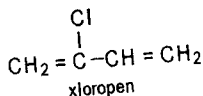
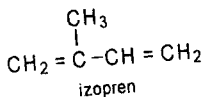
bu yerda, Me - Ge, Sn, Pb.

Polien monomerlarni polimerlash

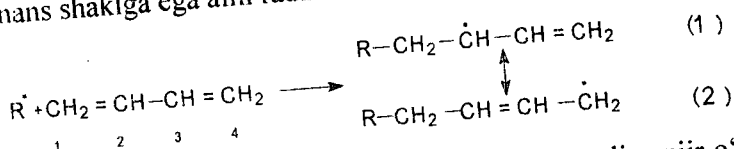
Polien monomerlar polimerlanishi uch o'lchamli polikondensatlanish jarayonlariga o'xshaydi, ammo jiddiy farqlari ham bor. Monomerda ikki va undan ortiq qo'shbog'lar bo'lganda ularning polimerlanish reaksiyasida ishtirok etishi natijasida tarmoqlangan yoki to'rsimon makromolekulalar hosil bo'lishi mumkin.

Polienlar (ko'proq molekulasida ikkita qo'shbog' tutgan monomerlar) kimyoviy tuzilishiga ko'ra turli yo'llar bilan polimerlanishi mumkin. Dienlar ikki qo'shbog' bir-biriga nisbatan holatiga qarab tutash va notutash monomerlarga bo'linadi. Tutash dienlar 1,3-dienlar deb ham ataladi. Notutash polienlar polimerlanganida ko'pincha tarmoqlangan va choklangan polimerlar hosil bo'ladi. Notutash polienlar (dienlar) ko'proq vinil monomerlarni choklash uchun sopolimerlash reaksiyalarida ishlatiladi. Bir qator tutash dienlar ichkimolekulyar reaksiyalar yo'li bilan alohida mexanizmida (siklik polimerlanish) polimerlanadi.

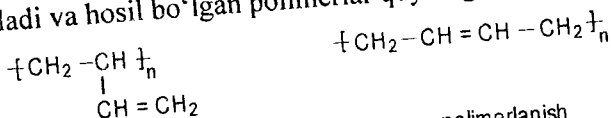
dienlar



polimerlanganida reaksiya ikki turda boradi. Birinchi holatda ikki qo'shbog'dan biri bo'yicha odatdagi polimerlanish sodir bo'ladi. Ikkinchi holatda polimerlanishda ikkala qo'shbog' birgalikda va o'ziga xos holda reaksiyada ishtirok etadi. 1,3 - dienga birlamchi radikal birikkanida, masalan, 1,3 - butadienga, ikkita ekvivalent rezonans shaklga ega allil radikali hosil bo'ladi:



Zanjir o'sishi monomerning 2 uglerod [(1) orqali zanjir o'sishi] bo'yicha monomer birikishi yoki 4 uglerod [zanjir o'sishi (2) orqali] bo'yicha birikishi bilan borishi mumkin. Ko'rsatilgan bu polimerlanish reaksiyalari 1,2 - polimerlanish va 1,4 - polimerlanish deb ataladi va hosil bo'lgan polimerlar quyidagi tuzilishlarga ega bo'ladi:

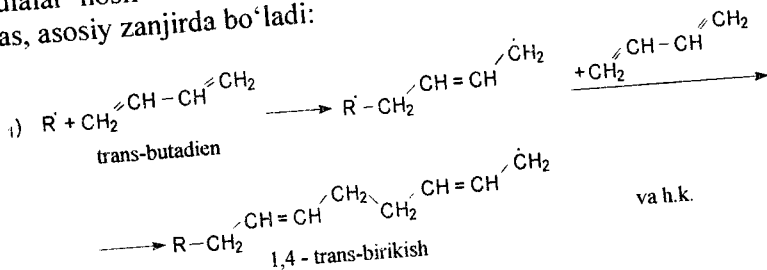
$$[CH_2-CH=CH-CH_2]_n$$


1,2-polimerlanish

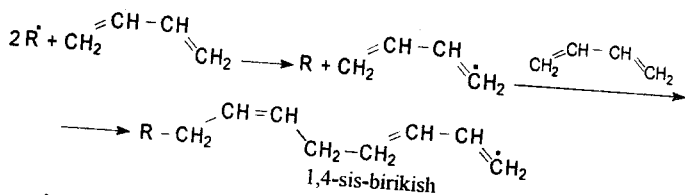
1,4 - polimerlanish

va bular 1,2 – polibutadien – 1,3 hamda 1,4 – polibutadien – 1,3 deyiladi. Ikkala polimer ham to‘yinmagan bo‘lib, 1,2-polimerda qo‘shbog‘ yonaki, 1,4-polimerda esa asosiy zanjirda joylashgan.

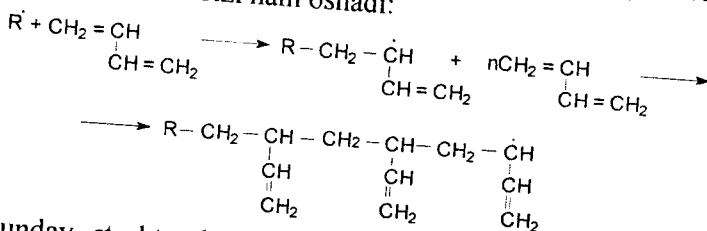
Tutash dienlarni radikal polimerlaganda to'yinmagan makromolekulalar hosil bo'ladi, ammo bunda, qo'shbo'g' yon shoxobchada emas, asosiy zanjirda bo'ladi:

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2 \end{array}$$


ya h.k.



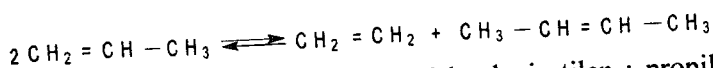
Fazoviy qiyinchiliklarning kamligi va radikal markazning o'sayotgan zanjir oxiriga oson ko'chishi oqibatida reaksiya asosan 1,4 holat bo'yicha boradi, monomer trans-shaklining yuqori barqarorligi esa trans-birikishga imkon yaratadi. Ammo harorat ortishi bilan ichki aylanish to'sig'ini engib o'tish osonlashgach (trans- va tsis- shakllar erkin energiyalari orasidagi farq bor-yo'g'i 2,3 kkal/mo'lni yoki 9,6 kDj/mo'lni tashkil qiladi), tsis – zvenolar miqdori ortadi; bir vaqtning o'zida 1,2 – birikish foizi ham oshadi:



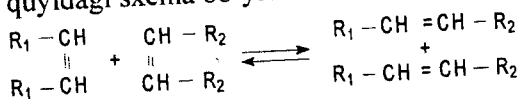
Bunday strukturalar ionli polimerlanishda ham hosil bo'lishi mumkin. Tsigler – Natta katalizatorlari hosil bo'ladigan polimerning tuzilishini keng doirada o'zgartirishga va barcha zvenolari tanlangan katalitik sistemaning xarakteriga, ya'ni komponentlar tabiati va nisbatiga qarab aniq bir tuzilishga (1,4 – trans - , 1,4 – sis – yoki 1,2 – izotaktik va h.k.) ega polimerlar sintez qilishga imkon yaratadi.

Metatezis (almashinish) mexanizmi bo'yicha sodir bo'luvchi polimerlanish reaksiyalari

Olefin birikmalarning metatezis reaksiyalarini polimerlar sintezi uchun ishlatish mumkin. Olefinlar metatezisi – almashinish reaksiyasi bo'lib, unda reaksiyaga kirishayotgan molekularning alken guruhlarini yangi molekulalar hosil bo'lishiga olib keluvchi parchalanish va olefinlar qo'shbog'ining qayta qurilishi yo'li bilan o'rin almashadi. Masalan, yuqori harorat va bosimda propilenni alyuminiy oksididagi Mo(CO)₆ tutuvchi maxsus geterogen katalitik sistemalarda etilen va buten – 2 aralashmasiga aylantirish mumkin:

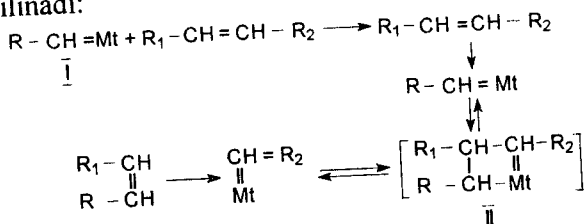


Reaksiya mahsuloti 1 : 2 : 1 mo'l nisbatdagi etilen : propilen : butilen aralashmasidan iborat. Muvozanatdagi bu aralashma tarkibi teng ehtimolli almashinish yoki guruhlar qayta taqsimlanish haqidagi statistik talabga quyidagi sxema bo'yicha mos keladi:

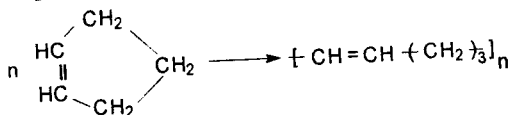


Olefinlar metatezis reaksiyalari, asosan, volfram, molibden va reniy kabi oraliq metallar birikmalari bilan katalizlanadi. Katalitik sistemalar qo'shimcha ravishda metallorganik sokatalizatorlar va kislorodli organik birikmalar qo'shib faollantirilishi mumkin. Tipik katalitik sistemani WCl_6 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$ va $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ kombinatsiya asosida tashkil etish mumkin.

Olefinlar metatezisi metall – karben zarrachalar (I) va to'rt a'zoli metallosiklik o'tish holati (II) orqali sodir bo'luvchi koordinirlangan olefin tutuvchi kompleksning qayta guruhlanishini o'z ichiga oladi deb taxmin qilinadi:



Sikloolefinlar, polialkelenomerlar deb ataluvchi polimerlar hosil qiluvchi katalitik metatezis reaksiyasi bo'yicha polimerlanishi mumkin. Masalan, siklogepten polipentenamer deb ataluvchi elastik polimer hosil qilib polimerlanish qobiliyatiga ega:

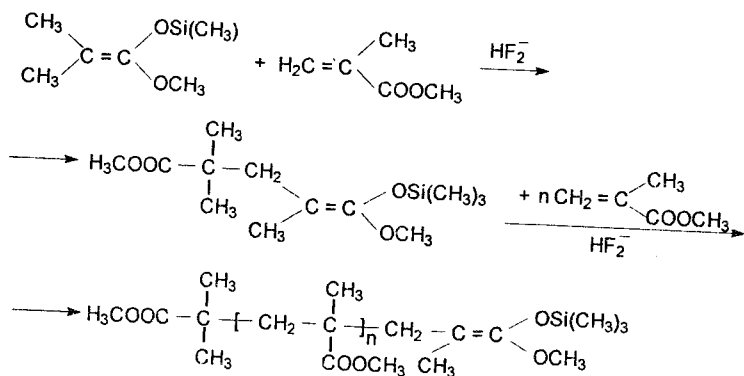


Bu yerda, monomerning qo'shbog'i polimerlanish reaksiyasida ishtirok etmaydi, deb taxmin qilish mumkin. Ilgari, haqiqatan ham, polimerlanish $\text{C} = \text{C}$ qo'shbog'iga qo'shni bo'lgan $\text{C} - \text{C}$ bog' bo'yicha halqaning ochilishi va «dumga bosh» birikish bilan amalga oshadi deb taxmin qilingan. Hozirda qo'shbog' uzilib, keyin alkilen

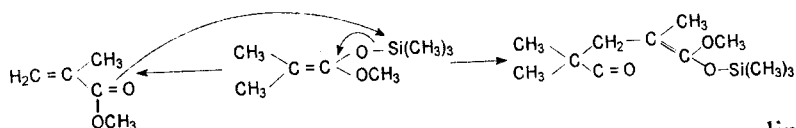
guruhlar ko'chadi va qo'shbog'ning qayta tiklanishi tasdiqlangan. Oxirgi mahsulot, dastlabki monomerdagi barcha qo'shbog'larga ega, chiziqli va siklik makromolekulalarning muvozanatli aralashmasidan iborat bo'ladi.

Qo'zg'oluvchi guruhlarini ko'chirish bilan polimerlash

1983-yilda AQShning «Dyupon» firmasida kashf qilingan qo'zg'oluvchi guruhlarini ko'chirib polimerlash – yuqorimolekulyar birikmalar hosil qilishning yangi usuli hisoblanadi. Bu reaksiyada organosilikon initsiatorlar va biftorid katalizatorlar ta'sirida α, β -to'yinmagan oddiy efirlar, ketonlar, nitrillar va karboksamidlar polimerlanishi va ancha tor molekulyar-massaviy taqsimotli yuqori unumdagi polimerlar olish mumkin. «Dyupon» firmasining xodimlari molekulyar massasi ($\overline{M}_n$) 4300 va polidisperslik darajasi $\overline{M}_w/\overline{M}_n=1,24$ bo'lgan polimetilmetakrilat olishgan. Mualliflarning ta'kidlashicha, qator boshqa birikmalar, masalan, etiltrimetilsilatsetat va trimetilsilitsianid ham qo'zg'oluvchi guruhlarini ko'chirishi mumkin. Polimerlanishning taxminiy sxemasi quyidagi ko'rinishga ega:



Reaksiya sxemasidan ko'rinib turibdiki, trimetilsilil guruh qo'zg'otuvchidan yoki o'sayotgan zanjir oxiridan monomerning birikayotgan molekulasiga ko'chiriladi va shu tariqa makromolekulaning o'sishi amalga oshadi. Demak, reaksiyaning nomi ham shundan kelib chiqqan. Trimetilsilil guruhning ko'chishi monomerdagi karbonil guruh kislorodiga ayni guruhning birikishi orqali sodir bo'ladi:

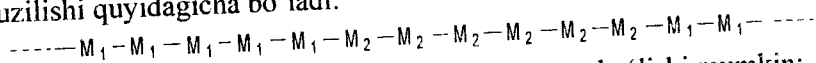


Shuni ta'kidlash lozimki, trimetilsilil guruh tutgan polimer makromolekulasi «jonli» zanjir hisoblanadi. Bu jonli zanjirlarni izolyatsiyalash va ularga yangi monomerlar qo'shib blok-sopolimerlar olish mumkin. Shu usul bilan «Dyupon» firmasida N,N-dimetilakrilamid, metilvinilketon, 5-trimetilsiloksi-1,2-digidrofuran gomopolimerlari; metil- va n-butylmetakrilatlar, metil-, n-butil- va glitsidilmetakrilatlarning statistik sopolimerlari muvaffaqiyatli sintez qilingan. Shu guruh bilan metakrilatlar va etilakrilatning blok-sopolimerlari olingan.

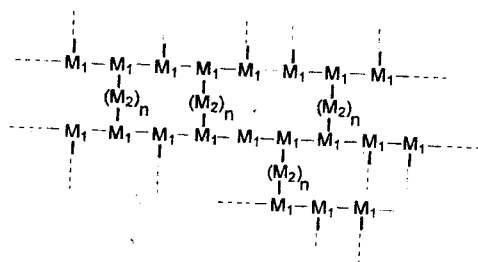
Qo'zg'oluvchi guruhlarni ko'chirib polimerlash qator afzalliklarga ega. Masalan, anion polimerlashdan farqlanib, bu usul juda past haroratlarni talab qilmaydi. Yuqorida ko'rsatib o'tilgan misollarning ko'pchiligi xona haroratida olib boriladi. Mazkur usulning yana bir afzalligi shundaki, bu polimerlashda hosil bo'layotgan makromolekulalar uchlaridagi guruhlarni to'liq nazorat qilish mumkin. Anion polimerlanish bilan olinadigan ko'p polimerlar zanjirning ikkala uchlarida zarur funksional guruhlarning (gidroksil yoki karboksil) 90% ga yaqin miqdorini tutadi. Qo'zg'oluvchi guruhlarni ko'chirib polimerlash oldindan rejalashtirilgan funksional guruhlarni olishda a'lo darajadagi nazoratni ta'minlaydi.

Blok- va payvand sopolimerlar olish

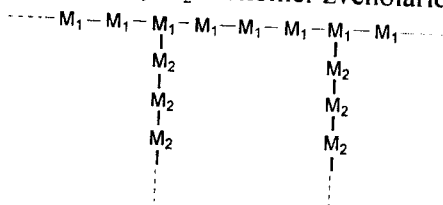
Blok- va payvand sopolimerlarning o'ziga xos tomonlari shundaki, ular makromolekulasi har bir monomerning uzun polimer zvenolarini tutadi. Blok-sopolimerlar ayni bir monomerning zvenolari chiziqli holda, payvand sopolimerda esa asosiy zanjirga tarmoqlanib birikkan holda bo'lishi bilan xarakterlanadi. Masalan, sopolimer M_1 va M_2 monomerlardan tarkib topgan bo'lsa, uning blok-sopolimeri tuzilishi quyidagicha bo'ladi:



Blok-sopolimerlar fazoviy tuzilishga ham ega bo'lishi mumkin:



Payvand sopolimerlar makromolekulalari turli shaklda bo'lib, asosiy zanjir M_1 monomer zvenolaridan, yon zanjirlar asosiy zanjirga «payvandlangan»dek bo'lib, M_2 monomer zvenolaridan tashkil topadi:



Bunday sopolimerlarni sintez qilish usullarini rivojlantirish turli xil xossali polimer materiallar olish imkoniyatlarini kengaytiradi, chunki turli xil usullarda olingan bir makromolekula zanjirida tabiiy va sintetik, qayishqoq va qattiq, gidrofil va gidrofob polimerlar jamlangan bo'ladi. Blok- va payvand sopolimerlar plastmassa, sintetik kauchuk va sintetik tolalar sanoatida keng ishlatiladi.

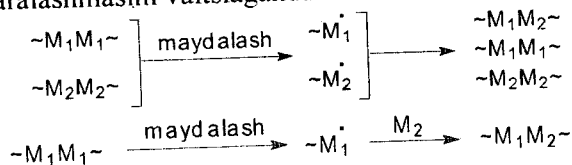
Blok-sopolimerlash usuli ikkita nisbatan quyimolekulyar chiziqli polimerning uchidagi zvenolarni yoki chiziqli polimerning uchidagi zvenoni qandaydir boshqa monomer bilan ta'sir ettirib yangi sopolimerlar olish imkonini beradi.

Blok-sopolimerlashni quyidagi usullar bilan amalga oshirish mumkin:

1. Ikkita har xil polimer makromolekulalari uchidagi zvenolarga radikal xarakterini berib, so'ngra ularni o'zaro biriktirish.
2. Polimer makromolekulalari uchlaridagi zvenolarga boshqa kimyoviy tuzilishli monomer polimerlanishini initsirlay oladigan radikal xarakterini berish.
3. Ikkita turli chiziqli polimerlarning uchlaridagi zvenolarda funksional guruhlar bo'lgan makromolekulalarni bir-biri bilan biriktirish.

Polimerlarning uzun zanjirlari nafaqat yuqori haroratda va nurlantirganda, balki mexanik ta'sir ostida ham oson uziladi. Zanjir uzilganda havo kislorodi bilan reaksiyaga kirisha oladigan makroradikallar hosil bo'ladi. Makroradikal uchidagi zvenoga kislorodning birikishi uni qayta polimerlanish darajasi ancha past bo'lgan barqaror makromolekulaga aylantiradi. Ammo kislorod birikishi bilan bir qatorda *makroradikallar birikish jarayoni* deb ataluvchi makroradikallarning o'zaro yangicha birikishi sodir bo'lishi ham mumkin.

Agar polimerga mexanik ta'sir havo kislorodisiz yoki u juda kam miqdorda bo'lganida berilsa, makroradikallarning makromolekularga rekombinatsiyalanish ehtimolligi ortadi. Bloksopolimerlanish tezligi va gomopolimerlar aralashmasining blok-sopolimerga aylanish darajasi yoki gomopolimer va monomerning blok-sopolimerga aylanishi mexanik ta'sir ostida makromolekulalarning makroradikallarga destruksiyaning intensivligi bilan belgilanadi. Makroradikallar polimerni maydalaganda yoki valtslaganda (jo'valash, yoyish) bog'ning mexano-kimyoviy parchalanishida hosil bo'ladi. Blok-sopolimerlar ikkita gomopolimer aralashmasini yoki polimer va monomer aralashmasini valtslaganda ham hosil bo'ladi:



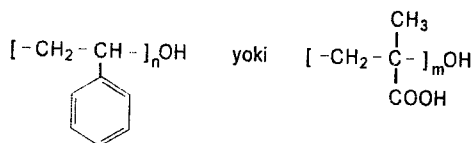
Birinchi holatda blok-sopolimer bilan gomopolimerlar aralashmasi hosil bo'ladi, chunki polimer radikallar statistik rekombinatsiyalanadi, ikkinchisida – deyarli bitta blok-sopolimer hosil bo'ladi.

Blok-sopolimer makromolekulasidagi gomopolimerlar «blok-lari»ning uzunligi gomopolimerlar zanjirlarining bukiluvchanligi bilan belgilanadi. Destruksiyalash sharoitidagi zanjirlar bukiluvchanligi qancha past bo'lsa, blok-sopolimer tarkibiga kiruvchi bloklar o'lchami shuncha kichik bo'ladi. Ba'zan gomopolimerlardan biri qattiq zanjirli ikkinchi gomopolimerga plastifikatsiyalovchi ta'sir o'tkazadi. Bu mexanik destruksiya jarayonida ikkinchi gomopolimerga barqarorlik xossasini beradi va blok-sopolimer hosil bo'lish imkoniyatini yo'qqa chiqaradi.

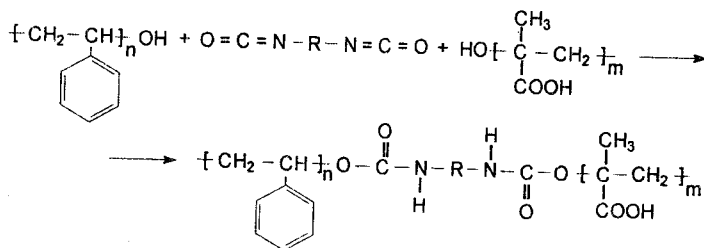
Gomopolimerlar yoki gomopolimer va monomer aralashmasida makroradikallar konsentratsiyasi ortishi bilan makromolekulalar orqali

zanjir uzatilish jarayoni ehtimolligi ortadi. Natijada tarmoqlangan makromolekulalar paydo bo'ladi va ulardagi yon shaxobchalar assosiy zanjirdan kimyoviy tarkibi bo'yicha farqlanadigan gomopolimer bloklari bilan farqlanadi, ya'ni payvand sopolimer hosil bo'lishi mumkin. Zanjir uzatilish reaksiyalarida zanjirlar orasida ko'ndalang bog'lar hosil bo'lishi mumkin, ko'ndalang bog' hosil qiluvchi zveno bo'lib gomopolimerlardan birining bloki xizmat qilishi mumkin. Bunday ko'ndalang bog'lar zichligining ortishi bilan polimer plastikliги va eruvchanligini yo'qotadi.

Juda ko'p blok-sopolimerlarni polimer zanjiri uchlaridagi zvenolar ishtirokidagi (bosqichli polimerlash yoki kondensatlash usullari bilan blok-sopolimerlar olish) reaksiyalar bilan olinadi. Bunday blok-sopolimerlar olish uchun molekulyar massasi 100 000 dan kichik, ya'ni ko'p miqdordagi zanjir uchlaridagi zvenolar mavjud bo'lgan polimerlardan foydalaniladi. Masalan, initsiator sifatida vodorod peroksidi va ikki valentli temir tuzi aralashmasini initsiator sifatida qo'llab stirol va metakril kislotalari alohida polimerlash mumkin. Bunday initsiator parchalanishi mahsuloti bo'lib gidroksil radikali hisoblanadi, u o'sayotgan zanjirga birikib uning o'sishini uzadi yoki yangi boshlang'ich radikal hosil bo'lishini initsirlaydi. Demak, makromolekulalarning uchlaridagi funksional guruhlardan kamida bittasi gidroksil guruhi tutadi:



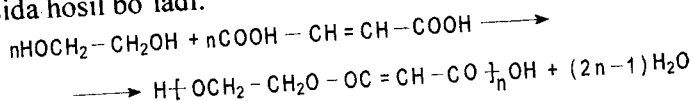
Bunday polimerlar aralashmasini diizotsianat bilan ishlab va ikkala polimer makromolekulalarini ulardagi gidroksil guruhlari joyidan biriktirib («choklash») mumkin:



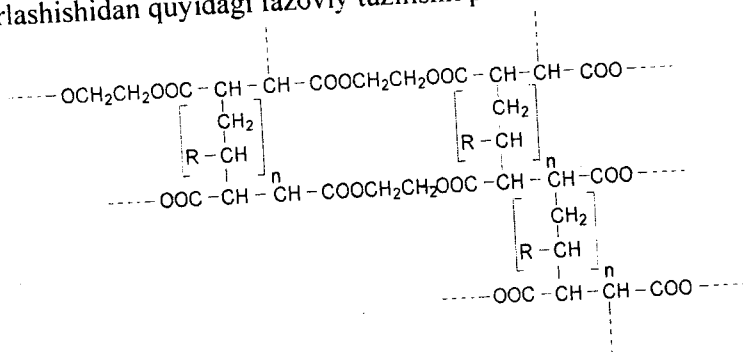
Ko'rinib turibdiki, diizotsianatning bir qismi bir turdagi ikki makromolekulani o'zaro birlashtirish uchun sarf bo'ladi.

Sanoatda juda ko'p ishlatiladigan fazoviy blok-sopolimerlar oligoefirlar, oligoamidlar, kremniyorganik oligomerlar asosida olinadi.

Polimer zanjirida qo'shbog' tutgan oligoefirlar glikollarni to'ynimagan kislotalar (masalan, malein kislota) bilan polikondensatlash natijasida hosil bo'ladi:

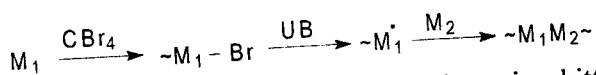


Bunday oligoefirning vinilmonomer ($\text{SN}_2 = \text{CHR}$) bilan ta'sirlashishidan quyidagi fazoviy tuzilishli polimer hosil bo'ladi:

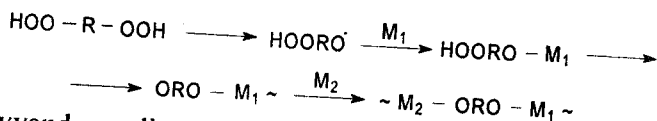


Bu xil polimerlar suyuqlanmaydi, erimaydi, yuqori haroratga chidamli bo'lib, plastmassa sanoatida, asosan shishaplastiklar olishda ishlatiladi.

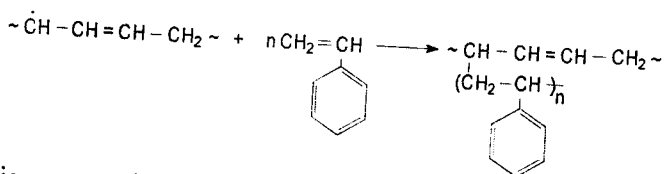
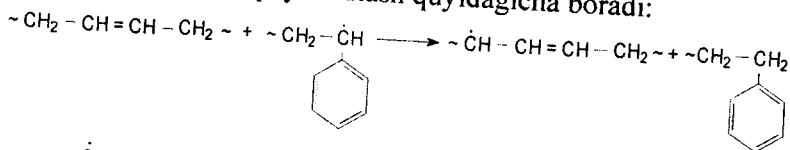
Blok-sopolimerlar olishning yana bir usuli makromolekulasi uchlarida suriluvchi bog'lar bo'lgan polimerlardan olish. Masalan, avval CBr_4 ishtirokida stirolni polimerlab, zanjir uchlarida brom atomlari tutgan polistirol olinadi. So'ngra ultrabinafsha nurlatish ta'sirida uglerod-brom bog'i uziladi, hosil bo'lgan erkin radikallardan boshqa monomerni polimerlash uchun initsiator sifatida foydalaniladi:



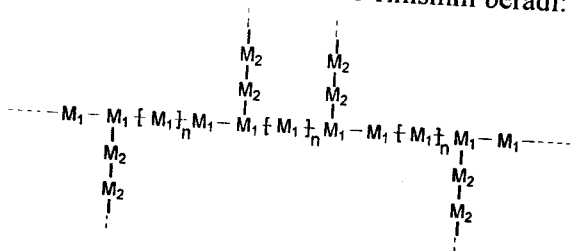
Blok-sopolimerlar olish uchun agar initsiatorning bitta guruhini parchalab, ikkinchisini qoldirishning imkoniyati topilsa, difunksional initsiatorlarni ham qo'llash mumkin:



Payvand sopolimerlar radikal polimerlanish jarayonida polimerlanayotgan monomerdan zanjir uzatilish natijasida makromolekulada radikallar hosil bo'lishi hisobiga hosil bo'lishi mumkin. Ko'p hollarda zanjir uzatilishi vodorod atomi ajrab chiqishi bilan boradi. Masalan, polibutadienga stirolni payvandlash quyidagicha boradi:



Bu jarayon polibutadienning xossalarini modifikatsiyalash uchun keng ko'lamda amaliyotda ishlatiladi. Bundan tashqari chiziqli makromolekulalarning alohida zvenolarida oson ajraluvchi atomlar yoki guruhlar bo'lishi mumkin. Ularning makromolekuladan ajrab chiqishini termik ta'sir, nurlatish va ultratovush bilan amalga oshirish mumkin. Bunday atom yoki guruhlarining ajrab chiqqan joyida erkin valentliklar hosil bo'ladi va makromolekula zanjirining turli joylarida bo'sh valent bog'lar tutgan polimakroradikallarga aylanadi. Bu makroradikallar ishtirokida polimakroradikallar hosil bo'lishiga olib keluvchi monomer polimerlanishini initsirlashi mumkin. Har bir yangi polimer zanjiri makromolekulaning asosiy zanjiriga yonaki o'simta shaklida birikadi va makromolekulaning molekulyar massasini anchaga oshirib tarmoqlangan tuzilish ko'rinishini beradi:



Asosiy zanjir va yon zanjir zvenolari turli kimyoviy tarkibga ega. Shunday qilib, polimakroradikal polimerlash usuli bilan odatdagi sopolimerlar yoki blok-sopolimerlar tuzilishidan keskin ajralib turuvchi o'ziga xos strukturali sopolimerlar olish mumkin.

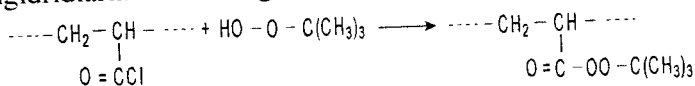
Payvand sopolimer sintezida kamida ikki jarayon – ma'lum monomerni polimerga payvandlab payvand sopolimer hosil qilish va monomerning gomopolimer hosil qilib polimerlanish sodir bo'lishi mumkin. Reaksiya natijasida ushbu ikki mahsulot bilan dastlabki polimerning o'zgarmagan qandaydir aralashmasi hosil bo'ladi. Bunday aralashmani bir-biridan ajratish ancha mushkul bo'lib katta miqdorda organik erituvchilar sarflanishi bilan bog'liq.

Payvand sopolimerlar sintez qilishning keng tarqalgan usullari quyidagilardan iborat.

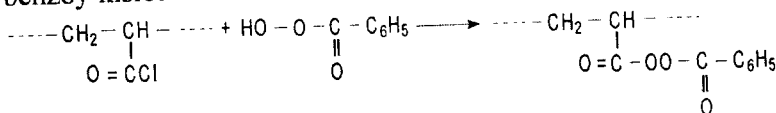
1. M_2 monomerning $(M_1)_n$ polimer ishtirokida zanjir uzatilish jarayoni bilan polimerlanib payvand sopolimer hosil qilishi yuqorida ko'rib o'tildi.

2. Qizdirganda yoki nurlatganda oson parchalanadigan guruhlar (masalan, peroksidlar)ni polimerga kiritib makroradikallar hosil qilish. Bunday radikallardan boshqa monomerni polimerlash uchun initsirlovchi sifatida foydalaniladi.

Peroksid guruhlar polimerni kislorod ishtirokida nurlatganda yoki bittasi peroksid hisoblangan (masalan, izopropil gidroperoksidi, malein kislotasining monoperoksidi $\text{HOOC} - \text{CH} = \text{CH} - \text{CO} - \text{O} - \text{OH}$, perakril-kislotasi $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CO} - \text{O} - \text{OH}$ va h.k.) ikki monomerni chiziqli sopoli-merlash yo'li bilan, hamda polikislota xlorangidridlarini tret-butyl gidroperoksidi bilan reaksiyaga kiritib



yoki benzoy kislotasi



va h.k. hosil qilinishi mumkin.

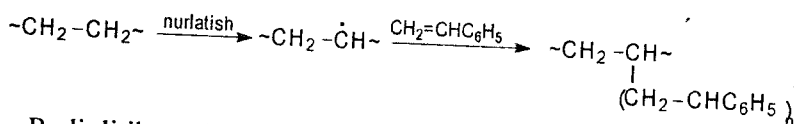
3. Bifunksional birikmalarning polimer elementar zvenolaridagi funksional guruhlar bilan reaksiyasi. Bu usul bilan qo'zg'aluvchi vodorod atomi tutgan polimerlarga polietilenoksid zanjiri «payvand-

lanishi» mumkin. Masalan, polivinil spirti, poliuretanlar, poliamidlar, kraxmal va sellyuloza asosida yonaki etilenoksid zanjirli payvand sopolimerlar olingan.

Polimer elementar zvenosida funksional guruhlar vazifasini qo'shbog' ham bajarishi mumkin, bu esa kauchuklarga boshqa monomerlarni payvandlab modifikatsiyalash imkonini beradi. Tabiiy kauchukning yon zanjiri polistirol, poliakrilonitril, polimetilmetakrilat, polivinilxloriddan iborat payvand sopolimerlari xuddi shu usul bilan olingan. Bu polimerlarning aksariyati yuqori fizik-mexanik ko'rsatgichlarga ega bo'lib, polimerning qarishi (eskirishi)ga juda barqaror.

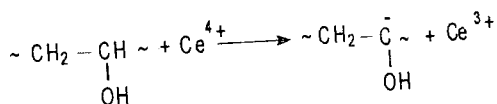
4. Payvandli sopolimerlanish turli xil katalizatorlar ishtirokida ionli mexanizm bo'yicha ham ketadi. Masalan, BF_3 yoki SnCl_4 ishtirokida poli- α -metoksistirol bilan stirolning payvand sopolimerlari sintez qilingan.

5. Polimer radikallar polimer-monomer aralashmasini ultrabinafsha nuri (ko'pincha fotosensibilizator ishtirokida) yoki ionlovchi radiatsiya bilan nurlatganda ham hosil bo'ladi. Masalan, polietilenstirol sistemasiga ionlantiruvchi nur ta'sir ettirilganda stirolning payvandli polimerlanishini initsirlovchi erkin radikallar hosil bo'ladi va polietilenning payvandli sopolimerini hosil qiladi:



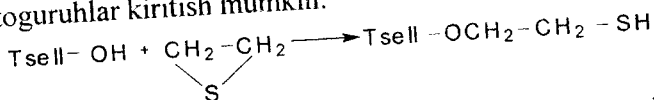
Radiolitik usulni ikki bosqichda amalga oshirish mumkin: Avval monomersiz polimer nurlantiriladi, so'ngra monomer bilan aralashtiriladi. Payvandli sopolimerlanish qattiq polimerda ushlanib qolgan kam sonli uzoq yashovchi radikallar bilan initsirlanadi. Bu usulda gomopolimer tutmagan payvand sopolimerlar olinadi. Bunda reaksiya tezligi polimer va monomerni birgalikda nurlatgandagiga qaraganda sust bo'ladi.

6. Payvandli sopolimerlashni amalga oshirishning eng samarali usuli oksidlovchi – qaytaruvchi sistemalar bilan initsirlash bo'lishi mumkin. Gidroksil guruhli polimerlar, masalan, polivinil spirti va sellyulozani tseriy ioni yoki boshqa oksidlovchilar bilan oksidlanish – qaytarilish reaksiyasiga kiritib, polimerlanishni initsirlay oladigan polimer radikallar olish mumkin:

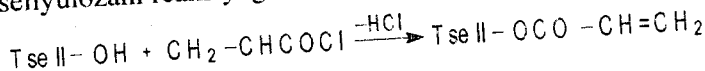


Bunday payvandlashda gomopolimerlar hosil bo'lmaydi, chunki ko'pchilik monomerlar seriy ioni bilan reaksiyaga kirishmaydi. Shuni ta'kidlash lozimki, oksidlanish – qaytarilish bilan initsirlashni qo'llash faqat spesifik funksional guruhlar tutgan kam sonli polimerlar bilan chegaralangan.

Adabiyotda payvand sopolimerlar olishning boshqa usullari ham uchraydi. Masalan, sellyulozani etilensulfid bilan ta'sirlantirib merkaptoguruhlar kiritish mumkin:

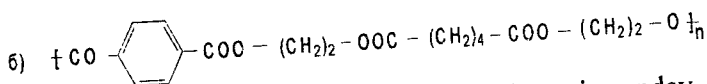
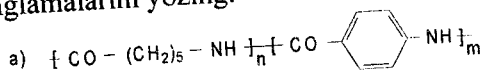


Zanjir uzatish usuli bilan bu birikmada payvandlash reaksiyasini o'tkazish mumkin. Xuddi shu maqsadda akril kislota xlorangidridi bilan sellyulozani reaksiyaga kiritirib qo'shbog' kiritiladi:

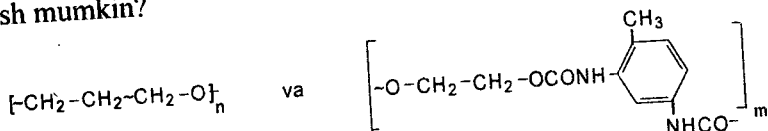


Nazorat savollari va mashqlar

1. Quyidagi tarkibli statistik va blok-sopolimerlar hosil bo'lish reaksiyalari tenglamalarini yozing:



2. Segmenti quyidagi tarkibli blok-sopolimerni qanday sintez qilish mumkin?



3. Blok- va payvand sopolimerlar tuzilishi bo'yicha bir-biridan qanday farqlanadi?

4. Blok-sopolimerlar sintez qilish usullarini sanang va taxlil qiling.
5. Payvand sopolimerlar olish usullarini sanang va ularni taxlil qiling.
6. Siklik monomerning halqa ochilishi bilan polimerlanishga moyilligini halqa o'lchamiga bog'liqlik nuqtai nazaridan izohlang.
7. Laktamlarning anion polimerlanishiga atsillovchi agent va faollangan monomerning ahamiyati qanday?
8. 220°C da suv bilan initsirlangan ϵ -kaprolaktamning muvozanatli polimerlanishini izohlang. Agar $[C]_0 = 0,352$, $[M]_0 = 8,79$ va $[M]_k = 0,484$, muvozanat vaqtida polimerlanish darajasi 152 bo'lsa, K_u va K_r ning muvozanat qiymatlarini hisoblang.
Bu yerda, $[M]_k$ – monomerning muvozanat (kritik) konsentratsiyasi; $[M]_0$ – monomerning dastlabki konsentratsiyasi.
9. Quyidagi sopolimerlarning hosil bo'lish tenglamalarini yozing:
 - a) propilen va stirolning blok-sopolimeri;
 - b) stirol va metilmetakrilatning payvand sopolimeri;
 - c) metilmetakrilat va stirolning payvand sopolimeri;
 - d) metilmetakrilat va stirolning takroriy sopolimeri.
10. Sellyulozaga stirolni payvandlash qanday natijaga olib keladi yoki sellyulozaga qanday xossani beradi?

VII BOB. POLIMERLARNING FIZIK-KIMYOVIY XOSSALARI

Yuqori molekulyar birikmalarning fizik-kimyoviy xossalari ularning tuzilishi bilan belgilanadi. Polimerlarning kimyoviy tuzilishi va xossalari orasidagi bog'lanish juda murakkab bo'lib XX asrning o'rtalarigacha buning sabablarini va mohiyatini tushuntirishning imkoniyati bo'lmadi, chunki polimer birikmalarning tuzilishi haqidagi nazariyalar (ayniqsa, mitsellyar nazariya, ya'ni polimerlarni kolloidlar deb tushunish) yuqori molekulyar moddalarning xossalarini tushuntira olmadi. XX asrning buyuk kashfiyotlaridan hisoblangan makromolekulalarning SHtaudinger tomonidan ochilishi ham hali uzil-kesil makromolekula xossalarini to'la tushuntira olmadi, chunki bu nazariyaga binoan makromolekulalar uzun qattiq tayoqchasimon holatda bo'ladi degan tasavvur hukm surardi, bu esa polimerlarning juda muhim qator xossalarini tushuntirib beraolmas edi. Masalan, kauchukning juda yuqori qaytar deformatsiyaga ega ekanligini makromolekulasining spiralsimon ekanligi bilan tushuntirishga harakat qilinar, ammo bu ilmiy asoslanmagan edi.

Molekulalardagi ichki aylanishlar

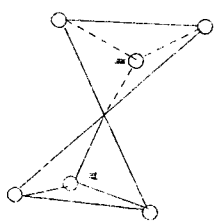
Makromolekulalarning shakli haqidagi to'g'ri tasavvurlar molekulalardagi harakatlarning xillari – molekulani tashkil qiluvchi alohida qismlarining kashf qilinishi bilan paydo bo'ldi.

Ichki aylanma harakat hodisasini eng oddiy organik birikma – etan va uning hosilalari misolida ko'ramiz.

Etan molekulasidagi uglerod atomlari vodorod atomlari bilan kovalent bog'lar (σ)-bog'lar orqali bog'langan. Bu esa o'rindoshlarning tetraedrik shaklda joylanishini ta'minlaydi, shu bilan bir qatorda – bog'lar (kovalent bog'lar)ning yo'nalishlari orasidagi burchak $109^{\circ}28'$ ni tashkil qiladi.

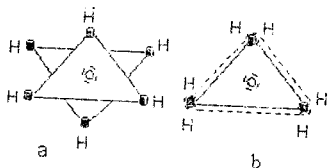
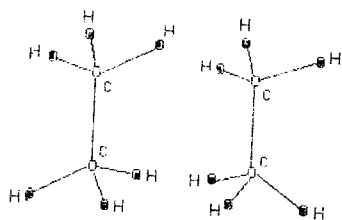
Vant-Goff ikkala tetraedrning cheksiz erkin aylanishi, ya'ni ikkala CH_3 guruhning ularni bog'lab turuvchi kimyoviy bog' atrofidagi aylanishi mumkinligini taxmin qildi. Molekula qismlarining bir-biriga

nisbatan bunda, y aylanishi molekuladagi *ichki aylanishlar* deb nomlanadi. Ma'lumki, erkin aylanishda energiya o'zgarmaydi. Etan molekulasida hamma vodorod atomlari bir xil qiymatga ega va shuning



33-rasm. Etan molekulasi modeli

uchun ular fazoda qanday joylanishidan qat'iy nazar molekulaning potensial energiyasi bir xil bo'lishi, ya'ni erkin aylanish bo'lishi kerak edi. Lekin etan molekulasidagi ichki aylanish kimyoviy bog'lanmagan qo'shni atomlar orasidagi o'zaro ta'sir tufayli erkin emas, chunki bu energiya juda kichik qiymatga ega. Etan molekulasidagi atomlarning joylanishi 34a-rasmdagidek deb faraz qilsak, molekulaning potensial energiyasi qiymati U_1 bo'ladi. Yangi holatga o'tish uchun bitta CH_3 guruhi ikkinchisiga nisbatan 60° ga burilishi kerak (34b-rasm). Bu yangi holatga U_2 qiymatga ega bo'lgan potensial energiya to'g'ri keladi. CH_3 guruhi yana 60° ga burilganida molekula dastlabki holatiga qaytadi (34a-rasm).

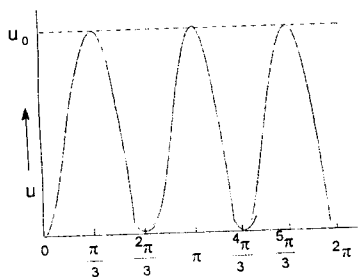


34-rasm. Etan molekulasidagi vodorod atomlarining har xil fazoviy joylanishi (pastda—molekulaning soyasi). a-tsis-holat; b-trans-holat.

Keltirilgan misoldan ko'rinib turibdiki, $U_1 \neq U_2$, ya'ni bir metil guruhi-ning ikkinchisiga nisbatan har xil holatlari energetik jihatdan teng emas.

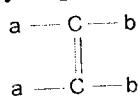
Etan molekulasi potensial energiyasining metil guruhi burilish burchagi φ ga bog'liqligi 35-rasmda keltirilgan. Molekulaning potensial energiyasi minimal qiymatga ega bo'lgan holatdan shu energiyasi maksimal qiymatga ega bo'lgan holatga o'tishi uchun zarur bo'lgan energiya potensial to'siq deyiladi. Etan molekulasidagi aylanish potensial to'sig'i $\sim 2,8$ kkal/mo'lni tashkil qiladi. Oddiy sharoitlarda molekula noqulay holatdan qulay holatga o'tishga intiladi. Etan molekulasining zahira energiyasi 2,8 kkal/mo'ldan yuqori bo'lganda eng qulay holatdan (potensial chuqurlik) eng noqulay holatga (do'nglik) o'tishi mumkin. Shunday qilib molekuladagi issiqlik harakati tufayli

ichki aylanish imkoniyatlari natijasida atomlar fazoviy joylanishining o'zgarishi sodir bo'ladi.

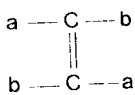


35-rasm. Etan molekulasini potensial energiyasining metil guruhi burilish burchagiga bog'liqligi.

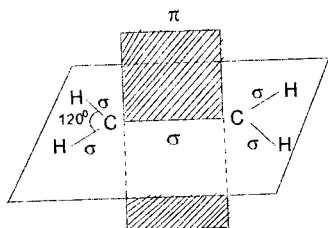
Bunda kimyoviy bog' uzilmaydi va molekulaning konformatsiyasi o'zgardi deyiladi. Endi etan molekulasi boshqa molekulalarga o'tsak, masalan, dixloretanga; unda ichki aylanma hodisalar va ularga to'g'ri kelgan energiya qiymatlari bir qancha bo'ladi. Endi tarkibida qo'sh-bog' bo'lgan, ya'ni ikki uglerod atomiga tegishli bo'lgan ikki juft elektronlar tufayli vujudga kelgan molekulani ko'ramiz. Bunda bir juft elektronlar odatdagi kovalent σ -bog'ni hosil qilsa, ikkinchisi π -bog'ni hosil qiladi. π -bog'dagi elektron bulutning maxsus konfiguratsiyasi ikki uglerod atomidagi 4 ta kovalent σ -bog'ning belgilangan yo'nalishini ko'rsatadi. Bu bog'lar bir tekislikda bir-biriga nisbatan 120° burchak orqali joylashgan bo'lib, qo'shbog' bilan bog'langan uglerod atomlari orasidagi σ -bog'ga nisbatan yo'nalgan (36-rasm). Uglerod atomlarida ikkita har xil (a va b) o'rindoshlar tutgan qo'shbog'li birikmalarni sxematik tarzda quyidagi formulalar bilan ifodalash mumkin:



sis - izomer



trans - izomer



36-rasm. Etilen molekulasini modeli

Ko'rinib turibdiki, etilen hosilalari uchun qo'shbog'ga nisbatan o'rindoshlarning turlicha joylashishi tufayli fazoviy izomeriya (stereoizomeriya) bo'lishi mumkin. Fazoviy izomeriyaning bu ko'rinishi sis-trans-izomeriya deb ataladi. Bunga malein va fumar kislotalari misol bo'laoladi.

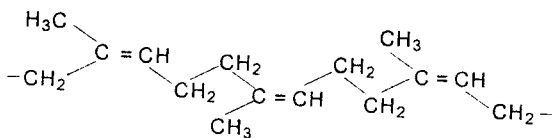
Atomlar guruhining qo'shbog' atrofida aylanishi (masalan, etilendagi metilen guruhlar) stereoizomerlarning o'zaro bir-biriga almashinishiga olib kelgan bo'lardi. Demak, bunda y burilishlar uglerod atomlari orasidagi π -bog'ning vaqtinchalik uzilishi va yana qaytadan tiklanishiga olib keladi degan fikrni bildiradi, lekin kimyoviy bog'ning uzilishi katta miqdordagi energiyani talab qiladi. Odatdagi haroratlarda issiqlik harakatining energiyasi (molekulaning kinetik energiyasi) kimyoviy bog' energiyasidan anchagina kam. Shuning uchun bir stereoizomerning boshqasiga aylanishi kuzatilmaydi, ammo harorat yuqori bo'lgan holatlarda bunda, n mustasno.

Shunday qilib, molekula bir qismining ikkinchisiga nisbatan burilishi kimyoviy bog'ning uzilishi bilan ham, uzilmasligi bilan ham sodir bo'lishi mumkin. Ikkinchi holatda burilishdan avval va keyin molekula har xil konfiguratsiyaga ega bo'ladi, ya'ni atomlar fazoda turli holatlarni egallaydi.

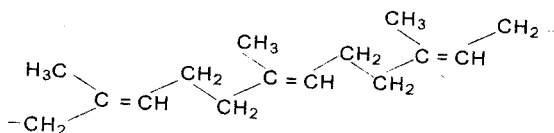
Issiqlik harakati ta'sirida yoki tashqi ta'sir natijasida kimyoviy bog' uzilmasdan sodir bo'ladigan molekula shaklining o'zgarishi konformatsion o'zgarish deyiladi. Kimyoviy bog'lar uzilmasdan bir-biriga aylanadigan molekulaning energetik jihatdan teng bo'lmagan shakllari konformatsiya deyiladi.

Polimer zanjirining konformatsiyasi. Zanjir bukiluvchanligi

Polimerning uzun zanjiri turlicha konfiguratsiya va konformatsiya shakllarida bo'lishi mumkin. Masalan, 1,4- holatda izopren qoldiqlaridan tuzilgan zanjir ikkita barqaror konformatsiyada: tsis - konfiguratsiya (tabiiy kauchuk) va trans- konfiguratsiyada (guttapercha) bo'lishi mumkin.



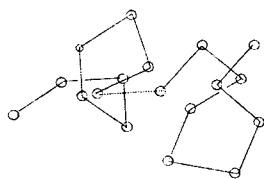
sis- izomer
(tabiiy kauchuk)



trans- izomer
(guttapercha)

Polimer zanjirining konformatsiyasi haqidagi tasavvurlar birinchi marta V. Kun, G. Mark va E. Gut tomonidan kiritildi. Ularning fikricha, polimer zanjirining har xil konformatsiyasi kimyoviy bog'lar uzilmagan holda zvenolarning bir-biriga nisbatan erkin aylanishidandir.

Uglerod atomlari faqat σ -bog'lar bilan bog'langan alohida olingan polimer zanjirini ko'rib chiqaylik. Bunday zanjir zvenolari issiqlik harakatida bo'ladi, ya'ni bir zveno qo'shni zvenoga nisbatan aylanmoqladi. Bunday zanjirning valent burchaklari belgilanmagan bo'lib, aylanish σ -bog'lar atrofida erkin bo'lsin deb faraz qilaylik. Bunday zanjir erkin a'zolanagan deb atalib, fazoda qo'shni zvenolar holatidan qat'iy nazar har qanday holatni egallashi mumkin. Bunday zanjir har xil konformatsiyada bo'lishi mumkin, ya'ni u o'ta bukiluvchandir (37-rasm).



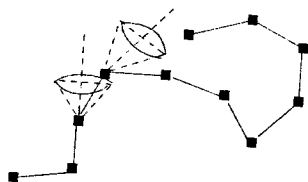
37-rasm. Erkin a'zolanagan zanjir konformatsiyalari.

Polimerlarning real zanjirli molekullarida valent burchaklar aniq qiymat ($109^{\circ}28'$) ga ega bo'lib zvenolarning aylanma harakati natijasida o'zgarmaydi. Belgilangan valent burchakli zanjirda har bir zveno holati yonidagi zvenoga bog'liq bo'ladi (38-rasm). Shuning uchun erkin aylanish bo'ladi deb faraz qilinganda ham bunday zanjir erkin a'zolanagan zanjirga

qaraganda kam sonli konformatsiyani egallaydi, lekin u ham yaxshi bukilish xususiyatiga ega bo'ladi. S.E. Bresler¹ va Ya.I. Frenkel polimer molekullaridagi ichki aylanish bir-biri bilan kimyoviy bog'lanmagan atomlar ta'siri natijasida tormozlanishini ko'rsatdilar. Bu bitta makromolekuladagi atomlarning o'zaro ta'siri (ichki molekulyar ta'sir) va qo'shni zanjirlardagi zvenolar atomlari o'zaro ta'siri (molekulalararo ta'sir) natijasida bo'lishi mumkin.

Real sistemalarda polimer molekullari o'ziga o'xshash molekullar bilan o'ralgan, shuning uchun aylanishning tormozlanish darajasiga ta'sir qiluvchi u yoki bu xildagi molekullararo ta'sirlar bo'ladi, lekin bu o'zaro ta'sirlarni hisobga olish murakkab vazifa. Shuning uchun bunday ta'sirlarni hisoblashda ichki molekulyar ta'sirlarni hisobga olish bilan chegaralaniladi. Ikki xil ichki molekulyar ta'sir bo'ladi:

¹ Bresler Semen Efrimovich (1909-1983-y.) - rus fizik-kimyogari va biofizigi



38-rasm. Belgilangan
(fiksatsiyalangan) valent
burchakli zanjir
konformatsiyalari.

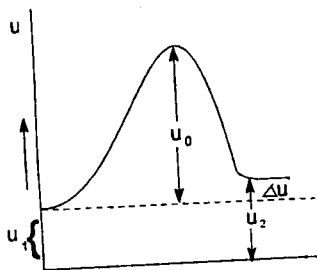
1. Yaqin tartibli o'zaro ta'sir, ya'ni oralari-dagi masofa yaqin bo'lgan atomlar va atomlar guruhlar ta'siri, masalan, qo'shni zvenolar atomlari orasidagi ta'sir.

2. Uzoq tartibli o'zaro ta'sir, ya'ni zanjirdagi bir-biridan ancha uzoq masofada joylashgan zvenolardagi atomlar yoki atomlar guruhi orasidagi ta'sir. Bunday ta'sir faqat uzun zanjir juda bukilgan holatda bo'lishi mumkin. Shunday qilib, polimer makromolekulasining potensial energiyasi molekulasining burilganida ichki

kulaning bir qismi ikkinchi qismiga nisbatan burilganida ichki molekulyar ta'sir natijasida o'zgaradi.

Agar zanjirdagi zveno bir holatining potensial energiyasini U_1 , issiqlik harakati tufayli vujudga kelgan holatini U_2 desak, bir holatdan ikkinchi holatga o'tish energiyasi $\Delta U = U_2 - U_1$ bo'ladi (39-rasm). Energiyalar farqi ΔU polimer zanjirining bukiluvchanligini belgilaydi va u termodinamik bukiluvchanlik deyiladi.

Zanjirning termodinamik bukiluvchanligi uning konformatsion o'zgarishlarga qobiliyati haqida tasavvur qilish imkonini beradi, lekin bukilishdan tashqari bir holatdan ikkinchi holatga o'tish tezligi ham katta ahamiyatga ega. Konformatsion o'zgarishlar tezligi aktivatsion yoki potensial to'siqlar nisbati (U_0) ga va tashqi ta'sirlar energiyasi (issiqlik harakati, mexanik yoki boshqa ta'sir kuchlar)ga bog'liq. U_0 qiymati qancha katta bo'lsa zvenolar burilishi shuncha sekin amalga oshadi, demak bukiluvchanlik shuncha kam bo'ladi. Shuning uchun U_0 – kinetik bukiluvchanlikni tavsiflaydi. Termodinamik va kinetik bukiluvchanlik bir xil bo'lmisligi ham mumkin; zanjir termodinamik bukiluvchanligi yuqori bo'lsa, burilishlar tezligi sust bo'ladi, ya'ni zanjir juda qattiq bo'ladi.



39-rasm. Uglevodorodli zanjir aylanishi faollanish energiyasini zvenoning burilish burchagiga bog'liqligi.

Shunday qilib, polimer makromolekulalari issiqliq harakati va atom hamda guruhlarining boshqa molekulalararo ta'sir natijasida ma'lum konformatsion ko'rinishga ega bo'ladi. Makromolekulalarning turli konformatsiyada bo'laolishi esa ularning bukiluvchanligi bilan tushuntiriladi, lekin har bir konformatsiya ma'lum o'lchamga ega. Konformatsiyaning o'lchami nazariy jihatdan erkin a'zolanagan makromolekula uchun hisoblanishi mumkin.

Bu makromolekula, masalan, o'ralma shaklida bo'lishi mumkin. Shuning uchun ham makromolekulaning ma'lum konformatsiyasi o'lchami sifatida uning ikki chetki qismi orasidagi masofa (h)ni taklif qilingan. h ning qiymati 0 dan l -gacha bo'lishi mumkin. Bu erda, l -makromolekulaning yoyilgan deb qaragandagi uzunligi. Masalan: molekulyar massasi 280000 ga teng bo'lgan polietilenda 20000 ta C – C bog'i bor. Har bir C – C bog'ining uzunligi 0,154 nm bo'lsa, to'la yoyilgan deb hisoblangan uzunligi $l = 20000 \cdot 0,154 = 3080 \text{ nm} = 0,00308 \text{ mm}$ bo'ladi, lekin amalda bu uzunlikda makromolekula turolmaydi, chunki zvenolar orasida valent burchaklari saqlanishi kerak va makromolekula ma'lum konformatsiyaga ega bo'ladi. Bunday makromolekula faqat qisman harakat qilishi mumkin. Demak, n monomer zvenolaridan tashkil topgan real zanjirni N ta mustaqil statistik elementlardan (qismlardan) tashkil topgan deb qarash mumkin.



40-rasm. Zanjirning turli xil konformatsiyalari (h -zanjir uchlari orasidagi masofa).

Bu qismlarning harakati bir-biriga bog'liq emas. Uzunligi A bo'lgan ana shunday makromolekulalar qismlarini *termodinamik segment* deb ataladi. Bu segment Kun^1 segmenti deb ham yuritiladi. Har bir segment S – monomer zvenolaridan tashkil topgan bo'lib, segmentlarning soni $N = \bar{P}/S$ bo'ladi. Bunda, $\bar{P}$ – polimerlanish darajasi. Makromolekulaning uzunligi $L =$

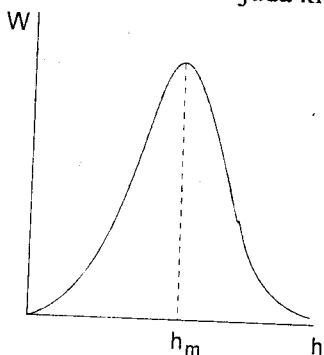
¹ Kun Rixard (1900-1967-yy.) – nemis kimyogari. Nobel mukofoti sovrindori.

AN. L – valent burchaklari saqlangan holda maksimal cho‘zilgan makromolekulaning kontur uzunligi yoki makromolekulaning gidrodinamik uzunligi deyiladi. Makromolekulaning hosil qilaoladigan konformatsiyalari maksimal soni yoki ularning hosil bo‘lish termodinamik ehtimolligi Gauss formulasi bilan hisoblanishi mumkin:

$$W(h) = \left(\frac{3}{2\pi \cdot N \cdot A^2} \right)^{0,5} \cdot 4\pi \cdot e^{-\frac{3h^2}{2N \cdot A^2}} \cdot h^2 \quad (7.1)$$

bu yerda, h – o‘ralgan zanjir uchlari orasidagi masofa; N – zanjirdagi zvenolar soni; A – zveno uzunligi. Bu tenglama grafik usulda 41-rasmdagi ko‘rinishga ega. Rasmdan ko‘rinib turibdiki $h = 0$ bo‘lgan holat, ya‘ni makromolekulaning eng buralgan holati yoki $h = l$ bo‘lgan holat, boshqacha qilib aytganda, makromolekulaning eng yoyilgan holati amalda juda kichik ehtimollikka ega. 41-rasmdagi h_m ga to‘g‘ri kelgan holat eng katta ehtimollikka ega. Shu holatga to‘g‘ri kelgan makromolekula konformatsiyasining o‘lchami

$$h_m^2 = \frac{2}{3} N \cdot A^2 \quad (7.2)$$



41-rasm. Makromolekulaning ikki uchi orasida molekular taqsimlanish egrisi.

ifodaga teng bo‘ladi. Bunda $dw/dh = 0$ deb olinadi. Erkin a‘zolangan makromolekula uchun ikki uchi orasidagi o‘rtacha kvadratlik masofani hisoblash qabul qilingan bo‘lib, u quyidagi tenglama bilan topiladi:

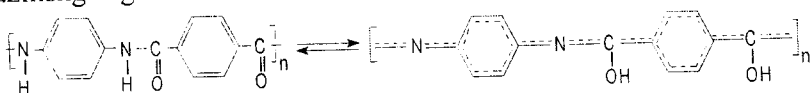
$$\left(\bar{h}_{erk} \right)^{0,5} = N^{0,5} \cdot A \quad (7.3)$$

bunda, N – segmentlar soni; A – segment uzunligi.

Shunday qilib, bukiluvchanlikni baholash uchun Kun segmenti A ni topishni ko‘rdik. Yuqoridagi iboralarni tahlil qilganda, segmentning qiymati termodinamik tushunchaga egaligini eslab, makromolekulaning aniq o‘lchangan bir qismi deb qarash kerak emas. A – esa zveno uzunligi deb qaralishi kerak, shuning uchun A ning qiymati qancha katta bo‘lsa, bukiluvchanlik shuncha kichik bo‘ladi. Segmentning qiymati ham qancha katta bo‘lsa, bukiluvchanlik shuncha kichik bo‘ladi. Demak, polimer makromolekulalari bukiluvchanligi ularni

tashkil etuvchi zvenolarning kimyoviy tuzilishiga bog'liq. Masalan, polimerlar orasida polidimetilsiloksanning bukiluvchanligi juda katta hisoblanadi. Bu polimer uchun $A = 14 \text{ \AA}$, segmenti esa 5 monomer zvenosidan iborat. Poliamidlarda $-\text{NHCO}-$ bog'larining molekulararo ta'siri kuchli, zvenolarning bir-biriga nisbatan harakati qiyin, ammo poliamidlarda amid bog'lari bir-biridan uzoqroq joylashsa, ya'ni ular orasida $-\text{CH}_2-$ guruhlar bo'lsa, bukiluvchanlik ortadi. Lekin, amid bog'lari bir-biriga yaqin tursa, ayniqsa, agar polimer faqat amid bog'laridan tashkil topsa, bukiluvchanlik juda kamayib ketadi va A ning qiymati $500 - 100 \text{ \AA}$ gacha etishi mumkin.

Poli-n-fenilentereftalamid polimerining tuzilishini tahlil qilaylik. Bu polimerda fenilen guruhlarini amid guruhlarini bilan juda ta'sirchan tuzilishga ega:



Bunday zvenolardan tashkil topgan segmentlarning harakati qiyin, makromolekula juda qattiq, tayoqchasimon tuzilishga ega. Shuning uchun bu polimer asosida **kevlar** tolasi olinib, undan o'q o'tmas nimchalar tayyorlashda foydalaniladi.

Polimer zanjiri bukiluvchanligini belgilovchi omillar

Makromolekula bukiluvchanligini belgilovchi omillar quyidagilardan iborat: aylanishning potensial to'sig'i qiymati, polimerning molekulyar massasi, o'rindoshlar o'lchami, harorat va choklangan makromolekulalar orasidagi ko'ndalang bog'lar zichligi.

Aylanish potensial to'sig'i. Yuqorida ko'rsatib o'tilganidek, aylanish potensial to'sig'i qiymati ichkimolekulyar va molekulararo ta'sirga bog'liq. Molekulararo ta'sirlarni hisobga olish nihoyatda murakkab bo'lgani uchun, odatda nazariy hisoblashlarda izolirlangan makromolekulaning holati inobatga olinadi, ya'ni polimerlar zanjiridagi aylanishlar potensial to'siqlar qiymati gazsimon quyimolekulyar analoglarning termodinamik xossalari asosida hisoblangan qiymatlarga teng deb olinadi.

Shuni ta'kidlash lozimki, buni juda to'g'ri deb bo'lmaydi. Real polimerlarda doim kuzatiladigan molekulararo ta'sir faqat ichkimolekulyar ta'sir asosida hisoblangan potensial to'siq qiymatini

keskin o'zgartirib yuborishi mumkin. Shu sababli, izolirlangan holatdagi qattiq zanjir, o'ziga o'xshash zanjirlar bilan o'ralgan bo'lgani uchun nisbatan bukiluvchan zanjirga aylanadi. Masalan, poliakril- va polimetakril kislotalarning izolirlangan zanjirlari $-\text{COOH}$ guruhlarning kuchli ichkimolekulyar ta'siri oqibatida qattiq bo'lishi kerak. Kondensirlangan fazada $-\text{COOH}$ guruhlarining molekulalararo ta'siri aylanish potensial to'sig'ini pasaytiradi, zanjirlar bukiluvchan bo'lib o'r Alma holatga o'tadi va globula shaklini oladi. Buning aksi ham bo'lishi mumkin, izolirlangan holatdagi bukiluvchan zanjirlar kondensirlangan fazada molekulalararo kuchli ta'sir natijasida birmuncha qattiq makromolekulalarga aylanadi.

Karbozanjirli polimerlardan eng kichik qutblanganlikka yuqorimolekulyar uglevodorodlar ega bo'ladi. Ularda zanjirdagi ichkimolekulyar ta'sirlar katta emas va konformatsion o'zgarishlar energiyasi birmuncha kichik. To'yingan yuqorimolekulyar uglevodorodlarda ΔU va U_0 ning qiymatlari katta emas, polimer molekulalari zanjiri yuqori bukiluvchanlikka ega. Bularga polietilen, polipropilen, poliizobutilen misol bo'laoladi. Ayniqsa, zanjirdagi oddiy bog' yonida qo'shbog' tutgan makromolekulalarda aylanish potensial to'sig'ining qiymati juda kichik. Bunday polimerlarga poliizopropilen, polibutadien kabi juda bukiluvchan zanjirli polimerlar misol bo'laoladi.

Polimer molekulasiga qutbli guruhlar tutuvchi o'rindoshlarning kiritilishi ichkimolekulyar va molekulalararo ta'sirlarning kuchayishiga olib keladi. Bunda kiritilgan guruhlarining qutblanish darajasi, zanjir bo'ylab ular orasidagi masofa va ularning joylashish simmetrikligi katta ahamiyatga ega. $-\text{CN}$, $-\text{NO}_2$ ($\mu \approx 3,4D$) guruhlar katta qutblilikka; $\geq C-Cl$, $-OH$ ($\mu \approx 1,8-1,9D$) guruhlar kichik qutblilikka ega.

Agar zanjir bo'ylab qutbli guruhlar o'zaro ta'sirlashadigan darajada bir-biriga yaqin joylashgan bo'lsa, zanjir zvenolarining fazoda ba'zi joylashishi energetik jihatdan ancha barqaror bo'ladi. Boshqa holatga o'tish, ya'ni zanjir konformatsiyalarining o'zgarishi katta potensial to'siqlarni engib o'tishni talab qiladi. Shuning uchun bunda, y polimerlar zanjirlari kam bukiluvchanlikka ega (qattiq) bo'ladi. Bunday polimerlarga misol sifatida poliakrilonitril, polivinilxlorid, polivinil spirti va h.k.larni ko'rsatish mumkin.

Agar qutbli guruhlar zanjir bo'ylab ancha siyrak (bir-biridan uzoq masofada) joylashgan bo'lsa, ular orasida amalda ta'sir ko'rinmaydi.

Bunday polimerlarda aylanish potensial to'siqlari qiymati katta bo'lmaydi va makromolekulalar yuqori termodinamik va kinetik bukiluvchanlikka ega bo'ladi (masalan, polixloropren, butadien-nitril kauchugi va boshqalar).

Qutbli guruhlar orasidagi masofaning zanjir bukiluvchanligiga ta'sirini butadien va akrilnitril sopolimerlarida kuzatish mumkin. 18% akrilnitril tutuvchi sopolimerda (SKN-18) zanjir bukiluvchanligi polibutadien zanjiridikiga yaqin bo'ladi. Nitril guruhlar miqdorining sopolimer molekulasida ortishi bilan bukiluvchanlik kamayadi va zanjir qattiqlashadi.

Ichkimolekulyar ta'sir kattaligiga qutbli guruhlarining joylashishi ham ta'sir qiladi. Qutbli o'rindoshlarning fazoda ularning elektr maydonlari bir-birini o'zaro kompensatsiyalaydigan tarzda joylashganda makromolekulaning dipol momentlari yig'indisi nulgaga teng bo'ladi va makromolekula o'zini qutbsizdek tutadi hamda potensial to'siq kichik qiymatga, demak, zanjir yuqori termodinamik va kinetik bukiluvchanlikka ega bo'ladi. Tetraftoretillen va polivinilxlorid zanjirlarida $C - F$ va $C - Cl$ bog'lar simmetrik joylashganligi sababli bukiluvchan bo'ladi.

Geterozanjirli polimerlarda aylanish $C - O$, $C - N$, $Si - O$, $C - C$ va h.k. bog'lar atrofida sodir bo'ladi. Mazkur bog'lar atrofida aylanish potensial to'sig'i katta bo'lmaganligi sababli poliefirler, poliamidlar, silikon kauchuklar, poliuretanlar, poliepoksidlar molekulalari zanjiri bukiluvchan bo'lishi kerak, lekin ularning bukiluvchanligi kuchli molekulalararo ta'sir bilan chegaralanishi mumkin, ayniqsa, qo'shni zanjir zvenolari orasida, masalan, poliamidlardagi kabi mustahkam vorod bog'lari hosil bo'lganda bu yaqqol namoyon bo'ladi. Mustahkam molekulalararo bog'lar hosil bo'lganda, nafaqat shu jarayonda ishtirok etuvchi zvenolar, balki ularga tutashgan zvenolar harakatchanligi chegaralanadi, ya'ni zanjir bukiluvchanligi kamayadi. Shunga ko'ra, poliamidlar polietilenga qaraganda qattiqroq zanjirli hisoblanadi.

Qattiq zanjirli geterozanjirli yuqori molekulyar birikmalardan biri katta miqdorda qutbli $-OH$ guruhleri tutgan sellyuloza hisoblanadi. Sellyuloza makromolekulasi uchun birmuncha ichkimolekulyar va molekulalararo ta'sir va yuqori aylanish potensial to'sig'i xarakterli.

Polimerning molekulyar massasi. Aylanish potentsial to'sig'i bir-biriga bilan yaqin masofada joylashgan zvenolar ta'siri bilan bog'liq bo'lgani sababli ayni zanjirning boshqa zvenolari ta'siri bir necha zvenolar orasida namoyon bo'lmaydi. Bundan bir xil kimyoviy tuzilishli chiziqli polimerlardagi zvenolarning burilish imkoniyati zanjir uzunligiga bog'liq bo'lmaydi degan xulosa kelib chiqadi. Shunday qilib, bitta polimergomologik qatorda aylanish potentsial to'sig'i qiymati polimer molekulyar massasi ortishi bilan o'zgarmaydi, ammo bunda, konformatsion o'zgarishlar imkoniyatlari soni ortadi.

Aytaylik, uchta zvenodan iborat molekula o'zgarmaydigan valent burchakda birnechta konformatsiyani qabul qilishi mumkin bo'lsin. To'rt zvenodan iborat molekula endi ko'proq konformatsiyaga ega bo'ladi. Zvenolar soni, ya'ni polimerlanish darajasi ortishi bilan zanjir qabul qilaoladigan konformatsiyalar soni ortadi. Shuning uchun aylanish potentsial to'sig'ining yuqori qiymatlarida juda uzun zanjir tayoqsimon emas, o'ralgan shaklni oladi.

Fazoviy to'r zichligi. Kuchli molekulalararo ta'sir zvenolar harakatchanligini susaytiradi. Molekulalararo bog'larga qaraganda ancha mustahkam kimyoviy bog'larning (masalan, choklangan polimerdagi) mavjudligi zvenolar harakatchiligiga yanada kuchli ta'sir qiladi.

Agar zanjirlarni birlashtirib turgan kimyoviy bog'lar siyrak, ya'ni ko'ndalang bog'lar orasidagi zanjir bo'laklari ancha katta bo'lsa, ayni tuzilishga ega bo'lgan polimer uchun xarakterli bo'lgan ko'pchilik zvenolar harakatchanligi o'zgarmay qoladi. Demak, siyrak fazoviy to'rsimon tuzilishga ega polimer zanjirining bukiluvchanligi xuddi shunday tuzilishli chiziqli polimer bukiluvchanligidan farq qilmaydi. Masalan, biroz vulkanlangan (2-3% oltingugurt) tabiiy kauchuk zanjirining bukiluvchanligi, vulkanlanmagannikidek bo'ladi. Polimerdagi bukiluvchanlikka mutasaddi bo'lgan zanjir bo'laklarida ko'ndalang bog'lar sonining ortishi bilan ayni bo'laklar kichrayib boradi va nihoyat juda zich ko'ndalang bog'li to'rsimon polimerning zanjirlari bukiluvchanligini butunlay yo'qotadi.

O'rindoshlar hajmi. O'lchami va massasi katta o'rindoshlar zvenolar aylanishini qiyinlashtiradi. Bunday o'rindoshlar tutgan zanjirlarning konformatsion o'zgarishlariga katta vaqt talab qilinadi va etarli yuqori bo'lmagan haroratlarda amalda sodir bo'lmaydi.

Masalan, tarkibida og'ir fenil guruhlar bo'lgan polistirol molekulasining zanjiri xona haroratida o'z konformatsiyalarini o'zgartirmaydi, ya'ni o'zini qattiq polimer sifatida tutadi.

Og'ir o'rindoshlar sonining zanjir bukiluvchanligiga ta'sirini butadien va stirol sopolimerida kuzatish mumkin. Fenil o'rindoshlarning katta bo'lmagan miqdorida va ularning zanjir bo'ylab siyrak joylashganida (SKS-10, SKS-30) ular zanjir bukiluvchanligiga ta'sir qilmaydi. Fenil guruhlar sonining ortishi zanjir bukiluvchanligining kamayishiga olib keladi. Yuqori termodinamik bukiluvchanlikka ega polistirol xona haroratida zanjirning kinetik bukiluvchanligi juda kichik bo'ladi.

Bitta uglerod atomida ikkita o'rindosh, masalan, $-\text{CH}_3$ va $-\text{COCH}_3$ guruhlar bo'lsa, zanjir bukiluvchanligi sezilarli ravishda kamayadi. Masalan, polimetakrilatlar zanjirining bukiluvchanligi poliakrilatlarnikiga qaraganda ancha qattiq bo'ladi. Poli- α -metilstirol zanjirlari polistirol zanjirlariga nisbatan yuqori qattiqlikka ega va h.k.

Harorat. Molekulaning kinetik energiyasi harorat ko'tarilishi bilan ortadi. kT qiymati aylanish potensial to'sig'i qiymatidan kichik bo'lsa, zanjir zvenolari faqat amplitudasi harorat ko'tarilishi bilan ortadigan aylanma tebranishda bo'laoladi. kT qiymati potensial to'siq energiyasi qiymati bilan solishtirish darajasiga etganda, zvenolar bir-biriga nisbatan erkin aylana boshlaydi, shuning uchun harorat ko'tarilishi bilan zvenolarning aylanishi ancha erkinlashadi.

Ta'kidlash joizki, aylanish potensial to'sig'ining qiymati harorat o'zgarishi bilan kam o'zgaradi, ammo harorat ko'tarilishi zvenolar burilish tezligini oshiradi. SHuning uchun barcha polimerlarda zanjirning kinetik bukiluvchanligi harorat ko'tarilishi bilan ortadi.

Polimerlar bukiluvchanligiga ko'ra ikki sinfga: kauchuksimon polimerlar va plastik massalarga bo'linadi.

Kauchuksimon polimerlarga yuqori bukiluvchanlikka ega bo'lgan (xona haroratlarida) polimerlar kiritiladi. Xona haroratida zanjiri qattiq bo'lgan polimerlar *plastik massalar* deyiladi, ammo bunda, y sinflash shartli bo'lib, kinetik bukiluvchanlikning haroratga bog'liqligini nazarda tutmaydi (ya'ni, harorat ko'tarilishi bilan zanjir bukiluvchanligi ortadi va, hatto, qattiq zanjir ham bukiluvchan bo'lib qolishi mumkin). Masalan, plastik massalar qizdirilganda kauchuksimon polimerlarga (polivinilxlorid, polistirol va boshqalar),

kauchuklar esa harorat pasayishi bilan qattiq plastik massalarga aylanishi mumkin. Bu shart, hatto xona haroratlarida ham plastik massa yoki kauchuksimon polimerlar xossalarini namoyon qiladigan polimerlarda yaqqol ko'rinadi. Bu polimerlar bukiluvchan zanjirdan iborat bo'lgani uchun oson kristallanadi. Bular kristall hollarda plastik massa, amorf holatda esa kauchuksimon polimerlar bo'ladi.

Polimer eritmaları

Yuqori molekulyar birikmalar quyimolekulyar birikmalarda erish qobiliyatiga ega. Hosil bo'lgan eritmalar molekulyar-kinetik xossalari bo'yicha (osmotik bosimning juda pastligi, diffuziya tezligining kichikligi, yarim o'tkazgich membranalaridan o'ta olmasligi) kolloid eritmalarıni eslatadi. Bunday o'xshashlikning sababi shundan iboratki, ikkala xil eritmadagi zarrachalarning o'lchami bir-biriga yaqin bo'lib, oddiy molekulalarda buning aksidir, lekin polimer eritmaları kolloid eritmalaridan tubdan farq qiladi. Kolloid eritmalaridagi harakatchan zarrachalar mitsella shaklida, ya'ni Van-der-Vaals kuchlari yordamida bog'langan molekulalar yig'indisi shaklida bo'ladi, polimerlarda esa harakatchan zarrachalar juda katta o'lchamga ega bo'lgan mustaqil molekulalardir. Shunday qilib, polimer eritmaları kolloid eritmalaridan farq qiladi va oddiy eritmalarga o'xshab bir jinsli va termodinamik barqaror bo'lib, stabilizatorsiz ham turg'un bo'laoladilar.

Erish nima? Erish – bir komponentning ikkinchi komponentda tarqalishining xususiy holdir. Erish davrida hosil bo'ladigan chin eritmalar quyidagilar bilan tavsiflanadi:

- 1) komponentlar orasidagi moyillik;
- 2) erish jarayonining o'z – o'zicha borishi;
- 3) vaqt o'tishi bilan eritma konsentratsiyasining o'zgarmasligi;
- 4) birjinslilik;
- 5) termodinamik barqarorlik va boshqalar.

Polimerlarning bo'kishi va erishi

Yuqori molekulyar birikmalar, xuddi quyi molekulyar moddalarga o'xshab, har qanday suyuqliklarda eriyvermaydi. Ba'zi bir suyuqliklarda polimer o'z-o'zicha erisa, ba'zilarida umuman

erimasligi mumkin. Masalan, polistirol benzolda o'z-o'zicha eriydi, lekin suvda mutlaqo erimaydi. Jelatin esa suvda yaxshi erib, spirtda erimaydi. Demak, birinchi ko'rsatilgan hollarda polimer va erituvchi orasida o'zaro moyillik kuzatiladi, boshqa hollarda esa moyillik kuzatilmaydi.

Yuqorimolekulyar birikmalarning erishi quyimolekulyar birikmalarning erishidan farq qiladi.

1) polimer-erituvchi sisteması geterogen – polimer va quyimolekulyar erituvchi fazalaridan iborat;

2) sistema geterogen – bitta faza quyimolekulyar suyuqlikning polimerdagi eritmasi (bo'lgan polimer), ikkinchisi esa – quyimolekulyar suyuqlik;

3) sistema geterogen – bitta faza quyimolekulyar suyuqlikning polimerdagi eritmasi, ikkinchisi esa – polimerning shu suyuqlikdagi eritmasi;

4) Sistema gomogen – makromolekulalarning quyimolekulyar suyuqlikda to'liq erishi natijasida ikkala faza ham aynan bixil bo'linib, birinchi bosqichidir. Bo'kish davrida yuqorimolekulyar moddalar yumshoq va cho'ziluvchan bo'lib qoladi, hajmini 10-15% orttiradi.

Yuqorimolekulyar birikmalarning erishi davrida makromolekulalar dastlab polimer modda orasida tarqaladi, bo'kish jarayoni kuzatiladi. Erituvchi molekulalari, polimerning makromolekulalari bir-biridan ajratilgan, asta-sekin makromolekulalari orasidagi g'ovaklar o'tishi bilan makromolekulalar erituvchi molekulalar natijada chin eritma hosil bo'ladi. Ko'rinib turib, oldidan bo'ladigan kinetik effektdir. Polimer qanchalik katta bo'lsa, uning erishi va bo'kish va, aksincha, qanchalik molekulyar modda bo'lsa, uning erishi quyimolekulyar moddalar natijasida tezroq bo'ladi.

Hqiqatan ham quyimolekulyar

boradigan bo'kishni polivinilxlorid – atseton va polixloropren – benzin sistemalarida kuzatish mumkin.

Chiziqli va to'rsimon polimerlarning bo'kishi bir-biridan farq qiladi. Chiziqli polimerlar uchun bu jarayon ikki suyuqlikning chekli aralashishiga o'xshashdir; ma'lum sharoitda (ya'ni harorat yoki komponentlar konsentratsiyasining ma'lum qiymatida) chekli bo'kish cheksiz erishga o'tishi mumkin.

Chekli bo'kishning sababi quyidagicha: polimer zanjirlarining o'zaro ta'sirlanish energiyasi ularning erituvchi molekulari bilan ta'sirlanish energiyasidan yuqoriroq bo'ladi, natijada zanjirlar bir-biridan to'liq ajralmaydi. Haroratning ortishi zanjir molekulari orasidagi bog'larni uzadi va chekli bo'kish cheksiz bo'kishga o'tadi. Chekli bo'kishning yana bir sababi, polimer zanjirlarining choklanishidir. Choklanish natijasida polimer bitta yagona to'rsimon moddaga aylanib qoladi va molekulararo kimyoviy bog'lar polimer molekularining eritmaga o'tishiga halal beradi. Misol tariqasida vulqonlangan kauchukning benzolda bo'kishini ko'rish mumkin.

Bo'kish jarayoni bo'kish darajasi α bilan tavsiflanadi:

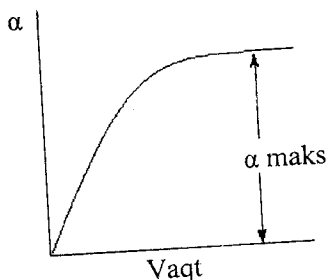
$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0} \text{ yoki } \frac{V - V_0}{V_0} \text{ yoki } \frac{V - V_0}{m_0} \quad (7.4)$$

Bu yerda, m_0 , V_0 – polimerning bo'kishgacha bo'lgan massasi va hajmi; m , V – polimerning bo'kkandan keyingi massasi va hajmi.

Bo'kish darajasi α vaqt bilan o'zgaradi. Polimer bo'kishining kinetik egri chizig'i 42-rasmda keltirilgan. Egri chiziqning abstsissa o'qiga parallel bo'lgan qismiga to'g'ri kelgan qismi maksimal yoki muvozanatli bo'kish darajasi $\alpha_{\max}$ deyiladi. $\alpha_{\max}$ qiymati polimerning bo'kishga bo'lgan qobiliyatini miqdoriy baholovchi o'lchov hisoblanadi. Bo'kishning vaqt bilan o'zgarishi quyidagi tenglama bilan ifodalanadi:

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = K(\alpha_{\max} - \alpha) \quad (7.5)$$

Bu yerda, $\frac{d\alpha}{d\tau}$ – bo'kish tezligi; K – bo'kish tezligi konstantasi; $d\tau$ – τ vaqtda yutilgan suyuqlik miqdori. Polimerlarning bir jinsli termodinamik barqaror sistemalar hosil qilish qobiliyati quyidagilarga bog'liq:



42-rasm. Choklangan polimerning bo'kish kinetikasi.

1. Erituvchi va polimerning tabiati.

Amorf polimerlar zanjirlarining va erituvchi molekularining kimyoviy tuzilishi hamda ularning qutbliligi, polimerlarning bo'kishi va erishini belgilovchi asosiy omillardir. Polimer zanjiri zvenolarining va erituvchi molekularining qutbliligi yaqin bo'lsa, bir xil va har xil molekular orasidagi ta'sir

energiyasi bir xil bo'ladi va polimer bo'kadi. Agar yuqorida ko'rsatilgan omillar polimer va erituvchi uchun katta farq qilsa bo'kish va erish kuzatilmaydi.

Poliizopren, polibutadien va boshqa qutblanmagan polimerlar to'yingan uglevodorodlar bilan cheksiz miqdorda aralashadi va yuqori qutblangan erituvchilar (suv, spirt va boshqalar) bilan umuman ta'sirlashmaydi.

2. *Polimer zanjirining bukiluvchanligi.* Polimerlarning bo'kishi va erishi zanjir bukiluvchanligi bilan uzviy bog'langan. Yuqorida aytilganidek, erish jarayonida polimer zanjirlari bir-biridan ajragan holatda erituvchiga diffuzlanadi. Bukiluvchan zanjirning qismlari alohida harakat qilaoladi va ularning bir-biridan ajrashi va diffuzlanishi yengillashadi.

Qutblanmagan polimerlar yuqori bukiluvchanlikka ega bo'lib qutblanmagan erituvchilar bilan kuchli ta'sirlashadi. Shuning uchun bukiluvchan zanjirdan iborat qutblanmagan polimerlar har qanday qutblanmagan erituvchida cheksiz eriydi.

3. *Polimerlarning molekulyar massasi.* Polimerlarning molekulyar massasi ortishi bilan ularning zanjirlari orasidagi ta'sir energiyalari ortib boradi. Shuning uchun bitta polimergomologik qatordagi polimerlarning molekulyar massasi ortishi bilan bir xil erituvchida erish qobiliyati kamayib boradi. Bunday tafovut polimerni molekulyar massasi bo'yicha qismlarga ajratish imkonini beradi.

4. *Polimerlarning kimyoviy tarkibi.* Qator polimerlar olinishiga qarab har xil kimyoviy tarkibga ega bo'lishi mumkin va bu ularning eruvchanligiga sezilarli ta'sir etadi. Masalan, nitrosellyulozaning

eruvchanligi uning tarkibidagi nitroguruhlar soniga bog'liq. 10-12% azot tutgan nitrosellyuloza atsetonda cheksiz eriydi, selluloza uchnitrati esa chekli bo'kadi, xolos.

5. *Polimerlarning ustmolekulyar tuzilishi.* Kristall tuzilishli polimerlar amorf tuzilishdagi yuqorimolekulyar birikmalarga qaraganda ancha qiyin bo'kadi va ʻriydi. Buning sababi, kristall polimerlarda zanjirlar bir-biriga nisbatan tartibli joylashgan bo'lib, ulardagi molekulalararo ta'sir energiyasi juda yuqori qiymatga ega bo'ladi. SHuning uchun kristall polimerlardagi zanjirlarni bir-biridan ajratishga katta energiya talab qilinadi va bunda, y polimerlar qutbliligi yaqin bo'lgan erituvchilarda ham uy haroratida erimaydi.

6. *Harorat.* Harorat ortishi, ko'pincha, polimerlarning bo'kishi va erishini osonlashtiradi. Umuman, haroratning o'zgarishi polimerlarning eruvchanligiga turlicha ta'sir qiladi. Chekli bo'kuvchi chiziqli polimerlar isitilganda quyi molekulyar suyuqlik bilan cheksiz aralashadi. Shu bilan bir qatorda quyi kritik aralashish haroratiga ega bo'lgan polimerlar ham bor.

7. *Zanjirlararo kimyoviy bog'lar.* Zanjirlar orasida juda kam miqdorda choklovchi kimyoviy bog'lar bo'lsa ham makromolekulalarning bir-biridan ajrab eritmaga o'tishiga halal beradi. Nisbatan yuqori harorat ham erish jarayonini yuzaga keltira olmaydi.

Agar polimerdagi ko'ndalang bog'lar miqdori uncha katta bo'lmasa, ya'ni choklovchi bog'lar orasidagi zanjir bo'laklari katta bo'lsa, quyimolekulyar moddalar molekulalari polimer fazasiga kirib borishi mumkin. Bu zanjir bo'laklarining surilishiga olib keladi va polimer ma'lum darajada chekli bo'kadi. Ko'ndalang bog'lar miqdorining ortishi polimerning quyimolekulyar moddalarni yutish qobiliyatini susaytiradi; bu bog'lar zichligining ortib ketishi polimerni bo'kishdan mutlaqo mahrum qiladi. Masalan, vulkanlangan kauchuk tarkibida oltingugurt miqdorining ortib borishi bo'kishining kamayishiga sabab bo'ladi. 32% oltingugurt bilan vulkanlangan kauchuk (ebonit) mutlaqo bo'kmaydi. Chiziqli tuzilishga ega bo'lgan rezol fenol-formaldegid polimerlar atseton va spirtida yaxshi eriydi. Xuddi shu erituvchilarda rezitol chekli bo'kadi, rezit hatto biroz bo'lsa-da bo'kmaydi.

Fazalar qoidasining polimer eritmalariga tatbiq etilishi

Fazalar qoidasi chin eritmalaridagi fazalar (Φ) va komponentlar (K) soni hamda erkinlik darajasi (F) orasidagi bog'lanishni ko'rsatadi. Gibbs¹ bo'yicha:

$$F = K - \Phi + 2 \quad (7.6)$$

Faza deb, sistemaning boshqa qismlaridan sirt chegarasi bilan ajralib turgan bir jinsli sistemaning boshqa qisimlaridan sirt chegarasi bilan turgan bir jinsli qismiga aytiladi.

Komponent deb, sistemani tashkil etuvchi va sistemadan tashqarida ham mavjud bo'la oladigan tarkibiy qismlariga aytiladi.

Fazalar qoidasi sistemaning muvozzat holatidagi ko'rinishini ifodalaydi. Erkinlik darajasi esa sistemada fazalar sonini o'zgartirmasdan turib o'zgartirish mumkin bo'lgan mustaqil parametrlar sonini bildiradi.

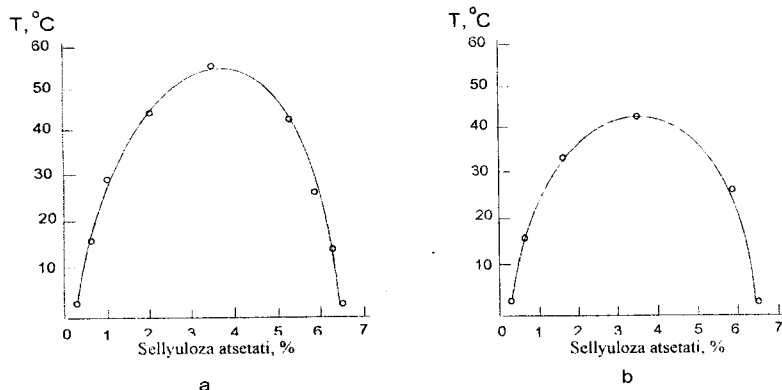
Gibbs tenglamasidan (7.6) ko'rinib turibdiki, ikki komponentli sistemada erkinlik darajasining eng yuqori qiymati uchga teng bo'lishi mumkin, ya'ni sistemaning holati bosim, harorat va komponentlardan birining konsentratsiyasi bilan ifodalanishi mumkin. Sistemaning holati, odatda, uch koordinatli chizma orqali ifodalanadi. Yuqori molekulyar birikmalarning eritmaları yuqorida aytib o'tilganidek, termodinamik barqaror sistema hisoblanadi; shuning uchun ular chin eritma deb qaraladi. Polimer eritmalarining chin eritma deb qaralishiga sabab, ularning fazalar qoidasiga bo'ysinishidir.

Odatda, polimer eritmalarining holat diagrammalari ikki komponentli suyuqlik – suyuqlik sistemalari holat diagrammalariga o'xshab ketadi. Bunday sistemalarda gaz faz bo'lmaganligi uchun, bosimni o'zgarmas deb, holat diagrammasining ikki koordinatini harorat va konsentratsiyalardan iborat bo'lgan chizma yordamida ifodalash mumkin. Polimer eritmalarida holat diagrammasini ifodalovchi aralashish egri chiziqlari polimerning past konsentratsiyalari tomon siljigan bo'ladi. Masalan, sellyuloza atsetatining 6,5% lidan yuqori eritmaları har qanday haroratda ham bir jinsli bo'ladi. 6,5% dan suyuqroq eritmalar 55°C dan pastda qatlamlarga ajrab ketadi (43-rasm). 55°C aralashishning yuqori kritik harorati deyiladi.

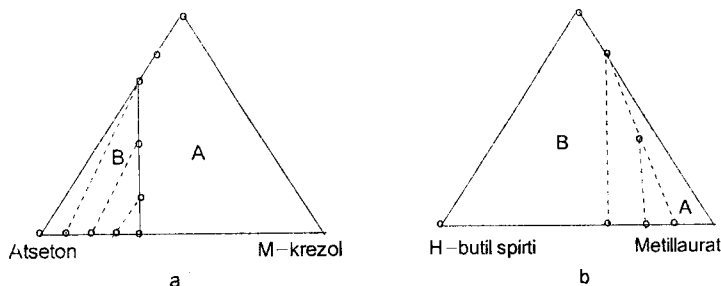
¹ Gibbs Djozayya Uillard (1839-1903-y.) – Amerika fizigi va fizik-kimyogari. AQSH Milliy FA a'zosi

Etilsellyuloza – suv sistemasi esa aralashishning pastki kritik haroratiga ham ega.

Polimer tutgan uch komponentli sistemalarda holat diagrammasining koʻrinishi aralashayotgan komponentlarning tabiatiga bogʻliq. Agar ikki suyuqlikning birida polimer cheksiz boʻksa va ikkinchisida chekli boʻksa cheksiz aralashish holat diagrammasining katta qismini tashkil etadi (44a-rasm). Agarda polimer cheksiz boʻkadigan va umuman boʻkmaydigan suyuqliklar aralashmasi olinsa, aksincha, holat kuzatiladi (44 b-rasm). Suyuqliklardan birida polimer cheksiz boʻksa-yu, ikkinchisi



43-rasm. Holat diagrammalari: a – sellyuloza atsetati – xloroform; b – sellyuloza atsetati – dixlorektan



44-rasm. a) Polistirol – m-krezol atsetat sistemasining holat diagrammasi. A- cheksiz aralashadigan qism; B - chekli aralashadigan qism.
b) Polistirol – metillaurat-n-butil spirti sistemasining holat diagrammasi; A - cheksiz aralashadigan qism; B - chekli aralashadigan qism.

bilan mutlaqo ta'sirlanmasa cheksiz aralashishi holat diagrammasining yanada kichik qismini egallaydi.

Demak, chekli bo'kish jarayonida fazalarning bittasida faqat ikkita suyuqlik, ikkinchisida uchala komponent bo'ladi. SHuni ham aytib o'tish kerakki, polimerlarga befarq bo'lgan suyuqlik polimer bilan ta'sirlanadigan suyuqlik ishtirokida polimerga yutilishi mumkin. Xulosa shuki, o'z-o'zicha hosil bo'ladigan polimer eritmaları termodinamik barqaror sistemalaridir. Bular chin eritmalar bo'lib, ularda polimerlar molekula holida tarqalgan bo'ladi.

Polimer eritmalarining tabiati

Polimer eritmaları tabiati haqidagi fikrlar uzoq vaqtgacha munozarali bo'lib keldi, chunki makromolekulalar o'lchami kolloid zarrachalari o'lchami bilan yaqin bo'lgani sababli kolloid zollarga oid qator xossalarga (Tindal effekti, sust diffuziya, tiksotropiya va boshqalar) polimer eritmaları ham ega.

O'tgan asrning 30-yillari oxirida Kargin, Papkov va Rogovin tomonidan polimerlar eritmaları chin eritmalar ekanligi isbot qilib berildi.

Chin eritmalar – quyidagi belgilar xarakterli bo'lgan molekyar-dispers sistemalar:

- 1) o'z-o'zicha hosil bo'lishi va termodinamik barqarorligi;
- 2) konsentratsiyasining vaqt bilan o'zgarmasligi;
- 5) bir fazalilik, gomogenlik.

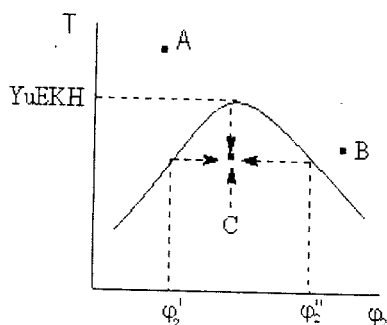
Sistema termodinamik barqarorligining asosiy isboti bo'lib, kondensirlangan sistemalar uchun (gaz fazasi bo'lmagan):

$$\Phi + F = K + 1$$

(Φ – fazalar soni; K – komponentlar soni; F – erkinlik darajasi) tenglama bilan ifodalanuvchi geterogen sistemalar muvozanatining asosiy qonuni Gibbsning fazalar qoidasiga bo'ysinishidir.

Gibbsning fazalar qoidasining grafik ko'rinishi holat diagrammasi (yoki fazaviy diagramma) ikki komponentli sistemalar uchun «harorat - tarkib» koordinatlarida tasvirlanadigan eruvchanlik egrisi (yoki komponentlarning o'zaro aralashish egrisi) ko'rinishiga ega (45-rasm). Polimer – erituvchi sistemalar uchun tarkib odatda polimerning vazniy yoki hajmiy ulushida ifodalanadi. Egri chiziq yuqorisidagi soha bir fazali, gomogen sistema mos keladi, Masalan,

A nuqtada $1 + F = 2 + 1$, $F = 2$, ya'ni harorat va tarkibni sistemada, fazalar sonini o'zgartirmay, bir vaqtda o'zgartirish mumkin. B nuqtada quyi molekulyar suyuqlikning polimerdagi chin eritmasi mavjud. Egri chiziq ostida esa ikki fazali, geterogen sistema mavjud bo'ladi. V nuqtada sistema ikki faza φ_2 tarkibli polimer – erituvchi eritmasi va $\varphi_1:2+F=2+1$, $F=1$ tarkibli polimerdagi erituvchi eritmasi qavatlariga



45-rasm. YuEKH li sistema uchun harorat – tarkib egri.

ajraladi. Har bir haroratga har konsentratsiyasi, ya'ni bitta o'zgaruvchan fazaga mos keladigan moddaning ma'lum (harorat yoki fazalar konsentratsiyasi) sistema holatini to'liq belgilaydi. Bunda sistemaning xossalari: suyultirish, konsentrlash, sovutish yoki qizdirish (45-rasmda C nuqta atrofidagi strelkalar bilan ko'rsatilgan) muvozanatga kelish yo'liga bog'liq bo'lmaydi.

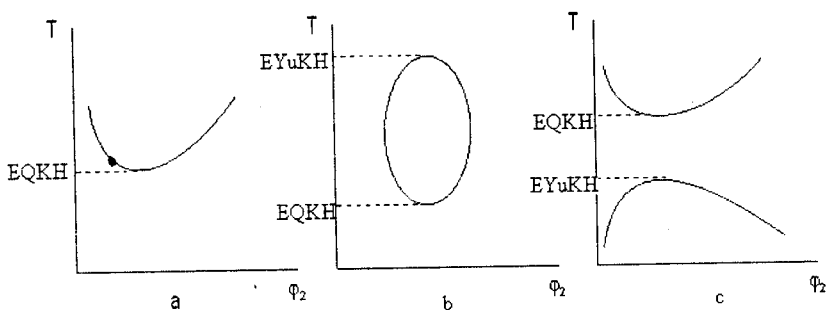
Agar komponentlar molekullari

o'lchami bo'yicha teng bo'lsa, fazaviy diagramma tarkiblar (abssissa) o'qiga nisbatan simmetrik bo'ladi. Polimer – erituvchi aralashish egri doimo keskin nosimmetrik, xususan ular polimerning kichik konsentratsiyalari tomoniga kuchli surilgan bo'ladi.

Polimer eritmasining hech bir konsentratsiyasida sistemada qavatlanish kuzatilmaydigan minimal harorat *erishning yuqori kritik harorati* (EYuKH), unga to'g'ri keladigan konsentratsiya esa, kritik konsentratsiya deb ataladi. EYuKH ga ega polimerlarga misol tariqasida atsetilsellyuloza – xloroform, poliizobutilen – benzol va polistirol – siklogeksanni olish mumkin.

Erishning quyi kritik harorati (EQKH) bilan tavsiflanuvchi sistemalar ham bor. EQKH – shunday haroratki, bunda, n past haroratda polimerning hech bir konsentratsiyasida sistemaning qavatlanishi kuzatilmaydi (46a-rasm). Masalan, polietilenoksid – suv, EQKH li egri metilsellyuloza – suv, nitrat sellyuloza – etanol sistemalari EQKH ga ega. Ba'zi sistemalar, masalan, polipropilenoksid-suv uchun EYuKH va EQKH li erish egri chiziqlari yopiq holda bo'ladi, shu bilan bir qatorda EYuKH erituvchining qaynash

haroratidan pastda bo'ladi (46 b-rasm). Fazaviy diagrammalarning yana bir turi mavjud. Bular uchun $EQKH < EYukH$ dan va erituvchining qaynash haroratidan yuqorida, ammo erituvchi uchun suyuqdan bug'ga o'tish kritik haroratidan pastda bo'ladi. Bu $EQKH$ kimyoviy tuzilish bo'yicha o'xshash, ammo o'lchami bo'yicha katta farq qiladigan komponentlarda kuzatiladi. Sistemaning qavatlanishi komponentlarning termik kengayish koeffitsientlarida katta farq bo'lishi bilan bog'liq. Harorat ko'tarilganda erituvchi polimerga nisbatan



46-rasm. Polimer – erituvchi sistemasining fazalarga qavatlanish haroratining polimer hajmiy ulushiga bog'liqligi. a – $EQKH$ li sistema; b – $EYukH > EQKH$ li sistema; c – $EYukH < EQKH$ li sistema.

kuchliroq kengayishga intiladi, ammo u eritmada bo'lgani uchun kengayishi qiyinlashadi. Natijada erituvchi ancha siqilgan holatga tushib qoladi, xuddi polimer molekulalariga o'xshab uning molekulalari assotsilanadi va sistemaning fazaviy bo'linishiga sabab bo'ladi. Bunday $EQKH$ erituvchi molekulalarining o'lchami ortishi bilan ko'tariladi. 46 c-rasm xilidagi holat diagrammalari juda ko'p polimer – erituvchi sistemalari uchun hosil qilingan; masalan, polietilen – alkanlar, polistirol – siklogeksan, polivinilatsetat – etilatsetat, polivinil spirti – suv va boshqalar shular jumlasidan.

Polimer – erituvchi sistemalariga fazalar qoidasining qo'llanishi, polimer eritmalarining termodinamik barqaror, qaytar sistemalar bo'lib chiqish eritmalar ekanligini isbotlaydi. Lekin, polimer va erituvchi molekulalari o'lchamlarining farqi kattaligi sababli polimer eritmalarida muvozanat juda sekin (ba'zan haftalar va oylar davomida) qaror topadi hamda polimer va erituvchining tabiati,

polimerning molekulyar massasi hamda konsentratsiyasiga kuchli bog'liq bo'ladi.

Ideallikdan chetlanish va uning sabablari

Muvozanat holatida suyuq eritma ustida doimo partsial bosimi p_i bo'lgan komponentlarning bug'i bo'ladi. U doimo ayni haroratda alohida komponent ustidagi to'yingan bug' bosimi p_i^o dan doimo kam bo'ladi:

$$p_i < p_i^o \quad (7.7)$$

Bu birinchi marta Konovalov* tomonidan ko'rsatib berilgan edi. Bu kattaliklar nisbati nisbiy bug' bosimi deb ataladi va u $\Delta\mu_i$ kattalik bilan termodinamik nisbatda bog'langan:

$$\Delta\mu_i = RT \ln(p_i / p_i^o) \quad (7.8)$$

Bu yerda, R – universal gaz doimiysi; T – mutloq harorat.

$p_i / p_i^o < 1$ bo'lgani uchun $\Delta\mu_i < 0$ bo'ladi va erish o'z-o'zidan boradi.

Ideal eritma degan tushuncha mavjud. Bu shunday eritmaki, uning uchun konsentratsiyaning barcha qiymatlarida har bir komponentning kimyoviy potentsiali faqat uning eritmadagi x_i mol ulushi bilan belgilanadi:

$$\Delta\mu_i = RT \ln x_i \quad (7.9)$$

(7.8) va (7.9) tenglamalarni taqqoslash ideal eritmalar uchun quyidagi nisbat bajarilishini ko'rsatadi:

$$p_i / p_i^o = x_i \quad (7.10)$$

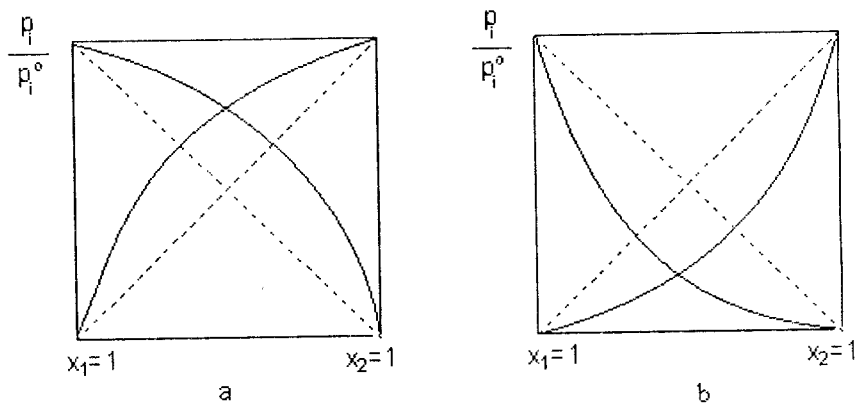
(7.10) tenglama birinchi marta empirik holda Raul² tomonidan olindi va *Raul qonuni* deb ataldi.

Ideal eritmalar odatda kimyoviy tuzilishi va molekulari o'lehami bir-biriga yaqin moddalarni aralashtirishdan hosil bo'ladi. Bunda birjinsli va turli xil jinsli molekularlarning ta'sirlashish energiyasi va ularning hajmi yaqinligi sababli aralashtirish jarayonida ichki energiya, entalpiya va hajm o'zgarmaydi, ya'ni ideal eritmaning

¹ Konovalov Dmitriy Petrovich (1856-1929-yy.) – Rossiya akademigi

² Raul Fransua Mari (1830-1910-yy.) – fransuz fizigi va kimyogari. Parij va Peterburg FA muxbir a'zosi

mazkur xossalari komponentlar xossalari additivligidan iborat bo'ladi. Ko'pchilik real eritmalar (7.9) va (7.10) tenglamalarga bo'ysinmaydi va *noideal eritmalar* deb yuritiladi. Bular uchun erigan modda miqdorining ortishi bilan erituvchining partial bug' bosimi kamayib boradi, ammo bunda, ideallikdan musbat ($p_i / p_i^o > x_i$) yoki manfiy ($p_i / p_i^o < x_i$) chekinish kuzatiladi (47-rasm).



47-rasm. Ideallikdan musbat (a) va manfiy (b) chekinish (punktir chiziqlar – ideal eritma).

Ideallikdan manfiy chetlanish ayni komponent molekulari sonining bug' fazada kamayishidan, ya'ni eritmada komponentlar yaxshi ta'sirlashishidan dalolat beradi. Ideallikdan musbat chetlanishning partial komponentlararo yomon ta'sir oqibati bo'lib, uning natijasida ularning ko'p sonli molekulari bug' fazaga o'tishga intiladi va bu bug' bosimi ortishiga olib keladi.

Ideallikdan chetlashish darajasini baholashda ikki usuldan foydalaniladi. Sketchard¹ tomonidan taklif qilingan birinchi usul termodinamik funksiya ortiqcha o'zgarishi – ayni real eritma hosil bo'lishida shu funksiya o'zgarishi bilan uning ideal aralashma hosil qilishi orasidagi farqni hisoblashga asoslangan.

Agar real eritma hosil bo'lishidagi erkin energiya, entalpiya va entropiya o'zgarishini G^M , H^M va S^M ($G^M = \Delta G^M$; $H^M = \Delta H^M$; $S^M = \Delta S^M$), shu

¹ Sketchard Djordj (1892-1973 y.) – Amerika fizik-kimyogari, AQSh Milliy FA a'zosi

funksiyalarning ideal eritma hosil bo'lishidagi o'zgarishini G^E, H^E va S^E orqali belgilasak, funksiya ortiqchaligini ular farqi orqali ifodalash mumkin:

$$G^E = G^M - G^I \quad (7.11)$$

$$H^E = H^M - H^I \quad (7.12)$$

$$S^E = S^M - S^I \quad (7.13)$$

Ideal eritma uchun $G^E = 0$. Ideallikdan manfiy chetlanganda $G^E < 0$, musbat chetlanganda esa $-G^E > 0$.

$$V^E = V^M - V^I \quad (7.14)$$

Eritmaning ideallikdan chetlanishini baholashning ikkinchi usuli Lyuis tomonidan taklif qilingan bo'lib, real eritmalar uchun haqqoniy bo'lmagan barcha termodinamik tenglamalarda mol ulush o'rniga faollik deb nomlangan funksiya qo'yiladi. Jumladan, (7.9) va (7.10) tenglamalar o'rniga quyidagilarni yozish mumkin:

$$\Delta\mu_i = RT \ln a_i \quad (7.15)$$

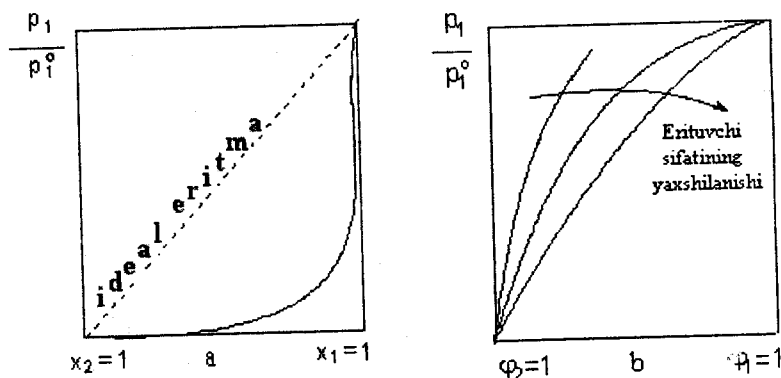
$$p_i / p_i^0 = a_i \quad (7.16)$$

Shu tenglamalarning hohlagan bittasidan foydalanib p_i / p_i^0 yoki $\Delta\mu_i$ ning ma'lum qiymatlaridan faollik qiymatini hisoblash mumkin. Olingan natijaning eritmadagi qiymatini ayni komponent konsentratsiyasi qiymatidan chetlanish darajasi ideallikdan chetlanish deyiladi.

Ma'lumki, yuqori molekulyar birikmalar bug' holatiga o'tmaydi, shuning uchun uning eritma ustidagi partsial bug' bosimi $p_i \approx 0$ bo'ladi. Shuning uchun, odatda polimer eritmalar ustidagi bug' bosimi amalda quyimolekulyar komponent bug' bosimi p_i dan iborat bo'ladi. Polimer konsentratsiyasi qancha katta bo'lsa, p_i qiymat shuncha kichik bo'ladi va u toza quyi molekulyar komponent ustidagi bug' bosimidan katta farqlanadi. p_i va p_i^0 orasidagi eng katta farq eritmadagi polimerning yuqori konsentratsiyalarida kuzatiladi. Suyultirilgan eritmalarda bu kattaliklar orasidagi farq juda kichik bo'ladi, bu esa p_i ni aniqlash uchun juda aniq va sezgir usullar qo'llashni talab qiladi.

Bug' bosimi avvaldan tayyorlangan eritmalar ustidagi yoki polimer tomonidan erituvchi bug'larini yutish jarayonida eritmalar ustida hosil bo'ladigan bug' bosimini o'lchash orqali aniqlanadi.

Erituvchi nisbiy bug' bosimining polimer eritmasi tarkibiga bog'liqlik egrisi, tarkib mo'l yoki hajmiy ulushda ifodalanishiga ko'ra, turli xil ko'rinishga ega bo'ladi. Agar tarkib mol ulushda ifodalansa egri chiziq deyarli koordinat chiziqlari bo'ylab o'tadi (48a-rasm), ya'ni polimer eritmasi ideallikdan keskin manfiy chetlanish bilan tavsiflanadi, ammo bu komponentlar yaxshi aralashmaydi degani emas. Egri chiziqning bunda, y ko'rinishi komponentlar molekulari o'lchamlari orasidagi katta farq oqibati bo'lib, buning natijasida eritmadagi erituvchining mo'l ulushi har qanday konsentratsiyada birga yaqin bo'ladi. Shu sababli polimer eritmaları uchun p_1/p_1^0 ning polimerning massaviy yoki hajmiy ulushiga bog'liqlik grafigi ko'rinishida beriladi (48 b-rasm). Egrilar ordinata o'qiga nisbatan qabariq bo'ladi, ammo bu eritma ideallikdan musbat chetlanadi degan ma'noni bildirmaydi, chunki Raul qonuniga komponentning molyar qismi kiritilgan. Shu bilan birga 48 b-rasm erituvchi sifatini tavsiflaydi. Undan turli xil erituvchilarda polimerning ekvikonsentrlangan eritmaları ustidagi bug' bosimi turli darajada pasayishi aniq ko'rinib turibdi. Erituvchi polimer bilan qancha yaxshi ta'sirlashsa, uning molekulari bug' fazada shuncha kam, p_1 kattalik ham shuncha kam, demak, $\Delta\mu_1$ ning mutloq qiymati katta bo'ladi.

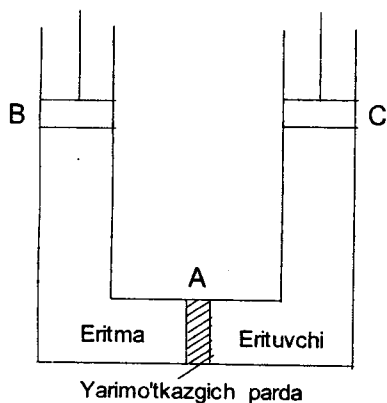


48-rasm. Polimer eritmasi ustidagi erituvchi bug' bosimining komponentlar x mo'l (a) va ϕ -hajmiy (b) ulushlariga bog'liqligi.

Polimer eritmalarining osmotik bosimi

Yarimo'tkazgich parda (membrana)dan erituvchining eritmaga o'tish hodisasi *osmos* deyiladi. Membrana erituvchi molekulalarini o'tkazib, erigan modda molekulalarini, xususan polimerlarning katta molekulalarini ham o'tkazmaydi.

Erituvchi molekulalarining $\mu_i < \mu_i^0$ tengsizlik tufayli o'z-o'zicha eritmaga o'tishga intilishi, $\Delta\mu_i$ kattalik bilan bevosita bog'liq bo'lgan osmotik bosim qiymati bilan miqdoriy baholanadi.



49-rasm. Osmotik va tashqi bosimlar orasidagi muvozanat sxemasi

Faraz qilaylik AC hajmda (49-rasm) toza erituvchi, AB hajmda esa ayni erituvchida qandaydir komponent eritmasi bo'lsin. Erituvchi va eritma faqat erituvchi o'taladigan to'siq bilan ajratilgan. Agar tashqi bosim ikkala porshenga bir xilda bo'lsa, erituvchi molekulalari AC hajmdan AB hajmga o'tadi va B porshen ko'tariladi.

Agar B porshenga bosimni erituvchining eritmaga o'tishga intilishini kompensatsiya qiladigan darajada oshirsak, sistemada $\mu_i = \mu_i^0$ bo'lgan dinamik muvozanat qaror topadi. Toza

erituvchiga bo'lgan tashqi bosimni P^0 va eritmaga bo'lgan bosimni P bilan belgilaylik. Muvozanat vaqtida ortiqcha bosim $P - P^0$ osmotik bosim π ga teng bo'ladi:

$$\pi = P - P^0 \quad (7.17)$$

Shunday qilib, eritmaning osmotik bosimi eritmadaagi komponentning kimyoviy potentsiali toza erituvchining kimyoviy potentsialiga teng bo'lishi uchun eritmaga berilishi kerak bo'lgan qo'shimcha bosimga teng bo'ladi. Erituvchi kimyoviy potentsialining o'zgarish haroratda tashqi bosim bilan o'zgarishi quyidagi tenglama bilan ifodalanadi:

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial P}\right)_T = \bar{V}_1 \quad (7.18) \quad \text{yoki} \quad d\mu_1 = \bar{V}_1 dP \quad (7.19)$$

$$\text{Bundan} \quad \int_{\mu_1}^{\mu_1^0} d\mu_1 = \int_{P^0}^P \bar{V}_1 dP \quad (7.20)$$

bu yerda, $\bar{V}_1$ - toza erituvchining partial molʼ hajmi.

Agar $\bar{V}_1$ kattalik oʻzgarmas deb faraz qilsak, (7.20) tenglamani integrallab quyidagi ifodani hosil qilamiz:

$$\mu_1^0 - \mu_1 = \bar{V}_1(P - P^0) = \bar{V}_1 \pi \quad (7.21)$$

$$\text{Bundan} \quad \mu_1 - \mu_1^0 \equiv \Delta \mu_1 = -\bar{V}_1 \pi \quad (7.22)$$

(7.22) tenglama eritma siqilmagan ($\bar{V}_1 = \text{Const}$) holdagina toʻgʻri boʻladi.

Amalda esa, eritmalar siqiluvchan boʻladi, shuning uchun erituvchi partial hajmining bosim bilan oʻzgarishini hisobga olish lozim:

$$\bar{V}_1 = \bar{V}_1^0 - \left(\frac{\partial \bar{V}_1}{\partial P}\right)_T P \quad (7.23)$$

Bu yerda, $\bar{V}_1^0$ - erituvchining $P=0$ (yoki $P=0,1$ MPa) dagi partial hajmi;

$$-\left(\frac{\partial \bar{V}_1}{\partial P}\right)_T = \beta_T \bar{V}_1^0 \quad (\beta_T - \text{eritmada erituvchining izotermik siqilish}$$

koeffitsiyenti, odatda u toza erituvchining β_T siga teng deb olinadi va bosimga bogʻliq emas deb qabul qilinadi).

(7.23) tenglamani (7.20) ga qoʻyib, soʻngra integrallagach quyidagi ifodani olamiz:

$$\Delta \mu_1 = -\pi \bar{V}_1^0 \left(1 + \beta_T \frac{\pi}{2}\right) \quad (7.24)$$

(7.22) va (7.24) tenglamalardan koʻrinib turibdiki, osmotik bosim – bu erituvchining bir birlik hajmiga oid komponentlararo termodinamik moyillik. U bosim birligida ifodalanadi, ammo oʻz tabiatiga koʻra molekulalarning idish devoriga urilishining natijasi boʻlgan gaz bosimi bilan hech qanday umumiylikka ega emas. Osmotik bosim qancha katta boʻlsa, $\Delta \mu_1$ ning mutloq qiymati shuncha katta, komponentlararo termodinamik moyillik shuncha katta va erituvchi shuncha yaxshi boʻladi.

Polimer eritmalarining osmotik bosimi osmometrda aniqlanadi. Bu eritmali qismi toza erituvchidan yarimoʻtkazgich parda bilan

ajratilgan va ingichka kapillyar bilan birlashtirilgan asbob. Erituvchi molekulalari eritmaga o'tgan sari eritma kapillyar bo'ylab, osmotik bosim kapillyardagi gidrostatik ustun bilan tenglashgunicha ko'tarilib boradi. Eritma konsentratsiyasi qancha katta bo'lsa, erituvchi shuncha ko'p o'tadi va osmotik bosim shuncha yuqori bo'ladi, lekin polimer konsentratsiyasi ortishi bilan eritmaning qovushqoqligi sezilarli ortadi, natijada eritmaning osmometr kapillyaridan ko'tarilishi qiyinlashadi. Shuning uchun odatda osmotik bosimni juda suyultirilgan eritmalarida ($C < 1 \text{ g/100 ml}$) aniqlash bilan chegaralanadi.

Kimyoviy potensial va osmotik bosim o'rtasida moyillik mavjud bo'lib, osmotik bosim ko'tarilishi bilan kimyoviy potensial ortadi, bu esa erituvchining sifatiga bog'liq. Erituvchining sifatini baholashda *ikkinchi virial koeffitsient* muhim parametr hisoblanadi.

Osmotik bosimning konsentratsion bog'liqligi ancha murakkab tenglamalar bilan ifodalanadi. Bu konsentratsiya (C)ni quyidagi darajali qator bilan almashtirib olinadi:

$$\pi = RT(A_1 c + A_2 c^2 + A_3 c^3 + \dots) \quad (7.25)$$

yoki

$$\frac{\pi}{c} = RT(A_1 + A_2 c + A_3 c^2 + \dots) \quad (7.26)$$

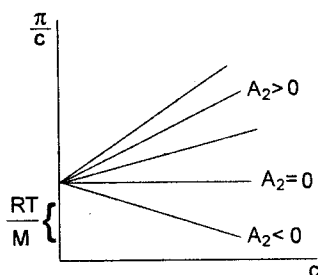
bu yerda, s – polimerning eritmadagi konsentratsiyasi, g/ml; A_1, A_2, A_3 va h.k. – *virial koeffitsientlar* deb atalib, ularning qiymatini $\pi/c = f(c)$ bog'liqlikdan tajribada topiladi.

Umumiy holda bu bog'liqlik ordinata o'qiga nisbatan botiq egri chiziq bilan ifodalanadi, ammo konsentratsiyaning kichik qiymatlarida tenglamaning ikki a'zosi bilan chegaralanish mumkin. Birinchi virial koeffitsient A_1 polimer molekulyar massasi bilan quyidagi nisbatda bog'liq: $A_1 = 1/M_2$. Shuning uchun (7.26) tenglama quyidagi ko'rinishda yozilishi mumkin:

$$\frac{\pi}{c} = RT\left(\frac{1}{M_2} + A_2 c\right) \quad (7.27)$$

Polimerning bitta fraksiyasi turli erituvchilardagi eritmaları uchun $\pi/c = f(c)$ bog'liqlik elpig'ichsimon to'g'ri chiziqlar bilan ifodalanadi (50-rasm). To'g'ri chiziqning ordinata o'qi bilan kesishishidan hosil bo'ladigan kesma RT/M_2 ga teng va u erituvchi tabiatiga bog'liq bo'lmaydi. Ikkinchi virial koeffitsient (A_2) og'ma to'g'ri chiziqlarni tavsiflaydi. π va $\Delta\mu$ ning mutloq qiymati qancha katta bo'lsa, ekvikonsentrlangan eritmalar uchun u shuncha katta.

Demak, A_2 erituvchining polimerga nisbatan termodinamik moyilligi o'lchami bo'ladi.



50-rasm. π/c ning polimerning turli erituvchilardagi eritmalarining konsentratsiyasiga bog'liqligi.

Ideal eritmalar uchun $\pi/c = f(c)$ bog'liqlik Vant-Goff qonuni bilan, grafikda esa abssissa o'qiga parallel tarzda o'tuvchi, ya'ni virial koeffitsient $A_2=0$ bilan ifodalanadi. Shunday qilib,

$A_2 = 0$ da ideal erituvchi

$A_2 > 0$ da yaxshi erituvchi

$A_2 < 0$ da yomon erituvchi

A_2 ning musbat qiymati qancha katta bo'lsa, erituvchi shuncha yaxshi bo'ladi.

Ikkinchi virial koeffitsientni osmotik bosimning konsentratsion bog'liqligidan yoki polimer eritmalarining yorug'lik nurini yoyish xossasidan aniqlash mumkin.

Polimer uchun «yaxshi», «yomon» va «teta» erituvchilar haqida tushuncha

Yuqorida bayon qilinganlardan ko'rinib turibdiki, polimer har qanday suyuqlikda ham chin eritma hosil qilavermaydi. Ba'zibir suyuqliklarda polimer o'z-o'zicha eriydi, ba'zibirlari bilan umuman aralashmaydi, ya'ni berilgan polimer uchun bir suyuqlik yaxshi erituvchi bo'lsa, boshqasi yomon bo'lishi mumkin.

Yaxshi erituvchi deb shunday quyimolekulyar suyuqlikka aytiladiki, unda polimer termodinamik barqaror sistema hosil qiladi ($\Delta G < 0$) va bu sistemaning barqarorligi har qanday konsentratsiya va haroratda saqlanib qoladi.

Yomon erituvchi esa polimer bilan hech qanday konsentratsiya va haroratda termodinamik barqaror sistema hosil qilmaydi, lekin oraliq holatlar ham kuzatiladi. Masalan, polimer quyi molekulyar erituvchi bilan ma'lum bir tartibda yoki haroratda chin eritma hosil qiladi (ko'pincha bunday holat sopolimerlarda kuzatiladi) va tarkib

yoki haroratda o'zgarishi sistemaning fazalarga ajralishiga olib keladi, ya'ni bu holda chekli aralashish kuzatiladi.

Erituvchining polimerni eritish qobiliyatini miqdoriy baholashda termodinamik moyillik qiymatidan foydalaniladi. Agar erish yoki aralashish o'zgarish bosim va haroratda sodir bo'lsa, termodinamik moyillikning o'lchami sifatida komponentlar bilan eritmaning izobarik-izotermik potentsiali ayirmasi (ΔG) yoki komponentning eritmadagi va sof holatidagi kimyoviy potentsiallari ayirmasi ($\Delta\mu_i$) qo'llaniladi. O'z-o'zicha erish jarayonida bu ikkala qiymat manfiy bo'ladi ($\Delta G < 0$; $\Delta\mu_i < 0$). Bu kattalikning mutloq qiymati qanchalik katta bo'lsa, ya'ni sistema muvozzat holatda qancha uzoq tursa, komponentlar orasidagi termodinamik moyillik shuncha yuqori bo'ladi va erituvchi yaxshi hisoblanadi.

Termodinamik moyillikni ΔG va $\Delta\mu_i$ lar bilan to'g'ridan-to'g'ri har qanday qiymat, masalan, eritmadagi erituvchining bug' yoki osmotik bosimi orqali miqdoriy baholash mumkin.

$$\Delta\mu_i = R \ln \frac{p_i}{p_i^0} \quad (7.28)$$

Tenglamadan ko'rinib turibdiki, p_i^0 dan p_i qanchalik kichik bo'lsa, shunchalik $\Delta\mu_i$ manfiy bo'ladi. $\Delta\mu_i$ osmotik bosim bilan quyidagi munosabatda bog'langan $\Delta\mu_i = -\pi \bar{V}_1$. Agar qator erituvchilarning partsial molyar hajmlari bir xil bo'lsa, osmotik bosimning qiymati moyillik o'lchami bo'lib hisoblanishi mumkin va unda eritmaning osmotik bosimi qancha katta bo'lsa, shuncha shu eritmani hosil qiluvchi suyuqlik yaxshiroq erituvchi hisoblanadi.

Demak, erituvchilarning ayni polimerga nisbatan moyilligini polimer eritmasi ustidagi bug' bosimining pasayishi yoki eritmaning osmotik bosimini o'lchash orqali solishtirish mumkin. Agar standart erituvchi sifatida berilgan komponent bilan ideal eritma hosil qiladigan suyuqlikni olsak, ya'ni

$$\Delta\mu_i = RT \ln N_i \quad (7.29)$$

Unda yaxshi erituvchilarda $p_i / p_i^0 < N_i$ dan, ya'ni Raul qonunidan manfiy chetlanish va yomon erituvchilarda musbat chetlanish $p_i / p_i^0 > N_i$ kuzatiladi. Ba'zan polimer bilan erituvchi orasidagi ta'sirlanish Xaggins konstantasi (χ) qiymati bilan baholanadi. Bu konstanta $\pi / c_2 = f(c_2)$ egri chiziqning burchak tangensidan aniqlanadi

(shu kitobning polimerlar molekulyar massasini osmometrik usulda aniqlash bo'limiga qarang). Burchak tangensi qancha katta bo'lsa, χ ning qiymati shuncha kichik bo'ladi, demak, yaxshi erituvchilarda χ ning qiymati kichik bo'ladi. Odatda θ -holatda burchak tangensi nulgacha teng bo'lib $\chi = 0,5$ bo'ladi va θ -holatga to'g'ri keladigan erituvchiga θ -erituvchi deyiladi. Shuni ham aytib o'tish kerakki, yaxshi erituvchida polimer eritmasining qovushqoqligi ham kattaroq bo'ladi. Erituvchini $t_{ms}/c_2 = f(c_2)$ to'g'ri chizig'ining burchak tangensi qiymatiga qarab baholash mumkin. Burchak tangensi qancha katta bo'lsa, erituvchi shuncha yaxshi hisoblanadi. Yaxshi erituvchida polimer zvenolari erituvchi orasidagi ta'sir kuchli bo'lganligi sababli makromolekula chiziqli konformatsiya shaklida bo'ladi. θ -holatda u o'ralma shakliga o'tadi va yomon erituvchida makromolekulaning konformatsiyasi g'ujanak shakl (o'raman ham zichroq shakl)ga o'tadi. Natijada yaxshi erituvchida qovushqoqlik ancha yuqori bo'ladi. Shtaudinger tenglamasi ($[\eta] = K \cdot M^\alpha$) dagi α -ning qiymati ham makromolekulaning konformatsion shakliga bog'liq bo'lganligi uchun uning qiymatlari yaxshi erituvchida 0,5 dan katta, θ -holatda 0,5 ga teng va yomon erituvchida 0,5 dan kichik bo'ladi (shu kitobning polimerlar molekulyar massasini viskozimetrik usulda aniqlash bo'limiga qarang). SHunday qilib, polimer yaxshi erituvchida eriganda bug' bosimining katta miqdorda kamayishi, yuqoriroq osmotik bosim, Xaggins konstantasining qiymatlari kichikligi, qovushqoqlik va $\Delta\mu$, ning mutloq qiymatlarining kattaligi kuzatiladi.

Erituvchi tanlashda polimerning cheksiz aralashish harorati oraliq'i, ya'ni aralashishning kritik harorati muhim ahamiyatga ega. Agar o'lchanayotgan haroratlarda oraliq'ida polimer barcha tekshirilayotgan erituvchilarda cheksiz aralashsa, ularning hammasi yaxshi erituvchilar hisoblanadi. Agar harorat o'zgarishi bilan fazalar ajralishi kuzatilsa, unda yuqori kritik harorat (θ -harorat) pastroq va pastki kritik harorat yuqoriroq bo'lgan suyuqlik yaxshi erituvchi hisoblanadi, chunki bu holda cheksiz aralashish haroratining oraliq'i ancha keng bo'ladi.

Polimerning erish termodinamikasi

Yuqorida ta'kidlanganidek, polimer eritmalariga chin eritmalariga xos barcha termodinamik qonunlardan foydalanish mumkin. Odatda polimer eritmalarining konsentratsiyasi massaviy, hajmiy va molyar ulushlarda ifodalanadi.

Binar eritma uchun komponentning molyar ulushi quyidagi tenglama yordamida topiladi:

$$N_2 = \frac{n_2}{n_2 - n_1} = \frac{\frac{g_2}{M_2}}{\frac{g_1}{M_1} + \frac{g_2}{M_2}} \quad (7.30)$$

Bu yerda, n_1 - erituvchining mollar soni; n_2 - polimerning eritmadagi mollar soni; g_1 va g_2 - erituvchi va polimer massalari, g; M_1 va M_2 - erituvchi va polimerning molyar massasi, g/mol.

Polimerning molekulyar massasi M_2 juda katta bo'lgani uchun (7.30) tenglamadagi kasrning surati juda kichik bo'ladi. Demak juda katta miqdorda polimer eritilganda ham uning molyar ulushi juda kichik bo'ladi, erituvchining molyar ulushi esa 1 ga yaqin bo'ladi. Shuning uchun polimer eritmalarida komponentlar konsentratsiyasi massaviy va hajmiy ulushlarda beriladi.

Komponentning hajmiy ulushi uning partsial molyar hajmi eritmaning umumiy nisbati bilan belgilanadi:

$$\varphi_1 = \frac{\bar{V}_1}{\bar{V}_1 + \bar{V}_2} \quad \varphi_2 = \frac{\bar{V}_2}{\bar{V}_1 + \bar{V}_2} \quad (7.31)$$

Komponentning massa ulushi uning massasining barcha komponentlar massalari yig'indisi nisbatiga teng:

$$\omega_1 = \frac{g_1}{g_1 + g_2} \quad \omega_2 = \frac{g_2}{g_1 + g_2} \quad (7.32)$$

Ko'rinib turibdiki, $\varphi_1 + \varphi_2 = 1$ va $\omega_1 + \omega_2 = 1$ (7.33)

Amalda (7.29) tenglama yordamida molyar ulushni hisoblashda polimerning molyar massasi o'rniga zvenoning molyar massasi (M_n) qo'llanadi:

$$N_1 = \frac{\frac{g_1}{M_1}}{\frac{g_1}{M_1} + \frac{g_2}{M_2}} \quad (7.34)$$

Eritmadagi polimer konsentratsiyasini 100 ml erituvchida erigan polimerning gramm (g) miqdori bilan ifodalash mumkin (g/100 ml).

Polimerlarning o'z-o'zicha erishi, xuddi boshqa moddalarning erishiga o'xshab, izobar termodinamik potensialning kamayishi bilan boradi. Sistemaning muvozanat holati odatda fizik-kimyoviy qiymatlar orasidagi umumiy nisbatni ko'rsatuvchi termodinamik holat funksiyalari bilan ifodalanadi. O'zgarmas bosim va haroratda sistemaning holatini ifodalash uchun entalpiya va entropiyalar bilan bog'liq bo'lgan izobar-izotermik potensial G (odatda erkin energiya deb ataladi)dan foydalaniladi:

$$G = H - TS = U + PV - TS \quad (7.35)$$

Bu yerda, H - entalpiya; S - entropiya; U - jismning ichki energiyasi; V - jismning hajmi.

Polimerlarning erish jarayoni izobar-izotermik potensial (ΔG) ning kamayishi bilan boradi:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (7.36)$$

Bu yerda, $\Delta G, \Delta H, \Delta S$ - tegishli qiymatlarning eritmadagi va boshlang'ich holatdagi ayirmalari. Agar sistema o'z hajmini o'zgartirmasa (bu holat odatda erish jarayonida kuzatiladi) (7.36) tenglamani quyidagi tenglama bilan o'zgartirish mumkin:

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S \quad (7.37)$$

Bu yerda, G' – izoxor-izotermik potensial yoki erkin energiya.

Ko'rinib turibdiki, sistemada termodinamik potensial yoki erkin energiyaning kamayishi va polimerning o'z-o'zicha erishi uchun ΔG va ΔF larning qiymati manfiy ishoraga ega bo'lishi kerak. Bu quyidagi hollarda bo'lishi mumkin:

1. $\Delta H < 0$ (yoki $\Delta U < 0$). Bu holat erish jarayonida issiqlik ajralib chiqqan vaqtda kuzatiladi, chunki ichki energiya yoki entalpiyaning o'zgarishi integral erish issiqligining teskari ishorali qiymatiga teng. Bunday holat amalda qutbli polimerlarning erituvchida erish jarayonida kuzatiladi, ya'ni musbat issiqlik effekti kuzatiladi. Buni quyidagicha izohlash mumkin; makromolekula atrofida erituvchida solvat qobiqlar hosil bo'lishi jarayonida ajralib chiqadigan issiqlik eriyotgan molekularlar orasidagi bog'larni hamda erituvchi molekularlari orasidagi bog'larni uzish uchun sarf bo'ladigan energiyadan yuqori bo'ladi.

2. $\Delta S > 0$. Aralashish entropiyasi doim musbat qiymatga ega bo'lgani uchun amalda erish jarayonida bu shart amalga oshadi. Moddaning massa ulushiga hisoblangan polimer va erituvchining aralashish entropiyasi quyimolekulyar moddaning erish entropiyasi va kolloid sistemalarning hosil bo'lish entropiyasi oralig'ida bo'ladi. Shuning uchun polimerlar eriganda entropiyaning ahamiyati quyi molekulyar moddalar erishidagi entropiyaning ta'siridan kam bo'ladi va energetik omil (solvatlanish) nisbatan katta qiymatga ega bo'ladi. Shu bilan bir qatorda tenglamadagi entropiyaning qiymati nolga teng bo'lmay, ba'zi holatlarda juda katta qiymatga ega bo'lishi mumkin, chunki polimerlarning erishi issiqlik chiqarish bilan emas, balki issiqlik yutilishi bilan boradi. Statistik fizika nuqtai nazaridan yuqori-molekulyar birikmalar erishi jarayonida entropiya ortib makromolekulalar eritmada har xil joylashadi va har bir makromolekula turli-tuman konformatsion shakllarni egallashi mumkin. Odatda makromolekulalar orasida erituvchi molekulalarining joylanishi natijasida makromolekulalarning o'zaro harakatiga to'sqinlik qilish yo'qoladi va juda suyultirilgan eritmalarda makromolekulalar bir-biridan juda uzoqda bo'ladi va ular xohlagan konformatsiyani egallashi mumkin. Demak, makromolekulaning joylanish ehtimolligi suyultirilgan eritmalarda boshlang'ich holatga qaraganda ancha katta bo'ladi.

Makromolekulaning erish oldidan joylanish ehtimolligini w_n , erigandan keyin joylanish ehtimolligini w_k deb belgilaymiz. Ehtimollik (w) entropiya (s) bilan Boltsman tenglamasi orqali bog'langan:

$$S = K \ln W \quad (7.38)$$

Bu yerda, K – Boltsman konstantasi. Bunda moddalarning eritmaga o'tishida entropiya o'zgarishi quyidagicha ifodalanadi:

$$\Delta S = S_k - S_n = K \ln W_k - K \ln W_n = K \ln \frac{W_k}{W_n} \quad (7.39)$$

Ehtimollik $w_k > w_n$ dan doim katta bo'ladi, shuning uchun erish jarayonida entropiya ortishi doim musbat bo'ladi.

Demak, bukiluvchan zanjirga ega bo'lgan yuqori molekulyar birikmalar qattiq zanjirli polimerlarga nisbatan yaxshiroq eriydi, chunki eritmada ular har xil konformatsion holatlarni egallashga qodirlar. Undan tashqari, qattiq zanjirli makromolekulalar, odatda bir-

biriga parallel joylashadi, ular orasidagi tortishuv energiyasi ancha katta bo'lgani uchun zanjirlar bir-biridan qiyin ajraydi. Masalan, sellyuloza va poliamidlarda shunday holat kuzatiladi.

Polimerlar erishining termodinamik omillari

Polimerlar eruvchanligini termodinamik qonuniyatlar asosida izohlash mumkin. Yuqorida aytilganidek, o'z-o'zicha erish izobar-izotermik potensialning kamayishi bilan boradi ($\Delta G > 0$), bu holat esa ΔH va ΔS larning ma'lum nisbatlarida kuzatilishi mumkin. Yuqori elastik polimerlar eriganida $\Delta H > 0$ va $\Delta S > 0$ bo'ladi. $T\Delta S > \Delta H$ bo'lganligi uchun $\Delta G < 0$ bo'ladi. Shu sababli yuqori elastik polimerlar qutbsiz erituvchilarda cheksiz eriydi. Ularning erishiga zanjirning bukiluvchanligi sabab bo'ladi, chunki bukiluvchan zanjirlar erkin bo'laklari (segmentlari) bilan harakat qilib eritmaga diffuzlanadi, bu esa entropiyaning ortishiga olib keladi. G'ovak molekulyar tuzilishga ega bo'lgan shishasimon polimerlarda erish ekzotermik bo'ladi, ya'ni $\Delta H < 0$ va $\Delta S > 0$. Agar $| \Delta S | > | T \Delta S |$ bo'lsa erish jarayoni sodir bo'ladi (polistirol mo'l erituvchida, polimetilmetakrilat dioxetanda) $| \Delta H | < | T \Delta S |$ bo'lganda esa, (sellyuloza suvda, agar-agar suvda va h.k.) chekli bo'kish sodir bo'ladi.

Zanjirlari tartibli zich joylashgan shishasimon polimerlarda aksincha, holat kuzatiladi. Bunday polimerlar quyimolekulyar suyuqliklarda issiqlik yutish bilan eriydi (ya'ni $\Delta H > 0$). Entropiya ham juda oz o'zgaradi. Shuning uchun $| T \Delta S | < | \Delta H |$ va $\Delta G > 0$ bo'lganligi uchun erish o'z-o'zicha bormaydi va polimer chekli bo'kadi. Bunday holat, ayniqsa, kristall polimerlarda yaqqol kuzatiladi va ular faqatgina $\Delta H < 0$ va $| \Delta H | > | T \Delta S |$ bo'lgandagina erish qobiliyatiga ega bo'ladi. Undan tashqari, molekulyar massa ortishi bilan yuqori elastik polimerlarda ΔH o'zgarmaydi, ΔS esa kamayib boradi. Shishasimon polimerlarda esa erish jarayonida molekulyar massa ortishi bilan ΔH va ΔS yanada kamayib boradi, shuning uchun ΔS kamayishi tezroq sodir bo'ladi va ΔG ning kamayishi kamroq bo'ladi. Bu esa yuqorimolekulyar polimergomologlarning erishi termodinamik jihatdan foydasizroq bo'lishini va quyimolekulyar polimerlarning yuqorimolekulyar polimerlarga qaraganda osonroq erishining sababini tushuntiradi va makromolekulalarni fraksiyalash yordamida ajratishga yordam beradi.

Erishning integral va differensial issiqliklari, aralashishning Flori-Xaggins nazariyasi

Erish issiqligi deb, komponentlar aralashishi jarayonida ajrab chiqayotgan yoki yutilayotgan issiqlik miqdoriga aytiladi. Agar issiqlik yutilsa – endotermik, ajrab chiqsa – ekzotermik va nolga teng bo'lsa atermik erish deb ataladi.

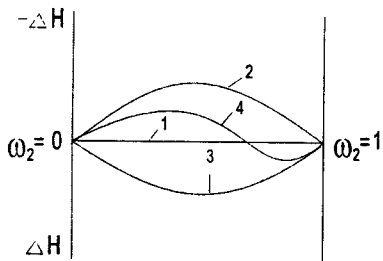
1) Bir komponentning ma'lum miqdori boshqa komponentning ma'lum hajmida eriganida ajrab chiqadigan ($Q > 0$) yoki yutiladigan ($Q < 0$) issiqlik, ya'ni eritmaning ma'lum konsentratsiyasiga mos keladigan issiqlik erishning integral issiqligi deyiladi. Erishning integral issiqligi Q kal/g; Q kal/mo'l; Q kal/g eritma va Q kal/mo'l eritma birliklarida ifodalanadi.

Suyuqliklarning aralashish integral issiqligi eritmaning tarkibiga bog'liq. Bu bog'liqlik turli xil suyuqliklar juftligi uchun har xil tabiatga ega (51- rasm). O'zgarmas harorat va bosimda kuzatilgan issiqlik effekti entalpiya o'zgarishining teskari ishora bilan olingan qiymatiga teng bo'ladi:

$$Q_p = -\Delta H \quad (7.40)$$

1 mo'l erigan komponentga nisbatan olingan erish issiqlik effekti differensial erish issiqligi deb aytiladi: q_i/q_n , bo'ladi va u partsial entalpiya qiymatining o'zgarishiga teng:

$$\frac{q_1}{q_n} = \Delta \bar{H}_1, \quad \frac{q_2}{q n_2} = \Delta \bar{H}_2 \quad (7.41)$$



51 – rasm. Aralashish issiqligining eritma tarkibiga bog'liqligi.

1 – atermik erish; 2 – ekzotermik; 3 – endotermik va 4 – ma'lum sohadagi erish.

Agar issiqlik ajralsa $\Delta \bar{H}_i < 0$; issiqlik yutilsa $\Delta \bar{H}_i > 0$ va $q_i = 0$ bo'lsa $\Delta \bar{H}_i = 0$ bo'ladi.

$\Delta H = \Delta U + P\Delta V$ bo'lgani uchun entalpiyaning o'zgarishi ichki energiyaning o'zgarishi (molekulararo ta'sir) va hajm o'zgarishi bilan o'zgaradi. Integral va differensial erish issiqliklarini kalorimetrik usul bilan, ba'zi hollarda esa nazariy hisoblash yo'li bilan aniqlash mumkin. Masalan, ikki T_1 va T_2 haroratlar uchun quyidagi

tenglamalar orqali hisoblanadi:

$$\frac{\Delta G_{T_2}}{T_2} = \frac{\Delta H_{T_2}}{T_2} - \Delta S_{T_2} \quad \text{va} \quad \frac{\Delta G_{T_1}}{T_1} = \frac{\Delta H_{T_1}}{T_1} - \Delta S_{T_1} \quad (7.42)$$

Agar haroratlarning tor intervalida ΔH va ΔS haroratga bog'liq emas deb faraz qilinsa, ya'ni $\Delta H_{T_1} = \Delta H_{T_2}$ va $\Delta S_{T_1} = \Delta S_{T_2}$ bo'lsa, u holda

$$\frac{\Delta G_{T_2}}{T_2} - \frac{\Delta G_{T_1}}{T_1} = \Delta H \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (7.43)$$

bo'ladi, bundan
$$\Delta H = \frac{T_1 \Delta G_{T_2} - T_2 \Delta G_{T_1}}{T_1 - T_2} \quad (7.44)$$

Eritma entropiyasi va komponentlarning aralashishdan oldingi entropiyasi orasidagi farq aralashish entropiyasi deyiladi:

$$\Delta S_{ap} = S_{\text{gama}} - \sum S_{\text{komponent}} \quad (7.45)$$

Eritmada komponentning partial molyar entropiyasi bilan toza komponentning molyar entropiyasi orasidagi farq partial aralashish entropiyasi deyiladi:

$$\Delta \bar{S}_{iap} = \bar{S}_i - \bar{S}_i^0 \quad (7.46)$$

Erish issiqlik effekti, ya'ni entalpiya o'zgarishi, molekulalararo ta'sir energiyasining qiymatiga bog'liq bo'ladi. A moddaning 1 mo'lida molekulalararo ta'sir energiyasini E_{11} , B moddanikini E_{22} va A – B lar orasidagi ta'sir energiyasini E_{12} deb qabul qilamiz.

$$\text{Amalda} \quad -\Delta H_{ar} = k(-E_{11} - E_{22} + 2E_{12}) \quad (7.47)$$

k-mutanosiblik koeffitsienti.

Bunda uch holatni kuzatish mumkin:

1) Atermik aralashish. Unda

$$E_{11} = E_{22} = E_{12} \quad \text{va} \quad -\Delta H = 0 \quad (7.48)$$

(7.35) tenglamaga muvofiq eritmada molekulalar xuddi ideal gazlardagidek bo'ladi va $\Delta \mu_i = -T \Delta S_{i, id}$.

2) Ekzotermik aralashishda $2E_{12} > E_{11} + E_{22}$ va $\Delta H < 0$

Erish issiqlik ajralishi bilan boradi. B molekulalar A molekulalar va A molekulalar B molekulalar atrofida to'planadi va agar A hamda B lar orasidagi ta'sir juda kuchli bo'lsa, $\Delta S_i < 0$ bo'lishi ham mumkin va agar $|T \Delta \bar{S}_i| > |\Delta H_i|$ bo'lsa $\Delta \mu_i > 0$ bo'ladi va erish sodir bo'lmaydi.

3) Endotermik aralashish jarayonida $2E_{12} < E_{11} + E_{22}$ $\Delta H > 0$ bo'ladi. Flori-Xaggins nazariyasiga ko'ra

bu yerda ajrab chiquvchi energiya:

$$\Delta H = \Delta E_{12} P_{12}$$

bu yerda ajrab chiquvchi energiya:

$$\Delta E_{12} = \frac{E_{11} + E_{22}}{2}$$

N_1 - erituvchi molekularining soni, $\bar{\sigma}$ - o'rtacha koordinatsion son (bitta zveno va erituvchi molekulasi orasidagi umumiy ta'sirlar soni). ϕ_2 - polimerning hajmiy ulushi. (7.50) tenglamaga P_{12} - qiymatini va 1 mol erituvchiga to'g'ri keladigan molekulararo o'rtiqcha ta'sir energiyasini hisobga oluvchi Flori-Xagginnsning χ -parametrini kiritsak:

$$\chi = \frac{\bar{\sigma} \Delta E_{12}}{KT} \quad \text{yoki} \quad \bar{\sigma} \Delta E_{12} = \chi KT \quad (7.51)$$

$$\Delta H_{ar} = \chi K T N_1 \phi_2$$

kelib chiqadi.

Endi (7.36) tenglamaga H_{ar} va ΔS_{ar} qiymatlarini qo'yamiz

Bu tenglamani differensiallab qator o'zgartirishlar kiritib eritmasi hosil bo'lishda erituvchi kimyoviy potentsialining qiymatini hosil qilamiz:

$$\Delta \mu_1 = \Delta \bar{H}_1 - RT \phi_1 \phi_2^2$$

$$\Delta \mu_1 = \Delta \bar{H}_1 - RT \left(\chi - \frac{1}{2} + \phi_1 \right) \phi_2^2 = RT \left(\chi - \frac{1}{2} \right) \phi_2^2$$

bu yerda, $k_1 = \chi - \frac{1}{2} + \phi_1$

Demak, $\chi = \frac{1}{2} - (\phi_1 - k_1)$ bo'ladi, ya'ni o'zaro ta'sir

χ o'z ichiga k_1 energetik va ϕ_1 -entropik hadlarni

nisbat Flori harorati (θ -harorat) deyiladi:

quyidagicha ifodalash mumkin:

1) Ideal eritma uchun $\Delta \mu_1 = RT \ln x_1$,
 1) Ideal eritma uchun $\ln x_1 \rightarrow 0$, demak
 qilingan bo'lsa, $x_1 \rightarrow 1$, Shunday
 oshishi mumkin.

Bu yerda, ϕ_2 - bo'lgan namunada polimerning hajmiy ulushi;
 d_2 - polimer zichligi;

$\bar{V}_1$ - erituvchining partsial hajmi va ϕ - to'ring funksionalligi, ko'pincha uning qiymati 4 ga teng bo'ladi. Bo'kish jarayoni muvozanatga etganda $\Delta\mu = 0$ bo'ladi, demak, tenglamaning o'ng tomoni ham nulgga teng bo'lib qoladi. Bundan foydalanib va osmometrik usul bilan χ_1 ni aniqlab $\Delta\chi$ ni hisoblab topish mumkin. Bir qator polimer eritmalarini o'rganish shuni ko'rsatadiki, ΔS_1 va ΔS_2 larning tajriba qiymatlari ideal qiymatdan ancha farq qiladi va yuqori molekulyar birikmalarning fazoviy ko'rinishiga bog'liq bo'ladi.

Polimer erishida erkin energiyaning o'zgarishi

Flori va Xaggins hisoblashlari atermik aralashish uchun ($\Delta H = 0$) amalga oshirilgan. Shunga binoan eritma erkin energiyasining o'zgarishi quyidagi tenglama bilan ifodalanadi:

$$\Delta G = -T\Delta S = RT(n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2) \quad (7.57)$$

Noatermik aralashmalar uchun $\Delta\mu_1$ ni hisoblash quyidagi tenglamalar yordamida amalga oshiriladi:

$$\Delta\mu_1 = RT \ln(1 - \phi_2) + RT(1 - \frac{1}{r})\phi_2 + B\bar{V}_1 \cdot \phi_2^2 \quad (7.58)$$

$$\Delta\mu_2 = RT \ln(1 - \phi_1) - RT(r - 1)\phi_1 + B\bar{V}_2 \phi_1^2 \quad (7.59)$$

Bu yerda, V -komponentlar energetik ta'sirining parametri.

Xaggins komponentlar faolligi uchun quyidagi tenglamalarni keltirib chiqargan:

$$\ln a_2 = \ln \phi_2 + (1 - \frac{\bar{V}_2}{\bar{V}_1})\phi_1 + \chi_2 \phi_1^2 \quad (7.61)$$

$$\ln a_1 = \ln \phi_1 + (1 - \frac{\bar{V}_1}{\bar{V}_2})\phi_2 + \chi_1 \phi_2^2 \quad (7.60)$$

Bu yerda, a_1 va a_2 - erituvchi va polimer faolligi; ϕ_1 va ϕ_2 - erituvchi va polimerning hajmiy ulushi; $\bar{V}_1$ va $\bar{V}_2$ - eritmadagi polimer va erituvchining partsial hajmlari; χ_1 va χ_2 - aralashish issiqligi va to'liq tartibsizlikdan chekinishni hisobga oluvchi empirik konstantalar.

(7.58) va (7.59) tenglamalar (7.60) va (7.61) tenglamalar bilan aynan o'xshash, chunki polimer molekulasida r bo'laklardan iborat bo'lib, nazariy jihatdan har birining hajmi erituvchining bitta

molekulasi hajmiga teng. Shuning uchun 1 mo'l polimerning hajmi 1 mo'l erituvchi hajmidan r marta katta, ya'ni $\bar{V}_2 = \bar{V}_1 r$.

Demak,

$$\frac{1}{r} = \frac{\bar{V}_1}{\bar{V}_2} \quad (7.62)$$

(7.62) tenglamani (7.58) tenglamaga qo'yib va $\Delta\mu_1 / RT = \ln a_1$ deb faraz qilib (7.63) tenglamani olamiz. Bundan mantiqan χ_1 empirik konstanta B kattalik bilan bog'liq degan xulosaga kelish mumkin, ya'ni komponentlarning eruvchanlik parametrlari farqi

$$\chi_1 = \frac{B\bar{V}_1}{RT} = \frac{(\delta_1 - \delta_2)^2 \bar{V}_1}{RT} \quad (7.63)$$

tenglama bilan bog'liq degan xulosa qilish mumkin.

Juda katta molekulyar massali polimerlar uchun $\bar{V}_1 / \bar{V}_2$ kattalik kichik va uni hisobga olmasa ham bo'ladi. Shuning uchun (7.60) tenglama ancha sodda ko'rinishga keladi:

$$\ln a_1 = \frac{\Delta\mu_1}{RT} = \ln(1 - \varphi_2) + \varphi_2 + \chi_1 \varphi_2^2 \quad (7.64)$$

χ_1 parametr polimerlar eritmaları nazariyasida muhim ahamiyatga ega va odatda polimer va erituvchi o'rtasidagi ta'sir parametri sifatida qaraladi (Flori-Xagins parametri). U o'zaro almashish energiyasi bilan quyidagi tenglama orqali bog'langan:

$$\chi_1 = \frac{Z\Delta\omega r}{RT} \quad (7.65)$$

(7.63) va (7.65) tenglamalardan ko'rinib turibdiki, χ_1 - o'lchamsiz parametr bo'lib, erituvchi molekullari bilan polimer ta'sir energiyasining eritma konsentratsiyasiga bog'liq bo'lmagan kinetik energiya kT nisbatiga teng. U empirik parametr hisoblanib, quyida uni aniqlash usullari keltirilgan.

Erituvchi ustidagi nisbiy bug' bosimi orqali χ_1 parametrini aniqlash. (7.64) tenglamani quyidagi ko'rinishda ifodalash mumkin:

$$\ln\left(\frac{p_1}{p_1^0}\right) = \ln(1 - \varphi_2) + \varphi_2 + \chi_1 \varphi_2^2 \quad (7.66)$$

bu yerda, p_1 / p_1^0 - erituvchining nisbiy bug' bosimi. p_1 / p_1^0 kattalikni konsentratsiyaning keng sohalarida va $\frac{2,303 \ln \frac{p_1}{p_1^0 (1 - \varphi_2)}}{\varphi_2} - 1$ kattalikni polimerning hajmiy ulushi φ_2 ga bog'liqligini tuzib to'g'ri chiziqni

hosil qilamiz, uning og'ish burchagi tangensi χ_1 qiymatini beradi.

Eritmaning osmotik bosimi bo'yicha χ_1 ni aniqlash. $\pi = -\frac{RT}{V_1} \ln a_1$ tenglamaga (7.60) tenglamadan $\ln a_1$ ning qiymatini qo'yib, polimerlar eritmaları osmotik bosimi uchun nazariy tenglama chiqarish mumkin:

$$\pi = -\frac{RT}{V_1} \ln a_1 = -\frac{RT}{V_1} \ln \varphi_1 - \frac{RT}{V_1} \left(1 - \frac{\bar{V}_1}{V_2}\right) \varphi_2 - \frac{RT}{V_1} \chi_1 \varphi_2^2 \quad (7.67)$$

Ba'zi o'zgartirishlar va hajmiy ulushni g/ml ($c = \varphi_2 d_2$) da ifodalangan konsentratsiyaga almashtirgandan so'ng quyidagi tenglamaga ega bo'linadi:

$$\frac{\pi}{c} - \frac{RT d_1 c^2}{3 M_1 d_2^3} = \frac{RT}{M_2} + \frac{RT d_1}{M_1 d_2^2} \left(\frac{1}{2} - \chi_1\right) \cdot c \quad (7.68)$$

bu yerda, d_1 va d_2 - erituvchi va polimer zichligi; M_1 va M_2 - ularning molekulyar massasi.

Tenglama chap tomonining ikkinchi hadi katta bo'lmagan konsentratsiyalarda inobatga olmasa ham bo'ladigan kichik qiymat hisoblanadi. U holda (7.68) tenglama grafikda to'g'ri chiziq bilan ifodalanadigan (7.62) tenglamaga aylanadi. Bu to'g'ri chiziqning burchak tangensi $\frac{RT d_1}{M_1 d_2^2} \left(\frac{1}{2} - \chi_1\right)$ ga teng. Bunda χ_1 parametrni ikkinchi

virial koeffitsient bilan bog'lovchi muhim nisbat kelib chiqadi:

$$A_2 = \frac{d_1}{M_1 d_2^2} \left(\frac{1}{2} - \chi_1\right) \quad (7.69)$$

Bu tenglamadan quyidagilar kelib chiqadi:

Ideal erituvchi uchun $A_2 = 0$; $\chi_1 = 0,5$

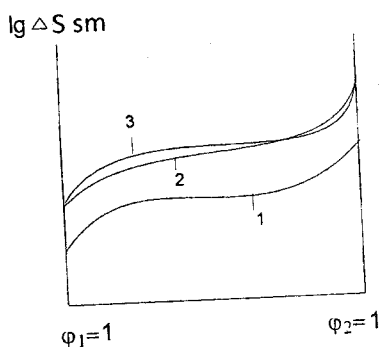
Yaxshi erituvchilar uchun $A_2 > 0$; $\chi_1 < 0,5$

Yomon erituvchilar uchun $A_2 < 0$; $\chi_1 > 0,5$

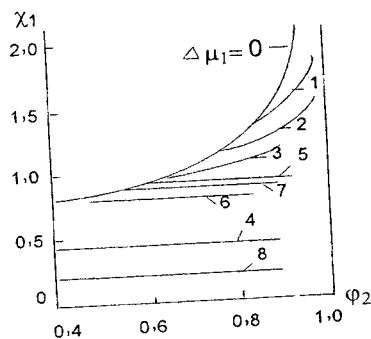
Shunday qilib, χ_1 - ni erituvchining polimerga nisbatan termodinamik moyillik o'lchami yoki erituvchi sifatining o'lchami deyish mumkin. χ_1 qancha kichik bo'lsa, erituvchi termodinamik ma'noda shuncha yaxshi. Juda yomon erituvchilar uchun $\chi_1 > 1$, juda yaxshi erituvchilar uchun esa χ_1 manfiy qiymatga ega bo'lishi mumkin.

Keyinchalik Dji va Trilor tabiiy kauchuk - benzol sistemasini tekshirib Flori va Xaggins nazariyasining nihoyatda to'g'ri ekanligini isbotladilar. 52-rasm ko'rinishida berilgan ularning ma'lumotlari nazariy hisoblangan ma'lumotlarga mos tushushini ko'rsatdi. Bu

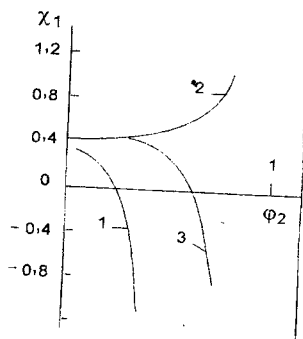
sistema uchun χ_1 parametri, boshqa qutbsiz polimer-qutbsiz erituvchi sistemalar kabi, konsentratsiyaga bog'liq emas (52-rasm), lekin boshqa sistemalar uchun nazariyaning tajriba bilan mos kelishi kuzatilmaydi. 52-rasmdan ko'rinib turibdiki, komponentlar qutblan-ganligidagi farqning ortishi bilan χ_1 ning konsentratsiyaga katta bog'-liqligi kuzatiladi. Ko'p hollarda χ_1 eritma konsentratsiyasining ortuvchi funksiyasi hisoblanadi, lekin qator polimerlar, masalan, sellyuloza nitrati yoki atsetati eritmaları uchun Mur eritma konsentratsiyasi bilan χ_1 ning kamayishini kuzatdi, bunda, egri chiziq manfiy sohaga o'tib ketadi (54-rasmning 1-egrisi). Bu shu polimerlarning g'ovaksimon strukturasi va mikrog'ovaklarda sodir bo'ladigan adsorbtsiya jarayoni bilan bog'liq. Maxsus tajribalar bilan nog'ovak va g'ovak polistirolning χ_1 konsentratsion bog'liqligi ko'r-satilgan (53-rasm, 2 va 3 egrilar). Bunday egrilarni ekstrapolyatsiya qilish, eritma konsentratsiyasidan bog'liq bo'lgan ayni o'sha qiymatini



52-rasm. Tabiiy kauchuk-benzol sistemasi uchun aralashish entropiyasining eritma tarkibi-ga bog'liqligi:
1-ideal aralashish entropiyasi;
2- chin aralashish entropiyasi;
3-nazariy hisoblangan aralashish entropiyasi.



53-rasm. χ_1 parametrining polimerning eritmadagi hajmiy ulushiga bog'liqligi:
1-tabiiy kauchuk – atseton; 2-tabiiy kauchuk – metiletilketon; 3-tabiiy kauchuk – etilatsetat; 4-tabiiy kauchuk – benzol; 5-polistirol – atseton; 6-polistirol – n-propilatsetat; 7- poliizobutilen – benzol; 8-poliizobutilen – xloroform.



54-rasm. χ_1 parametrning polimerning hajmiy ulushiga bog'liqligi: 1-nitrat tsellyulozaning atsetondagi eritmasi; 2-nog'ovak polimer eritmasi; 3-g'ovak polimer eritmasi.

beradi. Bundan tashqari (7.63) va (7.69) tenglamalarni solishtirish χ_1 parametrning ikkiyoqlama xarakterga ega ekanligini ko'rsatadi. Bir tarafdin, χ_1 kogeziya energiyasi zichligidan, ya'ni o'zaro ta'sir ichki energiyadan bog'liq bo'lsa, boshqa tarafdin – termodinamik moyillik o'lchami bo'lgan ikkinchi virial koeffitsient bilan bog'liq, demak, nafaqat ichki energiyadan, balki aralashish entropiyasidan ham bog'liq. Bu ikkiyoqlamalikning sababi shundaki, nazariyada molekullarning o'rnini almashtirish bilan bog'liq bo'lgan aralashish entropiyasigina nazarga olinadi. Shu bilan bir qatorda issiqlik effekti mavjudligida aralashishning

nokombinatorial entropiyasi vujudga keladi. Buni hisobga olish uchun keyinchalik Flori, aralashish entalpiyasi va aralashishning nokombinatorial entropiyani o'z ichiga olgan, qoldiq kimyoviy potensial $\Delta\mu_1^R$ tushunchasini kiritdi:

$$\Delta\mu_1^R = \Delta\bar{H}_1 - T\Delta\bar{S}_{1,nokomb}. \quad (7.71)$$

Bu parametr $\Delta\mu$, dan $T\Delta\bar{S}_{1,komb}$ bilan farqlanadi. Shunday qilib:

$$\Delta\mu_1 = \Delta\mu_1^R - T\Delta\bar{S}_{1,komb}. \quad (7.72)$$

va (7.64) tenglamani quyidagi ko'rinishda yozish mumkin:

$$\frac{\Delta\mu_1^R - T\Delta\bar{S}_{1,komb}}{RT} = -\frac{T\Delta\bar{S}_{1,komb}}{RT} + \chi_1\varphi_2^2 \quad (7.73)$$

Bundan

$$\chi_1 = \frac{\Delta\mu_1^R}{RT\varphi_2^2} = \frac{\Delta\bar{H}_1}{RT\varphi_2^2} - \frac{\Delta\bar{S}_{1,nokomb}}{R\varphi_2^2}. \quad (7.74)$$

(7.74) tenglamaning faqat aralashish entalpiyasiga bog'liq bo'lgan birinchi hadi χ_u bilan, ikkinchi hadi esa, aralashishning nokombinatorial entropiyasi bilan bog'liq - χ_s bilan belgilaymiz:

$$\chi_u = \frac{\Delta\bar{H}_1}{RT\varphi_2^2} \quad \chi_s = -\frac{\Delta\bar{S}_{1,nokomb}}{R\varphi_2^2} \quad (7.75)$$

χ_1 ning umumiy qiymati ularning yig'indisiga teng:

$$\chi_1 = \chi_n + \chi_s \quad (7.76)$$

Masalaga bunda, y qarash, ikkinchi virial koeffitsient yoki bug' bosimi pasayishi ma'lumotlaridan hisoblangan χ_1 kattalik, haqiqatan o'zaro ta'sirning termodinamik parametri, komponentlar eruvchanligi parametrlari farqi asosida (7.63) tenglama yordamida hisoblangan χ_n kattalik, termodinamik moyillikni aks ettirmaydigan qismidagina iborat ekanligini aniq ko'rsatadi. Aynan, shuning uchun ham $\delta_1 - \delta_2$ ning bir xil tafovutida ko'pincha polimer bitta erituvchida erib, boshqasida erimaydi, eruvchanlik parametri δ dan tashqari kombinatorial va nokombinatorial aralashish entropiyalarini ham hisobga olish lozim.

Polimer eritmalarining termodinamikasi

Yuqorida aytib o'tilganidek, eritma ham har qanday sistema kabi termodinamik kattaliklar: V (hajm), U (ichki energiya), S (entropiya), G (izobar-izotermik potensial), H (entalpiya) va hokazolar bilan tavsiflanadi. Odatda mazkur kattaliklarning mutloq qiymatlaridan foydalanilmaydi, chunki sistemaning qandaydir ikki holatidagi termodinamik kattaliklar orasidagi farqni aniqlash etarli bo'ladi:

$$\begin{aligned} \Delta G &= G_2 - G_1 \\ \Delta H &= H_2 - H_1 \quad \text{va h.k.} \end{aligned} \quad (7.77)$$

Eritmalar uchun eritma va komponentlarning eriguncha bo'lgan xuddi shunday funksiyalari orasidagi tafovutni aniqlash qabul qilingan:

$$\begin{aligned} \Delta G &= G_{e-ma} - \sum G_{komp} \\ \Delta H &= H_{e-ma} - \sum H_{komp} \\ \Delta S &= S_{e-ma} - \sum S_{komp} \end{aligned} \quad (7.78)$$

Agar eritmani tavsiflovchi termodinamik kattalik uning komponentlari termodinamik kattaliklari yig'indisiga teng bo'lsa, u holda bu kattalik additiv bo'ladi. Masalan:

$$V_{e-ma} = N_1 V_1^0 + N_2 V_2^0 + N_3 V_3^0 + \dots \quad (7.79)$$

bu yerda, V - komponentlarning molyar hajmi; N - ularning eritmadagi mol ulushi.

Real eritmalarda xossalar additiv bo'lmaydi:

$$V_{e-ma} \neq \sum V_{komp} \\ H_{e-ma} \neq \sum H_{komp.} \text{ va h.k.} \quad (7.80)$$

Bu eritmadagi komponentlarning V, H, S va h.k.lar ayni kattaliklarning eriguncha bo'lgan qiymatlaridan farq qiladi. Shu sababli eritmadagi komponentlarning termodinamik holatlarini tavsiflash uchun *partial mo'l (solishtirma)* kattaliklar tushunchasi kiritilgan.

Ma'lumki, eritmadagi har bir komponentning holatini tavsiflovchi muhim kattaliklardan biri komponentning kimyoviy potentsiali μ_i hisoblanadi.

Gibbs fikricha, μ_i eritmaga i komponentning cheksiz kichik mo'l miqdorda o'zgarmas hajm, entropiya va boshqa har bir komponentning qo'shilgandagi eritma ichki energiyasining ortishiga teng:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{V,S,n} \quad (7.81)$$

Boshqa parametrlarni o'zgartirmay saqlaganda kimyoviy potentsial G, H, F termodinamik potentsiallarning ortishiga teng:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{V,S,n} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p,T,n} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{p,S,n} \text{ va h.k.} \quad (7.82)$$

Lyuiss barcha termodinamik potentsiallar ortishini o'zgarmas bosim va haroratda hisoblash usulini taklif qilgan. O'zgarmas bosim va haroratda i komponentning cheksiz kichik miqdorini eritmaga qo'shganda uning entalpiyasi, entropiyasi va izobar-izotermik potentsialining o'zgarishiga olib keladi. Qo'shilgan 1 mo'l komponent hisobiga to'g'ri keladigan bu cheksiz kichik o'sish partial molyar entalpiya $\bar{H}_i$, entropiya $\bar{S}_i$, izobar-izotermik potentsial $\bar{G}_i$ deb ataladi:

$$\bar{H}_i = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{p,T,n} \quad \bar{S}_i = \left(\frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{p,T,n} \quad \bar{G}_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p,T,n} \quad (7.83)$$

Eritmani tavsiflashda barcha partial molyar kattaliklarning o'zgarishi hisoblanadi:

$$\bar{Z}_i = \bar{H} - T\bar{S}_i \\ \Delta V = \Delta \bar{V}_1 N_1 + \Delta \bar{V}_2 N_2 \\ \Delta H = \Delta \bar{H}_1 N_1 + \Delta \bar{H}_2 N_2 \\ \Delta Z = \Delta \bar{Z}_1 N_1 + \Delta \bar{Z}_2 N_2 \quad (7.84)$$

bu yerda, z - partsial molyar kattalik.

Partsial molyar kattaliklarning o'zgarishi quyidagi tenglama bilan ifodalanadi:

$$N_1 d\bar{Z}_1 + N_2 d\bar{Z}_2 + N_3 d\bar{Z}_3 + \dots = 0 \quad (7.85)$$

Bu tenglama binar sistema uchun quyidagi ko'rinishda yoziladi:

$$N_1 d\bar{Z}_1 + N_2 d\bar{Z}_2 = 0 \quad (7.86)$$

(7.86) tenglamani N_1 bo'yicha differensiallab quyidagi ifodani hosil qilamiz:

$$N_1 \frac{\partial \bar{Z}_1}{\partial N_1} + N_2 \frac{\partial \bar{Z}_2}{\partial N_1} = 0 \quad (7.87)$$

bundan

$$N_1 \frac{\partial \bar{Z}_1}{\partial N_1} = -N_2 \frac{\partial \bar{Z}_2}{\partial N_1} \quad (7.88)$$

Binar eritmada $N_1 + N_2 = 1$ yoki $dN_1 = -dN_2$ bo'lgani uchun (7.88) tenglamani quyidagicha yozish mumkin:

$$N_1 \frac{\partial \bar{Z}_1}{\partial N_1} = N_2 \frac{\partial \bar{Z}_2}{\partial N_2} \quad (7.89)$$

Bu Gibbs-Dyugem tenglamasi deb ataladi. U $\Delta \bar{Z}_1$ kattalik uchun ham to'g'ri keladi:

$$N_1 \frac{\partial (\Delta \bar{Z}_1)}{\partial N_1} = N_2 \frac{\partial (\Delta \bar{Z}_2)}{\partial N_2} \quad (7.90)$$

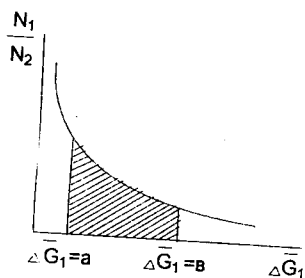
Bir komponentning tarkib bo'yicha partsial molyar kattaligining o'zgarishini bilgan holda (7.88) va (7.90) tenglamalar vositasida boshqa komponentning partsial molyar kattaligining tarkib bo'yicha o'zgarishini hisoblash mumkin. Buning uchun (7.90) tenglamani ma'lum oraliqlarda integrallaymiz:

$$N_2 d(\Delta \bar{Z}_2) = -N_1 d(\Delta \bar{Z}_1) \quad (7.91)$$

yoki

$$\int d(\Delta \bar{Z}_2) = - \int_a^b \frac{N_1}{N_2} d(\Delta \bar{Z}_1) \quad (7.92)$$

$$\Delta \bar{Z}_2 = - \int_a^b \frac{N_1}{N_2} d(\Delta \bar{Z}_1) \quad (7.93)$$

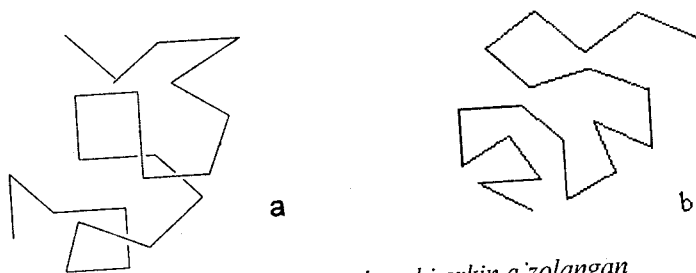


55-rasm. Komponent kimyoviy potentsialining eritma tarkibiga qarab o'zgarishi.

bu yerda, a va b - eritmaning ikki ma'lum konsentratsiyasiga, ya'ni $\frac{N_1}{N_2}$ nisbatning ikki qiymatiga mos keluvchi $\Delta\bar{G}_1$ ning qiymatlari. Integrallash uchun $\Delta\bar{G}_1$ ning $\frac{N_1}{N_2}$ kattaliklar bo'yicha bog'liqlik egrisi chiziladi, masalan, $\Delta\bar{G}_1 - \frac{N_1}{N_2}$ egrisi. 55-rasmdagi shtrixlangan sirt (7.93) tenglamaning o'ng tomonidagi integral qiymatiga teng.

Istisnolangan hajm effekti

Real zanjirlar ideal zanjirlardan zvenolarning o'zaro va erituvchi molekullari bilan ta'sirlashishi orqali farqlanadi. Bu ta'sirlar ham fizikaviy, ham kimyoviy bo'lishi mumkin, bular orasida eng oddiy si zvenolar to'qnashuvi hisoblanadi. Ta'sirning oxirgi turi, oddiy bo'lib ko'rinishiga qaramay, o'ralma holdagi makromolekula xossalari ning ideallikdan jiddiy farqlanishiga olib keladi. Birinchidan, real zanjirlar erkin a'zolangan zanjirdan farqlanib, xususiy hajmga ega. Shuning uchun zanjirlar to'qnashuvi bilan bog'liq bo'lgan ta'sirlar hajmiy ta'sir deb ataladi. Ular istisnolangan hajm effekti kabi aniqlanadi, chunki zvenolar to'qnashganda ulardan birining hajmi boshqasining joylashishi mumkin bo'lgan o'rin sifatida istisnolanadi. Natijada real zanjirlarning konformatsion jamlamasi ideal zanjirlarga nisbatan o'z-o'zi bilan kesishish va zanjir bo'laklari burmalanishi imkoniyati yo'qligidan anchagina torayadi. Bunday konformatsiyalarning mavjud bo'lmashligi o'ralmaning o'rtacha kvadratik o'lchami ortishiga olib keladi. Erkin a'zolangan zanjirning o'ralma konformatsiyasi zarrachaning Broun harakati yo'nalishiga mos keladi. 56-rasmda shu konformatsiya va o'z-o'zicha kesishishi mumkin bo'lmagan konformatsiya keltirilgan.



56-rasm. O'z-o'zicha kesishuvchi erkin a'zolangan zanjir (a)

Ikkinchi holat, o'zaro hajmiy ta'sirlarning o'ralma o'lchamiga bog'liqligini belgilovchi holat bo'lib, zvenolarning to'qnashish xarakteri bilan bog'liq. Bu to'qnashuvlar natijasi zvenolarning issiqlik harakati kinetik energiyasi va kogeziya (tortishuv) energiyasi nisbatiga bog'liq. Yuqori haroratlarda birinchi holat ustun bo'lib, zvenolar to'qnashuvi ularni bir-birlaridan itarilishlariga olib keladi, ya'ni qayishqoq tabiatga ega, natijada o'ralma kengayadi, ideallikka nisbatan bo'kkan holga o'tadi. Past haroratlarda zvenolarning o'zaro tortishish kuchini engish uchun kinetik energiya qiymati etarli bo'lmaydi. Zarrachalar to'qnashuvi natijasi yaqinlashishga, yopishishga olib keladi. O'ralma bu holda idealga nisbatan siqiladi, o'ralmalarning agregatlanish tendensiyasi vujudga keladi va polimer fazaga ajraladi (polimer cho'kmaga tushadi). Bulardan kelib chiqadigan xulosa shuki, o'ralmaning siqilishi bilan bo'kishini muvozanatga keltiradigan harorat mavjud bo'lib, u qo'zg'olmagan (tinch) holatda, ya'ni ideal bo'ladi. Makromolekulalarning bunda, y holati ma'lum haroratda va ma'lum erituvchilarda amalga oshadi. Bu harorat θ -harorat, erituvchi esa θ -erituvchi deb ataladi. Makromolekulyar o'ralmalar o'lchami va boshqa xossalari ideallikka yaqinlashgan θ -sharoitlar birinchi marta Flori tomonidan kiritilib qo'zg'olmagan yoki gaus makromolekulalari deb ataldi.

Erituvchi zanjirni solvatlaydigan sistemalar alohida guruhni tashkil qiladi. Solvat qobiqlar zvenolarning yaqinlashishiga halal beradi va makromolekulaning istisnolangan hajmi va o'rtacha kvadratik o'lchamini oshiradi. Ekzotermik erish jarayonida, ya'ni erituvchi molekulalarining makromolekula zvenolari bilan o'zaro ta'sirlashish energiyasi katta bo'lganda, o'ralmalar har qanday

haroratda ham ideallikka nisbatan bo'kkan holatda bo'ladi; bunda, y sistemalarda θ -sharoit va fazalarga ajralish bo'lmaydi. Miqdoriy jihatdan o'ralmaning bo'kish samarasi bo'kish koeffitsienti bilan tavsiflanadi:

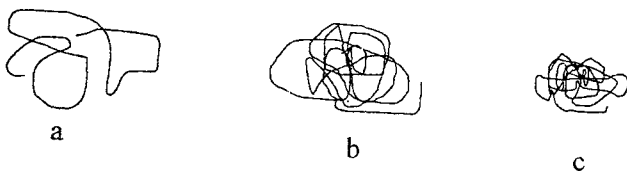
$$\alpha = \frac{(r^2)^{0,5}}{(r_0^2)^{0,5}} \quad (7.94)$$

bunda, $(r_0^2)^{0,5} - \theta$ sharoitda zanjir uchlari orasidagi o'rtacha kvadratik masofa. Zvenolarning o'zaro itarilishi yuqori bo'lsa, $\alpha > 1$; tortishganda esa $\alpha < 1$, ideal erituvchida (θ -sharoit) $\alpha = 1$.

O'ralmaning bo'kish koeffitsientini tajribada aniqlashning eng oddiy usuli viskozimetrik o'lchashlardir.

Yaxshi erituvchilarda bo'kish koeffitsienti makromolekulaning molekulyar massasidan juda past darajada bog'liq bo'ladi; yomon erituvchilarda bu bog'liqlik kuzatilmaydi, chunki $\alpha < 1$ da polimer eritmasi termodinamik beqaror bo'ladi.

Aytilganlardan ko'rinib turibdiki, α ning qiymati erituvchi tabiati va harorat bilan belgilanadi. Demak, makromolekula ayni bir erituvchida haroratga qarab uch turdagi konformatsiyada bo'lishi mumkin (57-rasm).

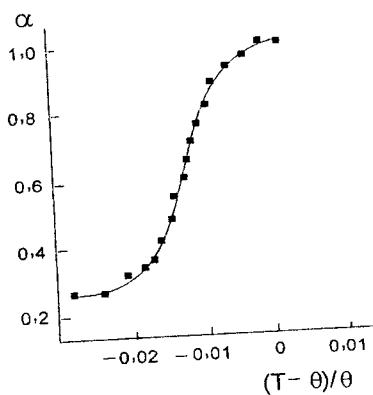


57-rasm. Bo'kkan o'ralma (a), ideal o'ralma (b) va globula (c) shaklidagi shartli ko'rinishlari. Barcha hollarda zanjirning uzunligi bir xil.

Demak, o'ralma konformatsiyasini o'zgartirishga etarli haroratlar oralig'i o'zgarishi o'ralma o'lchamiga kuchli ta'sir qiladi. Alohida makromolekulalar o'lchamining o'zgarishini yorug'lik va neytronlarning qayishqoq va noqayishqoq yoyilish, qutblangan lyuminesentsiyalanish, viskozimetrik, osmometrik va boshqa usullar bilan kuzatish mumkin. Hamma hollarda ham polimerning juda kichik konsentratsiyali eritmalaridan foydalanish lozim, chunki $\tau < \theta$ da polimer eritmasi agregativ beqaror bo'lib, cho'kmaga juda osonlik

bilan tushadi. Bu sharoitlarda o'rganilgan juda kam sistemalardan biri, θ -harorati 35°C ga teng bo'lgan, polistirol – siklogeksan sistemasidir. 58-rasmdan ko'rinib turibdiki, atigi bir necha gradusga teng haroratlar oralig'ida α koeffitsient bir necha marta kamayadi, bu o'ralma hajmining bir tartibga kamayishini ko'rsatadi. O'ralma hajmining keskin o'zgarishi bilan sodir bo'ladigan $T \approx \theta$ haroratdagi konformatsion o'tish o'ralma-globula o'tish deb ataladi. Zanjir qancha qattiq bo'lsa, mazkur o'tish yuqori darajada namoyon bo'ladi.

Konsentratsion effektlar. Yuqorida ko'rilgan barcha holatlar makromolekulyar o'ralmalari to'silmagan polimerlarning suyultirilgan eritmalariga taalluqli. Bunday holat o'ralma zvenolarining o'rta zichligi undagi xususiy zvenolari zichligidan yuqori bo'lguncha saqlanib turadi. Keyingi kattalikdan o'ralmalar to'silishi boshlanadigan qandaydir kritik konsentratsiya φ_{2sp} ni (φ_2 -polimerning eritmadagi hajmiy ulushi) hisoblash mumkin. Hisoblashlarning



58-rasm. Globula-o'ralma o'tishdagi makromolekula o'lchamining haroratga bog'liqligi (nuqtalar-tajriba natijalari, chiziq-nazariy).

ko'rsatishicha, molekulyar massasi $10^5 - 10^6$ bo'lgan polimerlar eritmalarida φ_{2sp} 0,01 (1%) dan oshmaydi. Polimer eritmalarida $\varphi_2 < \varphi_{2sp}$ da suyultirilgan va $\varphi_2 > \varphi_{2sp}$ da yarim suyultirilgan deyiladi.

Eritmaning konsentratsiyasi ortishi bilan o'ralmaga boshqa zanjir zvenolari tobora ko'proq kiraboshlaydi. Shunday qilib, bitta o'ralma zvenolarining bog'lanishi ko'proq darajada turli xil o'ralmalar zvenolarining bog'lanishi bilan almashinadi. Bu hajmiy ta'sirlar samarasi rivojlantirishining, xususan istisnolangan hajmning va α ning kamayishiga

olib kelishi lozim. Suyuqlama da zanjirning har qanday zvenosi «begona» zvenolar bilan o'ralgan bo'ladi. Shuning uchun suyuqlamada hajmiy ta'sirlar roli yo'q deyish mumkin. Bu kabi fikrlarni birinchi marta Flori bildirgan edi; uning fikricha, suyuqlamada θ -sharoit amalga oshadi va o'ralma ideal bo'ladi. Bu

Flori teoremasi deyiladi. Amorf polimerlar sovutilganda shishalanadi, ya'ni «muzlaydi». Shunday qilib, θ -holat, ya'ni ideal o'ralma holati nafaqat suyultirilgan eritmalar va suyuqlamalar uchun, balki polimer shishalari uchun ham xarakterli.

Polimer eritmalarini tayyorlash va ularni tozalash

Polimer eritmalarini tayyorlash masalalari ular erish jarayonlarining o'ziga xosligi bilan bog'liq. Masalan, erituvchining hammasini birdaniga quyish mumkin emas, chunki polimer bo'laklari atrofida bo'kkan qobiq hosil bo'ladi va u erituvchining polimer ichiga kirib borishiga halal beradi. Makromolekulalarning bo'kkan bu qobiqdan erituvchiga o'tishi sekin sodir bo'ladi va umuman gomogen eritmaning hosil bo'lish jarayoni juda sekinlashadi. Shuning uchun erituvchining dastlabki ulushini polimer sirtini yupqa qavat bilan qoplaydigan darajada quyish tavsiya qilinadi. Bunda erish jarayoniga qaraganda bo'kish tez bo'lishi natijasida butunlay tiniq qavat hosil qiladi. Shundan so'ng aralashtirib turgan holda erituvchining qolgan qismi ham qo'shib, eritma berilgan konsentratsiyagacha etkaziladi; bu vaqtda bo'kish o'z-o'zicha eritmaga o'tadi.

Ba'zan polimer to'liq erimaganligi uchun erituvchi sifatida ishlatilayotgan suyuqlikda bo'kkan to'rsimon polimerning uncha katta bo'lmagan bo'lakchalari – «gelchalar» bo'lishi mumkin. Ko'pincha ular erituvchining sindirish ko'rsatkichiga yaqin bo'ladi va shuning uchun ularni vizual ko'rish qiyin. Shuni hisobga olib erishning to'liq amalga oshganini tekshirish uchun eritma yorug'likka tutiladi. Aniqlangan «gelchalarni» zich shisha filtrlar orqali filtrlab yoki sentrifugalab ajratiladi.

Erimagan zarrachalarning mavjudligi qator hollarda namunaning ma'lum qismi erimay qolganligidan dalolat bermaydi. Bu erish jarayonining sekinligi oqibati bo'lishi mumkin. Agar polimerning eruvchanligi harorat ko'tarilishi bilan yaxshilansa, eritmani kuchsiz isitish ham bu zarrachalarning yo'qolishini tezlashtiradi, lekin eritmani isitishda ehtiyotkorlik lozim, chunki bu qator polimerlarda qo'shimcha strukturalanishga sabab bo'ladi, ya'ni fazoviy to'r hosil bo'lishiga olib keladi. Bundan tashqari erigan polimerlar oksidlanishga va destruksiyaga moyil ekanligini nazardan gochirmaslik kerak. Bu eritma xossalarini butunlay o'zgartirib

yuborishi mumkin. Shuning uchun polimer eritmasini ishlatishdan avval uzoq saqlash mumkin emas: ba'zan ularni erkin radikallar reaksiyasini ingibirlovchi maxsus moddalar bilan stabillash lozim bo'ladi.

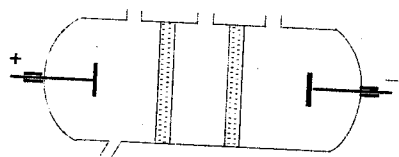
Bo'kish makromolekula zanjirlarining surilishi yoki ancha murakkab ustmolekulyar strukturalar bilan bog'liq bo'lganligi uchun molekulalararo aloqalar buziladi va polimer zanjirida kimyoviy bog'larning uzilishi sodir bo'lmaydi, ammo ba'zan bo'kkan polimerda polimer destruksiyasini vujudga keltiruvchi, ya'ni kimyoviy bog'larning uzilishiga sabab bo'luvchi juda katta kuchlar rivojlanadi.

Polimer eritmalarida muvozanat holatga etish vaqtiga elektrolit aralashmalar, masalan, ko'pincha polimerlar tarkibida bo'ladigan mineral tuzlar katta ta'sir o'tkazadi. Suvli eritmalarda tuzlar dissotsilanadi va hosil bo'lgan ionlar polimer zanjiri qutbli guruhlarini zanjirlar o'rtasida ko'ndalang molekulalararo bog'lar hosil qilib tortadi. Bunday bog'lar relaksatsiya vaqtining ortishiga olib kelib, zanjirlar harakatchanligini qiyinlashtiradi va muvozanat qaror topishini sekinlashtiradi. Agar bu bog'lar juda ham mustahkam bo'lmasa, polimer eriydi; ba'zan ular juda mustahkam bo'lib, polimerning cheksiz erishiga halal beradi. Shuning uchun mineral aralashmalar tutgan polimerlarni sinchiklab tozalash kerak. Buning uchun dializ va elektrodializ ishlatiladi.

Dializ - bu yarimo'tkazgich pardadan kichik molekullarning o'tib, katta zarrachalar yoki katta molekulalar o'ta olmaydigan jarayon. Agar polimer suvda erimasa, uni ko'p marta bidistillangan suv bilan yuvib begona ionlarni chiqarib tashlash mumkin. Suvda yaxshi eriydigan polimerlar uchun ionlarni o'tkazuvchi va polimer molekulalarini ushlab qoluvchi yarimo'tkazgich to'siqlar ishlatiladi, ya'ni dializdan foydalaniladi. Eng oddiy dializator yarimo'tkazgich material (masalan, sellofan)dan yasalgan halta bo'lib, unga polimer eritmasi yoki uning suspenziyasi solinadi. Eritmali haltani bidistillangan suvli idishga solinadi. Yarimo'tkazgich to'siqning ikki tomonidagi ionlar konsentratsiyasi har xil bo'lgani uchun ionlar yarimo'tkazgich to'siq orqali ularning konsentratsiyasi tenglashguncha diffuzlanadi. Bidistillat suvni ko'p marta almashtirib polimerdan ionlarni to'liq chiqarib tashlash mumkin.

Dializ jarayoni juda sekin boradi, shuning uchun ko'proq *elektrodializ* ishlatiladi. Elektrodializatorning (59-rasm) o'rta qismiga

polimer eritmasi yoki suspenziyasi, elektrodlar joylashtirilgan chekka qismlariga esa suv quyiladi. Ionlar yarimo'tkazgich membranalar orqali o'rta qismdan qarama-qarshi zaryadli elektrodarga diffuzlanadi. Elektrodializda 300 dan 10000 V gacha kuchlanishli elektr toki ishlatiladi. Yuqori kuchlanishlarda suv juda isib ketadi, shuning uchun chekka qismlar sovutish moslamalari bilan ta'minlanadi.



59-rasm. Elektrodializator.

Dializ jarayonida dializatorning chekka qismlarida ionlar konsentratsiyasi asta-sekin ortib borib muvozanat holatiga etadi, shu tufayli suv vaqti-vaqti bilan almashtirib turiladi.

Polimerlarni fraksiyalash

Yuqorida aytib o'tilganidek, polimerlarning ko'pchiligi polimolekulyar, ya'ni ular polimergomologlar aralashmasidan iborat. Bunday aralashmalarni molekulyar massa bo'yicha bir jinsli bo'laklarga – fraksiyalarga ajratish lozim bo'ladi. Polimerlarni fraksiyalarga ajratish *fraksiyalash* yoki preparativ fraksiyalash deyiladi. Bundan tashqari, polimerni fraksiyalarga ajratmay turib uning fraksion tarkibi haqida tasavvur beruvchi analitik fraksiyalash deb ataluvchi usul ham bor.

Preparativ fraksiyalashning ko'plab usullari ma'lum bo'lib, ulardan turlicha molekulyar massali polimerlarning har xil eruvchanligiga asoslangan usullar keng tarqalgan. Polimer eruvchanligining o'zgarishiga erituvchining eritish qobiliyatini o'zgartirish orqali erishish mumkin. Bunga yaxshi erituvchiga yomon erituvchini qo'shish yoki haroratni o'zgartirib erishiladi. Bu usulning uch turi mavjud: bo'laklab cho'ktirish orqali fraksiyalash, eritib fraksiyalash va haroratni o'zgartirib fraksiyalash. Bundan tashqari, polimerlarni fraksiyalashda xromatografik usul ham keng ishlatiladi. Fraksiyalashning asosiy shartlari quyidagilardan iborat:

- 1) fraksiyalash jarayonida eng kam polimer yo'qotish;
- 2) fraksiya ichida eng tor taqsimlangan fraksiyalar olish. 13-jadvalda polimerlarni fraksiyalash usullarining umumiy tavsifi keltirilgan.

Polimerlarni fraksiyalashning asosiy usullari

<i>Fraksiyalash usullari</i>	<i>Fraksiyaga ajralish sababi</i>
Bo'laklab cho'ktirish a) cho'ktiruvchi qo'shish b) erituvchini bug'latish c) haroratni pasaytirish	Molekulyar massa ortishi bilan eruvchanlik pasayadi.
Fraksiyali eritish (ekstraksiya) a) haroratning o'zgarishi b) diffuziya tezligi bo'yicha	Molekulyar massa ortishi bilan eruvchanlik va diffuziya tezligi kamayadi.
Aralashmaydigan ikki suyuqlik orasida taqsimlanish	Taqsimlanish koeffitsienti molekulyar massaga bog'liq.
Xromatografik adsorbsiya	Katta molekularlar yaxshi adsorbsiyalanadi.
Ultrafiltratsiya	Elaklash effekti
Termodiffuziya	Diffuziya va termodiffuziya koeffitsientlari nisbati molekulyar massaga bog'liq.
Ultratsentrifugada sedimentatsiya	Molekulyar massa ortishi bilan sedimentatsiya tezligi ortadi.
Turbidimetrik titrlash	Cho'kish ostonasi molekulyar massa va konsentratsiyaga bog'liq.
Singuvchi gel xromatografiyasi.	Minoradan yuvilish hajmi molekulyar massa kamayishi bilan ortadi.

Bo'laklab yoki ketma-ket cho'ktirish. Polimer namunasi unga mos erituvchida tiniq eritma hosil bo'lguncha eritiladi. Nazariy jihatdan mushohada qilinsa, fraksiyalash samaradorligi cho'ktirish uchun olingan eritma konsentratsiyasining kamayishi bilan ortadi. Shuning uchun odatda 1% li yoki undan past konsentratsiyali eritma

ishlatiladi. Eritmaga o'zgarmas haroratda aralashtirgan holda asta-sekin cho'ktiruvchi qo'shiladi. Cho'ktiruvchining ma'lum miqdori qo'shilgach, uning keyingi bir tomchisi ham aralashtirganda yo'qolib ketadigan loyqa hosil qiladi. Bu eng yuqorimolekulyar, ya'ni eng kam eriydigan fraksiyaning eritmadan cho'kmaga tushishining boshlanishiga to'g'ri keladi. Barqaror loyqa hosil bo'lgach aralashtirish to'xtatilib eritmani o'zgarmas haroratda ushlab turiladi, so'ngra cho'kkan polimer ajratib olinadi.

Boshqa fraksiyalarni o'zida tutgan qolgan eritma xuddi shu usul bilan unga navbatdagi fraksiya cho'kmaga tushguncha cho'ktiruvchi qo'shib ishlanadi. Shunday qilib, so'nggisi eng quyimolekulyar bo'lgan polimerning ko'p fraksiyasini olish mumkin. Turli xil fraksiyalardan iborat cho'kkan fazani uncha ko'p bo'lmagan erituvchida eritiladi va aralashtirib turgan holda katta miqdordagi cho'ktiruvchiga quyiladi. Bunda qattiq holdagi fraksiyalangan polimer namunasi hosil bo'ladi, uni filtrlab mos haroratda vakuumda massasi o'zgarmay qolguncha quritiladi.

Bu usulda fraksiyalashda erituvchi – cho'ktiruvchi sistemasini tanlab olish muhim ahamiyatga ega bo'lib, quyidagi talablarni hisobga olish lozim:

- a) foydalanayotgan haroratning barcha oraliqlarda erituvchi va cho'ktiruvchi to'liq aralashishi kerak;
- b) cho'ktiruvchining polimerni cho'ktirish qobiliyati yuqori bo'lishi, ya'ni polimerning to'liq cho'kishi cho'ktiruvchi va erituvchi miqdorlari nisbatining juda kata bo'lmagan qiymatlarida amalga oshishi lozim. Aks holda sistemaning hajmi juda ortib ketib ishlashda noqulayliklar tug'diradi.

Usulning mohiyati shundaki, polimer eritmasiga oz miqdorda cho'ktiruvchi qo'shilganda birinchi bo'lib yuqorimolekulyar fraksiyalar cho'kadi. Eritma va cho'ktiruvchi orasida muvozanat vujudga kelgach cho'kkan fraksiya ajratib olinadi va qolgan eritmaga yana cho'ktiruvchi qo'shiladi va bu ish bir necha marta qaytariladi. Cho'ktirib fraksiyalash usuli yaxshi qaytariluvchi natija beradi. Fraksiyalash uchun odatda 1 – 2,5% li polimer eritmasidan foydalaniladi. Har bir fraksiyaning cho'kishini eritma loyqlanishigacha davom ettiriladi. Cho'kkan fraksiyaning eritmadan cho'kma holida ajralishi 18-20 soat davom etadi.

Bo'laklab eritishni turli usullarda amalga oshirish mumkin. Bular – polimerni eritish qobiliyati oshib boruvchi suyuqliklarda ekstraksiyalash, aralashmada erituvchi miqdorining asta-sekin ortib boradigan erituvchi – cho'ktiruvchi aralashmasi bilan ekstraksiyalash, erituvchi-cho'ktiruvchi aralashmasida turli xil haroratlarda ekstraksiyalash. Birinchi usul katta texnikaviy qiyinchiliklar bilan bog'liq bo'lgani uchun juda kam qo'llaniladi. Bu bo'kkan polimer ivig'idan eriydigan fraksiyaning sekin yuvilishi bilan bog'liq, shuning uchun to'liq ajralganlikni aniqlash qiyin. Odatda polimerni dastlabki bir nechta fraksiyaga ajratib olib, so'ng har bir fraksiya yana fraksiyalanadi. Eritish bilan fraksiyalashda polimer eritmasidan olinadigan va metall folgadagi parda ko'rinishidagi polimerdan foydalanish ancha qulay. Bu holda polimerning bo'laklanib erishi uning kukun holdidagi namunasiga qaraganda ancha tez kechadi.

Bo'laklab eritish va cho'ktirish usullari bilan polidispers polimerni 15-20 ta fraksiyaga ajratish mumkin.

Har bir usul o'zining afzallik va kamchiliklariga ega. Cho'ktirish usuli bilan fraksiyalashning kamchiligi shundaki, cho'kayotgan polimer makromolekulalari boshqa molekulyar massali molekula zanjirini mexanik tarzda ilashtirib cho'kishi mumkin. Eritib fraksiyalash usuli bu kamchilikdan holi, ammo bunda, jarayon juda uzoq davom etadi, chunki polimerning asosiy qismi eritmada bo'lmaydi va makromolekulalar diffuziyasi juda sekin sodir bo'ladi. Cho'ktirib fraksiyalashda esa polimer eritmada bo'ladi.

Polimer eritmaları chin eritmalar bo'lgani va barcha jarayonlar qaytar bo'lgani uchun ikkala usul ham bir xil natijalar beradi. Haqiqatdan ham polimer va ikkala suyuqlik nisbatlarining bitta qiymatida fazalar qoidasiga ko'ra qavatlanishda, fazalar qanday hosil bo'lishidan qat'iy nazar, ular tarkibi bir xil bo'lishi kerak.

Ultratsentrifugada markazdan qochma kuch ta'sirida katta-kichikligi bilan farqlanadigan makromolekulalar tutgan eritmaning alohida fraksiyalarga ajralishi sodir bo'ladi. Sedimentatsiya tezligi zarrachalar o'lchamiga mutanosib bo'lgani uchun eritma qavatlarida polimer konsentratsiyasi turlicha bo'ladi. Optik tekshirishlar natijalarini ma'lum konsentratsiyali ayni polimer eritmasining shu xildagi tekshirishlar natijalari bilan solishtirib eritmaning har bir qavatidagi polimer konsentratsiyasini aniqlash va ayni polimerning polidisperslik darajasi haqida tasavvur hosil qilish mumkin.

Polidisperslik darajasi har bir fraksiyaning og'irligi va molekulyar massasini tavsiflaydi.

Polimerning fraksion tarkibini o'rganish uning mexanik xossalari haqida fikr yuritish imkonini beradi. Katta miqdorda quyimolekulyar fraksiyalar tutgan polimerlar ancha past shishalanish haroratiga, yumshaygan holatda yuqori oquvchanlikka, qattiq holatda sudralma xususiyatga, yuqori qayishqoqlik va sovuqqa chidamlilikka ega bo'ladi, ya'ni o'zini plastifikatsiyalangan polimer moddalar kabi tutadi. Yuqorimolekulyar massali fraksiyalari ko'p bo'lgan polimerlar shishasimon holatda juda yuqori pishiqlikka va qattiqlikka, ancha yuqori shishalanish haroratiga ega bo'ladi, birmuncha yuqori haroratda qovushqoq oquvchan holatga o'tadi va quyimolekulyar fraksiyalar tutgan polimerlar kabi plastik bo'lmaydi.

Ketma-ket eritib fraksiyalash. Polidispers polimer namunasi birin-ketin cho'ktiruvchi miqdori kamayib boradigan suyuqliklar binar aralashmasi bilan ishlanadi, ya'ni navbatdagi har bir ishlovda muhitning eritish qobiliyati ortib boradi. Shu sababli eng birinchi eriyotgan fraksiya kichik molekulyar massaga ega bo'lib, so'nggisi – eng yuqori molekulyar massali bo'ladi. Yuqoridagi usuldagidek, polimerning turli fraksiyalaridan iborat eritma katta miqdordagi cho'ktiruvchiga quyiladi, hosil bo'lgan cho'kmani ajratib olib quritiladi. Ba'zan bevosita ekstraksiyalash usuli qo'llaniladi, ya'ni maydalangan polimer kolbada yoki Sokslet apparatida mos haroratda ekstraksiya qilinadi, bunda, n tashqari polimerni qaynab turgan erituvchi bilan ham ishlanadi.

Haroratni pasaytirib fraksiyalash. Bu usul polimer eruvchanligi harorat pasayganda yomonlashgan hollarda ishlatilishi mumkin. Buning afzalligi shundaki, jarayon faqat bitta erituvchi muhitida borib, sistemaning hajmi amalda o'zgarmaydi, ammo harorat pasayganda fraksiyalarga ajralish sodir bo'ladigan erituvchi yoki hatto erituvchi-cho'ktiruvchi aralashmasini tanlash ancha qiyin bo'ladi.

Minoral xromatografiya usuli bilan fraksiyalash. Minora fraksiyalanuvchi polimer qavat bilan qoplangan inert material (nasadka) bilan to'ldirilgan bo'lib, undan erituvchi-noerituvchi binar aralashma o'tkaziladi (elyuirlovchi aralashma).

Inert material etarli katta yuzaga ega bo'lishi lozim. Buning uchun, odatda o'lchami 40 dan 70 *mm* gacha bo'lgan shisha sharchalar ishlatiladi. Bu sharchalar turli balandlikda minoralarga

joylashtiriladi, bu balandliklarda elyuirlovchi aralashma konsentrat-siyasi gradienti va harorat gradienti hosil qilinadi. Natijada polimer fraksiyalarga ajraladi, bunda, avvalo, birinchi bo'lib molekulyar massasi eng kichik fraksiya elyuiralanadi. Eritmadan hammasi bo'lib turli usullarda ajratib olinadigan 10 tadan 25 tagacha fraksiya olish mumkin.

Gel-xromatografiya. Bu minorada fraksiyalash usullaridan biri bo'lib, unda ma'lum o'lchamdagi adsorbent g'ovaklariga molekulyalarning kirish qobiliyatiga asoslangan molekulyar g'alvir usuli bo'yicha fraksiyalarga ajratiladi. Adsorbent sifatida zaryadsiz va ionogen guruhsiz aniq o'lchamdagi g'ovaklarga ega materiallar ishlatiladi. Bu talablarga maxsus tayyorlangan, bo'kkanda iviq (gel) hosil qiluvchi stirol bilan divinilbenzol sopolimeri to'liq javob beradi. Usulning nomi ham shundan kelib chiqqan. Bundan tashqari dekstran gellari (sefadeks), turli xil silikagellar (sferosil) va boshqalar ishlatiladi.

Minora o'lchami uncha katta bo'lmagan gelsimon zarrachalar bilan to'ldiriladi. Odatda iloji boricha har xil polimerlarni erita oladigan, masalan, tetragidrofuran, bitta erituvchi ishlatiladi. Polimerning tetragidrofurandagi eritmasi gel bilan to'ldirilgan minoradan o'tkaziladi. Yuqorimolekulyar fraksiyalar donador iviq g'ovaklaridan o'tolmay, faqat zarrachalar orasidan o'tadi. Kichikroq makromolekulalar iviqning o'z o'lchamlariga mos g'ovaklaridan o'tadi. Shu tariqa polimerning fraksiyalarga ajralishi sodir bo'ladi.

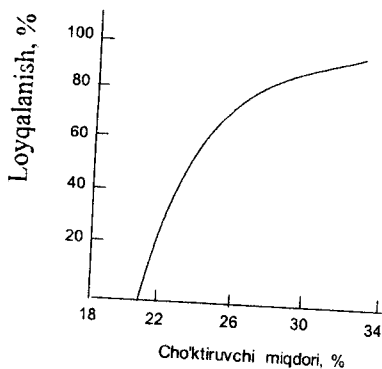
Iviq g'ovaklaridan o'tolmagan yuqori molekulyar fraksiyalar zarrachalar orasida qoladi, shuning uchun yirik molekulalar minora bo'ylab katta tezlikda harakatlanadi va birinchi bo'lib polimerning yuqorimolekulyar fraksiyasi elyuiralanib, so'ngra molekulyar massaning kamayishi tartibida fraksiyalanadi.

Har bir iviq g'ovakligiga qarab fraksiyalarga ajrata oladigan molekulyar massa bo'yicha o'z sohasiga ega bo'ladi. Shuning uchun har xil o'lchamli g'ovaklarga ega iviqlar bilan to'ldirilgan bir nechta minora o'rnatiladi.

Gel-xromatografiya fraksiyalashning boshqa usullariga qaraganda afzalliklarga ega, chunki bunda, faqat molekulyar massalar bo'yicha bo'linish sodir bo'ladi; polimer eruvchanligiga asoslangan boshqa usullarda esa bo'linish bir yo'la kimyoviy tarkib bo'yicha ham (agar polimer kimyoviy tarkibi bo'yicha birjinsli bo'lmasa) amalga oshadi.

Bu usul oligomerlarni fraksiyalashda yuqori samaraga ega. Uning yordamida dimer, trimer, tetramer va h.k.larni bir-biridan ajratish mumkin.

Analiitik usullarga ultratsentrifugalash va turbidimetrik titrlash mansub. Turbidimetrik usul turbidimetr deb ataluvchi maxsus asborda polimolekulyar polimer eritmasini cho'ktiruvchi bilan titrlab sistemaning loyqaligini o'lchashga asoslangan. Eritma va cho'ktiruvchi bir xil haroratda bo'lishi lozim. Cho'ktiruvchini qo'shib borgan sari loyqaning quyuglashib borishi turbidimetrik egrisi bilan ifodalanadi (60-rasm). Bunday egrilar molekulyar-massaviy taqsimot kengligini, ya'ni polidisperslikni baholashda juda qulay. Egri chiziqning keskin ko'tarilishi tor molekulyar-massaviy taqsimotli polimerlar uchun xarakterli. Qiya egrilar juda katta polimolekulyar



60-rasm. Turbidimetrik titrlashning tipik egrisi

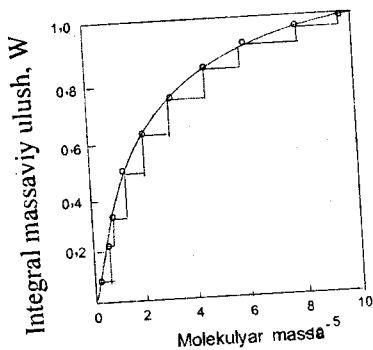
namunalarga xos. Olingan natijalar asosida cho'ktirilgan polimer massasi va molekulyar massasini hisoblab molekulyar massaviy taqsimot egrisini chizish mumkin.

Shunday qilib, olingan natijalar asosida molekulyar massa bo'yicha taqsimotning integral egrisi chiziladi. Buning uchun abssissa o'qiga fraksiyalarning molekulyar massalari qiymatlari, ordinata o'qiga esa, fraksiyalarning integral massaviy ulushi, ya'ni berilgan har qanday qiymat-

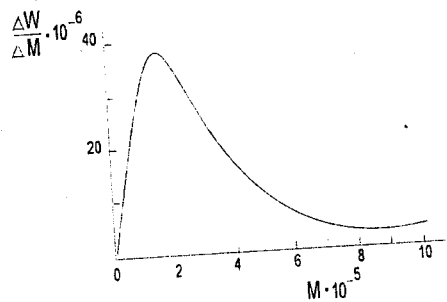
gacha molekulyar massaga ega barcha fraksiyalar ulushi qo'yiladi (61-rasm).

Integral egri chiziqni differensiallab taqsimlanish *differensial egrisini* olish mumkin. Buning uchun integral egri chiziqqa M ning ma'lum qiymatlari oralig'ida nuqtalar qo'yib chiqiladi va ikki yonmayon nuqtalar orasida ordinata farqini o'lchanadi. Har bir farqning qiymatini ΔM oraliq qiymatiga bo'lib, hosil bo'lgan $\Delta W / \Delta M$ qiymati har bir oraliqdagi M ning o'rtacha qiymatiga bog'liq holda qo'yiladi (62-rasm). Differensial egri chiziqning asosiy xarakteristikasi bo'lib egri chiziqdagi cho'qqi va kengligi hisoblanadi. Egri qancha keng bo'lsa, molekulyar-massaviy taqsimot shuncha keng bo'ladi. Polimerning molekulyar-massaviy taqsimot egrisini ultratsentrifugada

sedimentatsiyalanish ma'lumotlaridan bevosita olish mumkin. Agar polimer polidispers bo'lsa, har bir fraksiya o'zining xususiy tezligi bilan cho'kadi va bo'linish chegarasi juda yoyilgan bo'ladi. Sedimentatsion egri monomolekulyar polimer egrisiga nisbatan ancha keng bo'ladi va qator tenglamalar yordamida taqsimlanish egrilarini hisoblash mumkin.

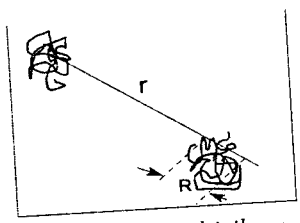


61-rasm. Molekulyar massa bo'yicha polimerning taqsimlanish integral egrisi.



62-rasm. Polimerlarning molekulyar massa bo'yicha taqsimlanish differensial egrisi.

Shunday qilib, polimerning qanday eritmasini suyultirilgan eritma deb atash ancha murakkab masala, chunki suyultirilgan eritma mezoni makromolekulalar o'lchamiga bog'liq bo'lishi kerak, demak, o'z navbatida polimerlanish darajasiga, makromolekulalar konsentratsiyasiga va erituvchining termodinamik sifatiga bog'liq. Odatda, yuqorida aytib o'tilganidek, suyultirilgan eritma deganda, undagi makromolekulalar bir-biridan o'z geometrik o'lchamlari (R) dan ancha katta bo'lgan masofada (r) turgan eritma tushuniladi, ya'ni $r > R$ (63-rasm). Bunday eritmada turli xil konsentratsiyali segmentlarni yaxshi ifodalovchi ikki soha bor: 1) segmentlarning o'rtacha konsentratsiyasi 2-5% bo'lgan makromolekula band qilgan soha;



63-rasm. Suyultirilgan eritmada makromolekulalar holati.

2) segmentlarning o'rtacha konsentrat-

siyasi nulga teng bo'lgan makromolekula band qilmagan soha. Bunday eritmalarning konsentratsiyasi, odatda 1% dan oshmasligi kerak.

Nazorat savollari va mashqlar

1. Polimer zanjirining bukiluvchanligi nima va u qanday omillarga bog'liq?
2. Polimer zanjirining konformatsiyasi nimalarga bog'liq?
3. Polimer chin eritmaları belgilarini sanang.
4. Polimerlar erish termodinamikasining o'ziga xos qanday tomonlari bor?
5. Cheksiz va chekli bo'kish nima?
6. Polimer eritmalarining qanday amaliy ahamiyati bor, polimerlar sintezi va ularni qayta ishlash texnologik jarayonlarida eritmalar qanday ahamiyat kasb etadi?
7. Polimerlarning molekulyar massasi quyi molekulyar birikmalarining molekulyar massasidan qanday farqlanadi?
8. Polimerlarning o'rtacha vazniy molekulyar massasi qanday hisoblanadi?
9. Polimerlarning o'rtacha arifmetik molekulyar massasi qanday hisoblanadi?
10. Polimerlarning polidispersligi nima va u sifat hamda miqdoriy jihatdan qanday tavsiflanadi?
11. «Yaxshi», «yomon» va «teta» erituvchilar haqida tushuncha bering.
12. « θ »-harorat va uning fizik ma'nosi.
13. Nima uchun bukiluvchan polimerlar qattiq zanjirli polimerlarga qaraganda nisbatan yaxshi eriydi?
14. Flori-Xaggins nazariyasi va « χ » parametri tushunchasi haqida nima bilasiz?
15. Ikkinchi virial koeffitsient va « χ » parametri orasida qanday bog'lanish bor?
16. Ustmolekulyar struktura polimerlar eruvchanligiga qanday ta'sir qiladi?
17. Makromolekula uchlari orasidagi o'rtacha kvadratik masofaga erituvchining tabiati qanday ta'sir qiladi?

18. Polimer molekulyar massasi uning bo'kishi va erishiga qanday ta'sir qiladi?
19. Eritmada makromolekula qanday konformatsion holatlarda bo'ladi?
20. Kun segmenti va makromolekula bukiluvchanligi orasida qanday bog'lanish mavjud?

VIII BOB. POLIMERLARNING SUYULTIRILGAN ERITMALARI

Yuqorimolekulyar birikmalarning suyuqlashtirilgan eritmalariga qizish, avvalo, polimerning katta miqdordagi erituvchida erishi ularning molekulyar darajagacha dispersiyalashning yagona usuli ekanligi bilan bog'liq. Faqat suyuqlashtirilgan eritmalarida, makromolekulalar orasidagi masofa nisbatan katta bo'lgan hollarda, polimerning makromolekulyar xarakteristikalar (makromolekulalarning o'lchami va shakli, ularning o'z shaklini o'zgartirish qobiliyati va h.k.)ni aniqlash imkoniyati tug'iladi.

Suyuqlashtirilgan eritmalar (umuman eritmalar)ni tadqiq qilishda polimerga nisbatan erituvchining termodinamik moyilligini baholashda erituvchining «sifati» katta ahamiyatga ega, erituvchilarni $\Delta\mu_1$ ning katta mutloq qiymati, eritma ustidagi bug' bosimining kuchli pasayishi, osmotik bosim va ikkinchi virial koeffitsientning katta qiymatlari bilan tavsiflanuvchi «yaxshi» va aksincha, $\Delta\mu_1$ qiymati, bug' bosimi pasayishi hamda osmotik bosim qiymati kichik, ikkinchi virial koeffitsient nuldan kichik bo'lgan «yomon» guruhlariga bo'linadi. Erituvchining «sifati» ichki aylanish to'sig'ining balandligiga katta ta'sir qiluvchi va, demak, makromolekulaning g'ujanaklanish darajasiga mos ravishda namoyon bo'ladi. Agar potensial to'siq katta bo'lmasa, zanjir uzun va bukiluvchan bo'lsa, u eritmada turli xil konformatsiyalarni namoyon qilishi mumkin; ammo to'siq baland, zanjir qisqa va qattiq bo'lsa, uning konformatsiyalari soni chegaralangan va zanjir ma'lum darajada cho'zilgan shaklda (konformatsiyalar soni haqida polimerning erish entropiyasi qiymati bo'yicha fikr yuritish mumkin) bo'ladi.

Erituvchi bilan ta'sirlashuvchi ($I_{\Delta F I}$ mutloq katta qiymatlari) o'ta bukiluvchan zanjirlar, mumkin bo'lgan barcha konformatsiyalarga ega bo'lib, erituvchida birtekisda tartibsiz taqsimlanadi; $I_{\Delta F I}$ ning kichik qiymatlarida (erituvchi bilan sust ta'sirlashuv) asosan, bitta zanjir zvenolarining o'zaro ta'sirlashuvi kuzatiladi va bu zanjir o'r Alma ko'rinishini oladi.

Agar konsentrlangan eritmalar da u yoki bu makromolekulalarning bo'limlari o'zaro chigallashib ketib eritmaning barcha hajmida makromolekulalar va ularning zvenolari konsentratsiyasi birdek deb hisoblansa, suyultirilgan eritmalar ga o'tilganda manzara o'zgaradi. Suyultirilgan eritmalar da makromolekulalar bir-biriga tegib turmaydi (suyulganlik sharti) va ular orasidagi masofa o'zlarining xususiy o'lchamlaridan katta bo'lgan holda faqat erituvchidan iborat (polimer segmentlari konsentratsiyasi nulga teng) va kam yoki ko'p bo'kkan makromolekulalar o'ralmasi bo'lgan sohalarni ko'rish mumkin. Bundan tashqari o'ralma ichida segmentlar konsentratsiyasi eritmada gi polimer konsentratsiyasiga mutlaqo bog'liq bo'lmaydi va ayni sharoitda harorat va erituvchi «sifati» ga bog'liq o'zgar mas kattalik bo'ladi. O'ralmalar tasodifan to'qnashib ketganda bitta makromolekula segmentlari o'zi band qilgan sohaga ikkinchi makromolekula segmentlarining kirib kelishiga to'sqinlik qiladi. Ularning ikkalasi ham avvalo, boshqa zarrachalar joylashgan sohani emas, balki bo'sh joylarga joylashishga harakat qiladi. Mazkur effekt ni hisobga olish uchun yuqorida istisnolangan hajm tushunchasi kiritilgan edi. Unga ko'ra makromolekula bu hajmdan barcha makromolekulalarni siqib chiqaradi.

Suyultirilgan eritmalar muhokama qilinganda makromolekulalar zvenolari band qilgan u yoki bu shakl va o'lchamdagi sohadan iborat konformatsion sfera tushunchasidan foydalaniladi. Suyultirilgan eritmalar da koordinatsion sferalar bir-biriga tegmaydi. Bu shakllar orasida ko'proq ko'plab polimerlarda ichkimolekulyar harakat natijasida eng ehtimoliy shakl sifatida yuzaga keluvchi statistik o'ralma uchraydi. θ - erituvchida statistik o'ralma holidagi polimerning hajmiy konsentratsiyasi 3% dan oshmaydi, «yaxshi» erituvchilar da esa o'n marta past bo'ladi.

Makromolekulyar zanjir juda uzun bo'lmagan hollar da statistik o'ralma ancha g'ovak bo'lib, molekulyar massa ortishi bilan va makromolekulada gi buki klanishlar soni ortishi bilan u shunchalik zichlashadiki, erituvchining unga kirib borishi qiyinlashib qoladi. O'ta qattiq zanjirlar da va katta $I_{\Delta F I}$ da erituvchida yoyilgan makromolekulalarning bir tekis da va tartibsiz taqsimlanishi kuzatiladi. $I_{\Delta F I}$ ning kichik qiymatlarida, zanjirlar qattiq va eritma etarli suyulgan, zanjirlar deyarli buki lmaydigan hollar da, makromolekulalar bo'ybarobar bir-biri bilan ta'sirlashib (erituvchining to'suvchi ta'siri

yo'q) zanjir uzunligiga teng uzunlikda yuqori orientirlangan assotsiatlar hosil qilishi mumkin.

Polimer eritmalarining qovushqoqligi

Yuqorida ta'kidlanganidek, suyultirilgan eritmalarda erigan modda molekullari bir-biri bilan ta'sirlashmaydi. Agar polimer makromolekulasining nihoyatda katta o'lchamli ekanini hisobga olsak, molekulyar massaning ortishi bilan eritma konsentratsiyasi pasayib ketishi aniq ko'rinadi.

Molekulyar massani aniqlash uchun ko'pincha viskozimetrik usul qo'llaniladi. Viskozimetrik usul murakkab asbob-uskuna talab qilmaydigan eng ko'p ishlatiladigan usul bo'lib, shu bilan bir vaqtda makromolekulaning molekulyar massasi, o'lchami, bo'kish koef-fitsienti, polimolekulyarlik darajasi va boshqa muhim tavsiflari haqida ham ma'lumot olish imkonini beradi.

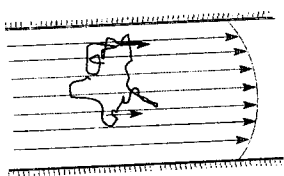
Qovushqoqlik yoki suyuqlikning ichki ishqalanishi suyuqlik molekullarining o'zaro ta'siri bilan bog'liq. Suyuqlik qovushqoqligi uning oqish jarayonida namoyon bo'ladi.

Suyuqlikning x diametrli kapillyardagi oqishi tezlik gradienti (dv/dx) hosil bo'lishi bilan tavsiflanadi. Buning sababi shundaki, kapillyar devoriga bevosita tegib turgan suyuqlik qavati harakatsiz qoladi, kapillyar markazidagi qavat esa maksimal tezlik bilan harakatlanadi. Bunday laminar oqim, ya'ni suyuqlikning qavatlanib harakatlanishi Nyuton qonuni bilan ifodalanadi. Bu qonunga muvofiq suyuqlikning oqishini vujudga keltiruvchi surilish kuchlanishi (τ) suyuqlikning oqish tezligi gradientiga mutanosib:

$$\tau = \eta \cdot \frac{dv}{dx} \quad (8.1)$$

Mutanosiblik koeffitsienti (η) qovushqoqlik koeffitsienti yoki to'g'ridan-to'g'ri qovushqoqlik deyiladi. Qovushqoqlik birligi sifatida puaz (P) olingan: $1 \text{ puaz} = 1 \text{ dina} \cdot \text{sek} \cdot \text{sm}^2$. Masalan, suvning qovushqoqligi 20° da $0,01 \text{ P}$ yoki 1 santipuaz (SP) ni; benzol, atseton va h.k. $0,6 - 0,7 \text{ SP}$; polimerlarning suyuqlanmalari $10^{11} - 10^{12} \text{ P}$; polimer eritmaları quyi molekulyar suyuqliklarga nisbatan ancha yuqori qovushqoqlikka ega bo'ladi. Bu bir tarafdan, oqish vaqtida polimer-polimer va polimer-erituvchi o'zaro ta'sir kuchlarini engish

uchun katta energiya sarflash bo'lsa, boshqa tarafdin erituvchining laminar oqimiga makromolekulaning har xil bo'laklari bilan tushib qolishidandir (64-rasm). Buning natijasida molekula uni oqimda aylanishga majbur qiluvchi kuch momenti ta'sirida bo'ladi, bu yana qo'shimcha energiya talab qiladi. Polimer konsentratsiyasi 1g/100 ml dan ortiq bo'lmagan eritmalar suyultirilgan eritmalar deyilishi yuqorida aytib o'tilgan edi. Bunday eritmalarining qovushqoqligi ko'-



pincha kapillyar viskozimetrlarda o'lchanadi va u Nyuton qonunidan keltirib chiqarilgan Puazeyl tenglamasiga asoslangan:

$$\eta = \frac{\pi \cdot \Delta P \cdot R^4}{8L \cdot V} \cdot t \quad (8.2)$$

64-rasm. Laminar oqimdagi bu yerda, ΔP - kapillyarning yuqori va quyi uchlardagi bosimlar farqi;

V - viskozimetr sharining hajmi;

L - kapillyar uzunligi; R - kapillyar radiusi; t - suyuqlikning kapillyardan oqib o'tish vaqti, bu tajribadan topiladi.

Agar suyuqlik kapillyarda o'z og'irlik kuchi ta'sirida oqib tushayotgan bo'lsa

$$\Delta P = g \cdot H \cdot d \quad (8.3)$$

bu yerda, g - og'irlik kuchi tezlanishi; H - viskozimetrdagi suyuqlik ustunining balandligi; d - suyuqlik zichligi.

ΔP ning qiymatini (8.2) tenglamaga qo'ysak:

$$\eta = \frac{\pi \cdot g \cdot H \cdot d \cdot R^4}{8L \cdot V} \cdot t \quad (8.5)$$

kelib chiqadi. Bu tenglamaga hamma qiymatlar qo'yib chiqilsa, eritmaning yoki suyuqlikning qovushqoqlik koeffitsienti mutloq qiymati hosil bo'ladi.

Agar,

$$K = \frac{\pi \cdot H \cdot R^4 \cdot g}{8L \cdot V} \quad (8.5)$$

deb olsak, u holda

$$\eta = K \cdot d \cdot t \quad (8.6)$$

K - viskozimetr doimiysi deyiladi va u shu viskozimetrdan qovushqoqligi ma'lum bo'lgan suyuqlikning oqib o'tgan vaqtdan hisoblanadi:

$$K = \frac{\eta_0}{d_0 \cdot t_0} \quad (8.7)$$

bu yerda, η_0 , d_0 va t_0 – darajalovchi (kalibrovkalovchi) suyuqlikning qovushqoqlik koeffitsienti, zichligi va oqish vaqti.

Chiziqsimon makromolekulalar eritmalarida xuddi qattiq tayoqchalardek harakatlanadi, deb taxmin qilib Shtaudinger molekulyar massani aniqlash uchun quyidagi tenglamani taklif qilgan:

$$\eta_{sol} = K_M \cdot c \cdot M \quad (8.8)$$

bu yerda, η_{sol} – solishtirma qovushqoqlik; K_M – o'zgarmas son; s – polimerning eritmadagi konsentratsiyasi.

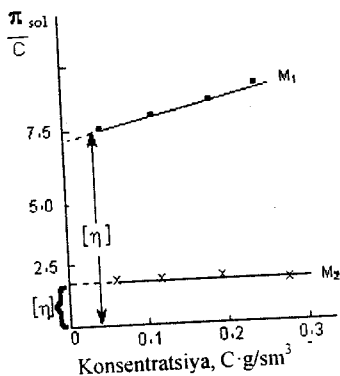
(8.8) tenglamadan ko'rinib turibdiki, solishtirma qovushqoqlik polimer konsentratsiyasi va molekulyar massasiga mutanosib va

$$\frac{\eta_{sol}}{c} = K_M \cdot M \quad (8.9)$$

Demak, η_{sol}/c konsentratsiya ortishi bilan o'zgarmay qolishi va η_{sol}/c ni C bilan bog'lanish chizmasi C o'qiga parallel bo'lgan to'g'ri chiziqdan iborat, lekin η_{sol}/c (keltirilgan qovushqoqlik) konsentratsiyaga bog'liq bo'ladi va juda kichik molekulyar massalar uchun (8.8) tenglama bajariladi (65-rasm). Shuning uchun amalda bir necha konsentratsiyalardagi qovushqoqlik aniqlanadi va $c \rightarrow 0$ gacha ekstrapolyatsiya qilinib «qovushqoqlik hadi» topiladi:

$$[\eta] = \frac{\eta_{sol}}{c_{c \rightarrow 0}} = K_M \cdot M \quad (8.10)$$

va undan molekulyar massani aniqlash uchun foydalaniladi. Qattiq zanjirli polimer molekulari bukilmay tayoqchalar sifatida harakat qiladi, degan Shtaudinger taxmini ma'lum darajada to'g'ri bo'lsa ham, ammo bukiluvchan makromolekulalar uchun bu taxmin butunlay noto'g'ri bo'ladi, chunki ular juda suyultirilgan eritmalarda o'ralma shaklini qabul qilishga intiladi. Shuni ta'kidlash joizki, ichki ishqalanish nafaqat molekula o'lchamiga, balki uning shakliga ham bog'liq. Shuning uchun Shtaudinger tenglamasida solishtirma qovushqoqlikning qovushqoqlik hadiga almashtirilishi (ya'ni, juda ham suyultirilgan, umuman makromolekulalar orasida ta'sirlanish



65-rasm. Keltirilgan qovushqoqlikning konsentratsiyaga bog'liqligi ($M_1 \gg M_2$).

bo'lmagan eritmalar o'tish) har qanday polimerning molekulyar massasini hisoblashga kerak bo'lgan aniq tenglamaga olib kelmaydi. Undan tashqari, $[\eta]$ qiymat erituvchining sifatiga, ya'ni «yaxshi» yoki «yomon»ligiga ham bog'liq. M. Xaggins qovushqoqlikning konsentratsiyaga bog'liqligini ko'rsatuvchi aniqroq tenglama taklif qildi:

$$\frac{\eta_{sol}}{c} = [\eta] + K'[\eta]^2 \cdot c \quad (8.10)$$

bu yerda, K' - Xaggins doimiysi bo'lib, u polimer va erituvchi orasidagi ta'sirlanishni ifodalaydi va ayni sistema uchun o'zgarmas qiymat bo'ladi.

U erituvchi tabiatiga bog'liq bo'lib, molekulyar massaga bog'liq emas. SHuni ham aytib o'tish kerakki, ko'rinishi bo'yicha Xaggins tenglamasi osmotik bosimning konsentratsiyaga bog'liqligini ifodalovchi tenglamaga o'xshashdir:

$$\frac{\eta_{sol}}{c} = [\eta] + K'[\eta]^2 \cdot c$$

$$\frac{P}{c} = \frac{RT}{M_2} + \frac{RT}{M_1} \cdot \frac{\rho_1}{\rho_2} \left(\frac{1}{2} - \chi \right) \cdot c$$

yoki umumiy ko'rinishda

$$\frac{\eta_{sol}}{c} = A + BC$$

$$\frac{P}{c} = A' + B'c$$

Ikkala holda ham tenglikning o'ng tomonidagi birinchi hadi o'zgarmas qiymat bo'lib, polimerning molekulyar massasi bilan bevosita bog'liq; ikkinchi had esa u yoki bu holda ham eritma konsentratsiyasi va makromolekula bilan erituvchi orasidagi ta'sirni hisobga oluvchi qiymatni o'z ichiga oladi. Juda ham ko'p empirik tenglamalar taklif qilingan, ularning mualliflari Shtaudinger tenglamasi kamchiligini bartaraf qilishga harakat qilishgan. Bulardan eng ko'p qo'llaniladigani Shtaudingerning Mark-Kun-Xauvink taklif qilgan umumlashgan tenglamasidir:

$$[\eta] = K \cdot M^\alpha \quad (8.11)$$

(8.11) tenglamada makromolekulaning o'ralish darajasi (zanjir bukiluvchanligi)ni ko'rsatuvchi α qiymat bor. K -harbir polimergo-

mologik qator va berilgan erituvchi uchun o'zgarmas kattalik. Chiziqsimon makromolekulalar uchun $\alpha \approx 0$; bukiluvchan, shakli o'ralmaga yaqin bo'lgan polimer molekulalari uchun $\alpha = 0,5$ va tayoqchasimon, masalan, kuchli zaryadlangan polielektrolitlar uchun $\alpha \approx 2$. α -erituvchi tabiatiga bog'liq bo'lib «yaxshi» erituvchilarda 0,5 dan katta, «yomon» erituvchida 0,5 dan kichik va θ -erituvchida 0,5 ga teng.

Polimerlar suyultirilgan eritmalarining qovushqoqligi ko'pincha kapillyar viskozimetrlarda ν hajmli suyuqlikning laminar oqish vaqti t orqali aniqlanadi. Puazeyl qonuni bo'yicha kapillyardagi laminar oqish uchun

$$[\eta] = \frac{\pi \cdot r^4 \cdot p \cdot \tau}{8 \cdot V \cdot L} \quad (8.12)$$

bu yerda, R -bosim; L va r - kapillyarning uzunligi va radiusi. Nisbiy qovushqoqlik esa quyidagi tenglama orqali topiladi:

$$\eta_{\text{nis}} = \frac{t_1}{t_0} \quad (8.13)$$

bunda, t_0 va t_1 - erituvchi va eritmaning kapillyardan oqib o'tish vaqti. Eritmaning oqish vaqti t_1 va erituvchining oqish vaqti t_0 a bir o'zgarmas haroratda aniqlanadi, chunki eritma qovushqoqligini haroratga bog'liq.

Erituvchiga polimer qo'shib orttirilgan qovushqoqlikni erituvchi qovushqoqligiga nisbati solishtirma qovushqoqlik deyiladi.

$$\eta_{\text{sol}} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \eta_0 - 1$$

Solishtirma qovushqoqlikning eritma konsentratsiyasi keltirilgan qovushqoqlik deyiladi:

$$\eta_{\text{kel}} = \frac{\eta_{\text{sol}}}{c}$$

Eritma konsentratsiyasi ortishi bilan hatto suyultirgan ham nisbiy, solishtirma va keltirilgan qovushqoqlik Keltirilgan qovushqoqlik va eritma konsentratsiyasining munosabatidan $c=0$ gacha ekstrapolyatsiyalab keltirilgan qovushqoqlik ($[\eta]$) deb nom olgan keltirilgan kichik qiymati hisoblanadi.

$$[\eta] = \left(\lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{rel}}{c} \right)$$

Polimer molekulyar massasini faqat viskozimetrik o'lchashlar orqali aniqlash mumkin emas, chunki Mark-Kun-Xauvink tenglamasi yordamida hisoblash uchun $[\eta]$ dan tashqari K va α qiymatlari ham ma'lum bo'lishi kerak. Bu qiymatlar odatda aniq polimerologik qator va erituvchi uchun boshqa birorta, masalan, osmometrik usul bilan molekulyar massa aniqlangan namunalardan foydalanilsa, fraksiyalarga ajratilgan polimer bilan aniqlangan massa osmometrik viskozimetrik usul bilan aniqlangan molekulyar massa monodispers usul bilan aniqlangan tenglamasini logarifmlasak:

$$\lg[\eta] = \lg K + \alpha \lg M$$

Shtaudingerning umumlashgan tenglamasini logarifmlasak: ifodani olamiz, u $\lg[\eta] - \lg M$ koordinatlaridagi to'g'ri chiziqlarning matematik ifodasidir. K ni $\lg[\eta]$ o'qidagi to'g'ri chiziqlar burchagidan kesmadan, α ni esa shu to'g'ri chiziqlarning tangens burchagidan topiladi. Shu yo'l bilan topilgan K va α lardan keyinchalik ayni shu sistemada uchun molekulyar massani viskozimetrik o'lchashlar yordamida aniqlashda foydalaniladi. Ana shunday tekshirishlar tajasida kauchuksimon bukiluvchan polimerlar uchun $\alpha = 0,81$, nitrat sellyuloza atrofida qattiq sellyuloza uchun $\alpha = 1,0$ topilgan. Molekulyar massa kamayishi ulalari uchun $\alpha = 0,64 - 0,67$ bo'ladi. Demak, viskozimetrik o'lchashlar makromolekulaning birga yaqinlashib boradi. K ning qiymati 10^{-4} atrofida ajasi va konformatsion shakli haqida ma'lumot beraoladi. da ko'rilgan qovushqoqlik qonunlari faqat tarmoqlan-rlar uchun qo'llanishi mumkin.

Polimer molekulyar massasining suyultirilgan eritmalarini qovushqoqligiga ta'siri

ta polimerologik qator vakillari bo'lgan uchun keltirilgan qovushqoqlikning konsent-afigi keltirilgan. Molekulyar massaning ortishi

bilan $[\alpha]$ qiymatining o'sishi va to'g'ri chiziqlar tikligining ko'tarilishi grafikdan ko'rinib turibdi.

Eritma $[\eta]$ qovushqoqligining polimer molekulyar massasiga bog'liqligi Mark-Kun-Xauvinkning empirik tenglamasi (8.11) bilan ifodalanishi yuqorida ko'rsatib o'tilgan edi. Bu tenglama keyinroq nazariy keltirib chiqarildi. Faraz qilaylik, erituvchi molekulari kirolmaydigan o'ralmalar harakatlanayotgan bo'lsin va erituvchi bilan ta'sirlashmaydigan sferik zarrachalar harakati uchun chiqarilgan Eynshteyn tenglamasidan foydalanaylik:

$$\eta_{sol} = 2,5\varphi \quad (8.16)$$

bu yerda, φ - sferik zarrachalarning hajmiy ulushi. Unda eritmaning solishtirma qovushqoqligi quyidagicha ifodalanadi:

$$\eta_{sol} = 2,5\varphi = 2,5 \cdot \frac{v}{V} = 2,5 \cdot \frac{n \cdot \frac{4}{3}\pi R_e^3}{V} \quad (8.17)$$

bunda, v - sferik zarrachalar hajmi; V - eritma hajmi; R_e - sferaning effektiv radiusi; n - sferik zarrachalar soni. Agar sferik zarrachalar sonini Avagadro soni N_A ga bo'lsak, polimerning mollar soni kelib chiqadi. Shunday qilib,

$$\frac{n}{N_A} = \frac{m_2}{M}, \text{ yoki } n = \frac{m_2 N_A}{M}$$

Bundan

$$\eta_{sol} = 2,5 \frac{m_2 M_A}{MV} \cdot \frac{4}{3} \pi R_e^3 \quad (8.18)$$

M - 1 mo'l polimer massasi.

$\frac{m_2}{V}$ nisbat polimerning eritmadagi konsentratsiyasini (g/ml) ifodalaydi. Shuning uchun

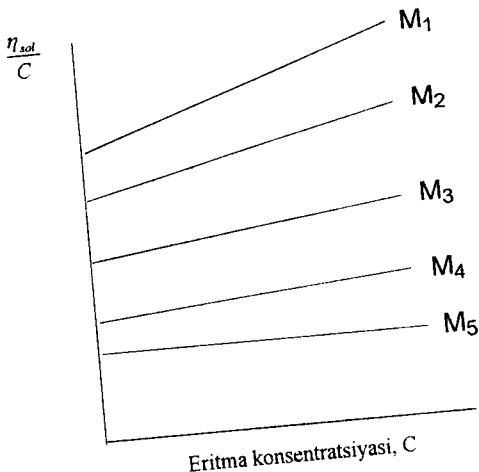
$$\frac{\eta_{sol}}{c} = 2,5 \frac{N_A}{M} \cdot \frac{4}{3} \pi R_e^3 \quad (8.19)$$

Konsentratsiyani nulgacha ekstrapolyatsiya qilib quyidagi tenglamani hosil qilamiz:

$$[\eta] = \left(\lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sol}}{c} \right) \approx \frac{R_e^3}{M} \quad (8.20)$$

Agar o'ralkaning effektiv radiusi $\sqrt{M}$ ga mutanosib deb hisoblansa bo'ladi.

$$[\eta] = \frac{(\sqrt{M})^3}{M} \approx \sqrt{M} \quad (8.21)$$



66-rasm. Suyultirilgan eritmalar keltirilgan qovushqoqligining har xil molekulyar massali ($M_1 > M_2 > M_3 > M_4 > M_5$) polimerlar konsentratsiyasiga bog'liqligi.

Shunday qilib, erituvchi silliq o'tib ketadigan o'ralmalar uchun xarakteristik qovushqoqlik $\sqrt{M}$ ga mutanosib, erituvchi molekullari o'ralma orqali singib erkin o'tadigan o'ralmalar uchun $[\eta]$ M ga birinchi darajada mutanosib. Haqiqatda esa α 0,6 dan 1 gacha o'zgaradi.

Nazariya va tajriba o'rtasidagi tafovut hajmiy efekt bilan tushuntiriladi, ya'ni real o'ralma idealga qaraganda α marta katta. Bulardan

$$[\eta] = K\alpha^3 M^{0.5} \quad (8.22)$$

Ideal erituvchida $\alpha = 1$ bo'lganda xarakteristik qovushqoqlik quyidagi tenglama vositasida topiladi:

$$[\eta] = K \cdot M^{0.5} \quad (8.23)$$

$\eta_{sol}/c = f(c)$ bog'liqlik to'g'ri chizig'i tangens burchagi xarakteristik qovushqoqlik kvadratiga mutanosib. Shunday qilib,

$$\frac{\eta_{sol}}{c} = [\eta] + k'[\eta]^2 c \quad (8.24)$$

Bunda, k' - polimerning erituvchi bilan ta'sirlashishidan bog'liq bo'lgan doimiy son.

Xaggins tenglamasi deb ataluvchi (8.24) tenglama bunda, n umumiyroq bo'lgan xususiy holatdir:

$$\frac{\eta_{sol}}{c} = [\eta](1 + k'_1 c [\eta] + k'_2 c^2 [\eta]^2 + \dots) \quad (8.25)$$

Bu C ning kichik qiymatlarida (8.24) tenglamaga o'tadi. k' doimiy Xagginsning viskozimetrik konstantasi deb ataladi.

Polimerlarning suyultirilgan eritmalari qovushqoqligiga erituvchi tabiatining ta'siri

Eritmaning xarakteristik qovushqoqligi erituvchining tabiati, ya'ni uning polimerga nisbatan termodinamik moyilligiga bog'liq. Makromolekulyar o'ralma turli erituvchilarda har xil bo'kadi. Erituvchining sifati qancha yaxshi bo'lsa, u shunchalik yaxshi bo'kadi, hajmi shuncha kattalashib, gidrodinamik oqimga shunchalik qarshilik ko'rsatadi, $[\eta]$ qiymati shuncha katta bo'ladi. Shuning uchun makromolekulalar o'lchami ular erituvchi bilan qo'zg'olmagan holatida θ -erituvchilarda o'rganiladi va o'rtacha kvadratik masofa $(\bar{h}_\theta^2)^{0.5}$ qiymati bilan baholanadi. Flori o'rtacha kvadratik masofa va eritmaning xarakteristik qovushqoqligi orasidagi bog'liqlikni ifodalovchi quyidagi ifodani taklif qilgan:

$$[\eta]_0 = \Phi_0 \frac{(\bar{h}_\theta^2)^{0.5}}{M} \quad (8.26)$$

Bunda, M – polimerning molekulyar massasi; F_0 – barcha polimerlar uchun universal viskozimetrik doimiysi, u $[\eta]$ qanday birliklarda (ml/g yoki dl/g) ifodalanganligiga bog'liq va shunga mos holda $F_0=2,84 \cdot 10^{23}$ yoki $2,84 \cdot 10^{21}$ deb olinadi.

O'ralmaning o'lchami noideal erituvchida θ -erituvchidagiga qaraganda α marta katta bo'ladi:

$$[\eta] = \Phi_0 \alpha^3 \frac{(\bar{h}_\theta^2)^{0.5}}{M} \quad (8.27)$$

Tajribalarning ko'rsatishicha, bukiluvchan polimerlar uchun har xil erituvchilarda ayni bitta polimer uchun o'lchangan $[\eta]$ qiymatlari bilan ikkinchi virial koeffitsient qiymatlari orasida bog'liqlik bo'lib, A_2 qancha katta bo'lsa, $[\eta]$ shuncha yuqori bo'ladi. Zanjirining qattiqligi yuqori bo'lgan polimerlar uchun bu bog'liqlikning nisbatan pastroqligi kuzatiladi. A_2 ga nisbatan $[\eta]$ ni aniqlash tajribada oson bo'lgani uchun erituvchining sifatini ko'proq $[\eta]$ qiymati bilan baholanadi, $[\eta]$ qiymati qancha katta bo'lsa, erituvchining sifati shuncha yaxshi hisoblanadi.

Bu bog'liqlikni ifodalash uchun Krigbaum quyidagi yarim empirik tenglamani taklif qilgan:

$$[\eta] = [\eta]_\theta + 0,5 A_2 \cdot M \quad (8.28)$$

$[\eta]_0 - \theta$ -erituvchida o'lgangan xarakteristik qovushqoqlik.

Bukiluvchan zanjirli polimerlar uchun Shtokmayer-Fiksmen hozirda keng foydalaniladigan quyidagi tenglamani taklif qildilar:

$$[\eta] = K_\theta \cdot M^{0.5} + 0.51\Phi_0 BM \quad (8.29)$$

bu yerda, $K_\theta - \theta$ -erituvchida aniqlanadigan doimiy kattalik; M -polimerning molekulyar massasi; F_0 - universal viskozimetrik doimiysi; $B - \chi_1$ parametrning quyidagi tenglama bilan aniqlanadigan o'zaro ta'sir kattaligi:

$$B = v_{sol}^2 (1 - 2\chi_1) / \bar{V}_1 N_A$$

bu yerda, v_{sol} - polimerning solishtirma hajmi; $\bar{V}_1$ - erituvchining partial molyar hajmi; N_A - Avagadro soni.

(8.29) tenglamani quyidagi shaklda yozish mumkin:

$$\frac{[\eta]}{\sqrt{M}} = K_\theta + 0.51\Phi_0 B \sqrt{M} \quad (8.30)$$

Agar $[\eta]/\sqrt{M}$ ga bog'liqlik grafigi chizilsa, ordinata o'qi bilan kesishib K_θ ning qiymatiga teng kesma hosil qiluvchi to'g'ri chiziqni beradi; to'g'ri chiziqning og'ish burchagi tangensidan B ning, keyin χ_1 ning qiymatlari aniqlanadi. Masalan, polimerning erituvchi bilan ta'sir parametrini eritmaning xarakteristik qovushqoqligini o'lchab aniqlash mumkin.

Odatda erituvchining sifati individual suyuqliklar tanlash bilan emas, balki yaxshi erituvchiga yomon erituvchi qo'shib yomonlashtiriladi. Yomon erituvchining miqdori suyuqliklarning binar aralashmasida qancha ko'p bo'lsa, erituvchi shuncha yomon, o'ralma shuncha siqilgan, demak, $[\eta]$ shuncha kichik bo'lishi kerak. Darhaqiqat, qator sistemalarda yaxshi erituvchiga yomon erituvchi qo'shib borilganda $[\eta]$ ning to'xtovsiz kamayib borishi kuzatilgan.

$[\eta]$ ning suyuqliklar binar aralashmasi tarkibiga ekstremal bog'liqligi juda ko'p sistemalarda kuzatilgan bo'lib, buni ifodalovchi egrilarda maksimum yoki minimum nuqtalar mavjud. Xarakteristik qovushqoqlikning additiv qiymati quyidagi tenglama vositasida hisoblanadi:

$$[\eta]_{add} = [\eta]_1 \varphi_1 + [\eta]_2 \varphi_2 \quad (8.31)$$

$[\eta]_1$ va $[\eta]_2$ - individual suyuqliklardagi polimer eritmalarining xarakteristik qovushqoqliklari; φ_1 va φ_2 - binar aralashmadagi shu suyuqliklarning hajmiy ulushlari. O'lgangan va additiv qiymatlar farqi $\Delta[\eta]$ musbat va manfiy bo'lishi mumkin.

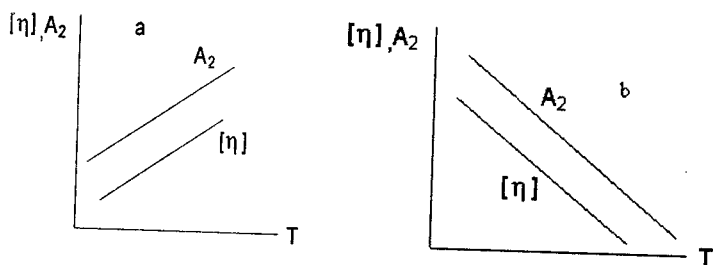
$[\eta]$ ning bunda, y tabiati ikki omil bilan bog'liq: suyuqliklarning bir-biri bilan o'zaro ta'siri va ulardan birining polimerga ko'proq yoki tanlanib adsorbilanishidir.

Suyuqliklar bir-biri bilan qancha yomon ta'sirlashsa, ya'ni ideallikdan chetlashish qancha ijobiy bo'lsa, real eritma hosil bo'lishidagi erkin energiya G^E shuncha katta bo'ladi. Agar suyuqliklar bir-biri bilan yomon ta'sirlashsa, u polimer bilan yaxshi ta'sirlashadi, o'ralma bunda, y aralashmada yaxshi bo'kadi va

$[\eta] > [\eta]_{add}$. Aksincha, suyuqliklar bir-biri bilan yaxshi ta'sirlashsa, ya'ni ideallikdan manfiy chetlashish kuzatilsa, ular aralashmasi polimer bilan yomon ta'sirlashadi, o'ralma kam bo'kadi, $[\eta] < [\eta]_{add}$.

Polimer eritmalari qovushqoqligiga haroratning ta'siri

Qovushqoqlik harorat bilan ortishi ham, kamayishi ham mumkin. Bu erituvchining polimerga termodinamik moyillik harorat koeffitsientining, xususan ikkinchi virial koeffitsientning harorat koeffitsienti bilan bevosita bog'liq (67-rasm). Agar harorat ortishi bilan termodinamik moyillik yaxshilansa (A_2 ortadi), o'ralma yaxshi bo'kadi va harorat ko'tarilishi bilan $[\eta]$ ortadi. Bu YuKEH li sistemalar uchun xos. Agar A_2 harorat ko'tarilishi bilan kamaysa, o'ralma kam bo'kadi, harorat ko'tarilishi bilan $[\eta]$ kamayadi, bu QKEH li sistemalarda kuzatiladi. Agar A_2 harorat bilan ekstremal ravishda o'zgarmasa, ya'ni sistema YuKEH va QKEH ga ega bo'lsa, o'ralma siqiladi va haroratning ko'tarilishi hamda pasayishi bilan $[\eta]$ ekstremal o'zgaradi.



67-rasm. YuKEH (a) va QKEH (b) sistemalar uchun $[\eta]$ va A_2 larning haroratga bog'liqligi.

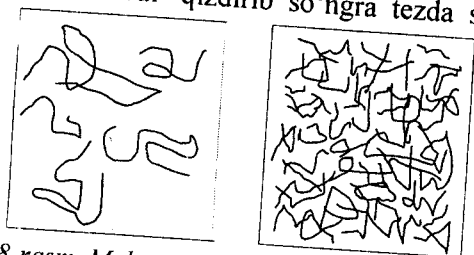
Polimerlarning konsentrlangan eritmalari

Makromolekulalar orasidagi masofaning nisbatan qisqa bo'lishi tufayli ularning bir-biri bilan to'qnashishi oson bo'lgan sharoitli eritmalari *konsentrlangan* eritmalar deyiladi. Umuman, polimer eritmalarining xossalari konsentratsiya, polimer molekulyar massasi va erituvchi tabiatiga bog'liq. Keyingi ikki omil ma'lum darajada xarakteristik qovushqoqlik qiymatlarida hisobga olinadi. Shuning uchun konsentratsiyalar sohasini $[\eta] \cdot c$ ko'paytma bilan tavsiflash qulay hisoblanadi. $[\eta] \leq 1$ da eritma suyultirilgan ($c \sim 0,1-1\%$) hisoblanadi va bunda, makromolekulalar erituvchi bilan bir-biridan ajratilgan bo'lib, ular orasidagi tutashuv juda kichik qiymatga ega.

$1 < [\eta] \cdot c \leq 10$ da eritma yarim suyultirilgan, ya'ni o'rtacha konsentrlangan hisoblanib, bunda, y eritma uchun makromolekulyar o'ralmalarining o'zaro ta'siri va bir-biriga kirib borishi harakterli.

$[\eta] \cdot c > 10$ da eritma yuqori konsentrlangan deyiladi. Bunday eritmada makromolekulalar shunchalik yaqinlashib va chigallashib ketadiki, bunda, fazoviy fluktuatsion chigallashib ketgan to'r hosil bo'ladi, bunda, y eritmalar hamda polimer suyuqlamalari polimer suyuqliklari deyiladi. Odatda qandaydir suyuqlikning oqish xakteri qovushqoqlikning siljish kuchlanganligi yoki uning siljish tezligi qiymatiga mutanosib holatdagi bog'liqlik bilan to'liq tavsiflanishi mumkin. Shunday qilib, molekulalari ancha erkin va nisbatan mustaqil eritmada harakatlanadigan strukturasiz polimerlardan farqli o'laroq molekulalari bir-biri bilan bog'lanib strukturalangan, taranglanma qovushqoq sistemalar hosil bo'ladi. Polimer konsentratsiyasi qancha yuqori bo'lsa makromolekulalar bir-biri bilan shuncha mustahkam birikadi va ularning harakatchanligi shuncha qiyinlashadi. Shu sababli konsentrlangan eritmalar katta qovushqoqlikka ega bo'lib, konsentrat-siyaning juda oz qiymatga o'zgarishi qovushqoqlikni tezda oshirib yuboradi. Bu eritmalar Nyuton va Puazeyl qonunlariga bo'ysin-maydi, qovushqoqlik vaqt o'tishi bilan o'zgaradi, eritmaning «avvalgi davr holati»ga va mexanik ta'sirlarga (tikсотropiya) bog'liq bo'ladi; qovushqoqlikning haroratgabog'liqligi anomal xarakterga (gisterezis) ega bo'ladi. Polimerlar suyultirilgan eritmalari qovushqoqligining vaqt bilan o'zgarishi va gisterezisli anomalionalar muvozanat juda sekin qaror topishining oqibatidir, bunda, n tashqari strukturalarning hosil bo'lishi va buzilishi uchun ma'lum vaqt (relaksatsiya vaqti) talab

qilinadi. Agar eritma tayyorlanishi bilan o'lgangan qovushqoqlik juda kichik bo'lsa, strukturalanish davomida qovushqoqlik ancha ortadi. Avval qizdirib so'ngra tezda sovutish bilan tayyorlangan



68-rasm. Makromolekulalarning suyultirilgan (a) va konsentrlangan (b) eritmalarida o'zaro joylashish sxemasi.

eritmaning qovushqoqligi qizdirmasdan olingan polimer eritmasiga qaraganda kam bo'ladi.

Nisbatan zaif ichki strukturalarning buzilishini mexanik usul bilan ham amalga oshirish mumkin; silkitish, chay-

qatish, aralashtirish va h.k.lar shular jumlasidan. Mexanik ta'sir to'xtatilgandan so'ng biroz vaqt o'tgach dastlabki struktura va qovushqoqlik tiklanadi. Mexanik ta'sir to'xtatilgach strukturaning tiklanish bilan qaytarizotermik buzilish hodisasi *tiksotropiya* deb nomlanadi. Loklar va bo'yoqlar (aralashtirish, cho'tka bilan ishlash), turli xil qorishma (zamazka)lar bilan ishlash texnikasi tiksotropiya hodisasiga asoslangan.

Strukturalar hosil bo'lishiga begona aralashmalar ham jiddiy ta'sir qiladi. Bunday aralashmalarga, avvalo, ko'pincha polimerlarning o'zida bo'ladigan elektrolitlarni kiritish mumkin. Ba'zi elektrolitlar strukturalasa, boshqasi – destrukturalaydi. Polimerlar konsentrlangan eritmalarining qovushqoqligi ishlab chiqarishda muhim ahamiyatga ega. Xususan, sanoatda olinadigan parda va tolalarning sifati polimerlar dastlabki eritmaları qovushqoqligini to'g'ri tanlashga bog'liq.

Iviqlanish strukturalanish jarayonining keyingi bosqichi bo'lib, unda dispersion muhit qisman emas, balki to'liq yagona sistema - iviqqa aylanadi. Iviqlanish sezilarli issiqlik effekti yoki hajm o'zgarishi bilan sodir bo'lmaydi, bu nisbatan kam sonli zanjirlararo bog'lar hosil bo'lishi bilan tushuntiriladi. Kataklarga kirib qolgan erituvchining ba'zi «bog'langanlik» yoki immobillanishi tufayli iviqlarda konvetsion oqimlar yoki oquvchanlik bo'lmaydi. Iviqlar 99% va undan ortiq erituvchi tutganiga qaramay qattqlik, taranglik va mexanik mustahkamlik deb ataluvchi vaqt bo'yicha relaksatsi- yalanmaydigan siljish moduliga, ya'ni qattiq jismlar uchun xarakterli

bo'lgan xossalarga ega. Juda ham yuqori konsentratsiyali bo'lmagan iviqlarda (masalan, jelatinning 10% li iviqlarida) to'ring «tugunlari» orasidagi joylari, bir-biridan ancha uzoqlashgan holatda bo'lgani uchun o'zaro kuchsiz ta'sirlashadi. Polimer zanjirlari bukiluvchanligi sababli salgina siqqanda yoki cho'zganda iviq to'ridagi o'zaro joylashish holatini saqlagan holda o'z shaklini oson o'zgartiradi; yuk olingach zanjirlar dastlabki shakliga darhol qaytadi. SHuning uchun iviqlar yuqori elastik xususiyatlarga ega bo'ladi.

Iviq qizdirilganda haroratlarning ma'lum oralig'ida uning suyuqlanishi, zanjirlararo bog'larning va to'rsimon strukturaning emirilishi sodir bo'ladi. Endi makromolekula zvenolarining harakati va yuk ta'sirida uning deformatsiyasi zanjirlarning o'zaro ancha sekin o'rin almashishlari va qoldiq deformatsiyalar bilan to'lib boradi, natijada elastik holat plastikka o'tadi.

Shunday qilib, iviqlar bilan qattiq jismlarning o'xshashligi to'rsimon strukturaning mavjudligiga bog'liq, bundan keyin makromolekulalarning qaytmas o'rin almashishi va oqish paydo bo'ladi.

Kimyoviy reaksiyalar, adsorbsiya yoki ikkalasi bilan ham birgalikda namoyon bo'ladigan iviqlar va gellardagi erkin bo'lmagan diffuziya katta amaliy ahamiyatga ega. Bunga polimerlarni bo'yash, charmni oshlash, ion almashish, to'ldiruvchilarni shimdirish (yog'och, matolar va h.k.), gidroliz jarayonlari va polimerlarning kimyoviy reaksiyalari va xatto ularni sintez qilish jarayonining o'zi ham kiradi.

Elimlar, yigiruv eritmaları ishlab chiqarish va ishlatishda oquvchanlikka ega bo'lgan, ammo qizdirib keyin sovutganda iviqqa aylanadigan polimerlarning konsentrlangan eritmaları katta ahamiyat kasb etadi. Ularni olish uchun avval zanjirlararo bog'lar hosil bo'lishi mumkin bo'lmagan konsentratsiyasi nihoyatda kichik bo'lgan suyultirilgan eritma tayyorlanadi, ammo makromolekulada bir-biri bilan kuchli ta'sirlasha oladigan guruhlar bo'lsa, bitta zanjirdagi alohida segmentlar orasida ancha mustahkam bog'lar hosil bo'lishi mumkin; o'ziga xos «ichki molekulyar iviqlanish», makromolekulalarning globulalarga buralishi sodir bo'ladi. Erituvchining ma'lum qismini chiqarib tashlab, globulalarni buzmaganda holda odatdan tashqari past qovushqoqlikka ega yuqori konsentrlangan eritma tayyorlash mumkin; shundan so'ng agar uni iviqning suyulish haroratigacha qizdirib va yana sovuksak, globulalar «ochiladi» va

so'ngra bir-biri bilan birikib yagona yaxlit tuzilma hosil qiladi, buning oqibatida me'yordagi oqmaydigan iviq hosil bo'ladi.

Bulardan tashqari, iviqlarni yuqori molekulyar jismlarni erituvchilarda bo'ktirib ham olish mumkin.

Nazorat savollari va mashqlar

1. Nima uchun polimerlarning aniqlangan molekulyar massasi o'rtacha qiymatga ega bo'ladi?
2. Polimerlarning polidispersligi nima?
3. O'rtacha vazniy va o'rtacha arifmetik molekulyar massa va ular orasidagi tafovut nimalardan iborat?
4. Polimer eritmalarining qovushqoqligi. Xarakteristik qovushqoqlik nima?
5. Mark-Kun-Xauvink tenglamasi konstantalarining fizik ma'nosini tushuntiring.
6. Polimer eritmasi qovushqoqligi va erituvchi tabiati orasida qanday bog'liqlik bor?
7. Polimerlarni fraksiyalash erish jarayonining qanday xossalarga asoslangan?
8. Polimer eritmasi qovushqoqligiga harorat qanday ta'sir qiladi?
9. Polimerlarning konsentrlangan eritmaları qanday xossalarga ega?
10. Tikotropiya nima?

IX BOB. ERITMADAGI MAKROMOLEKULA O'LCAMI VA SHAKLINI ANIQLASH USULLARI

Yuqorida aytib o'tilganidek, molekulyar massa va molekulyar-massaviy taqsimot polimerlarning o'ziga xos xossalarini ifodalovchi muhim xarakteristikalaridan hisoblanadi. Polimerlanish darajasi har xil bo'lgan makromolekulalarning hosil bo'lishi reaksiya mexanizmiga bevosita bog'liq. Xatto tabiiy polimerlar ham (ba'zi oqsillardan tashqari) molekulyar massasi bo'yicha ko'p jinsli bo'ladi. Shuning uchun polimerlarning molekulyar massasi o'rtacha statistik qiymatga ega bo'ladi.

Polimerlar molekulyar massalarini tadqiq qilishning muhim usullaridan ba'zilar makromolekulalarning gidrodinamik xossalarini o'rganishga asoslangan. Zarrachaning erituvchida harakatlanganida ishqalanish kuchlari ta'sirini ifodalovchi makromolekulalarning gidrodinamik xossalari polimer zanjirining eritmadagi o'lchami va shakliga juda bog'liq va, bunda, n tashqari, ularni o'lchash nisbatan qulay. Ayniqsa, eritmalarining qovushqoqligi juda oson o'lchanadi. Shtaudinger taklifiga ko'ra, makromolekulalar xossalarini ifodalash uchun polimerlarning o'ta suyultirilgan eritmalarini o'rganish lozim. Faqat shunday eritmalaridagina makromolekulalararo ta'sirlarni nazarga olmaslik mumkin, ya'ni makromolekulani izolirlangan deb hisoblash mumkin. O'ta suyultirilgan eritmalaridagi gidrodinamik xarakteristikalarni aniqlash uchun eritmaning u yoki bu xossasini qandaydir konsentratsiyalar (juda kichik) oralig'ida nul konsentratsiyagacha ekstrapolyatsiyalash kerak. Polimer eritmalarini qovushqoqligini o'rganib, Shtaudinger $\frac{1}{c} \left(\frac{\eta - \eta_o}{\eta_o} \right)$ qiymatidan foyda-

lanishni taklif qilgan (bu erda, η - polimer eritmasining qovushqoqligi; η_o - toza erituvchining qovushqoqligi; c - polimer konsentratsiyasi, g/dl). Ammo bu kattalik izolirlangan alohida makromolekulalarni xarakterlab berolmaydi, chunki unda gidrodinamik ta'sirlar kuchli aks etgan. Bu kattalikni faqat ma'lum konsentratsiyalar oralig'ida o'lchab va $c \rightarrow 0$ gacha ekstrapolyatsiya qilib alohida makromolekulalarning gidrodinamik holatini tavsiflovchi ma'lumotni olish mumkin.

Quyida polimer makromolekularining molekulyar massasini va o'lchamini suyultirilgan eritmalarini xossalari o'rganish orqali aniqlanadigan amaldagi usullarni ko'rib chiqamiz.

Termodinamik usullar

Polimerlar molekulyar massasini aniqlashning termodinamik usullari polimer-erituvchi sistemasi statik muvozanatdagi suyultirilgan eritmalarining termodinamik qonunlariga asoslangan. Polimer eritmalarini odatda ishlatiladigan konsentratsiyalarda ideal eritmalar uchun haqli bo'lgan termodinamik qonunlarga bo'ysinmaydi, shuning uchun hamma termodinamik usullar bilan olingan natijalarni cheksiz suyultirilgan konsentratsiyalargacha ekstrapolyatsiya qilish lozimligi yuqorida aytib o'tildi. Termodinamik usullar asosida eritmalarining kolligativ xossalari (qaynash haroratining ko'tarilishi, muzlash haroratining pasayishi, osmotik bosim va h.k.)ning erigan modda molekulari soniga mutanosibli yotadi. Shuning uchun termodinamik usullar polimerning o'rtacha arifmetik molekulyar massasini aniqlash imkonini beradi.

Krioskopik usul polimer eritmasining muzlash harorati pasayishi bo'yicha $\overline{M}_n$ ni aniqlashga asoslangan. Ebulioskopik usul esa polimer eritmasi qaynash haroratining ko'tarilishi bo'yicha $\overline{M}_n$ ni topishga asoslangan. Osmometrik usulda $\overline{M}_n$ ni polimer eritmasining osmotik bosimini o'lchab aniqlanadi.

Krioskopik usul. Polimer molekulyar massasini aniqlashning bu usuli Raul qonuniga asoslangan. Mazkur qonunga binoan polimerning o'rtacha arifmetik molekulyar massasi bilan polimer eritmasining muzlash harorati pasayishi ΔT_k orasidagi bog'liqlik quyidagi tenglama bilan ifodalánadi:

$$\lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta T_k}{c} \right) = \left(\frac{RT^2}{\rho \cdot L_k} \right) \cdot \left(\frac{1}{\overline{M}_n} \right) \quad (9.1)$$

Bunda, s – polimer konsentratsiyasi; R – universal gaz doimiysi;

T – mutloq harorat;

ρ – erituvchining zichligi; L_k – suyuqlanish harorati.

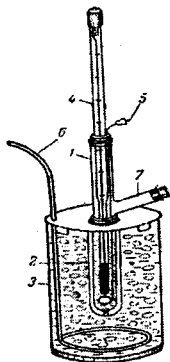
Eritmada 1 mo'l erigan polimer bo'lganda suyuqlanish haroratining pasayish o'lchami hisoblangan $RT^2/1000L_k$ qiymat krioskopik doimiy κ_k deyiladi. Ba'zi erituvchilarning krioskopik va

ebulioskopik konstantalari ushbu darslikning ilova qismida berilgan. Polimer eritmasining turli konsentratsiyalarida ΔT_k ni aniqlash asosida $\Delta T_k / c$ nisbat topiladi va $\Delta T_k / c = f(c)$ grafigi chiziladi. Hosil bo'lgan to'g'ri chiziqni cheksiz suyultirish nuqtasigacha ekstrapolyatsiya qilib $\left(\frac{\Delta T_k}{c}\right)_{c \rightarrow 0}$ ning qiymati topiladi va

$$\overline{M}_n = \frac{K_k}{\left(\Delta T_k / c\right)_{c \rightarrow 0}} \quad (9.2)$$

formuladan $\overline{M}_n$ hisoblanadi.

Bu usul bilan $(2-2,5) \cdot 10^5$ dan (Bekman termometridan foydalanib) $5 \cdot 10^4$ (termometrdan foydalanib)gacha bo'lgan molekulyar massalar topiladi (69-rasm).



69-rasm. Polimerlar molekulyar massasini krioskopik usulda topish uchun asbob: 1-yon shohobchali krioskopik yacheyka; 2-probirka; 3-stakan; 4,6-aralashtirgichlar; 5-Bekman termometri; 7-yutuvchi.

Osmometrik usul. Polimer molekulyar massasini osmometrik usulda aniqlash uchun yarimo'tkazgich membrana bilan ajratilgan qismlardan (biri polimer eritmasi va ikkinchisi toza erituvchi uchun) iborat asbobdan foydalaniladi. Agar polimer eritmasi osmometrda faqat erituvchi molekulalarini o'tkazuvchi membrana bilan ajratilgan bo'lsa, bunday sistema muvozanatlanmagan hisoblanadi, chunki eritmadagi erituvchining kimyoviy potentsiali μ toza erituvchidan kichik bo'ladi. Agar erituvchining kimyoviy potentsiallari qiymatini membrananing ikkala tomonida tenglashtirsak, sistema muvozanatlanadi. Bunga polimer eritmasiga tashqaridan bosim berib erishish mumkin. Bunday ortiqcha bosim osmotik bosim π deb ataladi va u kimyoviy potentsial o'zgarishiga quyidagicha bog'liq:

$$\Delta \mu = -\pi \cdot V_1 \quad (9.3)$$

bunda, V_1 - erituvchining molyar hajmi. Cheksiz suyultirilgan erigan moddaning molyar qismi nolga intiladi:

$$\pi \cdot V_1 = -RT \ln x_1 = RTx_2 \quad (9.4)$$

x_1 va x_2 - erituvchi va erigan moddaning molyar qismlari.

Bunda,

$$x_2 \approx c_2 \frac{V_1}{M_1} \quad (9.5)$$

c_2 va M_2 - erigan moddaning konsentratsiyasi va molekulyar massasi.
(9.5) ifodani (9.4) ga qo'ysak, Vant-Goff tenglamasi kelib chiqadi:

$$\left(\frac{\pi}{c_2} \right)_0 = \frac{RT}{M_2} \quad (9.6)$$

Bu tenglama ideal eritmalar uchun to'g'ri keladi, polimerlarning real eritmaları juda suyultirilganda ham ideallikdan ancha uzoq. Shuning uchun ularga quyidagi tenglamani tatbiq qilish mumkin:

$$\frac{\pi}{c_2} = \frac{RT}{M_2} + Ac_2 + Bc_2^2 + \dots \quad (9.7)$$

bu yerda, $\frac{\pi}{c_2}$ - keltirilgan osmotik bosim; A va B - virial koeffitsientlar. A -koeffitsienti polimerning molekulyar massasi va makromolekulalar tuzilishiga bog'liq. Eritma cheksiz suyultirilganda (9.7) tenglama quyidagi ko'rinishga ega bo'ladi:

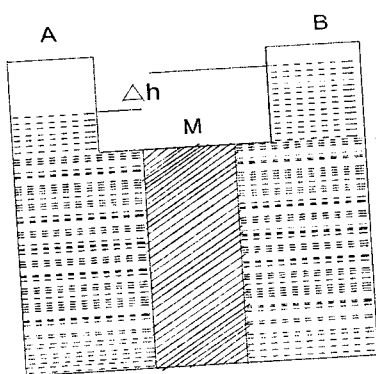
$$\lim_{c_2 \rightarrow 0} \left(\frac{\pi}{c_2} \right) = \frac{\pi}{c} = \frac{RT}{M_2} \quad (9.8)$$

$\frac{\pi}{c}$ ning qiymati tajriba yo'li bilan eritmaning osmotik bosimini bir nechta konsentratsiyada o'lchab $\pi = f(c)$ grafigidagi to'g'ri chiziqni cheksiz suyultirilgan konsentratsiya ($c = 0$) gacha ekstrapolyatsiya qilib topiladi. Polimer molekulyar massasi quyidagi tenglamadan hisoblanadi:

$$\overline{M}_n = \frac{RT}{\pi/c} \quad (9.9)$$

Bu usul o'rtacha arifmetik molekulyar massani ($3 \cdot 10^4 - 2 \cdot 10^6$) topish imkonini beradi, chunki osmotik bosim polimer molekullari soniga bog'liq. Osmometrik usul krioskopik va ebullioskopik usullarga qaraganda ancha aniq, ammo yarim o'tkazgich pardalar tayyorlash etarlicha takomillashmaganligi sababli aniqlik biroz pasayadi.

70-rasmda osmometr sxemasi ko'rsatilgan. Osmometr bir-biridan yarimo'tkazgich parda M orqali ajratilgan ikki qism (kamera) dan iborat va bosimni o'lchash uchun xizmat qiluvchi A hamda B kapillyarlar bilan jihozlangan. Kameralarning biriga erituvchi, ikkinchisiga – polimer eritmasi quyiladi. A va M kapillyarlardagi



Erituvchi

Eritma

70-rasm. Osmometr sxemasi:

A, B – kapillyarlar;

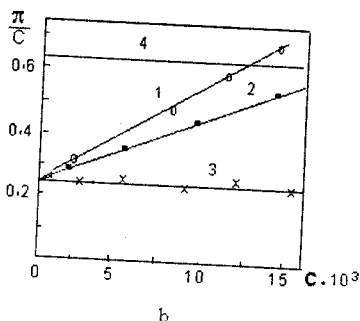
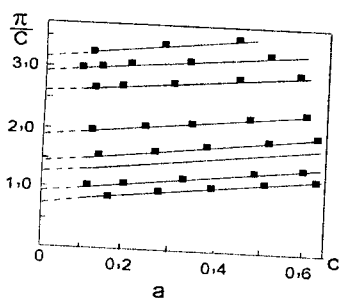
M – yarim o'tkazgich membrana.

suyuqlik balandligini o'zgartirmay saqlash uchun M kapillyardagi suyuqlikka ko'rsatiladigan tashqi bosim eritmaning osmotik bosimiga teng bo'ladi. 71-rasmda ancha past konsentratsiyalarda amalga oshirilgan tipik osmotik o'lchashlar natijalari berilgan.

π/c ning c ga to'g'ri chiziqli bog'liqligi (9.7) tenglamadagi c^2 tutuvchi hadini nazarga olmasa ham bo'lishini ko'rsatib turibdi. $c=0$ gacha ekstrapolyatsiya qilib topilgan to'g'ri chiziqlarning π/c o'qi bilan kesishgan nuqtasi π/c qiymatni beradi, undan esa polimerning molekulyar massasi hisoblanadi.

Turli xil erituvchilarda bitta polimerga taalluqli bo'lgan to'g'ri chiziqlarning π/c ordinata o'qi bilan bir nuqtada kesishishi π/c ning va topilgan M_2 qiymatlarning erituvchi tabiatiga bog'liq emasligiga guvohlik beradi (71-rasm, b). Bitta yuqori molekulyar birikmaning bitta erituvchidagi turli polimergomologlarini aks ettiruvchi to'g'ri chiziqlarning parallelligi, χ koeffitsientning molekulyar massaga deyarli bog'liq emasligini ko'rsatadi (71-rasm, a); unga polimer va erituvchining tabiati katta ta'sir o'tkazadi. Masalan, nitrosellyulozaning siklogeksanondagi eritmasi uchun $\chi=0,1$, atsetonda esa $\chi = 0,30$; polistirolning benzoldagi va toluoldagi eritmalari uchun χ mos ravishda 0,2 va 0,44 ga teng.

Osmometrik usul bilan 3000 – 20 000 oraliqdagi molekulyar massalarni aniqlash mumkin.



71 – rasm. Har xil eritmalar uchun π/c nisbatning c ga bog‘liqligi: a – sellyuloza atsetatining atsetondagi eritmasi har xil fraksiyalari; b – nitrosellyulozaning atseton (1), metanol (2), nitrobenzol (3) dagi eritmasi va Vant-Goff tenglamasiga bo‘ysinadigan ideal eritma (4).

Molekulyar massani nur yoyish yordamida aniqlash

Yorug‘lik nuri yorug‘lik to‘lqinining 0,1 qismiga teng o‘lchamli zarrachalar bilan to‘qnashganda nurning qaytishi va difraksiyon tarqalishi kuzatiladi. Nur yoyishning sababi quyidagicha: yorug‘lik to‘lqinlarining o‘zgaruvchan elektr maydonlari zarrachalarning elektronlari tebranishiga, zaryadlar orasidagi masofaning doim kamayishi yoki ortishiga (induksion qutilarda) olib keladi, bu esa, o‘z navbatida har tomonlama tarqaladigan ikkilamchi nurlanishga olib keladi. Zarrachalar qanchalik yirik bo‘lsa, ularda shunchalik ko‘p induksion qutblar paydo bo‘ladi va elektronlar pog‘onalarining qutblanishi oson bo‘ladi va induksion qutblarning hosil bo‘lishini osonlashtiradi.

Suyuqlik yoki qattiq moddalarga o‘xshash moddaning zarrachalari (molekulalari) bir-biriga yaqin joylashgan bo‘lsa, bir zarrachadan yoyilgan nur boshqa zarrachalardan yoyilgan nurlar bilan interferensiyalanishi mumkin, agar molekulalar tartibli qatorlarga joylashgan bo‘lsa, ulardagi interferensiya butunlay nur yoyilishini yo‘q qiladi. Polimer eritmalarida tasodifiy molekulalarning bir joyda to‘planishi (fluktuatsiya) berilgan juda kichik hajmda uzluksiz konsentratsiyaning o‘zgarishi eritmada qanday bo‘lsa, shunday qoladi. Bu fluktuatsiyalar interferensiya natijasida nur tarqalishining to‘liq

o'chishiga halal beradi va kuzatilayotgan nur yoyilishiga sabab bo'ladi.

Demak, eritmada zichlik va konsentratsiya fluktuatsiyalari yuqori bo'lsa, nur yoyilishi katta bo'ladi. Konsentratsiya o'zgarishi erkin energiyaning o'zgarishi bilan boradi va bu o'zgarishni osmotik bosimning bajargan ishi deb qarash mumkin. Bu esa nur yoyilishining intensivligi osmotik bosimga bog'liqligini ko'rsatadi.

Debay Eynshteynning nur yoyilish fluktuatsion nazariyasiga asoslanib polimerlarning suyultirilgan eritmalar quyidagi munosabatga bo'ysinishini ko'rsatdi:

$$\frac{Hc}{\tau} = \frac{1}{RT} \left(\frac{dp}{dc} \right) \quad (9.10)$$

bu yerda,

$$H = \frac{32\pi}{3} \cdot \frac{n_0^2}{N_A \cdot \lambda^4} \left(\frac{dn}{dc} \right)^2$$

c – konsentratsiya; τ – eritmaning loyqaligi¹; n_0 va n erituvchi va eritmaning sindirish ko'rsatkichlari; N_A – Avogadro soni; λ – yorug'likning to'lqin uzunligi; p – osmotik bosim. Amalda qo'llanilayotgan konsentratsiyalar oralig'ida $(n - n_0)$ konsentratsiya o'zgarishiga mutanosib bo'lgani uchun gradient $\frac{dn}{dc}$ ni $\frac{(n - n_0)}{c}$ ishora bilan almashtirish mumkin.

(9.10) tenglamadagi osmotik bosimni ifodalovchi qatorni birinchi ikkita a'zosi bilan cheklanib differensiallasak:

$$\frac{\partial p}{\partial c} = \frac{d \left(\frac{RTc}{M} + RTA_2c^2 \right)}{dc} = RT \left(\frac{1}{M} + 2A_2c \right)$$

ifoda kelib chiqadi va uni (9.10) ga qo'ysak:

$$\frac{Hc}{\tau} = \frac{1}{RT} RT \left(\frac{1}{M} + 2A_2c \right) = \frac{1}{M} + 2A_2c \quad (9.11)$$

tenglama kelib chiqadi. Amalda molekulyar massani aniqlash uchun $\frac{Hc}{\tau}$ ni c ga bog'liq bo'lgan chizmadagi egri chiziqni $c = 0$ gacha

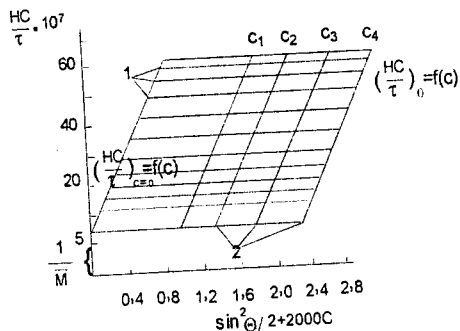
¹ Yoyilgan va boshlang'ich nurlarning intensivligi nisbatidan aniqlanadi (I_0 / I). Polimer eritmalar uchun τ – qiymati 10^{-3} ga teng.

ekstrapolyatsiya qilib $\left(\frac{Hc}{\tau}\right)_{c \rightarrow 0} = \frac{1}{M}$ topiladi. Afsuski, bu tenglama $\lambda/20$ dan katta bo'lmagan (λ – tushayotgan nurning to'liq uzunligi) zarrachalarning molekulyar massasini aniqlash mumkin, chunki ular nurlanishning ikkilamchi markazlari bo'lib, bir xil fazada tebranayotgan to'liqlarni tarqatadi. Agar makromolekula o'lchamlari $0,05 - 0,1 \lambda$ dan yuqori bo'lsa, u bir-biridan salgina uzoqlashgan va har xil fazalarda nur yoyadigan markazlar yig'indisidan iborat bo'ladi. Nur yoyish burchagi θ qancha katta bo'lsa, fazalar farqi ham shuncha katta bo'ladi. Undan tashqari, ichki molekulyar interferentsiya natijasida har xil θ – lar uchun yoyilayotgan nurning intensivligi bir xil bo'lmaydi, natijada topilgan M ning qiymati ham har xil bo'ladi. Bunday molekulyar massaning yoyilish burchagiga bog'liqligini $P(\theta)$ funksiya yordamida hisobga olib molekulyar massani quyidagi tenglama orqali aniqlash mumkin:

$$\frac{Hc}{\tau} \cdot P\theta = \frac{1}{M} \quad (9.12)$$

Keltirilgan funksiyaning murakkab ko'rinishda ekanligiga qaramay $\theta = 0$ da $P(\theta) = 1$ bo'ladi (chunki birlamchi nurning yo'nalishida fazalar farqi bo'lmaydi va shuning uchun interferentsiya ham, nur yoyilishning susayishi ham kuzatilmaydi). Bu esa o'z navbatida $P(\theta)$ funksiya ko'rinishini aniqlashdek murakkab masalani chetlab o'tib B. Zimm usuli yordamida, ya'ni $\frac{Hc}{\tau} \cdot C = 0$ va $\theta = 0$ gacha ekstrapolyatsiya qilib (qo'sh ekstrapolyatsiya) M ni aniqlash imkonini beradi. Buning uchun avval $\frac{Hc}{\tau} = f(c)$ chiziqlar turkumi chiziladi, ularning har biri θ ning bitta doimiy qiymatiga javob beradi, so'ngra $C = 0$ ga teng turli burchakli nuqtalar umumiy $\frac{Hc}{\tau} = f(\theta)$ chizig'i bilan tutashtirilib $\theta = 0$ gacha ekstrapolyatsiya qilinadi (72-rasm). Shunday qilib, ordinata o'qidan ajratilgan kesma bo'yicha $\left(\frac{Hc}{\tau}\right)_{c \rightarrow 0} = \frac{1}{M}$ qiymatini va bunda, n molekulyar massa aniqlanadi. Loyqalanish odatda, fotoelektrik nefelometrda har xil burchak ostida yoyilgan nurning intensivligini o'lchash orqali aniqlanadi. Yorug'lik manbai sifatida simob spektrining faqat yashil

nurlarini o'tkazuvchi yorug'lik filtri bilan jihozlangan simob yoritgichi qo'llaniladi.



72-rasm. Nur yoyish yordamida olingan natijalarni ekstrapolyatsiya qilish uchun qo'llaniladigan B. Zimm diagrammasi. (Sellyuloza nitrating atsetondagi eritmasi), c ni 2000 marta oshirish chizmani chizishni osonlashtirish uchun qilingan. 1 - o'zgarmas θ larda $C = 0$ gacha ekstrapolyatsiya qilish natijalari; 2 - o'zgarmas c larda $\theta = 0$ gacha ekstrapolyatsiya qilish natijalari.

Nur yoyish usulining boshqa usullardan farqi shuki, unda o'lchashlar tez amalga oshiriladi.

Bu usul o'rtacha massaviy molekulyar massani beradi, chunki umumiy loyqalanish har bir fraksiyaning loyqalanish yig'indisidan iborat:

$$\tau = \sum_i \tau_i$$

bu yerda, $\tau = Hc\bar{M}$ va $\tau_i = Hc_i M_i$ (H - barcha fraksiyalar uchun bir xil qiymatga ega bo'ladi). τ va τ_i larning qiymatlarini qo'ysak

$$Hc\bar{M} = H(c_1 M_1 + c_2 M_2 + \dots + c_i M_i)$$

yoki

$$\bar{M} = \frac{c_1}{c} M_1 + \frac{c_2}{c} M_2 + \dots + \frac{c_i}{c} M_i = f_1 M_1 + f_2 M_2 + \dots = \sum f_i M_i = \bar{M}_w$$

Molekulyar massani diffuzion usul bilan aniqlash

Makromolekulalarning eritmadagi diffuziyasi ularning o'lchamlari va shakli bilan bevosita bog'langan. Diffuziya koeffitsienti D va polimer zichligi ρ yordamida molekulyar massani aniqlash mumkin.

Tajribada D ni aniqlashda to'siq orqali ikki qismga bo'lingan va o'zgarmas haroratda ishlaydigan maxsus idish (kyuveta)dan foydalaniladi. Aniq vaqtda ajratuvchi to'siq olinadi va eritma bilan

erituvchi to'qnashib o'zaro diffuziya boshlanadi. D ning qiymati quyidagi tenglama orqali topiladi:

$$D = \frac{x_1^2 - x_2^2}{4\tau \ln \frac{c_2}{c_1}} \quad (9.13)$$

bu yerda, c_1 va c_2 lar c_1 va c_2 masofalardagi polimer konsentratsiyalari va τ - diffuziya vaqti. Molekulyar massa (M) Eynshteyn tenglamasi orqali aniqlanadi:

$$\overline{M} = \frac{K' \rho}{D^3 (f/f_0)^3} \quad \text{bunda,} \quad K' = \frac{R^3 T^3}{16r\pi^2 \eta^3 N_A^2} \quad (9.14)$$

bu yerda, T - mutloq harorat; η - muhit qovushqoqligi; r - diffuzlanayotgan sharsimon zarracha radiusi; N_A - Avogadro doimiysi; f/f_0 - asimetriya omili; D - diffuziya koeffitsienti (D_0 - tekshirilayotgan polimer o'lchamiga ega bo'lgan sharsimon zarrachaning diffuzlanish koeffitsienti), u asimetrik zarrachalar suspenziyalarining qovushqoqligi nazariyalari asosida hisoblanadi.

Ultratsentrifugalash usuli

Qattiq modda suspenziyasi baland silindrga solinganda, zarrachalari muhit qarshiligini engib asta-sekin idish tubiga cho'kaboshlaydi. Sedimentatsiya (cho'kish) tezligi zarrachalarning o'lchami va shakliga, muhit bilan osilib turgan zarrachalar zichliklarining (ρ_0 va ρ) farqiga va muhit qovushqoqligi (η) ga bog'liq. Stoks qonuni bo'yicha sferik zarrachalarning cho'kish tezligi $\frac{dx}{dt} = \frac{2}{9} \cdot \frac{r^2(\rho - \rho_0)g}{\eta}$ ga teng.

Bu yerda, x - tushayotgan zarrachalarning τ - vaqt ichida yurib o'tgan masofasi; g - og'irlik kuchining tezlanishi.

Bu tenglamaga asosan zarrachaning radiusi r kichrayishi bilan dx/dt kamayib boradi. Agar suspenziyalarda cho'kish tezligi katta bo'lib oson o'zgarsa, maydaroq zarrachalarga o'tganda u shunchalik kamayib ketadiki, uni amalda aniqlash juda qiyin bo'ladi. Makromolekulalar o'lchamiga teng bo'lgan zarrachalarga bunda, y cho'kish uchun ko'p-yillar kerak bo'lar edi, bu esa molekulyar massani amalda sedimentatsiya usuli bilan aniqlash mumkin emasligini ko'rsatadi. Ammo, agar muhit qarshiligi cho'kishga yagona

to'siq bo'lsa, unda kichik zarrachalar ham ma'lum vaqtdan keyin idish tubiga etib boradi, lekin bu hodisa kuzatilmaydi, chunki zarrachalar o'lchami kichrayishi bilan Broun harakatining ahamiyati ortaboshlaydi, bu esa zarrachalarning dispers faza bo'yicha bir tekisda taqsimlanishiga olib keladi.

Polimer molekulari cho'kishini tezlashtirish uchun ultratsentrifugadan foydalaniladi. Sentrifugalash jarayonida sferik zarrachalarning sedimentatsiya tezligini aniqlash uchun Stoks tenglamasidagi g ni markazdan qochma tezlanish $\omega^2 x$ (ω - rotor aylanishining burchak tezligi, x - aylanish o'qigacha bo'lgan masofa) bilan almashtirish lozim, chunki u g dan farq qilib x ga bog'liq bo'ladi. Demak, makromolekulalarning sedimentatsiya tezligi ularning cho'kishi bilan ortib boradi:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{\frac{2}{9} \cdot r^2 (\rho - \rho_0) \omega^2 x}{\eta} = \frac{2}{9} \cdot \frac{r^2 \rho (1 - \frac{\rho_0}{\rho}) \omega^2 x}{\eta} \quad (9.15)$$

η ni $f_0 / 6\pi$ (Stoks qonuni bo'yicha sferik zarrachalar ishqalanish koeffitsienti) ga almashtirib, olingan ifodani Avogadro soniga bo'lib ko'paytirsak va $M = \frac{4}{3} \pi r^3 \rho N_A$ ligini hisobga olsak quyidagi tenglama kelib chiqadi:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{M \left(1 - \frac{\rho_0}{\rho} \right) \omega^2 x}{f_0 N_A}$$

Nosferik zarrachalar uchun $f = \frac{RT}{D} = \frac{RT}{N_A D}$ bo'lganligi uchun $f N_A = \frac{RT}{D}$ bo'ladi,

natijada $\frac{dx}{dt} = \frac{MD(1 - \rho_0 / \rho) \omega^2 x}{RT}$ ni hosil qilamiz.

Agar $\rho = \frac{1}{\bar{V}}$ deb taxmin qilsak ($\bar{V}$ - partsial solishtirma hajm) va $dx/dt / \omega^2 x = S$ deb belgilasak, unda

$$M = \frac{RTS}{D(1 - \bar{V} \rho_0)} \quad (9.16)$$

bo'ladi.

Nolinchi konsentratsiyagacha ekstrapolyatsiya qilib olingan S - qiymat sedimentatsiya doimiysi deyiladi va makromolekulaning

eritmada ifodalovchilaridan biri bo'ladi. U cho'kish tezligining maydon kuchlanishiga nisbatini ko'rsatadi va 2 dan ($M = 10\,000$) 200 gacha ($M = 10\,000\,000$) qiymatlarni qabul qilaoladi. ρ ning molekulyar massa bilan bog'liqligi $\rho = K_s M^{1-b}$ tenglama bilan ifodalanishi mumkin; bu erda, K_s - doimiy son, b - makromolekulaning eritmada konformatsion shakli bilan bog'liq bo'lgan o'zgarma kattalik.

Ultratsentrifugada molekulyar massani faqat sedimentatsiya tezligi orqali emas, balki zarrachalarning cho'kishi va qayta diffuzlanish jarayonlari muvozanat paytidagi (sedimentatsion muvozanat) konsentratsiyalar taqsimlanishini o'rganish yo'li bilan ham aniqlash mumkin. Agar birinchi usulda diffuzion jarayonlarning ahamiyati uncha katta bo'lmasa, sedimentatsion muvozanatda nisbatan kuchsiz markazdan qochuvchi maydonlar qo'llanganligi uchun moddalarning sedimentatsiya va diffuzion ko'chish tezliklari bir-biriga yaqin bo'ladi. Muvozanat paytida bu tezliklar bir-biriga teng bo'ladi va erigan polimer moddaning ko'chishi to'xtaydi. Bu usulda molekulyar massani hisoblash uchun quyidagi tenglama qo'llaniladi:

$$M = \frac{2RT \ln \frac{c_2}{c_1}}{\omega^2 (1 - \bar{V} \rho_0) (x_2^2 - x_1^2)} \quad (9.17)$$

Olingan ifodada diffuziya koeffitsienti qo'llanmaganligi zarrachalar shaklini hisobga olmaslik imkonini beradi va undan tashqari olingan natijalarga solvatlanish ham ta'sir etmaydi. Molekulyar massani bu usulda aniqlash muvozanat tashkil topgandan so'ng aylanayotgan rotor o'qidan x_1 va x_2 masofalarda c_1 va c_2 konsentratsiyalarni o'lchash bilan amalga oshiriladi. Ultratsentrifugadagi barcha aniqlashlarni juda suyultirilgan eritmalarda, iloji boricha «yomon» erituvchi va aralashishning kritik haroratlariga yaqin haroratda olib borish kerak.

Viskozimetrik usul

Polimerlar suyultirilgan eritmalarining qovushqoqligi ko'pincha kapillyar viskozimetrlarda V hajmli suyuqlikning laminar oqish vaqti t orqali aniqlanadi. Puazeyl qonuni bo'yicha kapillyardagi laminar oqim uchun

$$[\eta] = \frac{\pi \cdot r^4 p \tau}{8V \cdot l} \quad (9.18)$$

bu yerda, p - bosim; l va r - kapillyarning uzunligi va radiusi. Nisbiy qovushqoqlik esa quyidagi tenglama orqali topiladi:

$$\eta_{nis} = \frac{t_1}{t_0} \quad (9.19)$$

bu yerda, t_0 va t_1 - erituvchi va eritmaning kapillyardan oqib o'tish vaqti. Keltirilgan qovushqoqlik va eritma konsentratsiyasi orasidagi munosabatdan $c = 0$ gacha ekstrapolyatsiya qilib (65-rasm) xarakteristik qovushqoqlik topiladi.

Polimer molekulyar massasini faqat viskozimetrik o'lchashlar orqali aniqlash mumkin emas, chunki Mark-Kun-Xauvink tenglamasi yordamida hisoblash uchun $[\eta]$ dan tashqari K va α ning ham qiymatlari ma'lum bo'lishi kerak. Bu qiymatlar odatda aniq polimergomologik qator va erituvchi uchun boshqa birorta, masalan, osmometrik usul bilan molekulyar massa topilib aniqlanadi. Agar bunda, yaxshilab fraksiyalarga ajratilgan polimer namunalaridan foydalanilsa viskozimetrik usul bilan aniqlangan molekulyar massa osmometrik usulda aniqlangan bilan bir xil bo'ladi (monodispers polimerlar uchun barcha o'rtacha molekulyar massalar teng). Shtaudingerning umumlashgan tenglamasini logarifmlasak:

$$\lg[\eta] = \lg K + \alpha \lg M_1$$

ifodani olamiz, u $\lg[\eta] - \lg[M]$ koordinatlardagi to'g'ri chiziqlarning matematik ifodasidir. K ni $\lg[\eta]$ o'qidagi to'g'ri chiziq ajratgan kesmadan, α ni esa shu to'g'ri chiziqlarning tangens burchagidan topiladi. Shu yo'l bilan topilgan K va α lardan keyinchalik ayni shu sistema uchun molekulyar massani viskozimetrik o'lchashlar yordamida aniqlashda foydalaniladi. Ana shunday tekshirishlar natijasida kauchuksimon bukiluvchan polimerlar uchun $\alpha = 0,64 - 0,67$ qiymatlarni, qattiq sellyuloza molekullari uchun $\alpha = 0,8$, nitrat sellyuloza molekullari uchun esa $\alpha = 1,0$ topilgan. Molekulyar massa kamayishi bilan makromolekulaning o'ralish qobiliyati va α ning qiymati birga yaqinlashib boradi. K ning qiymati 10^{-4} atrofida bo'ladi. Demak, viskozimetrik o'lchashlar makromolekulaning o'ralish darajasi va konformatsion shakli haqida ma'lumot beraoladi.

Yuqorida ko'rsatilgan qovushqoqlik qonunlari faqat tarmoqlanmagan polimerlar uchun qo'llanishi mumkin.

Kimyoviy usullar

Bu usul makromolekula uchlaridagi funksional guruhlar (gidroksil, karboksil, amin va boshqalar)ni, initsiatorlarning nishonlangan fragmentlari (peroksid, azobirikmalar va boshqalar) yoki makromolekuladagi alohida atomlar (xlor, brom, oltingugurt va boshqalar)ni aniqlashga asoslangan.

Kimyoviy usul asosan polikondensatlanish yoki polibirikish reaksiyalari orqali olingan chiziqli polimerlarni taxlil qilish uchun qo'llaniladi. Bu usulni radikal polimerlanish orqali olingan polimerlarni, ular makromolekulalari uchlarida aniqlash mumkin bo'lgan guruhlar (masalan, nishonlangan initsiatorlar yoki zanjir uzatgichlar) bo'lganda ham ishlatish mumkin. Bunda zanjir uzilish mexanizmi va monomerga zanjir uzatilish imkoniyatlarini hisobga olish kerak, chunki ular makromolekulaga to'g'ri keluvchi guruhlar tavsifining o'zgarish imkoniyatlariga ta'sir o'tkazadi. Makromolekulalar uchlaridagi guruhlar ulushi zanjirlarda kam bo'lgani sababli, ularni juda aniq usullar yordamida aniqlanadi. Ularni kimyoviy va fizikaviy (spektroskopik, kalorimetrik, radiometrik va h.k.) usullar bilan aniqlanadi. Polimerlarning molekulyar massasi ortishi bilan makromolekula uchlaridagi guruhlarining zanjirdagi ulushi kamayib boradi va kimyoviy usulning aniqligi pasayadi. Kimyoviy usul bilan $\bar{M} \leq 5 \cdot 10^4$ bo'lgan molekulyar massani aniqlash mumkin.

Zanjir uchlarida guruhlarining taxlili asosida o'rtacha arifmetik molekulyar massani quyidagi formula vositasida aniqlanadi:

$$\bar{M}_n \leq 5 \cdot 10^4 \frac{\sum xy}{z} \quad (9.20)$$

bunda, x – bitta zanjirga to'g'ri kelgan guruhlar soni; y – zanjir uchlaridagi guruhning molekulyar massasi; z – tajribada topilgan zanjir uchlaridagi guruhlar miqdori.

Kimyoviy usul o'rtacha arifmetik molekulyar massaning qiymatini beradi.

a) *Poliefirlarning molekulyar massasini aniqlash.* Poliefir makromolekulalari uchlarida karboksil va gidroksil guruhlar tutadi.

Poliefirlarning molekulyar massasini kislota soni (K.S.) va gidroksil soni (G.S.) ni aniqlash orqali quyidagi formulalar vositasida topiladi:

$$\overline{M}_n = \frac{56,11 \cdot 1000}{K.S.} \quad (9.21)$$

$$\overline{M}_n = \frac{56,11 \cdot 1000}{G.S.} \quad (9.22)$$

Poliefirda uchlarida ikkita karboksil yoki ikkita gidroksil guruh tutgan ma'lum miqdordagi makromolekulalarning bo'lishi molekulyar massani hisoblashda xatolikka olib kelishi mumkin. Shuning uchun molekulyar massaning aniq qiymatlarini topish maqsadida makromolekula uchlaridagi ikkala guruhning miqdori aniqlanadi. Molekulyar massani quyidagi formula bilan hisoblanadi:

$$\overline{M}_n = \frac{56,11 \cdot 2 \cdot 1000}{K.S. + G.S.} \quad (9.23)$$

b) *Poliamidlarning molekulyar massasini aniqlash.* Poliamidlar makrozanjiri uchlarida amin va karboksil guruhlar tutadi. Poliamidlar molekulyar massasi ana shu guruhlarni aniqlash orqali topiladi:

$$\overline{M}_n = \frac{36,5 \cdot 1000}{A.S.} \quad (9.24)$$

$$\overline{M}_n = \frac{56,11 \cdot 1000}{K.S.} \quad (9.25)$$

Bittadan guruh tutgan polimer molekulyar massasini aniqlashdagi xatoliklarni minimumga keltirish uchun hisoblashni uchlaridagi ikkita guruhni hisobga olib amalga oshiriladi. Agar amin soni 1 g polimerga to'g'ri kelgan KOH mg larida ifodalangan bo'lsa molekulyar massa quyidagi formula bilan hisoblanadi:

$$\overline{M}_n = \frac{56,11 \cdot 2 \cdot 1000}{A.S. + K.S.} \quad (9.26)$$

c) *Epoksid smolalar molekulyar massasini aniqlash.* Epoksid smolalar makromolekulalari uchlarida epoksid guruhlar bo'ladi. Chiziqsimon epoksid smolaning molekulyar massasini epoksid guruhlar tarkibiga (E) ko'ra hisoblanadi:

$$\overline{M}_n = \frac{43 \cdot 2 \cdot 1000}{E} \quad (9.27)$$

Gel-filtratsiya yoki gel-xromatografiya usuli

Gel-xromatografiya usulida maxsus kolonkalar (zanglamas po'latdan tayyorlanadi) har xil suyuqliklarda yaxshi bo'kadigan

choklangan polimer iviqlar bilan to'ldirilgan bo'ladi. Suvli eritmalarida ishlash uchun sefadeks – S (epixlorgidrin bilan choklangan dekstran), biogel – R (bis-metilendimetakrilamid bilan choklangan poliakrilamid), sferon – R (dimetakrilatetilenglikol bilan choklangan polioksietilenmetakrilat), organik eritmalar uchun sefadeks – LH, stirolgel (divinilbenzol bilan choklangan polistirol) va maxsus tayyorlangan g'ovak shishalar qo'llanadi.

Yuqori molekulyar birikmaning molekulyar massasini aniqlash uchun, u eritiladi va eritmasi iviq to'ldirilgan kolonkaga yuboriladi. So'ng bu kolonka erituvchi bilan yuviladi. Polimer molekulyar massasining kattaligiga qarab iviqning g'ovaklarida taqsimlanadi. Molekulyar massasi katta bo'lgan polimer kolonkadan oldinroq yuvilib chiqadi. Molekulyar massani hisoblash uchun Mur tenglamasidan foydalaniladi:

$$V = C_1 + C_2 \lg M \quad (9.28)$$

bu yerda, V – makromolekulaning kolonkadan yuvilib chiqqan hajmi; C_1 va C_2 lar makromolekula va erituvchi tabiatiga bog'liq bo'lgan kattaliklar. C_1 va C_2 larni aniqlash uchun qo'llanilayotgan kolonka darajalanadi (kalibrovkalanadi), ya'ni qo'llanayotgan polimerning molekulyar massasi aniq bo'lgan 7 – 8 ta fraksiyani kolonkadan yuvib chiqariladi va ularning chiqish hajmi aniqlanadi. So'ngra $V - \lg M$ koordinatlarda grafik chizilib C_1 va C_2 larning qiymatlari aniqlanadi (C_1 – egri chiziq bilan ordinata o'qining kesishgan qismi, C_2 – esa egri chiziq hosil qilgan burchak tangensiga teng kattalik).

Polimerlar molekulyar massasini aniqlashning boshqa usullari

Molekulyar massani aniqlash uchun berilgan usullar asosan polimer eritmasining u yoki bu xossasini tekshirishga asoslangan, lekin har doim ham polimerni eritish uchun qulay erituvchi tanlash imkoniyati bo'lavermaydi yoki polimer umuman erimasligi mumkin. Bunday hollarda makromolekula uzunligiga bog'liq bo'lgan har qanday fizikaviy xossalardan foydalanish mumkin.

a) *Chiziqsimon amorf polimerlarning molekulyar massasini ularning oquvchanlik harorati orqali aniqlash.* Poliizobutilen asosida olib borilgan tajribalar shuni ko'rsatadiki, polimerlarning oquvchanlik harorati (T_{0q}) molekulyar massa ortishi bilan tez ortadi, shishalanish

harorati (T_{sh}) esa o'zgarmaydi. Polimerlanish darajasi va haroratlar farqi ($T_{oq}-T_{sh}$) orasida oddiy munosabat mavjud:

$$\lg \bar{P} = A + B \frac{T_{oq} - T_{sh}}{C + (T_{oq} - T_{sh})} \quad (9.29)$$

bu yerda, $\bar{P}$ – polimerlanish darajasi; A, B, S - lar berilgan polimergomologik qator uchun mos keladigan o'zgarmas kattaliklar.

b) *Polimerlar molekulyar massasini ularning suyuqlamalar qovushqoqligi yordamida aniqlash.* Bu usul polimer suyuqlamalarining qovushqoqligi va polimerlanish darajasi orasidagi bog'lanishga asoslangan:

$$\lg \eta = 6,40 + \frac{1897}{T} + 0,1764 \sqrt{\bar{P}_w} \quad (9.30)$$

bunda, η – suyuqlama qovushqoqligi; T – mutloq harorat; $\bar{P}_w$ – polimerlanish darajasi.

Bu tenglama poliefirlar uchun topilgan. Boshqa polimerlar uchun ham shunday bog'lanishlarni aniqlash mumkin.

Nazorat savollari va mashqlar

1. Nima uchun polimerlarning aniqlangan molekulyar massasi o'rtacha qiymatni tashkil qiladi?
2. Polimerlarning polidispersligi nima?
3. O'rtacha arifmetik va o'rtacha massaviy molekulyar massalar o'rtasida qanday farq bor?
4. Polimer eritmaları nima uchun qovushqoqlikka ega?
5. Mark-Kun-Xauvink tenglamasidagi « K » va « α » konstantalarning fizik-ma'nosini tushuntiring.
6. Polimer eritmasining qovushqoqligi bilan erituvchi tabiati orasida qanday bog'lanish bor?
7. O'rtacha arifmetik molekulyar massa qanday usullar bilan aniqlanadi?
8. O'rtacha massaviy molekulyar massa qanday usullar bilan aniqlanadi?
9. O'rtacha qovushqoq molekulyar massa qanday aniqlanadi?
10. Osmometrik usul bilan molekulyar massa qanday aniqlanadi?
11. Krioskopik usul bilan molekulyar massa qanday aniqlanadi?

12. Polimerlarni cho'ktirib va eritib fraksiyalashning eksperimental mohiyatini tushuntiring.
13. Nima uchun polimer eritmalarining osmotik bosimi erituvchi tabiatiga bog'liq bo'ladi?
14. Polimerlar molekulyar massasini aniqlashning diffuziya va sedimentatsiya usullari nimaga asoslangan?
15. Polimerlar molekulyar massasini aniqlashning nur yoyish usuli nimaga asoslangan?
16. Gel-xromatografiya usuli va uning ahamiyati.
17. Polimerlar molekulyar massasini aniqlashning zanjir uchlariidagi funksional guruhlar usuli nimaga asoslangan?
18. Molekulyar-massaviy taqsimotning integral va differensial egrilari qanday tuziladi?

X BOB. POLIMER ERITMALARINING STRUKTURASI

Polimer buyumlar ko'pincha strukturasi shakllantiriladigan ashyolar (tolalar, pardalar, qoplamalar va h.k.) strukturasi belgilovchi eritmalar yoki iviqlardan shakllantiriladi. Shuning uchun polimer eritmasining strukturasi o'rganish, polimer strukturasi o'rganishdan muhimroq.

Qovushqoqlik va dielektrik relaksatsiyani o'lchash, yadro magnit rezonans, termodinamik tadqiqotlar, IQ-spektroskopiya va h.k. usullarning ko'rsatishicha, ikki suyuqlik aralashtirilganda ulardan har birining strukturasi o'zgarish kuzatiladi. Bu ayniqsa, yaxshi strukturalanuvchi suyuqlik – suvda aniq ko'rinadi; suvga turli xil ionlar kiritilganda uning strukturasi tartiblanishi yoki tartibsizlanishi mumkin. Bunda suv molekularining harakati va relaksatsiya vaqti τ o'zgaradi. Xuddi shunday hodisa suv – spirt eritmalarida kuzatiladi. Eritmada suv katta miqdorda bo'lganda spirt molekulariga oson kiraoladigan suv strukturasi saqlanib qoladi. Spirtga suv molekulari kiritilganda uning strukturasi o'zgaradi va o'rtacha konsentratsiyalar sohasida ikkala komponent molekularidan iborat struktura hosil bo'ladi.

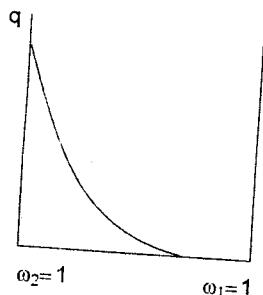
Komponentlar strukturasi o'zgarishi suvsiz eritmalarida ham sodir bo'ladi va bunda, komponentlar orasidagi moyillik darajasiga ko'ra turli xil (solvatlanish) yoki bir jinsli molekular orasida o'zaro ta'sirlashish (assotsilaniş) hodisalari kuzatiladi. Ikkala holda ham molekular harakatchanligi va relaksatsiya vaqti o'zgaradi.

Polimer eritmalaridagi solvatlanish

Polimerga bog'langan erituvchi miqdorini bog'larning mustahkamligi yoki molekular harakatchanligi haqida ma'lumot beruvchi qator usullar yordamida baholash mumkin. Bularga termokimyo (erish issiqligi va issiqlik sig'imini o'lchash) usullari, suyuqlik siqilishi va dielektrik relaksatsiyani o'rganish, yadromagnit rezonansi va h.k. ni kiritish mumkin.

Suyultirish yoki sorbsiyalash issiqliklarini aniqlash. Katta miqdordagi erituvchida polimerning integral erish issiqligini aniqlab solvat qavat qalinligi haqida ma'lumot olib bo'lmaydi, chunki aniqlangan issiqlik effekti yutilgan erituvchining nechta molekulasiga to'g'ri kelishi noma'lum. Buni faqat integral erish issiqligi yoki sorbsiya issiqligini aniqlash orqali bilish mumkin.

Birinchi usul har xil massaviy ulushda (ω_1), erituvchi tutgan avvaldan tayyorlab qo'yilgan polimer eritmalarining integral suyultirish issiqliklari (Q)ni aniqlashga asoslangan. Avvaldan tayyorlab qo'yilgan eritmada ω_1 ning ortishi u bilan ta'sirlashmagan polimer funksional guruhlar sonining kamayishiga olib keladi. Shuning uchun integral suyultirish issiqligi nulgacha kamayadi (73-rasm).



73-rasm. Integral suyultirish issiqligining suyultirila-yotgan eritmada erituvchi massa ulushiga bog'liqligi.

Polimer bilan ta'sirlashganda issiqlik ajrab chiqsa, «bog'langan» erituvchi, polimer erituvchi bilan ta'sirlashganda issiqlik ajrab chiqishi kuzatilmaydigan yutilgan erituvchining qolgan qismi «erkin» erituvchi deyiladi.

Ikkinchi usul – polimer umuman ta'sirlashmaydigan suyuqlikdagi eritmalaridan polimerga sorbsiyalangan erituvchi miqdorini o'lchashdan iborat. Bunga misol qilib selluloza nitrating atseton-pentan aralashmasidan atsetonning sorbsiyalanishini keltirish mumkin.

n-Pentan polimer tomonidan umuman sorbsiyalanmasligi avvaldan aniqlab olinadi va uning ho'llanish issiqligi juda kichik ($\approx 1,25$ Dj/kg) ekanligi aniqlanadi. So'ngra nitrosellyulozaga atsetonning sorbsiyalanish izotermasi olinib, parallel ravishda o'sha konsentratsiyali eritmalaridan nitrosellyulozaga atsetonning sorbsiyalanish issiqligi o'lchanadi. Bundan esa o'lchangan issiqlik effekti yutilgan erituvchining nechta molekulasiga to'g'ri kelishi aniqlanadi. Shunday usul bilan 1 g nitrosellyuloza 0,473 g atsetonni mustahkam bog'lab olishi ko'rsatilgan. Bu tajribada olingan nitrosellyuloza 11,5% N_2 tutgani sababli har bir NO_3 guruhga 1 ta atseton molekulasiga to'g'ri keladi. Demak, monomolekulyar solvat qavat hosil bo'ladi.

Eritmalarni siqish usuli. Suyuqliklar va suyuq eritmalar uncha katta bo'lmagan siqilishga ega va u bosimga nomutanosib. Qator suyuqliklar uchun 1200 MPa bosimda izotermik siqilish koeffitsienti β_r atmosfera bosimidagi siqilish koeffitsientining 6-7% ini tashkil qiladi.

Ionlar va xatto dipollar juda yuqori bosimga ekvivalent bo'lgan katta kuchlanishdagi elektr maydon hosil qiladi va u quyidagi tenglama vositasida hisoblanadi:

$$P_{dip} = \frac{\varepsilon' - 4}{4\pi\varepsilon'^2} \cdot \frac{\mu^2}{r^6} \quad (10.1)$$

bu yerda, μ – dipol momenti; ε' – muhitning dielektrik o'tkazuvchanligi; r – dipoldan boshlangan masofa.

(10.1) tenglamadan ko'rinib turibdiki, r ning ortishi bilan R_{dip} keskin kamayadi:

$r, \text{\AA}$	1	3	5	10
R_{dip}, MPa	7900	97,5	12,5	0,8

Dipolga bevosita juda yaqin joyda elektr maydon bosimi juda katta, shuning uchun dipolga yopishgan suyuqlik qavati kuchli siqiladi. Bu qavatning siqilish koeffitsienti β_r toza suyuqlikning siqilish koeffitsienti β_0 dan ancha kichik bo'ladi. Dipoldan uzoqlashgan sari maydonning bosimi kamayadi va β_r ning qiymati ortishi kerak. $P=f(r)$ bog'lanishdagi egri chiziqning tikligi tufayli o'zgaruvchan siqilish koeffitsientni real solvat sohani taxminan bevosita dipolga yaqin turgan effektiv *siqiluvchan solvat hajm* bilan almashtirish mumkin va shu hajmdan tashqaridagi suyuqlikning siqilish koeffitsienti β_0 normal qiymatga ega bo'ladi.

Agar α – siqilmaydigan solvat qavatdagi erituvchi ulushi bo'lsa, $(1-\alpha)$ – qolgan («erkin») erituvchi ulushi bo'ladi. U holda $\beta_r = \beta_0(1-\alpha)$ va

$$\alpha = \left(1 - \frac{\beta_r}{\beta_0}\right) \quad (10.2)$$

Agar 100 g eritmada m g erigan polimer va $(100-m)$ g erituvchi bo'lsa, siqilmaydigan erituvchi miqdori $(100-m)(1-\beta_r/\beta_0)$ ko'paytma bilan ifodalanadi. Bundan 1 g erigan modda bog'lab olgan erituvchi miqdori (grammlarda) quyidagicha bo'ladi:

$$h = \frac{(1 - \beta_T / \beta_0)(100 - m)}{m} \quad (10.3)$$

Cheksiz suyultirishgacha ekstrapolyatsiya qilingan va 1 g mo'l moddaga hisoblangan h kattalik solvatlanish soni S deb aytiladi. Sellyuloza efirlari uchun S birdan biroz ortiq; erituvchi molekullari va polimer guruhlar (OH , COOH , CO va boshqalar) orasida vodorod bog'lari hosil bo'lishi mumkin bo'lgan sistemalar uchun $S = 2 - 4$; CCl_4 dagi eritmalar uchun $S = 0$ bo'ladi.

Dielektrik relaksatsiya (DR) usuli. Solvat qavatlar qalinligini aniqlash uchun bog'langan molekullar harakatchanligi va erkin erituvchi farq qilishi lozim degan oddiy taxmindan kelib chiqiladi. Agar erituvchi dipollari solvat qavatda mustahkam ushlanib tursa, ular bog'langan va kam harakatchan hisoblanadi. Shuning uchun eritmaning dielektrik o'tkazuvchanligi toza erituvchinikidan kam bo'ladi.

1 ml eritmaning umumiy solishtirma qutblanishi $P_{1,2,3}$ uch qo'shiluvchining additiv yig'indisi bilan ifodalanishi mumkin:

$$P_{1,2,3} = p_1 n_1 + p_2 n_2 + p_3 n_3 \quad (10.4)$$

bunda, n_1 va n_2 - erkin va bog'langan erituvchining grammlar soni; n_3 - 1 ml eritmadagi polimerning grammlar soni; r_1 , r_2 va r_3 - ularning solishtirma qutblanishi bo'lib, quyidagi tenglama bilan hisoblanadi:

$$p = \frac{\epsilon' - 1}{\epsilon' + 2} \cdot \frac{1}{d} \quad (10.5)$$

d - komponentning zichligi.

1 ml eritmaning qutblanishi quyidagiga teng:

$$P_{1,2,3} = \frac{\epsilon' - 1}{\epsilon' + 2} \quad (10.6)$$

ϵ' - eritmaning dielektrik o'tkazuvchanligi.

Agar 1 ml eritmadagi erituvchining umumiy miqdori $s = n_1 + n_2$ bo'lsa, u holda:

$$p_1(s - n_2) + p_2 n_2 + p_3 n_3 = \frac{\epsilon' - 1}{\epsilon' + 2} \quad (10.7)$$

Bundan 1 g polimerga bog'langan erituvchining grammlar soni (h):

$$h = \frac{n_2}{n_3} = \frac{p_1 s + p_2 n_2 + \frac{\varepsilon' - 1}{\varepsilon' + 2}}{n_3(p_1 - p_2)} \quad (10.8)$$

Polimer eritmalaridagi solvatlanish haqidagi tushunchalar

Ko'plab o'tkazilgan tajribalar asosida polimer eritmalaridagi solvatlanish haqida quyidagi xulosalarga kelgan. Eritmadagi erituvchining bir qismi solvat qavat hosil qilib yoki «bog'langan» erituvchi sifatida polimer tomonidan energetik mustahkam ushlab olinadi. Erituvchining qolgan qismi polimer tomonidan birmuncha bo'sh ushlanadi va «erkin» erituvchini tashkil qiladi.

Polimerdagi funksional guruhlar qutblangan va ularning vodorod bog'lar hosil qilish qobiliyati qancha katta bo'lsa, bog'langan erituvchining miqdori shuncha ko'p bo'ladi. Masalan, nitrosellyuloza eritmalarida u eritma massasining 31 – 43% ini tashkil qiladi. Polivinil spirti yoki oqsillarning suvli eritmalarida (ularda kuchli vodorod bog'lari hosil qilish imkoniyati mavjud) solvat qavatda 60% gacha (polivinil spirtining 44 g ga 72 g suv) suv bo'lishi mumkin. Masalan, qutblangan polimerlarning 40% li eritmalarida mavjud barcha erituvchi bog'langan holda bo'ladi, erkin erituvchi esa mutlaqo bo'lmaydi, degan ma'noni bildiradi. U eritmani suyultirgandagina paydo bo'lishi mumkin.

Bog'langan erituvchi erkin erituvchidan o'z xossalari bilan farq qiladi. U erkin erituvchiga qaraganda ancha orientirlangan, tartiblangan, birmuncha siqilgan holatda bo'lib, molekullari kam harakatlanadi.

Solvat qavatdagi erituvchi molekullari orientirlanishi haqida aralashish partial entropiyasi $\Delta \bar{S}_1$ ning manfiy qiymati guvohlik beradi. Ko'p polimerlarning konsentrlangan eritmalarida quyi molekulyar moddalar molekullarining joylanish usullari soni toza quyi molekulyar moddalarnikidan kam bo'ladi.

Quyimolekulyar moddalarning orientirlanishi, oqimdagi qo'sh nursinish usuli bilan olingan natijalarga ko'ra, juda suyultirilgan polimer eritmalarida kuzatiladi. Bu usul segmentning xususiy optik anizotropiyasini baholash imkonini beradi. Segmentlarning xususiy optik anizotropiyasi ko'pchilik polimerlar uchun hisoblangan bo'lib,

uzoq vaqt u zanjirning kimyoviy tuzilishi yon o'rindoshlar tabiatiga bog'liq bo'lib, erituvchi tabiati va haroratga bog'liq emas, deb hisoblangan. Ko'plab turli xil polimerlar misolida ishonchli ravishda ko'rsatilishicha, segmental anizotropiyaning ishorasi va qiymati harorat va polimerning erituvchi bilan termodinamik ta'sirlashishiga bog'liq. Bu polimer zanjiriga bevosita yaqin joyda erituvchi molekulalarining orientatsion tartiblanishi vujudga kelishi bilan tushuntiriladi. Tajribalarning ko'rsatishicha, erituvchi molekulalarining hatto juda kichik orientirlanishi ham segment anizotropiyasining katta o'zgarishiga olib keladi.

Shunday qilib, cheksiz suyultirilgunga qadar har qanday konsentratsiyali eritmada yaqin solvatlanish mavjud bo'ladi, ya'ni polimer yaqin doiradagi strukturaga ta'sir o'tkazadi.

Polimer eritmalaridagi assotsiatsiya

Alohida izolirlangan makromolekulalar faqat juda suyultirilgan eritmalarda mavjud bo'laolishi mumkin. Konsentratsiyalar fluktuatsiyasi va o'zaro ta'sirlar natijasida konsentratsiya oshganida makromolekulalar «to'plami» yoki assotsiatlar hosil bo'ladi, bunda, y strukturaviy tuzilmalarning hosil bo'lish jarayoni esa assotsiatsiya (multimerizatsiya) deyiladi.

Assotsiatsiya – qaytar jarayon bo'lib, agregatlar assotsiatlardan farq qilib, qayta hosil bo'luvchi va parchalanuvchi statistik fluktuatsion tuzilmalar hisoblanadi. Polimerning assotsilanishga moyilligi, assotsilanish darajasi va assotsiatlarning mavjudlik vaqti qator omillarga bog'liq.

Polimerning kimyoviy tuzilishi, dipol-dipol o'zaro ta'sirlashishga yoki vodorod bog'lar hosil qilishga moyil funksional guruhlar hamda bu guruhlarining qulayligi; makromolekulalarning stereotartiblilik; erituvchining tabiati; polimerning eritmada konsentratsiyasi; polimerning molekulyar massasi; harorat va boshqa omillar ta'siri o'zaro bog'liq va bir-birini taqozo qiladi.

Odatda, vodorod bog'lar hosil qilaoluvchi guruhlar yoki qutbli guruhlar o'zaro ta'siri natijasida assotsiatsiya sodir bo'ladi, deb qabul qilingan. Darhaqiqat, qutbli polimer qutbsiz erituvchida erigan bo'lsa, bu to'g'ri bo'ladi. Vodorod bog'lar hosil qilaoladigan guruhlar tutgan polimerlar, qutbli erituvchilarda, xatto suvda ham assotsilanishi

mumkin. Masalan, polivinil spirti, polietilenoksid, polipropilenoksid suvli eritmalarida assotsilanadi, ammo qutbli guruhi bo'lmagan polimer qutbli erituvchilar muhitida turgan bo'lsa ham assotsiatsiya kuzatiladi. Bu holda assotsilanishda makromolekulalar orasida dispersion kuchlar ta'sir qiladi. Bunga misol sifatida polietilenning α -xlor-naftalinda, polipropilenning turli erituvchilarda assotsiatsiyasini keltirish mumkin. Agar polimerning qutbli guruhlari alkil radikallari bilan to'silgan bo'lsa va o'zaro ta'sir uchun noqulay bo'lsa, assotsilanish kamayadi.

Assotsilanish darajasiga erituvchining tabiati, ayni polimerga nisbatan uning termodinamik sifati katta ta'sir o'tkazadi. Ancha mustahkam va uzoq mavjud bo'laoladigan assotsiatlar, polimer-erituvchi aloqasiga qaraganda polimer-polimer aloqasi ustun kelganda termodinamik yomon erituvchilarda hosil bo'ladi, ammo assotsiatsiya yaxshi erituvchilar muhitida, ya'ni ikkinchi virial koeffitsient musbat bo'lganda ham bo'lishi mumkin. Erituvchi tabiatining ta'sirini quyidagi misollarda ko'rsatish mumkin. Masalan, polivinilxloridning tetragidrofuran va siklogeksanondagi assotsilanish darajasi taxminan 0%, butilatsetatda – 15-20%, amilatsetatda – 40%, dixlorbenzolda – 50%. Polipropilenning benzoldagi assotsilanish konstantasining qiymati benzolda – 82000, toluolda – 10600, uglerod to'rtxloridida – 800 va trixloretilenda – 230 shartli birlikka ega. Shunday qilib, erituvchining sifati yomonlashishi bilan assotsilanish darajasi ortadi va juda yomon erituvchilar muhitida qaytmas geterofazali agregatlar hosil bo'ladi.

Polimer eritmasi konsentratsiyasi va molekulyar massasining ortishi bilan assotsilanish darajasi ortadi. Molekulyar massa qancha katta bo'lsa assotsiatlar hosil bo'ladigan konsentratsiya shuncha kichik bo'ladi.

Assotsilanish darajasiga harorat juda katta ta'sir ko'rsatadi. Harorat o'zgarishi va fazaviy ajralish haroratloriga, ya'ni bimodal yoki likvidus egrisiga yaqinlashishi bilan assotsilanish darajasi doimo ortadi.

Kristallanuvchi polimerlar eritmasini sovutganda assotsiatlarning yangi kristall fazaning geterogen murtagidan iborat ancha yirik zarrachalarga aylanishi kuzatiladi. Bu, avvalo, polietilenning ksiloldagi va dekalindagi eritmalarida aniqlangan edi. Masalan, 70°C da to'liq kristallangan polietilenning kristall suspenziyasini 90°C

gacha qizdirganda eritma loyqaligi yo'qoladi, ammo 105°C gacha bo'lgan haroratda ham polimer to'liq erimaydi. Taxminlarga ko'ra, eritmada qayta sovutishlarda kristallanish markazlari bo'lgan yashovchan erimagan zarrachalar qoladi. Shuning uchun polietilen eritmalarining 90°C da izotermik kristallanish tezligi oldindan eritish harorati T_s ga bog'liq. T_s qancha katta bo'lsa, kristallanish tezligi shuncha kichik bo'ladi. Bu geterogen zarrachalar eritmada asta-sekin o'sadi, shuning uchun kristallanuvchi polimerlar eritmalarining fazaviy muvozanatini o'rganishda muvozanatli likvidus egrilarini hosil qilish juda mushkul.

Polimer eritmalaridagi assotsilanishni aniqlash usullari

Assotsiatlarni aniqlashning eng qulay usuli polimerning molekulyar massasini aniqlashdir. Assotsiatlarning mavjudligi, ko'pincha, molekulaning emas, assotsiatning molekulyar massasini aks ettiruvchi molekulyar massaning juda yuqori qiymatlarini ko'rsatadi. Moravetsning ta'kidlashicha, yomon erituvchidagi metilsellyulozaning molekulyar massasi yaxshi erituvchidagiga qaraganda 25 marta katta bo'lishi mumkin. Shunga o'xshash hodisalar kauchuklar uchun ham kuzatilgan. Assotsiatlarni o'rganishda boshqa usullardan ham foydalaniladi.

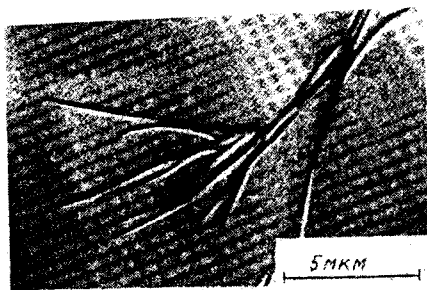
Elektron mikroskopiya. Elektron mikroskop yuqori vakuumli asbob bo'lib, unda erituvchi bug'lanadi. Shu sababli polimerlarning eritmaları va iviqlari strukturasini o'rganish uchun sovutuvchi qurilmali elektron mikroskoplar yoki obyektni preparatlashning maxsus usullari ishlatiladi. Eritmani muzlatish usuliga ko'ra ba'zi polimerlarning juda suyultirilgan eritmalarida ($10^{-3} - 10^{-4} \%$) shar shaklida o'ralgan alohida makromolekulalar bo'ladi, ammo muzlatilganda erituvchi kristallanishi mumkin va bu natijalarni buzib ko'rsatishga olib keladi. Shuning uchun Kargin tomonidan shishalanuvchan erituvchi yoki suyuqlik-bug' juda past kritik o'tish haroratili erituvchi ishlatish taklif qilingan. Birinchi holatda erituvchi sifatida sovutganda oson shishalanadigan, shishalanish harorati uy haroratidan yuqori bo'lgan modda olinadi. Polimer bunda, y erituvchida yuqori haroratlarda eritiladi, so'ngra eritmani erituvchining shishalanish haroratidan past haroratlargacha tez

sovutiladi. Bunda polimerning dastlabki eritmasi strukturasi muzlab bir jinsli shisha hosil bo'ladi. Keyin shu shishadan ingichka igna yordamida mo'rt skollar qilinadi. Shishalanuvchi erituvchilar sifatida kanifol, novolak fenolformaldegid oligomerlari va boshqalardan foydalanilgan.

Biologik suspenziyalardan preparatlar olish uchun taklif etilgan ikkinchi usul, bir erituvchini ancha past kritik haroratli boshqa erituvchi bilan almashtirishni ko'zda tutadi. Tekshirilayotgan sistemalar uchun erituvchi sifatida yuqori kritik haroratli birikmalar: propan, etilen, ammiak va boshqalar olingan. Erituvchi polimerga avvaldan kiritilgan kapillyarda kondensatlanadi va kapillyar eritib yopiladi (kavsharlanadi). Kapillyarni suyultirilgan eritma bilan shunday to'ldiriladiki, uni T_{krit} dan yuqorida qizdirilganda sistemaning hajmi sezilarli o'zgarmasligi kerak. Yopilgan kapillyar kritik haroratdan $20-25^{\circ}\text{C}$ yuqori haroratgacha maxsus pechda qizdiriladi. Bunda polimerning gazsimon erituvchidagi eritmasi hosil bo'ladi. So'ngra kapillyar kesiladi va bunda, polimerning gazsimon erituvchidagi eritmasi avvaldan surtilgan taglikka ega elektron-mikroskopik to'r-nishonga «otilishi» sodir bo'ladi.

Bu usullar yordamida qator polimerlarning 0,1 – 1% li konsentratsiyali eritmalarida to'g'rilangan zanjirlardan iborat assotsiatlar hosil bo'lishi ko'rsatilgan (74-rasm).

75-rasmda maxsus elektron mikroskop yordamida olingan iviqning tipik mikrofotoqrafiyasi keltirilgan, unda fazoviy to'r aniq ko'rinib turibdi.



74-rasm. Poli- α -butilennning propandagi 0,2% li eritmasining elektron mikroskopik fotosurati.

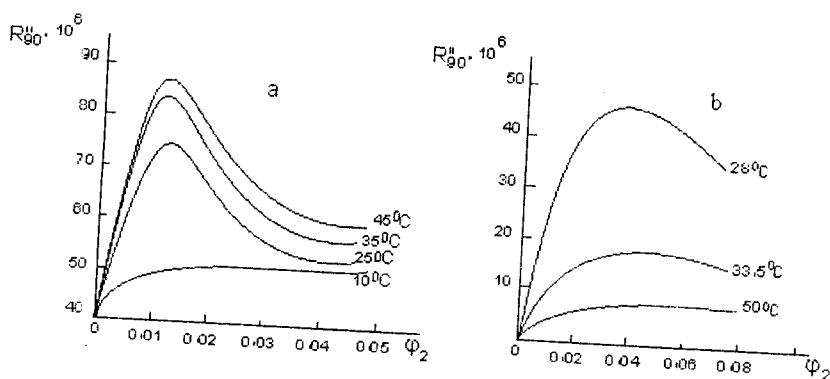


75-rasm. Iviq mikrofotoqrafiyasi.

Ko'rinuvchi nurning yoyilishi (Reley yoyilish) quyi molekulyar moddalar eritmalari strukturalarini tekshirishda keng ishlatilgan.

Polimer suyultirilgan eritmalarining nur yoyishi birinchi marta Debay¹ tomonidan o'rganilgan. Bu polimerlarning molekulyar massasi va makromolekulalar o'lchamini aniqlash usullarining rivojlanishiga asos soldi. Debay tomonidan quyi molekulyar suyuqliklar binar aralashmasi hamda polimerlar eritmalarida molekulararo kuchlar ta'sirining o'rtacha radiusini baholash imkonini beruvchi kritik opalestsentsiya nazariyasi rivojlantirildi. Bu nazariyaning keyingi rivojlanishi Eskin, Vri va Esker ishlarida o'z aksini topdi.

Debay va Bikki tomonidan polistirolning benzoldagi o'rtacha konsentratsiyali eritmalarida yorug'lik nurining yoyilishi birinchilardan bo'lib o'rganilgan. Bu tadqiqotlar Benua, Tager va Andreevalar tomonidan davom ettirildi. Barcha polimer eritmaları uchun ortiqcha Reley yoyilishi R_{90}'' ning konsentratsiya bo'yicha bog'liqligiga juda ko'p boshqa suyuqlik – suyuqlik sistemalaridagidek ekstremal egrilar bilan ifodalanadi (76-rasm). Ko'pchilik eritmalar uchun $R_{90}'' = f(\varphi_2)$ bog'liklikda ozmi-ko'pmi o'yilgan maksimum mavjud; aromatik uglevodorodlardagidek polistirol eritmaları uchun maksimum keskin ifodalanadi.



76-rasm. Ortiqcha yorug'lik yoyilishning (R_{90}'') eritmadagi polimerning hajmiy ulushiga bog'liqligi: a – polistirol yaxshi erituvchi – benzolda; b – polistirol yomon erituvchi – siklogeksanda.

¹ Debay Peter Yozef Vilgelm (1884-1966 yy.) – Golland fizigi va fizik-kimyogari. Nobel mukofoti sovrindori (1936 y).

Ortiqcha yorug'lik yoyishning konsentratsion bog'liqligining ekstremal tabiati, ma'lum tarkibli sohada o'chami polimerning molekulyar massasi, harorat va erituvchi tabiatiga bog'liq bo'lgan konsentratsiyaning eng yirik fluktuatsiyalari hosil bo'lishining oqibatidan, deb hisoblanadi.

Konsentratsiyalar fluktuatsiyasining o'lchami, erituvchining termodinamik sifati qancha yomon bo'lsa, shuncha katta bo'ladi. Shuning uchun yomon erituvchi – siklogeksandagi polimer eritmasi nur yoyish intensivligi xona haroratida yaxshi erituvchi – benzoldagiga qaraganda ikki tartibga katta bo'ladi.

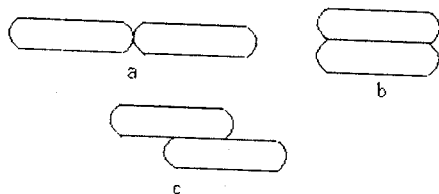
Agar erituvchi sifati sovitish vaqtida yomonlashsa, harorat pasayishi bilan R_{90}° kamayadi (polistirol - siklogeksan). Fluktuatsiyalar o'lchami ortishi natijasida sistema qavatlariga ajraladi (YuEKH). Aksincha, qizdirish vaqtida (polistirol - benzol) erituvchi sifati yomonlashsa, aksincha, harorat ortishi bilan fluktuatsiyalar o'lchami ortadi, natijada sistema qavatlanadi (QEKH).

Polimer molekulyar massasining ortishi bilan egri chiziqlardagi maksimum kichik konsentratsiyalar sohasiga suriladi va ortiqcha yorug'lik yoyish intensivligi ortadi. Bu, polimer molekulyar massasi ortishi bilan eritmada struktura hosil bo'lishi sodir bo'ladigan konsentratsiyada kamayadi.

Rentgen nurlarining kichik burchaklar ostida yoyilishi. Bu usulning asosi Debay tomonidan ishlab chiqilgan bo'lib, keyinchalik Kratkiy tomonidan takomillashtirilgan. Rentgen nurlarining yoyilish intensivligining burchak bo'yicha bog'liqlik ma'lumotlari asosida makromolekulalarning inersiya radiusi aniqlanadi. Polimer eritmalarining rentgenstrukturaviy tekshirishlari juda kichik burchaklarda olib boriladi. Bu usul Chu tomonidan polimer eritmalarining kritik opalessensiyasini o'rganish uchun qo'llangan edi. Polimerlarning konsentrlangan eritmalarini rentgenstrukturaviy tekshirish ancha chegaralangan. Juda kam amalga oshirilgan ishlardan biri Berri tadqiqotlaridir. Rentgen nurlarining yoyilish usuli yordamida qattiq zanjirli aromatik polimerning konsentrlangan eritmalarida yaqin tartib mavjudligini ko'rsatdi. U eritmaning konsentratsiyasi ortishi bilan ustmolekulyar strukturalar hosil bo'lishini aniqladi.

Qovushqoqlikni o'lchash. Suyuqliklarning qovushqoqligi ularning strukturasiga chambarchas bog'liq. Bu polimerlar eritmalari uchun ham taalluqli, ammo [7] qiymatlari asosida assotsilanish

darajasining ortishi yoki kamayishi haqida xulosa qilishga ehtiyotlik bilan yondoshishi lozim. Buning boisi shundaki, $[\eta]$ qiymati makromolekulaning assotsiatdagi geometrik joylanishi bilan bog'liq. Masalan, agar assotsiatsiya «uchi uchiga» xilida sodir bo'lsa (77-rasm, a), $[\eta]$ oshadi va u makromolekulalarning parallel joylanishida kamayadi (77-rasm, b). Zarrachalar 77-rasm, c da tasvirlangandagiga o'xshab joylashgan bo'lsa, $[\eta]$ assotsilanish jarayonida o'zgarmasligi mumkin. Demak, $[\eta]$ qiymati assotsilanishga sezgir emas, ammo



77-rasm. Cho'zilgan zarrachalar assotsiatsiyasi: a – «uchi-uchiga»; b – zarrachalarning parallel joylanishi; v – assotsiatsiyaning oraliq holati.

konsentrlangan eritmalarining eng katta nyuton qovushqoqligi polimer eritmaları strukturasining o'zgarishiga juda sezgir. Haroratning ko'tarilishi yoki erituvchi sifatining ortishi polimer strukturasining emirilishini ta'minlab sistema qovushqoqligining pasayishiga olib keladi. Harorat qancha past va erituvchi sifati qancha yomon bo'lsa, strukturalanish shuncha yorqin ifodalanadi

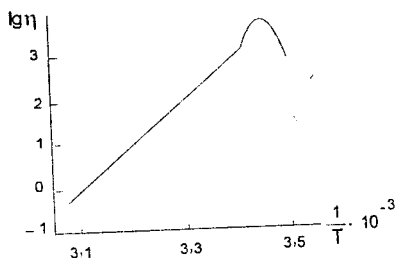
va qovushqoqlik shuncha katta bo'ladi.

Bir fazali eritmada yangi faza hosil bo'lganda, uning qavatlanish vaqtidagi qovushqoqligi o'zgaradi. Semenchenko va Debay qovushqoqlikning keskin ortib, keyin pasayishini, ya'ni qovushqoqlik politermasida harakterli «chayqalish»ni aniqladilar. Keyinchalik bu polimer eritmaları uchun ham, sistemaning qavatlanishiga to'g'ri kelgan konsentratsiyalar sohasida ham aniqlandi. Qovushqoqlikning keskin ortishi eritmada strukturalanish jarayonlari jadal sodir bo'lishidan, pasayishi esa sistemaning ikki fazaga ajralishidan dalolat beradi (78-rasm).

Boshqa usullar. Strukturaviy elementlarning harakatchanligi haqida dielektrik relaksatsiya, paramagnit zond, yadro magnit rezonansi usullari katta ma'lumot beradi. Bular yordamida relaksatsiya vaqtlari, ya'ni zvenolar, molekulyar zanjirlar va ustmolekulyar strukturalar harakatchanligini baholash mumkin.

Makromolekulyar zanjirlarning yaxlit harakati bilan bog'liq dielektrik yo'qotishlar qattiq zanjirli polimerlar (polipeptidlar,

polialkilizotsianatlar) eritmalarida kuzatiladi. Bu holda relaksatsiya vaqtlari polimerning molekulyar massasiga bog'liq bo'lib $10^{-1} - 10^{-5}$



78-rasm. Polimer eritmali qovushqoqligining harorat bilan o'zgarishi.

soniyani tashkil qiladi. Bukiuvchan karbozanjirli polimerlar eritmali uchun $10^{-8} - 10^{-9}$ soniyali relaksatsiya vaqti va ularning molekulyar massaga bog'liq bo'lmisligi harakterli. τ ning qiymati zanjir segmenti va yon guruhlarning birgalikdagi kooperativ harakatini aks ettiradi. Bu turdagi harakatga bog'liq bo'lgan dielektrik yo'qotishlar polimer zanjirining kimyoviy tabiati va stereotartiblilikiga bog'liq.

Polimer eritmalarining relaksatsiya vaqtiga erituvchining qovushqoqligi va uning termodinamik sifati katta ta'sir qiladi. Bir xil sharoitlarda ham suyultirilgan, ham konsentrlangan polimer eritmalarining relaksatsiya vaqti yaxshi erituvchilardagiga qaraganda yomon erituvchilarda katta bo'ladi. Suyultirilgan eritmalar uchun bu molekulyar o'ralmalarining zich joylashishi bilan tushuntirilsa, konsentrlangan eritmalar uchun esa assotsiatlar hosil bo'lishi va erituvchi sifatining yomonlashgani sari o'lchami kattalashib boruvchi ancha yirik ustmolekulyar strukturalar bilan bog'liq.

Polimer eritmalarining strukturasi haqida umumiy tasavvurlar

Yuqoridagilardan ko'rinib turibdiki, polimer eritmali ham har qanday suyuq sistemalar kabi, strukturasi emas. Hozirda polimer va erituvchi molekulalarining o'zaro joylanishi va makromolekulalar konformatsiyasi asosida polimerlar eritmalarining strukturasi haqida tasavvurlar mavjud. Juda suyultirilgan eritmalarida izolirlangan makromolekulalar ma'lum bir darajada g'ujanak yoki spiral konformatsiyada makromolekulalar yaqinida molekulalari orientirlangan erituvchida bo'lgan holda mavjud bo'lishi mumkin.

Polimer molekulyar massasiga bog'liq holda katta konsentrat-siyalar sohasida makromolekulalar bir-biriga yaqinlasha boshlaydi. Avvaliga, bu holat makromolekulalarning bir-biriga ilashib halqa hosil qiladi, deb taxmin qilindi. Turli xil nazariyalarda keng foydalaniladigan «ilashish» konseptsiyasi shundan kelib chiqqan. Bu kontseptsiya noto'g'ri deb topilgan amorf polimerlardagi chigallashgan zanjirlar haqidagi tasavvurlarga yaqin edi. Keyinchalik qator polimerlar eritmalaridagi qovushqoqlik va boshqa reologik xossalarning haroratga bog'liqligi bu modelga to'g'ri kelmasligini ko'rsatdi. Shu tariqa nisbatan katta masofaga yoyilgan va geometrik chigallanishlar natijasida vujudga keladigan emas, oson siljuvchi molekulalararo labil tutashishlar natijasida polimerlarning konsentrlangan eritmalarida oquvchanlikni amalga oshiruvchi assotsiatlar hosil bo'lishi haqida fikrlar kelib chiqdi. Molekulyar zanjirlar arqonga o'xshab halqalar hosil qila olmaydi, balki makromolekulalar orasidagi tutashuv natijasida odatdagi molekulalararo assotsiatsiya vujudga keladi. Bu fikr issiqlik harakati ta'sirida hosil bo'ladigan va emiriladigan fazoviy fluktuatsion to'rlar haqidagi fikrlarga yaqin keladi.

Juda suyultirilgan eritmalarda ham assotsiatlarning mavjudligi tajribalar asosida isbotlab berilganligini hisobga olinsa, fluktuatsion to'rlar makromolekulalardan emas, balki avvaldan vujudga kelgan assotsiatlardan hosil bo'ladi, deb taxmin qilish mumkin.

Fluktuatsion to'ring zichligi erituvchining sifatiga bog'liq. Yomon sifatli erituvchilar muhitida polimer-polimer tutashuvining ehtimolligi, yaxshi erituvchilar muhitidagiga nisbatan ancha yuqori bo'ladi. Shuning uchun assotsiatlar va fluktuatsion to'ring zichligi birinchi holda ikkinchisiga qaraganda katta bo'ladi. Bu yaxshi erituvchilardagiga qaraganda yomon erituvchilarda polimer eritmaları uchun yuqori bo'lgan eritmalarining yorug'likni yoyish va, ayniqsa, qovushqoqligi qiymatlarining ancha yuqori bo'lishiga sabab bo'ladi.

Eritmadagi to'ring fluktuatsion xarakteri va uning issiqlik harakati ta'sirida to'xtovsiz o'zgarishi tufayli, uni to'ri fluktuatsion tabiatga ega bo'lmagan iviqlar uchun ancha oson bo'lgan elektron mikroskop yordamida payqash ancha qiyin, ammo agar eritmani muzlatib va uni liofil quritishga uchratilsa, to'rni payqash mumkin. Shu usul bilan aerogellar olingan va ularning solishtirma sirti aniqlangan. Yaxshi erituvchidagi polistirol eritmasidan olingan

aerogelning solishtirma sirti, yomon erituvchidagi eritmada olingan namunaga qaraganda ancha katta bo'lgan.

Shunday qilib, juda suyultirilgan eritma konsentratsiyasini oshirilganda izolyatsiyalangan makromolekulalardan assotsiatlarga va hosil bo'lishi qovushqoqlikning keskin ortishi va yorug'lik yoyishning kamayishi bilan boruvchi fluktuatsion to'rga o'tish sodir bo'ladi. Konsentratsiyaning orta borishi bilan polimer-polimer tutashishlar sonining ortishi natijasida to'r ancha zichlashadi va tartiblanadi, erkin erituvchi miqdori kamayadi, erituvchining hammasi hosil bo'lgan polimer strukturalari bilan bog'langan holga keladi. Polimerga qo'shimcha erituvchi qo'shilganda sodir bo'lgan strukturalanish etaplarini teskari tartibda kuzatish mumkin. Erituvchining kichik miqdorida strukturalararo va ichki strukturaviy bo'kishi, polimer va erituvchining bir vaqtda emirilishi sodir bo'ladi, elementlari orasida ingichka, ko'pincha erituvchining monomolekulyar qavatlar bo'lgan o'z strukturalari bo'yicha toza erituvchidan farq qiluvchi fluktuatsion fazoviy to'r hosil bo'ladi. Suyultirish davom ettirilsa (agar cheksiz aralashishning imkoni bo'lsa) polimer strukturalari emirilishda davom etadi, zanjirlararo ta'sirdan xalos bo'lgan polimer zanjirining guruhlar qayta va qayta erituvchi molekularlari bilan ta'sirlashib yangi solvat qavatlar hosil qiladi, ammo har qanday suyultirish darajasida polimerning bitta funksional guruhi erituvchining 1 – 4 tadan ko'p bo'lmagan, ya'ni 1 g polimerga 0,2 – 0,5 g gacha erituvchi molekularlari ushlab turaoladi. Demak, masalan, 0,01% li eritmada 0,1 g polimerga 0,05 – 0,25 g bog'langan erituvchi to'g'ri keladi, qolgani esa erkin erituvchi bo'ladi.

Nazorat savollari va mashqlar

1. Suyultirish va sorbtsiyalash issiqliklari nima va ular qanday usullar bilan aniqlanadi?
2. Differensial va integral erish issiqlari nima?
3. Differensial va integral erish issiqlari qanday usullar bilan aniqlanadi?
4. Polimer eritmalaridagi assotsilanish hodisasini tushuntiring.
5. Assotsilanish darajasiga ta'sir etuvchi omillarni sanang.

6. Polimer eritmalaridagi assotsilanish qanday usullar bilan o'rganiladi?

7. Polimer eritmalarining relaksatsiya vaqti va unga ta'sir qiluvchi omillar.

8. Fluktuatsion to'rlar nima va ular qanday hosil bo'ladi?

9. Iviqlar nima?

10. Assotsilanish va solvatlanishda molekulyar harakatchanlik va relaksatsiya vaqti o'zgaradimi?

XI BOB. POLIELEKTROLITLAR

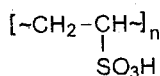
Polielektrolitlarni sinflash

Eritmalarda ionlarga ajray oladigan funksional guruhlarga ega yuqori molekulyar birikmalarga polielektrolitlar deyiladi. Polielektrolitlar sanoatda keng qo'llaniladi va tabiiy polimerlarning eng ko'p qismini tashkil qiladi.

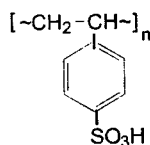
Polielektrolitlar ionlanadigan guruhlarining tabiatiga qarab uch turga bo'linadi:

1. *Polikislotalar* – tarkibida kislotali guruhlar tutgan polimerlar. Ular kuchli va kuchsiz polikislotalarga bo'linadi:

a) Kuchli polikislotalar

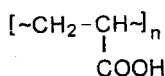


polivinilsulfon
kislotali

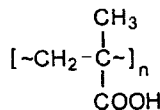


polistirolsulfon
kislotali

b) Kuchsiz polikislotalar



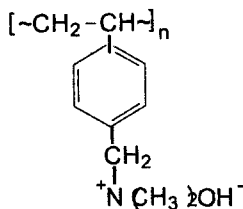
poliakril kislotali



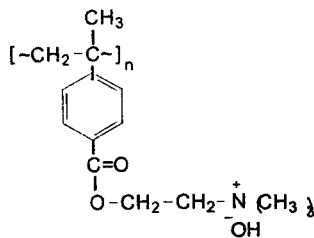
polimetakril kislotali

2. *Poliasoslar* - tarkibida asosli guruhlar tutgan polimerlar:

a) Kuchli poliasoslar

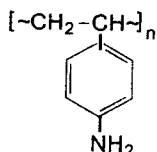


polivinil -n-toliltri-
metilammoniy

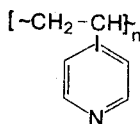


polirimetilammoniy -
metakrilat

6) Kuchsiz poliasoslar



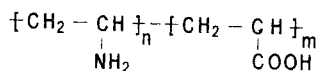
poli-n-aminostirol



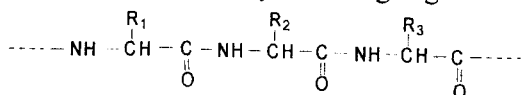
poli-4-vinilpiridin

Polikislotalar va poliasoslarning tuzlari kuchli polielektrolitlar hisoblanadi.

3. *Poliamfolitlar* – tarkibida kislotali va asosli guruhlar tutgan polimerlar. Masalan: vinilamin bilan akril kislotasining sopolimeri:



Oqsillar turli xil (20 turga yaqin) α -aminokislotalarning sopolimerlari bo'lib quyidagi umumiy formulaga ega:



Bu yerda, R_1 , R_2 va R_3 – ba'zilar kislotali, ba'zilar asosli guruhlar tutgan yon o'rindoshlar.

Chiziqli tuzilishga ega polielektrolitlar suvda yaxshi eriydi va sanoatda flokulyant va stabilizatorlar, tibbiyotda dori moddalarga har xil to'ldirgichlar sifatida qo'llanadi. Ba'zi polielektrolitlar ionitlar sifatida keng ishlatiladi.

Polielektrolitlar ba'zi xossalari bilan quyimolekulyar elektrolitlarga o'xshab ketadilar va elektr tokini yaxshi o'tkazadilar, ammo gidrodinamik xossalari bo'yicha elektrolit eritmalar va noelektrolit polimerlar eritmalaridan tubdan farq qiladilar.

Polielektrolitlarning o'ziga xos xususiyatlari ularning makromolekulalarida joylashgan zaryadlarning zichligiga bog'liq bo'ladi va bu xossalari poliionlarning tarkibidagi zaryadlangan guruhlarining o'zaro va qarama-qarshi ionlar bilan ta'sirlanishi orqali aniqlanadi. Shuning uchun polielektrolitlarning suvli eritmalarida bo'ladigan ionlanish muvozanatini o'rganish katta ahamiyatga ega.

Polielektrolitlarning suvli eritmalarida bo'ladigan ionlanish muvozanati

Polielektrolitlarning suvli eritmalarida bo'ladigan ionlanish muvozanatini potensiometrlik titrlash yordamida o'rganish mumkin. Misol tariqasida polikislotalarni potensiometrlik titrlashni ko'rib chiqamiz.

Polikislotalarni ko'p asosli kislotalar sifatida ko'rish mumkin bo'lganligi uchun ularni potensiometrlik titrlash egri chiziqlarida pH ning keskin o'zgarishi kuzatilmaydi (79-rasmdagi 2-chiziq). Odatda potensiometrlik titrlash egri chiziqlari Genderson-Xasselbax tenglamasi bilan ifodalanadi:

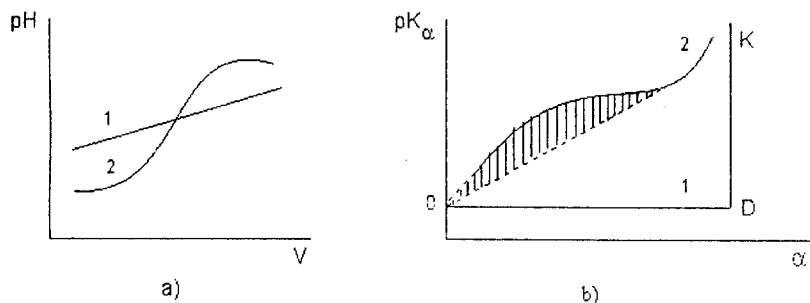
$$pH = pK_{\alpha} \pm Ig \frac{\alpha}{1-\alpha} \quad (11.1)$$

Polielektrolitlarga bu tenglamani qo'llash uchun poliiion qarama-qarshi ion orasidagi elektrostatik tortishuv va makromolekulaning konformatsion o'zgarishi energiyalarini hisobga oluvchi a'zo qo'shilishi kerak:

$$pH = pK_{\alpha} \pm Ig \frac{\alpha}{1-\alpha} + \Delta pK(\alpha) \quad \Delta pK_{\alpha} = \frac{0,43(\Delta G_{el} + \Delta G_{konf})}{RT} \quad (11.2)$$

Bu yerda, ΔG_{el} - protonni poliiionning elektrostatik maydonidan chiqarib yuborish uchun kerak bo'lgan energiya miqdori; ΔG_{konf} - globula kalava, spiral kalava kabi konformatsion o'zgarishlarni bajarish uchun kerak bo'ladigan energiya miqdori, ΔG_{el} va ΔG_{konf} qiymatlarini pK_0 qiymat aniq bo'lgan holda, potensiometrlik titrlash yordamida aniqlash mumkin. pK_0 ni aniqlash uchun esa, pK_{α} ni α ga bog'liqlik egri chizig'i chiziladi (79-rasm, b) va bu egri chiziq $\alpha \rightarrow 0$ qiymatgacha ekstrapolyatsiya qilinadi. pK_0 - qiymati shu egri chiziq ordinata o'qidan kesilgan kesmaning o'lchamiga teng bo'ladi.

ΔG_{el} qiymati $2,3 RT$ ko'paytirilgan 79-rasm (b) dagi OKD uchburchakning maydoniga, ΔG_{konf} qiymati esa $2,3 RT$ ko'paytirilgan bo'yalgan shaklning maydoniga teng bo'ladi. Hisoblashlar shuni ko'rsatadiki, qiymatlari ΔG_{el} va ΔG_{konf} qiymatlari polimerning molekulyar massasiga bog'liq bo'lmaydi, ammo ularning qiymati makromolekulaning konformatsiyasi, konfiguratsiyasi va eritmadagi quyimolekulyar ionlarning miqdoriga bog'liq bo'ladi. Ko'p hollarda pK_{α} ning qiymati $Ig \alpha / 1 - \alpha$ ning qiymatiga mutanosib bo'ladi va poten-



79-rasm. Potensiometrik titrlash egri chiziqlari.

(a) – $pH - V$ koordinatasida;

(b) – $pK_a - \alpha$ koordinatasida, 1 – sirka kislotasi; 2 – polimetakril kislotasi.

siometrik titrlash egri chiziqlarini quyidagi tenglama orqali ifodalash mumkinligini ko'rsatadi:

$$pH = pK_0\alpha + n \lg \frac{\alpha}{1-\alpha}$$

bu yerda, $n > 1$ va u elektrostatik tortishuv qiymatini ifodalaydi. Juda qiziq va ahamiyatga ega bo'lgan natijalarni potensiometrik titrlashni har xil haroratda olib borish yo'li orqali aniqlash mumkin. Xususan termodinamikada keng qo'llaniladigan

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (11.3)$$

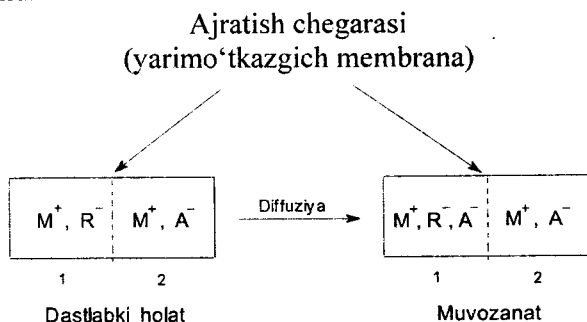
tenglamadan foydalanib energetik tortishuv va konformatsion o'zgarishlar energiyalarini entropiya va entalpiya tashkil qiluvchi qismlarini aniqlash mumkin. Globula – kalava konformatsion shakllarning o'zgarishi entropiya ortishi bilan, spiral – kalava entropiya kamayishi bilan borishini hisobga olsak, unda bu termodinamik funksiyalarning aniqlanishi, har xil polielektrolitlardagi tartibli joylashgan konformatsion shakllarning barqarorligini ta'minlovchi kuchlarning tabiatini ko'rsatib beradi. Tekshirishlar shuni ko'rsatadiki, polimetakril kislotasining suvdagi eritmasida globula holatidagi tartibli konformatsiyaning barqarorligini metil guruhlarining gidrofob ta'sirlanishi hisobiga ta'minlanadi va ta'sirlarning yo'qolishi sistemada entropiyaning ortishi bilan boradi ($\Delta S = 1,1 \text{ e.b.}$). Poliglyutamin kislotasi esa (barqarorligi vodorod bog'lari bilan ta'minlangan), α -spiral ko'rinishidagi konformatsion shaklda bo'ladi va bu bog'larning uzilishi entropiya kamayishiga olib keladi ($\Delta S = -14,4 \text{ e.b.}$).

Polielektrolit eritmalarining termodinamik xossalari oddiy polimerlar va quyimolekulyar elektrolit moddalarning eritmalarini termodinamik xossalariidan farq qiladi. Donnan yoki membrana muvozanati faqat polielektrolit eritmalar uchun mavjud bo'lgan xususiyatdir. Donnan muvozanati chegara sirti bilan ajralgan va shu chegarani o'taladigan va o'tolmaydigan sistemalarda qaror topadi. Chegara sirtini o'tolmaydigan ionlarga poliionlar yoki katta hajmdagi organik ionlar kiradi. Poliionlar, masalan, polianionlar ishtirokidagi Donnan muvozanati quyidagi ikki xil sistemada paydo bo'lishi mumkin:

a) M^+R^- polielektrolit eritmasi M^+A^- quyimolekulyar elektrolit eritmasidan yarimo'tkazgich parda bilan ajratilgan bo'lsa;

b) M^+R^- chekli bo'kkan va choklangan polielektrolit M^+A^- quyimolekulyar elektrolitning eritmasiga tushirilganda.

Ikkala holatda ham sistemani quyidagi shartli sxema yordamida ifodalash mumkin:



bu yerda, R^- – birinchi tomondan ikkinchi tomonga o'tolmaydigan polianion; M^+ , A^- - quyimolekulyar ionlar, ular sirt chegarasidan 1 va 2 – nchi tomonlarga o'taladilar. Muvozanat tashkil topgan holatda M^+A^- - elektrolitning faolligi chegaraning ikkala tomonida ham bir xil bo'ladi, ya'ni:

$$([M^+][A^-]\gamma_{\pm})_1 = ([M^+][A^-]\gamma_{\pm})_2$$

Ancha past konsentratsiyalarda $\gamma = 1$ deb olish mumkin, unda:

$$([M^+][A^-])_1 = ([M^+][A^-])_2$$

c_1 deb polielektrolitning ionogen guruhlarini, c_2 deb elektrolitning dastlabki molyar konsentratsiyalarini belgilaymiz. Muvozanat tashkil topganda quyimolekulyar elektrolitning bir qismi 1-nchi tomonga

o'tadi va uning 2-nchi tomonidagi konsentratsiyasi Δc ga kamayadi. Qabul qilingan qiymatlarni yuqoridagi tenglamaga qo'yamiz:

$$(c_1 - \Delta c) \cdot (\Delta c) = (c_2 - \Delta c)^2$$

bundan
$$c = \frac{c_2^2}{c_1 + 2c_2} \quad (11.4)$$

Yuqorida berilgan ifodadan quyidagi xulosaga kelish mumkin:

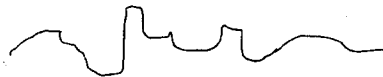
1) $c_1 \gg c_2$; $c \rightarrow 0$ 2) $c_1 \ll c_2$; $c = \frac{c_2}{2}$ 3) $c_1 = c_2$; $c = \frac{c_2}{3}$

Shunday qilib, polielektrolitning konsentratsiyasi quyimolekulyar elektrolitning konsentratsiyasiga yaqin bo'lsa, quyimolekulyar elektrolit yarim o'tkazgich membrananing ikkala tomonida bir tekis tarqalmas ekan. Agar polielektrolitning konsentratsiyasi yuqori bo'lsa, u egallagan tomonga tashqarida joylashgan elektrolit o'taolmas ekan. Bunday holat, masalan, biologik sistemalarda kuzatiladi. Biologik hujayralarda nisbatan ko'p miqdorda (10% gacha) amfoter xarakterga ega bo'lgan polielektrolit bo'ladi. Polielektrolit ionogen guruhlarining hujayradagi konsentratsiyasi hujayrani o'rab olgan tashqi muhitdagi ionlarning konsentratsiyasidan bir daraja yuqori bo'ladi. Shuning uchun tashqaridagi ionlar hujayraning ichiga juda oz miqdorda kiradi va bu holat hujayradagi tuzlar tarkibini doimiy ushlab turishga yordam beradi.

Poliionlar bilan ularga qarama-qarshi zaryadlangan ionlarning ta'sirlanishi, quyimolekulyar ionlarning bog'lanishiga olib keladi. Qarama-qarshi ionlarning bog'lanishi esa ularning eritmadagi muvozanat konsentratsiyalarining kamayishiga, makroionni koordinatsion ion atrofida esa ortishiga olib keladi. Ion almashuvchi qatronlarning sig'imi yuqorida aytib o'tilgan hodisalarga ancha bog'liq. Bog'langan ionlarning miqdorini potensiometrik titrlash yoki elektroforez orqali topish mumkin. Buning uchun dastlabki va ion bog'langan polielektrolitlar boshqa-boshqa titrlanadi va potensiometrik egri chiziqlaridagi farq yordamida « α » ning har xil qiymatlaridagi bog'langan ionlarning soni topiladi. Elektroforez usulida esa poliion va ionlar bilan bog'langan poliionning elektroforetik harakatchanligi aniqlanadi, birikmalarning zaryadlarini hisoblash orqali bog'langan qarshi ionlar zaryadlarining yig'indisi topiladi.

Polielektrolitlar yordamida kimyoviy energiyani mexanik energiyaga aylantirish ham mumkin. Polielektrolitlarni kimyoviy

mashinaning modeli sifatida qo'llash mumkinligini birinchi bo'lib V. Kun ko'rsatib bergan. U glitserin bilan tikilgan vinil spirti va akril kislotasining sopolimeridan suvda bo'kadigan ip yaratdi. pH ga qarab akril kislotasining zvenolari ikki xil: dissotsilangan va dissotsilanmagan ko'rinishda bo'ladi:



$\text{pH} \gg 7$ bo'lganda akril kislotasining zvenolari to'liq dissotsilangan bo'ladi. Zaryadlarning itarilishi hisobiga makromolekula yoyiladi va sopolimerdan yasalgan ip eng maksimal uzunlikka ega bo'ladi. Eritmaga kislota qo'shilganda karboksil guruhlar dissotsilanmagan holatga o'tadilar, makromolekulalar o'rala boshlaydi, natijada ip qisqaradi va mexanik ish bajaradi. Ishning qiymati polielektrolitning erkin energiyasi o'zgarishi miqdoriga teng bo'ladi:

$$A = RT \lg K - RT \lg K_0$$

bu yerda, K va K_0 cho'zilgan va cho'zilmagan ip tarkibidagi karboksil guruhlarining ionlanish konstantalari.

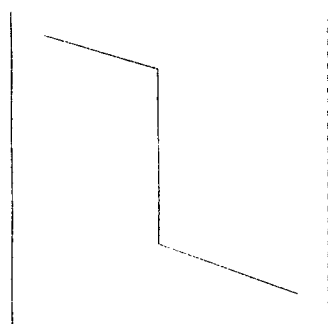
Yuqorida ko'rsatilgan jarayonlar mushaklarning cho'zilishi va qisqarishining biologik modeli sifatida ko'rilishi mumkin.

Zaryadlangan zanjirlarning qarshiionlar bilan ta'sirlashuvi. To'rlar kollapsi

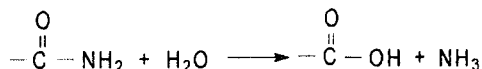
Qo'sh elektr qavat nazariyasidan ma'lumki, ionlarning bir qismi Gelmgolts qavati deb ataluvchi qavat hosil qilib bo'linish chegarasida adsorbilanadi. Polielektrolitlarda qarshiionlarning bir qismi bevosita zaryadlangan makromolekula yaqinida joylashadi. Bu hodisa Onsager¹ tomonidan qarshiionlar (kontrionlar) kondensatsiyasi deb nomlangan. Kuchsiz polielektrolitlarda zaryadlangan makromolekulalar bilan bog'langan qarshi ionlarning ma'lum qismi erituvchining termodinamik sifatiga nihoyatda kuchli bog'liq bo'ladi. Yaxshi erituvchilarda ionlarning makromolekulalarga «yopishishi» umuman sodir bo'lmaydi. Erituvchining termodinamik xususiyati unga cho'ktiruvchi qo'shganda yoki haroratni o'zgartirganda yomonlashadi va

¹ Onsager Lars (1903-1976-yy.) – Amerika fizik-nazariyotchisi va fizik kimyogari. Nobel mukofoti sovrindori (1968 y.).

qarshiionlarning kooperativ yutilish jarayoni sodir bo'lib blokli «marjoni»dan sharsimon globulaga o'tadi. VII bobda ko'rsatilganidek, harorat pasayishi bilan θ -nuqta atrofida o'ralmaning globulaga fazaviy o'tishi sodir bo'ladi. Shunga o'xshash fazaviy o'tish θ -nuqta atrofida bo'lgan polimer hajmining sezilarli o'zgarishiga olib keladi, deb hisoblash mumkin, chunki choklanish tugunlari orasidagi zanjir bo'lagi xossalari bo'yicha gauss o'ralmasidan farqlanmaydi. Haqiqatdan ham 1978-yilda Tanaka tomonidan polimer to'ring kollapsi deb atalgan hodisa kashf qilingan bo'lib, erituvchining termodinamik sifatini belgilovchi sharoitlarning biroz bo'lsada o'zgarishi bo'lgan to'rsimon polimer hajmining qaytar tarzda juda katta o'zgarishiga (1000%) olib keladi. 80-rasmda bo'lgan to'rsimon poliakrilamid uchun suv-atseton aralashmasidan iborat erituvchi tarkibining bo'kish jarayoniga ta'siri ko'rsatilgan. Bunda atseton erituvchi aralashmasining erituvchilik qobiliya tini pasaytiruvchi komponent sifatida olingan. Keyingi tadqiqotlar shuni ko'rsatdiki, ayni sistema akrilamid zvenolarining gidrolizi oqibatida hosil bo'lgan akrilamid va akril kislotasi sopolimeridan iborat bo'lgan:



Suv Atseton
Erituvchi tarkibi
80-rasm. Choklangan
poliakrilamid geli hajmining
erituvchi tarkibiga bog'liqligi.



Shunday qilib, har qanday kuchsiz polielektrolitning polimer to'ridagi kollapsini quyidagicha ko'rsatish mumkin. Zaryadlangan zvenolarning juda kichik miqdorda mavjudligi ham polimer to'rlari kollaps hodisasining hajmiy o'zgarishi nisbiy qiymati nuqtai nazaridan ham, diskret o'tish nuqtai nazaridan ham juda yorqin namoyon bo'lishiga olib keladi. Effektning kuchayishi kuchsiz zaryadlangan bo'lgan polimer to'ri ichida qarshiionlar bulutining mavjud bo'lishi bilan bog'liq. Qarshiionlarning osmotik bosimi, damlangan rezina to'pga ma'lum miqdordagi ortiqcha bosim

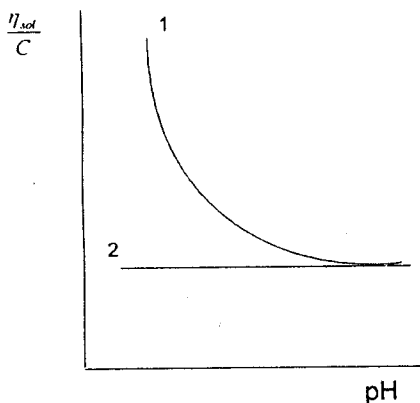
qayishqoqlik berganidek, to'rga qo'shimcha qayishqoqlik beradi. Erituvchining sifati yomonlashganda to'r tugunlari orasida joylashgan zanjir bo'laklarining siqilishi sodir bo'ladi va natijada to'rning hajmi kichrayadi, ammo kollaps hodisasini bu effekt belgilamaydi. Yuqorida aytib o'tilganidek, erituvchi sifati yomonlashganda qarshiionlarning zanjirlarga «yopishishi» sodir bo'ladi, oqibatda qarshiionlar buluti kondensatlanadi va u bilan birga osmotik bosim ham yo'qoladi.

Polielektrolit eritmalarining gidrodinamik xossalari

Polielektrolit eritmaları qovushqoqligining konsentratsiyaga bog'liqligi elektrolitmas polimerlarnikidan farq qiladi. 81-rasmdan ko'rinib turibdiki, polielektrolit eritmasining suyultirilishi bilan uning keltirilgan qovushqoqligi, elektrolitmas polimerlarnikiga o'xshab kamayishi o'rniga, aksincha, ortib boradi. Bu hodisani quyidagicha tushuntirish mumkin: eritmaning suyultirilishi polielektrolit molekulalaridagi ionogen guruhlarining ko'proq dissotsilanishiga olib keladi, natijada makromolekula ichidagi bir nomli zaryadlar orasida elektrostatik itarilish kuchayadi va u yoyiladi. Yuqorida ko'rsatilgan hodisaga «polielektrolit bo'kish» deyiladi. Bunday «bo'kish»dan elektrolit qo'shish bilan qutilish mumkin, chunki elektrolit tarkibidagi ionlar makromolekulaning zaryadlarini to'sib qo'yadi (ekranlaydi), natijada elektrostatik itarilish yo'qoladi (81-rasm, 2 - chiziq). Ayniqsa, qovushqoqlikni o'rganishda izoion suyultirish usuli katta ahamiyatga ega. Eritmaning ion kuchini o'zgartirmay turish uchun uning kamayishini quyimolekulyar elektrolit qo'shish yordamida amalga oshirish mumkin. Eritmaning umumiy ion kuchi (I) quyimolekulyar elektrolit (I_{kme}) va polielektrolitning (I_{pe}) ion kuchlarining yig'indisidan iborat:

$$I = I_{kme} + I_{pe}$$

Ion kuchini doimiy ushlab turishning murakkabligi I_{pe} qiymatining noaniqligidadir. Agar polielektrolit kuchli bo'lsa: $I_{pe} = c \cdot \varphi$ bu erda, s – polielektrolitning konsentratsiyasi, mol/l;



81-rasm. Polielektrolit eritmasi keltirilgan qovushqoqligining konsentratsiyaga bog'liqligi: 1 – poliakril kislotasining suvdagi eritmasi; 2 – poliakril kislotasi-ning KCl li eritmasi.

φ – bog'lanmagan qarama-qarshi ionlarning ulushi. Ionlarning bir qismi odatda $\varphi < 1$, chunki qarama-qarshi s_0 konsentratsiyaga ega bo'lgan polielektrolitning tuzli suvdagi eritmasini x_∞ doimiy konsentratsiyali neytral quyimolekulyar tuzning eritmasi bilan suyultiriladi. Amalda suyultirishni keltirilgan qovushqoqlikning konsentratsiyaga bog'liqligi to'g'ri chiziq ko'rinishiga kelguncha tuzning har xil konsentratsiyasi eritmalari bilan olib boriladi. Bunda tuz konsentratsiyasi dastlabki polielektrolit eritmasining ion kuchiga teng bo'lib qoladi, ya'ni

$$x_\infty = c_0 \cdot \varphi \quad (11.5)$$

(11.5) tenglamadan foydalanib bog'lanmagan qarama-qarshi ionlarning va $(1 - \varphi)$ bog'langan qarama-qarshi ionlarning ulushini topish mumkin.

Polielektrolit eritmalari qovushqoqligining konsentratsiyaga bog'liqligini ifodalash uchun Fuoss quyidagi empirik tenglamani taklif qilgan:

$$\frac{\eta_{sol}}{c} = \frac{A}{1 + B\sqrt{c}} \quad (11.6)$$

Bu tenglamadan ko'rinib turibdiki, qovushqoqlik $1/\sqrt{c}$ ga mutanosib. Agar $s \rightarrow 0$ bo'lsa, tenglama quyidagi ko'rinishga keladi:

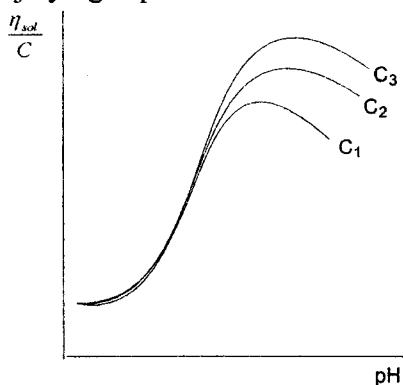
$$\frac{c}{\eta_{sol}} = \frac{1}{A} + \frac{B}{A} \sqrt{c} \quad (11.7)$$

bu yerda, A- maksimal ionlangan polimer molekulasining hajmini, V – poliiion va unga qarama-qarshi zaryadlangan ionlar orasidagi elektrostatik tortishuv qiymatlarini belgilovchi konstantalar.

Polielektrolit molekulasida har xil tabiatli guruhlar bo'lganligi makromolekula ichida turli xil ta'sirlar (elektrostatik, gidrofob va

vodorod bog'lar) paydo bo'lishiga olib keladi va neytral polimerga qaraganda, polielektrolit zanjirlarning harorat, pH va erituvchilar ta'sirida konformatsion o'zgarishlarga moyilligi oshadi. Makromolekula konformatsiyasining o'zgarishi haqida Mark-Kun-Xauvinkning $[\eta] = K \cdot M^\alpha$ tenglamasidagi α ning qiymatiga qarab aytib berish mumkin. Ma'lumki, α makromolekulaning eritmadagi konformatsiyasiga bog'liq bo'lib, makromolekula globula shaklida bo'lganda nul qiymatni va tayoqcha bo'lganda 2 qiymatni qabul qilishi mumkin. Polielektrolit eritmasida ion kuchi ancha katta bo'lgan hollarda $\alpha = 0,5$, ya'ni zanjir statistik kalava shaklini egallaydi, ion kuchi kamayishi bilan α parametrning qiymati ortib boradi. Zaryadlangan holdagi kuchsiz polielektrolitlar va α -spiral holatidagi polipeptidlar uchun $\alpha = 1,5-2$ oralig'ida bo'ladi.

Polielektrolit bo'kish, qovushqoqlikning pH ga yoki ionlanish darajasiga bog'liqligini o'rganilganda ham kuzatiladi. Kuchsiz polikislota qovushqoqligini o'rganilganda ham kuzatiladi. Kuchsiz polikislota qovushqoqligini o'rganilganda ham kuzatiladi.



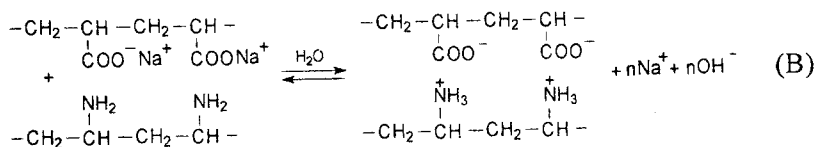
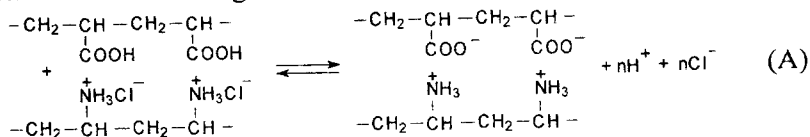
82 – rasm. Har xil konsentrat-siyali polikislota eritmasi keltirilgan qovushqoqligining muhit pH ga bog'liqligi ($C_1 > C_2 > C_3$).

Shuning uchun neytrallanish darajasi ortishi bilan zanjirdagi bir xil zaryadlarning miqdori ortib boradi va ular orasida elektrostatik tortishuv kuchlari paydo bo'ladi. Bu esa polielektrolitlar konformatsiyasining yoyilishiga olib keladi. Konformatsiyaning o'zgarishi eritma qovushqoqligining bir necha marta ortishiga sabab bo'ladi (82-rasm). Makromolekulaning maksimal yoyilishi $\alpha = 0,5 - 0,8$ qiymatlarida kuzatiladi.

Dissotsilanish darajasi yuqori bo'lgan nuqtalarda qovushqoqlikning kamayishini ion kuchining oshishi bilan tushuntirish mumkin.

Polielektrolit makromolekulalari orasidagi kooperativ reaksiyalar

Quyida molekulalar elektrolitlar orasida boradigan kimyoviy reaksiyalar bilan polielektrolitlar orasida boradigan reaksiyalar kooperativ xususiyatga ega bo'lganliklari bilan farq qiladi. Masalan, kislotali va ishqoriy muhitda boradigan poliakril kislotasi va polivinilamin orasidagi almashuv reaksiyasini ko'raylik:



Ikkala reaksiyada ham muvozanat o'ng tomonga siljigan, ya'ni kuchsiz polimer kislotasi kuchli quyimolekulyar kislotani uning polimer asos bilan bergan tuzidan siqib chiqaradi, kuchsiz polimer asos esa polimer kislotaning tuzi bilan ta'sirlashib kuchli asos hosil qiladi. Agar yuqorida ko'rsatib o'tilgan reaksiyalar quyimolekulyar elektrolitlar orasida borganda, muvozanat asosan chap tomonga siljigan bo'lar edi. (A) va (B) reaksiyalarning mahsulotlaridan biri, dastlabki polimer komponentlarning stexiometrik nisbatda olingandagi va reaksiya to'liq borganda tuz holdagi komplekslari bo'lib ulardagi ionogen guruhlarining o'zaro yopilishi hisobiga suvdan erimaydigan bo'lib muvozanat o'ng tomonga siljigan bo'ladi.

Polielektrolitlar orasida boradigan reaksiyaning tugallanish darajasi (θ) ni tuz hosil qilgan funksional guruhlarining umumiy funksional guruhlardagi ulushi sifatida aniqlash mumkin (qarama-qarshi zaryadlangan polielektrolitlar aralashmada ekvimo'l nisbatda bo'lganda):

$$\theta = \frac{c_k}{c_0}$$

bu yerda, c_k ion bog'larni hosil qiluvchi funksional guruhlarining konsentratsiyasi (mo'l/l asosda); c_0 - polielektrolitning dastlabki konsentratsiyasi (mo'l/l asosda).

Kuchsiz kislota va poliasos tuzining aralashmasini potensiometrlik titrlash egri chizig'idan eritmaning har xil pH dagi θ qiymatini quyidagi formula orqali hisoblash mumkin:

$$c_k = \theta \cdot c_0 = \frac{q_{NaOH}}{V_0} + [H^+] - [H^+]_{pk} \quad (11.8)$$

bu yerda, q_{NaOH} - qo'shilgan ishqorning miqdori, mo'l-ekv, V_0 - reaksiya aralashmaning hajmi, l; $[H^+]$ - eritmadagi vodorod ionlarining konsentratsiyasi, mo'l/l; $[H^+]_{pk}$ - reaksiyaga kirishmagan polikislotaning eritmaga chiqarayotgan protonlarining konsentratsiyasi, mo'l/l.

Tenglamadagi uchinchi a'zo $[H^+]_{pk}$ ni tajribada aniqlab bo'lmazligi sababli uni $[H^+]_{pk} = \sqrt{K_{xar.pk} \cdot C_0}$ tenglama yordamida hisoblanadi.

Ishqoriy muhitda boradigan kuchsiz asos va polikislota tuzi orasidagi reaksiyalarda θ quyidagi tenglama vositasida hisoblanadi:

$$C_k = \theta \cdot c_0 = \frac{q_{HCl}}{V_0} + [OH^-] - [OH^-]_{PA} \quad (11.9)$$

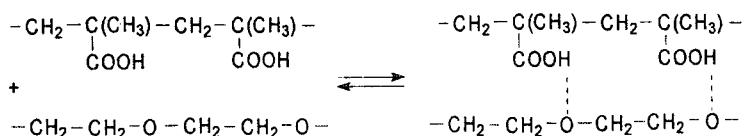
bu yerda, q_{HCl} - qo'shilgan kislotaning ekvivalent miqdori; $[OH^-]$ - reaksiya aralashmadagi gidroksil ionlarining konsentratsiyasi, mo'l/l; $[OH^-]_{PA}$ - reaksiyaga kirishmagan poliasosning gidroksil ionlari konsentratsiyasi, mo'l/l, uni $[OH^-]_{PA} = \sqrt{K_w \cdot C_0 / K_{xar.PA}}$ tenglama yordamida hisoblanadi: K_w - suvning ion ko'paytmasi; $K_{xar.PA}$ - polielektrolitning xarakteristik ionlanish konstantasi.

Yuqorida ko'rsatilgan tenglama bo'yicha hisoblarni faqat eritma pOH^- i poliasos pOH^- dan katta bo'lganda bajarish mumkin.

Tajribalar keltirilgan θ ning pH ga bog'liqligi, polielektrolitlar orasida boradigan reaksiyalar pH o'zgarishining juda tor oralig'ida kooperativ mexanizm bo'yicha borishini ko'rsatadi. Bu muhim reaksiyalarning asosiy xususiyatlaridan biri, qatnashayotgan reagentlarning polimerlanish darajasi etarli darajada katta bo'lsa, reaksiyaning muvozanati funksional guruhlar lokal konsentratsiyasiga bog'liq bo'lgan holda, polimerlarning eritmadagi umumiy konsentratsiyasiga bog'liq bo'lmazligidir. Shuning uchun polielektrolit-

polielektrolitlarning konsentratsiyasi 100 barobar oshirilishi ham θ ning pH ga bog'liqligiga ta'sir qilmaydi.

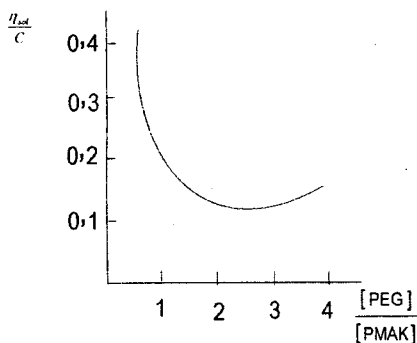
Kooperativ reaksiyaning yana bir misoli sifatida polimetakril kislota bilan polietilenglikol orasidagi ta'sirlanishni ko'rsatish mumkin:



Bu reaksiya makromolekulalar orasida ketma-ket vodorod bog'lar hosil bo'lishi bilan boradi. Makromolekulalar qutbli guruhlarining o'zaro bog'lanishi polikompleks zarrachalarining gidrofobligi oshishi va ularning globula shakliga o'tishiga olib keladi. Shuning uchun reaksiyaning borishini sistema qovushqoqligining o'zgarishi orqali kuzatish mumkin. 83-rasmdan ko'rinib turibdiki, polimetakril kislotasining suvli eritmasiga polietilenglikol eritmasi qo'shilsa, sistemaning qovushqoqligi keskin kamayadi va ekvimolyar nisbatda eng minimal qiymatga ega bo'ladi.

Polikompleks barqarorligining ta'sirlanayotgan makromolekulalar uzunligiga bog'liq bo'lishi

Polimer + Oligomer = Polikompleks



83-rasm. Polimetakril kislota bilan polietilenglikol aralashmasi suvli eritmalari keltirilgan qovushqoqligining tarkib bilan o'zgarishi.

ko'rinishdagi reaksiyalarda yaqqol namoyon bo'ladi. Bu erda, polimer va oligomerlar o'zaro ta'sirlasha oladigan makromolekulalar bo'lib, oligomer zanjirining uzunligi polimer zanjiri uzunligidan ancha kichik. Bunday reaksiyalarda muvozanat konstantasining oligomer zanjiri uzayishi bilan ortib boradi.

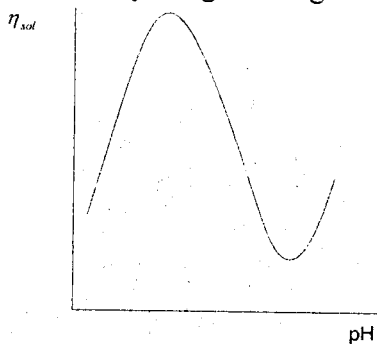
$$\Delta G = -RT \lg K = \Delta H - T \Delta S$$

Tenglamadan ko'rinib turibdiki, K-muvozanat konstantasining qiymati $\Delta H = n \cdot \Delta H_{ev}$ $\Delta S = n \Delta S_{ev}$ qiymatlariga bog'liq bo'ladi. Masalan, «n» ta quyi

molekula polimer zanjiri bilan ta'sirlashsa miqdoridagi energiya yutug'iga ega bo'lgan holda $\Delta S = n\Delta S_{\text{m}}$ energiya yo'qolishi kuzatiladi. Agar «n» ta zvenolardan iborat bo'lgan oligomer zanjiri polimer molekulasi bilan ta'sirlashsa energiya yutug'i $h \cdot \Delta H_{\text{m}}$ dan iborat bo'ladi, lekin entropiya hisobiga energiya kamayishi, zvenolar zanjirga bog'langan bo'lganligi uchun kamroq bo'ladi. Bu esa muvozanatni doim polikompleks hosil bo'lish tomoniga siljitadi. Agar sistemada oligomer molekulalari har xil uzunlikda bo'lsa, polimer tanlash yo'li bilan zanjiri uzunroq bo'lgan oligomer bilan ta'sirlashadi. Agar bir xil uzunlikdagi har xil oligomer matritsa bilan reaksiyaga kirishsa, unda matritsa birinchi holda bog'lanish energiyasi yuqoriroq bo'lgan oligomer bilan bog'lanadi.

Poliamfolitlarning o'ziga xos xususiyatlari

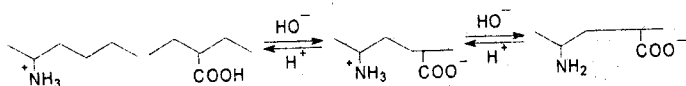
Poliamfolit makromolekulalari bir vaqtda ham kislotali, ham asosli guruhlariga ega bo'lib, muhit pH ga qarab ular polikislota yoki poliasos xossasini namoyon qilishi mumkin va bu holatlarda ularga yuqorida bayon etilgan polielektrolitlar xossalarining barchasi xos. Lekin poliamfolitlar har xil tabiatli guruhlar tutganliklari uchun o'ziga xos xususiyatlarga ham ega bo'ladi.



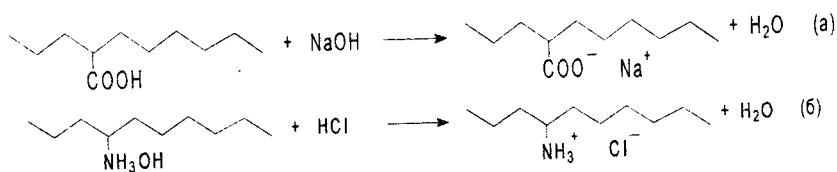
84-rasm. Poliamfolit eritmasi qovushqoqligining pH ga bog'liqligi

Poliamfolitlarning o'ziga xos xususiyatlarini eritmalari qovushqoqligining pH ga bog'liqligini o'rganishda aniq ko'rish mumkin. Masalan, biror oqsil (jelatin) eritmasi qovushqoqligining pH ga bog'liqligini ko'raylik (84-rasm). Eritmada, vodorod ionlarining ma'lum bir konsentratsiyasida, har qanday amfoter birikmada ionlangan asosli guruhlarning soni ionlangan kislotali guruhlar soniga teng bo'lib qoladi va bunday holat izoelektr holat deb ataladi. Oqsil molekulasi

izoelektr holatida ionlangan guruhlariga ega bo'lishiga qaramasdan elektroneytral bo'ladi. Shartli ravishda bu holatni quyidagicha ifodalash mumkin:

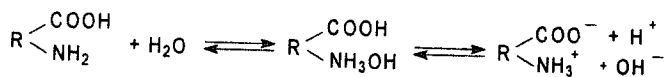


Oqsillarning kislotaliligi asosiligidan kuchliroq bo'lgani uchun izoelektir nuqta $\text{pH} = 7$ dan pastroq bo'ladi, ya'ni, izoelektir nuqtada oqsil eritmasidagi ortiqcha karboksil guruhlarining ionlanishini bosib turishi uchun ozgina kislota bo'lishi lozim. Izoelektir nuqtada makromolekula butun uzunligi bo'yicha bir xil miqdorda ionlangan asosli va kislotali guruhlar joylashganligi uchun, bukiluvchan makromolekula shakliga o'tadi. Har xil zaryadlangan ionogen guruhlarining tortishishi hisobiga bu kalavaning zichligi maksimal entropiya yoki statistik ehtimollik hisoblariga javob beradigan kalavaga qaraganda zichroq bo'ladi. Shu sababli izoelektir nuqtaga javob beradigan $\text{pH} = 4,7$ da jelatin eritmasi eng kichik qovushqoqlikka ega bo'ladi va bu holatda eritmadagi makromolekulalar qo'zg'olmagan kalava shaklini egallaydi. Ishqor yoki kislota qo'shilishi jelatinning ionlanish darajasini oshiradi va pH ning ortishi kislota guruhlarining (a), pH ning kamayishi esa asosli guruhlarining dissotsilanishiga olib keladi (b):



Ikkala kuzatilayotgan holatda ham yangi paydo bo'lgan bir xil zaryadlar hisobiga polimer zanjiri yoyiladi va molekulyar kalavaning zichligi bukiluvchan makromolekula hosil qilaoladigan kalavaning zichligiga qaraganda ancha kamayadi va bu eritma qovushqoqligining juda ham ortib ketishiga olib keladi. Kislotali va asosli guruhlarining dissotsilanishi ma'lum bir darajaga etganda (ko'pincha 80%), pH ning o'zgarishi eoitma qovushqoqligining kamayishiga olib keladi, chunki endi qo'shilayotgan elektrolitlarning ionlari polimer zanjiri zaryadlarini to'sadi va ularning o'zaro itarilishiga halal beradi.

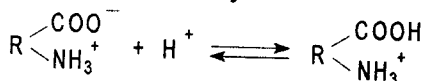
Yuqorida aytilganlarni quyidagicha izohlash mumkin. Oqsillar makromolekulasida turli xil tabiatli guruhlar mavjudligi ularga qator o'ziga xos xususiyatlarni beradi.



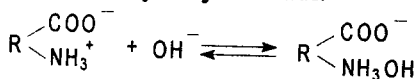
Dipolyar oqsil ionining hosil bo'lishi karboksil guruhdan amin guruhga protonning migratsiyalanishi hisobiga sodir bo'ladi:



Kislotali muhitda oqsil musbat zaryadlanadi:

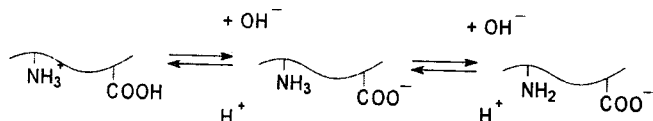


Ishqoriy muhitda esa manfiy zaryadlanadi:



Shunday qilib, oqsil zaryadi muhitga, karboksil va aminoguruhlar nisbatiga va ularning dissotsilanish darajasiga bog'liq.

Kislotali muhitda kislota guruhlar dissotsilanishi to'siladi, asosli guruhlar dissotsilanishi natijasida makromolekula polikationga aylanadi. Ishqoriy muhitda esa, aksincha, asosan kislota guruhlar dissotsilanadi va makromolekula manfiy zaryadga ega bo'ladi. Oraliq sohada makromolekula dipolyar ionga ega bo'ladi. Bu o'zgarishlarni quyidagi sxema bilan ifodalash mumkin:



Agar kislotalarni proton beruvchi, asoslarni esa protonni biriktirib oluvchi moddalar desak, $-\text{NH}_3^+$ va $-\text{COOH}$ guruhlarini kislotali, $-\text{NH}_2$ va $-\text{COO}^-$ larni asosli deb qarash kerak. U holda nordon poliamfolit eritmasini ishqor bilan titrlasak, poliamfolit o'zini ikki asosli kislota sifatida tutadi.

Yuqorida aytib o'tilganidek, musbat va manfiy zaryadlari yig'indisi nulgga teng bo'lgan poliamfolit eritmasining pH qiymati izoelektir nuqta deyiladi.

Poliamfolit suvli eritmasining pH i (begona ionlar bo'lmagan sharoitda) faqat o'z tarkibidagi ionogen guruhlar dissotsilanishi bilan belgilanadi va u izoion nuqta deyiladi.

Nazorat savollari va mashqlar

1. Polielektrolitlar deb qanday polimerlarga aytiladi?
2. Polielektrolitlarning sinflanishi, ularga misollar keltiring.
3. Polielektrolitlarning ionlanishi quyimolekulyar elektrolitlardan qanday farqlanadi?
4. Polielektrolitlar ionlanish darajasining ortishi nima uchun ionlanish konstantasi qiymatining kamayishiga olib keladi?
5. Polielektrolitlarning ionlanish jarayoniga elektrostatik va konformatsion o'zgarishlarning ta'sirini tushuntiring.
6. Polielektrolit eritmalaridagi Donnan muvozanatiga tushuncha bering.
7. «Polielektrolit bo'kish» nima?
8. Nima sababdan polielektrolitlar suvli eritmalarining xarakteristik qovushqoqligini aniqlashda izoion suyultirish olib boriladi?
9. Polielektrolitlar eritmalarining gidrodinamik xossalari orasida qanday farq bor?
10. Nima uchun polimer konsentratsiyasi kamayishi bilan polielektrolit eritmalarining qovushqoqligi ortadi?
11. Nima sababdan polielektrolit eritmalarining qovushqoqligi pH ga bog'liq?
12. Izoion suyultirish va uning ahamiyati.
13. Poliamfolitlarning izoelektr nuqtasi nima va u qanday aniqlanadi?
14. Poliamfolitlar sinfiga kiruvchi tabiiy polimerlarga misollar keltiring.
15. Interpolimer reaksiyalarga misollar keltiring.
16. Nima sababdan interpolimer reaksiyalarning tugallanish darajasi pH ga bog'liq bo'lmaydi?
17. Interpolimer reaksiyalarning tirik organizm faoliyatidagi ahamiyati.
18. Poliamfolitlar sinfiga taalluqli tabiiy polimerlarga misollar keltiring.

POLIMERLARNING FAZAVIY HOLATLARI

XII BOB. FAZAVIY HOLATLAR VA FAZAVIY O'ZGARISHLAR HAQIDA TUSHUNCHA

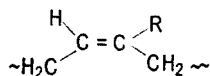
Polimer strukturasi ikki xil: molekulyar va ustmolekulyar (makromolekulalarning bir-biriga nisbatan joylashishi natijasida hosil bo'lgan struktura) darajasida o'rganiladi. Molekulyar darajadagi strukturaga polimer makromolekulasidagi zvenolarning tuzilishi va funksional o'zaro joylashish tartibi (holati) kiradi. Ustmolekulyar strukturaga polimer makromolekulalari yoki ularning ayrim qismlarining bir-biriga nisbatan joylashishi va ularning shakli kiradi.

Molekulyar struktura

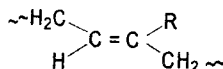
Polimerlarning molekulyar strukturasi ular makromolekulasining konfiguratsiyasi, konformatsiyasi va molekulyar taxlanishi tushunchalarini o'z ichiga oladi.

Konfiguratsiya molekulani tashkil etuvchi atomlarning fazoviy joylashish tartibini ifodalaydi. Bu tartib molekulalarning tartibsiz issiqlik harakati natijasida o'zgarmaydi: konfiguratsiya faqat kimyoviy bog'larning uzilib, qayta tiklanishi natijasida o'zgarishi mumkin. Polimerlarning konfiguratsiyasi bir necha konfiguratsion darajalarga bo'linadi: elementar zveno konfiguratsiyasi, zvenolarning birikish konfiguratsiyasi (yaqin konfiguratsion tartib), katta bloklarning birikish konfiguratsiyasi (uzoq konfiguratsion tartib), mikrozanjir konfiguratsiyasi.

Elementar zvenolarning konfiguratsiyasi organik kimyoda ishlatiladigan tushunchalar va ta'riflar bilan ifodalanadi. Masalan, qo'shbog' tutgan polimerlar *trans*-(1) va *cis*-(2) izomerlar shaklida bo'lishi mumkin.

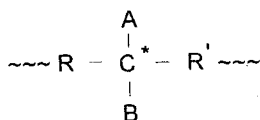


(1)



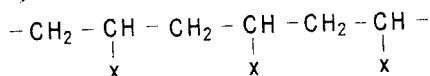
(2)

Zveno konfiguratsiyasiga zveno tuzilishidagi *d,l*-izomeriya ham kiradi:

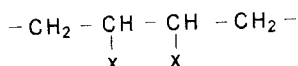


Yaqin konfiguratsion tartib, ya'ni zvenolarning birikish konfiguratsiyasi ikkiga bo'linadi: zvenolarning polimer zanjiri bo'ylab birikish tartibi (struktura izomeriyasi) va zvenolardagi atomlarning fazoviy joylashish tartibi (fazoviy izomeriya).

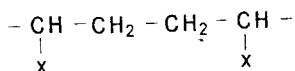
Struktura izomeriyasi. Polimer makromolekulasi hosil bo'layotganida elementar zvenolar uch xil usul bilan birikishi mumkin. Agar bir zvenoning oxiriga («dumiga») ikkinchi zvenoning boshlanishi («boshi») biriksa, birikish «boshi dumga» deyiladi (α, β)



Shuningdek, birikish «boshi boshiga» (α, α)

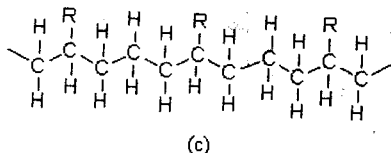
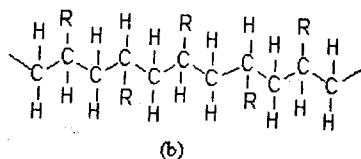
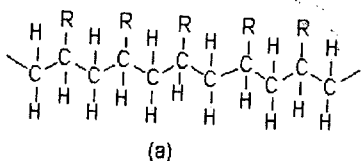


yoki «dumi dumiga» bo'lishi mumkin (β, β):



Makromolekulasidagi zvenolar «boshi dumiga» (α, β) birikkan polimerlar (tartibli) strukturali polimer hisoblanadi. «Boshi boshiga» (α, α) yoki «dumi dumiga» (β, β) birikkan zvenolar zanjirning noregulyar qismlaridir. Dien monomerlaridan olingan polimerlarda va sopolimerlarda strukturalar turi juda ko'p bo'ladi.

Fazoviy izomeriya. Vinil polimerlari makromolekulasining asosiy zanjiri joylashgan tekislik stereoizomeriya tekisligidir. Bunday polimerlardagi barcha *R* o'rinbosarlar stereoizomeriya tekisligining bir tomonida joylashsa – izotaktik konfiguratsiya, navbat bilan bir u tomonda, bir bu tomonda joylashgan bo'lsa – sindiotaktik konfiguratsiya deyiladi. O'rinbosarlari betartib joylashgan makromolekula ataktik konfiguratsiyalidir. Masalan, izotaktik (a), sindiotaktik (b) va ataktik (c) tuzilishli poliolefinlar:

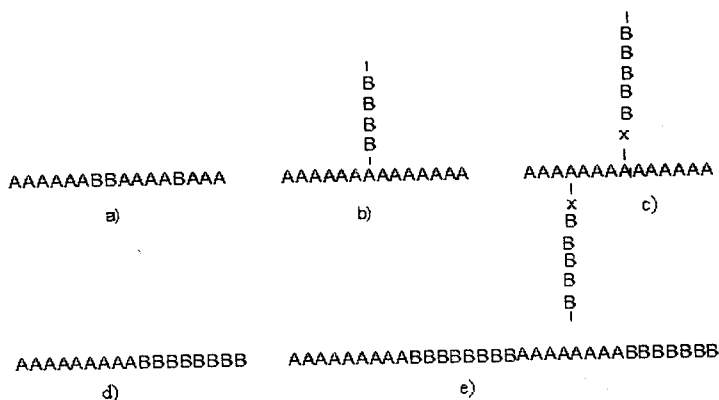


Katta bloklarning birikish konfiguratsiyasi (uzoq tartib). Gomopolimerlarda uzoq konfiguratsion tartib zanjirning boshidan oxirigacha bir xil chiziqli va fazoviy tuzilish saqlanishini ifodalaydi. Faqat shu holdagina polimerning tartibli tuzilishi haqida fikr yuritish mumkin.

Ma'lum bir konfiguratsion strukturaning miqdori polimerning stereoregulyarlik o'lchami hisoblanadi. Agar polimerdagi boshqa konfiguratsiyalarning ulushi bir necha foizdan oshmasa va uning asosiy xossalariga ta'sir qilmasa, bunday polimerni stereoregulyar deyish mumkin. Masalan, polimerdagi *tsis*- va *trans*- izomeriyalarning miqdori bir-biriga yaqin bo'lsa polimer stereoregulyar bo'lmaydi.

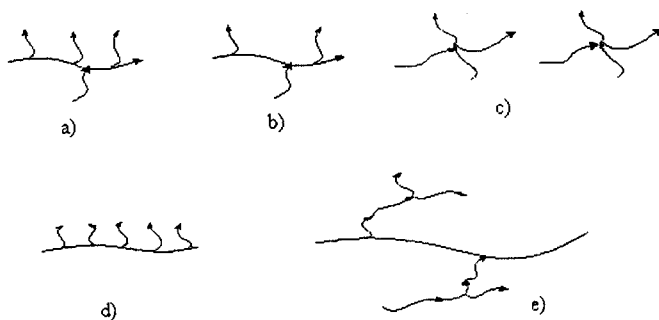
Sopolimer yaqin konfiguratsion tartibga egaligi aytib o'tilgan edi. Umuman sopolimerlarda zvenolar regulyar (navbat bilan takrorlanib) yoki betartib joylashishi mumkin. Keyingi holda bir xil zvenolardan tashkil topgan qismlar etarli darajada uzun bo'lsa blok- yoki payvand sopolimerlar hosil bo'ladi (85-rasm).

Zanjir konfiguratsiyasi uzoq konfiguratsion tartibli zvenolar yoki bloklardan tashkil topgan qismlarning birikish tartibi bilan aniqlanadi. Bunday qismlar chiziqli yoki tarmoqlangan makromolekulalar hosil qilib birikishi mumkin. Chiziqli polimerlarning soni ko'p emas. Ularga *tsis*-poliizopren (tabiiy kauchuk) va sellyuloza misol bo'ladi. Ko'pchilik polimerlar tarmoqlangan tuzilishga ega. Polimerning *L* uzunlikka ega bo'lgan asosiy zanjiriga L_{yo} uzunlikka ega bo'lgan yon zanjirlar kimyoviy bog'lar orqali birikkan bo'lsa, tarmoqlangan polimerlar deyiladi.



85-rasm. Sopolimerlarning sxematik tasviri:
a – statistik; *b, c* – payvand; *d, e* – blok-sopolimerlar.

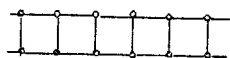
Ular qisqa ($L_{yo} < 1$) yoki uzun ($L_{yo} = 1$) yon zanjirli bo‘lishi mumkin. Keyingi holda regulyar (yulduzsimon, o‘rkachsimon yoki statistik daraxtsimon) zanjir konfiguratsiyasi bo‘lishi mumkin (86-rasm).



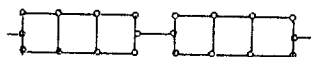
86-rasm. Tarmoqlangan polimerlarning turlari:
a, b – qisqa va uzun yon zanjirli; *c* – yulduzsimon; *d*) o‘rkachsimon;
e – statistik makromolekulalar.

Makromolekulalari o‘zaro yagona to‘r hosil qilib birikkan polimerlar choklangan yoki to‘rsimon polimerlar deb ataladi. To‘rsimon strukturalar tekis va fazoviy bo‘lishi, to‘r hosil bo‘lishida 2 yoki bir qancha makromolekulalar ishtirok etishi, choklovchi

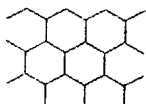
bog'lar tartibli yoki statistik joylashgan bo'lishi mumkin. Bunday hollarda narvonsimon (a) va yarim narvonsimon (b), yassi to'rsimon (c) va fazoviy to'rsimon (d) polimerlar hosil bo'ladi:



a)



b)



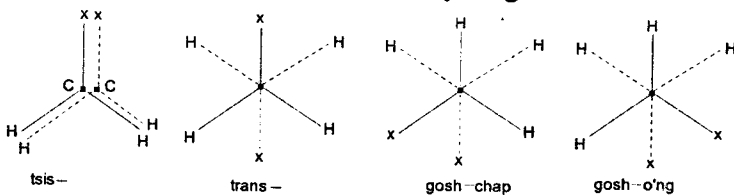
c)



d)

Makromolekulalar konformatsiyasi – yakka bog'lar atrofida atomlarning tebranishi, burilishi va aylanishi natijasida o'zgarib turadigan fazoviy shakl bo'lib, har bir soniyada makromolekula ma'lum bir konformatsiyaga ega bo'ladi. Issiqlik harakati yoki tashqi kuchlar ta'sirida makromolekula bir konformatsiyadan boshqa konformatsiyaga o'tib turadi. Bunday konformatsion o'tishlar natijasida kimyoviy valent bog'lar uzilmaydi. Shuning uchun makromolekula bir-biriga o'tib turuvchi ko'p sonli konformatsion holatlarga ega bo'lishi mumkin. Makromolekulaning minimal energetik holatiga mos keladigan konformatsiyalar barqaror bo'lib, konformerlar yoki konformatsion izomerlar deyiladi.

Makromolekula konformatsiyasi zveno konformatsiyasi, yaqin konformatsion tartib va uzoq konformatsion tartiblardan tashkil topadi. Zveno konformatsiyasi kichik organik molekulalardagi singari - C - C - bog'lar atrofida atomlarning aylanishi natijasida hosil bo'ladigan *tsis* -, *trans* - va *gosh* - shakllardan iborat bo'lib, vinil polimerlarda $-CH_2-CHX-$ *trans* - va yakka (o'ng va chap) *gosh* shakllar barqarordir. Quyidagi tasvirda yuqorida qayd etilgan izomerlar oddiy organik modda misolida yozilgan:

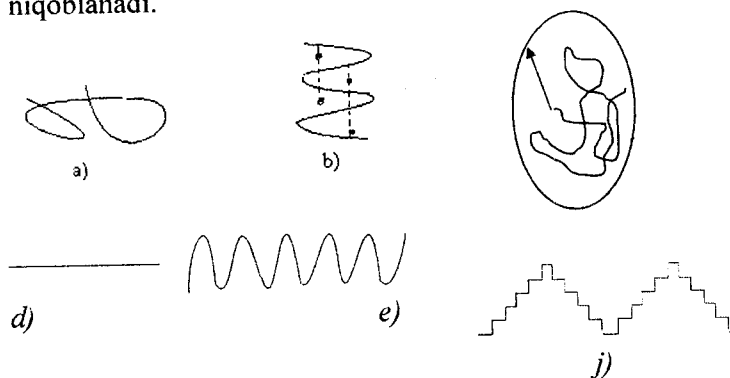


Yaqin konformatsion tartib zvenolarning o'zaro bog'lanishida ehtimoli bo'lgan konformatsion shakllarda ifodalanadi.

Makromolekula konformatsiyasi – issiqlik harakati va tashqi kuchlar ta'sirida quyidagi ko'rinishda bo'lishi mumkin: statistik g'ujum, spiral, globula, tayoqcha, taxlama, tirsakli val. Masalan, polipropilen makromolekulasining amorf holatdagi konfiguratsiyasi – statistik g'ujum, kristall holatda esa taxlama shaklida bo'ladi.

Polimerlardagi molekulyar taxlanish makromolekulalar va elementar zvenolarning ularni shakli va o'zaro ta'siriga bog'liq holda fazoda joylashish usulini ifodalaydi.

Amorf holatda (shishasimon, yuqori elastik va qovushqoq oquvchan) ham polimerlar strukturasi bo'lmaydi. Quyimolekulyar suyuqliklardagi singari ular ham alohida zvenolarning joylanishida yaqin tartibli qismlarni aniqlash mumkin, lekin bunda, y qismlarning o'lchami zanjir uzunligidan ancha kam bo'lib, molekulyar taxlanish masofa ortishi bilan keskin kamayib boradi. Ma'lumki, makromolekulalardagi zvenolarning joylanishida aniq bir davriylik kuzatiladi, ammo amorf polimerlarda bu davriylik zanjirning juda ko'p betartib bukilishlari, ya'ni ko'p sonli konformerlari mavjudligi bilan niqoblanadi.



87-rasm. Makromolekulalarning konformatsion turlari:

a – statistik g'ujum; b – spiral (• - o'zaro vodorod bog'lari bilan bog'langan o'rinbosarlar); c – globula; d – tayoqcha; e – taxlama; j – tirsakli val.

Polimerlarning kristall holatida, quyimolekulyar kristallarga o'xshab, uzoq tartibli qismlar bo'lib, ular uch o'lchamli davriylikni, ya'ni barkamol molekulyar taxlanishni namoyon qiladi. Kristallit deb

ataluvchi bunda, y qismlarning o'lehami odatda, makromolekula o'lehamidan kichik bo'ladi: bitta molekulyar zanjir bir necha kristall qismlardan o'tishi mumkin. Bunday kristallitlar elementar zvenolardan yuzlab, ba'zan minglab marta katta o'lehamga ega. Kristall qismlardagi konformatsion izomerlar soni amorf holatdagiga nisbatan keskin chegaralangan bo'lishi tabiiydir. Kristallanish jarayonida makromolekula o'qi yo'nalishidagi davriylikka ega bo'lgan konformatsiyalar saqlanib qoladi.

Polimer kristallari quyimolekulyar kristallardan hajmiy defektlarning (betartib qismlar) ko'pligi bilan farqlanadi. Buning sababi, birinchidan, makromolekulalarning tuzilishidagi tartibning buzilishi bo'lsa; ikkinchidan, uzun zanjirlarning joylashishida paydo bo'ladigan fazoviy (sterik) qiyinchiliklardir. Polimer kristallarining sirti ham ko'pgina defektlarga ega bo'ladi.

Kristall polimerlarning asosiy xususiyati shundan iboratki, ularda toza kristallardan tashqari amorf qismlar ham mavjud bo'ladi. Bunga ko'ra kristall polimerlarni aniq chegaralangan fazalar to'plamidan iborat deb hisoblash xatolikka olib keladi. Aslida kristall va amorf qismlar orasida ozmi-ko'pmi tartibli qismlar bo'ladi, ya'ni kristall va amorf qismlarni ajratuvchi keskin chegara yo'q. Bunga bitta makromolekulaning bir qancha kristall va amorf qismlarida bir vaqtning o'zida joylashishi mumkinligi sabab bo'ladi. Polimerlarning mustahkamligi, oqibat natijada, ana shu oralikdagi zanjirlarga bog'liq, chunki polimerlarga ta'sir etuvchi asosiy kuch birinchi navbatda ana shu oraliq zanjirga tushadi.

Polimerlarning eng barkamol va kam tarqalgan ustmolekulyar tuzilishining shakli alohida monokristallardir. Bular quyimolekulyar modda kristallaridagidan ko'proq kamchilik (defektlarga)ga ega bo'lsa ham, yagona kristall panjara hosil qiladi. Alohida monokristallarni polimerlarning suyultirilgan eritmalaridan olish mumkin. Masalan, polietilen monokristallari 80°C da uning ksiloldagi 0,01% li eritmasidan sekin-asta hosil bo'ladi. Ular qalinligi 10 nm atrofida bo'lgan romb shaklidagi tekis zarrachalar (lamellalar) bo'lib, makromolekulalar o'qi tekislikka perpendikulyar yo'nalgan. Makromolekula zanjirining uzunligi (1000 nm atrofida) tekislik (plastina) qalinligidan ancha katta bo'lgani uchun makromolekula kristallda ko'p marta buklangan holda bo'ladi. Kristall qalinligini belgilovchi zanjirning buklangan qismi uzunligi erituvchi tabiati va

kristallanish haroratiga bog'liq. Masalan, polietilenning kristallanish harorati 50 dan 90°C ga ko'tarilishida kristall qalinligi 9 dan 15 nm ga oshadi. Polimer monokristallarining uzunligi, odatda bir necha o'n mikrometrdan oshmaydi; polimerlarning katta kristallarini olib bo'lmaydi. Shunday qilib, polimer kristallarining asosiy xususiyati shundaki, ularda zanjir buklangan (taxlama) konformatsiyada bo'ladi.

Erituvchining bug'lanishi tez bo'lganda uzun (uzunligi qalinligidan ko'p marta katta bo'lgan) fibrillyar kristallar hosil bo'lishi mumkin. Bular tekis (plastina) kristall qirralardan biri o'sib ketishi natijasida hosil bo'lgan shakllardir.

Eritmalarni o'ta sovutish vaqtidagi kristallanish jarayonida rombsimon zarrachalar qo'shilib dendrit (yulduzsimon) va kavak piramida shaklidagi kristallar hosil bo'ladi. Kristallarning bu shakllari zanjirning buklangan qavatlarining siljishi natijasida paydo bo'ladi.

Polimer suyuqlamalardan ham monokristallar xuddi eritmalaridagi singari hosil bo'ladi: ular faqat o'lchamlari bilan farq qilishi mumkin. Suyuqlamadan kristallanish harorati polimerning suyuqlanish haroratiga yaqin bo'lgani uchun qalinroq shakllar o'sadi. Odatda suyuqlamadan kristallanish ko'p qavatli kristallarning o'sishi bilan boradi. Ularning qirralaridagi makromolekulaning buklangan qismlari struktura defektlarini paydo qiladi. Makromolekulaning kristalldan chiqqan qismlari ba'zan ancha uzun bo'lishi ham mumkin. Bunday hollarda ular halqa, «kiprik» (yoki «dum») va shu kabi oraliq zanjirlar hosil qiladiki, natijada kristallning struktura defektlari ko'payadi. Kristallanish harorati pasayishi bilan bunda, y betartib tuzilishli oraliq qavatlarining qalinligi, ya'ni struktura defektlari ortib boradi.

Polimerlarning konsentrlangan eritmalar yoki o'ta sovutilgan suyuqlamalardan kristallanishi ustmolekulyar strukturaning keng tarqalgan ko'rinishidir. Sferolitlar sferik (sharsimon) simmetriyaga ega bo'lgan uch o'lchamli polikristallik tuzilmalardir. Ular bir nuqta (markaz)dan chiqqan radiuslar bo'ylab joylashgan ko'plab fibrillyar yoki yassi kristallardan tuzilgan. Sferolitlarning hosil bo'lishiga suyuqlamaning yuqori qovushqoqligi yoki eritmaning o'ta to'yin-ganligi sabab bo'ladi. Bunday hollarda bir yo'la juda ko'p miqdordagi kristallanish markazlari hosil bo'lib, ularning o'sishi radikal yo'nalishlarda sodir bo'ladi. Odatda zanjirlarning taxlanishidan hosil bo'lgan kichik kristallar kristallanish markazi bo'lib xizmat qiladi.

Quyida polimerlardagi ustmolekulyar struktura elementlari va ularning o'lchamlari keltirilgan.

14 - jadval

Ustmolekulyar struktura elementlari va ularning o'lchamlari

Tuzilma	Eng kichik, mkm	Eng katta, mkm
Molekulalar	$2 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-4}$	$10^{-1} - 10$
Kristallitlar	$2 \cdot 10^{-3} - 10^{-2}$	$10^{-2} - 5 \cdot 10^{-2}$
Kristallitlar, amorf qismlar bilan birgalikda	$2 \cdot 10^{-2} - 10^{-1}$	$4 \cdot 10^{-2} - 10^{-1}$
Monokristallar	10^{-2}	1 - 100
Sferolitlarda fibrillalar	$10^{-1} - 5$	10 - 100
Sferolitlar	-	$10 - 10^4$

Polimerlardagi amorf va kristall qismlarning nisbati kristallanish darajasi bilan ifodalanadi. Polimerlarning kristallanish darajasi deb polimerdagi kristall qismlari massasining polimerning umumiy massasiga nisbatiga aytiladi. Ko'p tarqalgan polimerlarning kristallanish darajasi odatdagi haroratda 10-90% atrofida bo'ladi:

Polietilen, yuqori zichlikdagi	60 - 90
Polietilen, quyi zichlikdagi	40 - 60
Polipropilen	40 - 70
Sellyuloza	30 - 70
Polikaproamid	30 - 60
Polietilentereftalat	0 - 60
Polivinilxlorid	0 - 40
Polixloropren	10 - 30

Polimerlarning orientirlanishi

Makromolekulalarning nihoyatda uzun bo'lishi polimerlarda anizotropiya hodisasiga, ya'ni xossalarning uzunasiga va ko'ndalangiga keskin farq qilishiga sabab bo'ladi, bu hodisa orientirlangan polimerlarda yaqqol ko'rinadi.

Makromolekulalar yoki ustmolekulyar tuzilishlarining o'qlari parallel joylashgan holatiga polimerlarning yo'naltirilgan yoki orientirlangan holati deyiladi. Bunday polimerlar tabiatda keng tarqalgan: paxta, ipak, jun va zig'ir tolalari, pay va muskul to'qimalari va h.k. Sintetik orientirlangan polimerlarni ularning sintezi jarayonida, masalan, qattiq fazada polimerlashda hosil qilish mumkin. Ko'pgina hollarda polimer jismlarni cho'zish bilan ularni orientirlashga erishiladi.

Orientirlangan holatdagi amorf polimerlarda zanjirning alohida qismlari asosan cho'zilish (orientirlanish) o'qi bo'ylab joylashgan. Natijada polimer jismlarning orientirlanish o'qi bo'ylab pishiqligining ortishi, qo'shnur sinishi kabi fizik-mexanik xossalarida o'zgarishlarga olib keladi.

Kristall polimerlarda anizotropiya amorf polimerlardagiga nisbatan kuchliroq ifodalangan. Ularda orientatsiyaning aksial tekstura deb ataluvchi turi keng tarqalgan. Bunda barcha kristallitlarning o'qlaridan biri tekstura (yo'nalish) o'qiga parallel joylashgan bo'lib, qolgan o'qlari betartib (ixtiyoriy) joylashadi. Ko'pgina orientirlangan polimerlarda makromolekulalar o'qi tekstura o'qi bilan ustma-ust tushadi. Albatta, orientirlangan polimerlarni olish jarayonida barcha makromolekulalar o'qlarining parallel bo'lishiga erishib bo'lmaydi. Makromolekulalar va kristallitlarning yo'nalishlarida ma'lum betartiblik bo'lishi, tabiiy orientatsiyaning boshqa turi o'qli yoki tekislikdagi tekstura bo'lib, bunda, kristallitlarning ikki o'qi bir xil yo'nalishda joylashganligidandir. Bunday tekstura pishiq pardalar olish vaqtidagi ikki yo'nalishda tortish natijasida paydo bo'ladi. Masalan, polietilentereftalat pardalari olishda qo'sh o'qli tekstura hosil bo'ladi. Bunday tekstura faqat polimer materiallari uchun xos.

Orientirlangan polimerlar fibrillyar (tolasimon) ustmolekulyar tuzilishga ega bo'lib, uning asosiy elementi mikro fibrilladir. Mikro fibrilla o'z navbatida tartibli (kristall) va betartib (amorf) qismlardan tashkil topgan geterojen tuzilmadir.

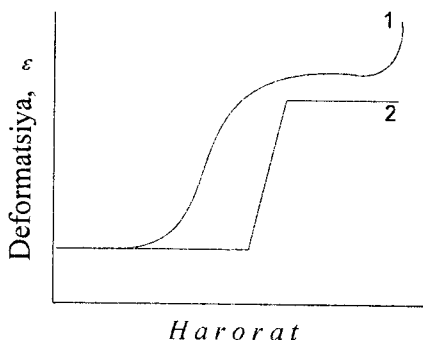
Mikro fibrillalardagi makromolekulalar konformatsiyasi bir necha modellar yordamida ifodalanishi mumkin.

Polimerlarning fazaviy o'zgarishlari

Moddalarning bir fazaviy holatdan boshqasiga o'tishi fazaviy o'zgarishlar deyiladi. Fazaviy o'zgarishlarda molekullarning o'zaro joylashish tartibi va moddaning termodinamik xossalari o'zgaradi.

Suyuqlanish va kristallanish, ya'ni polimerlarning kristall holatdan amorf holatga o'tishi va buning aksi, polimerlarning umumiy fazaviy o'zgarishlaridir. Amorf polimerlarning kristallanishi yuqori elastik holatning harorat oralig'i kamayishi (yoki butunlay tugashi) va polimer mustahkamligining ortishi bilan boradi (88-rasm).

Fazaviy o'zgarishlar termodinamikasi. Polimerlarning kristallanishi yoki suyuqlanishi fazaviy o'zgarishlarning birinchi turiga kiradi. Birinchi tur fazaviy o'zgarishlar sistemaning ichki energiyasi, hajmi, entropiyasi hamda issiqlik chiqishi yoki yutilishi bilan boradi. Bunday o'zgarishlardan Gibbs energiyasi (G) birinchi hosilalarining, jumladan, entalpiya $H = G - T\left(\frac{dG}{dT}\right)$, entropiya $S = -\left(\frac{dG}{dT}\right)_P$



88-rasm. Polimerlarning termomechanik egri chiziqlari;
1 – amorf polimer;
2 – kristall polimer.

va hajm $V = \left(\frac{dG}{dT}\right)_T$ larning qiymatlari sakrashi bilan keskin q'zgaradi (bu yerda, P – bosim, T – harorat).

Suyuqlanishda issiqlik yutiladi (entalpiya o'zgarishi $\Delta H > 0$), entropiya ortadi ($\Delta S > 0$), kristallanish issiqligining ajralib chiqishi ($\Delta H < 0$) va entropiyaning kamayishi ($\Delta S < 0$) bilan boradi.

Polimerlarning fazaviy holatini aniqlash va fazaviy o'zgarishlarini o'rganishda ikki tur mezon (strukturaviy va termodinamik) ishlatiladi.

Strukturaviy mezon polimer tuzilishining molekulyar darajada o'zgarishini baholashga asoslangan. Bu o'zgarish difraksion tadqiqot usullari (rentgenografiya, elektronografiya) bilan o'rganiladi. Masalan, amorf polimerlarning kristallanishi «betartiblikdan uzoq

fazaviy tartibga» o'tishning yaqqol misolidir. Bunday o'zgarishda rentgen yoki elektron sochilishi suratlarida keskin va yaqqol ifodalanuvchi chizgilar paydo bo'ladi. Termodinamik mezon dilatometriya, kalorimetriya va differensial termik taxlil (DTT) kabi usullar bilan aniqlanadigan xossalarning o'zgarishlarini o'lchashga asoslangan. Dilatometriya usuli fazaviy o'zgarishlarda polimerlar hajmining o'zgarishini, kalorimetriya usuli ajralib chiqayotgan yoki yutilayotgan issiqlik miqdorini o'lchash imkonini beradi. DTT usulida fazaviy o'zgarishlarning harorati yoki harorat oralig'i aniqlanadi.

O'zgarmas bosimda amorf polimerlarning kristallanishi har qanday o'z-o'zicha boradigan jarayonlar singari Gibbs energiyasining kamayishi bilan borishi mumkin, ya'ni

$$\Delta G_{kr} = \Delta H_{kr} - T\Delta S_{kr} < 0 \quad (12.1)$$

bu yerda, ΔG_{kr} , ΔH_{kr} va ΔS_{kr} – kristall va amorf fazalarning Gibbs energiyasi, entalpiyasi va entropiyalari oralig'idagi farq.

Betartiblikdan batartiblikka o'tishda entropiya kamayishi uchun ($\Delta S_{kr} < 0$) yuqoridagi shart, ya'ni Gibbs energiyasining kamayishi ($\Delta G_{kr} < 0$) faqat issiqlik tushumi kamaygandagina ($\Delta H_{kr} < 0$) bajariladi. Kristallning suyuqlanish T_s haroratida $\Delta G_{kr} = 0$, bundan

$$\Delta H_{kr} = T_c \Delta S_{kr} \quad (12.2)$$

Demak, (12.1) tengsizlik faqat $T < T_c$ da amalga oshadi. $\Delta T = T_c - T$ farqi polimerning o'ta sovushini ifodalaydi. Xulosa qilinsa, kristallanish ikki shart:

$$\Delta H_{kr} = 0 \quad \text{va} \quad \Delta T > 0$$

bo'lganda sodir bo'ladi. Bu xulosa o'z-o'zicha boradigan jarayonlarning termodinamik mezonidan kelib chiqadi.

Jarayonda entalpiyaning kamayishi, ya'ni $\Delta H < 0$ bo'lishi strukturaning ikki sharti bajarilishini ko'rsatadi. Bularning birinchisi polimer zanjirining regulyar tuzilishi bo'lib, busiz makromolekulalarda fazoviy muntazam kristall panjarasi hosil bo'lmaydi. Ikkinchisi – kristall panjarasida zvenolarning zich taxlanishi energetik afzallikka ega bo'lgan chiziqli davriy tuzilishli makromolekula konformatsiyasining mavjudligiga bog'liq; faqat shunday konformatsiyalargina kristall panjaralarda zvenolarning zich taxlanishini ta'minlaydi. Masalan, izotaktik polipropilenning stereotartibli zanjiri aksial davriylikka ega bo'lgan spiral ko'rinishda bo'ladi. Shunga ko'ra

izotaktik polipropilen molekula spirali o'qi bo'ylab kristallanadi. Ataktik polipropilen esa kristallanmaydi. Izotaktik va ataktik polistirol ham xuddi polipropilenga o'xshaydi, lekin izotaktik poli-n-yodstirol kristallana olmaydi, chunki katta hajmli (qo'pol) o'rinbosarlar tartibli spirallarning zich taxlanishiga to'sqinlik qiladi: bunda, birinchi struktura sharti bajarilsa ham, ikkinchisi bajarilmaydi. Tabiatda mutloq tartibli tuzilishga ega bo'lgan polimer yo'q. Istalgan molekula zanjirida tartib ma'lum darajada buzilgan bo'ladi va shu sababli kristallanish masalasi strukturadagi defektlar (buzilishlar) darajasiga bog'liq bo'ladi. Polimerlardagi molekulyar taxlanmalarning zichligi shu taxlitda hal bo'ladi. Ko'pchilik kristall polimerlarda molekulyar taxlanmalar koeffitsienti 0,62 – 0,67 oralig'ida bo'lib, quyimolekulyar organik moddalar kristallidagi koeffitsient yaqin bo'ladi. Bu koeffitsient kristalldagi molekula o'z hajmining kristallda egallagan to'la hajmga nisbatini ifodalaydi. Aytish mumkinki, har bir molekulaning taxlama koeffitsienti yuqoridagi intervaldan kichik bo'lsa bunda, y polimer kristallanmaydi.

Polimer jismlarning o'ziga xos xususiyati shundaki, ular termodinamik jihatdan ta'qiqlangan haroratda ham yuqori elastik holatda cho'zilish va orientirlanish natijasida kristallana oladi. Yuqori elastik deformatsiya molekulalarning to'g'rilanishi, ularning konformatsiyalar sonining kamayishi va demak, amorf faza entropiyasining kamayishi bilan boradi.

Ma'lum haroratda orientirlanmagan amorf polimer uchun $\Delta G_{kr} = \Delta H_{kr} - T\Delta S_{kr} > 0$ bo'lsin. Orientirlanish natijasida entropiya hadi $T\Delta S_{kr}$ ning o'sishi ΔG_{kr} ishorasining o'zgarishiga, ya'ni kristallanishning termodinamik ehtimolligi paydo bo'lishiga olib keladi.

Real kristall fazaning Gibbs energiyasi G_{kr} ni quyidagi yig'indi ko'rinishida ifodalash mumkin:

$$G_{kr} = G_{kr}^{\infty} + \sigma S + \gamma \quad (12.3)$$

bu yerda, G_{kr}^{∞} – ideal kristal fazaning Gibbs energiyasi; σ – sirt taranglik; S – kristall sirti; γ – struktura defektlari hajmini hisobga oluvchi kattalik.

Tenglamadan ko'rinib turibdiki, kristall fazaning solishtirma sirti qancha katta bo'lsa, kristall fazaning termodinamik ehtimolligi shuncha katta bo'ladi. Ideal holatga cheksiz katta monokristall to'g'ri keladi. Kristallanish markazlari juda kam bo'lganda quyimolekulyar

moddalarning kristallari katta o'lchamga ega bo'ladi, lekin polimerlar kristallanganda katta kristallar hosil bo'lmaydi, chunki ularning o'lchamini chegaralovchi qo'shimcha omillar ta'sir qiladi va ular molekulaning uzun zanjirli tuzilishidan kelib chiqadi. Ko'pgina polimerlar kristallanganda makromolekula taxlama konformatsiyada bo'lgani uchun kristallarning makromolekula o'qi bo'ylab o'lchami taxlamaning uzunligi bilan chegaralanadi va sharoitga qarab 10 nm atrofida bo'ladi. Polimerlarning taxlama kristallanish sabablari aniq isbotlanmagan.

Polimerlar suyuqlamasining erkin energiyasini σ_0 bilan belgilasak, (12.3) tenglamaga muvofiq real kristall fazaning suyuqlanishida Gibbs energiyasining o'zgarishi quyidagi ifodaga ega bo'ladi:

$$\Delta G_c = G_c - G_{kr} = G_c - G_{kr}^x - \sigma S - \gamma = \Delta G_c^x - \sigma S - \gamma \quad (12.4)$$

bu yerda, ΔG_c - ideal kristall suyuqlanishida erkin energiyaning o'zgarishi.

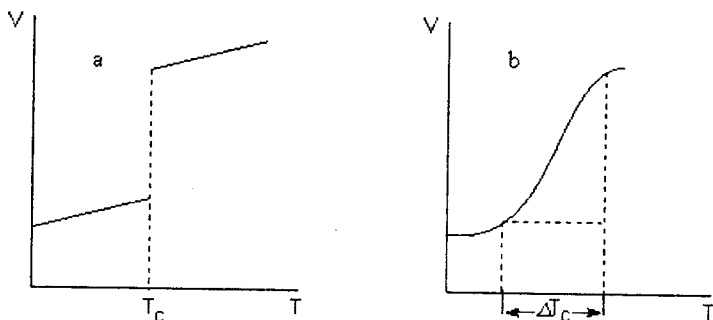
Kristallning suyuqlanish haroratida fazalar orasida muvozanat bo'lgani uchun $\Delta G_c = 0$, ya'ni $\Delta H_c^x - T_c \Delta S_c^x - \sigma S - \gamma = 0$

$$T = \frac{\Delta H_c^x - \sigma S - \gamma}{\Delta S_c^x} = T_c^x - \frac{\sigma S + \gamma}{\Delta S_c^x} = \Delta T_c^x \left(1 - \frac{\sigma S + \gamma}{\Delta H_c^x} \right) \quad (12.5)$$

Bu tenglamada ΔH_c^x va ΔS_c^x - ideal kristall suyuqlanishda entalpiya va entropiyaning o'zgarishi; $T_c^x = \Delta H_c^x / \Delta S_c^x$ - uning suyuqlanish harorati.

(12.5) tenglamadan shuni xulosa qilish mumkinki, real kristallning suyuqlanish harorati hamma vaqt ideal muvozanat haroratidan past bo'ladi va ular orasidagi farq solishtirma sirt, sirt taranglik va hajmiy defektlarning ko'payishi bilan ortadi. Bu tenglama quyi molekulyar moddalar uchun ham taalluqlidir, lekin ularning kristallari katta va barkamol bo'ladi. Shuning uchun ularning σ , S va γ qiymatlari kichik bo'lib, ular juda qisqa harorat oralig'ida suyuqlanadilar.

89 - rasmda quyimolekulyar modda va polimer solishtirma hajmining haroratga bog'liqligi ko'rsatilgan. Undan ko'rinib turibdiki, suyuqlanish amalda solishtirma hajm sakrash bilan o'zgaradigan bir nuqtada sodir bo'ladi.



89 – rasm. Quyimolekulyar (a) va yuqori molekulyar (b) moddalar solishtirma hajmining haroratga bog‘liqligi.

Kristallari kichkina va ko‘p defektlil bo‘lgan polimerlarda esa suyuqlanish harorati muvozanat haroratidan past bo‘ladi. Haroratlar orasidagi farq ΔT_c bir necha gradusdan bir necha o‘n gradusgacha borishi mumkin.

Kristallanish mexanizmi va kinetikasi

Polimerlarning kristallanishi quyimolekulyar moddalarning kristallanishiga o‘xshab ikki bosqichda boradi: 1) kristallanish markazi – murtaklarning hosil bo‘lishi va 2) kristallarning o‘sishi.

Kristallanish markazlarining hosil bo‘lishi gomogen va geterogen tarzda sodir bo‘lishi mumkin. Gomogen jarayonda yangi fazaning zarrachalari suyuqlama yoki eritmadagi statistik fluktuatsion uyushmalardan hosil bo‘lsa, geterogen jarayonda kristallanish murtagi vazifasini chang zarrachalari, idish devoridagi qirilgan joylar yoki maxsus kiritilgan kristallanish «tashabbuskorlari» bajaradi.

Polimerlarda hatto ular juda toza bo‘lsa ham kristallanish markazlarining geterogen hosil bo‘lishi ko‘proq uchraydi. Polimer suyuqlamalari yoki eritmalarida doim makromolekulalarning uyushmalari (agregatlari) bo‘ladi. Ular geterogen murtak vazifasini bajaradi. Geterogen murtakda kristallanish sistemani ozgina sovutish bilan oq boshlanadi va qisqa induksion davr bilan xarakterlanadi. Geterogen murtak hosil bo‘lish tezligi sistema haroratining o‘tishiga bog‘liq. Agar ma‘lum ustmolekulyar tuzilishga ega bo‘lgan kristall polimerni ko‘p marotaba suyuqlantirib, kristallantirilsa dastlabki

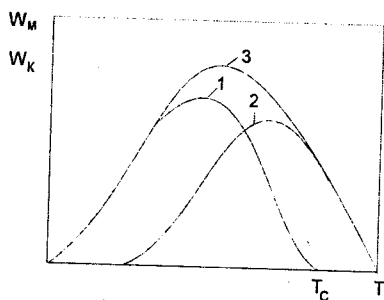
morfologik manzara (ustmolekulyar tuzilish) aniq takrorlanadi. Bunda suyuqlama har safar T_s dan juda yuqori bo'lmagan ma'lum haroratgacha qizdirilsa kifoya. Kristallanish har safar bir xil murtablarda sodir bo'lgani uchun suyuqlama o'ziga xos «xotira»ga ega bo'ladi. Bu murtaqlar tajriba sharoitida o'zgarmaydi va xatto, suyuqlamaning qovushqoqligi katta bo'lgani uchun fazadagi o'z joyini o'zgartirishga ham ulgurmaydi, lekin shu suyuqlama qattiq qizdirilsa geterogen murtaqlar parchalanadi va natijada keyingi kristallanish gomogen murtaqlarning hosil bo'lishi bilan boshlanadi. Gomogen murtablarda boshlanadigan kristallanish sistemani o'ta sovutishni talab qiladi va uzoq induksion davrga ega bo'ladi. Gomogen murtaq fluktuatsiya natijasida qatlama konformatsiyaga kirgan «kristal-limon» bitta makromolekula bo'lsa kerak, deb taxmin qilinadi.

Kristallanish murtagining hosil bo'lish tezligi (ω_m) ham kristallning o'sish tezligi (ω_k) ga, ham haroratga bog'liq bo'lib, maksimum orqali o'tadi (90 - rasm). Bu maksimum har ikki bosqich tezliklarida ham polimerning suyuqlanish va shishalanish haroratlari orasidagi haroratga to'g'ri keladi. T_{sh} dan past haroratda murtaq hosil bo'lish tezligi nolga teng.

Kristallanish bosqichlarining tezliklarini alohida aniqlash ancha qiyin bo'lgani uchun jarayonning umumiy tezligi aniqlanadi. Kristallanish T_c^* dan yuqori haroratlarda termodinamik jihatdan mumkin bo'lmagani uchun uning tezligi ham T_c^* dan yuqori haroratlarda nolga teng. T_c^* dan past haroratlarda kristallanish tezligi avval keskin ortadi va (0,80 – 0,87) T_s haroratlarda eng katta qiymatga erishadi. SHishalanish haroratiga yaqinlashishi bilan molekulalar harakatchanligining yo'qolishi natijasida kristallanish amalda to'xtaydi. Demak, amorf polimerlarning kristallanish va shishalanish haroratlari orasidagi haroratlarda sodir bo'lishi kristallanishning kinetik shartidir. Polimerlarning izotermik kristallanish kiretikasi, jarayonning ikki bosqichini hisobga olgan holda, Kolmogorov – Avrami tenglamasi bilan ifodalanadi:

$$\theta = 1 - e^{-kt^n} \quad (12.6)$$

bu yerda, θ - vaqtning t daqiqasigacha hosil bo'lgan kristall fazaning hajmiy ulushi; k - kristallanish tezligi doimiysi; n - murtaq hosil bo'lish usuli va o'sayotgan zarrachaning shakliga bog'liq kattalik.



90-rasm. Kristallanish murtagi hosil bo'lish tezligining haroratga bog'liqligi: 1- kristallanish murtaklarining hosil bo'lishi; 2- suyuqlamani o'ta sovutish darajasidan kristallar o'sishi; 3- T_{sh} dan past haroratda murtak hosil bo'lish tezligi.

Polimer suyuqlamalarining kristallanishida θ ning qiymati kristallanish darajasi bir xil emas. Kristallanish darajasining o'sish kinetikasini ifodalash uchun Kolmogorov – Avrami tenglamasi quyidagi shaklidan foydalaniladi:

$$\theta = \theta_{\infty} (1 - e^{-kt^n}) \quad (12.7)$$

bu yerda, θ – t daqiqadagi va θ_{∞} – shu haroratda erishi mumkin bo'lgan maksimal kristallanish darajasi.

Shuni unutmaslik kerakki, kristallanish darajasining qiymatlari uni aniqlash usuliga bog'liq

bo'lgani uchun kristall polimerning holatini ifodalovchi universal kattalik bo'la olmaydi. 15 – jadvaldan ko'rinib turibdiki, kinetik tajribadan olingan n ning qiymatidan kristall faza hosil bo'lish mexanizmi haqida aniq bir xulosa qilish mumkin emas, chunki n ning ma'lum bir qiymati ham gomogen, ham geterogen holatlar uchun mos kelishi mumkin. Bundan tashqari o'sayotgan kristallar shaklini ham bilish lozim. Bu maqsadda kinetik tadqiqotlar struktura tadqiqotlari bilan to'ldiriladi. Ba'zan tajribada n parametri uchun kasr sonlar ham hosil qilinadi. Bu kristall faza hosil bo'lishida gomogen va geterogen mexanizmlarning ustma-ust tushishi, o'sish jarayonida strukturaviy hosilalarning shakl o'zgarishi, kristallanish izotermasi shakliga polimerning molekulyar massaviy taqsimoti ta'siri bilan tushuntiriladi.

15-jadval

Polimerlarning kristallanishida n ning qiymati

O'sayotgan kristallning shakli	Murtak hosil bo'lish mexanizmi	
	Gomogen	Geterogen
Uch o'lchamli (sharlar)	$n = 4$	$3 \leq n \leq 4$
Ikki o'lchamli (disklar)	$n = 3$	$2 \leq n \leq 3$
Bir o'lchamli (tayoqchalar)	$n = 2$	$1 \leq n \leq 2$

Shuni hisobga olish kerakki, Kolmogorov – Avrami tenglamasi uzun molekulyar zanjirlar kristallanishining o'ziga xosligi hisobga olinmay chiqarilgan. Shuning uchun mazkur tenglama yordamida, ayniqsa, k konstantani aniqlaydigan kinetik parametrlarning fizik ma'nosini sharhlashda polimerlar uchun katta ehtiyotkorlik bilan yondoshish lozim va u kristallanish izotermasining foydali yarim empirik xarakteristikalari sifatida ko'riladi.

Polimerlar kristallanishi kinetikasining o'ziga xosligi harorat o'zgarishiga kristallanish tezligining juda kuchli sezgirigidandir. Bu ayniqsa, kichik o'ta sovutishlarda, ya'ni k yuqori manfiy harorat ko'effitsienti bilan xarakterlanuvchi suyulish harorati yaqinida yaqqol ko'rinadi: harorat bir necha gradusga ko'tarilganida kristallanish tezligi bir necha tartibga pasayadi.

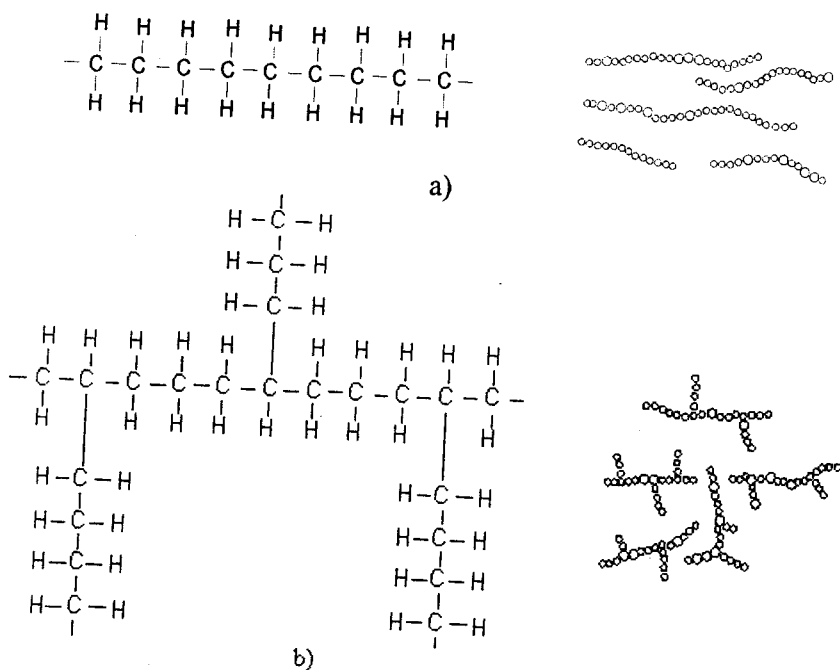
Polimerlarning kimyoviy tuzilishi va kristallanishga qodirligi

Har qanday struktura u yoki bu strukturaviy elementlardan tuziladi. Bunday strukturaviy elementlarning eng oddiy holati bo'lib atomlar hisoblanadi, bu atomlarning makromolekulada joylashish tartibi (birlamchi struktura) polimerning kimyoviy tuzilishiga bog'liq. Fizikaviy struktura zanjirli molekulalarning o'zaro joylashishi va shakli bilan xarakterlanadi.

Makromolekula shakli (ikkilamchi struktura) strukturaviy elementlar vazifasini bajaruvchi zanjir segmentlarining, ya'ni alohida qismlarining fazoda qanday joylashganligiga bevosita bog'liq; ularning ta'sirlashuvi va tartibga kelishi natijasida makromolekulalarning spiral ko'rinishigacha buralishiga olib keladi. Bunday ichkimolekulyar jarayon kristallanishni eslatadigan fazaviy o'zgarish hisoblanadi. Nisbatan yirik strukturaviy element bo'lib, pachka (bog'lam) holida joylasha oladigan yaxlit makromolekulalar hisoblanadi; o'z navbatida pachkalardan boshqa strukturalar tuzilishi mumkin va h.k. Yuqorida aytib o'tilganidek, molekulalarning u yoki bu holatda joylashishidan hosil bo'ladigan strukturalar *ustmolekulyar strukturalar* deyiladi.

Polimerlarning kristallanishga qobiliyatini belgilovchi eng muhim omil, zanjir konfiguratsiyasini ko'rsatuvchi geometrik tartiblilik hisoblanadi. Izotaktik va sindiotaktik stereotartibli polimerlar

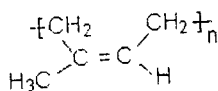
kristallana olishi, ataktik polimerlar esa kristallana olmasligi aniqlangan. Masalan, chiziqli polietilen yuqori tartibli konfiguratsiyaga, demak, yuqori darajali kristallilikka (90%) ega, ammo tarmoqlangan polietilenga o'tganda kristallilik 40% gacha pasayadi. Tarmoqlangan polietilening chiziqli polietilenga qaraganda ancha yomon kristallanishi isbotlangan. 91 – rasmda chiziqli va tarmoqlangan polietilenlarning strukturaviy farqlari ko'rsatilgan. Juda yaxshi ko'rinib turibdiki, tarmoqlanish molekulyar strukturaga notartiblilikni berib, makromolekulalarning zich joylashish, demak kristallanish qobiliyatini pasaytiradi va bu tarmoqlanish turi bilan belgilanadi.



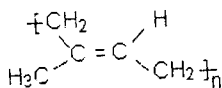
91-rasm. Chiziqli (a, 90% kristallilik) va tarmoqlangan (b, 40% kristallilik) strukturali polietilenlar.

Makromolekulalar geometriyasining kristallanishga ta'sirini tabiiy kauchuk va guttapercha misolida ko'rsatish mumkin. 92 – rasmda turli strukturali poliizopren polimerlari ko'rsatilgan. Sis – izomer – tabiiy kauchuk molekulalari ulardagi izopren zvenolari bukilganligi

sababli spiral strukturaga ega. Trans – izomer - guttapercha izopren zvenolarining to'g'rilanishi tufayli tayoqchasimon strukturaga ega bo'ladi. Bu tayoqchasimon struktura guttapercha molekulalariga bir-biriga nisbatan orientirlanishga imkoniyat yaratadi, bu esa tabiiy kauchuk molekulalarining spiralsimon strukturasidan farqli o'laroq ularning zich joylashishiga olib keladi. Bundan kelib chiqadiki, guttaperchaning kristallanish darajasi yuqori.



a)



b)

92- rasm. Tabiiy kauchuk (a) va guttapercha (b) dagi izopren zvenolarining konfiguratsiyasi: a – *cis* – 1,4 – poliizopren;
b – *trans* – 1,4 – poliizopren.

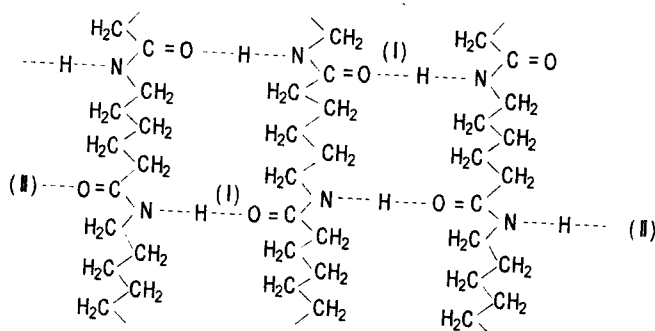
Polimerlarning kristallanish qobiliyatiga strukturaviy tartiblilikning ta'sirini gomo- va sopolimerlarni taqqoslab ham ko'rsatish mumkin. Masalan, chiziqli polietilen yuqori kristallanganlikka ega bo'lib, etilen va propilenning statistik sopolimeri mutlaqo kristallanmaydi. Propilen zvenolarining sopolimerda tasodifiy taqsimlanishi makromolekulaning strukturaviy tartiblilikini buzadi va uning kristallanish qobiliyatini susaytiradi. Demak, statistik polimerlar asosan kristallanmaydi. Ikkita ketma-ket qaytariladigan zvenolari tartibli joylashgan takroriy sopolimerlar strukturaviy tartiblilikni va demak, kristallana olish xususiyatini saqlab qoladi.

Polimerning kristallanishi nafaqat uning strukturaviy tartiblili, balki boshqa qator omillar bilan ham belgilanadi. Masalan, naylon – 6 ning yuqori darajali kristalliligi vodorod bog'lar sistemasini hosil qiluvchi qutbli guruhlar mavjudligi bilan belgilanadi (93 - rasm).

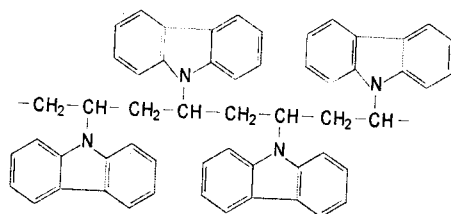
Rasmdan ko'rinib turibdiki, bitta polimer zanjirining karbonil guruhlaridagi kislorod atomlari boshqa zanjirning NH – guruhlari bilan vodorod bog'lari hosil qilib zanjirlararo tortishish kuchining ortishiga olib keladi va ancha zich joylashishni osonlashtirib zanjir elementlarining bir-biri bilan bog'lanishini engillashtiradi.

Kristallanishi qanday omillarga bog'liq bo'lishi mumkin bo'lgan polimerlarning ba'zilarini ko'raylik. Polivinilkarbazol asosiy zanjir

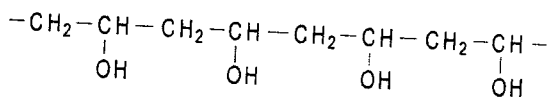
bo'ylab tartibsiz joylashgan katta hajmli yon guruhlarga ega (94 - rasm). Bu guruhlar makromolekulalarning zich joylashishiga to'sqinlik qiladi, bu esa yon guruhlari yo'q polietilendan farq qilib, kristallanish jarayonini qiyinlashtiradi, ammo o'rindoshlar (yon guruhlari) polivinil spirti (95-rasm) yoki polivinilftorid kabi juda kichik bo'lsa, polimer kristallana oladi.



93 - rasm. *Qo'shni zanjirlar qutbli guruhlari (II) orasidagi vodorod bog'lari (I) tutgan poliamid - 6 ning kimyoviy strukturasi.*



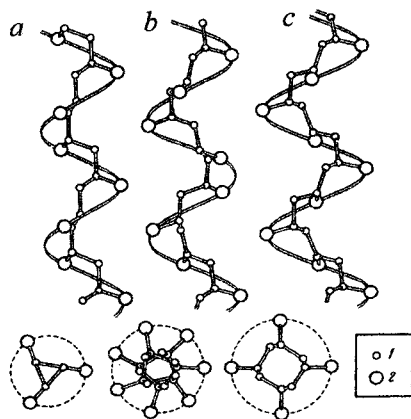
94 - rasm. *Polivinilkarbazol strukturasi.*



95 - rasm. *Polivinil spirti strukturasi.*

Spiral strukturalar. Kristall fazada makromolekulalar zich joylashishini engillatish uchun ko'p polimerlar spiralsimon strukturaga o'tadi. Masalan, izotaktik vinil monomerlar 96 - rasmda ko'rsatilgan konformatsiyani qabul qiladilar. Kichik aylanalar bilan

tasvirlangan uglerod atomlari asosiy zanjirda yirik aylanalar bilan tasvirlangan barcha yon o'rindoshlar orqali o'tkazilgan hayoliy chiziqlarda spiral ko'rinishida joylashgan. Agar spiralning bitta aylanmasi uchta ketma-ket yon o'rindoshlardan iborat bo'lsa, bu struktura 3_1 - spiral deb ataladi. 4_1 va 7_2 spirallar ham bo'lishi mumkin.



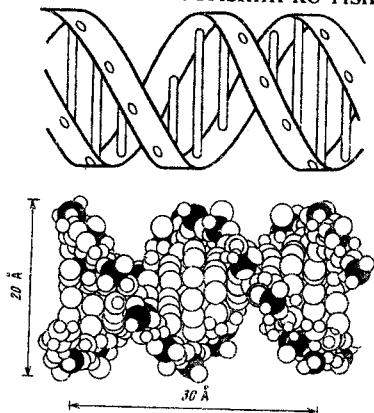
96 - rasm. Izotaktik vinil polimerlarning spiral strukturasi.
a - 3_1 - spiral; *b* - 7_2 - spiral; *c* - 4_1 - spiral; 1 - asosiy zanjirni hosil qiluvchi uglerod atomlari; 2 - takroriy uglerod atomlariga birikkan R-o'rindosh. Tasvirni soddalashtirish uchun uglerod atomlariga birikkan vodorod atomlari ko'rsatilmagan.

Spiral strukturalar, ayniqsa, kelib chiqishi biologik bo'lgan polimerlar uchun juda muhim. Masalan, juda ko'p polipeptidlar spiral strukturaga ega. DNK molekulasi ham spiral ko'rinishda (97 - rasm). Bu dalil Krik¹ va Uotson tomonidan isbotlangan. DNK ning qo'shaloq spirali hosil bo'lishida vodorod bog'lanish katta ahamiyatga ega.

Sferolitlar. Suyuqlamalardan polimer kristallari hosil bo'lishini polarizatsion mikroskop orqali kuzatganda juda qiziq strukturalarni ko'rish mumkin. Bu strukturalar murakkab polikristall jismlar ekanligi aniqlangan. Agar polimer suyuqlamasini, masalan, polipropilenni

¹ Krik Frensis Xarri Kompton (1916-1994) - Ingliz fizigi va bioximigi. Dj. D. Uotson bilan hamkorlikda 1953-yilda DNK modelini tasvirlab bergan va Dj.D.Uotson hamda M.X.F.Uilkins bilan birgalikda Nobel mukofotiga sazovor bo'lgan.

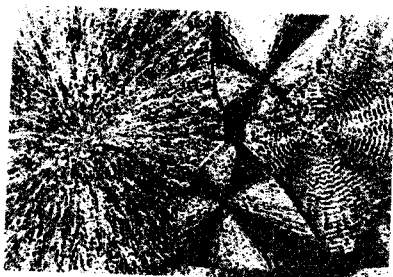
yupqa parda holida 200°C dan yuqori haroratgacha qizdirilgan ikkita shisha plastinka orasiga joylab, keyin sovutilsa, turli xil murtaklardan sferolitlar o'sib borishini ko'rish mumkin. Sferolit o'zining o'sish



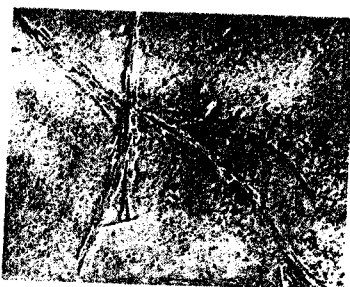
97 – rasm. Uotson – Krikning DNK spiral struktura modeli.

jarayonida juda yuqori germetik simmetriyali strukturagacha etishadi, ammo, agar u boshqa o'sayotgan sferolit bilan to'qnashib ketsa, hosil bo'layotgan strukturaning buzilishi ham mumkin (98-rasm). Kristall polimerlarning tiniqligi ma'lum darajada sferolitlar o'lchamiga bog'liq bo'ladi. Sferolitlar yorug'lik nurini yoyish xususiyatiga ega, demak, ular o'lchamining kattalashishi ayni jism tiniqligining kamayishiga sabab bo'ladi. So'nggi ma'lumotlarga ko'ra sferolitlar,

o'z navbatida qalinligi $100 \text{ \AA}$ bo'lgan kristall fibrillalardan iborat (99 - rasm).



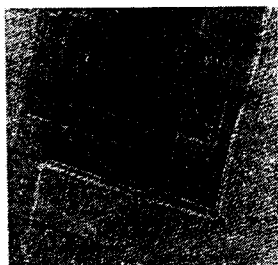
98 – rasm. Aylanma ikkinur sinishi sohasi – sferolitlar (polarizatsion mikroskopda olingan).



99 – rasm. Kristall polimerlardagi fibrillalardan tuzilgan sferolitlar (elektron mikroskopda olingan).

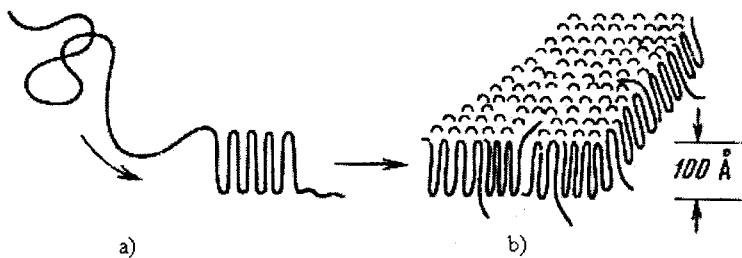
Polimer monokristallari. Quyimolekulyar moddalarning to'yin-gan eritmaları sovutilganda, odatda kristall ko'rinishida cho'kmaga tushadi va yuqori ichki tartibga ega bo'ladi. Ilgari polimerlarda ichki tartib bo'lishi mumkin emas deb hisoblanardi, chunki polimerlarda

ularning etishishiga halal beruvchi molekulyar ilinmalar mavjud. Bu nuqtai nazar Keller va Shlezinger tomonidan rad etildi. Ular qator polimerlarning konsentratsiyasi 0,01 mass. % atrofida bo'lgan juda suyultirilgan eritmalaridan monokristallar olishga muvaffaq bo'ldilar. Elektron mikroskop kuzatuvlari turli polimerlarning monokristallari o'xshash bo'lishini ko'rsatdi (100 - rasm). Monokristallar o'lchamlari kamayishi tartibida ustma-ust joylashgan plastinkalar (lamellar)dan iborat. Bunday lamellarning qalinligi, odatda $100\text{ \AA}$ atrofida bo'ladi.



100 – rasm. Polietilen (a) va poli-4-metilpenten (b) monokristallari (elektron mikroskop ma'lumotlari).

Elektronlar difraksiyasi va rentgen nurlari usullari bilan monokristallar nihoyatda yuqori ichki tartibga egaligi ko'rsatilgan.



101 – rasm. Polimer kristall lamellari hosil bo'lish jarayonida zanjir taxlanishini tasvirllovchi sxema. a – polimer monokristalli hosil bo'lish jarayonida makromolekula zanjirining taxlanishi; b – polimer kristallik lameli tekisligiga perpendikulyar joylashgan taxlangan makromolekula zanjiri.

Kristallanish jarayonida zanjirlarning taxlanishi. Odatda lamel-larning qalinligi polimerlar uchun $100^{\text{Å}}$ atrofida, molekulyar zanjir uzunligi esa 1000 dan 10000 $^{\text{Å}}$ gacha bo'ladi. Qizig'i shundaki, shunday uzun zanjir ingichka va yupqa lamelga qanday sig'aoladi? Ma'lum bo'lishicha kristallanish jarayonida makromolekula zanjiri-ning taxlanishi sodir bo'lar ekan (101 - rasm). Ko'plab tajribaviy usullar, masalan, elektronlar difraksiyasi bilan monokristallda polimer zanjiri taxlangan va kristall lamel tekisligiga perpendikulyar orientir-langan holda bo'lishi rad qilib bo'lmas darajada isbotlab berildi.

Kristallilik darajasining polimerlar xossalariga ta'siri

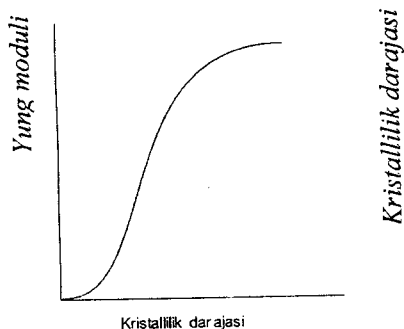
Kristallilik darajasi polimerlarning zichlik, modul, qattqlik, o'tkazuvchanlik va issiqlik sig'imi kabi xossalariga juda katta ta'sir o'tkazadi. Qisman kristallangan polimerda uning amorf va kristall sohalari bir xil kimyoviy tabiatga qaramay turli xil xossalarga ega bo'ladi. Masalan, kristall soha zichligi amorf sohadagiga nisbatan yuqori bo'ladi. Oxir oqibat polimerlarning ko'plab xossalari uning kristallilik darajasi bilan belgilanadi. Yung modulining tabiiy kauchukning kristallilik darajasiga bog'liqligi misolida yuqoridagi fikrni ko'rib chiqaylik. 102 – rasmdan yaqqol ko'rinib turibdiki, materialda kristallilik ulushining ortishi bilan namunada Yung moduli ortadi. 16 – jadvalda polietilenning ikkita A va V namunalar uchun zichlik, qattqlik, mustahkamlik va qayishqoqlik moduli kabi xossalarini solishtirish natijalari keltirilgan. Bu erda, V ning kristallilik darajasi A nikidan yuqori. Bundan, albatta V namuna xossalari bo'yicha A namunadan farq qilishi kerak.

16 - jadval

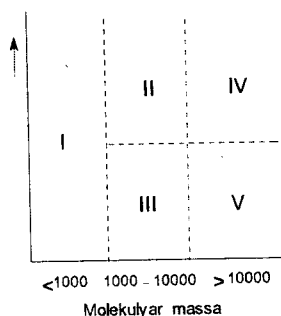
Har xil kristallilik darajali polietilen ikki namunasining mexanik xossalari

Xossa	A namuna (kristal-lilik darajasi past)	B namuna (kristallilik darajasi ancha yuqori)
Zichlik, g/sm ³	0,917 – 0,932	0,952 – 0,965
Shor bo'yicha qattqlik	41 - 50	66 - 73
Mustahkamlik (10 ⁵ Pa)	83 - 314	221 - 310
Bukishdagi qayishqoqlik moduli (10 ⁶ Pa)	241 - 331	1000 – 1551

Ta'kidlash lozimki, polimerning molekulyar massasi ham uning fizikaviy xossalariga katta ta'sir o'tkazadi. Polimerning molekulyar massasi bilan kristallilik darajasining birgalikda uning fizikaviy xossalariga ta'sir qilishi 103 – rasmda keltirilgan.



102 – rasm. Yung modulining tabiiy kauchuk namunasi uchun kristallilik darajasiga bog'liqligi.



103 – rasm. Polimer fizikaviy xossalarining molekulyar massasi va kristallilik darajasiga bog'liqligi.

I - nopolimerli; II - qattiq, mo'rt; III - yumshoq, mumsimon; IV - qattiq, mustahkam; V - qattiq, mo'rt yoki yumshoq, bukiluvchan.

Polimerlarning kristallilik darajasi, ularning eng muhim amaliy omili, ayniqsa, o'rovchi industriya uchun ahamiyatli bo'lgan o'tkazuvchanligiga ta'sir qiladi. Polimer materiallarning o'tkazuvchanligi suyuqlik molekulalari yoki polimer asos orqali o'tish tezligi bilan belgilanadi. Bu o'z navbatida, polimerning fizikaviy strukturasiga, jumladan, uning kristallilik darajasiga bog'liq. Penetrant molekulalarining, asosan polimerning amorf sohalariga o'tishi aniqlangan. Boshqacha aytganda, kristall polimerlarning o'tuvchanligi amorf polimerlarning o'tuvchanligidan past va kristallilik o'sishi bilan qisman kristallangan polimer o'tuvchanligining kamayishi sodir bo'ladi.

O'tuvchanlik va, demak, kristallilik darajasi ma'lum darajada polimerning kimyoviy destruksiyasiga ta'sir qiladi. Masalan, sellyulozaning kislotali gidrolizi, asosan uning amorf sohalarida sodir

bo'ladi. Polietilen yoki polipropilen kabi polimerlarning amorf sohalari kislorod molekulalari uchun kristall solialariga qaraganda ancha qulay.

Polimerlarning shishalinishi. Chiziqsimon amorf polimerlarning uch fizik holati

Polimerlar quyimolekulyar birikmalardan tubdan farq qiluvchi o'ziga xos mexanik xossalarga ega. Bunga polimerlar makromolekulalarining tuzilishi va ular molekulyar massasining kattaligi sabab bo'ladi. Shuning uchun polimerlarning molekulyar massasi va ustmolekulyar tuzilishini o'zgartirib fizik-mexanik xossalarga ta'sir etish mumkin.

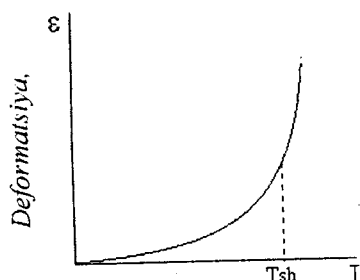
Polimerlar amorf va kristall fazaviy holatlarda mavjud bo'ladilar. O'z navbatida polimerlar uch fizik: shishasimon, yuqorielastik va qovushoq-oquvchan holatlarda bo'lishi mumkin. Bu fizik holatlarning har biri ma'lum fizik xossalar bilan xarakterlanadi. Polimerlarning bu fizik holatlari ularning deformatsiyasini o'rganish usuli bilan aniqlanadi. Polimerlarning holatlari shishasimon, yuqorielastik va qovushoq-oquvchan kabi atamalar bilan nomlanishi ham tabiiy, chunki harorat o'zgarishi bilan polimerlarning bir fizik holatdan ikkinchi holatga o'tishini termomexanik usul vositasida tekshirish ancha qulay. Bu usul o'zgarimas mexanik kuch ta'sirida ma'lum vaqt oralig'ida turgan polimerning deformatsiyalanishini kengroq harorat oralig'ida o'lchashga asoslangan bo'lib, olingan natija haroratning polimer deformatsiyasiga ta'sirini ifodalovchi «termomexanik egri chizig'i»ni hosil qiladi. Bu usul birinchi marta Kargin va Sogolova tomonidan ishlab chiqilib polimerlarni tadqiq qilish uchun keng miqyosda qo'llanildi.

Quyimolekulyar kristall jismlarning termomexanik egri chizig'i 104-rasmda keltirilgan chiziqqa o'xshash bo'ladi. Suyuqlanish haroratidan past haroratlarda jism qattiq bo'lib, uning deformatsiyasi kichik va qaytardir; suyuqlanish haroratidan yuqorida suyuq holatga o'tgani uchun deformatsiya keskin ortadi va qaytmas bo'ladi. Yuqori haroratlarda deformatsiyaning keskin ortishiga sabab harorat ko'tarilishi bilan suyuqlik qovushqoqligining kamayishidir. Shishalanuvchi quyimolekulyar qovushqoq suyuqliklarning (glitserin, kanifol,

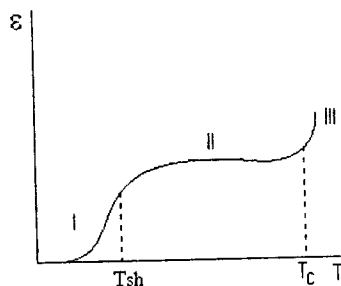
amorf silikatlar) termomexanik egri chizig'i boshqacha ko'rinishga ega bo'ladi (104- rasm).

Bunday moddalarni isitish yoki sovutish natijasida deformatsiya bir tekisda va uzluksiz o'zgaradi, chunki haroratning ko'tarilishi bilan qovushqoqlik uzluksiz kamayadi. Past haroratlarda, ya'ni moddaning shishasimon holatida deformatsiya kam va qaytar, yuqori haroratlarda esa, ya'ni moddaning suyuq oquvchan holatida deformatsiya katta va qaytmas bo'ladi. Shunday qilib, amorf jismlarning shishasimon holati qattiq kristall jismlarga o'xshaydi, lekin ularning suyuq holatga o'tishi kristall jismlardan farqli ravishda kengroq harorat oralig'ida sodir bo'ladi va bu oraliqning o'rtasi shishalanish harorati (T_{sh}) ga to'g'ri keladi.

Yuqorimolekulyar amorf polimerlarning termomexanik egri chizig'i (105-rasm) ancha murakkab ko'rinishga ega. Past haroratlarda deformatsiya kam va u harorat bilan kam o'zgaradi. Amorf polimerning bu holati shishaga o'xshaydi va shu sababli uni shishasimon holat deb ataladi. Harorat ko'tarilishi bilan shishalanish harorati T_{sh} dan boshlab deformatsiyalanish ham ortadi; qattiq va mo'rt jism yumshoq va elastik holatga o'tadi. Qizdirish yana davom ettirilganda harorat bilan kam o'zgaradi; bu egri chiziqning gorizontal qismi bilan ifodalanadi. Polimer bu vaqtda kam cho'ziladi, u shishasimon qattiq holatdan chiqqan, lekin hali rezinaga o'xshash elastik holatda ham emas. Uning mexanik xossasi bukilgan teri yoki linoleumga o'xshaydi, asta-sekin boshlang'ich holatiga qaytadi.



104 – rasm. Quyimolekulyar shishalanuvchi suyuqlikning termomexanik egri chizig'i.



105 – rasm. Amorf polimerning termomexanik egri chizig'i. I-shishasimon holat; 2 – yuqori elastik holat va 3– qovushqoq – oquvchan holat oralig'lari.

Termomexanik egri chiziqning yassi qismiga chiqish haroratida polimer aniq yuqorielastik holatga o'tadi. U mexanik kuch ta'sirida oson deformatsiyalanadi va tezda dastlabki holatiga qaytadi. Deformatsiya qiymatining kattaligi (yuzlab foizga) va tashqi ta'sir to'xtashi bilan polimerning o'z-o'zicha dastlabki holiga qaytishi segmentlarning kuch ta'sirida siljishini ko'rsatadi. Shuningdek, bu vaqtda fluktuatsion to'rlarning tugunlari uzilib, boshqa joylarda yangi, kamroq tig'izlangan tugunlar paydo bo'ladi. Bunday deformatsiya, albatta makromolekula statistik g'ujum shakllarining o'zgarishi bilan bog'langan va shuning uchun yuqorielastik deformatsiya deyiladi. Polimer esa 105 – rasmda ko'rsatilgan 2 – oralikdagi barcha haroratlarda yuqorielastik holatda bo'ladi.

Agar termomexanik egri chizig'ini olishda polimer termik destruksiya uchramasa, u asta-sekin sovutilganda egri chiziq teskari tartibda qayta tiklanishi mumkin; polimer avval yuqorielastik, so'ngra shishasimon holatga o'tadi.

Yuqorielastik holat oralig'ida, shartli ravishda oquvchanlik harorati T_0 bilan belgilangan haroratgacha, deformatsiya kam o'zgaradi. T_0 yaqinida haroratning ko'tarilishi natijasida qaytmas deformatsiya paydo bo'lishi (qovushqoq-oquvchanlik) sababli deformatsiya qiymati keskin ortadi. Bundan yuqoriroq haroratlarda, qovushqoq-oquvchan holatda, polimer qovushqoq suyuqlik (qiyom) singari oqadi.

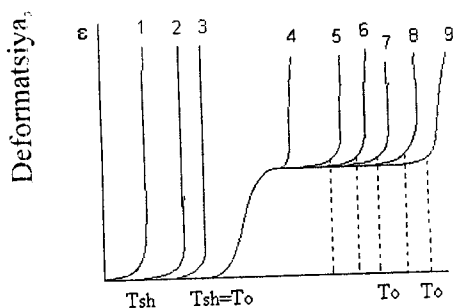
Xulosa qilib aytish mumkinki, polimerlarda shishalanish harorati oqish haroratidan farq qilib, ular oralig'ida yuqorielastik holat namoyon bo'ladi. Xuddi shu holat zanjirli polimer molekulalari uchun xos bo'lgan xususiyat - bukiluvchanlikni ko'rsatuvchi belgi hisoblanadi.

Yuqorimolekulyar birikmalarning fizik-kimyoviy va, birinchi navbatda, mexanik xossalari ularning fazaviy holatlariga bog'liq. Haqiqatdan ham polimerlarning xalq xo'jaligidagi qaysi tarmoqda ishlatilishi ularning uch fizik holati bilan aniqlanadi: to'qimachilik tolalari, loklar va kino-fototasmalari va h.k. ishlab chiqarish shishasimon holatdagi polimerlarni, rezina sanoati imkoni boricha kengroq harorat oralig'ida yuqorielastik holatda bo'ladigan polimerlarni talab qiladi. Polimerlardan har qanday buyumlar tayyorlash jarayonlari ularni suyuqlantirib yoki eritmaga o'tkazib oquvchan holatga keltirish bilan boshlanadi. Shuning uchun keng

harorat oralig'ida polimer deformatsiyasining haroratga bog'liqligini o'rganish ularning texnologik xossalarini baholashning asosiy usuli hisoblanadi.

Qanday molekulyar massadan boshlab moddada polimerlik xususiyati namoyon bo'ladi degan savol tug'ilishi tabiiy. Quyimolekulyar birikmalardan polimerlarga o'tish oralig'i yuqorielastik holatning paydo bo'lishi bilan yoki shishasimon holatga xos xususiyatlarning paydo bo'lishi bilan aniqlanishi kerak. Shuning uchun polimergomologik qatorning turli a'zolarida deformatsiyaning haroratga bog'liqlik grafigini taxlil qilaylik (106 - rasm).

Tabiiyki, quyimolekulyar gomologlar yuqorielastik holatni namoyon qila olmaydi. Ularga birinchi to'rt termomexanik egri chiziqlari to'g'ri keladi. Polimerlanish darajasining ortishi bilan o'tish harorati T_{sh} va T_o ga ajraladi, ya'ni yuqorielastik holat paydo bo'ladi va termomexanik egri chiziqlarda yuqorida ko'rsatilgan uch holat namoyon bo'ladi. Quyimolekulyar gomologlar faqat ikki holatda (shishasimon va qovushqoq-oquvchan) bo'lishi mumkin. Boshqacha aytganda ularda T_{sh} bilan T_o bir xil qiymatga ega. Molekulyar massaning ortishi bilan polimerning T_{sh} o'zgarmay qoladi, T_o esa ortib boradi (5 - 9 egri chiziqlar).



106- rasm. Chiziqsimon polimergomologlar qatorining egri chiziqlari. Egri chiziqlardagi raqamlarning ortib borishi polimerlanish darajasining oshishiga mos keladi.

Demak, polimerning yuqori elastik holati harorat oralig'ini ifodalovchi $T_o - T_{sh}$ qiymati molekulyar massa qancha katta bo'lsa, shuncha uzun bo'ladi. Polimergomologik qatorda T_{sh} o'sishining to'xtashi va yuqorielastik holatning paydo bo'lishiga sabab makromolekulaning bukiluvchanligidir. Bundan segmentning yana bir ta'rifi chiqadi, ya'ni u polimerning shishalanish harorati molekulaning uzunligiga bog'liq

bo'lmay qoladigan eng kichik gomologiga teng ekan.

Kargin va Slonimskiy tajriba ma'lumotlari asosida quyidagi tenglamani keltirib chiqarganlar:

$$IgM = IgM_c + \frac{B(T_0 - T_{sh})}{C + (T_0 - T_{sh})} \quad (12.8)$$

bu yerda, M – polimerning molekulyar massasi; M_s – segmentning molekulyar massasi; T_0 – oquvchanlik harorati; T_{sh} – shishalanish harorati; B va C – deformatsiya rejimi va polimerning kimyoviy tabiatiga bog'liq bo'lgan empirik konstantalar.

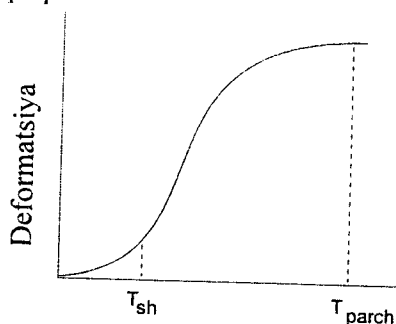
Izobutilenlar uchun (12.8) tenglama quyidagi ko'rinishga ega:

$$Ign = 1,35 + \frac{6,68(T_0 - T_{sh})}{263 + (T_0 - T_{sh})} \quad (12.9)$$

bu yerda, n – poliizobutilenning polimerlanish darajasi.

(12.9) tenglamani, agar termomexanik egri chiziq B va C konstantalarning qiymatlari aniqlangan ayni uch rejimda (dinamometrik tarozida) olingan bo'lsa, poliizobutilenning molekulyar massasini aniqlashga qo'llash mumkin. Demak, termomexanik usuldan foydalanib, polimerni eritmay turib molekulyar massasini aniqlash mumkin.

Shunday qilib, segmentning polimerlanish darajasi bilan ifodalangan kattaligi makromolekulaning bukiluvchanligini baholaydi. Tabiiyki, molekula zanjiri qanchalik qattiq bo'lsa, segment shuncha katta bo'ladi. Shuning uchun qattiq zanjirli polimerlarda haroratning o'sishi hisobiga shishalanish va oquvchanlik haroratlari yaqinlashadi, natijada bunda, y polimerlarning yuqori elastik holati harorat oralig'i qisqaradi.



107-rasm. To'rsimon amorf polimerning termomexanik egrisi.

Ko'rib chiqilgan termomexanik egri chiziqlari (105-106-rasmlar) chiziqli amorf polimerlar deformatsiyasining haroratga bog'ligini aks ettiradi, parchalanish harorati ($T_{parch.}$) bilan tugaydi. Makromolekulalari ko'ndalang kimyoviy bog'lar bilan siyrak choklangan amorf chiziqlari 107 – rasmdagi ko'rinishda bo'ladi. To'ring tugunlari polimer zanjirlarining og'irlik markazlari siljishiga qarshilik qiladi.

Natijada, hatto yuqori haroratlarda ham qovushqoq-oquvchanlik kuzatilmaydi. Yuqorielastiklikning harorat oralig'i kengayib, u polimerning kimyoviy xossalariga ta'sir qiladi.

Yuqorielastik deformatsiya termodinamikasi

Yuqorielastik holat tabiatini tushunish uchun yuqorielastik deformatsiyada polimerning termodinamik holat funksiyalarining o'zgarishini ko'rib chiqish kerak. Umumiy mulohazalar asosida B bir tomondan, namunaning uzunligi l , kuchi bosimi f va harorat T bilan; ikkinchi tomondan, uning ichki energiyasi U va entropiyasi S orasidagi bog'lanishni chiqarish mumkin. Uzunligi l bo'lgan polimer f kuch ta'sirida dl kattalikka cho'zilgan bo'lsin. Bunday deformatsiya sharoitida kuch ta'siridan so'ng muvozanat qaror topishi uchun zarur muhlat berilishi kerak.

Namunani dl kattalikka cho'zish uchun sarflangan ish dA faqat qo'yilgan kuch ta'sirida bo'ladi:

$$dA = f \cdot dl \quad (12.10)$$

chunki yuqorielastik holatdagi deformatsiyada polimerning hajmi amalda o'zgarmaydi va atmosfera bosimiga teng bosimda P_v hadi f dan taxminan $10^3 - 10^4$ marta kam. Termodinamikaning birinchi qonuniga asosan:

$$dU = dQ + dA \quad (12.11)$$

ya'ni ichki energiya sistemaga berilgan issiqlik bilan sistema uchun bajarilgan ishning yig'indisiga teng. Polimer namunasining deformatsiyasi uchun:

$$dU = fdl + dQ \quad (12.12)$$

Ma'lumki, muvozanatdagi qaytar jarayon uchun $dQ = TdS$, demak,

$$dU = fdl + TdS \quad (12.13)$$

Termodinamikaning ikkinchi qonuniga muvofiq sistemaning energiyasi erkin dF va bog'langan TdS energiyalardan iborat:

$$dU = dF + TdS \quad (12.14)$$

(12.13) ni (12.14) ga qo'ysak:

$$dF = fdl \quad (12.15)$$

ni olamiz. Namunaning harorati va hajmi V o'zgarmas sharoitida:

$$f = (dF / dl)_{TV} \quad (12.16)$$

Bu tenglamadan ta'sir etuvchi kuchning fizik ma'nosi kelib chiqadi: u polimer bir birlikka cho'zilganda sistema erkin energiyasining o'zgarishini ifodalaydi. (12.14) tenglamadan dF ni aniqlab (12.16) ga qo'ysak, deformatsiya jarayonida elastomerning termodinamik parametrlari o'zgarishining umumiy ifodasi chiqadi:

$$f = \left(\frac{dU}{dl} \right)_T - T \left(\frac{dS}{dl} \right)_T = \left(\frac{dF}{dl} \right)_T \quad (12.17)$$

Polimerning yuqorielastik deformatsiyasida paydo bo'ladigan elastik kuchga energetik va entropiya omillarining qo'shgan ulushlarini eksperimental baholash uchun (12.17) tenglamaning shaklini o'zgartirish kerak. Buning uchun Gelmgolts energiyasi F ning to'la o'zgarish tenglamasidan foydalanamiz:

$$dF = dU - TdS - SdT \quad (12.18)$$

va uni (12.14) tenglamaga qo'yib:

$$dF = fdl - SdT \quad (12.19)$$

ni olamiz.

G funksiya, sistemaning holat funksiyasi bo'lgani uchun to'la differensialdir:

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_l dT + \left(\frac{\partial F}{\partial l} \right)_T = -S \quad (12.20)$$

To'la differensial ifodasini (12.19) bilan solishtirsak:

$$\left(\frac{\partial A}{\partial l} \right)_T = f \quad \text{va} \quad \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_l = -S \quad (12.21)$$

kelib chiqadi.

To'la differentsialga ega bo'lgan funksiyaning xususiy hosilalari xossasidan foydalanib quyidagi ifodani yozish mumkin:

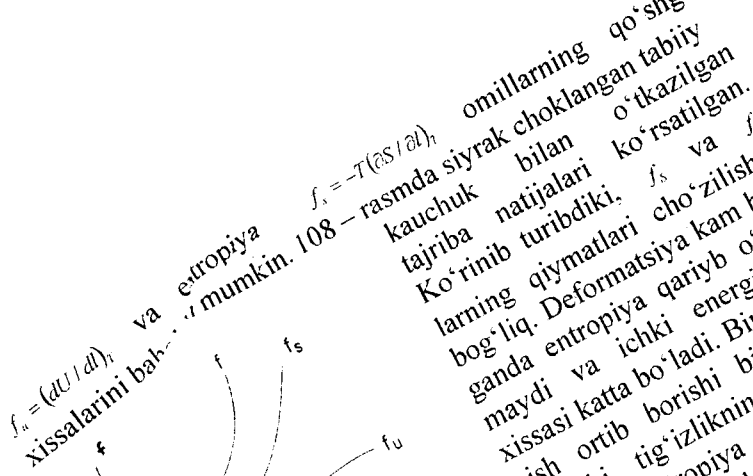
$$\frac{\partial}{\partial l} \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_l = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial F}{\partial l} \right)_T \quad \text{ya'ni} \quad \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_l = - \left(\frac{\partial S}{\partial l} \right)_T \quad (12.22)$$

(12.22) tenglamani (11.17) ga qo'ysak:

$$f = \left(\frac{\partial U}{\partial l} \right)_T + T \left(\frac{\partial f}{\partial T} \right)_l \quad (12.23)$$

ifodani olamiz.

(12.23) tenglamadan ko'rinib turibdiki, cho'zilgan namunaning uzunligini bir xil kattalikda ushlab turish uchun zarur bo'lgan kattalikni turli haroratlarda o'lchab, elastik kuchga energetik



108 - rasm. Tabiiy kauchukka 20°C da ta'sir etuvchi kuch (f) va uning energetik (f_u) hamda entropiya (f_s) omillarining deformatsiya darajasi (ϵ) ga bog'liqligi

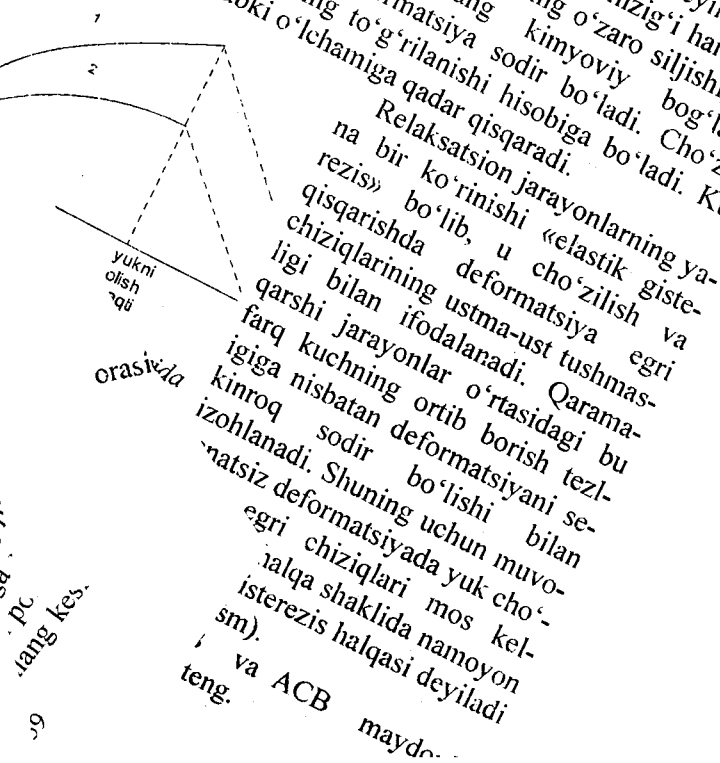
deformatsiyasi birinchi navbatda ichki energiyadan yuz beradi. Termodinamika nuqtai nazaridan yuqorielastik jismlar deformatsiyasi siyraklashtirilgan gazlarning siqilishiga o'xshaydi.

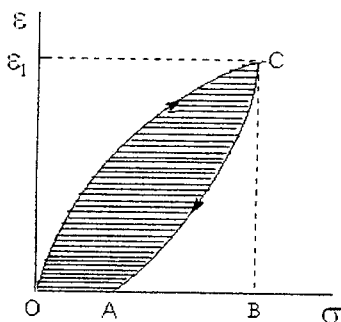
Polimerlarning relaksatsion xossalari

Muvozanat qaror topishi uchun zarur bo'lgan vaqtda muvozanat hamda elastomerlar deformatsiyasining muvozanatini termodinamika nuqtai nazaridan o'rganishda tushunchasi nisbiylikni unutmaslik kerak. Harakat (yoki segmentli) sistemalarda muvozanat tezda qaror kam harakatchan (katta) struktura birliklariga muvozanat umuman qaror topmasligi muvovozan holatdan muvozanatga deyiladi.

Shishasimon, kristall va elastik polimerlarning yuqorielastik jarayonlar umumiy xossalari yuqorielastik polimerlarda ko'rsatilgan. Agar tasma shaklidagi polimerlar relaksatsiyasining o'zgarishini ko'rsatadi. Agar tasma shaklidagi polimerlar relaksatsiyasining o'zgarishini ko'rsatadi.

ayon juda uzoq, ba'zan-yillab davom etishi mumkin. 109-rasmda o'zgarimas kuch ta'sirida polimerning nisbiy uzunligi bog'liqligi ko'rsatilgan. Kuch ta'sirida makromolekula vaqtga bog'lib segmentlarning bir qismi kuch yo'nalishi bo'yiga joylasha boshlaydi. Segmentlarning siljishi o'rta makromolekula ham biriga nisbatan siljishiga olib keladi. Natijada namunaga kuch ta'sir etishi bilan bir vaqtda ham qaytar yuqori elastik deformatsiya, ham qaytmas qovushqoq-oquvchan deformatsiya sodir bo'ladi. Agar ma'lum vaqtdan so'ng namunaga qo'yilgan yuk olinasa, u elastik xossalarning qayta o'rinishi hisobiga qisman qisqaradi. (ta'sirdan keyingi elastiklik) yoki «siljuvchanlik» deyiladi. 109-rasmda to'rsimon polimerning deformatsiya sodir bo'ladi. Cho'zilish qo'ymaydigan mustahkam ko'ndalang kimyoviy bog'larning mavjudligi tufayli qaytmas deformatsiya sodir bo'ladi. Kuch faqat to'rdagi molekulalarning to'g'rilanishi hisobiga bo'ladi. Kuch ingach namuna dastlabki o'lchamiga qadar qisqaradi.





110 – rasm. Amorf polimer deformatsiyasida gisterezis hodisasi (ko‘rsatgichlar deformatsiya jarayoni ning yo‘nalishini ko‘rsatadi).

$$S = \int_0^{\varepsilon_1} \sigma \cdot d\varepsilon + \int_{\varepsilon_1}^0 \sigma \cdot d\varepsilon \quad (12.24)$$

Keltirilgan integrallardan har biri cho‘zilish (birinchi integral) va qisqarish (ikkinchi integral) jarayonlarida deformatsiya bajarilgan ishni beradi. Demak, sarf qilingan va qaytarib olingan ishlar orasidagi farqni ifodalovchi integrallar yig‘indisi cho‘zilish va qisqarish natijasida namunaga yig‘ilgan energiya miqdoriga teng bo‘ladi.

Qaytarib olinmagan bu energiya issiqlikka va qisman namunada sodir bo‘ladigan kimyoviy jarayonlarning faollanishiga sarf bo‘lishi mumkin. Gisterezis halqasining yuzasi qancha katta bo‘lsa, mexanik energiyani yo‘qolishi shuncha ko‘p bo‘ladi.

Gisterezis halqasi yuzasining kattaligiga haroratning va namunaga ta‘sir etuvchi yukning qo‘yilish tezligi ta‘sirini o‘rganish turli sharoitlarda polimer deformatsiyasida mexanik energiyani yo‘qolishi va issiqlik hosil bo‘lish jarayoni to‘g‘risida fikr yuritishga imkon beradi.

Polimerlardan davriy ravishda kuch ta‘siriga uchraydigan buyumlar yasashda gisterezis hodisasini hisobga olish shart. Jumladan, avtomobil shinalarini yasashda mexanik yo‘qotishlarni imkon boricha kamaytirish kerak, aks holda ishlatilayotgan davrda shinalar qizib ketadi va tez emirilib yaroqsiz bo‘lib qoladi.

Amorf polimerlarning qovushqoq-oquvchan holati

Qovushqoq-oquvchan holatda polimer kuch ta‘sirida ikki xil: elastik qaytar va qovushqoq qaytmas deformatsiyaga uchraydi. Harorat ko‘tarilishi bilan polimer deformatsiyasining umumiy qiymatida qaytmas deformatsiyaning ulushi uzluksiz ortib boradi. Umumiy deformatsiyani ε_1 , elastik va qaytmas deformatsiyalarni ε_{el} va ε_{q-c} lar bilan belgilasak:

$$\varepsilon = \varepsilon_{el} + \varepsilon_{k-s} \quad (12.25)$$

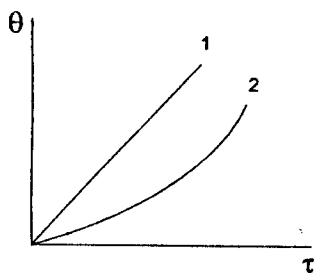
Umumiy deformatsiyada ε_{k-s} ning ulushi katta bo'laboshlagan harorat termomexanik egri chiziqda polimerning qovushqoq-oquvchan holatga o'tganini ko'rsatuvchi bukilish joyiga to'g'ri keladi (106 - rasmga qarang).

Polimerning qovushqoq-oquvchan holati faqat haroratga emas, balki polimerning tabiati, uning molekulyar massasi va molekulyar massaviy taqsimoti, shuningdek, eritma yoki suyuqlamaning oqishidagi kuchlanish va siljish tezligiga ham bog'liq. Shuning uchun polimerning qovushqoq-oquvchan holatini faqat birgina kattalik, masalan, qovushqoqlik orqali tasvirlab bo'lmaydi. Qovushqoqlikning siljish tezligi yoki kuchlanishning siljish tezligiga bog'liqligini aniqlab oqish egri chizig'ini olgach polimerning bu holatini tavsiflash mumkin. Eng oddiy holatda polimerning siljish kuchlanishi siljish tezligiga mutanosib bo'ladi, ya'ni kuchlanish o'sishi bilan siljish tezligi ortadi:

$$\tau = \eta_0 \cdot V \quad (12.26)$$

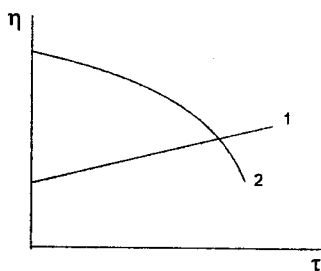
(12.26) tenglama Nyuton qonunining ifodasi bo'lib, undagi τ - siljish kuchlanishi, H/m^2 , Pa; V - siljish tezligi, cm^{-1} ; η_0 - mutanosiblik koeffitsienti bo'lib, odatda qovushqoqlik (Hc/m^2 yoki Pa·c) deyiladi. Qovushqoqlik polimerning siljishiga qarshiligini yoki uning ichki ishqalanishini xarakterlaydi.

Harorat o'zgarmasa qovushqoqlik (ya'ni kuchlanishning siljishi tezligiga nisbati) deformatsiyalanish tartibiga bog'liq bo'lmasligi mumkin. Ushbu shartga javob beradigan muhitlarga Nyuton suyuqliklari deyiladi. Bularga ko'pchilik quyi molekulyar suyuqliklar kiradi. 111 - rasmda turli oqimlarning egri chiziqlari keltirilgan. Bu grafikdagi 1 - chiziq molekulyar massaviy taqsimoti qisqa bo'lgan polimerlar uchun xos bo'lib, polimerlardan buyumlar tayyorlashda nisbatan kam uchraydi. Odatda siljish kuchlanishi o'sishi bilan oqish tezligi Nyuton qonunidagidan tezroq ortadi (111-rasm, 2- egri chiziq). Oqish jarayoni shu egri chiziqqa to'g'ri keladigan polimerlar psevdoplastik suyuqliklar deyiladi. Ravshanki, 2 - egri chiziqda ifodalangan oqish tezlanishi polimerning qovushqoqligini kamaytiruvchi struktura o'zgarishlari bilan bog'liq. Siljish kuchlanishi qancha katta bo'lsa, qovushqoqlik shuncha kam bo'ladi (112- rasm, 2 - egri chiziq). Siljish kuchlanishi ortishi bilan kamayuvchi qovushqoqlik



111 – rasm. Siljish tezligi V ning siljish kuchlanishi τ ga bog‘liqligi.

1 – ideal Nyuton suyuqligi;
2 – psevdoplastik suyuqlik.



112 – rasm. Polimerlar qovushqoqligi-ning siljish kuchlanishiga bog‘liqlik turlari. 1 – Nyuton suyuqligi; 2 – psevdoplastik suyuqlik uchun.

anomal qovushqoqlik, siljish kuchlanishiga bog‘liq qovushqoqlik qiymati esa effektiv qovushqoqlik deyiladi. Polimerlarda qovushqoqlikning anomal o‘zgarishi deformatsiyada sodir bo‘ladigan struktura o‘zgarishlarining natijasidir. Bunday o‘zgarishlarga, birinchi navbatda, molekulalararo bog‘lar vositasida vujudga kelgan fazaviy turlarning parchalanishi kiradi.

Polimer sistemalarining qovushqoqligi haroratga ham bog‘liq. Polimerning shishalanish haroratidan ancha yuqori haroratlarda qovushqoqlik haroratga eksponensial ravishda bog‘liq bo‘ladi:

$$\eta_0 = A \cdot e^{U/RT} \quad (12.27)$$

bu erda, U – qovushqoq oquvchanlikning faollanish energiyasi; A – mutanosiblik koeffitsienti bo‘lib, qovushqoqlikning turli struktura parametrlariga, xususan molekulyar massaga bog‘lanishini o‘z ichiga oladi. Qovushqoq oquvchanlikning faollanish energiyasi qovushqoqlikning haroratga bog‘lanish grafigini $\lg \eta_0 - 1/T$ koordinatalarga chizib aniqlash mumkin. Bu faollanish energiyasi segmentning issiqlik ta’sirida oladigan va uni atrofdagi qo‘shnilaridan ajratish uchun etarli bo‘lgan energiyani ko‘rsatadi. Polimerning molekulyar massasi ortishi bilan « U » ning qiymati molekulyar massaga bog‘liq bo‘lmay qoladi, lekin zvenoning kimyoviy tuzilishiga bog‘liq bo‘ladi va zanjirning bukiluvchanligi kamayishi bilan ortadi. Masalan, quyi va yuqori zichlikka ega bo‘lgan polietilenlarning oquvchanlik faollanish energiyalari farq qiladi. Qovushqoqlik molekulyar massaga bog‘liq,

chunki u faollanish energiyasidan farqli ravishda makromolekulaning barcha segmentlarini qo'zg'atishga sarf qilingan energiyalar yig'indisi bilan belgilanadi. Molekulyar massaning kichik qiymatlarida qovushqoqlik unga mutanosib bo'ladi:

$$\eta_0 = K \cdot M_w \quad (12.28)$$

Molekulyar massaning ortishi bilan makromolekulalarning bukiluvchanligi ortadi. Natijada ularning uzun zanjirlari chigallashib va o'zaro ilashib qolaboshlaydi. Molekulyar massaning ma'lum qiymatlaridan boshlab qovushqoqlik molekulaning uzunlashishi hisobigagina emas, balki bir molekulaga to'g'ri keladigan ilashishlar va qo'zg'almas qismlarining soni ortishi hisobiga ham o'sib boradi. Shuning uchun molekulyar massa qovushqoqlikka yanada ko'proq ta'sir qiladi va ular orasidagi bog'lanish quyidagicha ifodalanadi:

$$\eta_0 = K \cdot M^{3.4} \quad (12.29)$$

Amorf polimerlarning shishasimon holati

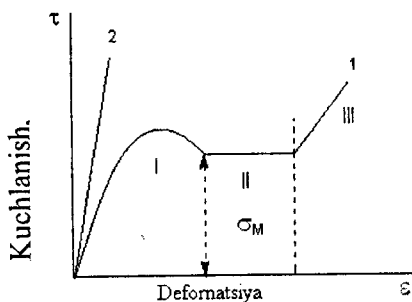
Polimer sovutilganda yuqori elastik yoki qovushqoq – oquvchan holatdan shishasimon holatga o'tadigan haroratga shishalanish harorati deyiladi. Moddalarning boshqa holatlari qatorida shishasimon holatining o'rnini aniqlagach, polimer jismlar misolida uning o'ziga xos xususiyatlarini ko'rib chiqaylik. Polimerlarning shishalanishi, quyimolekulyar moddalardagi kabi, zvenolarning issiqlik harakati energiyasi bilan o'zaro (ichkimolekulyar va molekulalararo) ta'sir energiyasi orasidagi nisbatga bog'liq. Yuqori molekulyar shishalar quyimolekulyar shishalarga nisbatan murakkab manzaraga ega. Quyimolekulyar suyuqliklarda shishalanish barcha molekulalarining harakatchanligi yo'qolishi bilan boshlansa, polimerlarning shishalanishi uchun hamma zvenolar harakatchanligining yo'qolishi shart emas. Zvenolarning bir qismi ma'lum darajada harakat erkinligini saqlab qoladi. Molekulalararo kuchlar ta'sirida harakat erkinligini yo'qotgan zvenolar soni kam bo'lganda polimer yuqori elastik jism holida bo'ladi. Ularning soni T_{sh} yaqinida keskin ortadi va polimer shishalanadi. Shundan keyin ham ko'pgina zvenolar, zanjir bilan mustahkam bog'langani uchun erkin yurolmasa ham harakatchan bo'lib qoladi. Agar bukiluvchanlik va qattiq zanjirli makromolekulalarni solishtirsa, makromolekulaning bukiluvchanligi

ortishi bilan polimer shisha o'zining tuzilishi va xossalari bilan quyimolekulyar shishaga yaqinlashishini ko'ramiz. Ravshanki, zanjirsimon molekula qancha bukiluvchan bo'lsa, harakatchanligini yo'qotgan zvenolarning soni shuncha ko'p bo'lishi lozim. Shuning uchun molekula qancha bukiluvchan bo'lsa, shishasimon holatda polimer molekulalari shuncha zich joylashadi, ya'ni polimer shuncha mo'rt bo'ladi. Ulardan farqli o'laroq qattiq zanjirli polimerlarda molekulalarning harakatlanishi va taxlanishi qiyin bo'ladi. Ular orasida «erkin fazo» — bo'shliqlar qoladi. Polimerning bunday «g'ovakligi» makromolekulaning uzunligi, polimerlanish darajasi o'sishi bilan ortadi. Qattiq zanjirli polimerlarda shishalanish harorati (T_{sh}) bilan mo'rtlik paydo bo'lish harorati (T_m) orasida keskin farq namoyon bo'ladiki, quyi molekulyar shishalarda bu farq qariyb sezilmaydi.

Polimer shishalarning quyimolekulyar shishalardan yana bir muhim farqi, ularning T_{sh} dan past haroratlarning ma'lum oraliq'ida kuch ta'sirida o'nlab va hatto yuzlab foizlarga deformatsiyalanishidir.

Birinchi bosqichda polimer hamma qattiq moddalar kabi kam cho'ziladi. Deformatsiya molekulalararo masofalar va valent burchaklarning uzayishi yoki fluktuatsion tugunlarning ozgina (uzilmasdan) siljishi hisobiga sodir bo'ladi.

Kuchning ortishi bilan namunada bo'yincha paydo bo'ladi. Bo'yinchaning paydo bo'lishi egri chiziqdagi maksimumning paydo bo'lishiga mos keladi. Namunaning hammasi bo'yinchaga aylanguncha, kuch doimiy qolgani holda, bo'yinchaning o'sishi davom etadi (113 — rasmning ikkinchi qismi) va ikkinchi bosqichda deformatsiya yuzlab foizga etadi. Namuna qo'yilgan kuchdan ozod qilinsa, u shishasimon holatda bo'lgani uchun o'z-o'zicha qisqarmaydi, lekin ayni namuna T_{sh} dan yuqori haroratlargacha qizdirilsa, segmentlar issiqlik harakatiga ega bo'lishi bilan qisqarib, o'zining dastlabki holatiga kelishi mumkin. Shunday qilib, shishasimon polimerning cho'zilishida segmentlarning kuch yo'nalishi bo'ylab orientatsiyalanishi, ya'ni molekulyar g'ujumlarning burilishi sodir bo'ladi. Bu hodisa yuqori elastik deformatsiyaga o'xshaydi, biroq g'ujumlarning burilishi issiqlik harakati natijasida emas, balki katta tashqi kuch ta'sirida majburan amalga oshadi. Shu sababli A. P. Aleksandrov taklifi bilan shishasimon polimerlarning katta deformatsiyalanish qobiliyati majburiy elastiklik, deformatsiya-



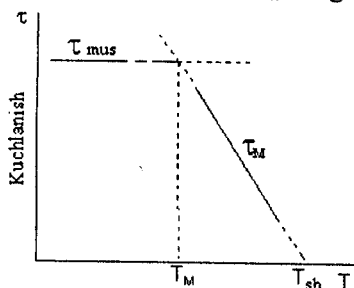
113 – rasm. Shishasimon polimerning moʻrtlik haroratidan yuqori (1) va past (2) haroratlarda choʻzilish egri chizigʻi. σ_M – majburiy elastik chegara.

ning oʻzi esa majburiy elastik deformatsiya deb ataladi. Majburiy elastik deformatsiya tezligi choʻzilish tezligiga teng boʻladigan kuchlanishga majburiy elastiklik chegarasi (σ_M) deyiladi. Boʻyinch shakllanib boʻlishi bilan jarayonning III bosqichi boshlanadi: namuna bir butunligicha choʻziladi, endi ustmolekulyar strukturalarning qayta tuzilishi sodir boʻlmaydi. Polimerning III bosqichidagi deformatsiyasi qattiq moddalar-niki kabi birinchi bosqichdagidek boʻladi, faqat shu vaqtda orientirlangan holatda turadi.

Polimer shishalarining moʻrtligi. Odatda oyna shishasi doim moʻrt boʻladi, organik shisha tashlab yuborilsa ham sinmaydi. Demak, shishasimon polimerlar silikat shishaga nisbatan kamroq moʻrtlikka ega. Moʻrtlik va uni oʻzgartirish usullariga taʼrif beraylik: moʻrtlik shishasimon polimerlarning majburiy elastik chegarasidan kichikroq deformatsiyalarda sinish xususiyatidir. Polimerning majburiy – elastiklik chegarasiga erishgan daqiqasidagi parchalanish haroratida moʻrtlik harorati T_m ni aniqlash uchun majburiy – elastiklik chegarasining haroratga bogʻliqlik grafigi chiziladi.

114 – rasmda harorat pasayishi bilan σ_M ning ortib borishi koʻrinib turibdi. Buning sababi harorat pasayishi bilan zanjirning ayrim qismlari qayta guruhlanishi uchun koʻproq kuchlanish talab qilinadi. Boshqacha aytganda past haroratlarda qoʻyilgan kuch taʼsirida makromolekulaning ayrim qismlari qayta joylashguncha makromolekula parchalanadi, yaʼni jism sinadi. T_m dan past haroratlarda majburiy – elastiklik boʻlmaydi va bu vaqtda moʻrt boʻlib qolgan polimerning mustahkamligi τ_{mus} aniqlanadi. σ_M va σ_{mus} larning haroratga bogʻliqlik chiziqlarining kesishish nuqtasi moʻrtlik haroratidir (T_m). Moʻrtlik harorati ham T_{sh} kabi molekulyar massaga bogʻliq boʻlib, kichik molekulyar massalarda (oligomerlarda) T_{sh} va

T_m ning qiymatlari bir xil bo'ladi. Molekulyar massalarda (oligomerlarda) T_{sh} va T_m ning qiymatlari bir xil bo'ladi.



114- rasm. Haroratning mustahkamlik

τ_{mus} va majburiy elastiklik chega rasi τ_m ga ta'siri. T_M – chiziqlarning kesishish nuqtasi.

polimer (plastmassa)lar majburiy elastik (T_{sh} dan T_0 gacha) oralg'ida ishlatila di. Polimetilmetakrilatdan turli buyumlar yasash mumkin, chunki uning $T_{sh}=110^{\circ}\text{C}$, $T_m=10^{\circ}\text{C}$. Polistirolni esa maxsus modifikatsiya qilmay turib ishlatib bo'lmaydi, chunki uning $T_{sh}=100^{\circ}\text{C}$, $T_m=90^{\circ}\text{C}$.

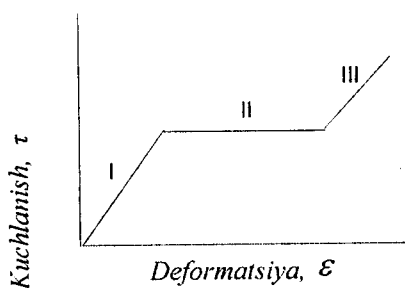
Molekulauzunligi kattalashib qayishqoqlik paydo bo'lishi bilan T_{sh} ning qiymati T_m ga nisbatan tezroq o'sadi va majburiy elastiklikning harorat oralg'i paydo bo'ladi. T_m va T_{sh} larning qiymatlarini bilgan holda polimerning elastik (mo'rt emas) jism holida bo'ladigan harorat oralg'ini aniqlash mumkin. Elastomerlar yuqorielastik holat haroratlari oralg'ida (T_{sh} dan T_0 gacha) ishlatilsa shishasimon

Polimerlarning kristall holati va ularning mexanik xossalari

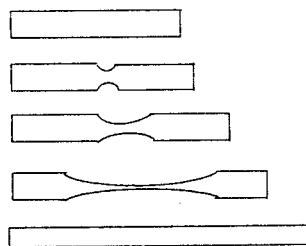
Yuqoridagi bo'limlarda polimerlarning bir fazali sistemalarining xossalari muhokama qilindi. Ko'rib chiqilgan uch holat polimerlarning amorf fazasiga to'g'ri keladi. Endi ko'pgina polimerlarda mavjud bo'lishi mumkin bo'lgan fazaviy holat – kristall holatning tavsifiga o'tamiz.

Quyimolekulyar birikmalarni amalda 100% kristallangan holatga o'tkazish mumkin. Polimerlar esa to'la kristallanishi mumkin emas. Ularda yuqori tartibli kristall qismlar, albatta, betartib amorf qismlar bilan birgalikda mavjud bo'ladi. Amorf qismlarning mavjudligi kristall polimerlarning fizik-mexanik xossalariga muhim ta'sir ko'rsatadi. Masalan, kristall polimerlarda qattqlik bilan bir qatorda egiluvchanlikning bo'lishi (amorf qismlar mavjudligidan) bu polimerlarning mo'rtligini kamaytiradi. Kristall polimerlarda segmentlar harakatchanligining cheklanganligi ularning mexanik xossalari shishasimon polimerlarnikiga o'xshash bo'lishiga sabab bo'ladi.

Shishasimon polimerlardagi kabi kristall polimerlarning ham kuchlanish – deformatsiya egri chizig‘i uch qismdan iborat (115 - rasm). Birinchi bosqichda kristallitlarning tuzilishi buzilmagan holda namunaning cho‘zilishi sodir bo‘ladi. Bunda bir necha foizgacha elastik deformatsiya bo‘ladi: kam kristallangan polimerlarda esa bir necha o‘n foizgacha boradi. Kristall polimerning keyingi cho‘zilishida bo‘yinch hosil bo‘ladi va asta-sekin namuna bo‘yinchaga aylanadi (ikkinchi bosqich), bu bosqichda kuchlanish doimiy bo‘ladi (115, 116 - rasmlar). Agar namunada bir qancha mikrog‘ovaklar bo‘lsa, bo‘yinch bir necha erda hosil bo‘lishi mumkin va bu vaqtda egri chiziqning shakli o‘zgarmaydi. Bo‘yinch paydo bo‘laboshlaydigan kuchlanishga oquvchanlik chegarasi σ_r deyiladi. So‘nggi uchinchi bosqich shakllangan bo‘yinchaning deformatsiyasiga to‘g‘ri keladi va bunda, segmentlari kuch yo‘nalishi bo‘ylab joylashmagan kristallitlarning uzil-kesil sinishi kuzatiladi. Jarayon yuqori orientirlangan namunaning uzilib ketishiga qadar davom etadi. Shunday qilib, «bo‘yinch»ning hosil bo‘lishi va o‘sish jarayoni polimerning kuch ta’sirida o‘ziga xos qayta kristallanish, yangi fazaviy o‘zgarishdir. Yangidan hosil bo‘lgan kristallitlar dastlabki kristallitlardan anizotrop joylashishi bilan farq qiladi.



115-rasm. Kristall polimerlarning cho‘zilish egri chizig‘i.



116-rasm. Kristall polimerni cho‘zganda bo‘yinch hosil bo‘lishi.

Kristall polimerning cho‘zilish egri chizig‘idagi maksimumga to‘g‘ri keladigan kuchlanishga qayta kristallanish kuchlanishi deyiladi va u polimerning muhim mexanik tavsifi hisoblanadi.

Harorat va polimerning molekulyar massasi kristall polimerning deformatsiya jarayoniga kuchli ta’sir ko‘rsatadi. Juda past haroratlarda

namuna birinchi bosqichdayoq uziladi, chunki harorat pasayishi bilan qayta kristallanish kuchlanishi o'sadi va polimer pishiqligidan katta bo'lib qoladi va qayta kristallanish boshlanguncha uzilish sodir bo'ladi. Harorat ko'tarilishi bilan «bo'yincha» paydo bo'ladi, lekin qayta kristallanish kuchlanishi bilan polimerning pishiqligi taxminan teng bo'lgani sababli «bo'yincha»ning o'sish davrida polimer uzilib ketadi. Suyuqlanish haroratiga yaqin haroratlarda, amorf qismlarning ta'siri ortishi bilan cho'zilish egri chizig'i yuqorielastik polimerning egri chizig'iga o'xshash shaklga kiradi.

Turli molekulyar massaga ega bo'lgan kristal tuzilishli polimergomologlarning cho'zilish egri chiziqlari ustma-ust tushadi, faqat chiziqsimon makromolekulalarning uzunligi bilan uzilish chog'idagi deformatsiya qiymati kamayib boradi. Molekulyar massasi kichik bo'lgan polimer namunalari bo'yincha paydo bo'lishidan avval kichik deformatsiyalarda uziladi.

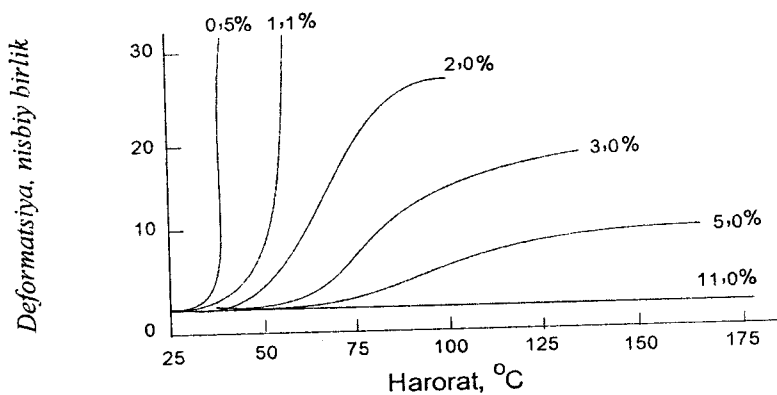
Orientirlangan kristall polimerlar (tolalar, pardalar va h.k.) ishlab chiqarishda harorat va molekulyar massaning mexanik xossalarga ta'siri hisobga olinadi. Agar polimerda «bo'yincha» paydo bo'lishi uchun juda yuqori harorat talab qilinsa, ayni maqsadga yuqori molekulyar massaga ega bo'lgan xuddi shunday tuzilishli polimer bilan erishish mumkin.

Termomexanik usulning amaliy ahamiyati

Bu usulning afzalligi shundaki, polimer materiallarning shishalanish va oquvchanlik haroratlari kabi muhim xarakteristikalarini oddiy va juda tez aniqlash imkonini beradi. Termomexanik usul yordamida polimer strukturalana olish, ko'ndalang bog'lar hosil bo'lishining boshlanish va to'liq qotish haroratini aniqlash mumkin. O'zgarmas haroratda polimerning deformatsiyalanish qiymati bo'yicha har xil vaqt oraliqlarida ko'ndalang bog'lar hosil bo'lish tezligi haqida fikr yuritish mumkin. Bu xarakteristikalarni bilish polimerlarning texnologik xossalari baholash uchun juda muhim.

Polikondensatlanish va polimerlanish reaksiyalarini o'rganishda termomexanik usul qovushqoqlikni o'lchashga asoslangan usulga nisbatan katta afzallikka ega, chunki qovushqoqlik bo'yicha ko'ndalang bog'lar hosil bo'lishigacha bo'lgan jarayon to'g'risida ma'lumot olish mumkin.

Termomexanik usul yordamida turli xil moddalarning polimerlar qotishiga ta'sirini o'rganish mumkin. Masalan, 117 – rasmda urotropinning fenolformaldegid oligomerlari qotishiga ta'siri ko'rsatilgan. Rasmdan ko'rinib turibdiki, urotropin 1,1% limer qovushoq-oquvchan holatga o'tish qobiliyatini saqlab bo'lganda ham po qoladi. Urotropinning katta miqdorlarida fazoviy to'r hosil bo'lishi hisobiga polimer oquvchanligini yo'qotadi. Kiritilayotgan qotiruvchi miqdorining ortishi bilan shishalanish harorati ancha yuqori haroratlar tomoniga suriladi; bunda, bir vaqtning o'zida elastiklik moduli ortadi. Urotropinning katta miqdorlarida yuqori elastik deformatsiya sodir bo'lmaydi.



117- rasm. Fenolformaldegid oligomerlarning qotishigaurotropin miqdorining (egri chiziqlardagi raqamlar) ta'siri.

Bulardan tashqari kauchuklar, rezinalar va plastik massalarning texnologik xossalariga plastifikatorlar, to'ldiruvchilar va boshqa ingredientlar ta'sirini ham o'rganish mumkin.

Termomexanik usuldan silikon kauchuklariga γ - nurining ta'sirini o'rganishda ham foydalanilgan. Bunda γ - nurlari ta'sirida silikon kauchuklarida - 45°C da sodir bo'ladigan kristallanishga halal beruvchi to'rlar hosil bo'lishi ko'rsatib berilgan. Nurlantirilgan choklangan kauchuklar shu haroratda kristallanmaydi va - 125°C gacha ($T_{sh} = - 125^{\circ}\text{C}$) elastik xossasini saqlaydi.

Polimerlarning kimyoviy tuzilishi va shishalanish harorati

Shishalanish harorati zanjirning kinetik bukiluvchanligi va molekulalararo ta'sir energiyasiga ta'sir qiluvchi polimerning tuzilishi va qutblanganligiga bog'liq. Quyida ba'zi polimerlarning shishalanish haroratlari keltirilgan.

	$T_{sh}, ^\circ C$
Tabiiy kauchuk	- 70
Poliizobutilen	- 74
Butilkauchuk	- 69
Poliizopren (SKI kauchugi)	- 70
Polibutadien (SKB kauchugi)	- 40
Polixloropren	- 40
Polistirol	- 100
Polivinilxlorid	- 80
Polimetilmetakrilat	- 100
Polivinilatsetat	- 28
Politetraftoretlen (ftoroplast-4)	- 150
Silikon kauchugi	- 120
Polivinilidenxlorid	- 17
Sellyuloza	$> T_{parch.}$
Poliakrilonitril	$> T_{parch.}$
Sellyuloza atsetati	$> T_{parch.}$

Qutbsiz polimerlar yuqori kinetik bukiluvchanlikka ega va, aylanish potensial to'sig'i katta bo'lmagani uchun, zanjir bukiluvchanligi ancha past haroratlargacha ham saqlanadi. Shuning uchun bukiluvchan zanjirni qutblanmagan polimerlar past shishalanish haroratlari ($-70^\circ C$ atrofida) bilan xarakterlanadi.

Hatto juda siyrak joylashgan qutbli guruhlar molekulalararo ta'sirni kuchaytiradi va shishalanish haroratini oshiradi. Masalan, qutbli guruhlar miqdori polimer shishalanish haroratining ortishiga olib keladi, jumladan, polivinilxlorid uchun $T_{sh}=80^\circ C$. Akrilonitril va butadienning qator sopolimerlari T_{sh} CN guruhlar soni ortishi bilan ko'tariladi:

SKN - 18	- 50
SKN - 26	- 30
SKN - 40	- 20

Qutbli guruhlarning joylashishi katta ahamiyat kasb etadi: agar qutbli guruhlarning elektr maydoni o'zaro kompensatsiyalansa, zanjir etarli kinetik bukiluvchanlikka va, demak, past shishalanish haroratiga ega bo'ladi. Bu holatlarni quyidagi misollar bilan tasvirlash mumkin. Polivinilxlorid va polivinilidenxloridni taqqoslaylik. Polivinilxloridda C - Cl qutbli bog'lar nosimmetrik joylashgan, zanjir qattiq va shishalanish harorati 80°C ga teng. Polivinilidenxloridda esa C - Cl qutbli bog'lar simmetrik joylashgan bo'lib, zanjir kinetik bukiluvchan va shishalanish harorati - 17°C ni tashkil etadi. Politetraforetilenning shishalanish harorati, ya'ni barcha C-F qutbli bog'lari simmetrik joylashgan polimer uchun - 150°C ga teng. Qutbli guruhleri nosimmetrik joylashgan kuchli qutbli polimerlarda (sellyuloza, seiiyuloza asetat va nitrati, poliakrilonitril va boshqalar) shishalanish haroratlari juda yuqori bo'lib, hatto ularning parchalanish haroratidan yuqori sohalarida yotadi.

Qator hollarda deyarli bir xil dipol momentli o'rindoshlarga ega polimer zanjirlari turli kinetik bukiluvchanlik namoyon qiladi va, demak, har xil shishalanish haroratiga ega bo'ladi. Bunga misol qilib polivinilatsetat va polivinilxloridni keltirish mumkin. Polivinilxloridning zanjirlari polivinilatsetatga qaraganda ancha qattiq bo'lgani uchun uning shishalanish harorati juda yuqori. Vinilxlorid va vinilatsetat sopolimerlari oraliq shishalanish haroratiga ega.

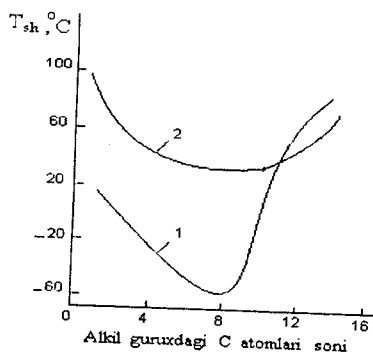
Shishalanish haroratiga amalda zanjir bukiluvchanligini yo'qqa chiqaruvchi zvenolar aylanishini qiyinlashtiruvchi katta o'lchamli o'rindoshlar katta ta'sir o'tkazadi. Polimer zanjirining bu holda bukiluvchanlikni namoyon qilishi uchun juda yuqori harotarlarga qizdirish talab qilinadi, ya'ni bunda, y polimerlarning shishalanish harorati juda yuqori bo'lishi lozim (polistirolning shishalanish harorati 100°C). Butadien va stirol sopolimerlarida T_{sh} zanjirda fenil yadrolari sonining ortishi bilan asta-sekin ko'tariladi:

$T_{sh}, ^{\circ}\text{C}$	$T_{sh}, ^{\circ}\text{C}$
SKS - 10 - 80	SKS - 4
SKS - 30 - 72	SKS - 80 + 14
SKS - 50 - 46	SKS - 90 + 34
SKS - 60 - 24	

Ayni bir uglerod atomida fenil va metil o'rindoshlarning mavjudligi yanada fazoviy qiyinchiliklarga olib keladi va shishalanish harorati ko'tariladi. Masalan, poli- α -metilstirol polistirolga qaraganda ancha yuqori shishalanish haroratiga ega. Xuddi shunday holat bitta uglerod atomida metil radikali va COOR guruh tutgan zvenolardan iborat polimerlarda ham kuzatiladi. Poliakrilatlarga nisbatan polimetakrilatlarning shishalanish harorati ancha yuqori:

$T_{sh}, ^\circ\text{C}$	$T_{sh}, ^\circ\text{C}$
Polimetilakrilat - 7	Polimetilmetakrilat - 100
Polietilakrilat - 20	Polietilmetakrilat - 50
Polibutilakrilat - 40	Polibutilmetakrilat - 8

Qutbli guruhlarining qutbsiz guruhlar bilan to'silishi molekulararo ta'sir energiyasini kamaytiradi va T_{sh} ni pasaytiradi. Bu bilan molekulararo ta'sir juda sust bo'lgan silikon kauchuklarning shishalanish harorati pastligini tushuntirish mumkin. Poliakrilatlar va polimetakrilatlar alkil radikallari o'lchamlarining ortishi bilan $C-O-C$ qutbli bog' to'siladi va T_{sh} pasayadi, lekin alkil



118- rasm. n -alkilakrilatlar (1) va n -alkilmetakrilatlar (2) polimerlari shishalanish haroratining alkil guruhlar soniga bog'liqligi.

radikalining ma'lum o'lchamidan boshlab, T_{sh} ning ko'tarilishi kuzatiladi, bu katta o'rindoshlar mavjudligi oqibatida sterik qiyinchiliklar kelib chiqishidan deb tushuntiriladi (118 - rasm). Zanjirlarning o'ta tarmoqlanganligi ham sterik qiyinchiliklar keltirib chiqaradi, shuning uchun ham, masalan, tarmoqlangan polibutadienlar chiziqsimonlarga qaraganda ancha yuqori shishalanish haroratiga ega. Sopolimerlar uchun shishalanish haroratini quyidagi formula bilan hisoblash mumkin:

$$\frac{1}{T_{sh}} = \frac{w_1}{T_{sh,1}} + \frac{w_2}{T_{sh,2}} \quad (12.30)$$

bu yerda, $T_{sh,1}$ va $T_{sh,2}$ – mos gomopolimerlarning shishalanish haroratlari; w_1 va w_2 – sopolimerlardagi monomer qoldiqlarining massa ulushi. Kristall polimerlarning shishalanish harorati doimo ularning kristallanish haroratlaridan past bo‘ladi.

Polimerlarni plastifikatsiyalash

Ma’lum kompleks xossali polimer materiallarni olish nafaqat turli kimyoviy tuzilishga ega polimerlar sintezi va ularni kimyoviy modifikatsiyalash bilan, balki mazkur xossalarni ta’minlovchi strukturalar hosil qilish bilan ham bog‘liq. Polimerlarni strukturaviy modifikatsiyalashning muhim usullaridan biri materialning elastiklik va sovuqqa chidamliligini yaxshilovchi hamda ularni qayta ishlashni engillashtiruvchi *plastifikatsiyalash*dir, ya’ni polimerlarga turli xil suyuqlik va qattiq jismlarni (*plastifikatorlar*) kiritishning amaliy variantidir. Plastifikatsiyaning fizik-kimyoviy mohiyati sistema qovushqoqligining o‘zgarishi, molekulalar bukiluvchanligining ortishi va ustmolekulyar strukturalarning harakatchanligidan iborat, bu esa shishalanish va oquvchanlik haroratlarning ortishiga, hamda materiallarning mutahkamlik, dielektrik yo‘qotish, mo‘rtlik va shunga o‘xshash barcha xossalarning o‘zgarishiga olib keladi. Plastifikatorlar polimerni sintez qilishdan avval monomer aralashmasiga yoki dispers holatdagi (latekslar) tayyor polimerga eritma yoki suyuqlamaga kiritiladi. Ko‘pchilik hollarda plastifikator tanlashdagi asosiy talablardan biri uning polimer bilan termodinamik moyilligi hisoblanadi, lekin ba’zi hollarda samarali plastifikatorlar bo‘lib polimerga past termodinamik moyillikka ega yoki u bilan amalda moyillikka ega bo‘lmagan moddalar ham chiqib qoladi. Birinchi holatda plastifikatsiyalash molekulyar, ikkinchi holatda esa – ustmolekulyar (strukturali) darajada amalga oshadi.

Plastifikatsiyalashning molekulyar mexanizmi haqida mavjud tasavvurlar polimerlarning qovushqoq-oquvchan va shishalanish nazariyalari bilan chambarchas bog‘langan. Jurkov fikricha, qutbli polimerlarni plastifikatsiyalash mexanizmi makromolekulalar qutbli funksional guruhlarining plastifikator molekulalari tomonidan

to'silishidan iborat, bu fazoviy to'rlar tugunlari hosil bo'lishining oldini oladi.

Jurkov fikricha, plastifikatsiya polimerning shishalanish mexanizmi bilan bog'liq va qutbli polimerning shishalanish harorati qo'shni zanjirning qutbli guruhlar ta'siri bilan belgilanadi. Bunday polimer uchun qutbli suyuqlik plastifikator bo'laoladi. Polimerning qutbli guruhlar plastifikator qutbli guruhlar bilan solvatlanadi, bunda, zanjirning har bir qutbli guruhi plastifikatorning 1 – 2 ta molekulasini mustahkam bog'laydi. Plastifikator molekulari bilan to'silgan qo'shni zanjirning qutbli guruhlar o'zaro ta'sirlasha olmaydi; polimer zanjirida erkin qutbli guruhlar soni kamayadi, shuning uchun shishalanish mexanizmiga muvofiq polimer ancha past haroratda shishalanadi yoki qotadi.

Agar plastifikatorlar molekulari o'lchami bo'yicha bir-biridan katta farqlanmasa va turli qutbli guruhlar ($-OH$, $-COOH$, $>CO$ va h.k.) tutsa va ularning har biri polimer zanjirining bitta qutbli guruhini solvatlay olsa, ularning ta'sirlashishiga yo'l bermaydigan guruhlar soni ham shuncha bo'ladi. Bu holda shishalanish harorati ΔT_{sh} ning pasayishi kiritilgan plastifikator mollar soni (mol.%)ga mutanosib bo'lishi lozim. Shu nazariyaga ko'ra:

$$\Delta T_{sh} = K \cdot n \quad (12.31)$$

bu yerda, ΔT_{sh} - shishalanish haroratining pasayishi; n – plastifikatorning mollar soni; K – plastifikator tabiatiga bog'liq bo'lmagan koeffitsient (teng mol ulushlar qoidasi).

Kargin va Malinskiy fikricha qutbsiz polimerlar uchun plastifikatorning roli fazoviy qiyinchiliklarning kamayishi hisobiga segmentlar harakatchanligining ortishidir. Bu holda:

$$\Delta T_{sh} = K \cdot \varphi \quad (12.32)$$

bunda, φ – plastifikatorning hajmiy ulushi; K – plastifikator tabiatiga bog'liq bo'lmagan koeffitsient (teng hajmlar qoidasi). Teng hajmlar qoidasi nisbatan tor doiradagi konsentratsiyalar uchun bajariladi.

Polimerda erkin hajm roli haqidagi tasavvurlarga asoslangan nazariy holatlar ancha umumiy xarakterga ega. Bu tasavvurlarga ko'ra, plastifikatorning kiritilishi polimerning erkin hajmini oshiradi, bu esa segmentlar harakatchanligini tezlatadi va bu shishalanish hamda oquvchanlik qiymatlarining kamayishiga olib keladi.

Plastifikatorlar kiritilishi bilan echiladigan asosiy vazifalardan biri polimerni qayta ishlashni yaxshilashdan iborat. Shuning uchun plastifikatorning polimer qovushqoqligiga ta'siri katta amaliy qiziqish uyg'otadi. Shu vaqtgacha bu sohaning umumiy nazariyasi yaratilmagan. Biki fikricha:

$$\eta \sim \varphi^4 \cdot f(V_{\Sigma,X}) \quad (12.33)$$

bunda, φ - polimerning hajmiy ulushi; $f(V_{\Sigma,X})$ - plastifikatsiyalangan polimer erkin hajmining murakkab funksiyasi. Krausu va Guver fikricha:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \varphi^{3,4} \left(\frac{\mu}{\mu_0} \right) \cdot \left(\frac{(S^2)}{(S_0^2)} \right) \quad (12.34)$$

bu yerda, η va η_0 - plastifikatsiyalangan va plastifikatsiyalanmagan polimerlarning berilgan haroratdagi qovushqoqligi; φ - polimerning hajmiy ulushi; μ va μ_0 - ishqalanishning segmental koeffitsiyentlari; (S) va (S_0) - plastifikatsiyalangan va plastifikatsiyalanmagan polimerlarning o'rtacha kvadratik inersiya radiusi.

(12.34) tenglamadan ko'rinib turibdiki, yomon erituvchi (plastifikator) qovushqoqlikni yaxshi erituvchiga nisbatan kuchliroq kamaytiradi, chunki yaxshi erituvchida makromolekulyar o'ralmaning o'lchami (S) katta bo'ladi. Plastifikator samaradorligi mezoni sifatida shishalanish haroratining pasayishi (depressiya) - ΔT_{shl} qiymati eng ko'p ishlatiladi: depressiya qancha katta bo'lsa, plastifikatsiyalash samaradorligi shuncha yuqori bo'ladi. Polimer depressiyasi ΔT_{sh} ni polimerning shishalanish harorati T_{sh} ni va plastifikatorni bog'lovchi qator empirik formulalar taklif qilingan. Bulardan biri Enkel formulasi:

$$\frac{1}{T} = C_n \frac{1}{T_{sh}} + C_{pl} \frac{1}{T_{pl}} \quad (12.35)$$

bu yerda, T , T_{sh} va T_{pl} - plastifikatsiyalangan polimer, toza polimer va plastifikatorning shishalanish haroratlari; T_p va T_{pl} - toza polimer va plastifikatorning massaviy konsentratsiyalari.

Plastifikatorlar orasida aromatik dikarbon kislotalar (ko'proq ftal kislotalasi) va alifatik spirtlarning, alifatik kislotalar va alifatik spirtlarning murakkab efirlari, glikollar efirlari, fosfat kislota efirlari, poliefirlar (molekulyar massasi 800 dan 30 000 gacha bo'lgan), o'simlik moylari, shu jumladan, epoksidirlanganlari, neftni qayta

ishlash mahsulotlari – naften va aromatik neft yog‘lari, parafinlar va xlorlangan parafinlar juda keng tarqalgan.

Plastifikatorlarning asosiy «iste‘molchisi» (sanoatda ishlab chiqariladigan umumiy mahsulot hajmining 70% igacha) plastifikatsiyalamay amalda ishlatish mumkin bo‘lmagan polivinilxlorid hisoblanadi. Undan tashqari, polivinilxloridli kompozitsiyalar tarkibida plastifikator tabiati va miqdori ular asosida ishlab chiqariladigan mahsulotlarning haddan tashqari keng assortimentini belgilaydi; bularga kabel plastikati, sun‘iy charm, parda ashyolari, pol qoplamalari, tibbiyot anjomlari, yarim o‘tkazgich membranalarni kiritish mumkin.

Plastifikatsiyalashning strukturalaro mexanizmi bo‘yicha polimer bilan moyillikka ega bo‘lmagan plastifikator ustmolekulyar strukturalar ichiga kirolmay, ular sirtida taqsimlanib mikrobo‘shliqlarni to‘ldiradi. Bunday plastifikatorlarning xarakterli ahamiyati juda kichik miqdorda ishlatilganda ham ularning yuqori samaradorligidadir. Masalan, sellyuloza nitratiga 0,05% miqdorida kastor yog‘i qo‘shilganda uning shishalanish haroratini 80°C ga pasaytiradi. Qator olimlarning fikricha, strukturalaro plastifikatsiyalanganda plastifikator surkov moyi sifatida ishlab, strukturaviy hosilalar harakatini engillashtiradi va ishqalanuvchi sirtlarni moylagandagi qonuniyatlarga to‘liq bo‘ysinadi. Masalan, xususan ishqalanish kuchlari surkov moddasining qovushqoqligi qancha katta bo‘lsa, shuncha kichik bo‘ladi.

Har qanday plastifikator xilini tanlashdagi asosiy shart, polimerning kimyoviy barqarorligidan qolishmaydigan, tanlangan moddaning juda past uchuvchanligi va kimyoviy barqarorligini ta‘minlaydigan uzoq ta‘sirga egaligi hisoblanadi. Bulardan tashqari, plastifikator «terlashi», ya‘ni polimerdan chiqib ketishi, yog‘lar, erituvchilar va sovunlar ta‘sirida polimerdan ekstraksiyalanib yuvilib ketishi kerak emas.

Kompozitsion polimer ashyolar. To‘ldiruvchilar va ularning polimerlar fizik-mexanikaviy xossalriga ta‘siri

Asosiy polimer komponent bilan bir qatorda komponentlarni birlashtiruvchi yoki modifikatsiyalovchi komponentlar tutgan kompozitsion materiallar tabiatda keng tarqalgan va juda qadimdan

ma'lum. Amaldagi har qanday zamonaviy konstruksion yoki qurilish materiali kompozitsiyadan iborat. Bu yakka yuqorimolekulyar birikmalarga emas, balki polimer – bog'lovchidan tashqari to'ldiruvchilar, stabilizatorlar, pigmentlar va h.k. tutgan polimer materiallarga ham to'liq mos keladi; to'ldiruvchilar qattiq, suyuq yoki gazsimon (penoplastlarda) bo'lishi mumkin.

To'ldiruvchili polimer kompozitsiyaning mustahkamligi polimerni to'ldiruvchi bilan bog'lovchi makromolekulalararo va adgeziya kuchlari(yopishish) orasidagi kogeziya kuchlariga bog'liq.

Molekulalararo va kimyoviy ta'sirlar natijasida vujudga kelgan turli xil materiallarning tortishib bog'lanishi «adgeziya» atamasi bilan nomlanadi; agar tutashuvchi sathlar bir xil tabiatli bo'lsa, «avtoadgeziya» deyiladi. Adgeziya tufayli elimlovchi moddalar (adgeziv) vositasida qattiq jismlarning (substratlar) bir-biri bilan yopishishi va lok-bo'yoqlarning parda hosil qilib sirtlarda qoplamalar hosil qilishi sodir bo'ladi.

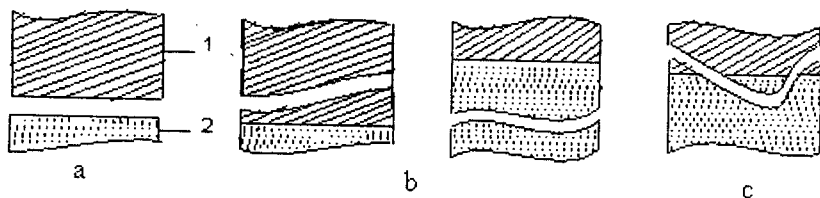
Adgezion birikmaning mustahkamligi fazalar chegarasidagi molekulalarning ta'siridangina emas, boshqa qator omillar (adgezion birikmaning shakllanish sharoiti, yuzalarning tutashish vaqti, yukni qo'yish tezligi va h.k.)ga ham bog'liq; biriktirilgan materiallarning mexanik xossalari katta ahamiyatga ega, chunki qattiq sirtidagi kuch maydon ta'siri ostida ular strukturasining o'zgarishi natijasida, alohida olingan materiallarga qaraganda xossalari bilan farq qilishi mumkin, bu *uzoq ta'sir effekti* deyiladi.

Uzilish qayerda sodir bo'lishiga ko'ra: *adgezion emirilish* – adgeziv substratdan to'liq ajraladi, *kogezion* – adgeziv yoki substrat hajmida uzilish va *aralash* – bir vaqtda adgezion ham kogezion emirilish qabul qilingan (119 - rasm).

Adgeziya natijasida polimer kompozitsiyaning to'ldiruvchi turgan joylarida zanjirlarni bir-biri bilan bog'lovchi va namunaning uzilish jarayonida valent kuchlar qatnashishini oshiruvchi o'ziga xos tugunlar hosil bo'ladi. Umumiy holda mustahkamlikning ortishi adgeziya ishi kogeziya ishidan katta bo'lganda namoyon bo'ladi.

Makromolekulalar zanjirlari harakatchanligining cheklanishi va qattiq to'ldiruvchining sirti ta'sirida yuqori kogeziyali tartiblangan strukturalar hosil bo'lishi muhim rol o'ynaydi. Bundan tashqari, polimerning to'ldiruvchi zarrachalari orasidagi yupqa qatlami materialni zaiflashtiruvchi yirik kristallik strukturalar yuzaga kelishini

qiyinlashtiradi va emirilish markazlari murtagi bo'lmish strukturalar nuqsonlari hosil bo'lish ehtimolligini kamaytiradi. Sanab o'tilgan omillar har birining nisbiy ulushi to'ldirilgan sistema strukturalari va tarkibning o'ziga xosligiga turlicha bog'liq bo'lishi mumkin.



119 – rasm. Adgezion birikmaning emirilish sxemasi:
 1 – adgeziv; 2 – substrat; a – adgezion emirilish;
 b – kogeziyon emirilish; c – aralash emirilish.

Aralashtirish vaqtida to'ldiruvchining har bir zarrachasi polimer pardasi bilan qoplanadi, bunda, makromolekulalar qutbli guruhlar bilan to'ldiruvchining qutbli guruhlariga qarab orientirlanadi. Bu emulsion polimerlanishdagi mitsellalarda emulgator molekulalarining orientirlanishini eslatadi. To'ldiruvchining sirtini oldindan qayta ishlash katta ahamiyatga ega; bu uning polimer bilan aloqasini kuchaytiradi va polimer – to'ldiruvchi chegarasidagi sirtning erkin energiyasini kamaytiradi. Bu holat adgezion uzilish ishini oshirishga – polimerni tolasimon to'ldiruvchiga payvandlash, shisha tolani gidroksil guruhlarining kremniyorganik birikmalar yoki izotsianatlar va boshqalar bilan gidrofoblanishi hisobiga olib keladi. Shunga o'xshash effektga to'ldiruvchi sifatida viskoza kordi (- COOH guruhlarining sellyuloza - OH guruhlar bilan ta'sirlashuvi) ishlatib kauchuk makromolekulalariga karboksil guruhlar kiritish bilan erishiladi.

Eng katta mustahkamlik effektiga monomolekulyar parda hosil qilgan hollarda erishiladi, chunki to'ldiruvchi sirtining orientirlovchi harakati masofa ortishi bilan kamayib boradi va amalda makromolekulalar birinchi qavatidan nariga tarqamaydi. Agar to'ldiruvchi etarli miqdorda bo'lsa, uning zarrachalari orasida yuksak orientirlangan bimolekulyar parda hosil bo'ladi.

Shunday qilib, polimer kompozitsiyaga to'ldiruvchi kiritilganda uning mexanik mustahkamligining ortishi polimer qavati qalinligining kamayishi va makromolekulalar orientatsiyalanishi oqibatida adgeziya kuchlari va polimerning mustahkamlanishi bilan bog'liq. Adgeziya kuchlari 3000 kg/sm^2 gacha etishi tufayli kompozitsiyadagi har bir komponentning texnik mustahkamligidan yuqori bo'ladi.

Kompozitsiyaning mexanik xususiyatini belgilovchi to'ldiruvchi strukturasi (anizotroplik, tolasimonlik, qatlamli tuzilish) va boshqa omillar katta ahamiyatga ega. Shuning uchun tangachalarga oson parchalanuvchi grafit tutuvchi rezinalarda polimerga yuqori adgeziyali bo'lishiga qaramay to'ldiruvchi effektini ko'paytiruvchi talk juda kam qo'shiladi. Aksincha, mato, paxta tuki, yog'och shponi, qog'oz va boshqa qatlamli hamda tolasimon materiallar kabi to'ldiruvchilarda kuchaytiruvchi effekt juda yuqori.

Polimerlar va o'ta mustahkam tolalar (shisha tolasi, kimyoviy va sintetik tolalar, matolar, mustahkamligi bo'yicha po'latdan yuqori turadigan grafit tolasi va boshqalar)dan iborat kompozitsiyalar — *armirlangan plastiklar* amaliyotda keng qo'llaniladi.

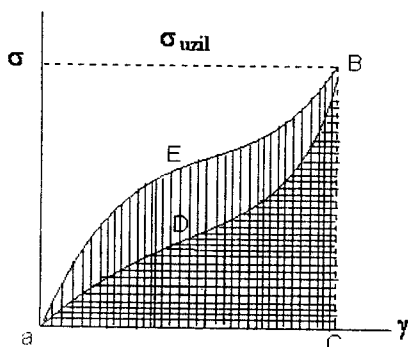
Yuqori mexanik mustahkamlikka ega materiallar olish nuqtai nazaridan po'lat va shisha tolalardan ham yuqori solishtirma mustahkamlikka (mustahkamlikning zichlikka nisbati) ega alyuminiy oksidining ipsimon monokristallari, kremniy, bor, grafit va boshqalarning karbidlari kabi armirlovchi to'ldiruvchilar katta ahamiyatga ega.

Armirlangan plastiklarda polimerlarga xos tolasimon materiallar uchun xarakterli, qayishqoq, yuqori mustahkamlikka ega xossalarni jamlash mumkin; bunda, tola armirlovchi material, polimer esa — namunaning deformatsiyasi vaqtida kuchlanishni uzatish uchun xizmat qiluvchi va tolalarni o'zaro bog'lovchi vazifasini o'taydi. Shunday qilib, bog'lovchilar barcha tolalarning bir vaqtda ishlash imkoniyatini beradi va u uzilishga birgalikda katta qarshilik ko'rsatib mustahkamlikning ortishiga olib keladi.

O'z strukturasi bo'yicha armirlangan plastiklarga o'xshash namatni eslatuvchi noto'qima materiallar muhim ahamiyatga ega; ularning ba'zilarini ishlab chiqarishda yigirish va to'qish kabi sarmashaqqat jarayonlar o'rnini tolalarni o'zaro polimer eritmalari va dispersiyalari bilan elimlash oladi.

Ideal to'ldirilgan polimer to'ldiruvchi zarrachalari orasida yig'ilgan va adgeziya kuchlari ushlab turadigan yuqori molekulyar birikmaning yupqa adsorbilangan pardalar sistemasidan iborat degan tasavvurga binoan, polimer kompozitsiyaning mustahkamligi mazkur zarrachalar umumiy sirtining ortishi, ya'ni ularning soni ortishi va o'lchamlari kamayishi bilan ortishi kerak, ammo to'ldiruvchining dispersligi va miqdori ortishi bilan to'ldiruvchining nihoyatda katta sirtida nisbatan kichik hajmdagi polimerni bir tekisda taqsimlash qiyinlashib boradi. Shuning uchun amalda mustahkamlik to'ldiruvchining ma'lum optimal miqdoriga etguncha ortib boradi, undan keyin yana pasayib boradi.

Polimer yuqorielastik holatda turganda to'ldiruvchining ahamiyati uzilish kuchlanishining ortishiga olib kelishi shart bo'lmay, namunani emirishga etarli ishning ortishida bo'ladi. Bu ish deformatsiya egrisi, abstsissa o'qi va BC ordinata orasidagi sathga teng bo'lib, ayni bir uzilish kuchlanishida turli xil qiymatlarga ega bo'lishi mumkin (120 - rasm).



120 - rasm. Bir xil uzilish mustahkamlikka ega polimer materiallar uchun uzilish ishi (shtrixlangan yuzalar).

$$(A_1 = S_{CFBC}; \quad A_2 = S_{CDBC}).$$

Toza polimer yoki to'ldirilgan hajm birligiga teng A ish, uning qayishqoqlik energiyasi deyiladi. To'ldiruvchi ta'sirini mustahkamlovchi o'lchov sifatida to'ldiruvchi kiritilgandagi qayishqoqlik energiyasining o'zgarishi ΔA kattalik xizmat qiladi. Polimerning qayishqoqlik energiyasini oshiruvchi to'ldiruvchilar faollar yoki bu energiyani oshirmaydiganlari nofaollar deyiladi. To'ldiruvchilarni bunday guruhlariga ajratish shartli, chunki hatto nofaol to'ldiruvchilar ham ma'lum kuchaytiruvchi ta'sir ko'rsatadi.

Faol to'ldiruvchilarda A kattalikning ortishi, polimerning to'ldiruvchi zarrachalarini o'rab olib orientirlangan pardalar ko'rinishida u bilan mahkam bog'lanadi. Bu bog'lanishning mustahkamlik o'lchami bo'lib, odatda to'ldiruvchining 1 sm^2 yuzani

polimer xo'llashi va ($S_{T-X} - S_{T-K}$), farqqa teng bo'lgan, sistema erkinenergiyasining kamayishi xizmat qiladi (S_{T-X} va S_{T-K} - to'ldiruvchi - havo va to'ldiruvchi - kauchuk chegarasidagi solishtirma sirt energiya). To'ldiruvchi qancha mayda bo'lsa, ya'ni uning zarrachalari yuzasining yig'indisi qancha katta va polimerning unga moyilligi qancha yuqori bo'lsa (S_{T-K} kichik), erkin energiya kamayishi shuncha yuqori va kompozitsiya komponentlari orasidagi bog' shuncha mustahkam bo'ladi.

Agar rezina aralashmasida to'ldiruvchi kam (5% gacha) bo'lsa, namuna hajm bo'yicha ancha kuchsiz kauchukkacha emiriladi, uzilish sirti F to'ldiruvchi zarrachalari va u bilan parda holidagi kauchuk bilan bog'langan bukilish oqibatida ortadi. Uzilish kuchlanishi $\sigma = P/F$ ga etish uchun P ga kuchni oshirib F ning ortishini kompensatsiyalash (o'rni to'ldirish) lozim, bu esa rezinaning mustahkamligini oshiradi.

Polimerning mustahkamligi qancha kam bo'lsa, mustahkamlikni kuchaytiruvchi effekt shuncha katta bo'ladi. Deformatsiyalanish vaqtida kristallanadigan kauchuklar (masalan, tabiiy kauchuk) makromolekulalarning ma'lum darajada to'ldiruvchi kiritguncha orientatsiyalanganligi tufayli qurum bilan to'ldirilganda to'ldirilgan kauchuk mustahkamligiga nisbatan bor-yo'g'i 1,1 - 1,6 marta mustahkamlikka ega vulkanizatlar hosil qiladi. Kristallanadigan kauchuklarda esa mustahkamlik 10 - 12 marta ortadi.

Xulosa qilib aytish mumkinki, to'ldiruvchilar polimer materiallarning nafaqat mexanik mustahkamligini oshiradi, balki ularning boshqa xossalriga ham katta ta'sir o'tkazishi mumkin. Masalan, asbestning qo'llanishi, qisqa vaqt mobaynida

10 000°C gacha haroratga chidamli buyumlar tayyorlash imkoniyatini beradi; ba'zi to'ldiruvchilar (odatda faollari) polimer materiallarning siyqalanishga qarshiligini oshirsa, boshqalari issiqqa chidamliligini oshirib yonuvchanligini kamaytiradi.

To'ldiruvchilar sifatida kukunsimon metallar yoki metall tolalar (alyuminiy, nikel, po'lat, qalay, kadmiy, berilliy, bor, volfram, titan, loklangan temir, mis, magniy va h.k.) ishlatilganda hosil bo'ladigan metallto'ldirilgan polimerlar (metallpolimerlar) katta ahamiyatga ega. Bunday metallpolimerlar yuqori mustahkamligi (ayniqsa, tolalar ko'rinishida ishlatilganda), issiqqa chidamliligi, issiq va elektr o'tkazuvchanligi bilan ajralib turadi. Ba'zi hollarda mustahkamlik

fizikaviy ta'sir bilan bir qatorda polimerning metall bilan kimyoviy ta'siri (qo'shbog'larning π -elektronlari hisobiga komplekslar hosil bo'lishi, karboksil guruhlarining metall sirtidagi oksidlari bilan reaksiyasi va h.k.)ga ham bog'liq. Shu turdagi ba'zi polimerlar arzonligi va oson olinishi tufayli podshipniklar, yuqori issiqlik o'tkazuvchi va kichik termik kengayish koeffitsientiga ega buyumlar ishlab chiqarishda rangli va qimmatbaho metallar o'rmini bosadi, boshqalari radiotexnikada, radiatsiyadan himoyalashda (qo'rg'oshin to'ldiruvchi), magnit tasmlari, katalitik sistemalar (to'ldiruvchi – platina, palladiy, radiy, iridiy) tayyorlashda va boshqalarda ishlatiladi.

Kukunsimon ferritlar (masalan, nikel-ruxli) bilan to'ldirilgan va magnitli hamda elektroizolyatsion xossalarni bukiluvchan, yumshoqlik, mustahkamlik va kichik zichlikni o'zida mujassamlashtirgan elastik magnit materiallar (magnitlanuvchi rezina, magnitoplastlar) keyingi vaqtlarda katta ahamiyatga ega bo'lmoqda. Ular juda murakkab shakllarga qayta ishlanadi va so'ngra maxsus qurilmalarda magnitlanadi. Qo'llanilayotgan buyumdagi barcha notekisliklarni o'zida aks ettirgan holda bunday magnitli rezinalar ro'zg'or sovutgichlari eshiklarining zichlovchi tasmlarini, germetik magnit kontaktlari va h.k.lar tayyorlashda ishlatiladi. Bunday materiallarning ishlatiladigan sohalari orasida televidenie, kompyuterlarning hotira qurilmalari, sun'iy yurakning magnitli boshqaruv kontaktlarini atash mumkin.

Qattiq to'ldiruvchilar lok-bo'yoq sanoatida ham keng ishlatiladi; bunda, ularning ahamiyati, ma'lum spesifikligi bilan farq qilib boshqa polimer materiallardagi xossalarga o'xshash bo'ladi.

To'ldiruvchilarni bo'yoqlar, shpatlevkalar va gruntovkalar tarkibiga kiritish bo'yoq hosil qiladigan pardalarning mustahkamligi va atmosferaga chidamliligini oshiradi, bo'yoq qoplamalarining qurish jarayonidagi kirishishini va ichki kuchlanishini pasaytiradi, jilosiz pardalar olish imkonini beradi.

Nazorat savollari va mashqlar

1. Polimerlar qanday fazaviy va fizikaviy holatlarda bo'lishi mumkin?
2. Amorf polimerning termodinamik egri chizig'ida qanday holatlarga mos sohalari kuzatiladi?

3. Nima uchun polimerlarning shishalanish harorati bilan oquvchanlik harorati orasida farq bo'ladi? Bu farqning kattaligi nimalarga bog'liq?
4. Oquvchanlik harorati polimer segmentining kattaligiga bog'liqmi? Molekulyar massaning kattaligiga-chi?
5. Makromolekulalari choklangan polimerlar qovushqoq-oquvchan holatda bo'ladimi?
6. Yuqorielastik deformatsiyada polimerning termodinamik funksiyalari qanday o'zgaradi?
7. Polimerlar deformatsiyasida nima sababdan relaksatsion hodisalar kuzatiladi?
8. «Elastik gisterezis»ning ma'nosini tushuntiring.
9. Polimerlarning qovushqoq-oquvchan holati qanday omillarga bog'liq?
10. Polimerning oqish jarayoni quyimolekulyar suyuqliklarning oqishidan nimalar bilan farq qiladi?
11. Polimerlar shishasimon holatining o'ziga xos xususiyatlari.
12. «Bo'yincha» hosil bo'lishi polimerdagi qanday o'zgarish natijasida sodir bo'ladi?
13. Kristall polimerlarning deformatsiyasiga harorat va molekulyar massaning o'zgarishi qanday ta'sir qiladi?
14. Polimerlardagi ustmolekulyar struktura nima?
15. Chiziqsimon amorf polimerlarning fizikaviy holatlarini tushuntiring.
16. Polimerning shishalanish harorati uning qutbliligi va makromolekulasi bukiluvchanligiga qanday bog'liq?
17. Polimerlarning yuqorielastiklik mexanizmini tushuntiring.
18. Polimerning oquvchanlik haroratini tushuntiring va uning qutblanganlik, molekulyar massa va makromolekulalarning polidispersligiga bog'liqligini tushuntiring.
19. Polimerlarni termomexanik tadqiq qilish usulining qanday ahamiyati bor?
20. Polimerni cho'zganda qanday jarayonlar sodir bo'ladi?
21. Polimerlarning mexanik xossalari qanday parametrlar belgilaydi?
22. Polimerlarning deformatsion xossalari qanday harorat va deformatsiyalanish tezligi qanday ta'sir qiladi?

XIII BOB. POLIMERLARNING KIMYOVIY O'ZGARISHLARI

Polimerlarning kimyoviy o'zgarishlari, makromolekulalarning kimyoviy tuzilishini yoki polimerlanish darajasining o'zgarishiga olib keluvchi turli xil kimyoviy reaksiyalarni o'z ichiga oladi. Polimerlarning kimyoviy reaksiyalari, mavjud polimerlarning xossalari aniq maqsadda o'zgartirish uchun amalga oshirilib yangi turkum polimerlar olish asosida yotadi va polimerlanish hamda polikondensatlanish reaksiyalari bilan bir qatorda katta amaliy ahamiyatga ega.

Boshqa tarafdin, issiqlik, yorug'lik, havo kislorodi, mexanik kuchlanishlar va boshqalar ta'sirida ularni ekspluatatsiya qilish, ko'pincha, polimer materiallarning qator fizik-mexanik xarakteristikalarining yomonlashuviga olib keladi, bu ham polimer zanjirlari yoki ular alohida zvenolariga ta'sir qiluvchi kimyoviy reaksiyalarning borishi bilan bog'liq.

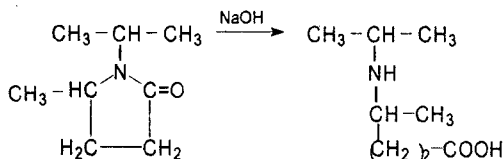
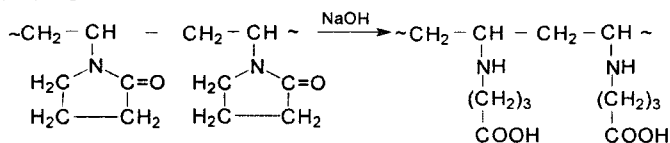
Kimyoviy reaksiyalar borishida, makromolekulalar polimerlanish darajasi o'zini qanday tutishiga ko'ra, polimerlarning uchta asosiy kimyoviy o'zgarishlarini ajratish mumkin:

- 1) polimerlanish darajasi o'zgarishidan kuzatiladigan reaksiyalar – polimeranalogik o'zgarishlar va ichki molekulyar reaksiyalar;
- 2) polimerlanish darajasi ortishi bilan boradigan reaksiyalar – choklanish, payvand va blok-sopolimerlanish;
- 3) polimerlanish darajasi kamayishi bilan boradigan reaksiyalar – destruksiyanish.

Polimer funksional guruhlarining reaksiyaga kirishish qobiliyati bilan quyi molekulyar birikmalarning reaksiyaga kirishish qobiliyati orasida tabiatan hech qanday farq yo'q.

Flori printsipiga muvofiq, polimerlarning reaksiyaga kirishish qobiliyati ularning molekulyar massasiga bog'liq emas. Bu printsipga ko'ra karbonil va gidroksil guruhlarining reaksiyaga kirishish tezligi polimer zanjirining o'lchamiga bog'liq emas. Masalan, polivinilpirrolidon va uning quyimolekulyar analogi N-izopropil- γ -valerolaktamning ishqoriy gidrolizi (halqaning ochilishi) bir xil tezlik

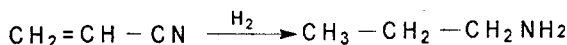
bilan borib, hatto ularning faollanish energiyalarining qiymatlari ham bir-biriga yaqin.



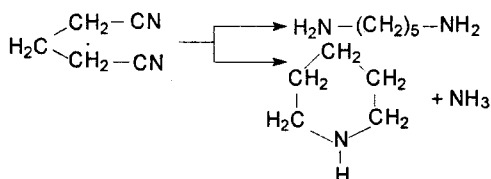
N-izopropil- γ -
valerolaktam

Ikkala reaksiya bir xil tezlikda boradi, chunki yuqorida aytib o'tilganidek, ularning faollanish energiyalari bir xil.

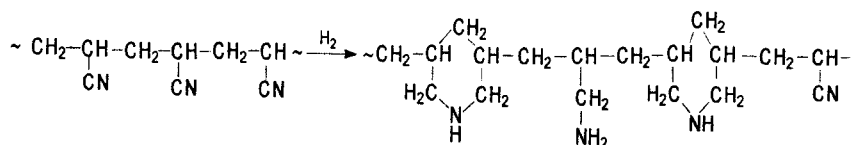
Alifatik kislotalar mononitrillarini gidrogenlash aminlar hosil bo'lishiga olib keladi; bunga misol qilib akril kislotasining nitrilidan propilamin olishni keltirish mumkin:



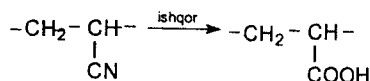
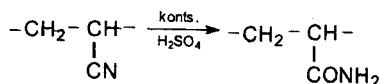
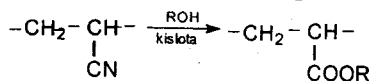
Qaytaruvchi siklizatsiya deb ataluvchi 1,2- va 1,3-dinitrillarni gidrogenlash siklik iminlar hosil qilish reaksiyalaridan hisoblanadi, masalan, glutar kislota dinitrilidan piperidin va pentametilendiamin olinadi:



Akril kislota nitrilini gidrogenlash murakkab tarkibli polimer hosil bo'lishiga olib keladi, ammo reaksiyaning asosiy yo'nalishi, 1,3-dinitrillardagi kabi, piperidinli siklik zvenolar hosil qilishdan iborat:



Bunday reaksiyalar jarayonning sharoitiga ham bog'liq:



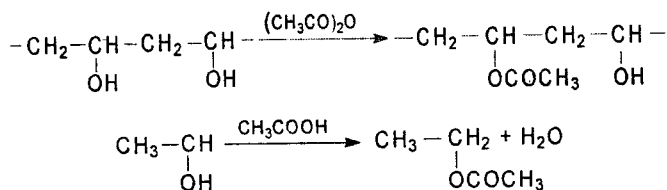
Xuddi shuningdek, polivinilatsetat va vinilatsetatning gidrolizlanish tezlik konstantalari ham bir xil qiymatga ega.

Polimer molekulasidagi funksional guruhlarining xuddi quyi molekulyar birikma guruhidek reaksiyaga kirishish qobiliyatini ta'minlash uchun quyidagi shartlarni bajarish lozim:

- 1) reaksiya gomogen sharoitda, ya'ni hamma olingan, oraliq va hosil bo'lgan mahsulotlar shu muhitda erishi;
- 2) reaksiyada bir xil funksional guruhlar qatnashib, olingan mahsulotlar o'lchami kichik va harakatchan bo'lishi;
- 3) quyimolekulyar analog iloji boricha polimer zvenosiga o'xshash bo'lishi kerak.

Polimerlar kimyoviy xossalaring o'ziga xosligi

Yuqorida polimerlarning kimyoviy reaksiyalari tabiati jihatidan quyimolekulyar birikmalar reaksiyasidan keskin farq qilmasligini ko'rdik, ammo makromolekulaning katta o'lchami va uning polifunksionalligi polimerlarning kimyoviy reaksiyalariga faqat polimerlarga xos bo'lgan qator xususiyatlarni kiritadi. Avvalo, polimer zanjiridagi funksional guruhlar reaksiyasi odatda oxirigacha bormaydi. Bu makromolekuladagi sterik noqulaylik tufayli yuz beradi, masalan, polivinil spirti va etil spirti eterifikatsiyasini o'rganish polispiirt molekulasida to'la o'zgarish amalga oshmasligini ko'rsatadi:



Quyimolekulyar birikma – etil spirtida eterifikatsiya reaksiyasi to‘liq bormasa, reaksiyon aralashmada spirt, kislota, murakkab efir va suv hosil bo‘ladi va ularni bir-biridan ajratib olish mumkin, ammo, polivinilspirti eterifikatsiyasidan hosil bo‘lgan mahsulot sopolimerdan iborat bo‘ladi va o‘z tarkibida bir-biridan ajratish qiyin bo‘lgan reaksiyaga kirishmagan $-OH$ va reaksiyada hosil bo‘lgan $-OCOCH_3$ guruhli makromolekulalardan iborat bo‘ladi. Reaksiya davomida makromolekula zvenolarining hammasi bir xilda reaksiyaga kirisholmaydi, shuning uchun o‘rtacha kimyoviy tarkibga ega bo‘lgan makromolekulalar hosil bo‘ladi, chunki bu zveno tabiatining o‘zgarishi bilan bog‘liq.

Polimer zanjiridagi kimyoviy o‘zgarish – makromolekula va undagi funksional guruhlarining kimyoviy reaksiyaga kirishish qobiliyati bilan bog‘liq. So‘nggi-yillarda quyi va yuqori molekulyar birikmalarning reaksiyon qobiliyatidagi tafovutlar aniqlanib, makromolekulyar birikmalarda maqsadga muvofiq ravishda kimyoviy o‘zgarishlarni ta’minlash qonuniyatlari yaratildi. Hozirgi vaqtda quyi molekulyar birikmalar bilan makromolekulalarning tabiati solishtirilib quyidagi xususiyatlar borligi aniqlandi:

1. pölimerlarda, quyi molekulyar analoglarda bo‘lmaydigan, faqat ularning o‘zlarigagina xos bo‘lgan reaksiyalar ma’lum. Masalan, zanjirli depolimerlanish, makromolekulyar reaksiyalar;

2. konfiguratsion va konformatsion effektlar makromolekulalarga o‘ziga xos xususiyatlar bag‘ishlaydi;

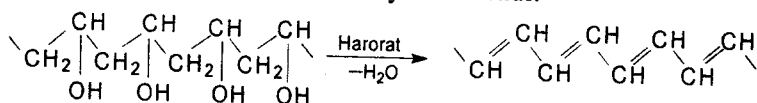
3. konfiguratsion effekt yoki eritmada makromolekula yaqinida reaksiyaga kirishayotgan funksional guruhlar konsentratsiyasining o‘zgarishi va uning natijasida reaksiya tezligining o‘zgarishi bilan bog‘liq effektlar;

4. reaksiyaga kirishayotgan zarrachalar bilan zaryadlangan makromolekulalar o‘rtasida o‘zaro elektrostatik ta’sir bilan bog‘liq effektlar;

5. qattiq fazada va eritmada reaksiyaga kirishayotgan zarra-chalarning agregatlanishi va assotsilanishi bilan bog'liq ustmolekulyar effektlar.

Quyida shu makromolekulargagina xos bo'lgan xususiyatlardan ba'zilar keltiriladi.

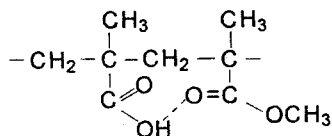
Zanjir effekti. Polimerlarda sodir bo'ladigan ba'zi reaksiyalar quyimolekulyar birikmalarda bo'lmaydi. Bunday reaksiyalar makromolekulaning uzun zanjirsimon strukturasi tufayli amalga oshadi. Bunday reaksiyalar qatoriga depolimerlanish, ichki molekulyar polisikllanish va zanjir bo'ylab tutash bog'lar hosil qiluvchi polimerlar o'zgarish reaksiyalari kiradi:



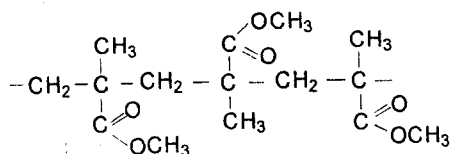
Bunga makromolekulyar reaksiyalar, masalan, tuzli polikislotalar hosil bo'lishiga olib keluvchi polikislota va poliasoslarning ta'sirlashuvi ham kiradi.

Konfiguratsion effektlar. Reaksiya tezligi va mexanizmini o'zgartiradigan effektlar qatoriga ichkimolekulyar yoki polimeranalogik o'zgarishlar reaksiyasidagi «qo'shni effekti» deb ataluvchi effekt kiradi. «Qo'shni effekti» deb polimeranalogik va makromolekulyar reaksiyalar natijasida hosil bo'lgan funksional guruhlarning reaksiya mexanizmi va tezligiga ta'siridan kelib chiqadi. Mazkur funksional guruhlar yoki zveno reaksiyaga kirishadigan guruhlarning reaksiya qobiliyatini o'zgartirishi mumkin. Bu hodisa gidroliz, sikllanish, kvaterlanish, galogenlash va boshqa reaksiyalarda kuzatiladi. Makromolekulalar reaksiyasi kinetikasi va mexanizmi o'zgarishini polimerning tabiati va reagentning ta'siri bilan tushuntirish mumkin.

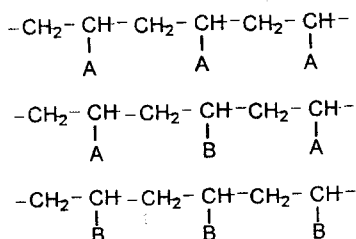
Masalan, izotaktik polimetilmetakrilatning ishqoriy gidrolizi, ataktik va sindiotaktik tuzilishga ega bo'lgan polimerlarga qaraganda katta tezlik va yuqori gidrolizlanish darajasi bilan boradi. Buning sababi: a) reaksiya mahsuloti sifatida sopolimer hosil bo'ladi; b) sopolimer tarkibi kompozitsion xilma-xil bo'ladi; v) hosil bo'lgan -COOH guruhlar -COOCH₃ guruhlar bilan vodorod bog'lar hosil qiladi, natijada gidroliz tezlashadi:



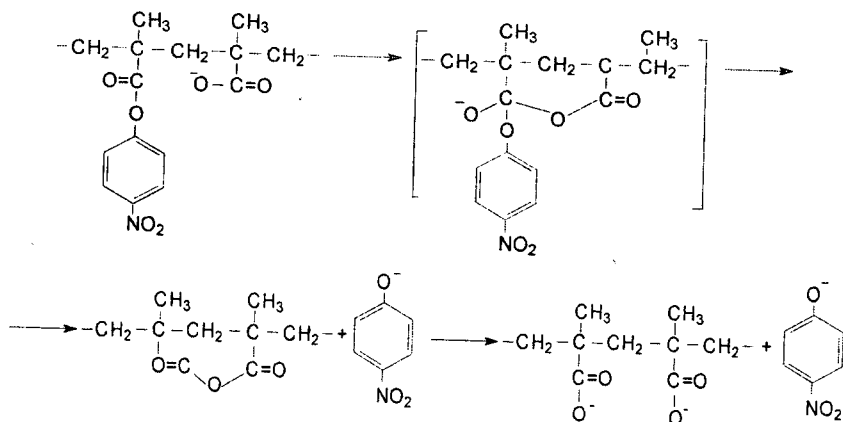
Sindiotaktik polimetilmetakrilatda konfiguratsion effekt namoyon bo'lishi qiyin, shuning uchun uning gidrolizi sekin boradi:



Agar reaksiyaga kirishishi kerak bo'lgan yon guruhlarni «A» bilan, reaksiyaga kirishib ulgurgan guruhlarni «B» bilan belgilansa, reaksiyaga kirishib ulgurgan «B» guruhlari reaksiyaga kirishib ulgurmagan yon guruhi («A») larning reaksiyaga kirishish qobiliyatini oshirishi yoki susaytirishi mumkinligini ko'rish mumkin.

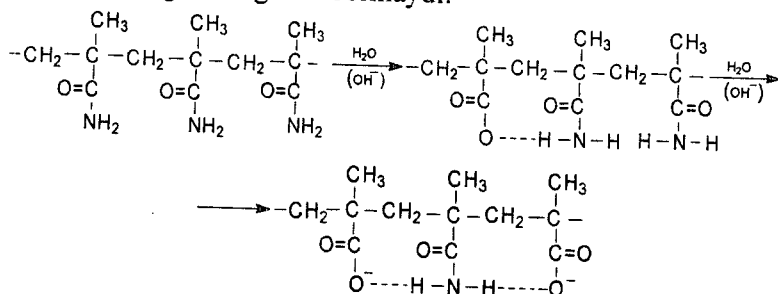


«Qo'shni effekti» bilan boradigan yana bir misol sifatida quyimolekulyar izomoy kislotasining *n*-nitrofenil efiri gidrolizi tezligidan 10^4 marta yuqori bo'lgan poli-*n*-nitrofenilmetakrilatning gidroliz reaksiyasini keltirish mumkin. Buning sababi reaksiya mexanizmining o'zgarishi bilan tushuntiriladi: polimerda efir guruhlarning gidrolizi tashqi OH^- ionlar ta'sirida emas, balki ionlangan qo'shni karboksil guruhlari ta'sirida amalga oshadi:

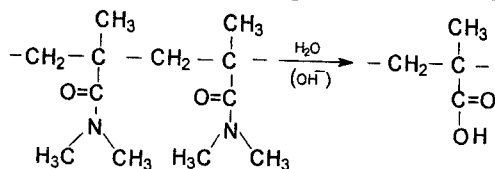


Quyimolekulyar efirda dissotsilangan karboksil guruhiga ega zveno bo'lmagani uchun «qo'shni effekti» namoyon bo'lmaydi. Shuning uchun reaksiya oddiy kislotali gidroliz mexanizmi bo'yicha boradi. Muhitning pH i 3 dan 6 gacha o'zgarganda gidroliz tezligi zaryadlangan karboksil guruhining zaryadlanish darajasiga mutanosibligini ko'rsatdi.

Reaksiyaga kirishgan qo'shni guruhlar jarayonni sekinlatishi mumkin. Masalan, polimetakrilamidning ishqoriy gidrolizi ikkita qo'shni ionlangan karboksilli zvenolar tomonidan amid guruhining yopilishi hisobiga oxirigacha bormaydi:

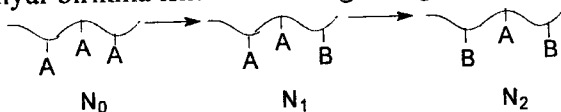


Endi N,N-dimetilakrilamidning gidrolizlanishini ko'raylik.



Bu reaksiyada amid guruhidagi vodorodlar o'rnida $-\text{CH}_3$ guruhi bo'lgani uchun yuqoridagi effekt bo'lmaydi, ya'ni reaksiyada «qo'shni effekti» sodir bo'lmaydi.

«Qo'shni effekti» bilan boradigan reaksiyalar kinetikasi quyi molekulyar birikmalar reaksiyasidan tubdan farq qilishi mumkin. Masalan, polimer zvenosi A funksional guruhi tutgan bo'lib, ortiqcha quyimolekulyar birikma ishtirokida V guruhiga almashsin:



Zanjirdagi yon qo'shni guruhlarning tabiati A ning V ga o'zgarish tezligiga ta'sir qiladi, shuning uchun sopolimerdagi oraliq reaksiya mahsulotini 3 xil zvenolarga bo'lish mumkin: AAA triadadan iborat zvenolar (uning konsentratsiyasi N_0). Zvenoning bir qo'shnisi A va bir qo'shnisi B yoki AAB (uning konsentratsiyasi N_1) va zvenoning ikki qo'shnisi B yoki BAB (uning konsentratsiyasi N_2) A guruhning B guruhga o'tish reaksiyalarining tezlik konstantasi uch xil turdagi triada uchun K_0 , K_1 va K_2 deb belgilaymiz. Umumiy reaksiya tezligi quyidagi tenglama bilan ifodalanadi:

$$-\frac{dN_A}{dt} = K_0 N_0 + K_1 N_1 + K_2 N_2 \quad (13.1)$$

bunda, $N_A = N_0 + N_1 + N_2$ lar A zvenolarning umumiy konsentratsiyalari; t - vaqt.

$K_0 : K_1 : K_2$ konstantalar nisbati jarayonning kinetikasi va mahsulotning tuzilishiga ta'sir qiladi. Bunda uch xil holat sodir bo'lishi mumkin.

Birinchi holat: $K_0 = K_1 = K_2$ (13.2)

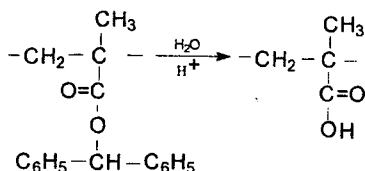
«qo'shni effekti» bo'lmaydi. Reaksiyaning tezlik tenglamasi oddiy shaklda bo'ladi.

$$-\frac{dN_A}{dt} = K(N_0 + N_1 + N_2) = K \cdot N_A \quad (13.3)$$

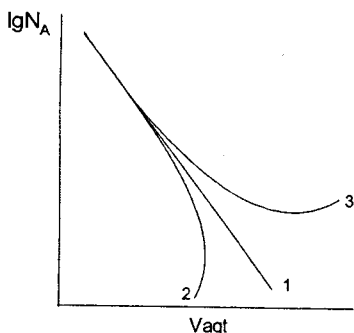
Makromolekulaning funksional guruhi bilan quyimolekulyar birikma o'rtasidagi reaksiya bimolekulyardir, ammo quyimolekulyar birikma ortiqcha bo'lgani uchun konsentratsiyasi o'zgarmas desak, reaksiya birinchi tartibli yoki

$$N_A(t) = N_0 \cdot A \cdot e^{-kt} \quad (13.4)$$

Reaksiyaning kinetik egri chizig'i (120-rasm, 1-egri chiziq) dagidek bo'ladi. Bunga «qo'shni effekti»siz sodir bo'ladigan polidifenilmetilmetakrilatning kislotali va ishqoriy gidrolizi misol bo'ladi:



Ikkinchi holat: $K_0 \leq K_1 \leq K_2$ - «qo'shni effekti» reaksiyani tezlashtiradi. Reaksiyaning kinetik egri 120-rasmdagi 2-egri chiziq bilan ifodalanadi (yuqoridagi poli- n -nitrofenilmetakrilatning ishqoriy gidrolizi misol bo'ladi), reaksiya davomida uning tezligi ortib boradi.



121-rasm. «Qo'shni effekti» kuzatiladigan reaksiyalarning kinetik egri chiziqlari:

- 1-«qo'shni effekti» yo'q; 2-qo'shni efekti reaksiyani tezlashtiradi; 3-«qo'shni effekti» reaksiyani susaytiradi.

Uchinchi holat: $K_0 \geq K_1 \geq K_2$ -

«qo'shni effekti» reaksiyani susaytiradi (121-rasm, 3-chiziq). Reaksiyaga kirishib ulgurmagan qo'shni guruhlar ta'sirida reaksiyani susaytirish effekti polimetakrilamidning ishqoriy gidrolizida, polietilenni xlrlash (V.A. Kargin va boshqalar), polivinilpiridinni alkillash (V.A. Kabanov va boshqalar) reaksiyalarida kuzatilgan.

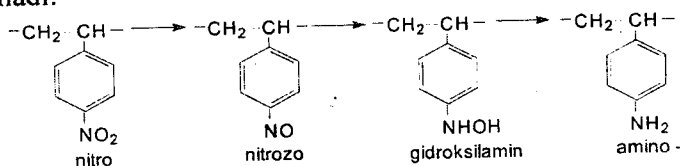
Yon guruhlarining o'zaro ta'siri ularning fazoviy joylashuviga bog'liq.

Shuning uchun, tabiiyki, makromolekulalarning konfigu-

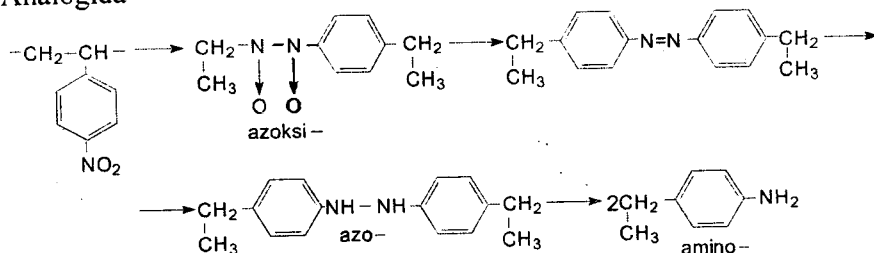
ratsiyasi reaksiyaning kinetikasi va mexanizmiga ta'sir qiladi.

Aromatik uglevodorodlarda klassik reaksiya hisoblangan nitroguruhning aminga qaytarilishi polistirol va uning quyi molekulyar analogi etilbenzolda turli oraliq mahsulotlarning hosil bo'lishi bilan boradi. Bir xil ishqoriy muhitda polimerdagi aromatik nitroguruhning qaytarilishi nitrozo- va gidroksilamin hosilalarini,

quyimolekulyar birikmada esa azoksi-, azo- va gidroazobirikmalarini hosil qiladi:

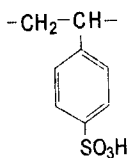


Analogida



Qaytarilish mexanizmlaridagi tafovutni polimerda ikki nitroguruhning o'zaro to'qnashuvi ehtimoldan uzoq, bunga fazoviy noqulaylik yo'l bermasligi va reaksiya faqat bitta nitroguruh orqali amalga oshirilishi bilan tushuntirish mumkin. Agar reaksiya gomogen eritmada borsa, uning tezligi gomofazali reaksiyalarning kinetik qonuniyatiga binoan reaksiyaga kirishayotgan guruhlarining konsentratsiyasiga bog'liq.

Konsentratsion effektlar. Polimer ishtirokida reaksiya tezligining o'zgarishi makromolekula atrofida reaksiyaga kirishayotgan guruhlarining konsentratsiyasi o'rtacha konsentratsiyaga nisbatan oshishi sababli yuz beradi. Bunda makromolekula zvenosi o'z atrofiga quyi molekulyar reagentlarni to'plab, o'ziga xos mikrofaza rolini ijro etishi tufayli reaksiya tezligi oshadi. Bu effektlar V.A. Kabanov tomonidan polistirolsulfokislota ishtirokida boradigan organik molekulalarning murakkab efiri (etilatsetat) gidrolizi misolida ko'rsatilgan:

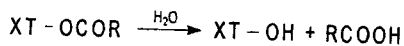
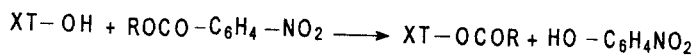


Murakkab efirlarning gidrolizlanish tezlik konstantasi polimer katalizatori ishtirokida uning quyimolekulyar analogi toluolsulfokislotaga qaraganda ancha yuqori. Agar polikislota konsentratsiyasi keng oraliqda o'zgartirilsa, etilatsetatning gidrolizlanish tezligi 1000 martagacha ortadi. Gidroliz tezligining oshish sababi polimer zvenolari yaqinida gidroksid ionlari konsentratsiyasining ko'payishi natijasida etilatsetat zaryadlangan shaklining statsionar konsentratsiyasi ko'payishi tufaylidir.

Polimer katalizatorining effektivligi muhitning dielektrik o'tkazuvchanligi, elektrolitlar ishtiroki va boshqalarga bog'liq bo'lib, aksincha, bu omil quyimolekulyar katalizator «ishiga» ta'sir qilmaydi.

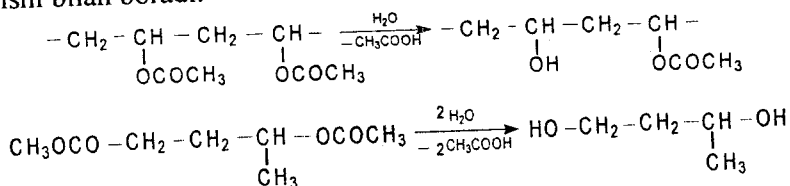
Shunday qilib, makromolekula eritmada qandaydir «molekulyar reaktor» vazifasini bajaradi, bu esa yangi fazaning tug'ilishi, ya'ni ko'p komponentli sistemadan quyimolekulyar reagentni tanlab yutilish (sorbilanish) tufayli ro'y beradi.

Konformatsion va ustmolekulyar effektlar polimer funksional guruhlarining reaksiyaga kirishish qobiliyatiga ta'sir qiluvchi omillardan hisoblanadi. Konformatsion o'zgarish vaqtida funksional guruhlarining tashqi agentlarga hujumi osonlashadi. Bunday konformatsiyalar ayniqsa, fermentativ reaksiyalar uchun xarakterli bo'lib, katta tezlik bilan boradi, chunki reaksiya davomida avvalo, makromolekulalarning shakli bilan ularning kimyoviy tarkibi, ichki molekulyar va molekulalararo ta'sirlar, potensial aylanish to'siqlari o'zgaradi. Masalan, murakkab efirlarning α -ximiotripsin (XT) ishtirokida gidrolizi boshqa shakldagi denaturlangan fermentga nisbatan 10^6 marta tez boradi:



Keltirilgan misolda fermentlarning asosiy zanjiri bir xil bo'lishiga qaramay, reaksiyaning turlicha tezlikda borishi fermentning konformatsiyasi bilan bog'liq. Makromolekulaning konformatsion o'zgarishi jarayonning boshlanishida barcha zvenolarni kerakli reagent bilan ta'minlashi – jarayonni tezlatishi, reaksiyaning so'nggi bosqichida esa tezlikni susaytirish ham mumkin. Ayrim hollarda zanjirning buralib qolishi oqibatida reaksiya tezlashadi. Polivinitatsetatning gidrolizi, uning quyi molekulyar analoglari – etilatsetat

yoki 1,3-diatsetooksibutanlardagidan farqlanib, reaksiya tezligining ortishi bilan boradi.



Zanjirdagi gidroksil guruhlar ko'payishi bilan tezlik orta boshlaydi va o'zgarish darajasi 20%ga etganda quyimolekulyar efinring gidroliz tezligiga tenglashadi. Bu sharoitda o'ralma to'g'rilanib qolishi tufayli gidrolizlovchi agentga nisbatan funksional guruhlarning imkoniyati tenglashadi. Birgina konformatsion effektlar umuman kam uchraydi, ular ko'pgina boshqa effektlar ichida yashirin holatda bo'ladi, lekin makromolekulaning konformatsiyasi polimer-ning ustmolekulyar tuzilishini belgilashi tufayli barcha effektlar o'zaro bog'liqlikka ega bo'ladi.

Volf va Meosning ko'rsatishicha, polivinil spirti tolasining degidrolanishi va cho'zilishi natijasida toladagi qo'shbo'g'lar soni keskin ko'payadi, chunki bunda, tolaning ustmolekulyar qavatining o'zgarishi natijasida polien tuzilishli polimer hosil bo'ladi.

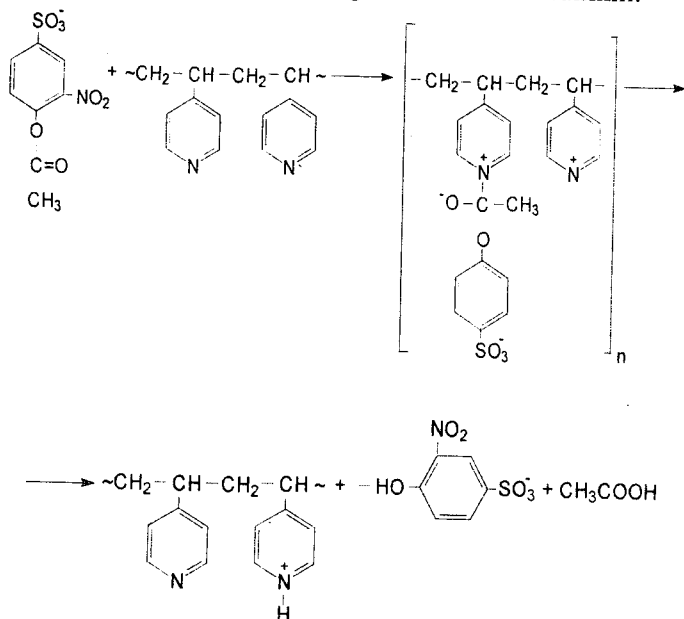
Shibaev, Plate¹ va Kargin polietilenning xlordanish reaksiyasini tekshirib, bu reaksiya nafaqat «qo'shni effekt»ni ko'rsatishi, balki kimyoviy usul bilan eritmada polietilenning agregatlanishini kuzatishga imkon berishini aniqladilar. Polietilenning xlorbenzoldagi 0,1% li eritmasi 100-125°C da xlorldansa, reaksiya mahsuloti turli fraksiyalarga bo'linadi, jarayon 130°C dan yuqorida olib borilsa, reaksiya mahsulotining kompozitsion xilma-xilligi bir jinsli bo'ladi.

Shunday qilib, polimerlarda eterifikatsiya, gidroliz, xlorldash va boshqa reaksiyalarning borishi kuchli molekulararo ta'sirlarning namoyon bo'lishi, bukilmas zanjirli polimerlarda ustmolekulyar strukturaning xarakteriga bog'liq.

Elektrostatik effektlar. Quyi molekulyar reagent bilan zaryadlangan makromolekulaning ta'sirlashishi tufayli reagent bilan zaryadlangan makromolekulaning ta'sirlashishi sababli reaksiya tezligining o'zgarishi elektrostatik effekt bilan bog'liq. Masalan, 3-

¹ Plate Nikolay Alfredovich (1934-2006-yy.) – Rossiya kimyogari, RF. FA akademigi.

nitro-4-atsetoksibenzolsulfonatning poli-4-vinilpiridin katalizatori ishtirokida gidrolizlanishini quyidagicha ifodalash mumkin:



Katalizator vazifasini nukleofil reagent – zaryadlanmagan piridin halqasi o‘ynaydi, ammo shu bilan bir qatorda qisman zaryadlangan polivinilpiridin polikationiga manfiy zaryadlangan anion substratining tortilishi sababli ham reaksiya tezlashadi. Reaksiya tezligining zaryadlangan piridin zvenosi miqdoriga bog‘liqligi egri chizig‘i 75% zaryadlanmagan guruhlariga to‘g‘ri kelganda maksimum orqali o‘tadi. Bu guruhlarining ionlashuviga musbat zaryadlangan zanjir zvenosi halal beradi. Reaksiya qobiliyatli guruhlarining soni muhit pH i past bo‘lganda quyimolekulyar analog – 4-pikolonga nisbatan 60-100 marta yuqori bo‘ladi.

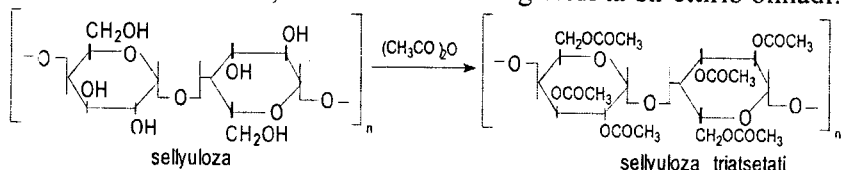
Polimerlanish darajasi o‘zgarishidan sodir bo‘ladigan kimyoviy reaksiyalar

Polimeranalogik o‘zgarishlar. Polimerlarda zanjir uzunligi va tuzilishi o‘zgarishidan yon funksional guruhlarining quyimolekulyar birikmalar bilan almashinishi hisobiga boradigan reaksiyalar

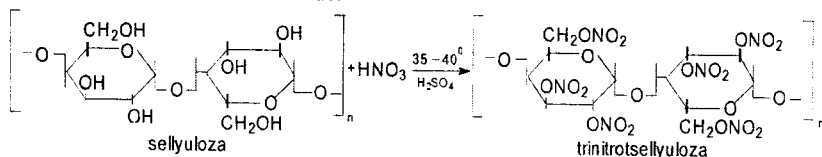
Polimeranalogik o'zgarishlar reaksiyasi polimerlarni modifikatsiyalash usullaridan biri bo'lib, u yangi polimer materiallar olishga, jumladan, qiyin yoki sintez qilish mumkin bo'lmagan polimerlar olishga keng imkoniyat yaratadi.

Ko'pchilik polimeranalogik o'zgarishlar sanoatda keng qo'llaniladi, masalan, sellyulozaning oddiy va murakkab efirlarini, polivinil spirtini olish, polietilen va polivinilxloridni xlorlash reaksiyalari shular jumlasidan.

Atsetilsellyuloza amalda sellyulozaga turli kislotalar (asosan, sulfat va xlorat kislota) ishtirokida sirka ангидриди ta'sir ettirib olinadi:



Sellyulozaning sanoat ahamiyatiga ega bo'lgan murakkab efirlaridan yana biri uning nitroefiri bo'lib, sellyulozaga nitrat kislotsi ta'sir ettirib olinadi:



Polimeranalogik o'zgarishlar reaksiyasining asosiy qonuniyatlari xuddi organik kimyoning odatdagi reaksiyalari kabi borishi bilan bir qatorda, ularning o'ziga xos xususiyatlari ham borligi ko'rinib turibdi, ammo reagentning polimer tabiati bu jarayonning murakkab qonuniyatlarini keltirib chiqaradi, bu esa ko'pchilik polimeranalogik o'zgarishlarning oxirigacha bormasligiga sabab bo'ladi.

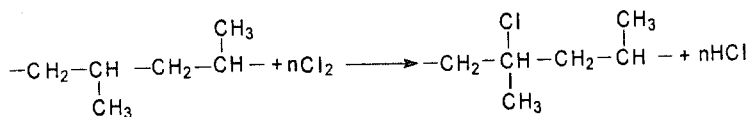
Polimeranalogik o'zgarishlar mahsulotning miqdori 100% dan kam bo'lgani uchun reaksiyaga kirishgan va kirishmagan zvenolardan tuzilgan sopolimerlarni eslatadi. Bu sopolimer zanjirida zvenolarning taqsimlanishi sopolimerlanish mahsuloti zvenolarining taqsimlanishidan tubdan farq qiladi. Ayrim polimeranalogik o'zgarishlar natijasida polimerning kimyoviy va mexanik xossalari o'zgarishini misol tariqasida ko'rib chiqaylik:

a) poliolefinlarni xlorlash reaksiyasi modifikatsiyalash usullaridan hisoblanadi. Bu usuldan foydalanib turli xossalarga ega

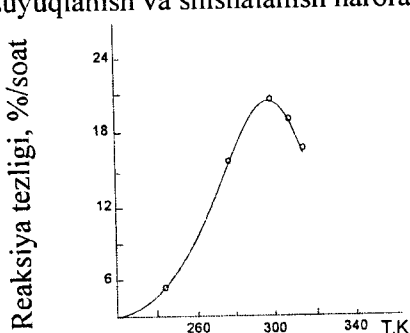
bo'lgan polimerning molekulyar massasi, tarkibi va strukturasiga, xlorlash darajasi va usuliga bog'liq bo'lgan yangi mahsulotlarni olish mumkin. Polietilen va polipropilen suspenziyasida (suvda, uglerod to'rtxlorid eritmasida, sirka, sulfat va nitrat kislotalari eritmalarida) xlorlanadi. Xlorlash oddiy erkin radikal mexanizmi sxemasi bo'yicha borib, organik peroksidlar ishtirokida tezlashadi:



yoki



Polipropilen tarkibida uchlamchi uglerod atomi tutganligi uchun polietilenga nisbatan oson xlorlanadi. Hosil bo'lgan HCl va reaksiyaga kirishmagan xlor gazini yo'qotish ancha qiyin. Poliolefinlar tarkibiga xlor atomining kiritilishi ularning kristallanish darajasini kamaytiradi va u makromolekulada xlarning taqsimlanishi, suyuqlanish va shishalanish haroratlarining o'zgarishiga olib keladi.



122-rasm. Xlormetil reaksiyasi boshlang'ich tezligining haroratga bog'liqligi.

b) Polistirolning xlormetillanishi va aminlanishi Fridel-Krafts reaksiyasi bo'yicha olib boriladi va olingan mahsulot ammiak va aminlar bilan qayta ishlanadi va anion almashinuvchi smolalar olinadi. Polistirolni xlormetillash monoxlormetil efiri bilan SnCl_2 yoki SnCl_4 katalizatorlari ishtirokida olib boriladi. O'.N. Musaev va Sh.A. Qurbo-novlar tomonidan xlormetillash va aminlash reaksiyalarini birinchi marta ketma-ket bug'

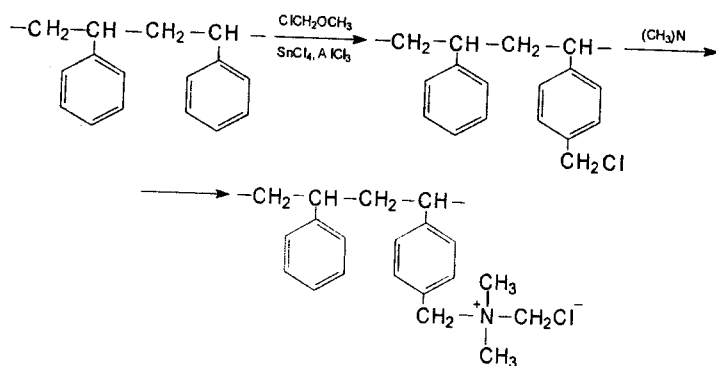
fazalarida olib borish sharoitlari ishlab chiqildi. Bu reaksiyalarning tezligi haroratga, bosimga, aminning tabiatiga va boshqa omillarga bog'liqligi ko'rsatildi. Uchlamchi aminlar ta'sirida esa o'zida

to'rtlamchi ammoniyli birikma tutgan kuchli asos xossasiga ega anion almashuvchi ionitlar hosil bo'ladi.

Xlormetillash ikki yo'nalishda borishi mumkin:

- polixlormetilstirolning hosil bo'lishi;
- makromolekulaning metilen ko'prigi orqali birikishi.

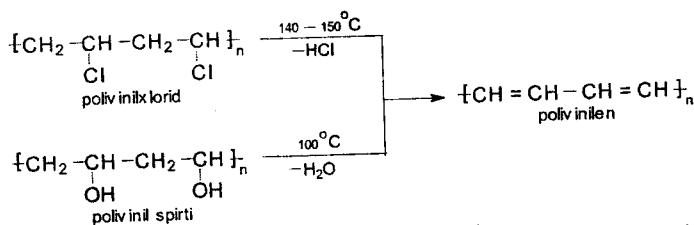
Xlormetillash va so'ngra aminlash reaksiyalarini quyidagi sxemadan ko'rish mumkin:



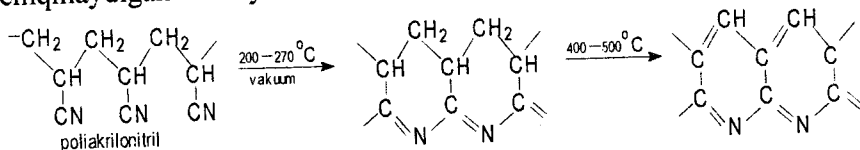
Ichki molekulyar reaksiyalar kimyoviy reaksiyalar qatoriga kirib unda makromolekulalar qayta guruhlanishi yoki bir makromolekulaning atomlari yoki funksional guruhlari o'zaro birikishi sodir bo'ladi va reaksiya uchun olingan polimerlarning polimerlanish darajasi esa o'zgarmay qoladi. Bu reaksiyalar fizikaviy va kimyoviy omillar ta'sirida sodir bo'ladi. Polimer zanjirining tuzilishiga qarab ichki molekulyar reaksiyalarni ikki guruhga bo'lish mumkin:

a) o'zida to'yinmagan bog' tutuvchi makromolekulalar hosil bo'lishi quyi molekulyar birikmalarning ajralishi bilan kuzatiladi va bunday reaksiyalar qatoriga issiqlik, yorug'lik, radiatsion nurlar va har xil katalizatorlar (ishqor, kislota, tuz) ishtirokida boradigan reaksiyalar kiradi.

Polivinilxlorid va polivinil spirtini qizdirsak yoki γ -nurlari bilan nurlatilsa degidroxlorlash va degidrolanish reaksiyalari sodir bo'lib, o'zida juftlanmagan bog'lar tutuvchi yarimo'tkazgich va magnit xossalarga ega bo'lgan polivinilenlar hosil bo'ladi:

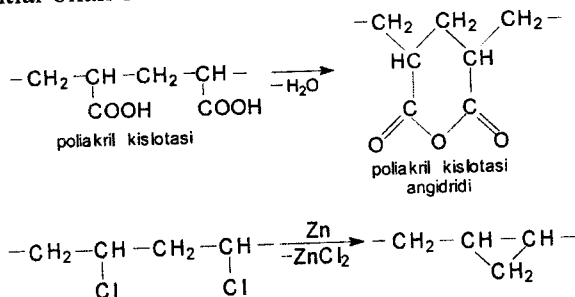


b) oʻzida siklik guruhlar tutgan makromolekulalarning hosil boʻlishi; bularga oʻzida qisqa bogʻli yon oʻrinbosarlar tutgan va uning ochilishi natijasida zanjirdagi qoʻshni guruhlar bilan yangi kimyoviy bogʻlar hosil qilib hech qanday quyimolekulyar birikmalar ajralib chiqmaydigan reaksiyalar kiradi.



Bunday siklik tuzilishga ega boʻlgan polimerlar yuqori issiqlikka chidamli boʻlib, poliakrilonitril asosida olingan tola «qora orlon» nomi bilan yuritiladi va u yonmaydigan xususiyatga ega.

Sikllanish qoʻshni funksional guruhlar hisobiga quyimolekulyar birikma ajralib chiqishi yoki makromolekulalar funksional guruhining boshqa reagentlar bilan oʻzaro birikishi tufayli sodir boʻlishi mumkin:



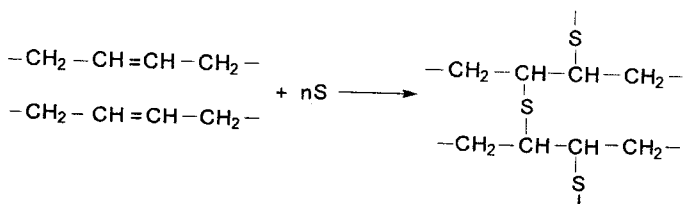
Maʼlum boʻlishicha, makromolekulyar reaksiyani keltirib chiqaruvchi kimyoviy reagentlar polimer zanjiri tarkibiga kirmasligi va sikl hosil boʻlishi bilan boradigan polimeranalogik oʻzgarishlar reaksiyasidan farq qiladi (masalan, poliatsetallarning hosil boʻlishi).

Polimerlanish darajasining ortishi bilan boradigan reaksiyalar

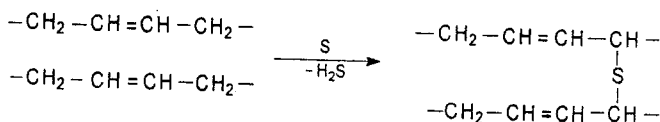
Makromolekulalararo reaksiyalar. Makromolekulalararo reaksiyalar ikki yoki undan ortiq makromolekulalarning kimyoviy bog'lar ishtirokida choklanishi natijasida sodir bo'ladi va mazkur reaksiyalar qo'shimcha birikma kiritmasdan yoki kiritish yo'li bilan olib boriladi.

Makromolekulalararo reaksiyalarga kauchuklarni vulkanlash misol bo'ladi. Bunda chiziqli makromolekula choklangan shaklga aylanadi va vulkanlash oltingugurt ishtirokida, oltingugurtsiz va turli nurlar ta'sirida borishi mumkin.

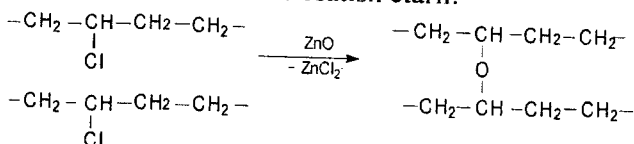
Oltingugurt bilan vulkanlash qo'shbo'g' tutgan kauchuk va oltingugurt aralashmasini 130-160°C qizitish bilan olib boriladi.



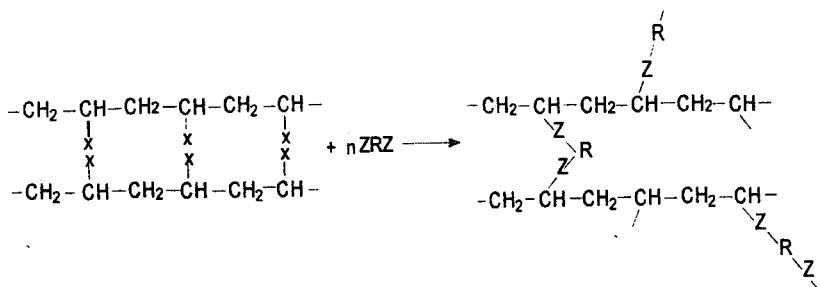
Bundan tashqari oltingugurt qo'shbo'g'ga nisbatan α -holatda turgan harakatchan vodorod atomi bilan ham reaksiyaga kirishishi mumkin:



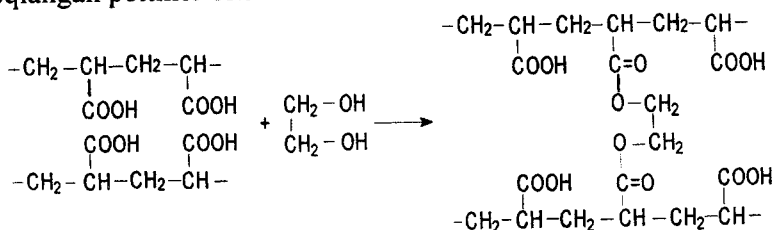
Oltingugurtsiz vulkanlashga qo'shbo'g' tutmagan kauchuklar ham uchraydi. Misol tariqasida metall oksidi ishtirokida xlorlangan polietilenning vulkanlanishini ko'rsatish etarli:



Ikkala makromolekula bifunksional birikma bilan o'zaro birikib makromolekulalararo kimyoviy bog'lar hosil qilganda, zanjirlar o'zaro choklanib, chiziqli polimer fazoviy (to'rsimon) qurilishli polimerga aylanadi. Bu reaksiya sxemasini quyidagicha ifodalash mumkin:



Masalan, poliakril kislotasiga ikki atomli spirtlar ta'sir ettirib molekulari bir-biri bilan murakkab efir bog'lari orqali birikkan tarmoqlangan polimer olish mumkin:



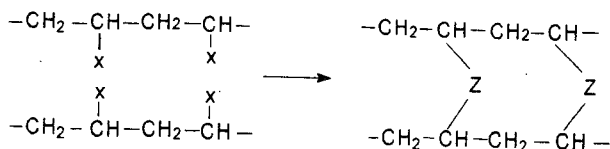
Polimer chiziqsimon holatdan tarmoqlangan holatga o'tganda uning molekulyar massasi ortadi, eruvchanligi va suyuqlanish harorati yo'qoladi, polimerning barcha fizik-kimyoviy va mexanikaviy xossalari o'zgaradi. Tarmoqlangan polimerning xossalari uning kimyoviy tuzilishiga va molekulararo bog'larning soniga bog'liq. To'rlar sonining ortishi polimerning qattiqligi, issiqqa chidamliligi, yumshash haroratining oshishi va eruvchanligining kamayishiga olib keladi. Bu xossalarni polimer materiallarini turli shakllarga solishni murakkablashtirsa ham, tayyor buyumlar olish uchun qimmatli hisoblanadi.

To'g'ridan-to'g'ri sintez yo'li bilan to'rsimon polimer olishga erishish qiyin, shuning uchun avval chiziqsimon polimer olib, keyin undan tarmoqlangan polimer olinadi. Chiziqsimon polimerning to'rsimon polimerga o'z-o'zidan o'tishi (saqlash yoki ishlatish vaqtida) funksional guruhlarning turli aralashmalar yoki havodagi kislorod ishtirokida bir-biri bilan birikishi natijasida yuz beradi.

Molekulyar massasi 50000 bo'lgan poliakril kislotasini choklash uchun nazariy hisoblanganda 0,1% etilenglikol (poliakril kislotasining molekulyar massasiga hisoblaganda) kerak bo'ladi. Bunda

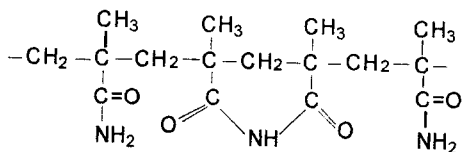
polimerning kinetik barqarorligini to'liq yo'qotish uchun polimer molekulasining birgina funksional guruhini reaksiyaga kiritish etarli.

Polimer funksional guruhlarining molekulalararo birikishi tufayli ham to'rsimon polimer hosil bo'ladi:

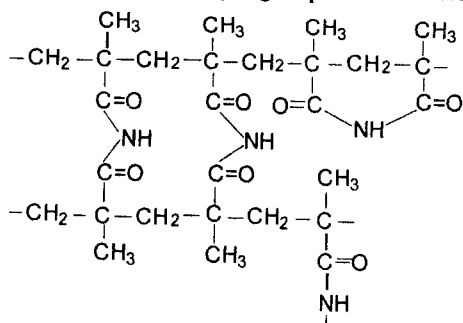


Ko'pincha reaksiya bir vaqtning o'zida ikki yo'nalishda boradi, jumladan,

N - metakrilamidning polimerlanishida o'zida metakrilamid zvenosi tutgan chiziqsimon polimer bilan birga tarkibida siklik imid bog'i tutgan zvenolar ham hosil bo'ladi:



Polimerlanishning so'nggi bosqichida molekulalararo imid bog'lari tutgan tarmoqlangan, erimaydigan polimer hosil bo'ladi:



Payvand va blok polimerlanish polimerlarni kimyoviy modifikatsiyalash va xossalarni takomillashtirish maqsadida keng qo'llaniladi. Payvand polimer kimyoviy tarkibi jihatidan rasmiy so-polimerga o'xshamasa ham makromolekulasida ketma-ket qaytariladigan uzun bir xil zvenolar tutadi. Blok polimer esa yaxlit qaytariladigan chiziqsimon zanjirlardan iborat bo'ladi.

-AAAAAAAABBBBBBBBBBAAAAAA-

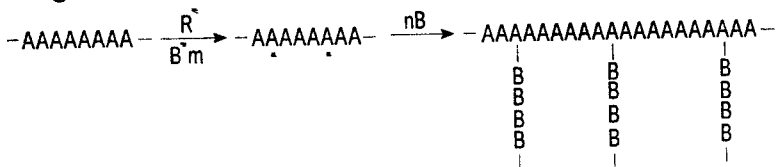
Payvand polimerning makromolekulalari tarmoqlangan tuzilishga ega bo'ladi. Asosiy zanjirni tashkil etuvchi A zvenolar yon tarmoqlarini tashkil etuvchi B monomer zvenolaridan iborat bo'ladi:



Cxemada A va B lar turli xil polimer va monomer zvenolarini ifodalaydi. Payvand va blok polimer olishning bir qancha usullari mavjud. Ularning ko'pchiligi makromolekulyar initsiatorlar bilan monomerlarni, makroradikallar yoki polimerlarning o'z-o'zi bilan ta'sirlashishiga asoslangan.

1. Makromolekulyar initsiatorlar bilan monomerlarning ta'sirlashishi makromolekulyar initsiator sifatida o'z zanjiri o'rtasida va oxirida faol guruh tutgan polimer komponenti ishlatiladi. Faol guruh bo'lib funksional guruhlar, o'sayotgan zanjirning uzoq yashovchi qismi (radikal, bosqichli, ion yoki koordinatsion-ion polimerlanishda) va har xil guruhlar (peroksid, gidroperoksid) polimerlanishda initsiator vazifasini bajaradi.

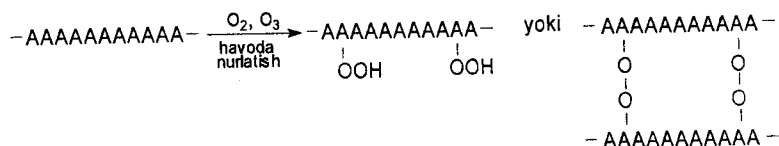
Sanoatda keng tarqalgan payvand polimerlanish usullari polimer orqali zanjirni uzatilish reaksiyasidan foydalanib, A_n polimeri ishtirokida yon zanjirlarda B monomerning radikal polimerlanishiga asoslangan:



Polimer orqali zanjir uzatilishi natijasida (A_n makromolekulasidan vodorod yoki B_n makroradikalning boshqa harakatchan atomi yoki initsiator R^* radikal) A_n makromolekulasida hosil bo'lgan faol markaz V monomerning polimerlanishida o'z navbatida initsiator vazifasini bajaradi va A zvenolaridan tuzilgan payvand shahobchalardan iborat bo'ladi.

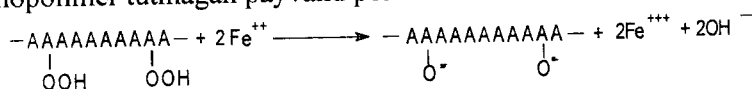
Bu usul to'yinmagan bog'li polimerlarning payvand polimerlarini olishda keng qo'llaniladi, jumladan, har xil kauchuklarning xossalari ni modifikatsiyalash uchun ularga vinil monomerlari (metilmetakrilat,

stirol, akrilonitril) payvand qilinadi. Xuddi shuningdek, payvand polimerni o'z tarkibida peroksid va gidroperoksid guruhlari (peroksid turidagi makromolekulyar initsiatorlar) tutgan polimer birikmalardan olish mumkin. Bu birikmalar ma'lum sharoitda parchalanib radikallar hosil qilib, reaksiya sistemada polimerlanishning initsiatori bo'lib xizmat qiladi. Makromolekula tarkibiga peroksid va gidroperoksid guruhlarining kirishi, polimerni oksidlash (kislorod yoki ozon) yoxud polimerni havoda nurlatish yo'llari bilan amalga oshiriladi. Umumiy holda reaksiya sxemasi quyidagicha:



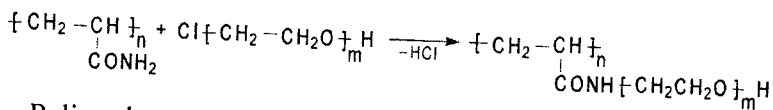
Oksidlanish mahsuloti uy haroratida barqaror bo'lib, 70-100°C da oson parchalanadi. Peroksid va gidroperoksid guruhlarining parchalanishi yuqori haroratda olib borilgani uchun payvand polimer bilan birga $\text{HO}^\bullet$ radikali ishtirokida monomerning gomopolimeri ham hosil bo'ladi.

Qaytaruvchi (oksidlanish-qaytarilish initsiatori) ishtirokida polimerdagi gidroperoksid guruhlarining parchalanishi orqali o'zida gomopolimer tutmagan payvand polimer olinadi. Masalan:

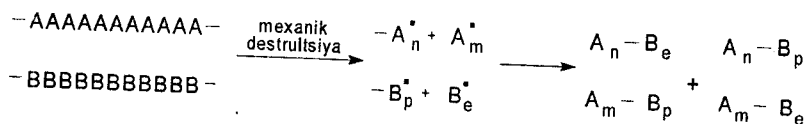


Payvand polimer olish uchun suyuq yoki bug'simon monomerni inert gaz ishtirokida polimerga yuttirilib, γ -nurlari bilan nurlatish usulidan foydalaniladi. Payvand polimerlanish polimer zanjiridan hosil bo'lgan radikal initsiator tufayli amalga oshadi. Bu usul tola, parda, tayyor buyumlar yuzasini kimyoviy modifikatsiyalash, masalan, suvda erimaydigan polimerni payvandlab poliolefin va poliamidlarning gidrofilligini, bo'yalishini va boshqa xossalarni takomillashtirish uchun ishlatiladi.

Radiatsion-kimyoviy payvandlash usullarini takomillashtira borib Musaev O.N va Qurbonov Sh.A. vinilpiridinlar va aminoalkil efirlarini bug' fazada sintetik polimerlar (polietilen, polipropilen, lavsan, kapron)ga gamma nuri orqali payvandlab tibbiyot,



Polimerlarga turli mexanik kuchlar (ekstruziya, valtslash, ultratovush ta'siri, elektrogidravlik urilish va boshqalar) ta'sir ettirilganda makromolekulaning parchalanishi oqibatida faol radikal tabiatli zanjir bo'lakchalari hosil bo'ladi. Agar polimer aralashmasiga shunday kuchlar bilan ta'sir qilinsa har xil tabiatli makromolekula fragmentlari rekombinatsiyaga uchrab blok polimer hosil bo'ladi.



Bunday zanjirning uzatilish reaksiyasi natijasida payvand polimer hosil bo'lishi ham mumkin. Polimerlarning fizik-mexanik xossalarini takomillashtirish maqsadida mexano-kimyoviy usullardan foydalanib, kauchuklar asosida turli xil payvand va blok polimerlar olingan.

Yuqorida qayd qilingan polimerlarni sintez qilish usullari makromolekulalar bir-biri bilan yoki makromolekulani monomer bilan omixtalashtirib, o'z tuzilishi va xossalari bilan maqsadga muvofiq yo'naltirilgan payvand va blok polimerlar olishga imkon yaratadi.

Nazorat savollari va mashqlar

1. Polimerlar kimyoviy xossalarining asosiy turlari nimalardan iborat?
2. Nima sababdan polimerlar funksional guruhlarining reaksiya qobiliyati oddiy moddalarning funksional guruhlari xossalaridan farqlanadi?
3. Polimerlarning kimyoviy o'zgarishlariga elektrostatik, konfiguratsion va konformatsion hamda strukturaviy samaralar qanday ta'sir ko'rsatadi?
4. Eng ko'p tarqalgan polimerlarning kimyoviy xossalariga misollar yozing.
5. Faqat kimyoviy o'zgarishlar natijasida boshqa polimerlardan olinadigan polimerlarga misol keltiring.

6. Makromolekulalardagi «qo'shni zvenolarning effekti» kimyoviy o'zgarishlarga qanday ta'sir ko'rsatishi mumkin?
7. Sellyulozaning qanday hosilalarini bilasiz?
8. Payvandli va blok sopolimerlanishning qanday ahamiyati bor?
9. Qanday reaksiyalar makromolekulalarning choklanishiga olib keladi?
10. Quyidagi polimerlarni choklash uchun qaysi reaksiyalardan foydalanish mumkin?
- a) etilenglikol va malein angidridi asosidagi murakkab poliefir;
 - b) etilenglikol, ftal kislotasi va olein kislotasi asosidagi murakkab poliefir;
 - c) 1,4-poliizopren;
 - d) polietilen;
 - e) polidimetilsiloksan.
- Ko'rsatilgan reaksiyalar tenglamalarini yozing.
11. Quyidagi polimerlarni hosil qilish reaksiyalari tenglamalarini yozing.
- a) selluloza atsetati;
 - b) selluloza nitrati;
 - c) metilsellyuloza;
 - d) polivinilformal.
12. Quyidagi reaksiyalar tenglamalarini yozing
- a) polietilenni xlrlash;
 - b) 1,4-poliizoprenni xlrlash;
 - c) polietilenni sulfoxlrlash;
 - d) 1,4-poliizoprenning KBr ta'sirida sikllanishi;
13. Quyidagilarning formulalarini yozing:
- a) propilen va stirolni blok-sopolimeri;
 - b) stirolni va metilmetakrilatni payvand sopolimeri;
 - c) metilmetakrilat va stirolni payvand sopolimeri;
 - d) metilmetakrilat va stirolni takroriy sopolimeri.
- Mazkur sopolimerlarning hosil bo'lish reaksiyalari tenglamalarini yozing.

XIV BOB. POLIMERLARNING DESTRUKSIYASI

Polimer materiallarida ularni qayta ishlash va foydalanish jarayonida issiqlik, nur, havo kislorodi, kimyoviy reagentlar, mexanik kuchlar, mikroorganizmlar va boshqa omillarning ta'siri natijasida turli xil fizikaviy va kimyoviy hodisalar sodir bo'ladi. Buning natijasida polimerlarning fizikaviy va fizik-kimyoviy xossalari yomonlashadi, jarayonda ko'pincha polimer makromolekularidagi asosiy bog'larning uzilishi oqibatida molekulyar massaning kamayishi sodir bo'ladi. Makromolekulaning turli xil fizikaviy va kimyoviy agentlar ta'sirida parchalanishi destruksiya deyiladi. Shunday qilib, destruksiya natijasida polimerning molekulyar massasi kamayadi, kimyoviy tuzilishi, fizikaviy va mexanik xossalari o'zgaradi.

Demak, polimerlarni qayta ishlashda va ulardan foydalanishda, kimyoviy usullar bilan xossalarini o'zgartirganda destruksiya jarayonining sodir bo'lishi salbiy oqibatlarga olib keladi, lekin bu jarayon yuqori molekulyar birikmalar kimyosida ijobiy rol ham o'ynaydi. Destruksiya yordamida, odatda, tabiiy polimerlardan kerakli quyimolekulyar moddalarni hosil qilishda foydalanish mumkin. Bunday destruktiv reaksiyalar yordamida polimerlarning kimyoviy tuzilishini aniqlashda hamda ular xossalarini yaxshilashda foydalanish mumkin.

Polimerlar kimyoviy va fizikaviy ta'sirlar ishtirokida destruksiyaga uchraydi. Kimyoviy destruksiyani turli kimyoviy reagentlar (suv, kislota, ishqor, tuz, spirt, kislorod va h.k.), fizikaviy destruksiyani esa fizikaviy ta'sirlar (issiqlik, yorug'lik, mexanik energiya, turli nurlar va h.k.) keltirib chiqaradi.

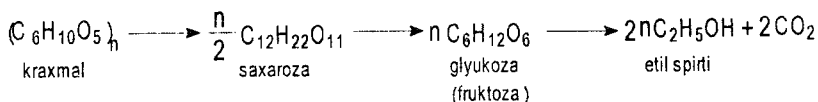
Kimyoviy destruksiya, odatda, geterozanjirli polimerlarga taalluqli va oxirgi mahsulot sifatida boshlang'ich moddalar hosil bo'ladi, C – C bog'i esa kimyoviy reagentlar ta'siriga chidamli bo'lgani uchun to'yingan karbozanjirli polimerlar destruksiyaga nisbatan kam uchraydi. Destruksiyaning barcha turlarida eng avvalo, polimerning o'rtacha molekulyar massasi va unga bog'liq bo'lgan fizik-mexanik xossalari o'zgaradi. Molekulyar massaning o'zgarishi

depolymerlanish va kimyoviy bog'larning tasodifiy joylardan uzilish reaksiyalari tufayli sodir bo'ladi.

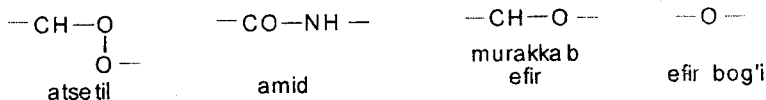
Destruktiv jarayonlarni tekshirishda fizik-kimyoviy usullar, spektroskopik, gazoxromatografik, differensial termik tahlil, mass-spektroskopik, termogravimetrik tahlil va boshqa usullardan foydalaniladi.

Polimerlarning kimyoviy destruksiyasi

Kimyoviy destruksiya, asosan qutbli reagentlar ta'sirida boradi. Kimyoviy destruksiya reagentlarning belgilariga qarab gidroliz, alkogoliz, aminoliz va h.k.ga bo'linadi. Gidroliz eng ko'p tarqalgan kimyoviy destruksiyalarning biri bo'lib, suv ishtirokida gidroliz H^+ va OH^- ionlari ta'sirida boradi. Polimerning gidrolizga moyilligini uning funksional guruhlari va kimyoviy bog'lari belgilaydi. Tabiiy polimerlarning destruksiyasi fermentlar (katalizatorlar) ishtirokida tezlashadi, chunki ferment ayrim bog'larni tanlab ta'sir qiladi; masalan, sanoatda polisaxaridlar (kraxmal)ni gidrolizlab glyukoza, undan esa spirt olinadi:

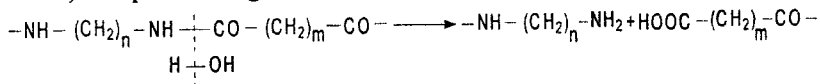


Gidrolitik destruksiya geterozanjirli polimerlar (sellyuloza, oqsillar, poliamidlar, poliefirlar va boshqalar) uchun juda harakterli bo'lib, uning gidrolizlanish darajasi kimyoviy bog'larning xarakteriga bog'liq.

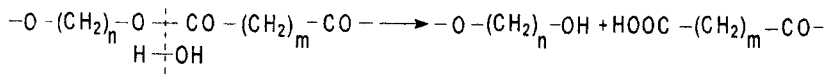


Oqsillar, poliamidlar va poliefirlarning gidrolizida so'nggi mahsulot sifatida aminokislotalar, dikarbon kislotalar, diaminlar, glikollar hosil bo'ladi.

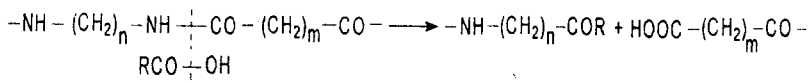
1) poliamid gidrolizi



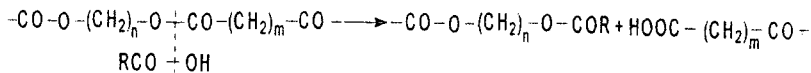
Poliefir gidrolizi



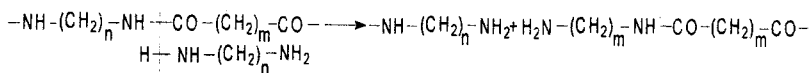
2) Poliamid atsidolizi:



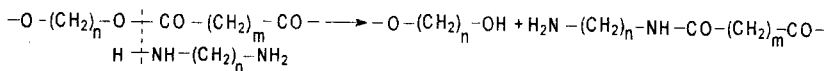
Poliefir atsidolizi:



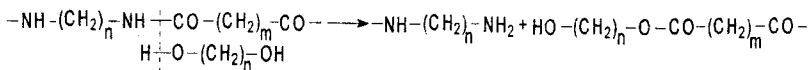
3) Poliamid aminolizi:



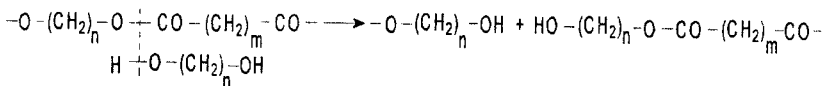
Poliefir aminolizi



4) Poliamid alkogolizi



Poliefir alkagolizi



Misollardan ko‘rinib turibdiki, poliefirlar gidrolitik destruksiyaga uchraganda yangi - OH va - COOH guruhlar tutgan quyimolekulyar moddalar hosil bo‘ladi. Odatda, dikarbon kislotalari va glikollardan hosil bo‘lgan poliefirlar alifatik dikarbon kislotalari bilan glikollardan tuzilgan poliefirlarga qaraganda gidrolizga oson uchraydi. Destruksiyalanish darajasi destruksiya mahsulotining kislotalar soni, gidroksil soni, efir va brom sonini aniqlash; suyultirilgan eritmaning qovushqoqligini aniqlash, suvda eruvchan quyimolekulyar birikmalarning miqdorini o‘lchash orqali aniqlanishi mumkin.

Polimerlarning oksidlanish destruksiyasi

Polimerlarning oksidlovchi moddalarga chidamliligi unda oson oksidlanadigan guruhlar bo'lish yoki bo'lmasligiga bog'liq. Oksidlanish destruksiyasi ultrabinafsha (UB) – nuri, radiatsiya, issiqlik, kislorod, kuchli oksidlovchilar (HNO_3 , KMnO_4 , xrom kislotasi, ozon) va boshqa metallar (Fe, Cu, Mn, Ni) ta'sirida sezilarli tezlashadi.

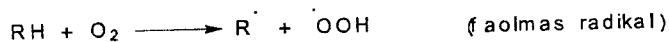
Oksidlanish destruksiyasi nafaqat geterozanjirli, balki karbozanjirli polimerlar uchun ham xarakterli. Karbozanjirli yuqori molekulyar birikmalar ham havo kislorodi yoki boshqa oksidlovchilar ta'sirida oksidlanadi va bu reaksiya doimo destruksiyaga olib keladi.

Ma'lumki, quyimolekulyar uglevodorodlarning oksidlanishi radikal mexanizmida sodir bo'ladi. Juda ko'plab tajriba ma'lumotlarining ko'rsatishicha, polimerlarning oksidlanish destruksiyasi ham xuddi shu mexanizmida boradi. Darhaqiqat, avvaliga oksidlovchi bilan oson oksidlanuvchi guruhlar ta'sirlashsa, juftlanmagan elektronning uzatilishi bilan boradigan keyingi zanjirli reaksiyada makromolekulaning boshqa atomlari ishtirok etishi mumkin.

Polimerlarning oksidlanish destruksiyasi tezligi erkin radikallarga oson parchalanadigan moddalar hamda Fe, Cu, Mn, Ni kabi o'zgaruvchan valentli metallarning juda kichik miqdori (polimer massasiga nisbatan yuzdan va hatto mingdan bir ulushgacha) ishtirokida sezilarli darajada tezlashadi. Ko'rsatilgan metallar oksidlanish-qaytarilish reaksiyalarida ishtirok etadi va erkin radikallar hosil bo'lishini tezlashtiradi.

Demak, oksidlanish destruksiyasi zanjirli reaksiyalarga xos mexanizmida boradi:

1) Initsirlash

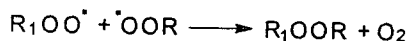


2) zanjir o'sishi

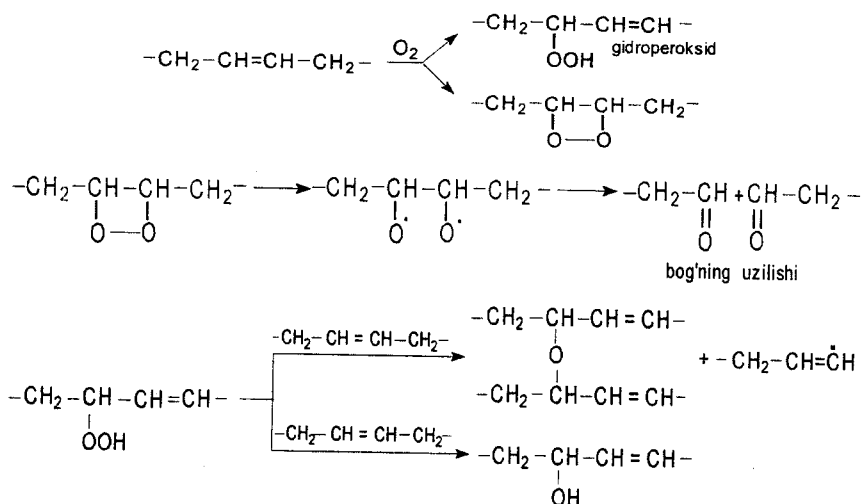




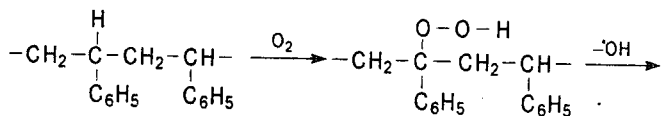
3) zanjir uzilishi:

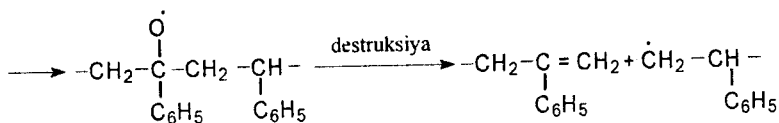


To'yinmagan polimerlarning oksidlanish tezligi qo'shbog' bilan kislorod o'rtasida hosil bo'lgan peroksidning konsentratsiyasiga yoki α -vodorodning reaksiyaga kirishishiga bog'liq. Peroksidlar parchalanib erkin radikallar hosil qiladi, ular zanjir uzilishini muvofiqlashtiradi yoki oksidlanmagan makromolekulalarni reaksiyaga kiritadi.



Agar polimerda harakatchan vodorod atomi (masalan, bu atomlar uchlamchi uglerodda va fenil guruhi faollashganda) bo'lsa, oksidlanish darhol peroksid hosil bo'lishiga olib keladi:





Polimerlarning termik destruksiyasi

Polimerlarning termik destruksiyasi inert gaz atmosferasida yoki vakuumda qizdirish bilan olib boriladi. Destruksiya gaz atmosferasida olib borilganda kichik tezlikdagi diffuziyaga ega bo'lgan polimerdan hosil bo'lgan monomer va reaksiya natijasida hosil bo'lgan quyimolekulyar moddalar bilan reaksiyaga kirishishi mumkin.

Termik destruksiyaning o'ziga xos tomonlari shundan iboratki, u nafaqat makromolekulaning polimerlanish darajasini kamaytiradi, balki uning strukturaviy o'zgarishiga, shuningdek, depolimerlanishga ham olib keladi. Monomerning hosil bo'lishi destruksiya sharoitiga va polimerning sintez usuliga va, qolaversa, makromolekula tabiatiga bog'liq (17-jadval.)

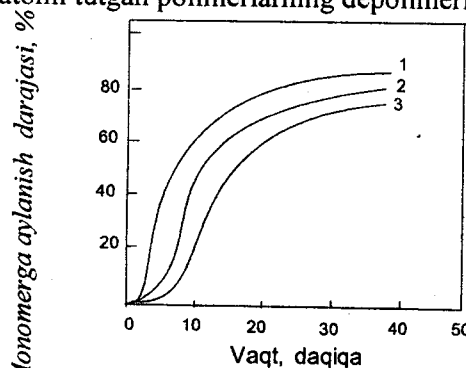
17-jadval

Ba'zi polimerlarning termik destruksiyalanish mahsulotlari

Polimer	Elementar zveno	Polimerlanish issiqligi, kkal/mo'l	Polimerlarni destruksiyalash mahsuloti
Polimetilmetakrilat	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$	10-13	Monomer (>90%)
Polimetilakrilat	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$	20	Monomer ($\approx 1\%$); zanjirning yirik bolaklari
Poli- α -metilstirol	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	9,5	Monomer (>90%)
Polistirol	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	17	Monomer ($\approx 65\%$); dimer, trimer, tetramer
Polimetakrilo-nitril	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{CN} \end{array}$	-	Monomer ($\approx 85\%$)

Poliakrilonitril	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{CN} \end{array}$	17,3	Monomer ($\approx 1\%$); biroz miqdorda HSN
Poliviniliden-sianid	$\begin{array}{c} \text{CN} \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{CN} \end{array}$	-	Yuqori unumda monomer
Polietilen	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	22-25	Monomer ($< 1\%$); zanjirning yirik bo'laklari
Poliizobutilen	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	10	Monomer (20-50%); dimer, trimer, tetramer
Polivinilxlorid	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	-	Vodorod xlorid ($> 95\%$)
Polivinilidenxlorid	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	14,4	Vodorod xlorid ($> 95\%$)

17-jadval ma'lumotlaridan ko'rinib turibdiki, to'rtlamchi uglerod atomlari tutgan polimerlar hosil bo'lishiga olib keluvchi α, α -ikki almashgan monomerlarning polimerlanish issiqligi nisbatan kichik (~ 10 kkal/mo'l) bo'lgani holda, monoalmashgan monomerlarning polimerlanish issiqligi ~ 20 kkal/mo'lga teng. To'rtlamchi uglerod atomi tutgan polimerlarning depolimerlanish reaksiyasi faqat



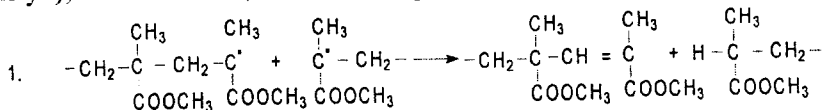
123-rasm. Polimetilmetakrilat depolimerlanishining qizdirish vaqtiga bog'liqligi:

1-boshlang'ich polimerlanish darajasi 390; 2-960; 3-4260.

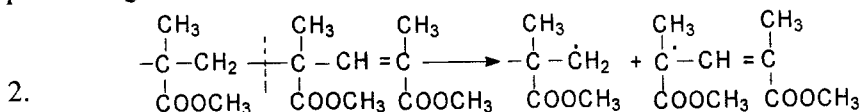
uchlamchi va ikkilamchi uglerod atomi tutgan polimerlarga qaraganda oson sodir bo'lishi xuddi yuqoridagi omil bilan tushuntiriladi. Polimetilmetakrilatni $\sim 300^\circ\text{C}$ da vakuumda termik destruksiyalaganda polimerning yarmi juda tez monomergacha depolimerlanadi, so'ng-ra depolimerlanish tezligi keskin tushib ketadi (123-rasm).

Depolimerlanish asosida reaksiyaning qaytarligi yotadi, u ham bo'lsa, initsirlash,

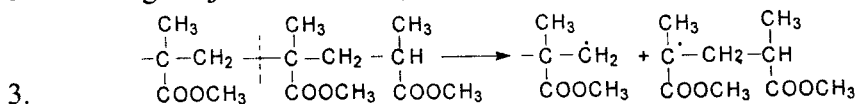
polimer radikalidan monomer ajralishi (makromolekulyar zanjir o'sishga teskari jarayon), zanjir uzilishi va zanjir uzatilish reaksiyalaridan iborat bo'ladi. Agar metilmetakrilatning polimer lani-shida zanjirning uzilishi disproportsilanish bilan tugasa, makro-molekulaning so'nggi zvenolarida 50% ga yaqin qo'shbog' tutgan polimer hosil bo'ladi. Bunday polimetilmetakrilat destruksiyasi to'yingan makromolekulaga nisbatan kam energiya talab qiladi (2-reaksiya), chunki bunda, nisbatan barqaror allil radikal hosil bo'ladi.



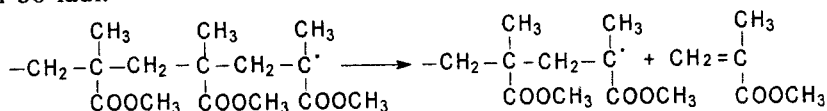
Qo'shbog' tutmagan xuddi shunday makromolekulalar parchalanganda stabilanmagan radikal hosil bo'ladi.



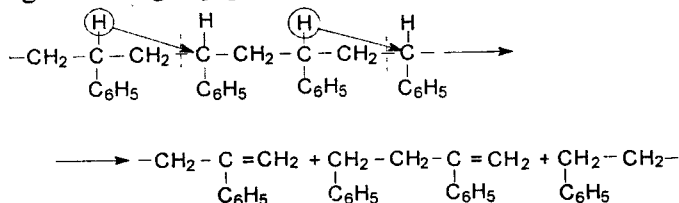
bu esa energetik jihatdan ancha qiyin.



Reksion zanjirning keyingi rivojlanishi ikkala radikal turlari uchun bir xil tezlikda borsa kerak va monomer ajrab chiqishi bilan sodir bo'ladi.

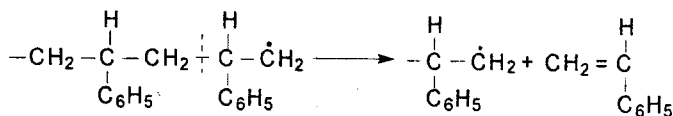


Polistirolning destruksiyasida dimer va trimer fraksiyalarning hosil bo'lishini polistirolning fenil guruhidagi faol vodorod atomining mavjudligi bilan bog'liqligini quyidagicha tushuntirish mumkin:



Zanjir uzatish reaksiyasi stirol zvenolaridan vodorodni ko'chirish va zvenolararo yuz berishi mumkin.

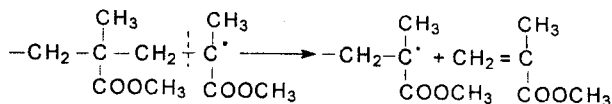
Monomer hosil bo'lishi makromolekulaning depolimerlanish reaksiyasi tufayli sodir bo'ladi:



Monomer, dimer, trimer fraksiyalarning nisbati hosil bo'layotgan boshqa uchuvchan mahsulotlarning miqdori birinchi navbatda jarayonning haroratiga bog'liq. Polistirol destruksiyasida harorat 280°C dan 500°C ga ko'tarilsa destruksiya mahsulotida monomer miqdori oshadi va 40% ga etadi.

Polistirolning uchlamchi uglerod atomidagi vodorod metil guruhiga almashtirilsa boshqacha hodisa kuzatiladi. Masalan, polimetilstirol xuddi shunday sharoitda termik destruksiyaga uchratilsa 95% gacha monomer hosil bo'ladi. Poli- α -metilstirolning oson destruksiyaga uchrab monomer hosil qilishga katta moyilligi, unda to'rtlamchi uglerod atomining borligi, makromolekuladagi aralash C - C bog'larning bo'shashtirishi oqibatidir. Bunga polimetilmetakrilat va polimetilakrilatning termik destruksiyasi yaxshi misol bo'laoladi.

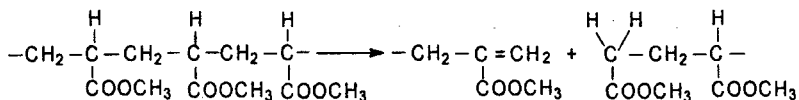
Depolimerlanish reaksiyasining borishi natijasida destruksiya mahsulotining asosiy qismi (80%) monomerdan iborat bo'lishi polimetilmetakrilat uchun xarakterlidir:



Destruksiya mahsulotining anchagina qismini spirt, CO₂ va boshqalar tashkil qiladi.

Polimetilakrilat 290 - 380°C harorat oralig'ida, polimetilmetakrilatga qarama-qarshi o'laroq, atigi 35% gacha monomer, shu bilan birga CO₂, metanol va boshqa uchuvchan moddalar hosil qiladi.

Yuqoridagilarga asoslanib, shuni aytish mumkinki, polistirol va polimetilakrilatning termik destruksiyasi tasodifiy bog'larning uzilishidan boshlanmasdan, balki reaksiya qobiliyatli makromolekularlar hosil bo'lishi bilan bir vaqtda kimyoviy bog'larning tasodifiy uzilgan joyiga vodorod atomining o'tishini quyidagicha ifodalash mumkin:

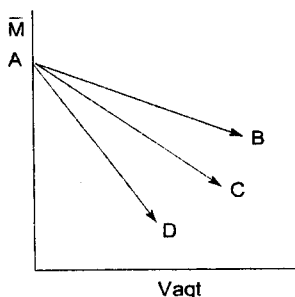


Polimer o'rtacha molekulyar massasining o'zgarishiga qarab termodestruksiya mexanizmi ustida fikr yuritish mumkin.

1. Bog'larning tasodifiy uzilishi bilan boradigan reaksiyalarda polimerning depolimerlanishi o'rtacha molekulyar massaning tez kamayishi AC chizig'i orqali ifodalanadi (124-rasm).

2. Pog'onali depolimerlanishda o'rtacha molekulyar massa asta-sekin kamayadi, ammo jarayonning tezligi hosil bo'lgan monomerning miqdoriga mutanosib bo'ladi. Bu AB to'g'ri chizig'idan iborat.

3. Polimerlanish jarayonining aksi, ya'ni faqat depolimerlanish jarayoni borgan taqdirda o'rtacha molekulyar massa sekinroq kamayadi va umumiy tezlik AB chizig'i orqali ifodalanadi. Masalan, polimetilmetakrilat uchun molekulyar massa ortishi bilan pog'onali depolimerlanish unumi oshadi.

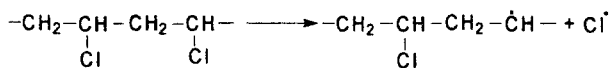


124-rasm. Termik destruksiyaning vaqtga bog'liqligi.

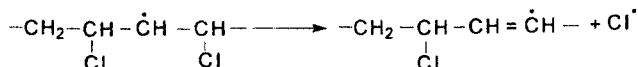
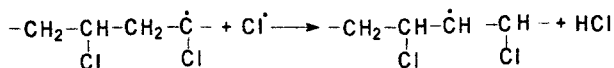
Termik destruksiya uchuvchan mahsulotning tez yoki sekin hosil bo'lishi jarayonning mexanizmi haqida fikr yuritishga imkon beradi. Xuddi shuningdek, o'rtacha molekulyar massaning kamayishi bilan depolimerlanishga uchrayotgan polimerning boshlang'ich tezligi ortishi oxirgi zvenolarning miqdori va tabiati bilan bog'liq.

Ko'pchilik karbozanjirli polimerlar, jumladan, polivinilxlorid va polivinil spirti yuqori haroratlarda parchalanganda turli quyi molekulyar birikmalar (HCl , H_2O , CH_4 , COOH va boshqalar) hosil bo'ladi. Polivinilxloridning degidroxlorlanishi quyidagi bosqichlar orqali kuzatiladi:

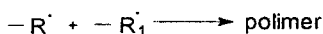
1. Initsirlash:



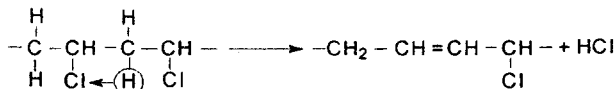
2. Zanjir rivojlanishi:



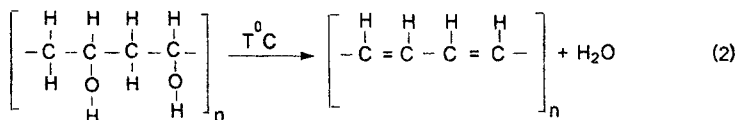
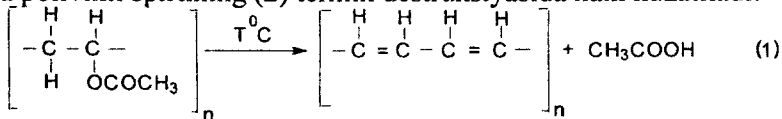
3. Zanjir uzilishi:



Polivinilxloridni degidroxlorlash reaksiyasi 300°C dan past haroratda quyidagi sxema bo'yicha boradi:



C – Cl bog'i zaif bog' bo'lgani uchun Cl[·] radikalini hosil qilib parchalanadi, natijada qo'shni vodorod atomi uzilib makrozanjirda qo'shbog' paydo bo'ladi, uchlamchi holatda joylashgan xlor atomi qo'shbog'ni faollashtiradi. Xuddi shunday faollanish polivinilatsetat (1) va polivinil spirtining (2) termik destruksiyasida ham kuzatiladi:



Bunday zanjirli jarayonlarda to'yinmagan bog' tutgan makrozanjirning hosil bo'lishi uglerod – geteroatom o'rtasidagi

β -holatga nisbatan to'yinmagan bog'ning uzilishini osonlashtiradi. Destruksiya natijasida polien strukturali, rangli, erimaydigan va fizik-mexanik xossalari o'zgargan mahsulot hosil bo'ladi.

Geterzanjirli polimerlarning termik destruksiyasi geteroatom – uglerod bog'ining uzilishi bilan karbozanjirli polimerlardan farqlanadi. Xuddi shuningdek, uglerod – geteroatom bog'i miqdorining ko'payishi bir vaqtda zanjirda uchlamchi va to'rtlamchi uglerod atomi borligi bilan bog'liq bo'lib polimer termostabilligini pasaytiradi.

Polimerlarning fotokimyoviy destruksiyasi

Polimerlar destruksiyasining bunda, y jarayonlari juda katta amaliy ahamiyatga ega, chunki polimerlar ekspluatatsiya davomida deyarli hamavaqt yorug'lik ta'sirida bo'ladi. Polimerlarning nurlanishida sodir bo'ladigan reaksiyalar polimerlarning *eskirish* jarayonlarida katta rol o'ynaydi va ko'pincha tabiiy va sintetik tolalar, rezina va plastmassa buyumlar, lok-bo'yoq qoplamalarning xizmat muddatini belgilaydi.

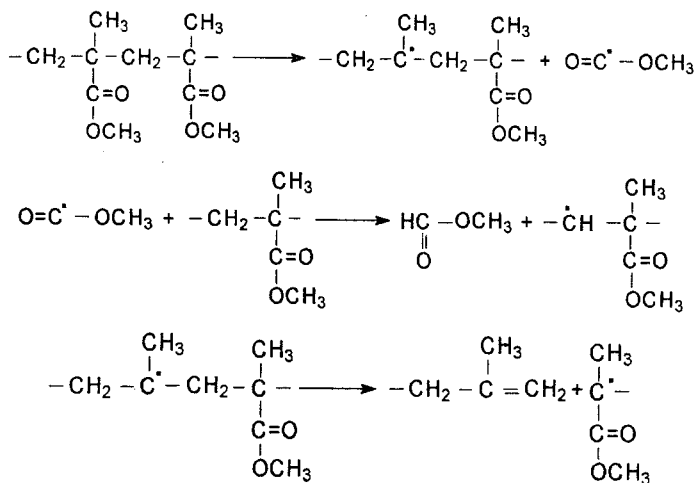
Polimer materiallarga yorug'lik ob-havosi deb ataluvchi polimerlarning fotokimyoviy destruksiyasi murakkab jarayonlarining natijasi bo'lib, u quyosh energiyasidan faollangan namlik va havo kislorodi ishtirokidagi gidroliz va oksidlanish jarayonidir. Bu jarayonlar natijasida polimerning molekulyar massasi, tarkibi, ba'zan tuzilishi ham o'zgarishi mumkin.

Ko'pchilikka ma'lumki, qachonlardir ko'zni qamashtirgan oppoq sintetik matodan tikilgan ko'ylak vaqt o'tishi bilan sarg'imtil bo'lib qoladi. Buning sababi ko'ylakning yomon yuvilgani emas, balki «fotodestruksiya» deb ataluvchi hodisada, ya'ni ultrabinafsha yorug'lik ta'sirida sodir bo'ladigan molekulyar destruksiya natijasidir. Tiniq plastmassadan yoki rangli rezinadan tayyorlangan buyumlarni saqlash vaqtida sarg'imtillik va mo'rtlikning paydo bo'lishi ultrabinafsha yorug'lik ta'siri bilan bog'liq.

Kislorod ishtirokida tabiiy kauchukning ultrabinafsha yorug'lik ta'sirida destruksiyalanish tezligi keskin ortadi va bunda, fotooksidlanish destruksiyasi sodir bo'ladi. Yorug'lik kauchuk va rezinalarning oksidlanish destruksiyasini qizdirishga qaraganda ancha kuchaytiradi. Tabiiy ob-havo sharoitlari ta'sirida polietilen 2 – 3-yil

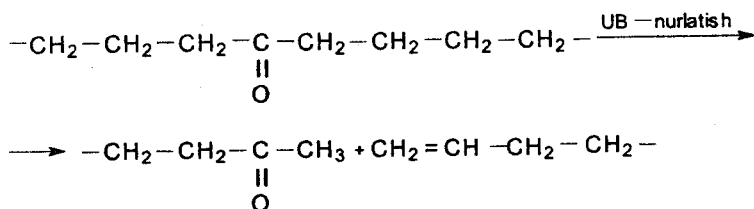
davomida emiriladi; qorong'ida odatdagi haroratda u umuman destruksiyalanmaydi.

Fotodestruksiyaning qiziq misoli bo'lib ultrabinafsha nurlar ta'sirida suyuqlamada katta miqdorda monomer ajralib chiqishi bilan boradigan polimetilmetilmetakrilatning depolimerlanishi hisoblanadi. Fotodestruksiya boshlanishida erkin radikallar hosil bo'ladi va ular ishtirokida jarayonning davom etishi polimer materialning fizikaviy holatiga bog'liq bo'ladi. Masalan, polimetilmetakrilat suyuqlamada monomergacha destruksiyalanadi, qattiq holatda esa xuddi shu sharoitlarda monomer deyarli hosil bo'lmaydi, ammo qattiq polimetilmetakrilatning fotodestruksiyaning jarayonida quyidagi sxema bo'yicha kichik miqdorda metilformiat hosil bo'ladi:



Shunga o'xshash sxemada poli- α -metilstirolning fotodestruksiya sodir bo'ladi.

Ma'lumki, polietilen molekulari strukturaviy kamchiliklar yoki aralashmalar mavjudligi sababli polimerning fotodestruksiyaning jarayonida olib keluvchi, asosiy zanjirning yaqin turuvchi bog'lari mustahkamligini kamaytiruvchi C=C yoki C=O bog'larni tutishi mumkin:



Nurlar ta'sirida boradigan kimyoviy destruksiya jarayoni fotoliz deyiladi. Bir vaqtning o'zida nurlar, kislorod, namlik, kimyoviy agentlar ta'sir etsa makromolekulada murakkab jarayonlar, ya'ni ularning fotooksidlanishi va gidrolizi sodir bo'ladi. Polimerlarning fotokimyoviy destruksiyasi fotosensibilizatorlar ishtirokida tezlashadi.

Polimerlarning radioaktiv nurlar ta'sirida destruksiyasi

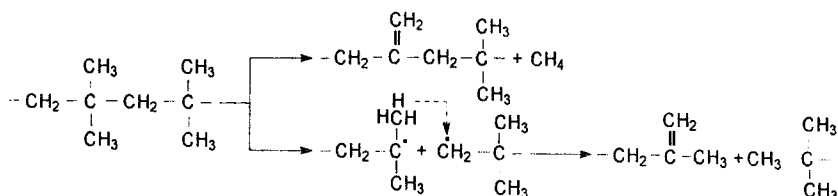
Radioaktiv nurlar ta'sirida polimer yuzasida erkin radikallar hosil bo'lishi elektron paramagnit rezonans (EPR) usuli va nurlatilgan polimerning polimerlanishni initsirlash orqali ko'rsatilgan. C – C va C – H bog'larning uzilishi makroradikal va quyimolekulyar radikallar hosil bo'lishiga olib keladi.

Polimer turiga bog'liq holda nurlatish natijasida quyidagi asosiy jarayonlar sodir bo'lishi mumkin:

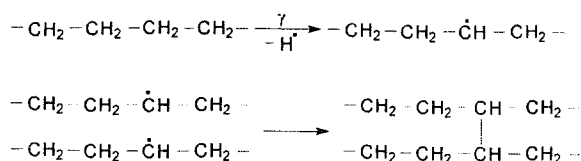
- 1) makromolekulalarning choklanishi;
- 2) makromolekulalarning uchuvchan mahsulotlar va kichik o'lchamli molekulalar hosil qilib destruksiyalanishi va parchalanishi;
- 3) qo'shbog'larning xarakteri va sonining o'zgarishi;
- 4) nurlatish orqali initsirlangan oksidlanish (kislorod mavjud bo'lganda) va boshqa reaksiyalar.

Mazkur jarayonlar bir vaqtning o'zida sodir bo'lishi mumkin, ammo ularning ahamiyati turli hollarda bir xil bo'lmashligi mumkin, chunki har birining tezligi polimer tabiatiga, kislorodning bor yoki yo'qligiga va h.k.larga turlicha bog'liq.

To'rtlamchi uglerod atomlari tutgan polimerlar, masalan, poliizobutilen, poli- α -stirol, polimetilakrilatlar, sellulyoza va uning hosilalari, politetraforetilen va boshqalar nurlantirilganda destruksiyaga uchraydi:

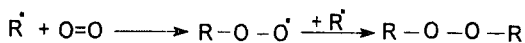


Uzilish to'rtlamchi uglerod atomida sodir bo'ladi. Metil guruhlari tomonidan yuzaga keltiriladigan fazoviy qiyinchiliklar, polimer asosiy zanjirining C – C bog'ini susaytiruvchi kuchlanishni hosil qiladi. Ucha katta bo'lmagan polimerlanish issiqligiga ega bo'lgan yuqorida sanab o'tilgan polimerlarning deyarli barchasi destruksiyanishga yuqori darajada moyil. To'rtlamchi uglerod atomlari va katta polimerlanish issiqligiga ega bo'lmagan polimerlar (polietilen, poliakrilatlar, polistirol va h.k.)da asosan choklanish sodir bo'ladi:



Tarmoqlangan polietilenda bu holat yanada murakkab, chunki bunda, y polimer makromolekulasi zanjiri chiziqsimon bo'laklar, uchlamchi yoki to'rtlamchi uglerod atomlari tutgan bo'laklar va h.k. tutishi mumkin.

Nurlatish ta'siridagi destruksiyada kislorod bu jarayonni ba'zi hollarda tezlatadi, ba'zan esa deyarli yoki butunlay ta'sir qilmaydi. Masalan, poliizobutilen asosiy zanjirining destruksiyanish darajasi bir xil sharoitda havoda, azot atmosferasida va vakuumda o'zgarmay qoladi. Polimetilmetakrilatning choklanishi kislorod bor yoki yo'qligidan qat'iy nazar amalda sodir bo'lmaydi. Polimer zanjirining uzilishidan hosil bo'lgan radikallar, ba'zan peroksidlar hosil qiladi:



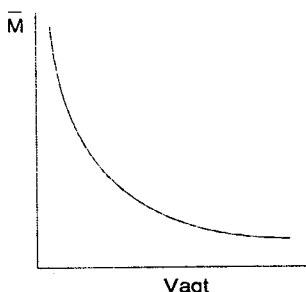
Destruksiya jarayonining keyingi bosqichlari peroksidlarning barqarorligiga bog'liq bo'lib, polimer zarrachalarining initsirlashdagi parchalanishidan, parchalanish hisobiga destruksiya dan, peroksidlardan va h.k.dan iborat. Nisbatan barqaror peroksidlar hosil bo'lishi hisobiga kislorod polimetilmetakrilatning nurlatish vositasida destruksiya lanishini tezlatmaydi.

Qattiq zanjirli polimerlar yuzasida makroradikallar hosil bo'lishining ahamiyati katta. Massada hosil bo'lgan radikallar diffuziya jihatidan chegaralangan bo'lib o'zining reaksiyaga kirishish qobiliyatini saqlagan holda bo'ladi. Bunday makroradikallar polimerlarni modifikatsiyalashda, masalan, payvandli sopolimerlar olishda ishlatilishi mumkin.

Polimerlarning mexano-kimyoviy destruksiya si

Polimerlar yoki ularning to'ldiruvchilar bilan aralashmalarini mexanik qayta ishlash jarayonida (valtslash, maydalash, presslash, kalandrlash) makromolekula zanjirining uzilishiga, mexano-kimyoviy destruksiya ga olib keluvchi katta ichki kuchlanish vujudga keladi. Xuddi shunday uzilishlar polimerlarning suvli eritmalarini muzlatish, qovushqoq eritmalarining ingichka kapillyardan oqib o'tish vaqtida, ultratovush ta'sirida va h.k.da sodir bo'ladi. Agar sellyuloza, kraxmal, polistirol, polivinilxlorid singari polimerlar maydalansa yoki kuch ostida siqilsa turli xil destruktiv jarayonlar yuz beradi. Mexanik energiya ta'sirida birinchi navbatda ularning molekulyar massasi kama-

yadi. Mexano-kimyoviy destruksiya dan foydalanib texnikada, xalq xo'jaligida va sanoatda ishlatiladigan har xil mahsulotlar olish mumkin. 125- rasmda mexanik kuch ta'sirida molekulyar massaning kamayish egrisi berilgan.

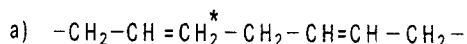


125-rasm. Mexanik kuch ta'sirida polimer molekulyar massasining kamayishi.

Polimerlar mexanik kuch ta'sirida parchalanganda ham erkin radikallar hosil bo'ladi. Bu makroradikallar tashqaridan kiritilgan monomerni polimerlanishga uchratishi mumkin; bu yo'l bilan payvandli va blok-sopo-

limerlar olish mumkin. Xuddi shuningdek, polimer eritmasiga ultratovush ta'sir qilganda ham polimer destruksiyaga uchraydi. Masalan, molekulyar massasi 300000 va 100000 bo'lgan polistirol eritmasini 20 daqiqa davomida nurlatilsa, bu qiymatlar 40000 va 30000 gacha kamayadi. Polimerlar tarkibidagi turli kimyoviy bog'lar turlicha energiya ta'siridan uziladi.

Odatda polimerlar destruksiyasini initsirlash makromolekulyar zanjining «zaif» bog'lar deb ataluvchi joylaridan parchalanish hisobiga amalga oshadi. Bularga quyidagilarni kiritish mumkin



turidagi qo'shbog'lar. Bu holda yulduzcha bilan belgilangan bog'ning uzilishi ancha oson, chunki hosil bo'ladigan allil turidagi radikal juftlanmagan elektronlarining qo'shbog' bilan tutashishi sababli qo'shimcha ravishda stabillangan. 18-jadvalda model birikmalar uchun uglerod bog'larining uzilish energiyalari keltirilgan.

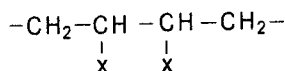
18-jadval

**Turli xil uglevodorodlar uchun uglerod bog'larining
uzilish energiyalari**

Uglevodorod	CH_3-CH_3	$CH_3-CH_2-CH_3$	$CH_3^*-CH=CH_2$	$CH_3-CH_2^*-CH=CH_2$
$E, \text{kJ/mol}$	348	343	377	251

b) Polimer zanjirini hosil qiluvchi, kimyoviy tuzilishi bo'yicha zvenolardan farqlanuvchi makromolekula uchidagi guruhlar. Masalan, radikal polimerlanish bilan olingan va disproportsilanish reaksiyasi natijasida polimer sintezi vaqtida hosil bo'ladigan polimetilmetakrilatning termodestruksiyasi, anion polimerlanish bilan olingan va uchlarida qo'shbog'lar tutmagan makromolekulalari bo'lmagan polimetilmetakrilatning termodestruksiyasiga qaraganda 70°C pastroqda boshlanadi.

c) Anomal tuzilishga ega bo'lgan polimer zanjirining alohida zvenolari. Asosan, «Dumga bosh» turida bog'langan zvenolardan tuzilgan polimerda, destruksiyani initsirlovchi markazlar sifatida kam uchraydigan «boshga bosh» birikkan bog'lar xizmat qiladi:



Bular polimerni sintez qilish vaqtida, masalan, rivojlanayotgan ikki radikalning rekombinatsiyalanishidan hosil bo'ladi.

Birgalikda mexanik qayta ishlash yo'li bilan tabiiy va sintetik kauchuklarning, fenol-formaldegid va epoksid qatronlari va boshqalar bilan blok-sopolimerlari olingan. Kraxmalning 2,5-5% li suvli eritmalarida emulgatsiyalangan polistirolning toluoldagi eritmasi muzlatilganda stirol va kraxmalning blok-sopolimeri olinadi.

Mexano-kimyoviy blok-sopolimerlanishda turli polimerlar yoki polimer va monomerning uyg'unlashish imkoniyati, monomerlarni bevosita sopolimerlashdagi kabi, radikal va monomerning nisbiy faolligi bilan belgilanadi. Tajriba ma'lumotlarining ko'rsatishicha, bu erda, juda ham turli tuman uyg'unliklar bo'lishi mumkin.

Shuni ta'kidlash lozimki, blok-sopolimerlar sintezining mexano-kimyoviy usulida doimo bir vaqtning o'zida payvand sopolimerlar ham hosil bo'lishi mumkin, chunki sintez rivojlanish va zanjir uzatilish, erkin radikallarning rekombinatsiyasi va disproportsilanish kabi murakkab reaksiyalar orqali amalga oshadi.

Polimerlarning eskirishi va unga qarshi kurash usullari

Turmushda va texnikada polimer materiallarining eskirishi, ko'pincha, turli tashqi omillarning birgalikda ta'siri natijasida destruksiyaning tezlashishi bilan ro'y beradi. Polimer ashyolari quyosh va radiatsiya nurlari, mikroorganizmlar, yomg'ir, sovuq, issiq, mexanik kuchlar va h.k. ta'sirida bo'ladi va bular polimerning destruksiyasini tezlashtiradi. Shu sababli ham polimer materiallariga mazkur ta'sirlarni kamaytirish va eskirishning oldini olish dolzarb masala hisoblanadi.

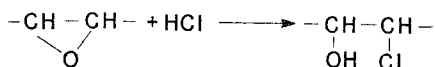
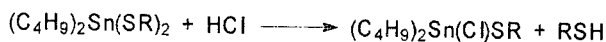
Yuqorida keltirilgan omillar ta'sirida sodir bo'ladigan destruksiyaning oldini olish uchun polimer ashyolarning issiqlik, yorug'lik va turli nurlar ta'siriga chidamliligini oshirish maqsadida ular tarkibiga turli quyimolekulyar birikmalar – stabilizatorlar, plastifikatorlar, to'ldiruvchi moddalar kiritiladi.

Stabilizatorlar destruksiya reaksiyasini susaytiradi, ajralayotgan quyimolekulyar agressiv mahsulotlarni neytrallaydi va keraksiz mahsulotlar chiqishini kamaytirishga yordam beradi. Stabillash ikki asosiy usul – polimer tarkibiga stabilizator kiritish va fizik-kimyoviy usullar bilan modifikatsiyalash orqali amalga oshiriladi.

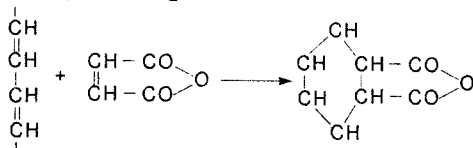
Stabilizatorlar quyidagi reaksiyalarda ishtirok etishi mumkin:

1. Destruksiya jarayonida ajralayotgan quyi molekulyar mahsulotlarning o'zaro ta'sirini kamaytirish.
2. Bo'sh bog'lar faol markazining bandlanishini ta'minlash.
3. Radikal zanjirlarning uzilish reaksiyasida hosil bo'lgan erkin radikallar bilan o'zaro ta'sirlashishi.
4. Peroksidlarning parchalanishi.
5. Metallar bilan kompleks birikmalar hosil qilishi.
6. Ultrabinafsha nurlarning filtratsiyasi.

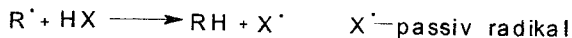
Masalan, polivinilxloridning stabillanishida HCl aktseptori vazifasini o'tovchi moddalar sifatida metallorganik va epoksid birikmalar ishlatiladi.



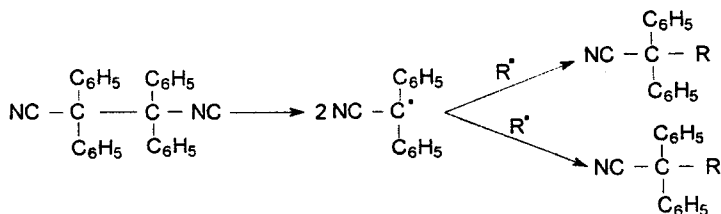
Faol markazlarning bandlanishini, masalan, dienofillarning ikkilamchi bog'lari orqali amalga oshirish mumkin:



Faol erkin radikallar va makroradikallarning o'zaro reaksiyasini quyidagi sxema orqali ko'rsatish mumkin:



Radikal jarayonlarning ko'pchilik stabilizatorlari barqaror erkin radikallarga ajralib, so'ngra faol radikallarning rekombinatsiyalash yo'li bilan ularni faolsizlantiradi:



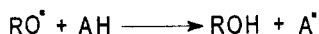
Stabilizatorlar – antioksidantlarning destruksiyani sekinlatish ta'siri, ularning erkin radikallar bilan bog'lanishiga, asosiy zanjirning oksidlanishiga asoslanadi:



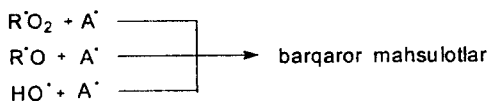
Vodorodning uzilishi natijasida hosil bo'lgan ROOH gidroperoksidi quyidagi sxema bo'yicha parchalanadi:



Oksid radikali antioksidantlar bilan o'zaro birikib barqaror mahsulotlar hosil qiladi:



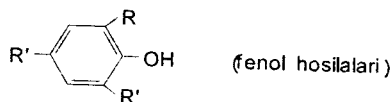
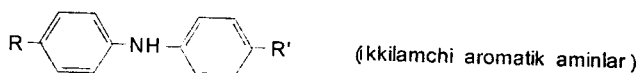
Destruksiya davomida hosil bo'lgan radikallar rekombinatsiya yo'li bilan ham faolsizlanadi:



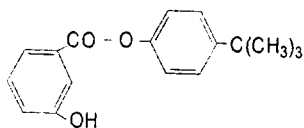
$\text{RO}_2^\bullet$ va $\text{RO}^\bullet$ radikallari bilan sulfidlar, sulfoksidlar yaxshi reaksiyaga kirishib ularni parchalashi mumkin. Shuning uchun ular antioksidant vazifasini bajaradi:



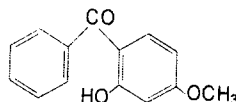
Antioksidantlar sifatida har xil aromatik aminlar, fenol birikmalari, tarkibida oltingugurt tutgan organik birikmalar ishlatiladi. Bulardan tashqari tarkibida harakatchan vodorod atomi bo'lgan organik moddalar ham ishlatiladi. Masalan:



Nur stabilizatorlari sifatida salitsil kislotasining aromatik efirlari, benzofenon birikmalari va boshqalar qo'llaniladi:



4-tret-butilfenilsalitsilat



2-gidroksi-4-metoksibenzofenon

Stabilizatorlarning unumi: molyar nur yutish koeffitsienti, nur o'tkazish chegarasi, nur ta'siriga chidamliligi, polimerga moyilligi, yutilgan energiyani tarqatish qobiliyati bilan belgilanadi.

Nazorat savollari va mashqlar

1. Polimerlarning destruksiya qanday reaksiya; uning xususiyati nimadan iborat?
2. Fizikaviy va kimyoviy destruksiyanishni tavsiflang.
3. Destruktiv jarayonlarning foydali va zararli xususiyatlari nimalardan iborat?
4. Depolimerlanishning xususiyati nimadan iborat? Qanday polimerlarning depolimerlanishi qiyin?
5. Polimerlarning eskirishi qanday mexanizmida boradi; unga qarshi choralar nimalardan iborat?
6. Stabillovchi moddalar qanday tanlanadi?
7. Hidroliz reaksiyalariga misollar keltiring.
8. Polimerlarning termik destruksiya va uning mexanizmi.
9. Termik destruksiyaning polimetilmetakrilat destruksiya misolida tushuntiring.

10. Termooksidlanish destruksiyasini polistirol destruksiyasi misolida tushuntiring.
11. Qanday polimerlar «tasodiflik» qonuni bo'yicha destruksiyanadi?
12. Poliamidlarning gidroliz va aminoliz reaksiyalarini yozing.
13. Polietilentereftalatning gidroliz, alkogoliz va atsedoliz reaksiyalarini yozing.
14. Ichki siklizatsiya bo'yicha boradigan destruktiv jarayonlarga misollar keltiring.
15. Polivinilxlorid va polietilenning destruktiv jarayonlari orasida qanday farq bor?
16. Sellyuloza va uning destruksiyasi.
17. Polimerlarni stabillash nima?
18. Stabizatorlar sifatida qanday moddalar ishlatiladi?

XV BOB. POLIMERLARNING O'TKAZUVCHANLIGI

Polimer ashyolar ko'pincha zichlovchi, himoya qoplamalari (parda yoki lok), sun'iy charm, membranalar va h.k.lar ko'rinishida ishlatiladi. Bularning barchasida polimer ashyolarning o'tkazuvchanlik deb ataluvchi gaz va bug' massalarini o'zidan o'tkazishi katta ahamiyatga ega.

Qattiq jismlar orqali gazlar o'tishining ikki asosiy mexanizmi mavjud – fazaviy va diffuzion o'tkazuvchanlik.

Fazaviy o'tkazuvchanlik – bu gaz yoki bug'ning qattiq jismdagi doimo ikki yoqlama qandaydir kapillyarlar, masalan, ikki yoqlama teshik sistema orqali oqimidir. Bunda o'tuvchi gaz yoki bug' o'zining fazaviy holatini saqlab qoladi. G'ovaklar o'lchamiga ko'ra gaz oqimi turli qonuniyatlarga bo'ysinishi mumkin. Masalan, agar g'ovaklar diametri gaz molekulalarining o'rtacha erkin bosib o'tgan yo'lidan ancha katta bo'lsa, Puazeyl qonuniga bo'ysinuvchi gazning laminar oqimi namoyon bo'ladi, aks holda molekulyar oqim kuzatiladi.

Diffuzion o'tkazuvchanlik – bu polimer namunasi tomonidan gaz yoki bug'ning sorbilanishi murakkab jarayon bo'lib, sorbilangan modda atomlari yoki molekulalarining butun qalinligi orqali o'tib qarama-qarshi tomondan chiqib ketishidan iborat.

Toza holdagi diffuzion o'tkazuvchanlik gazlarning g'ovaksiz va mikrog'ovakli membranalar orqali o'tishida namoyon bo'ladi. Ko'pchilik hollarda jismlar orqali gaz va bug'larning o'tishi bir vaqtning o'zida bir necha xil mexanizmda sodir bo'ladi, shu sababli har xil polimerlarning gaz o'tkazuvchanligi keng oraliqda o'zgaradi. Gazo'tkazuvchanlik ham gazning, ham polimerning tabiatiga bog'liq. Odatda polimerlarni suv o'tkazuvchanligiga qarab taqqoslash qabul qilingan.

Tajriba ma'lumotlaridan ma'lum bo'lishicha, ko'pchilik polimerlar suv o'tkazuvchanligiga qarab noorganik qattiq jismlar bilan odatdagi suyuqliklar orasidagi holatni egallaydi, lekin ba'zi polimer materiallar (qog'oz, mato) suyuqliklarga qaraganda yuqori suv o'tkazuvchanlikka ega.

Quyida ba'zi materiallarning 20°C da suv o'tkazuvchanlik koeffitsientlari keltirilgan:

Suv o'tkazuvchanlik
 $\text{sm}^3/\text{sm}^2/\text{sek sm/at}$

Metallar	$10^{-17} - 10^{-14}$
Tuzlar, noorganik shisha	$10^{-14} - 10^{-10}$
Polimerlar	$10^{-10} - 10^{-7}$
Suyuqliklar	$10^{-7} - 10^{-5}$
Qog'oz, chirm	$10^{-5} - 10^1$
Matolar	$10^1 - 10^3$

Polimerlarning gazlarni sorbsiyalashi

Gaz bug'dan o'zining kritik haroratidan yuqorida turishi bilan ajralib turadi. Doimo gaz holatida He , H_2 , N_2 , O_2 va boshqalar mavjud bo'ladi. Uglerod ikki oksidi (CO_2) va ammiak (NH_3) xona haroratida bug' holida bo'ladi.

Gazlar bug'lar kabi polimerlarning tashqi va ichki sirtlarida adsorbilanishi mumkin yoki ularning mikrog'ovaklarida va makromolekulalar orasidagi juda mayda bo'shliqlarda eriydi. Yutilgan yoki sorbilangan gazning umumiy miqdorini, Mak-Ben tarozi yordamida o'lchash va gazning polimerdagi konsentratsiyasi (s) ni hisoblash mumkin. U atrof muhitdagi gazning partial bosimi r qancha katta bo'lsa, shuncha yuqori bo'ladi:

$$c = \sigma \cdot p \quad (15.1)$$

Mutanosiblik koeffitsienti σ - sorbilash koeffitsienti deb ataladi - bu tajriba haroratida va partial bosim birga teng bo'lgandagi polimerning hajm birligida yutgan gaz hajmi. Sorbilash koeffitsienti $\text{sm}^3/(\text{sm}^3 \text{ kgs}/\text{sm}^2)$ da, SI Xalqaro sistemasining birliklarida esa $\text{m}^3/(\text{m}^3 \text{ Pa} = \text{Pa}^{-1})$; $1 \text{ sm}^3/(\text{sm}^3 \text{ kgs}/\text{sm}^2) = 10^{-5} \text{ Pa}^{-1}$ da ifodalanadi.

Gazlarning erish jarayoni faqat elastik yoki qattiq g'ovaksiz polimerlarda sodir bo'lsa, σ koeffitsient gazning eruvchanlik koeffitsienti deyiladi. U gazning partial bosimi va haroratga bog'liq. ammo past bosim yoki yuqori haroratlarda σ ning qiymatini r ga bog'liq emas deb hisoblash mumkin. Unda (15.1) tenglama Genri qonunining analogi bo'ladi.

19-jadvalda ba'zi gazlarning qator polimerlarda eruvchanlik koeffitsientlari keltirilgan. Elastik polimerlar uchun ular qiymatlari bo'yicha organik suyuqliklarning σ qiymatlariga yaqin. Gazlarning erish mexanizmi ikkala holda ham bir xil, ya'ni gaz fluktuatsion tabiatga ega bo'lgan bo'sh hajmni to'ldiradi, natijada sorbilanish vaqtida gaz molekullari polimer zvenolari bilan joy almashishi mumkin. Gaz polimerning mikrog'ovaklarida erib ulardagi bo'sh hajmlardan joy oladi.

19-jadval

Polimerlarda gazlarning erish koeffitsientlari (25°C da)

Polimer	$\sigma \cdot 10^5, \text{Pa}^{-1}$						
	He	H ₂	N ₂	O ₂	CO ₂	NH ₃	SO ₂
Tabiiy kauchuk	0,011	0,037	0,055	0,112	0,90	6,9	23,6
Butadien-stirol sopolimeri SKS-30	-	0,031	0,048	0,94	0,92	8,1	17,2
Butadien-nitril sopolimeri	0,080	0,27	0,032	0,68	1,24	13,5	48,0
SKN-27	0,006	0,022	0,028	0,054	1,49	-	-
SKN-39	6	0,026	0,036	0,075	0,83	8,8	18,1
Polixloropren (neopren)	-	0,036	0,055	0,122	0,68	1,25	3,6
Poliizobutilen	0,011	0,047	0,081	0,126	0,43	-	-
Polidimetilsiloksan	-	-	0,041	0,077	-	-	-
Polietilen (amorf)	0,012						

Polimerlarning qisman kristallanishi makromolekulalar joylashish tezligining ortishiga va bo'sh hajmning kamayishiga olib keladi. Kristall qismlardagi mavjud bo'shliqlarga hatto juda kichik molekullarning ham kirib borishining imkoni yo'qligi sababli gazlar asosan polimerning amorf qismlarida eriydi va eruvchanlik koeffitsienti σ polimerdagi shu qismlarning miqdoriga mutanosib bo'ladi.

19-jadval ma'lumotlaridan ko'rinib turibdiki, polimerda doimiy gazlarning eruvchanligi kam, shuning uchun sorbsiya vaqtida polimer strukturasi aytarli o'zgarishlarga uchramaydi. CO₂ va NH₃ bug'lari polimerlar bilan kuchliroq ta'sirlashadi va bu holatda σ ancha katta bo'ladi. Bu moddalarning sorbilanishi polimerning bo'kishi bilan

ifodalanadigan strukturaviy o'zgarishlarga olib keladi, masalan, CO_2 bug'larida polimetilmetakrilat bo'kadi.

Organik moddalar yoki suv bug'larining polimer bilan ta'sirlashuvi ularning kimyoviy tabiatiga bog'liq. Qutbsiz polimerlar qutbsiz moddalar bug'ini, qutbli polimerlar – qutbli moddalar va suv bug'ini yaxshi sorbilaydi. Bu vaqtda polimerning strukturasi sezilarli darajada o'zgaradi va u bo'kadi va, hatto erishi ham mumkin.

Gazlar, ayniqsa, bug'lar sorbilanganda polimerda kondensatlanishi mumkin, ya'ni suyuqlikka aylanib o'z fazaviy holatini o'zgartiradi. Ba'zi hollarda sorbilangan modda polimerda agregatlar yoki assotsiatlar hosil qilishi mumkin.

Gazlar polimerda eriganda polimer – polimer va gaz – gaz tutashuvlar polimer – gaz tutashuvi bilan almashinadi; bu jarayon polimerlarning quyimolekulyar suyuqliklarda erish jarayonining aynan o'zidir. Bunda sistemaning ichki energiyasi va entalpiyasi o'zgaradi, ya'ni gazlarning sorbilanishi issiqlik effekti bilan birgalikda sodir bo'ladi ($Q_p = \Delta H$).

Gazning erish partsiyal entalpiyasi (issiqligi) $\Delta \bar{H}_1$ uning polimerdagi partsiyal entalpiyasi $\bar{H}_1$ va gazning molyar entalpiyasi ΔH_1^0 farqlariga teng. U umumiy holda gazning kondensatlanish issiqligi ΔH_K va polimer bilan kondensatlangan gazning aralashish partsiyal issiqligi $\Delta \bar{H}_1^M$ dan iborat.

$$\Delta \bar{H}_1 = \Delta H_K + \Delta \bar{H}_1^M \quad (15.2)$$

Kondensatlanish issiqligi doimo manfiy, aralashish issiqligi esa gaz va polimer tabiatiga bog'liq holda har xil ishoraga ega bo'lishi mumkin.

Termodinamikaning umumiy qonunlariga ko'ra, komponentning haroratli erish koeffitsienti $d\sigma/dT$ ishorasini quyidagi tenglamadan aniqlash mumkin:

$$\frac{d\sigma}{dT} = \frac{\Delta \bar{H}_1}{T \left(\frac{d\mu_1}{dx_1} \right)_p} \quad (15.3)$$

bu yerda, T – mutloq harorat; $\left(\frac{d\mu_1}{dx_1} \right)_p$ – komponent kimyoviy potensialining uning molyar qismi bo'yicha o'zgarishi. Ikkala kattalik ham musbat bo'lgani uchun erishning haroratli koeffitsiyenti $\Delta \bar{H}_1$ ishorasi bilan belgilanadi.

Doimiy gazlar va bug'larning erish partsial issiqligi bir xil ishoraga ega. Masalan, kritik haroratidan ancha yuqorida mavjud bo'ladigan doimiy gazlar (Ne , H_2 , N_2) uchun ΔH_K kichik va $\Delta \bar{H}_1$, asosan, ishorasi musbat bo'lgan $\Delta \bar{H}_1'$ a'zo bilan aniqlanadi. Shuning uchun bu gazlarning polimerda eruvchanligi harorat ko'tarilishi bilan ortadi ($\frac{d\sigma}{dT} > 0$).

Kritik harorati T_{kr} dan pastda turgan gazning kondensatlanish issiqligi nisbatan katta va $\Delta \bar{H}_1$ ning umumiy qiymati manfiy bo'ladi. Shuning uchun SO_2 , NH_3 va SO_3 ning polimerlarda eruvchanligi harorat ko'tarilishi bilan kamayadi ($\frac{d\sigma}{dT} < 0$).

Polimerlarda gazlar diffuziyasi

Diffuziya deb molekula va atomlarning issiqlik harakati tufayli sistemaning turli qismlarida moddaning qayta taqsimlanish jarayoniga aytiladi. O'z-o'zicha diffuziya va o'zaro diffuziya bo'ladi.

O'z-o'zicha diffuziya – issiqlik harakati tufayli modda molekulalarining tartibsiz o'rin almashishi. *O'zaro diffuziya* yoki oddiy qilib aytganda *diffuziya* - issiqlik harakati tufayli turli xil molekulalarning o'zaro joyini o'zgartirish jarayoni bo'lib, u tartibli va yo'nalgan bo'ladi. U konsentratsiya gradienti yoki umumiy holatda kimyoviy potensial μ_i gradienti mavjudligida kuzatiladi. Ayni moddaning molekulalari ularning konsentratsiyasi s yoki kimyoviy potentsiali μ_i ko'p bo'lgan joydan s va μ_i qiymatlari kichik bo'lgan joyga ko'chadi. Shunday qilib konsentratsiya gradienti manfiy ($dc/dx < 0$) bo'ladi.

Gazlar va suyuqliklarning diffuziya mexanizmi ularning oqish mexanizmiga yaqin bo'lib, diffuziyalanuvchi molekulalarning ketma-ket davriy qaytariluvchi sakrashlar bilan muvozanatning bir holatidan ikkinchisiga o'tishidan iborat, bu esa bo'sh hajm mavjud bo'lsagina bo'ladi. Diffuziyalanayotgan molekulalarning sakrab o'tishi sodir bo'lishi uchun u bilan qo'shni bo'lgan kerakli o'lchamdagi «teshiklar» bo'lishi va polimer molekulalari orasidagi bog'larni uzish uchun etarli energiya, ya'ni diffuzlanish jarayonining faollanish energiyasi bo'lishi lozim.

Diffuziya tezligi haqida Fikning birinchi qonunidagi mutanosiblik koeffitsienti bo'lgan diffuziya koeffitsienti qiymati bo'yicha fikr qilinadi:

$$Q = -D \frac{dc}{dx} St \quad (15.4)$$

bu yerda, Q – S ko'ndalang kesimli yuzadan t vaqt ichida diffuziyalangan modda miqdori; $-\frac{dc}{dx}$ – parda qalinligidagi gaz konsentratsiyasining doimiy gradienti; D – $S=1$, $t=1$ va $dc/dx=1$ qiymatlardagi Q ga miqdoriy teng bo'lgan diffuziya koeffitsienti. Diffuziya koeffitsienti sm^2/s da, SI sistemasi birliklarida esa m^2/s ; $1 \text{ sm}^2/\text{s}=10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$ larda ifodalanadi. Ammo Fikning birinchi qonuni asosida diffuziya koeffitsientini hisoblab bo'lmaydi, chunki bu qonun faqat *statsionar oqim* uchun, ya'ni konsentratsiyaning doimiy gradientida o'zgarmas tezlik bilan harakatlanayotgan oqim uchun to'g'ri bo'ladi. Haqiqatda esa, diffuziya gazning polimer bilan kuchli ta'siri ostida qiyinlashgan holda ham, statsionar oqim biroz vaqtdan keyin qaror topadi. Umumiy holda konsentratsiya gradienti doimiy bo'lmagan *nostatsionar oqim* vujudga keladi va bunda, Fikning ikkinchi qonuni to'g'ri bo'ladi

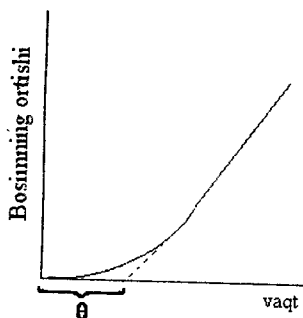
$$\frac{dc}{dx} = D \frac{d^2c}{dx^2} \quad (15.5)$$

bu tajriba sharoitlariga bog'liq bo'lgan qator echimlarga ega.

D ni aniqlashning keng tarqalgan usullari sorbsiyalanish – desorbsiyalanish va Deynes – Barrer usullaridir.

Deynes-Barrer usuli. Bu usul yopiq yacheykadagi polimer materialdan yasalgan sinalayotgan membrana bilan ajratilgan ikki metall kameraning bir tomonidan, tekshirilayotgan gazning bosimi R , ikkinchi tomondan esa, vakuum hosil qilishga asoslangan. Gazning membrananing bir tomonidan o'tib uning ikkinchi tomonida ma'lum vaqtdan keyin paydo bo'lishi kuzatiladi. So'ngra bosim ortib boradi va $P = f(t)$ egrisi to'g'ri chiziqqa aylanadi (126-rasm). Shu to'g'ri chiziqni abstsissa o'qigacha davom etdirib kechikish vaqti deb ataluvchi θ kesma hosil qilinadi. Diffuziya koeffitsientini hisoblash uchun (15.5) tenglamadan foydalaniladi va uni $x=0$ dan $x=l$ quyidagi tenglama hosil qilinadi:

$$D = \frac{l^2}{6\theta} \quad (15.6)$$



126-rasm. Yacheyka ichiga parda orqali diffuziyalangan gaz bosimining vaqtga bog'liqligi.

Sorbsiyalanish – desorbsiyalanish usuli izobar – izotermik sharoitlarda polimer namunasi tomonidan gaz yoki bug'ning sorbilanish kinetikasini o'rganishga asoslangan. Buni har doim sorbilanish koeffitsientini aniqlash vaqtida amalga oshirish mumkin.

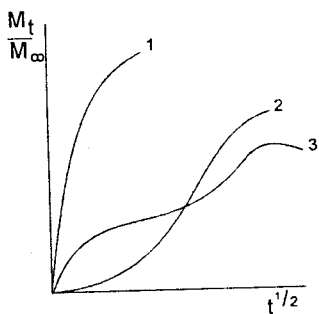
Agar gazni sorbilanyotgan namuna l qalinlikdagi plastinka (parda) shakliga ega bo'lsa, $0 < X < 1$ va $0 < c < c_{muv}$ oraliqlarda (15.5)

tenglamani echish quyidagi ko'rinishga ega bo'ladi:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \frac{4}{l} \left(\frac{Dt}{\pi} \right)^{1/2} \quad (15.7)$$

bunda, M_t – t vaqt momentigacha sorbsiyalangan yoki desorbsiyalangan modda miqdori; M_∞ – sorbsiyalangan moddaning muvozanat miqdori.

D ni aniqlash uchun $M_t / M_\infty = f(t^{1/2})$ bog'liqlik grafigi tuziladi. Fikning ikkinchi qonuniga bo'ysinuvchi sistemalar uchun («Fik sistemalari») bu grafik $M_t / M_\infty < 0,6$ sohasida boshlang'ich to'g'ri chiziqli qismga ega Γ -simon egri chiziq ko'rinishga ega bo'ladi (127-rasm, 1-egri chiziq). Shu bo'limning og'ish burchagi tangensi bo'yicha D ning qiymati hisoblanadi. Γ – simon bog'liqlik D faqat kontsentratsiya funksiyasi va vaqtga bog'liq bo'lmagan holatlardagina namoyon bo'ladi. Ko'p hollarda $M_t / M_\infty = f(t^{1/2})$ bog'liqlikdagi aks xarakterni ko'rsatuvchi anomal diffuziya namoyon bo'ladi va bu S-simon yoki ikki bosqichli egri chiziq ko'rinishini oladi. Fikning ikkinchi qonunidan chetlanishi makromolekulalar konformatsiyasining o'zgarishi hamda polimer makromolekulalar rining diffuziyalanayotgan gaz molekulalari bilan ta'siri natijasida



127-rasm. Kinetik egrilar:
1-Fik diffuziyasi;
2 - va 3 -Fik diffuziyasi emas.

sodir bo'ladigan polimer strukturaviy elementlarining ko'chishi bilan bog'liq. Bu ikkala jarayon relaksatsion tabiatga ega. Elastik holatda bo'lgan polimerlarda namoyon bo'ladigan relaksatsiya vaqti katta bo'lmasa, konformatsion va strukturaviy o'zgarishlar nisbatan katta tezlikda boradi. Bunday holatda D faqat gaz molekularining ko'chish tezligiga bog'liq bo'ladi. $T < T_c$ da segmentlarning harakatchanligi kichik bo'lib, konformatsion va strukturaviy o'zgarishlar tezligi gazning diffuziya tezligidan

past bo'lishi mumkin. Ko'chish effektining summasi birinchi jarayonlar tezligi bo'yicha aniqlanadi va D vaqt funksiyasi bo'lib qoladi.

Haroratning ta'siri. Harorat ko'tarilishi bilan gaz molekularining kinetik energiyasi, polimerdagi erkin hajm, zvenolar va zanjir bo'laklarining (segmentlar) issiqlik harorati ortadi. Shuning uchun gazlarning diffuziya tezligi oshadi, ya'ni diffuziya koeffitsienti haroratga bog'liq holda o'zgaradi.

D ning haroratga bog'liqligi Frenkel-Eyring eksponensial tenglamasi bilan ifodalanadi:

$$D = D_0 e^{\frac{\Delta G_{df}}{RT}} \quad (15.8)$$

bu yerda, ΔG_{df} -diffuziyaning erkin faollanish energiyasi; bu jarayonning faollik issiqligi va entropiyasi bilan quyidagi ma'lum tenglama orqali bog'langan.

$$\Delta G_{df} = \Delta H_{df} - T\Delta S_{df}$$

Shuning uchun (15.8) tenglamani quyidagi ko'rinishda ifodalash mumkin:

$$D = D_0 e^{\frac{\Delta S_{df}}{R}} e^{\frac{\Delta H_{df}}{RT}} \quad (15.9)$$

$$D_0 = \frac{d^2 kT}{h} \quad (15.10)$$

ekanligi nazariy jihatdan ko'rsatilgan.

bu yerda, d – sakrash uzunligi; k – Bolsman doimiysi; h – Plank doimiysi; T – mutloq harorat.

(15.9) tenglamani logarifmlab quyidagi tenglamani hosil qilamiz:

$$\ln D = \left(\ln \frac{d^2 k}{h} + \ln T + \frac{\Delta S_{dif}}{R} \right) - \frac{\Delta H_{dif}}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (15.11)$$

$\ln T$ – nisbatan kichik qiymat, shuning uchun $\ln D$ ning haroratga bog‘liqligi asosan oxirgi had bilan belgilanadi. Agar $\ln D$ ning $1/T$ ga bog‘liqligi to‘g‘ri chiziq bilan ifodalansa, to‘g‘ri chiziqning tangens burchagidan diffuzion jarayonning faollanish issiqligini hisoblash, uning ordinata o‘qi bilan kesishib hosil qilgan kesmadan ΔS_{dif} ning qiymatini olish mumkin.

Haroratning keng diapazonida $\ln D = f(1/T)$ bog‘liqlik egri chiziqni hosil qiladi, bu harorat bilan polimer strukturasining o‘zgarishiga bog‘liq. Bunday holatda ΔH_{dif} qiymati egridagi har bir nuqta orqali topiladi va bu kattalikning o‘zi harorat funksiyasi bo‘lib xizmat qiladi.

Diffuzion o‘tkazuvchanlik va polimer tabiati

(15.1) tenglamani differensiallansa quyidagi ifoda kelib chiqadi:

$$\frac{dc}{dx} = \sigma \frac{dp}{dx} \quad (15.12)$$

(15.12) tenglamadan dc/dx ning qiymatini (15.4) ga qo‘yib, quyidagi ifodani olamiz:

$$Q = -D\sigma \frac{dp}{dx} St \quad (15.13)$$

Agar $S=1$, $t=1$ va $-dp/dx=1$ deb qabul qilsak, $Q=D\sigma$ bo‘ladi. Bu ko‘paytmani o‘tkazuvchanlik koeffitsienti yoki diffuzion o‘tkazuvchanlik koeffitsienti P deb atash qabul qilingan:

$$P = D\sigma \quad (15.14)$$

O‘tkazuvchanlik koeffitsienti $\text{sm}^4/(\text{s kgs})$ da, Xalqaro SI sistemasi birliklarida esa – $\text{M}^4/(\text{sH})$; $1 \text{ sm}^4/(\text{s kgs}) = 10^{-9} \text{ m}^4/(\text{sH})$ larda ifodalanadi.

(15.14) tenglamaga ko‘ra, o‘tkazuvchanlik koeffitsienti P ni, σ va D ni bilgan holda hisoblash mumkin, ammo P ni bevosita D ni aniqlashda foydalaniladigan Deynes-Barrer usuli yordamida ham o‘lchash mumkin. Bu maqsadda $P = f(t)$ egrisi to‘g‘ri chiziq qismining

og'ish tangens burchagidan dP/dt vaqt birligida bosimni, kameraning hajmi V ni, membrananing bir tomonida vujudga kelgan P_1 bosimni, tajriba harorati T ni, membrananing sirti S va qalinligi l ni bilgan holda P ning qiymati quyidagi tenglama vositasi orqali hisoblanadi:

$$P = \frac{\Delta P \cdot V \cdot 273}{\Delta t \cdot S P_1 (273 + T)} \quad (15.15)$$

Polimerlarning o'tkazuvchanligi gaz va polimerning tabiatiga bog'liq; gaz tabiati asosan diffuziya koeffitsientiga ta'sir qiladi.

Polimerning gaz o'tkazuvchanligi, ularning boshqa xossalari kabi, zanjir bukiluvchanligi, molekulalararo ta'sir, polimerning fazaviy va fizikaviy holati, makromolekulalarning joylashish zichligi va choklanish darajasi kabi omillar bilan belgilanadi.

20-jadval

Vodorod o'tkazuvchanlik, diffuziya va vodorodni sorbsiyalash koeffitsientlari (20°C)

Polimer	$R \cdot 10^{17},$ $M^1/(s \cdot H)$	$D \cdot 10^{10},$ M^2/s	$\sigma \cdot 10^7, Pa^{-1}$
Polidimetilsiloksan	390	-	-
Poliizopren	34,6	7,23	4,16
Polibutadien	27,0	8,60	3,96
Butadien-stirol sopolimeri	25,2	8,80	2,69
Butadien-akrilnitril sopolimeri	9,1	4,05	2,20
Polixloropren	8,1	3,18	2,25
Polistirol	6,9	4,62	2,44
Poliizobutilen	4,0-4,5	2,42	2,07
Polietilen (yuqori bosim)	5,9	2,08	1,88
Polipropilen	4,2	-	-
Polivinilxlorid	2,3	2,71	0,54
Polivinilidenxlorid	0,06	-	-
Polivinil spirti	0,01-0,04	-	-
Sellyuloza gidrati	0,008-0,01	-	-
Sellyuloza atsetati	2,50	-	-
Sellyuloza nitrati	2,30	-	-

O'tkazuvchanlik mazkur omillarning murakkab funksiyalari hisoblanadi. 20-jadvalda bir qator polimerlar uchun vodorod

o'tkazuvchanlik, diffuziya koeffitsientlari va vodorodni sorbtsiyalash qiymatlari keltirilgan. Mazkur qator boshqa diffuziyalanuvchi gazlar, hatto CO_2 , doimiylari uchun ham saqlanadi. 20-jadvaldan ko'rinib turibdiki, diffuzion o'tkazuvchanlik uchun polimer zanjirining bukiluvchanligi va zanjirlararo ta'sir xal qiluvchi ahamiyatga ega.

Polimer zanjirining yuqori muvozanatli va kinetik bukiluvchanligi va faqat dispersion ta'sirining mavjudligi D va P ning yuqori qiymatlarini ta'minlaydi. Bu tabiiy, chunki zanjir zvenosining issiqlik harakati (segmental harakat) gaz molekularining harakatlanib ko'chishini engillashtiradi. Zanjirlararo ta'sir nisbatan kichikligi hisobiga diffuzlanishning faollanish energiyasi katta bo'lmaydi, shuning uchun D va P ning yuqori qiymatlari kuzatiladi. Demak, eng yuqori gaz o'tkazuvchanlik yuqorielastik holatda turgan polimer uglevodorodlarida kuzatiladi.

Zanjirning bir xil muvozanatli bukiluvchanligida polimerlarning gaz o'tkazuvchanligi zanjirlararo ta'sirni belgilovchi o'rindoshlarning kimyoviy tabiatiga bog'liq. Zanjirlararo ta'sir doimo diffuziyaning faollanish erkin energiyasining kamayishiga va gaz o'tkazuvchanlikning pasayishiga olib keladi. Masalan, nitril kauchuklarda qutbli $C \equiv N$ guruhlarining foiz miqdori ortishi bilan gaz o'tkazuvchanlik kamayadi. Shunga o'xshash effektni nisbatan katta miqdorda xlor atomlari kiritilganda ko'rish mumkin; polixloropren polibutadien va sis-poliizoprenga qaraganda kamroq gaz o'tkazuvchanlikka ega. Demak, yuqorielastik holatning eng yuqori chegaralarida ham zanjirlararo ta'sirning kuchayishi gaz o'tkazuvchanlikning kamayishiga olib keladi. Bu munosabatda elastomerli poliuretan katta qiziqish tug'diradi. Zanjirining yuqori bukiluvchanligiga va yuqorielastik xossalarning kuchli namoyon bo'lishiga qaramay zanjirlararo kuchli vodorod bog'lari hosil bo'lishi oqibatida poliuretanning azot gazini o'tkazuvchanligi tabiiy kauchukka nisbatan 20 marta kam.

Shishalanish haroratidan yuqorida va pastda turgan ayni bir polimer zvenolari turlicha harakatchanlikka ega bo'ladi. Bu va bunda, n ancha kuchli zanjirlararo ta'sir ayni bir polimerning gaz o'tkazuvchanligi $T < T_{sh}$ da $T > T_{sh}$ ga qaraganda kichik bo'ladi, ammo xona haroratida shishasimon holatdagi polimerlar taxminan bir xil T_{sh} ga ega bo'lsada, masalan, polistirol va polivinilxlorid turlicha gaz o'tkazuvchanlikka ega. Bu polistirol makromolekularining

joylashish zichligi polivinilxloridga nisbatan kichikligi bilan tushuntiriladi.

Makromolekulalarning joylashish zichligi gaz o'tkazuvchanlikka doimo ta'sir qiladi – bo'sh joylashishda katta gaz o'tkazuvchanlik kuzatiladi. Shuning uchun zich joylashishlar hosil bo'lishiga sabab bo'luvchi omillar, masalan, zanjirning tarmoqlanganligi, gaz o'tkazuvchanlikning ortishini ta'minlaydi. Agar bukiluvchan makromolekulalar zich joylashishlar hosil qilsa, gazo'tkazuvchanlik pasayadi. Poliizbutilen gaz o'tkazuvchanligining pastligi shu bilan tushuntiriladi.

Makromolekulalarning eng zich joylashishi kristall polimerlarda kuzatiladi. Shuning uchun kristall qutbsiz polietilen yoki polipropilen kabi polimerlar poliizopren yoki polibutadienga qaraganda gaz o'tkazuvchanlikning kichik qiymatlariga ega. Ayniqsa, o'tkazuvchanlikning kichik qiymatlari, vodorod bog'lariga ega polivinil spirti kabi kuchli zanjirlararo ta'sirli kristall polimerlarda kuzatiladi. Sellyuloza gidrati zanjirining qattiqligi hamda kuchli zanjirlararo ta'sir, mazkur polimer makromolekulalarining juda zich joylashmaganligiga qaramay, juda past gaz o'tkazuvchanlikka ega.

Barcha polimerlar orasida, tabiiy kauchukka qaraganda o'tkazuvchanlik koeffitsienti va barcha gazlar diffuziyasi o'n martalab katta bo'lgan, polidimetilsiloksan alohida o'ringa ega (21-jadval). Bu Si – O – Si bog' atrofida aylanish potensial to'sig'ining kichikligi, kichik molekulalararo ta'sir va zanjirdagi atomlarning zich joylashmaganligi oqibatida yuqori bukiluvchanlikka ega bo'lishi bilan tushuntiriladi.

21-jadval

Gaz – polimer sistemasi uchun 20°C dagi P, D va σ koeffitsientlarining qiymatlari

Polimer	N ₂			H ₂			O ₂			CO ₂		
	$P \cdot 10^{17}$	$D \cdot 10^{10}$	$\sigma \cdot 10^7$	$P \cdot 10^{17}$	$D \cdot 10^{10}$	$\sigma \cdot 10^7$	$P \cdot 10^{17}$	$D \cdot 10^{10}$	$\sigma \cdot 10^7$	$P \cdot 10^{17}$	$D \cdot 10^{10}$	$\sigma \cdot 10^7$
Polidimetilsiloksan	188	23,3	8,1	390	83	4,7	380	30	12,6	1,64	38	43
Tabiiy kauchuk	5	0,9	5,5	32	8,4	3,8	14	1,4	10,2	82	0,8	105

Ko'ndalang bog'lar soni ortishi, ya'ni choklash darajasining ortishi bilan polimerlarning gaz o'tkazuvchanligi pasayadi.

Barcha bayon qilinganlar polimerlar bilan nisbatan kuchsiz ta'sirlashuvchi, ya'ni sorbsiyalanish koeffitsienti nisbatan katta bo'lmagan gazlar va bug'larning o'tuvchanligiga tegishli. Bug'larning polimerlar bilan kuchli ta'sirlashuvida ularning o'tuvchanligi asosan sorbsiyalanish koeffitsientining qiymati bilan belgilanadi: σ qancha katta bo'lsa, o'tkazuvchanlik shuncha yuqori bo'ladi. Masalan, selluloza suv bug'ida bo'kadi va shuning uchun uning suv o'tkazuvchanligi suv bug'ida bo'kmaydigan tabiiy kauchukka nisbatan ancha katta. Past gidrofillikka ega materiallarning suv o'tkazuvchanligi gidrofilligi yuqori bo'lgan (sellyulozalar va boshqalar) polimerlarning o'tkazuvchanligidan 6 tartibga farq qiladi. Suyuqlikning qutbliligi ortishi bilan P ning qiymati kauchuklarda kamayadi, sellulozada esa – ortadi.

Polimerlar o'tkazuvchanligiga ba'zi omillarning ta'siri

Haroratning ta'siri. Polimerlarda doimiy gazlarning erish issiqligi katta bo'lmagani sababli, eruvchanlik koeffitsienti harorat bilan kam o'zgaradi. Diffuziya koeffitsienti haroratga ma'lum darajada bog'liq va u o'tkazuvchanlik koeffitsientining o'zgarishiga olib keladi. Buni quyidagi tenglama bilan ifodalash mumkin:

$$P = P_0 e^{-\frac{\Delta G_{o'tk}}{RT}} \quad (15.16)$$

bunda, $\Delta G_{o'tk}$ – o'tkazuvchanlikning faollanish erkin energiyasi. (15.16) tenglamaga binoan harorat ortishi bilan gaz o'tkazuvchanlik kamayadi.

Quyimolekulyar suyuqliklar va plastifikator ta'siri. Gaz o'tkazuvchanlikka polimerda suyuqlik, xususan plastifikatorlarning mavjudligi katta ta'sir o'tkazadi. Polimerga oldindan suyuqlikning shimdirilishi doimo gaz o'tkazuvchanlikning ortishiga olib keladi. Bu ikki sabab bilan tushuntiriladi: birinchidan, polimerga yaxshi yutiladigan suyuqliklar uni plastifikatsiyalaydi, ya'ni zanjir bukiluvchanligini oshiradi, va ikkinchidan, quyi molekulyar suyuqlikning erkin hajmi polimerning erkin hajmidan katta bo'lgani

sababli gaz suyuqlik orqali diffuzlanadi. Mazkur effekt qator gidrofil polimerlar tomonidan namlikning yutilishida kuzatiladi. Masalan, selluloza yoki polivinil spirtining gaz o'tkazuvchanligi quruq holatdagiga qaraganda, namlangan sharoitda ancha katta. Suvda yaxshi bo'kkan ba'zi gidrofil polimerlar iviqqa aylanadi va gazlar suyuqlik orqali yaxshi diffuzlanadi.

Suvni kam yutadigan qutbsiz polimerlar gaz o'tkazuvchanlikni quruq holda ham, nam holatda ham deyarli bir xil ta'minlaydi, ammo ularning gaz o'tkazuvchanligi ularga oldindan plastifikatsiyalovchi CCl_4 yoki geksan bug'larini yuttirilganda ortadi. Shu sababli plastifikatsiyalangan polimerlarning gaz o'tkazuvchanligi plastifikatsiyalanmaganga qaraganda yuqori bo'ladi. Bu alkilftalatlar bilan plastifikatsiyalangan selluloza atsetati pardalarida, plastifikatsiyalangan polixlorotriftoretlen va boshqalarda kuzatilgan. Plastifikatsiyalangan polimerlar, xususan plastifikatsiyalangan polivinilxlorid va selluloza efirlari yuqori nam o'tkazuvchanlikka ega. Bunda plastifikatorning bir xil mol miqdorida alkil radikali o'lchamining ortishi bilan gaz o'tkazuvchanlik ortadi.

To'ldiruvchilar ta'siri. To'ldirilgan kompozitsiyalarning gaz o'tkazuvchanligiga to'ldiruvchilarning ta'siri juda murakkab. Masalan, polimerlarga kukunsimon polimerlarni 5 – 10% kiritish gaz o'tkazuvchanlik koeffitsientining sezilarli kamayishiga olib keladi. To'ldiruvchi miqdorini 20 – 30 % (hajmiy) gacha oshirganda P ning qiymati kamayishda davom etadi. To'ldiruvchi miqdori 40 – 50% ga etganda o'tkazuvchanlik keskin ortadi. O'tkazuvchanlikning bunda, y ekstremal tabiati polimer – to'ldiruvchi sistemasi kabi geterogen sistemada gaz o'tkazuvchanlik mexanizmining murakkabligi bilan bog'liq. Geterogen sistemalarda material orqali gazning o'tishini belgilovchi asosiy faza – sistemaning uzluksiz fazaligidir; ayni holatda to'ldiruvchi sirtida molekullari adsorbilanuvchi yuqori darajada zich joylangan strukturalar hosil qilgan holda kichik gaz o'tkazuvchanlikka ega polimer fazadir. To'ldiruvchi konsentratsiyasi qancha katta bo'lsa, polimerning shuncha ko'p miqdori zichlashgan holatga o'tadi va gaz o'tkazuvchanlik kamayadi. To'ldiruvchining katta miqdorida polimer fazada uzilishlar sodir bo'ladi deb taxmin qilinadi, ya'ni uzluksizlik buziladi. Yuqori to'ldirilgan polimerda gazning fazaviy ko'chishini ta'minlovchi ochiq kapillyarlar hosil qiladi: diffuzion o'tuvchanlik gazning molekulyar yoki qovushqoq oqimi bilan almashadi.

Ionalmashuvchi yuqori molekulyar birikmalar

Funksional guruhlar polimer eritmalarda ionlanadigan to'rsimon tuzilishga ega yuqori molekulyar organik birikmalar ionitlar deb ataladi. Ionalmashuvchi yuqori molekulyar birikmalarning o'ziga xos tomoni shundaki, ular suv va boshqa erituvchilarda bo'ksa ham, ammo erimasligi kerak. Erimaslikka talab, bu polimerlarning ionalmashtiruvchi kolonkalarda ishlatilishi bilan bog'liq bo'lib, uzoq vaqt suv va boshqa erituvchilar bilan kontaktda bo'ladi. Bunday kolonkalarining ishlash sharoitlarida yaxshi sifatli tipik ionitlar nafaqat erimasligi, balki bir necha o'n-yillar davomida o'z fizikaviy va kimyoviy xossalarini saqlagan holda massasini ham o'zgartirmasligi lozim. Bunday erimaydigan polimer olish uchun chiziqli makromolekulalarni choklash orqali uch o'lchamli to'rsimon polimerlar yoki bifunksional va polifunksional monomerlar aralashmasidan polimer sintez qilinadi. Makromolekulalarni choklagan ko'prik sifat bog'lar uzunligi va soni reaksiyada foydalanilgan «choklovchi agentlar» yoki polifunksional monomerlar tabiati va miqdoriga bog'liq bo'lib ionit xossalariga juda kuchli ta'sir qiladi. Masalan, ancha «siyrak» to'rdagi smolaning bo'kishga moyilligi va undagi ionlar diffuziyasining tezligi «zich» to'rga qaraganda ancha katta bo'ladi. To'rdagi ko'ndalang choklovchi bog'lar «quyuqligi»ni reaksiyada ishtirok etayotgan moddalar va ularning miqdoriy nisbatini tanlash orqali yuqorida ko'rsatilgan xossalarni talabga ko'ra o'zgartirish mumkin va shu bilan birga katta ionlar uchun «to'siqli», ammo ancha kichik ionlarni bimalol o'tkazadigan ionitlar tayyorlash mumkin. Shuning uchun polimerlar sorbentlarning, jumladan, ionalmashuvchi qatronlarning o'ziga xos tomonlarini, polimerlarning g'ovaksimon strukturasi shakllanish qonuniyatlarini va uni baholash usullarini, polimerlarda quyimolekulyar suyuqlik va bug'larning sorbilanish mexanizmlarini taxlil qilish maqsadga muvofiq.

Bir modda tomonidan ikkinchi moddaning yutilishi, masalan, bir suyuqlikning ikkinchi suyuqlikni yoki suyuqlikning gazlarni yutishi sorbsiya deb ataladi, lekin ko'p hollarda mazkur atama orqali gaz molekulalari, bug'lar, suyuqliklar yoki ionlarning qattiq moddalarga yutilish jarayoni tushuniladi va bu ikki mexanizmدا sodir bo'lishi mumkin:

1) jism moddani faqat yuzaki – ichki va tashqi (birinchisi *g'ovak* qattiq jismlarda katta ahamiyatga ega) tomoniga yutishi mumkin; bu jarayon *adsorbsiya* deyiladi. Yutuvchi jism *adsorbent*, yutilayotgan modda esa – *adsorbat* yoki *adsorbtiiv* deb ataladi. Bu jarayon, adsorbat va adsorbent orasida Van-der-Vaals kuchlari mavjud bo'lsa, *fizikaviy adsorbsiya*, va ular orasida kimyoviy reaksiya sodir bo'lib yutilish jarayoni ketsa, *xemosorbsiyaga* bo'linadi.

2) Sorbilanayotgan modda molekulari qattiq modda ichiga, uning atomlari, ionlari yoki molekulari orasidagi kuch maydoniga butun hajm bo'yicha kirib boradi; bunda, yana ikkita jarayon sodir bo'lishi mumkin: gaz yoki bug' qattiq jismda erishi mumkin yoki u bilan kimyoviy birikma hosil qilishi mumkin.

Ko'p hollarda *sorbsiya* umumiy atamasi bilan nomlanuvchi adsorbsiya va erish jarayonlari bir vaqtda sodir bo'ladi. Yutayotgan jism *sorbent*, yutilayotgan yoki eriyotgan moda – *sorbat* deyiladi.

Sorbsiya yoki adsorbsiya sorbent tomonidan yaratiladigan kuch maydonida sodir bo'ladi. Bunda mineral sorbentlar (faollantirilgan ko'mir, metall oksidlari va boshqalar) uchun rivojlantirilgan fizikaviy adsorbsiyaning klassik nazariyasi bo'yicha, sorbat molekulari sorbentning kuch maydoniga tushib qolib o'zgarishlarga uchraydi, sorbent esa «qo'zg'olmaganligicha» qoladi deb taxmin qilinadi, shundan «inert» sorbent tushunchasi kelib chiqqan.

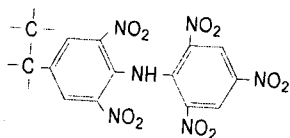
Yuqori molekulyar birikmalar asosidagi sorbentlar *ionitlar* deyiladi va ular *kationitlar* hamda *anionitlarga* bo'linadi. Kationitlar mayda, harakatchan va kationlar almashuvchi (ko'pincha H^+) va yuqorimolekulyar anionlarga dissotsilanadi. Anionitlar oson ko'chib yuruvchi mayda anionlar (masalan, OH^-) va yuqorimolekulyar kationlar hosil qiladi. Kationitlarning ko'pchiligi erimaydigan polifunksional polikislotalar bo'lib, ular tarkibiga $-COOH$, $-SO_3H$, $-OH$, $-SH$, fosfor va mishyak kislotalari qoldiqlari va h.k.kiradi. Anionitlar erimaydigan yuqori molekulyar asoslar bo'lib, $-NH_2$, $-NH_3OH$, $-NHR$, $-NR_2$, to'rtlamchi sulfoniy va fosfoniy asoslari qoldiqlari va h.k.kabi katta miqdordagi asos guruhlar tutadi. Ayni bir ionit tarkibida turlicha kislotali yoki asosli ionogen guruhlar bo'lishi mumkin.

Ionalmashuv amalga oshishi uchun, avvalo, faol guruhlar ionlar juftligi dissotsilanishi shart, ya'ni harakatchan aksionlar «ozod bo'lishi» lozim. Oksifenil guruhlarda bu $pH > 9$ da, karbonil guruhlarda

esa $pH > 5$ da sezilarli darajada bo'ladi. $-SO_3H$ guruh kislotali, $-\dot{N}R_3, \bar{O}H$ neytral yoki kuchsiz ishqoriy muhitda to'liq dissotsilanadi.

Ionogen guruhlar ionitlarga monomer (masalan, metakril kislotasini divinilbenzol bilan sopolimerlab - $SOOH$ kiritish) bilan yoki tayyor polimerni kimyoviy qayta ishlab (stirolning divinilbenzol bilan sopolimerini sulfolab, shu polimerni nitrolab, so'ngra $-NO_2$ ni $-NH_2$ gacha qaytarib) kiritiladi; bulardan tashqari inert to'rsimon polimerga ionogen guruhlar tutgan monomerni shimdirib so'ngra uni polimerlash («qafasdagi ilon» turidagi kompozitsiya) orqali amalga oshirish mumkin. Bunda hosil bo'lgan chiziqli polimer («ilon») makromolekulalar qafasda chigallashib ketishi natijasida to'rsimon struktura hosil qiladi va amalda erimaydigan holatga o'tadi.

Ionogen guruhni tanlash ionitning qaysi maqsadda ishlatilishiga bog'liq. Masalan, $NaCl$ yoki Na_2SO_4 kabi tuzlar bilan ishlaganda Na^+ va H^+ ionlarini almashtirish uchun kuchli kislotali $-SO_3H$ guruhlar talab qilinadi; $NaCl$ va $NaHSO_3$ aralashmasini $NaCl$ va SO_2 aralashmasiga o'tkazish uchun - $COOH$ guruhli kationitlardan foydalangan yaxshi. Ma'lum ionni yuqori darajada tanlab biriktiradigan ionitlar olish mumkin. Masalan, dengiz suvidan kaliy ajratib olish uchun (NH -guruh vodorodi K^+ ga almashadi) quyidagi strukturali polimer taklif qilingan:



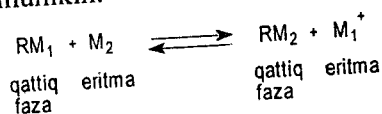
Tahlilning bo'lakli usullarida ishlatiladigan turli reaktivlarni polimerlar tarkibiga kiritib boshqa selektiv ionitlar olish mumkin.

Ko'pincha suspenszion polimerlash usuli bilan yoki inert erituvchi muhitida «choklanmagan» polimerni suyuqlantirilgan holda aralashtirib so'ngra sovutish orqali ionitlar olinadi. Ionitlarni bunda, y holda ishlatish kolonnaning zich to'lishini osonlashtiradi va filtrlanuvchi suyuqlikning harakatlanishi uchun eng qulay sharoitlar yaratadi. Polimerdagi N^+ va OH^- aksionlarning harakatchanligi ionogen guruhning tabiatiga bog'liq. Kationit suvga botirilganda uning zarrachalari bo'kadi va fazoviy to'r cho'ziladi. Qo'zg'almas makromolekulyar to'r kovalent bog'lar bilan mustahkam bog'langan manfiy zaryadlangan guruhlar (masalan, SO_3^-)ni o'z orqasida qoldirib

N^+ ionlarining intilishi tufayli sirt orqali suv fazasiga chiqadi. Kationit munchoqlari sirtida qo'sh elektr qavat hosil bo'ladi, shu bilan birga manfiy zaryadlar polimer fazada, musbat zaryadlar esa suvli fazada bo'ladi. Agar juda mayin maydalangan polimerni suv bilan aralashtirilsa, hosil bo'lgan suspenziyada pH ning qiymati past bo'ladi. Qizig'i shundaki, aralashtirishni to'xtatib polimer zarrachalarining cho'kishiga imkoniyat yaratilsa, suyuqlik yana neytral bo'lib qoladi. Boshqacha aytganda, H^+ ionlarining suv fazaga o'tishga intilishiga qaramay, elektrostatik tortishuv kuchlari tomonidan polimer sirtidan uncha uzoq bo'lmagan masofada ushlanib turadi. OH^- ionlarining xuddi shunday bog'liqligi anionitlar uchun ham xarakterli. Demak, quyimolekulyar kislotalar va asoslarga xos H^+ va OH^- ionlarining eritmaga diffuziyasi ionitlarda bo'lmaydi.

Agar harakatlanayotgan, ammo bog'langan ionlar yaqinida o'sha ishorali boshqa ionlar paydo bo'lsa holat o'zgaradi. Bunda yangi ionlar makroionlarning u bilan dastlabki bog'langan kichik ionlarga nisbatan tortilishi kompensatsiyalanadi, ularga eritmaga diffuziyalanish imkoniyatini berib, «ozod qiladi», ya'ni ionalmashish sodir bo'ladi. Shuning uchun ham bo'kkan ionit, uning erimasligiga qaramay, eritma bilan muvozanatda turadi va uning faol guruhlarini kislotalar yoki asoslar bilan potensiometrlik titrlash mumkin. Agar ionit $-SO_3H$ va $-NR_4OH$ kabi kuchli kislotali yoki kuchli asosli guruhlarga ega bo'lsa, ion almashuv amalda eritma pH iga bog'liq bo'lmaydi, ammo bu omil faqat ishqoriy (kislotali guruhlar) va kislotali (asosli guruhlar) eritmalarida ionalmashuvga faol kirishuvchi kuchsiz dissotsilanuvchi guruhlarda ($-COOH$, $-NH_2$) katta ahamiyatga ega.

Amalda ionalmashuv odatda elektrolit eritmasini ionitning bo'kkan donachalari bilan to'ldirilgan kolonka orqali o'tkazilib amalga oshiriladi. Bunday sodir bo'luvchi jarayonlarga ekvivalentlik qoidasiga bo'ysinuvchi geterogen kimyoviy reaksiyalar deb qarash mumkin:



kation almashuv



anion almashuv

bunda, R – bitta faol guruhli elementar zveno; M_1^+ va M_2^+ – almashinuvchi kationlar; A_1^- va A_2^- – almashinuvchi anionlar. Keltirilgan misollardan ko‘rinib turibdiki, eritmadan yutilgan har bir ekvivalent ionga ionitdan eritmaga bir xil zaryadli boshqa ionning bir ekvivalenti o‘tadi. Bu jarayonlar odatda qaytar bo‘lib, ionlarni regeneratsiyalashda foydalaniladi.

Bulardan tashqari amfoter ionlar ham bo‘lib, ularda bir vaqtning o‘zida ham kation, ham anion almashinuvi sodir bo‘lishi mumkin.

Ionitning ionalmashuv qobiliyatining miqdoriy xarakteristikasi bo‘lib polimerning ma‘lum namunasi tomonidan yutilgan yoki siqib chiqarilgan milligramm–ekvivalent soni – *ionalmashuv sig‘imi* hisoblanadi. Bunda ionitdagi ionogen guruhlar soni bilan belgilanadigan va o‘zgarmas kattalikka ega to‘liq sig‘im va ishchi (foydali) sig‘imga ajratiladi. Ishchi sig‘im almashish uchun qulay joylar miqdori, muhitning ayni pH da ionlanish darajasi, tabiati (valentligi, hajmi, gidratatsiya darajasi, ionitning faol guruhlariga moyillik) va eritmadagi ionlar konsentratsiyasiga, ionit tabiatiga (kimyoviy struktura, choklanish zichligi), ionitlarning faol guruhleri (gidrotatsiya va dissotsiatsiya darajalari) va aksionlar va h.k ga bog‘liq.

Ionitlarning almashish xossalarini yaxshilash ularda g‘ovaklar hosil qilish bilan amalga oshiriladi. G‘ovaklik ayni moddaga xos xususiyat bo‘lmay, namunani tayyorlash jarayonida shakllanadi.

G‘ovakli materiallar, jumladan, g‘ovakli polimerlar olishning qator usullari mavjud:

1. Uchuvchan moddalarni yoki kristallgidrat suvini haydab chiqarish bilan sodir bo‘ladigan kompakt materialni termik qayta ishlash. G‘ovakli faol ko‘mir yoki seolitlar shu usulda olinadi. Turli xil polimerlarni termik qaytaishlash orqali yuqori g‘ovakli ko‘mirlar (masalan, polivinilidenxloridni pirolizlash bilan olinadigan *saran ko‘mirlari*) olinadi.

2. Ma‘lum sharoitlarda gazsimon moddalar hosil qilib polimerda g‘ovaklanish, so‘ngra shu strukturani saqlab qoladigan maxsus moddalar – *poroforlar* qo‘shish bilan olinadi.

3. Polimerni yuqori bosimli gaz (odatda azot) bilan (≈ 20 MPa) to‘yintirib, so‘ngra bosimni so‘ndirish. Bunda g‘ovak o‘lchamlari polimerning plastikligiga bog‘liq.

4. Monomerlarga ma'lum o'lchamdagi zarrachalardan iborat organik yoki noorganik qattiq moddalar suspenziyasini qo'shish va uni tayyor polimerdan chiqarib tashlash.

5. Polimer sintezi yoki uni buyumga aylantirishni erituvchi ishtirokida amalga oshirib, so'ngra erituvchini chiqarib tashlash. Bunda polimerda erituvchi egallab turgan katta o'lchamdagi bo'shliqlar qoladi.

6. Yaxshi erituvchilarni ketma-ketlik bilan yomon erituvchilarga almashtirish (inklyudirlash). Bu usul g'ovaksimon polimerlar (masalan, sellulozani g'ovaklashtirish) olishda ishlatiladi. Bunda selluloza plastifikator vazifasini o'tovchi suvda bo'ktiriladi, so'ngra selluloza tarkibidagi suv metanol bilan siqib chiqariladi. Metanol o'z navbatida pentan bilan siqib chiqariladi; shunday qilib avval suv egallab turgan bo'shliqni pentan egallaydi; uning qaynash harorati past bo'lgani uchun oson bug'lanadi. G'ovaksimon struktura doimo yaxshi erituvchidagi polimer eritmasini cho'ktiruvchiga quyish bilan olinadi.

7. G'ovaksimon strukturani liofil quritish deb ataluvchi usul bilan ham hosil qilish mumkin. Bu usul polimer eritmasini suyuq azot haroratida muzlatib xuddi shu haroratda vakuumlashga asoslangan. Bunda erituvchi sublimatlanadi, muzlagan polimer strukturasi esa deyarli o'zgarmay qoladi.

Demak, polimerning g'ovaksimon strukturasi eritmada erituvchini chiqarish usuli bilan hosil qilinadi. Polimerlanish yoki polikondensatlanishni eritmada olib borish doimo g'ovaksimon struktura hosil bo'lishiga olib keladi va bu qator hollarda uch o'lchamli to'rsimon strukturali g'ovakli polimerlar olishda ishlatiladi. Mazkur usul bilan g'ovaksimon tolalar va pardalar olish mumkin.

Polimerlarning g'ovaksimon strukturasi baholash usullari

Sorbentning g'ovakliligi miqdoriy jihatdan qator parametrlar: solishtirma sirt S_{sol} , g'ovaklarning umumiy hajmi W_0 , g'ovaklar radiusi r va radiuslari bo'yicha g'ovaklar hajmining taqsimlanish differensial egrisi bilan baholanadi. Mineral sorbentlar uchun ishlab chiqilgan bu parametrlarni aniqlash usullari polimerlar uchun ham

qo'llaniladi. Ularning har biri g'ovaklar o'lchamining ma'lum sohalarini o'z ichiga oladi.

Usul

Sorbsion
Sumobli porometriya
Elektronmikroskopiya
Optik mikroskopiya
Rentgenografiya

G'ovaklar o'lchami, sm

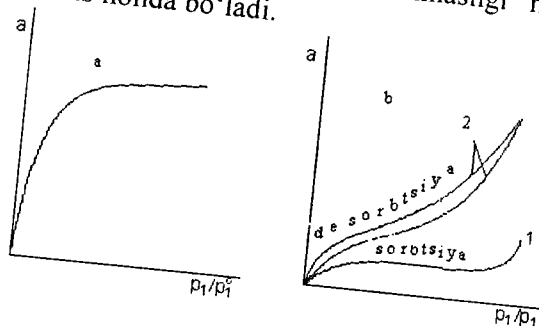
$10^{-7} - 10^{-5}$
 $10^{-7} - 10^{-3}$
 $10^{-6} - 10^{-4}$
 10^{-4}
 $10^{-8} - 10^{-5}$

Bevosita usul bo'lib, nafaqat g'ovak o'lchami, balki uning shakli haqida ham fikr yuritish imkonini beruvchi elektron mikroskopiya usuli hisoblanadi. U ma'danli sorbentlar va polimerlarni tekshirish uchun ishlatiladi. Barcha usullar ichida sorbtion, simobli porometriya va zichliklar usullari keng tarqalgan.

Sorbsion usul. Sorbsion usul quyimolekulyar suyuqlik bug'ning turli xil bosimlarda sorbent tomonidan yutilgan miqdorini aniqlashga, sorbsiya hamda desorbsiya izotermalarini tuzib, ular asosida $S_{sol}, W_0, \bar{r}_{ox}$ larni hamda taqsimlanish differensial egrilarini (TDE) hisoblashga asoslangan.

Sorbtsiyalangan bug' miqdorini spiralli juda sezgir tarozlar (Mak-Benning tortish usuli) yordamida yoki avvaldan ma'lum, darajalangan hajmda (hajmiy usul) bug'ning kamayishi o'lchanadi.

Sorbentlarning g'ovakligiga qarab sorbsiya izotermalari S simon yoki Γ simon egrilar ko'rinishida bo'lishi mumkin (128-rasm). Sorbsiya va desorbsiya egrilari mos kelmasligi mumkin, ya'ni sorbsion gisterezis holida bo'ladi.



128-rasm. Bir jinsli mayda g'ovakli sorbentlar (a), g'ovaksiz (b, 1 egri chiziq) va ko'chuvchan g'ovakli sorbentlarda (b, 2 egri chiziq) bug'lar sorbsiyasining tipik izotermalari.

Sorbentning solishtirma sirtini hisoblash. Sorbsiya izotermasi S_{sol} simon ko'rinishda bo'lsa, sorbentlarning solishtirma sirti Brunauer, Emmet va Teller tomonidan taklif qilingan tenglama bo'yicha hisoblanadi (BET usuli):

$$\frac{p_1/p_1^0}{a(1-p_1/p_1^0)} = \frac{1}{Ca_m} + \frac{C-1}{Ca_m} \cdot \frac{p_1}{p_1^0} \quad (15.17)$$

bunda, p_1 - sorbatning sorbent ustidagi bug'ning muvozanatli bosimi; p_1^0 - o'sha haroratda sorbatning to'yingan bug' bosimi; a - sorbilangan modda konsentratsiyasi, mmo'l/g; a_m - tekis monomolekulyar qavatdagi modda konsentratsiyasi, mmo'l/g; C - doimiy son.

(15.17) tenglamaga binoan $\frac{p_1/p_1^0}{a(1-p_1/p_1^0)}$ ning p_1/p_1^0 bo'yicha bog'liqligi to'g'ri chiziq bilan ifodalanadi. To'g'ri chiziq og'ish burchagi tangensi va uning ordinata o'qi bilan kesishgandagi kesmadan a_m va S kattaliklarni hisoblash mumkin:

$$a_m = \frac{1}{k+b} \quad C = \frac{k+b}{b} \quad (15.18)$$

Monomolekulyar qavatda yutilayotgan moddaning bitta molekulasiga egallaydigan maydon w (sm^2 da) va molekular soni $a_m N_A \cdot 10^{-3}$ (N_A - Avogadro soni)ni bilgan holda sorbentning solishtirma sirtini (m^2/g da) hisoblash mumkin:

$$S_{sol} = a_m w N_A \cdot 10^{-7}$$

Bitta molekula band qilgan yuzani quyidagi tenglama vositasida hisoblanadi:

$$w = 4 \cdot 0,866 \left(\frac{M}{4\sqrt{2}N_A} \right)^{2/3} \quad (15.19)$$

bu yerda, M - 1 mo'l sorbilangan modda massasi.

Sorbent g'ovaklarining umumiy hajmini hisoblash. Bir jinsli mayda g'ovakli sorbentlardagi g'ovaklarning umumiy hajmini hisoblash uchun Dubinin va Radushkevich tenglamasidan foydalaniladi:

$$\lg a = \lg \frac{w_0}{V} - 0,43B \left(\lg \frac{p_1^0}{p_1} \right)^2 \quad (15.20)$$

bu yerda, V - 1 mo'l sorbatning hajmi; w_0 - g'ovaklarning umumiy hajmiga teng to'yingan holatdagi suyulgan bug'ning hajmi; r_l -

to'yingan bug' bosimi; V – doimiy son; a – sorbat miqdori. $\lg a - \left(\lg \frac{p_1^0}{p_1} \right)^2$ koordinatlarida (15.20) tenglama to'g'ri chiziqli bilan

ifodalanadi, ordinata o'qi bilan kesishgandagi b kesma $\lg \frac{w_0}{V}$ ga teng.

Bu kesmaning qiymati bo'yicha sorbent g'ovaklarining umumiy hajmi w_0 hisoblanadi.

(15.20) tenglama mayda g'ovakli sorbentlar uchun o'zini oqlaydi. Yirik g'ovakli sorbentlar g'ovaklarining umumiy hajmi quyidagi tenglama vositasida hisoblanadi:

$$w_0 = aV \quad (15.21)$$

bunda, a – 1 g sorbent tomonidan maksimal yutilgan sorbatning mollar soni ($p_1/p_1^0 = 1$) dagi sorbsiya izotermasidan aniqlanadi; V – 1 mo'l sorbatning hajmi.

G'ovaklar radiusini hisoblash va taqsimlanish differensial egrilarini (TDE) chizish. S_{sol} va w_0 qiymatlarini bilgan holda g'ovakning o'rtacha radiusini ($\bar{r}$ da) quyidagi tenglama bilan hisoblash mumkin:

$$\bar{r}_{or} = \frac{2w_0}{S_{sol}} \cdot 10^4 \quad (15.22)$$

G'ovak radiusini katta aniqlikda aniqlash uchun Kelvin tenglamasidan foydalaniladi:

$$r = \frac{2\sigma V}{RT \lg p_1/p_1^0} \quad (15.23)$$

bu yerda, σ – sorbatning sirt tarangligi; V – 1 mo'l sorbatning hajmi; R – gaz doimiysi; T – harorat, K.

Radiuslar bo'yicha g'ovak hajmining taqsimlanish differensial egrilarini hisoblash desorbsiya izotermasi asosida amalga oshiriladi; buning uchun desorbsiya izotermasining turli bosqichlariga mos keluvchi bir nechta oraliqlarga bo'linadi. Har bir oraliq uchun desorbsiyalangan moddaning millimollar soni $\Delta a, \Delta r$ kattalik, ya'ni shu intervalning eng chekka ikki p_1/p_1^0 qiymatlariga to'g'ri kelgan $r_1 - r_2$ radiuslar farqini va ayni bosqichda bo'shaydigan g'ovaklarning o'rtacha radiusi $\bar{r}$ hisoblanadi. Bu holda:

$$\bar{r} = \frac{r_1 + r_2}{2} \quad (15.24)$$

So'ngra suyuqlangan bug' hajmida (ΔV) ifodalangan desorbsiya qiymati hisoblanadi:

$$\Delta V = \Delta aV \quad (15.25)$$

bunda, $V - 1$ mo'l sorbatning hajmi.

Olingan natijalar asosida $\Delta V / V - \bar{r}$ koordinatlarida grafik chiziladi.

Zichliklar usuli. Sorbent g'ovakliligining obyektiv xarakteristikasi bo'lib g'ovaklarning maksimal hajmi $w_{0,maks}$ (yoki umumiy g'ovaklilik) hisoblanadi. Bu har qanday o'lchamdagi molekular kirib borishi mumkin bo'lgan barcha g'ovaklar hajmi bo'lib, unda polimer turli xil o'lchamdagi g'ovaklarga ega, ularning devorlari esa ideal kristall joylashishga yoki ideal monolit amorf moddaga ega deb faraz qilib hisoblash mumkin. U holda

$$w_{0,maks} = V_T - V_{id.kr.} \quad \text{yoki} \quad w_{0,maks} = V_T - V_{monol.} \quad (15.26)$$

bunda, V_T - sorbentning ayni haroratdagi mo'l hajmi.

$w_{0,maks}$ qiymatini quyidagi tenglama bilan ham hisoblash mumkin:

$$w_{0,maks} = \frac{1}{d_k} - \frac{1}{d_{haq}} \quad (15.27)$$

bu yerda, d_k va d_{haq} - tuyuluvchi va haqiqiy zichliklar.

Tuyuluvchi zichlik - bu ayni haroratda sorbentdagi g'ovaklarni hisobga olgandagi zichlik. To'g'ri geometrik shakldagi zarrachalar uchun uni jismning geometrik o'lchami va massasi asosida aniqlanadi. Noto'g'ri shakldagi zarrachali sochiluvchan moddalar uchun d_k ayni modda sirtini mutlaqo ho'llamaydigan va shu sababli uning g'ovaklari ichiga kirib borolmaydigan suyuqliklardan foydalanib piknometrik yoki dilatometrik usullarda aniqlanadi. Ko'p hollarda bu maqsad uchun simob ishlatiladi.

Haqiqiy zichlik deganda namunaning zich qismi yoki g'ovak «devorlari» zichligi tushuniladi. Bu ham, namuna sirtini yaxshi ho'llaydigan va g'ovaklar ichiga kirib boruvchi suyuqliklardan foydalanib, piknometrik yoki gradientli naychalar yordamida aniqlanadi.

Namuna sirti ho'llanadigan va ho'llanmaydigan suyuqliklar muhitida aniqlangan zichliklar katta farq qilishi mumkin. Shuning uchun polimerning zichligi aniqlangan sharoit ko'rsatilishi lozim.

Simobli porometriya. Qattiq moddalarning g'ovaksimon strukturasini g'ovaklarning o'lchami ancha keng diapazonda o'rganishni simobli porometriya usuli yordamida ham amalga oshirish mumkin. Simobli porometriya usuli berilgan bosimda material

g'ovaklariga kirib boruvchi simob hajmini o'lchash va simob bilan to'lgan g'ovaklar radiusini aniqlashga asoslangan. Bu usul juda keng diapazondagi 30 dan yuz minglab angstromgacha radiusli g'ovaklarni aniqlash imkonini beradi. Radiusi 50000 dan 100000 Å bo'lgan ancha yirik g'ovaklar nisbatan past bosimda (0,1 MPa) to'ladi. Juda mayda g'ovaklarni to'ldirish uchun g'ovaklar o'lchami pasayib borishiga qarab 250-400 MPa yuqori bosim ishlatiladi. Shuning uchun odatda ikkita – past va yuqori bosimli poromerlar ishlatiladi.

G'ovaklar radiuslari quyidagi tenglamalar vositasida hisoblanadi:

$$r = \frac{2\sigma \cos \theta}{P} \quad (15.28)$$

bu yerda, σ – tajriba haroratidagi simobning sirt tarangligi; θ – ho'llanishning chekka burchagi; P – berilgan bosim.

V va r qiymatlari bo'yicha g'ovaklar hajmining radiuslar bo'yicha taqsimlanish integral egrilari chiziladi va ularni differensiallab $\Delta V/V - r$ koordinatlarida taqsimlanish egri chiziqlari chiziladi.

Simobli porometr usulidan foydalanganda sirtning tozaligi va tabiatidan bog'liq bo'lgan va bosim bilan o'zgarishi mumkin bo'lgan simobning sirt tarangligi va chekka burchak θ ning qiymatlarini tanlash bilan bog'liq qiyinchiliklar paydo bo'ladi. σ va θ qiymatlarini noto'g'ri baholash, hamda tajriba jarayonida ularning o'zgarishi ehtimolligi, g'ovaklar o'lchamini aniqlashdagi xatolik 30 - 40% ga etishi mumkin. Bundan tashqari, qo'llaniladigan katta bosimlar sorbent strukturasi buzilishiga olib kelishi mumkin. Shu sababli bu usul g'ovaklar o'lchamini aniqlashning mutloq usuli bo'lishi mumkin emas.

Polimer sorbentlarning o'ziga xos xossalari

Polimer sorbentlar strukturasi va xossalari ko'ra qator o'ziga xoslikka ega bo'lib, ularni ishlatish vaqtida va g'ovaksimon struktura parametrlarini aniqlashda hisobga olish lozim.

1. Polimerlar nafaqat qattiq, balki yuqori elastik holatda ham mavjud va bunda, n «g'ovak» va «g'ovaklilik» tushunchalarini ishlatishning haqqoniyligi haqida tabiiy savol tug'iladi. Bu tushunchalar bo'shliqlari vaqt bilan o'zgarmaydigan qattiq polimerlar (shishasimon va kristall) uchun ishlatganda to'g'ri bo'ladi. Elastik

polimerlarda bo'ladigan bo'shliqlar yoki «teshiklar», ya'ni o'z shakli va o'lchamini to'xtovsiz o'zgartirib turadigan fluktuatsion xarakterga ega bo'shliqlarni g'ovaklar deb qarash mumkin emas, ammo ma'lum sharoitlarda hosil qilinadigan, ya'ni doimo mavjud bo'ladigan bo'shliqlar, masalan, g'ovakli rezinalar yoki ko'pikplastlarni g'ovaklar deb atash mumkin.

2. Klassik mineral sorbentlardan farqli o'laroq polimerlar sorbtsiya jarayonida bo'kadi, ya'ni ularning hajmi va strukturasining o'zgarishida ifodalanadigan g'alayonlanish sodir bo'ladi. Bu g'alayonlanish sorbatning polimerga termodinamik moyilligi qancha katta bo'lsa, shuncha yuqori bo'ladi. Bo'kkan polimerdagi yoki geldagi erkin hajm, har qanday suyuqlikdagi kabi, fluktuatsion xarakterga ega, shuning uchun uni g'ovaklilik bilan tenglashtirish mumkin emas.

3. Azot bug'larining past haroratdagi sorbtsiyasini, hajmiy kengayish termik koeffitsienti $\alpha \cdot 10^{-5} - 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$, ya'ni faollangan ko'mir α sidek bo'lgan polimerlargagina nisbatan qo'llash mumkin. Bunda haroratning 220°C ga ($25 - 195^{\circ}\text{C}$) pasayganda sorbentning solishtirma hajmi bor-yo'g'i $0,002 - 0,003 \text{ sm}^3/\text{g}$ ga o'zgarishi mumkin, ya'ni namuna g'ovakliligi sovuтилganda deyarli o'zgarmaydi. Bunday polimerlar uchun g'ovaklilik azot bo'yicha benzoldagiga qaraganda katta degan qoida saqlanadi, lekin ko'p polimerlarning termik kengayish koeffitsienti bir tartibga yuqori bo'ladi. Demak, namuna 200°C ga sovuтилganda uning hajmi $0,1 \text{ sm}^3/\text{g}$ ga kamayishi kerak.

4. Qattiq holatdagi polimerlarda katta bosimlar ta'sirida majburiy – elastik qaytar deformatsiya rivojlanishi mumkin. Bu simob-porometrik o'lchashlarda namoyon bo'lishi mumkin. Bir jinsli g'ovak polimerlarda barcha g'ovaklar bir xil bosim ostida to'lganda, g'ovaklar devorlari ikki tomonlama bosimga uchraydi va siqilishi mumkin, ularning presslanishi sodir bo'ladi. Turli o'lchamdagi g'ovaklar har xil bosimlarda simob bilan to'ladi. Bunday sharoitlarda bittasi simob bilan to'lib, ikkinchisi hali to'lmagan ikki g'ovak orasidagi devor biryozqlama bosimga uchrab deformatsiyalanib g'ovaklarni yopib qo'yadi.

Polimer sorbentlarning sinflanishi

Polimer sorbentlarni, mineral sorbentlar kabi, to'rt sinfga bo'linadi:

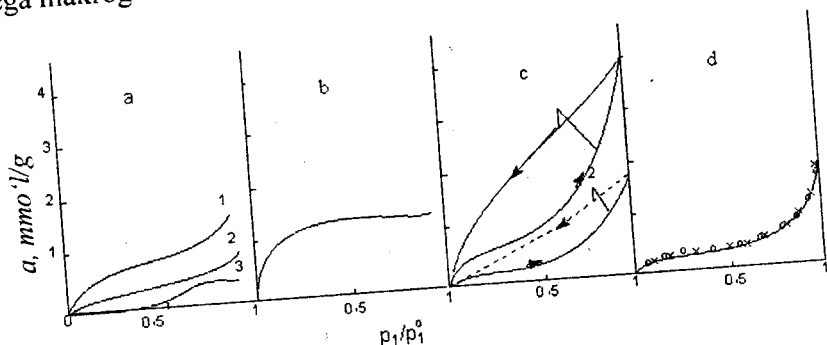
1. *G'ovaksiz sorbentlar.* Bular sorbtsion gisterezissiz va uncha katta bo'lmagan miqdordagi maksimal yutilgan sorbatli S-simon izoterma bilan xarakterlanadi. Bunday izotermalar qator kristall polimerlar (polivinil spirti, polivinilidenxlorid va boshqalar) va ba'zi zich joylangan shishasimon polimerlar (blok-polimetilmetakrilat va polistirol) uchun kuzatiladi. Kristall polietilen bug'ning kichik nisbiy bosimlar sohasida «inert» sorbatlar bug'larini amalda sorbilamaydi, masalan, metanolning juda kichik miqdorda sorbilanishi faqat p_1/p_2 ning juda katta qiymatlarida kuzatiladi. Bunday polimerlar g'ovaklar umumiy hajmining nul qiymati bilan ($w_0=0$) va solishtirma sirtning juda kichik qiymatlari ($S_{ud}=1-7 \text{ m}^2/\text{g}$) bilan tavsiflanadi. «Inert» suyuqliklar bug'larining polimerlarga sorbsiyalanish izotermalari 129-rasmda keltirilgan.

2. *Makrog'ovakli yoki birjinsli mayda g'ovakli sorbentlar.* Bular g'ovaklari radiusi $16 \text{ \AA}$ gacha bo'lgan G-simon izotermalar bilan tavsiflanadigan (129-rasm, b), ko'rinishi sirtning sorbat molekullari bilan to'yinishi natijasida emas, katta miqdordagi molekullarning yutilishi uchun nozik g'ovaklar ichiga kirib borishining qiyinligi bilan xarakterlanuvchi sorbentlardir. Mikrog'ovakli sorbentlar uchun solishtirma sirt tushunchasi fizik ma'noga ega emas, chunki har bir g'ovak ichiga bor-yo'g'i sorbatning 2-3 ta molekulasigacha sig'ishi mumkin. Bunday Γ -simon izotermalar suv bug'larining ataktik polistirol, n-geksanning sellyulozada sorbsiyalanishida kuzatiladi, ammo bunday polimer sorbentlarning umumiy g'ovaklari hajmi, bu qiymat $0,5 \text{ sm}^3/\text{g}$ ga etishi mumkin bo'lgan mikrog'ovakli ko'mir yoki seolitlarnikidan, bir necha marta kichik bo'ladi.

3. *Tutash g'ovakli sorbentlar.* Bular radiusi 16 dan $1000-2000 \text{ \AA}$ gacha bo'lgan katta sorbtsion gisterezisli S-simon izoterma bilan xarakterlanuvchi polimerlarga xos (129-rasm, c). Ular katta miqdordagi sorbatni yutaoladi va mos holda $0,8 \text{ sm}^3/\text{g}$ hamda $700-900 \text{ m}^2/\text{g}$ gacha etadigan w_0 va S_{sol} qiymatlarga ega bo'ladi.

4. *Mikrog'ovakli polimer sorbentlar.* Bunday sorbentlarning g'ovaklari radiusi yuz minglab angstromga etadi. Bulardagi nihoyatda

katta bo'shliqlar tashqi sirt vazifasini o'taydi va ularning sorbilash izotermasi xuddi g'ovaksiz sorbentlarnikidek bo'ladi. Darhaqiqat, 129-rasm, d dan ko'rinib turibdiki, metanol bug'larining g'ovaksiz stiروفleks pardasida va polistirolidan maxsus tayyorlangan, yoriqlarga ega makrog'ovakli namunaga sorbilanish izotermasi mutlaqo bir xil.



129-rasm. Polimerlarda «inert» suyuqliklar bug'lari sorbsiyasining izotermasi: a – g'ovaksiz (1 – polivinil spirti; 2 – polivinilxlorid; 3 – polistirol); b – mikrog'ovakli; c – tutash g'ovakli sorbentlar (1 – erituvchi muhitida olingan stirol – divinilbenzol sopolimeri; 2 – poliarilat (uzluksiz egrilar – sorbsiya, uzoq egrilar – desorbsiya); d – makrog'ovakli (o – stiروفleks pardasi; x – polistirolning makrog'ovakli pardasi).

Bu sinflash nafaqat sorbentlar sifatida ishlatiladigan polimerlar uchun, balki har qanday qattiq polimer strukturasi izohlash uchun ham to'g'ri bo'ladi, chunki ularning ko'pchiligi sintez jarayonida qandaydir bir darajada g'ovakli bo'lib hosil bo'ladi. G'ovakli struktura polimer strukturasi muhim elementi hisoblanadi va uni makromolekulalar joylanish zichligi bilan tenglashtirib bo'lmaydi. G'ovaklar – ustmolekulyar strukturalar orasida hosil bo'lgan bo'shliqlar bo'lib, ularning diametri molekulararo masofalardan ancha katta bo'lishi mumkin. Polimerlarda yirik g'ovaklar bo'lishi mumkin va ular devorlarida zich molekulyar joylanish bo'lishi mumkin. Demak, polimerlar struktura jihatidan bir jinsli emas. Bu nafaqat amorf polimerlar, balki ko'pchilik kristall polimerlarga ham taalluqli.

Polimerlarning quyimolekulyar birikmalarni sorbsiyalash mexanizmi

Polimerlarning quyimolekulyar birikmalarni sorbsiyalash mexanizmi juda murakkab. U juda ko'p omillar, jumladan, polimerning sorbatga nisbatan termodinamik moyilligiga bog'liq. Bu moyillik qiymatiga qarab sorbsiya jarayonida polimer har xil darajada qo'zg'olgan holatda bo'lishi va oqibatda sorbsiyalanish mexanizmi turlicha bo'lishi mumkin.

a) *«Inert» bug'lar sorbsiyalanish mexanizmi.* Polimerga nisbatan sorbsiyalanayotgan bug'ning termodinamik moyilligi nihoyatda kichik bo'lsa, polimerdagi qo'zg'olish juda kichik bo'ladi va uning hajmiy bo'kishi amalda nulg teng bo'ladi. Bu holda sorbsiyalanish mexanizmi mineral sorbentlar sorbsiyasi mexanizmidan deyarli farq qilmaydi. Masalan, nog'ovak kristall, shishasimon yoki yuqori elastik polimerlar «inert» sorbatlar bilan faqat tashqi sirtida juda kam ta'sirlashadi. Polimer va sorbat orasida kimyoviy ta'sir bo'lmaganda faqat fizikaviy adsorbtsiya namoyon bo'ladi.

Mikrog'ovakli sorbentlarda ta'sirlashuvchi markazlar butun hajm bo'ylab ularning ich-ichiga kirib boradi, shuning uchun «inert» gaz yoki bug'ning jism hajmida erish jarayoni sifatida qarash mumkin bo'lgan g'ovaklarning hajmiy to'lish mexanizmi kuzatiladi.

Tutash g'ovakli sorbentlar uchun g'ovak devorlarining qavatmaqavat to'lish mexanizmi xos bo'lib, hosil bo'luvchi poliqavatlar va kapillyar kondensatlanish qo'shilib ketadi va oqibatda sorbsion gisterезis namoyon bo'ladi.

Makrog'ovakli sorbentlarda g'ovaklar devorlarining bir-biridan uzoqligi tufayli poliqavatlar qo'shilishi sodir bo'lmaydi. Shuning uchun kapillyar kondensatsiya jarayoni bo'lmaydi va faqat fizikaviy adsorbtsiya kuzatiladi. Bunda juda katta g'ovaklar sirti tashqi sirt vazifasini bajaradi va juda kichik bo'lgani uchun makrog'ovakli sorbentlardagi adsorbtsiya g'ovaksiz sorbentlardagi adsorbtsiyadan farq qilmaydi (129, g rasmga qarang).

b) *Noinert bug'lar sorbsiyasi mexanizmi.* Sorbatning polimerga moyilligi ancha katta bo'lganda polimerning o'ziga xos xossalari namoyon bo'laboshlaydi — polimer bo'kadi va o'z strukturasi o'zgartiradi. Bunda polimer zanjirlarining bukiluvchanligi, ularning

joylanish zichligi, molekulalararo ta'sir va sorbiylayotgan polimerning fizik holati katta ahamiyatga ega bo'ladi.

G'ovaksiz zich joylashgan polimerlar. Noinert bug'larning bunda, y polimerlar tomonidan sorbsiyalanish jarayonini turlicha shishalanish haroratidan yuqori va pastda sodir bo'ladigan komponentlarning o'zaro erish jarayoni sifatida qarash mumkin.

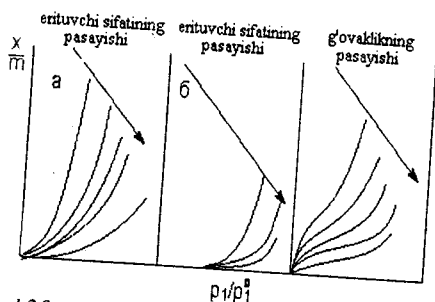
1. $T > T_{sh}$. Sorbsiyalovchi polimer yuqori elastik holatda bo'lib, zanjir bukiluvchanligi yaqqol namoyon bo'ladi va bug'ning juda kichik r_1 qiymatlarida ham sorbat molekulalarining va zvenolar yoki segmentlar joylarini almashtirishi kuzatiladi. Elastomerlarning sorbsiyalash izotermasi ordinata o'qiga nisbatan p_1/p_1^0 ning barcha sohasida bukilgan egrilar ko'rinishida bo'ladi (130-rasm, a). Izotermaning vaziyati sorbatning polimerga termodinamik moyilligi va polimerning bukiluvchanligiga bog'liq. Moyillik qancha kichik bo'lsa, sorbsiya shuncha kichik bo'ladi va erituvchi elastomerga mutlaqo yutilmaydi. Bir xil bukiluvchanlikka ega har xil polimerlarda bitta moddaning sorbsiyalanishi bitta egri chiziq bilan ifodalanadi (131-rasm).

2. $T < T_{sh}$. Bunday holatda segmental harakat amalda bo'lmaydi, shu sababli polimer zanjirlarining zvenolari va bug' molekulalari orasida o'rin almashish qiyin bo'lganligi uchun bug' molekulalari zich joylashgan polimer molekulalarida juda kam bo'lgan makrobo'shliqlargagina kirishi mumkin. Shuning uchun p_1/p_1^0 ning kichik qiymatlarida sorbsiyalangan modda miqdori ko'pincha sorbsionusulning sezish chegarasidan tashqarida joylashadi (130-rasm, b). Sorbsiya sistema elastik holatga o'tganda p_1 ning ma'lum qiymatlarida sezilarli bo'laboshlaydi va sorbat molekulalari va zanjir zvenolari orasida o'rin almashish imkoniyati tug'iladi, ya'ni keyin sorbat bug'ida uning erishiga o'tishi mumkin bo'lgan polimerning bo'kishi sodir bo'ladi.

G'ovaksimon yoki po'k joylashgan shishasimon polimerlar. Bunday polimerlarning noinert sorbatlarni sorbsiyalash izotermasi inert sorbatlarnikidek boshlanishida yuqoriga qarab bo'rtgan S-simon egri chiziq ko'rinishida bo'ladi (130-rasm, v). Egrining bo'rtgan qismi polimer-sorbat sistemasining shishasimon holatini, egrining bukilgan qismidagi nuqta tajriba haroratida shishasimon holatdan yuqori elastik holatga o'tishini ifodalaydi. Bu nuqtadan yuqorida, ya'ni p_1/p_1^0 ning katta qiymatlarida sorbsiya elastomerlar uchun xarakterli bo'lgan

yuqorida keltirilgan mexanizm bo'yicha sodir bo'ladi. p_1/p_1^0 ning kichik qiymatlarida bir vaqtning o'zida sorbent g'ovaklarida sorbatning fizikaviy adsorbtsiyasi va ajratish mumkin bo'lmagan bo'kish sodir bo'ladi. G'ovaklilik ortishi bilan egrining bosh qismidagi balandlik orta boradi (130-rasm, g ga qarang).

2.

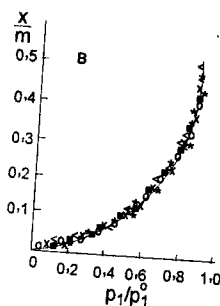


130-rasm. Polimerlarning noinert suyuqliklar bug'ini sorbsiyalash izotermasi:

a – yuqorielastik;

b – zich joylashgan g'ovakli shishasimon;

v – g'ovak shishasimon polimerlar.



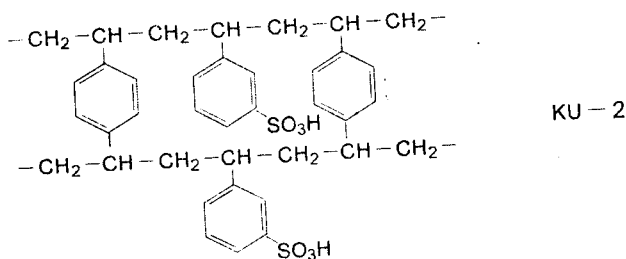
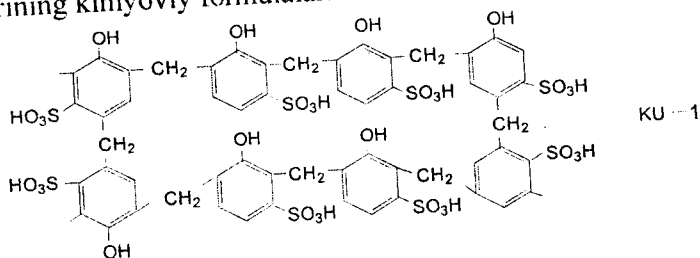
131-rasm. n-geksanning yuqorielastik polimerlarga sorbsiyalanish izotermasi: o – tabiiy kauchuk; x – butadien sintetik kauchugi; • – izopren sintetik kauchugi (SKI); Δ – SKI ning yuqori-molekulyar fraksiyalari; ← sintetik kauchuk SK-1; ○ – CK-2.

Bu kabi izotermalardan termodinamik moyilliklarning $\Delta\mu_1$ yoki χ_1 parametrlarini hisoblab sorbsiyaning boshlang'ich bosqichlari uchun turli xil qiymatlar olamiz. Shunday qilib, erituvchining polimerga nisbatan termodinamik moyilligi sorbentning g'ovaksimon strukturasi bog'liq.

Ionalmashuvchi qatronlar

Ionalmashuvchi qatronlar yoki ionitlar deb, uch o'lchamli to'rsimon strukturali, ionogen guruhlar tutgan, dissotsilana oladigan va atrof-muhit ionlari bilan almashinadigan polimer sorbentlarga aytiladi. Ionalmashuvchi qatronlar ionlarni yutib oladigan muhitda erimasligi lozim, shuning uchun ham ular to'rsimon strukturaga ega

bo'lishi kerak. Ular ko'pincha, *choklangan polielektrolitlar* deb ham ataladi. Misol sifatida eng keng tarqalgan KU - 1 va KU- 2 ionitlarining kimyoviy formulalarini keltiramiz:



KU - 1 fenol va formaldegidning polikondensatlanish, KU - 2 esa, stirol va choklovchi agent - divinibenzolning sopolimerlanish mahsulotlaridan iborat. Ularga sulfolash yo'li bilan suvli muhitda dissotsilanadigan - SO₃H guruhlarini sulfolash usuli bilan ionitlar olinadi:



SO₃⁻ manfiy ionlar polimer tarkibiga kirib qo'zg'olmasdan qoladi. harakatchan musbat vodorod ionlari manfiy zaryadlangan choklangan polimer sirti atrofida diffuz qavat hosil qiladi. Vodorodning bu ionlari eritmadagi musbat ionlarga almashinish xususiyatiga ega.

Fazoviy choklangan polimerlar yoki sopolimerlarga ionogen guruhlar xlorometillash, fosforillash va boshqa polimeranalogik o'zgarishlar yordamida kiritilishi mumkin. Qator hollarda ular ionitlar uchun dastlabki homashyo hisoblanuvchi monomer molekulalarida bo'ladi. Choklovchi agentlar boshqa moddalar ham bo'lishi mumkin. Shuning uchun kationit va anionitlar deb ataluvchi turli xil ionalmashuvchi qatronlarning katta soni mavjud.

Kationitlar – erimaydigan choklangan polikislotalar yoki ularning tuzlari bo‘lib, harakatlanmaydigan manfiy makroion va almashish qobiliyatiga ega harakatchan musbat kichik ionlardan iborat.

Anionitlar – bular erimaydigan choklangan poliasoslar yoki ularning tuzlari bo‘lib, harakatlanmaydigan musbat makroion va kichik harakatchan manfiy ionlardan tuzilgan, almashish qobiliyatiga ega. Ionalmashuvchi qatronlar bir turdagi ionogen guruhlar, ya’ni bir xil kislotali yoki asosli guruhlar va har xil turdagi ionogen guruhlar tutishi mumkin.

Monofunksional ionalmashuvchi qatronlar qatoriga bitta qandaydir turdagi funksional guruhlar, masalan, sulfoguruhlar, karboksil guruhlar, fosfat kislotali qoldiqlari, oksifenil guruhlar va boshqalar tutuvchi qatronlar kiradi. Polifunksional ionalmashuvchi qatronlarga sulfo- va karboksil guruhlar, sulfo- va oksifenil guruhlar va boshqalar tutgan mahsulotlarni kiritish mumkin. Bu qatronlarning barchasi kationitlar hisoblanadi.

Monofunksional anionitlar ionogen guruhlar sifatida uchlamchi, ikkilamchi va birlamchi aminoguruhlar tutishi mumkin. Ular to‘rtlamchi va sulfonli poliasoslardan iborat. Qatrondagi ionogen guruhlar miqdori potensiometrlik usul bilan aniqlanadi.

Ionitlar ionlanish darajasiga ko‘ra kuchli kislotali, kuchsiz kislotali, kuchli asosli va kuchsiz asosli guruhlarga bo‘linadi.

Kuchli kislotali kationitlar suvda erigan kislotalar tuzlari bilan neytral va kislotali muhitlarda ionalmashish reaksiyasiga kirishadi. Kuchsiz kislotali kationitlar neytral muhitda faqat kuchsiz kislotalar tuzlari kationlariga almashish qobiliyatiga ega bo‘lib, muhitning pH i ortishi bilan almashish to‘liqligi ortib boradi. Bularga karboksil va oksifenilli ionitlar kiradi.

Kuchli kislotali anionitlar neytral va kuchsiz ishqoriy (to‘rtlamchi ammoniy asoslari) muhitlarda ionalmasha oladi. Kuchsiz asosli anionitlar ion almashish reaksiyasiga faqat kislotali muhitda kirishadi va muhit pH i (birlamchi, ikkilamchi va uchlamchi aminoguruhlar) kamayishi bilan almashish to‘liqligi ortadi. *Amfolitlar* xossasiga ega ionitlar ham mavjud bo‘lib, ular ham asosli guruhlar, masalan, amino- va sulfoguruhlar, amino- va karboksil guruhlar makromolekulasida ham kislotali, va boshqalar tutadi.

Kationalmashuvchi qatronlardan vodorodli shaklda (H-shakl) yoki tuzlar shaklida foydalanish mumkin. Birinchi holatda sorbentning ionogen guruhlar vodorod ionlari erigan elektrolitdagi kationlarga, ikkinchi holatda esa metall ionlari – erigan elektrolit kationlariga almashadi.

Anion almashuvchi qatronlarni asos yoki tuz shaklida qo'llash mumkin.

Ionitning sorbsiyalash yoki yutuvchanlik qobiliyati sorbentning sig'imi bilan, ya'ni sorbentning massa yoki hajm birligiga yutiladigan erigan elektrolit miqdori bilan baholanadi. Bu statistik almashish sig'imi (SOE), dinamik sig'im (DOE) va to'liq dinamik sig'im (PDOE)ga bo'linadi.

Statistik almashish sig'imi elektrolit eritmasiga sorbentni botirish yo'li bilan ionit va eritma orasida termodinamik muvozanat tiklangan vaqtda (vaqt bo'yicha eritma konsentratsiyasi o'zgarmas) aniqlanadi. *Dinamik sig'im* sorbent donachalari bilan to'ldirilgan sorbtsion ma'lum qavat sorbent orqali elektrolit eritmasi aniq tezlik bilan filtrlab aniqlanadi. Filtratdan vaqti-vaqti bilan namuna olib titrlash yo'li bilan muhitning kislotaliligi yoki ishqoriyligi aniqlanadi. Namunalar filtratning kislotaliligi yoki ishqoriligi pasayishi boshlanguncha olinadi. Titrlash natijalari asosida yutilgan ion miqdori hisoblanadi. Filtrat namunasini almashish batamom to'xtaguncha titrlash yo'li bilan yutilgan ionlarning umumiy miqdori yoki *sorbentning to'liq dinamik sig'imi* aniqlanadi.

Elektrolit ionining sorbentning harakatchan ion bilan almashish jarayoni quyidagi bosqichlar orqali o'tadi:

Eritmadan siqib chiqaruvchi ionni sorbent sirtiga o'tishi;

Sorbent ichidagi siqib chiqaruvchi ionning almashish nuqtasiga

o'tishi;

almashish kimyoviy reaksiyasi, ya'ni ionlar almashishining xususiy reaksiyasi;

sorbent ichida siqib chiqaruvchi ionni almashish nuqtasidan uning sirtiga o'tishi;

sorbent sirtidan siqib chiqaruvchi ionning eritmaga o'tishi. Bu jarayonlarning kinetikasi ionlar o'lchami va muhit qarshiligi bilan bog'liq bo'lgan diffuziya koeffitsienti orqali aniqlanadi.

Sorbsiyalanayotgan modda miqdori va ionit sig'imi ionning qatronga moyilligi, to'ring zichligi, ionitning bo'kish darajasi va g'ovakliligi bilan bog'liq.

Nazorat savollari va mashqlar

1. Fazaviy va diffuzion o'tkazuvchanlik nima?
2. Gaz va bug' nimasi bilan bir-biridan farqlanadi?
3. Polimerlarning gaz va bug'larni o'tkazuvchanligiga ularning strukturasi qanday ta'sir qiladi?
4. Polimerlarda gazlar diffuziyasini tushuntiring.
5. Diffuziya tezligi Fikning qaysi qonuni bo'yicha tahlil qilinadi?
6. Diffuziya koeffitsientini aniqlashning sorbsiyalanish-desorbsiyalanish va Deynes-Barrer usullarini tushuntiring.
7. Diffuzion o'tkazuvchanlik polimer tabiatiga qanday bog'liq?
8. Polimerning fazaviy holati uning o'tkazuvchanligiga qanday ta'sir ko'rsatadi?
9. Polimerlarning gaz va bug' o'tkazuvchanligiga qanday omillar ta'sir qiladi?
10. Ionalmashtiruvchi yuqorimolekulyar birikmalar nima va ularning turlari haqida ma'lumot bering.
11. Ionitlar, kationitlar va anionitlar nima?
12. Ionogen guruhlar makromolekula strukturasi qanday usullar bilan hosil qilinadi?
13. G'ovakli polimerlar olishning qanday usullarini bilasiz?
14. Polimerlarning g'ovaksimon strukturasi qanday usullar bilan baholanadi?
15. Sorbsion gisterezis nima va u qanday holatlarda namoyon bo'ladi?
16. Sorbentning solishtirma sirti, g'ovaklarining umumiy hajmi qanday hisoblanadi?
17. Polimer sorbentlar qanday belgilari bo'yicha sinflanadi?
18. Polimerlarning quyi molekulyar birikmalarni sorbsiyalashi qanday mexanizmida boradi?
19. Ionalmashuvchi qatronlar nima va ular qanday olinadi?
20. Ionitning sorbsiyalash yoki yutuvchanligi qanday parametr bilan baholanadi va u necha xil bo'ladi?

XVI BOB. POLIMERLARNING ELEKTR XOSSALARI

Jismlar elektr o'tkazuvchanlik qiymatlari bo'yicha uch sinfga bo'linadi: o'tkazgichlar, yarimo'tkazgichlar va dielektriklar (izolyatorlar).

Polimerlar, ko'pincha dielektriklar sifatida ishlatiladi. Harbir aniq holat uchun polimer dielektrik tanlash uning dielektrik va boshqa fizikaviy xossalarining haroratlar keng intervali va elektr maydoni chastotasi bilan bog'liq, ammo polimerlarning dielektrik xossalarini sinash nafaqat texnik maqsadlar uchun, balki dielektrik xossalarni o'rganish polimerlar strukturasini tadqiq qilishning eng qulay va sezgir usullaridan biri hisoblanadi.

Polimerlar elektr xossalariga ko'ra tipik dielektriklar hisoblanadi. Ularning elektr maydonida o'zini namoyon qilishi solishtirma elektr qarshilik (hajmiy va sirtida), elektr mustahkamlik, dielektrik o'tkazuvchanlik va dielektrik yo'qotish kabi xarakteristikalar bilan belgilanadi. Polimerlarning elektr xossalari ularning kimyoviy tuzilishi va fizikaviy holati, ularni sinash va ekspluatatsiya sharoitlari, xususan, tashqi maydon kuchlanganlik amplitudasi va chastotasi, harorat, muhit namligi, elektrodlar konstruksiyasi va sinalayotgan namunaning geometrik o'lchamlariga bog'liq.

Polimer dielektriklar

Polimerlar solishtirma elektr o'tkazuvchanligi $\chi(\text{Om}^{-1} \cdot \text{sm}^{-1})$ qiymatiga ko'ra yoki unga teskari bo'lgan solishtirma qarshilik $\rho(\text{Om} \cdot \text{sm})$ qiymati bo'yicha o'tkazgichlar ($\rho = 10^{-3} \text{Om} \cdot \text{sm}$), yarimo'tkazgichlar ($\rho = 10^3 - 10^8 \text{Om} \cdot \text{sm}$) yoki dielektriklar ($\rho > 10^3 \cdot 10^8 \text{Om} \cdot \text{sm}$) bo'lishi mumkin. Polimerlar noyob dielektrik (izolyatsiyalovchi) xossalarga ega materiallar hisoblanadi. Polimerlarning dielektrik xossalari solishtirma hajm ρ_v va solishtirma sirt qarshiligi ρ_s , elektrik mustahkamlik, dielektrik o'tkazuvchanlik va dielektrik yo'qotish darajasi bilan xarakterlanadi.

Polimerlarning hajmiy o'tkazuvchanligi, odatda ion tabiatiga ega bo'lib ionlar aralashmalari hisoblanadi. Shuning uchun ρ_r aralashmalar, ayniqsa, suvning mavjud bo'lishiga juda bog'liq va harorat ortishi bilan kamayadi.

Polimerning solishtirma sirt qarshiligi adsorбилangan aralashmalar mavjudligiga hamda havo namligiga ham bog'liq. Sirdagi kirlar oson tozalanishi tufayli tozalangan sirtli polimerlarning ρ_s qiymatlari quruq atmosferada ρ_r qiymatlaridan ancha yuqori. Dielektriklarning muhim xarakteristikalari elektrik mustahkamlik E_r – halqalanish sodir bo'ladigan tashqi elektr maydonining minimal kuchlanishi yoki, boshqacha aytganda, dielektrik o'tkazgichga aylanadi.

Issiqlik va ichki halqalanish bo'ladi. Birinchisi elektr toki o'tganda dielektrik yo'qotish hisobiga uning qizishi bilan bog'liq. Haroratning ko'tarilishi o'tkazuvchanlikni oshiradi va undan keyingi qizdirish namunaning emirilishiga olib keladi. Ichki halqalanish dielektrik maydon tomonidan keltirib chiqarilgan dielektrik ionlanishning rivojlanishi natijasida sodir bo'ladi. Qutbli polimerlar qutbsiz polimerlarga qaraganda ancha yuqori elektrik mustahkamlikka ega (22-jadval).

Polimer dielektriklarning 25°C dagi
ba'zi elektr xossalari

22-jadval

Polimer	$E_r, \text{кВ / мм}$	$\rho_r, \text{Ом} \cdot \text{см}$	$\epsilon' (10^3 \text{ Гц})$
Polietilen	650	$10^{17} - 10^{18}$	-
Polistirol	600	10^{15}	2,56
Politetraforetilen	-	10^{17}	2,10
Polivinilxlorid	650	$10^{11} - 10^{16}$	3,0-3,30
Polimetilmetakrilat	1000	-	2,84
Sellyuloza (kondensator qog'ozi)	120-320	10^{14}	6,0
Poliizopren	-	$3 \cdot 10^{16}$	-
Poliamidlar	-	$10^{11} - 10^{15}$	-
Epoksid qatronlar, qotgan	-	10^{16}	-
Polikarbonatlar	-	$10^{15} - 10^{16}$	-
Poliimidlar	-	$10^{15} - 10^{16}$	-
Polifenilenoksid	-	10^{17}	-
Poli-2,5-dixlorstirol	-	10^{17}	-

Dielektrik o'tkazuvchanlik ϵ' dielektrik bilan to'ldirilgan (c) kondensator hajmining plastinkalari vakuum bilan ajratilgan kondensator hajmi (c_0) nisbatiga teng:

$$\epsilon' = \frac{c}{c_0} \quad (16.1)$$

Dielektrik bilan to'ldirilgan kondensator hajmining ortishi uning hajmida hosil bo'lgan maydon bo'ylab yo'nalgan tashqi elektr maydon (dipol) momenti bilan bog'liq. Bu elektr maydon momenti dielektrik molekullari maydonlarining geometrik yig'indisiga teng. Molekullarning o'zgaras yoki hosil qilgan dipollari dipol momenti μ deb ataluvchi elektrik moment hosil qiladi.

Dipolning o'zgaras momenti, ya'ni mavjud va tashqi elektr maydon μ_0 bo'lmagan dipol momenti quyimolekulyar molekullar uchun quyidagicha ifodalanadi:

$$\mu_0 = q \cdot l \quad (16.2)$$

bu yerda, q – zaryad kattaligi; l – ajratilgan musbat va manfiy zaryadlar orasidagi masofa (dipol uzunligi). CHO'zilgan qattiq makromolekullar uchun dipol momenti μ uning zvenolarini tashkil etuvchi dipol momentlaridan tashkil topadi, chunki bundan makromolekullar maydonda bir butun holatda orientirlanadi. Bunday holatda:

$$\overline{\mu} = n^2 \mu_0^2 \quad (16.3)$$

bunda, n – zanjirdagi zvenolar soni.

(16.3) formuladan ko'rinib turibdiki, qattiq tayoqchasimon makromolekulalardan iborat polimerlar mislsiz katta dipol momentlariga ega bo'lishi kerak. Haqiqatdan ham, bu makromolekulalari cho'zilgan spiral shakliga ega sintetik polipeptidlar uchun aniqlangan va ularning dipol momentlari 10^{-27} Kl m gacha etadi. Bukiluvchan zanjirli polimerlarning dipol momentlari 1 – 2 tartib pastda bo'ladi. Nazariy hisoblashlarning ko'rsatishicha erkin a'zolangan zvenolardan iborat zanjirlar uchun

$$\overline{\mu}_2 = n\mu_0^2 \quad (16.4)$$

zvenolari aylanishi tormozlangan sharoitlarda, ya'ni real bukiluvchan polimerlar uchun

$$\overline{\mu}_2 = n\mu_0^2 g \quad (16.5)$$

bu yerda, μ_{ef} – monomer zvenosining effektiv dipol momenti; g – o‘zaro bog‘liqlik (korrelyatsion) parametri. g ning qiymati zanjir erkin aylanishning tormozlanganlik darajasiga bog‘liq, va demak, monomer zvenosining tabiati va ichkimolekulyar ta’sir bilan belgilanadi. Qator polimerlarning μ_{ea} – qiymatlari va monomer zvenolari tuzilishiga o‘xshash to‘yingan birikmalarning μ_0 qiymatlarini taqqoslash $\mu_{ef} > \mu_0$ ekanini ko‘rsatdi, va demak, $g < 1$. Masalan, polimetilmetakrilat uchun $\mu_{ef} = 4,44 \cdot 10^{-30}$ Kl·m, izomoy kislotasining metil efiri uchun esa $\mu_0 = 5,68 \cdot 10^{-30}$ Kl·m, va bu holatda $g = 0,61$.

Qutbsiz dielektriklar molekularida dipolning elektr momenti tashqi maydon ta’sirida molekulada zaryadlarning qisman bo‘linishi (deformatsiyasi) hisobiga induktsiyalanadi. Bunda hosil bo‘ladigan elektr momenti deformatsion moment deyiladi va u qo‘shimcha maydon kuchlanishi E ga mutanosib bo‘ladi:

$$\mu = \alpha \cdot E \quad (16.6)$$

bunda, α – qutblanuvchanlik deb ataluvchi mutanosiblik koeffitsienti.

Qutbli dielektriklar molekulari maydon mavjud bo‘lmagan hollarda ham o‘zgaras dipol momentiga ega bo‘ladi. Shuning uchun maydon ta’siri, birinchi navbatda, mavjud dipollarning orientirlanishidan iborat. Bunda vujudga keladigan qutblanish dipoli yoki orientatsion, elektrik momentlar yig‘indisi – orientatsion qutblanish deyiladi.

Qutbsiz dielektriklar maydon ta’siri ostida deformatsion moment paydo bo‘lishi bilan bog‘liq deformatsion qutblanish bir zumda vujudga keladi. Bundan farq qilib orientatsion qutblanish vaqt bilan rivojlanadi va haroratga, ya’ni issiqlik harakati intensivligiga bog‘liq bo‘ladi, shuning uchun u ko‘pincha issiq qutblanish deb ham nomlanadi. Buning boisi shundaki, molekular yoki ularning fragmentlari harakati bilan bog‘liq bo‘lgan maydon bo‘ylab dipolning orientatsiyalanishi uchun vaqt zarur, issiqlik harakati esa bu jarayonga halal beradi.

Bayon qilinganlardan ko‘rinib turibdiki, polimerlar uchun dipollarning orientatsiyalanish jarayoni molekular va segmentlar o‘lchami katta bo‘lgani uchun qiyinlashadi, natijada jarayon vaqt o‘tishi bilan kechadi. Shu sababli polimer dielektrikka o‘zgaruvchan elektromagnit maydoni ta’sir qilganda elektrik tarkibiy vektor va dielektrikning qutblanishiga bog‘liq bo‘lgan umumiy elektrik moment

vektori orasida fazalar surilishi vujudga keladi va u dielektrik yo'qotishlar burchagi (δ) deb ataladi. Bu issiqlik shaklida energiyaga o'tishi oqibatida polimer dielektrikka berilgan tashqi elektromagnit maydoni energiyasi bir qismining yo'qolishi (dielektrik yo'qotishlar) ga olib keladi, ya'ni dipollarning «maydon bo'ylab» orientirlanishga intilishi ishqalish bilan bog'liq bo'lgan turli xil atomlarning ko'chishiga olib keladi.

Dielektrik yo'qotishlar dielektrik (polimer) bilan to'ldirilgan kondensatordan o'tayotgan faol tarkibiy tokning hajmiy yoki reaktivli I_c nisbatiga miqdoriy teng bo'lgan dielektrik yo'qotish burchagining tangensi $\text{tg}\delta$ bilan xarakterlanadi:

$$\text{tg}\delta = \frac{I_a}{I_c} = \frac{\varepsilon'}{\varepsilon''} \quad (16.7)$$

bu yerda, I_a - o'zgaruvchan maydon; I_c - hajmiy yoki reaktiv maydon; ε' - dielektrik o'tkazuvchanlik; ε'' - dielektrik yo'qotish koeffitsienti. O'z navbatida ε' va ε'' quyidagi nisbat bilan ifodalanadi:

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon'' \quad (16.8)$$

bu yerda, $i = \sqrt{-1}$. ε^* - kattalik umumlashgan dielektrik o'tkazuvchanlik deyiladi.

Polimerlarning dielektrik o'tkazuvchanlik kattaligini bilish ularni amaliyotda dielektriklar sifatida foydalanish sohalarini aniqlash uchun juda muhim.

Polimer dielektriklarning dielektrik yo'qotishi namlanish darajasi va polimerda aralashmalar hamda havo pufakchalari bo'lishiga bog'liq. Elektroizolyatsion materialning yo'qotish burchagi tangensi qiymati qancha kichik bo'lsa, ya'ni dielektrik yo'qotishdan pastda bo'lsa, u shuncha yaxshi hisoblanadi.

Elektrik pishiqlik

Elektrik pishiqlik dielektriklarning eng muhim elektrik xarakteristikalaridan hisoblanadi.

Dielektrikka berilgan elektr maydoni kuchlanishini oshirganda ($10^7 - 10^8$ B/sm) dielektrik elektr o'tkazuvchanligining ortishi kuzatiladi. Tok kuchlanish ortishi bilan taxminan eksponensial ravishda ortadi, so'ngra ma'lum bir qiymatda maydon kuchlanishi juda katta qiymatlarga sakrash bilan ortadi - dielektrikning

halqalanishi sodir bo'ladi. Katta toklarning oqib o'tishi polimer materialning emirilishiga olib keladi; dielektrik xossalari kuchlanish olingach tiklanmaydi. Dielektrik halqalanganda uning elektr o'tkazuvchanligi keskin ortadi va dielektrik o'tkazgichga aylanadi. Dielektrik halqalanish sodir bo'ladigan elektr maydonining kuchlanish qiymati (E_h) elektrik pishiqlik deyiladi. Qattiq dielektriklar halqalanishining uch shakli mavjud.

1. *Elektrik teshib o'tish* elektronlar shiddatli oqimining yuqori kuchlanishi ta'sirida hosil bo'ladi. Tok tashuvchilar oqimining ko'chsimon kuchayishi dielektrikning teshilishiga olib keladi. Elektronlar tormozlanishining harorat ko'tarilishi bilan ortishi emission nazariyaga ko'ra, elektrik pishiqlikning harorat ko'tarilishi bilan ma'lum miqdorda ortishiga sabab bo'ladi, elektrik maydonlarda teshib o'tish bilan bog'langan elektronlarning ajrab chiqishi natijasida maydonga ular orqali energiya uzatilishi sodir bo'ladi. Bu elektronlar elektr tokini o'tkazish xususiyatiga ega bo'lib qoladi.

2. *Issiqlik ta'sirida teshib o'tish* dielektrik yo'qotishlar hisobiga dielektrikda issiqlik ajrab chiqishining kuchli o'sib borishi oqibatida vujudga keladi. Hosil bo'ladigan teshiklar issiqlik lokal o'tkazuvchanlikni oshiradi va bu yanada yomon o'tkazuvchilar bo'lgani uchun qizish shiddatli tarzda boradi va bu issiqlik ta'sirida teshib o'tishga olib keladi. Tekshirilayotgan namunalarning ancha qalinligi va boshlang'ich yuqori harorat ham issiqlik ta'sirida teshiklarning kelib chiqishini ta'minlaydi. Agar dielektrik yuqori chastotali o'zgaruvchan elektr maydonida bo'lsa, issiqlik chiqishining ortishi natijasida issiqlik ta'sirida teshilishlar ehtimolligi ortadi.

Elektrik eskirish (teshiklarning elektrokimyoviy shakli) ham teshiklar hosil bo'lishining turlicha ekanligidan. Elektrik eskirish kimyoviy tarkibning atrof-muhitdagi razryadlar va elektr maydon ta'siri ostida sodir bo'ladigan polimer dielektrik strukturasining asta-sekin o'zgarishi bilan bog'liq. Elektrik eskirish issiqlik va elektrik teshikdagi teshib o'tuvchi kuchlanishga qaraganda kuchlanishning nisbatan kichik qiymatlarida rivojlanadi.

Polimer dielektrikning elektrik pishiqligi polimerning tozaligi, berilgan kuchlanish egrisi shakli va chastotasiga, impulsning davomiyligi, harorat, elektrodlar materiali va shakliga bog'liq. O'zgaruvchan kuchlanishdagi elektrik pishiqlik o'zgarmasdagiga qaraganda kichik bo'ladi.

Solishtirma elektrik qarshilik

Polimerlarning muhim elektrik xarakteristkalaridan biri *solishtirma elektrik qarshilik* yoki uning teskari qiymati bo'lgan *solishtirma elektr o'tkazuvchanlik*dir. Polimer materiallarning elektr o'tkazuvchanligi ulardagi zaryadlangan zarrachalar (ionlar yoki elektronlar) mavjudligi bilan bog'liq. Elektr o'tkazuvchi zarrachalarning mavjudligi o'tkazuvchanlik uchun etarli bo'lmaydi, tok o'tishini ta'minlash uchun zaryad tashuvchilarning bo'lishi ham shart. Bunday tashuvchilar polimerdagi suv aralashmasi, katalizatorlar va maxsus qo'shimchalar qoldiqlari bo'lishi mumkin. Aralashmalardan holi bo'lgan polimerlar ham o'tkazuvchanlikni namoyon qilishi mumkin. Ularda tashuvchilar hosil bo'lishi kuchli tashqi maydonlar ta'siridagi polimer molekularining uyg'onish va ionlanish jarayonlari, qizdirish, yoritish, kosmik nurlar ta'siri va boshqalar bilan bog'liq.

Solishtirma elektrik qarshilik (ρ) quyidagi nisbat bilan aniqlanadi:

$$\rho = \frac{R}{l} \cdot S \quad (16.9)$$

bunda, R -uzunligi l va ko'ndalang kesimi S bo'lgan birjinsli o'tkazgichning elektrik qarshiligi.

Solishtirma elektrik qarshilik – uzunligi l m va ko'ndalang kesimi 1 m^2 maydonli o'tkazgich qarshiligi bo'lib, u Om larda o'lchanadi.

Solishtirma hajmiy elektrik qarshilik (ρ_v) – qirralarining uzunligi l m bo'lgan modda kubi qarama-qarshi tomonlariga berilgan elektrodlar orasidagi qarshilik bo'lib, ρ_v ning SI sistemasidagi o'lchov birligi Om . Polimer o'zgarmas maydonga kiritilganda ρ_v qutblanish jarayonlari oqibatida vaqt bo'yicha ortadi. Statsionar elektrik maydonda namuna hajm birligidagi zaryadlangan erkin zarrachalar miqdori, polimer tuzilishi va harorat bilan belgilanuvchi ρ_v ning vaqtga bog'liq bo'lmagan qiymati bilan xarakterlanadi. ρ_v ni nihoyatda yaqin darajada namunaga kuchlanish berilgandan keyin 10 daqiqa o'tgach o'lchangan tok kuchi qiymati bo'yicha baholash mumkin. ρ_v ning qiymati polimerda o'tkazuvchi aralashmalar (masalan, suv)ning mavjudligiga bog'liq.

Solishtirma yuzali elektrik qarshilik (ρ_s) – yuzasi 1 m^2 bo'lgan kvadratning qarama-qarshi ikki tomonlari orqali o'tayotgan tokning shu kvadrat qarama-qarshi tomonlari orasidagi yuza qarshiligi bo'lib, u Om da o'lchanadi. ρ_s kattalik dielektrik sirti holatiga, undagi mavjud aralashmalarga bog'liq. Polimerlar o'z sirtiga namlikni adsorbilashi mumkin, chunki makromolekula tarkibiga kiruvchi qutbli guruhlar gidrofil xarakterga ega va u suv molekulalarini o'ziga tortaoladi. Ionlanaoladigan mineral to'ldiruvchilar tutuvchi polimerlar ham suvni tortadi. Namlikni yutish va sirt qavatlar hosil bo'lishiga harorat ta'sir qiladi, shuning uchun sirt qarshiligi haroratga kuchli bog'liq bo'ladi. Yuqori haroratlarda quruq atmosfera va tasodifiy sirt kirlari mavjud bo'lmaganda polimer dielektrikning ρ_s qiymati ρ_v qiymatidan ancha katta bo'ladi.

Dipol qutblanishdagi relaksatsiya

Tashqi elektr maydonida o'zgarmas dipollar bo'lishi bilan bog'liq dipol yoki issiqlik qutblanish relaksatsion xarakterga ega, ya'ni ta'sirlashish (yoki elektr maydoni chastotasi) va relaksatsiya τ (yoki harorat) vaqtlari nisbatiga bog'liq. Mexanik relaksatsiyadagi kabi, relaksatsiya vaqti juda katta bo'lganda, nisbatan past haroratlarda, issiqlik qutblanish maydonining har qanday chastotasida ham rivojlanishga ulgurmaydi va dielektrik o'zini qutblanmagandek tutadi. Bunda faqat deformatsion qutblanish rivojlanadi; bu juda katta chastotalarda ham kuzatiladi. Shuning uchun dielektrik o'tkazuvchanlik cheksiz katta chastotalarda δ_s minimal qiymatga ega bo'ladi.

Aksincha, juda yuqori haroratlarda yoki juda past chastotalarda issiqlik qutblanish to'liq rivojlanadi va dielektrik o'tkazuvchanlik $\omega = 0$ da maksimal statik kattalikka ϵ_0 ga etadi.

Dielektrik yo'qotishlar miqdoriy jihatdan dielektrik yo'qotish ϵ'' ning burchak tangensi bilan xarakterlanadi. Matematik ishlov berishlarni qulaylashtirish maqsadida kompleks funksiya ϵ' va ϵ'' bo'lgan umumelektrik o'tkazuvchanlik tushunchasi kiritilgan:

$$\epsilon = \epsilon' - i\epsilon''$$

bunda, $i = \sqrt{-1}$.

$$(16.10)$$

Agar polimerga berilgan kuchlanish garmonik qonuniyat bilan o'zgarsa, shu qonunga muvofiq, ammo fazalar surilishi bilan dipol qutblanish o'zgaradi. Bu holda chastotali ε' va ε'' bog'liqlik quyidagi nisbat bilan ifodalanadi:

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (16.11)$$

$$\varepsilon'' = \frac{(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty) \omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (16.12)$$

bu yerda, ω -aylanma chastota; τ -namunani maydonga kiritish paytidagi relaksatsiya tiklanishi tezligini yoki maydonni olishdagi tezlikning yo'qolishi bilan xarakterlanuvchi dipol qutblanishning relaksatsiya vaqti; ε_0 va ε_∞ - $\omega = 0$ va $\omega = \infty$ dagi dielektrik o'tkazuvchanlik qiymatlari.

Dielektrik yo'qotishlar berilgan maydon chastotasi va haroratga bog'liq bo'lib, u dipol qutblanishning relaksatsion xarakteri bilan mutanosiblikka ega.

Bu yo'qotishlar, asosan qutbli polimerlar uchun xarakterli bo'lgan dipol qutblanish mavjudligi bilan bog'liqligi sababli, ular uchun $\lg \delta$ ning qiymatlari katta, $\lg \delta - \omega, T$ bog'liqlik qutbsizlarga nisbatan ancha yorqin namoyon bo'ladi. Past haroratda va (yoki) katta chastotada dipol (issiqlik) qutblanish rivojlanishga ulgurmaydi, shuning uchun bu sharoitlarda barcha polimerlar o'zini qutbsizdek tutadi. Yuqori haroratlar va quyi chastotalarda dipol qutblanish to'liq rivojlanadi. Shunday qilib, $\omega \rightarrow \infty$ va $T \rightarrow 0$ da $\varepsilon' \rightarrow \min$ va $\omega \rightarrow 0$, $T \rightarrow \infty$ da $\varepsilon' \rightarrow \max$ bo'ladi.

Polimerlarning o'ziga xos xususiyatlaridan biri, monomer zvenolarining katta qismidan iborat (segmentlar) zanjir bo'laklarining mustaqil harakatidir. Polimerlarda segmentlar harakatidan tashqari ancha mayda va ancha harakatchan kinetik qismlar harakatining mavjudligidir. Bunday kinetik mustaqil birliklar yon zanjirlar yoki alohida atomlar guruhi, masalan qutbli o'rindoshlar bo'lishi mumkin. Bunday guruhlarining orientatsion momenti relaksatsiya vaqti asosiy zanjir segmentlari relaksatsiya vaqtidan kam bo'lgani uchun ular segmentlar harakat qila olmaydigan ancha past haroratlarda ham harakatchanligini saqlab qolishi mumkin.

Agar qutbli guruhlar tutgan polimerni elektr maydoniga kiritilsa, relaksatsiya vaqti va maydon chastotasining ma'lum nisbatlarida

ancha kichik kinetik birliklarda ham segmentlar orientatsiyasi kuzatiladi, bu dielektrik o'tkazuvchanlik va dielektrik yo'qotishlarning ma'lum qiymatlari bilan bog'liq.

Barcha polimerlar uchun ikki xil dielektrik yo'qotishlar xos. *Dipol-segment* deb ataluvchi birinchi xil dielektrik yo'qotishlar segmental harakat bo'lishi mumkin bo'lgan, ya'ni yuqorielastik holatdagi (polimerning T_{sh} dan yuqorida) makromolekula qutbli zvenolarining orientatsion burilishlari bilan bog'liq. Ikkinchi xili – qutbli guruhlar orientatsiyasi bilan bog'liq – *dipol-guruhli yo'qotishlardir*. Yo'qotishning bu turi polimerning T_{sh} haroratidan pastda, ya'ni shishasimon holatda namoyon bo'lishi mumkin.

Dipol-segmental yo'qotishlar polimerning shishasimon holatdan yuqorielastik holatga o'tish sohasida kuzatiladi. Shuning uchun dielektrik qutblanishni o'lchash usuli polimerning shishalanish haroratini aniqlash uchun ishlatilishi mumkin.

23-jadvalda ba'zi qutbli va qutbsiz polimerlarning dipol-segmental va dipol-guruhli yo'qotishlar $tg\delta$ ning maksimal qiymatlari keltirilgan. 23-jadval ma'lumotlaridan ko'rinib turibdiki, qutbsiz polimerlar polietilen va polistirol kabi yuqori chastotali polimer dielektriklar eng kichik $tg\delta_{max}$ qiymatlarga ega.

Polimer kimyoviy tuzilishining dielektrik yo'qotishlarga ta'siri

Polimerlardagi dipol yo'qotishlar - $tg\delta_{max}$ va eng ehtimollik relaksatsiya vaqti, ichki va molekulalararo ta'sirlarga, demak zvenolar harakatchanligi va relaksatsiya vaqtiga o'z hukmini o'tkazadigan zanjirdagi qaytariladigan zvenolarning kimyoviy tuzilishi bilan belgilanadi. Ichki va molekulalararo ta'sirlar qancha kuchli bo'lsa, zvenolar shunchalik kamharakat, maksimum $tg\delta$ kuzatiladigan harorat shuncha yuqori va relaksatsiya vaqti shuncha katta bo'ladi. Qutbli guruhlar soni va tabiati, o'rindoshlar o'lchami, yon radikal, izomeriyasi, sterik omillar va boshqalar katta ta'sir o'tkazadi. Masalan, molekulalararo ta'sirning kamayishi yon zanjirlarga katta o'lchamli uglevodorod (alkil) radikallar kiritish natijasida sodir bo'lishi mumkin.

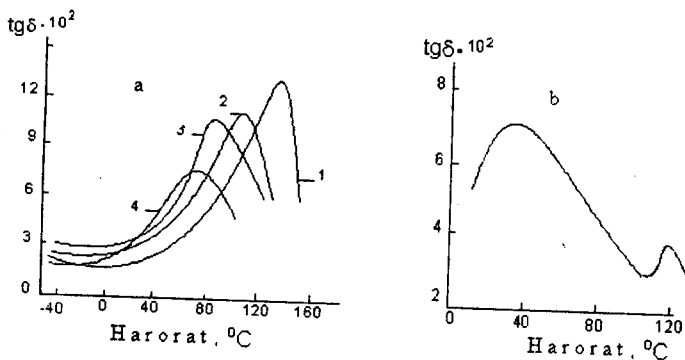
**Qutbli va qutbsiz polimerlarning (10 Gts da) dipol-segmental
va dipol-guruhli yo'qotishlarining $tg\delta_{\max}$ qiymatlari**

Polimer	Dipol-segmental yo'qotishlar	Dipol-guruhli yo'qotishlar
Polistirol	$3 \cdot 10^{-4}$	-
Polietilen	$3 \cdot 10^{-4}$	-
Polivinilkarbazol	$1 \cdot 10^{-3}$	-
Polivinilatsetat	$3 \cdot 10^{-1}$	$2 \cdot 10^{-3}$
Polimetilmetakrilat	$3 \cdot 10^{-2}$	$7 \cdot 10^{-2}$
Polietylmetakrilat	$8 \cdot 10^{-2}$	$6 \cdot 10^{-2}$
Poliizopropilmetakrilat	$8 \cdot 10^{-2}$	$2,5 \cdot 10^{-2}$
Polimetilakrilat	$10 \cdot 10^{-2}$	$2,7 \cdot 10^{-2}$
Poli-n-xlorstirol	$5 \cdot 10^{-1}$	-
Poli- β -xloretilakrilat	$9 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-2}$
Poli- β -xloretilmetakrilat	$7 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-2}; 1 \cdot 10^{-2}$

$tg\delta$ ga alkil radikali o'lchamining ta'siri poliakrilmetakrilatlar, polivinilatsetallar, polialkil- α -xlorakrilatlar, polialkilakrilatlar misolida tadqiq qilingan. Barcha holatlarda alkil radikalining uzunligi ortishi bilan dipol-segmental yo'qotish $tg\delta_{\max}$ quyi haroratlar tomoniga qarab suriladi (132-rasm). Bu bilan bir vaqtda $tgf_{\max} = f(1/T)$ bog'liqlik ham ancha past haroratlar tomoniga suriladi. Demak, polimer zanjirida qutbli guruhlar konsentratsiyasi pasayishi bilan orientatsion momentning relaksatsiya vaqti kamayadi.

Alkil radikalining uzayishi polialkilmetakrilatlar va polialkil- α -xlorakrilatlar qatorining kamida boshlang'ich ikki-uch a'zosi dipol-guruhli yo'qotishlar relaksatsiyasi vaqtiga ta'sir qilmaydi.

Polivinilatsetallar, poliakrilatlar gomologik qatori va polivinilatsetatda gomologik qator raqamining ortishi bilan dipol-guruhli yo'qotishlar $tg\delta_{\max}$ kuzatiladigan haroratning kamayishi sodir bo'ladi.



132-rasm. Polivinil spirtining ba'zi atsetallari (a) va polimetilmetakrilat (b) uchun $tg\delta$ ning haroratga bog'liqligi: 1 – etilal; 3 – propilal; 3 – butiral; 4 – oktilal.

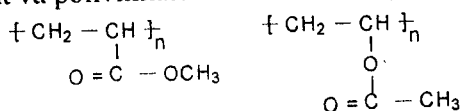
Yon zanjirlarga katta-qo'pol o'rindoshlar kiritish yoki yon zanjirlar tarmoqlanishining ortishi doimo molekulyar harakatchanlikni keskin pasaytiradi.

Yonaki o'rindoshlar bir xil hajmda bo'lganda ularning qutblanganligi muhim ahamiyat kasb etadi. Qutblanmagan guruhni qutblanganga almashtirish ta'sirchanlikni oshiradi va zvenolar harakatchanligi kamayadi; natijada dipol-segmental jarayonlarning relaksatsiya vaqti ortadi. Asosiy zanjirga α -holatda kiritilgan qutbsiz CH_3 guruhni xlor atomiga almashtirganda $tg\delta_{max}$ ning haroratga bog'liqlik xarakterining keskin o'zgarishi sodir bo'ladi. Bu qatorning birinchi vakillari uchun yaqqol ko'rinadi. Xlor atomining kiritilishi dipol-segmental yo'qotish $tg\delta_{max}$ kuchli ko'tarilishiga olib kelgani holda, dipol-guruhli yo'qotish kattaligi sezilarli o'zgarmaydi. Natijada qatorning birinchi vakili – polimetil- α -xlorakrilat uchun $tg\delta_{max}$ qiymati maksimum sohasida dipol-guruhli yo'qotish, polimetilmetakrilat uchun bu kattaliklarning teskari nisbati kuzatilsa ham, dipol-segmental yo'qotish $tg\delta_{max}$ dan bir necha marta past bo'ladi (132-rasm, b). Xlor atomi α -holatda kiritilganda ikkala jarayonning relaksatsiya vaqtlari ortadi, bu haqida ancha yuqori haroratlar sohasida $tg\delta_{max}$ holatining surilishi dalolat beradi.

Agar xlor atomi α -holatda emas, yon zanjir oxirida bo'lsa, yuqorida aytilganidek, dipol-guruhli yo'qotish uchun ikkita

maksimum kuzatiladi. Shunday qilib, $tg\delta = f(T)$ bog'liqlik xarakteri nafaqat qutbli guruhlar soni, balki ularning holati bilan ham belgilanadi.

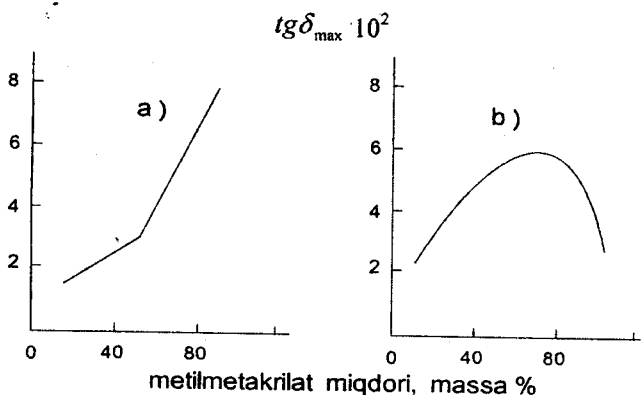
Polimerning dielektrik xossalariga zveno izomeriyasining ta'siri polimetilmetakrilat va polivinilatsetat misolida o'rganilgan:



Bu polimerlarning formulasidan ko'rinib turibdiki, ularning yon zanjirchalari efir kislorodining bog'lanish usuli bilan farqlanadi. Dipol-segmental yo'qotish $tg\delta_{\max}$ va τ ning qiymatlari polimetilmetakrilatga qaraganda polivinilatsetat uchun katta. Bu polimerlar uchun dipol-guruhli jarayonlar xarakteristikalari - $tg\delta$ va relaksatsiya vaqtlarining maksimal qiymatlari ham ancha farqlanadi. Masalan, dipol-guruhli yo'qotish $tg\delta_{\max}$ qiymati polimetilmetakrilatda polivinilatsetatdagiga qaraganda deyarli 7 marta katta.

Ma'lumki, sopolimerlarning xossalari undagi monomer zvenolarining tuzilishi va ularning miqdoriy nisbatiga bog'liq. Bu omillar sopolimerlarning dielektrik xossalarida ham namoyon bo'ladi. Masalan, stirolning metilakrilat va metilmetakrilat bilan sopolimerlari α -holatdagi metil guruhi bilan bir-biridan farq qiladi va bu ularning xossalariga sezilarli ta'sir o'tkazadi. Ikkala sopolimerda ham dipol-guruhli yo'qotish qutbli komponent miqdorining ortishi bilan asta-sekin ko'tariladi. Bunda stirol-metilakrilat sopolimerida komponentlar nisbatining o'zgarishi harorat bilan $tg\delta_{\max}$ ning surilishini ta'minlamaydi, stirol-metilmetakrilat sopolimeri uchun esa stirol miqdori ortishi bilan $tg\delta_{\max}$ quyi haroratlar tomoniga qarab suriladi, ya'ni dipol-guruhlar yo'qotishning relaksatsiya vaqti kamayadi.

Sopolimerlar tarkibining ta'siri, ayniqsa, dipol-segmental yo'qotishlarda yaqqol namoyon bo'ladi. Masalan, stirol-metilakrilat sopolimerida qutbli komponent ulushi ortib borishi bilan $tg\delta_{\max}$ bir tekisda ortib borsa, stirol-metilmetakrilatda egri chiziq maksimum orqali o'tadi (133-rasm). Dipol-segmental yo'qotish $tg\delta_{\max}$ ga to'g'ri kelgan harorat stirol-metilakrilat sopolimerida qutbli komponent miqdori ortishi bilan birtekisda o'zgaradi, stirol-metilmetakrilat sopolimeri uchun esa egri chiziq minimum orqali o'tadi.



133-rasm. $tg\delta_{\max}$ ning sopolimerdagi stirool-metilmetakrilat nisbatiga bog'liqligi: a – 400 Gts dagi dipol-guruhli yo'qotish; b – 20 Gts dagi dipol-segmental yo'qotish.

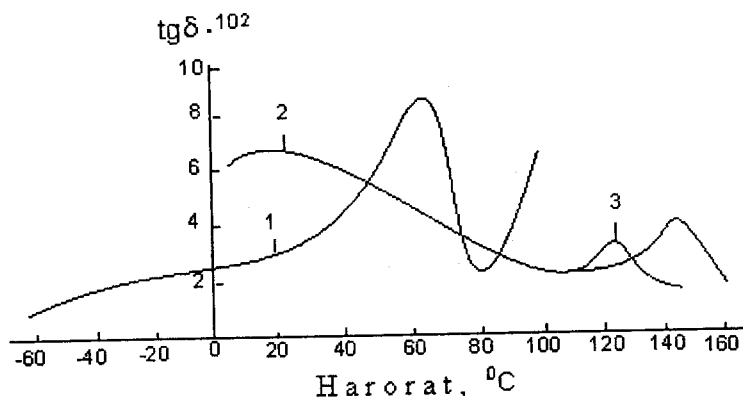
Bu sopolimerlar tabiatidagi farq dielektrik yo'qotishga bir vaqtning o'zida ikki omil – o'rindoshlar qutbliligi va sterik qiyinchiliklar ta'siri bilan tushuntiriladi. α -holatdagi metil guruhlar doimo zvenolar aylanishining sterik qarshiliklarini orttiradi. Shuning uchun metil guruhlarining kamayishi (stirool ulushining ortishi), qutbli guruhlar miqdorining kamayishiga qaramay, zvenolar orientatsiyasini osonlashtiradi va $tg\delta_{\max}$ qiymati ortadi. Stirool ulushi taxminan 50% (mo'l) atrofida bo'lganda qutblilik omilining ta'siri ko'rina boshlaydi: dielektrik yo'qotishlarga olib keluvchi hajm birligidagi dipollar soni kamayadi.

Dielektrik yo'qotishlarga stereotartiblilik va boshqa omillarning ta'siri

Makromolekulada sindiotaktik va izotaktik tuzilishga ega qismlar mavjudligi, ularning davomiyligi va miqdoriy nisbati segmentlar va guruhlar harakatchanligiga, demak, polimerning dielektrik xarakteristikalariga sezilarli ta'sir qiladi.

134-rasmda izotaktik, sindiotaktik va ataktik polimetilmetakrilat namunalari uchun $tg\delta$ ning haroratga bog'liqligi keltirilgan. Sindiotaktik va ataktik polimetilmetakrilatning dipol yo'qotishi keng haroratlar oralig'ida deyarli bir xil bo'lib, sindiotaktik polimerda

ancha yuqori haroratlarda dipol-segmental yo'qotishning biroz surilishi kuzatiladi, bu esa sindiotaktik polimer zanjirlari segmentlarining ataktik zanjirlarga nisbatan harakatchanligida katta qiyinchilik mavjud ekanligidan dalolat beradi va bu mazkur polimerning T_{sh} qiymatlarining ko'tarilishiga mos keladi. Shuning uchun dipol-guruhli jarayonlarning yon zanjirlar harakatchanligi bilan bog'liq bo'lgan relaksatsiya vaqtini amalda bir xil deb hisoblash mumkin.



134-rasm. Stereotartibli polimetilmetakrilat namunalarining 20 Gts da $tg\delta$ ning haroratga bog'liqligi:
1 - izotaktik; 2 - sindiotaktik; 3 - ataktik.

Izotaktik polimetilmetakrilat uchun $tg\delta$ ning haroratga bog'liqligi mutlaqo boshqa xarakterga ega. Agar ataktik polimer uchun dipol-guruhli yo'qotishlar $tg\delta_{max}$ qiymatlari dipol-segmental yo'qotishlar $tg\delta_{max}$ dan ikki marta katta bo'lgan keng soha mavjud bo'lsa, bu hol uchun ikkala tur yo'qotishlar maksimal qiymatlarining keskin qayta taqsimlanishi kuzatiladi. Boshqa ko'plab vinil qatori polimerlaridagidek, izotaktik polimetilmetakrilatda dipol-segmental yo'qotishlar dipol-guruhlilardan qiymat jihatdan $tg\delta$ katta. Polimetilmetakrilat uchun $tg\delta$ harorat-chastota bog'liqlik xarakteridan izotaktik tuzilishli qismlar o'lchamini aniqlash mumkin.

Yuqorida tahlil qilingan barcha qonuniyatlar amorf polimerlarga taalluqli edi, ammo aytilganlar kristall polimerlar uchun kristall sohalarda dipollar orientatsiyalanishining qiyinligi tufayli ancha

murakkablashadi. Bunda nafaqat kristallanish darajasi, balki o'lchami, defektliligi, kristall tuzilmalarning hosil bo'lish turi muhim ahamiyatga ega. Polimerning kristallilik darajasi ortganda uning elektr o'tkazuvchanligi kamayib, teshib o'tish kuchlanishi ortadi. Agar polimerning kristallanish darajasi yuqori bo'lsa, amorf qismlardagi makromolekula segmentlari harakati bilan bog'liq bo'lgan dipol-segmental yo'qotish bo'lmasligi ham mumkin (masalan, polietilenda). Bunda ichki kristall tuzilmalar zanjirlari harakati bilan bog'liq dipol yo'qotishlar relaksatsion sohasi paydo bo'lishi mumkin. Har bir kristall modifikatsiya uchun o'ziga xos $tg\delta_{max}$ yoki ε_{max} va relaksatsiya vaqti τ xarakterli.

Polimerlardagi dipol-segmental va dipol-guruhli yo'qotish makromolekulyar zanjirning kinetik birliklari harakatchanligi bilan bog'liq. Shuning uchun molekulyar harakatchanlikni belgilovchi omillar polimerlardagi dielektrik yo'qotishlarga ham ta'sir o'tkazadi. Bularga polimer zanjirlarining orientatsiyasi, zanjirlar choklanishi, bosim, quyi molekulyar aralashmalar, xususan plastifikatorlarning ta'siri kiradi.

Polimerni cho'zish dipol-segmental yo'qotishning relaksatsiya vaqtining kamayishiga ham, ortishiga ham olib kelishi mumkin; bu cho'zilishda makromolekulalar joylanishining zichlanishi yoki siyraklanishiga bog'liq. Makromolekulalarning ko'ndalang choklanishi doimo segmentlar harakatini kamaytiradi va dipol-segmental relaksatsiya vaqtini oshiradi. Dipol-segmental yo'qotish $tg\delta_{max}$ ning haroratga bog'liqligi ko'ndalang choklovchi bog'lar uzunligi va ular orasidagi masofa bilan belgilanadi. Misol sifatida tabiiy kauchuk vulkanlash darajasining ortishi, epoksid qatronlarni ko'ndalang choklashda va boshqalarda kuzatiladigan dipol-segmental yo'qotishlarning $tg\delta_{max}$ yuqori haroratlar tomoniga surilishini ko'rsatish mumkin.

Bosim molekulalararo ta'sirlar muhim rol o'ynovchi jarayonlarning relaksatsiya vaqtiga ta'sir o'tkazadi. Masalan, bosimning ortishi dipol-segmental yo'qotishlarning relaksatsiya vaqtini anchagina va dipol-guruhli yo'qotishlarni kam darajada oshiradi.

Sintetik metallar

Tutash bog'li polimerlar ma'lum sharoitlarda metallarga teng yoki yaqin elektr o'tkazuvchanlikka ega bo'ladi, shuning uchun

mazkur sinf polimerlarni sintetik metallar deb ham aytiladi. Bunday polimerlarga ham chiziqli, ham grafit xilidagi choklangan polimerlar misol bo'laoladi. Tutash bog'li polimerlar uchun tutash sistemalar bilan bog'liq quyidagi xossalar xarakterli:

ionlanishning past potentsiali;

elektronga yuqori moyillik;

elektronlar qo'zg'alish spektrida tor energetik yoriq.

Tutash bog'li polimerlarning muhim amaliy xossalaridan biri kuchli donorlar yoki elektronlar akseptorlari bilan ko'chuvchi zaryadli komplekslar hosil qilishi bo'lib, natijada kompozitsiyalarning elektr o'tkazuvchanligi dastlabki tutash bog'li polimeriga nisbatan bir necha o'n marta ortadi. Bunday jarayon ilmiy adabiyotlarda dopirlash atamasi bilan ma'lum. 24-jadvalda keltirilgan barcha dopirlangan tutash bog'li polimerlar metall o'tkazgichlar xossasiga ega bo'lib, ularning quyi chegarasi $0,1 \text{ Om}^{-1}\text{sm}^{-1}$ ga teng deb hisoblanadi, dopirlangan grafit tolasining o'tkazuvchanligi misnikiga etadi. Sintetik metallar elektrotexnika, elektronika va qator oraliq sohalarida – yangi fotonurlanuvchi diodlar, rangli displeylar, katta kuchlanishli tok manbalari, ionli kondensatorlar, quyosh batareyalari va juda ko'p boshqa rangli metallar o'rmini bosuvchi ashyolar sifatida katta amaliy ahamiyatga ega. Amaliyotda sintetik metallar metall sifatida foydalanish uchun eng istiqbolli polimer poliatsetilen hisoblanadi, ammo uning eng nozik tomoni – tezda oksidlanishidir.

24-jadval

Tutash sistemali polimerlar – sintetik metallar

Polimer nomi	Dopirlovchi agent	Elektr o'tkazuvchanlik, $\text{Om}^{-1}\text{sm}^{-1}$
Sis-poliatsetilen	AsF_5	$3,5 \cdot 10^3$
Trans-poliatsetilen	AsF_5 , Na	$2,2 \cdot 10^3$ 80
Polidiatsetilen	ClO_4^-	1,8
Polin	ClO_4^-	0,13
Poli-n-fenilen	AsF_5 K	500 7,0
Polixinolin	Na	50
Polipiridin	-	0,4
Poli-n-fenilensulfid	AsF_5	200
Polibenzotiofensulfid	AsF_5	19

Polipirrol	ClO_4^-	$\sim 10^3$
Politienilen	ClO_4^-	~ 100
Polifuranilen	ClO_4^-	~ 20
Grafitning ipsimon kristallari	AsF_5	$9,0 \cdot 10^5$
Politiazil	Br_2	200

Nazorat savollari va mashqlar

1. Dielektriklar, yarimo'tkazgichlar va elektr o'tkazuvchi polimer materiallarga umumiy xarakteristika bering.
2. Polimerlarning dielektrik xossalarini qanday ko'rsatgichlar karakterlaydi?
3. Polimer dielektriklarning dielektrik o'tkazuvchanligi va dielektrik yo'qotish tushunchalarini tavsiflang.
4. Polimer materiallarda zaryadlar qanday ko'chadi va u qanday omillarga bog'liq?
5. Polimer dielektriklarning hajmiy va sirt elektr qarshiliklariga qanday omillar ta'sir qiladi?
6. Polimerlarning statik elektrlanishiga umumiy xarakteristika bering.
7. Polimer dielektriklarning elektr mustahkamligini nima belgilaydi?
8. Dielektrikning elektrik, issiqlik va elektrokimyoviy teshib o'tish mohiyati nimadan iborat?
9. Dielektrik izolyatsiya uchun polimerlarga qo'yiladigan talablarni sanang.
10. Polimer materiallarning elektrostatik xossalarini qanday parametrlar bo'yicha baholanadi?
11. Solishtirma hajmiy elektrik qarshilik va solishtirma yuzali elektrik qarshilik nima?
12. Dipol qutblanishdagi relaksatsiya nima va u qanday omillarga bog'liq?
13. Dielektrik yo'qotishlarni ta'riflang va ularga ta'sir qiluvchi omillarni sanang.
14. Sintetik metallar nima va ularning qanday noyob xossalarini bilasiz?

FOYDALANILGAN ADABIYOTLAR

1. Оудиан Дж. Основы химии полимеров. —М.: «Мир», 1974, 614 с.
2. Киреев В.В. Высокомолекулярные соединения. —М.: «Высшая школа», 1992. 512 с.
3. Говарикер В.Р., Висванатхан Н.В., Шридхар Дж. Полимеры. М.: «Наука», 1990. 396 с.
4. Гладышев Г.П. Полимеризация винильных мономеров. Алма-Ата, 1964. 322 с.
5. Семчиков Ю.Д. Высокомолекулярные соединения. М.: «ACADEMA», 2005. 367 с.
6. Шур А.М. Высокомолекулярные соединения. —М.: - «Высшая школа», 1981. 656 с.
7. Хэм Д. Сополимеризация. М.: Химия, 1971. 616 с.
8. Тагер А.А. Физикохимия полимеров. М.: Химия, 1978. 544 с.
9. Гладышев Г.П., Попов В.А. Радиальная полимеризация при глубоких степенях превращения. М.: «Наука», 1974. 243 с.
10. Кабанов В.А., Зубов В.П., Семчиков Ю.Д. Комплексно-радикальная полимеризация. М.: Химия, 1987. 254 с.
11. Тенфорд Ч. Физическая химия полимеров. М.: Химия, 1965. 772 с.
12. Рафиков С.Р., Будтов В.П., Монаков Ю.Б. Введение в физико-химию растворов полимеров. М.: «Наука», 1978. 328 с.

13. Бреслер С.Е., Ерусалимский Б.Л. Физика и химия макромолекул. М.-Л.: «Наука», 1965. 509 с.
14. Елисеева В.И., Иванчев С.С., Кучанов С.И., Лебедев А.В. Эмульсионная полимеризация и ее применение в промышленности. М.: Химия, 1976. 239 с.
15. Грасси Н., Скотт Дж. Деструкция и стабилизация полимеров. М.: «Мир», 1989. 446 с.
16. Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р. Статистическая физика макромолекул. М.: «Наука», 1983. 344 с.
17. Платэ Н.А., Литманович А.Д., Ноа О.В. Макромолекулярные реакции. М.: Химия, 1977. 256 с.
18. Каргин В.А., Слонимский Г.Л. Краткие очерки по физико-химии полимеров. М.: Химия, 1967. 231 с.
19. Энциклопедия полимеров. Т. 1-3. М.: Советская энциклопедия. 1977.
20. Asqarov M.A., Yoriev O.M., Yodgorov N. Polimerlar fizikasi va kimyosi. T., 1993.
21. Аскаров М.А., Гафуров Б.Л. Радикальная полимеризация итаконатов.-Т.: «Фан», 1992.

Shartli belgilar

M – monomer;

I – initsiator;

S – zanjir uzatilish reaksiyasida qatnashuvchi agent;

[] – ma'lum komponentning konsentratsiyasi;

V – polimerlanish reaksiyasining tezligi;

V_{in} – initsirlash reaksiyasining tezligi;

k_p – zanjir o'sish reaksiyasining tezlik konstantasi;

k_{uz} – zanjir uzilish reaksiyasi tezlik konstantasi;

τ_r – o'sayotgan radikalarning o'rtacha yashash davri;

V_{uz} – uzilish reaksiyasi tezligi.

1 – jadval

**Radikal polimerlanish reaksiyasining kinetik kattaliklari
(parametrlari)**

Kattalik	O'lov birligi	Kattalikning umumiy tartibi	Metakrilamidning fotopo-limerlanishida kattaliklarning qiymatlari
V_{in}	$\text{mo}^{\circ}\text{l}/(\text{lsek})$	$10^{-8}-10^{-10}$	$8,75 \cdot 10^{-9}$
$[I]$	$\text{mo}^{\circ}\text{l}/\text{l}$	$10^{-2}-10^{-4}$	$3,97 \cdot 10^{-2}$
$[M]$	$\text{mo}^{\circ}\text{l}/\text{l}$	$10-10^{-1}$	0,20
k_p	$\text{l}/(\text{mo}^{\circ}\text{lsek})$	10^2-10^4	$7,96 \cdot 10^2$
k_{uz}	$\text{l}/(\text{mo}^{\circ}\text{lsek})$	10^6-10^8	$8,25 \cdot 10^6$
r_s	c	$10^{-1}-10$	2,62
k_p/k_{uz}	-	$10^{-4}-10^{-6}$	$9,64 \cdot 10^{-5}$
$k_p/k_s^{0,5}$	$\text{l}^{0,5}/(\text{mo}^{\circ}\text{l})^{0,5}$	$1-10^{-2}$	$2,77 \cdot 10^{-1}$
V_0	$\text{mo}^{\circ}\text{l}/(\text{lsek})$	10^8-10^{10}	$8,73 \cdot 10^{-9}$

2-jadval

Monomerga zanjir uzatilish konstantasi

Monomer	$S_m \cdot 10^4 (60^{\circ}\text{C da})$
Akrilamid	0,6
Akrilonitril	0,26-0,3
Metilakrilat	0,036-0,325
Metilmetakrilat	0,07-0,18
Stirol	0,6-1,1
Vinilatsetat	1,75-2,80
Vinilxlorid	6,25*

*30° da

Ba'zi monomerlarning fizik-kimyoviy parametrlari

Monomer	Formylasi	Molekulyar massasi	Zichligi, $d \text{ g/sm}^3$	T_s °C	T_q °C	Sindirish ko'satkichi n_D^{20}	Suvda eruvchanligi	Organik erituvchilari
Akrilamid	$\text{CH}_2=\text{CHCONH}_2$	71,08	$1,122^{30}$	84-85	215	-	Ya.e.	Sp., met., ats.
Akril kislotasi	$\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$	72,06	1,0511	12,3	141	1,4224	Ya.e.	Sp., e.
Akrlonitril	$\text{CH}_2=\text{CHCN}$	53,06	0,8060	-83	77,3	1,3911	E.	Sp., e.
Allilakrilat	$\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{COOCH}_3$	112,13	1,0452	-	122	$1,4390^9$	Q., e.	Sp., e., ats.
Allil spirti	$\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{OH}$	58,08	0,855	-129	96	1,4135	Ya.e.	Sp., e.
Vinilatsetat	$\text{CH}_3\text{CHOOCCCH}_3$	86,09	0,932	-84	75	1,3953	E.	Sp., e.
Vinilxlorid	$\text{CH}_2=\text{CHCl}$	62,49	$0,9195^{15}$	-153,8	13,4	-	Q., e.	Dxe
2-vinilpiridin	$\text{CH}_2=\text{CHC}_5\text{H}_4\text{N}$	105,13	$0,9985^0$	-	80^{29}	1,5494	Q., e.	Sp., e., xlf
ϵ -kaprolaktam	$(\text{CH}_2)_5\text{CONH}$	113,16	-	70	139^{12}	-	-	Sp., e.
Metakrilamid	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COONH}_2$	85,10	-	110	-	-	Ya.e.	Sp., e.
Metakril	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOH}$	86,09	1,0153	16	163	1,4314	E.	Sp., e.
kislotasi	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$	100,12	0,936	-48,2	100	1,413	Q., e.	Sp., e.
Metilmetakrilat	$\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_3$	86,09	0,956	-75	80	1,3984	Q., e	Sp., e.
Metilakrilat	$\text{CH}_2=\text{CHCOOC}_4\text{H}_9$	128,17	0,8896	-	70^{60}	1,4150	Q., e.	Sp., e.
Butilakrilat	$\text{CH}_2=\text{CHCOOC}_6\text{H}_5$	104,15	0,9060	-36	154,2	1,5468	-	Sp., e., CS ₂
Ctirol	$\text{CH}_2=\text{CHC}_6\text{H}_5$	30,03	$0,8153^{20}$	-118(muz)	-19	-	E.	E., xlf, tol., ats.
Formaldegid	HCHO							
Etilakrilat	$\text{CH}_2=\text{CHCOOC}_2\text{H}_5$	100,12	0,924	-75	99,5	1,4054	Q., e.	Sp., e.
Etilen	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	28,05	$0,566^{102}$	-169,15	-103,7	-1,363 ¹⁰⁰	-	Sp., e.

Initsiatorga zanjir uzatilish konstantasi

Initsiator	60°C da polimerlanish uchun C_1	
	stiroi	metilmetakrilat
2,2'-Azo-bis- izobutironitril	0,0003-0,0013	0
uch-Butilperoksidi	0,01 ^a	-
Kumol peroksidi	0,024 ^b	-
Lauril peroksidi	0,048-0,055	-
Benzoil peroksidi	0,035	0,02
Uch-Butilgidroperoksidi	0,063	1,27
Kumol gidroperoksidi		0,33

^a 50°C da^b 70°C da

Erituvchilar orqali zanjir uzatilish konstantalari

Zanjir uzatuvchi	$S, 10^4 (60^\circ\text{C da polimerlanish uchun})$		
	Vinilatsetat	Stirol	Metilmetakrilat
Atseton	11,7	0,40 ^b	0,195
Benzol	1,2	0,023	0,040
n-Butilspirti	20	0,40 ^b	0,85 ^b
Geptan	17,0 ^a	0,42	1,8 ^a
Izopropil benzol	89,9	0,82	-
Izopropil spirti	44,6 ^v	-	0,583
Toluol	21,6	0,125	0,400
Trietilamin	370	7,1	-
Uglerod to'rtxlorid	9600	90	5,0
Uglerod to'rtbromid	28700 ^v	22000	2700
Sirka kislotasi	10,0	0,20 ^b	0,24 ^b
Xloroform	150,0	0,5	1,77
Etilbenzol	55,20	0,67	-

^a 50°C da			
^b 80°C da			
^c 70°C da			

**Radikal sopolimerlanishda ba'zi monomerlarning
sopolimerlanish konstantalari**

6-jadval

Monomer		r_1	r_2	Harorat °C
M_1	M_2			
1	2	3	4	5
Akril kislotasi	n-Butilakrilat	$0,58 \pm 0,01$	$1,07 \pm 0,095$	50
	n-Butilmetakrilat	$0,29 \pm 0,01$	$3,67 \pm 0,02$	50
	Vinilatsetat	$2,0 \pm 0,03$	$0,1 \pm 0,01$	70
	Stirol	$0,025 \pm 0,02$	$0,15 \pm 0,01$	60
Akrilonitril	Akril kislotasi	$0,35 \pm 0,01$	$1,15 \pm 0,02$	50
	Allilxlorid	$3,0 \pm 0,2$	$0,05 \pm 0,01$	60
	Vinilatsetat	$4,05 \pm 0,3$	$0,061 \pm 0,013$	60
	Vinilxlorid	$3,28 \pm 0,06$	$0,02 \pm 0,02$	60
	n-Butilakrilat	$1,2 \pm 0,1$	$0,89 \pm 0,08$	60
	Metilakrilat	$1,4 \pm 0,1$	$0,95 \pm 0,05$	60
	Metilmetakrilat	$0,13 \pm 0,05$	$1,16 \pm 0,22$	60
	Stirol	$0,2 \pm 0,02$	$0,3 \pm 0,08$	40
	Metilakrilat	$0,08 \pm 0,01$	$9,0 \pm 0,2$	70
Vinilxlorid	Vinilatsetat	$1,68 \pm 0,08$	$0,23 \pm 0,02$	60
	n-Butilmetakrilat	$0,05 \pm 0,2$	$13,5 \pm 0,05$	45
	Stirol	$0,045 \pm 0,01$	$12,4 \pm 0,04$	60
	Metakril kislotasi	$0,01 \pm 0,01$	$20,0 \pm 2,2$	70
Vinilatsetat	Metilmetakrilat	$0,035 \pm 0,03$	$28,6 \pm 1,1$	30
	Stirol	$0,01 \pm 0,01$	55 ± 10	60
	Tetraxloretilen	$6,8 \pm 0,5$	0	60
	Kroton kislotasi	$0,33 \pm 0,02$	0	68
4-Vinilpiridin	Akrilonitril	$0,41 \pm 0,09$	$0,113 \pm 0,005$	60

1	2	3	4	5
	Metilakrilat	$1,7 \pm 0,2$	$0,22 \pm 0,01$	60
	Metilmetakrilat	$0,79 \pm 0,05$	$0,574 \pm 0,004$	60
	Stirol	$0,7 \pm 0,1$	$0,54 \pm 0,03$	60
	Allilatsetat	$90 \pm 2,0$	$0,01 \pm 0,01$	60
	Allilxlorid	$31,5 \pm 4,0$	$0,016 \pm 0,016$	70
	Itakon kislotsi	$0,3 \pm 0,1$	$0,2 \pm 0,2$	70
	Malein anidridi	$0,01 \pm 0,01$	0	60
	Metakril kislotsi	$0,15 \pm 0,11$	$0,7 \pm 0,05$	60
	Metilakrilat	$0,75 \pm 0,07$	$0,18 \pm 0,02$	60
Stirol	Metilmetakrilat	$0,52 \pm 0,026$	$0,46 \pm 0,026$	60
	Tetraxloretilen	185 ± 20	0	60
	Trixloretilen	16 ± 2	0	60
	N-vinilkarbazol	$5,5 \pm 0,8$	$0,012 \pm 0,002$	70
	N-vinilpirrolidon	$12,7 \pm 0,5$	$0,045 \pm 0,05$	50
β - Xloretilakrilat	Allilatsetat	$5,5 \pm 1,0$	0	60
	Metilakrilat	$0,9 \pm 0,1$	$0,9 \pm 0,1$	60
	Stirol	$0,10 \pm 0,01$	$0,54 \pm 0,01$	60
Metakrilamid	Metakril kislotsi	$0,30 \pm 0,02$	$2,50 \pm 0,1$	70
	Metilakrilat	$0,22 \pm 0,01$	$2,0 \pm 0,1$	65
	Metilmetakrilat	$0,47 \pm 0,04$	$1,5 \pm 0,02$	65
Metakril kislotsi	Dietilaminoetilmetakrilat (pH=1,5)	$0,98 \pm 0,16$	$0,90 \pm 0,23$	70
	2-Vinilpiridin	$0,58 \pm 0,5$	$1,55 \pm 0,1$	70
Akrlamid	Akrl kislotsi	$1,38 \pm 0,03$	$0,36 \pm 0,01$	60
	Akrlonitril	$1,35 \pm 0,02$	$0,87 \pm 0,03$	30
	Metilakrilat	$1,30 \pm 0,05$	$0,05 \pm 0,05$	60
	2-Metil-5-vinil-piridin	$0,56 \pm 0,09$	$0,01 \pm 0,09$	60

Ba'zi monomerlarning Q va e qiymatlari

7-jadval

Monomer	e	Q
Akrilamid	1,30	1,18
Akril kislotali	0,77	1,15
Akilonitril	1,20	0,60
Allil spirti	0,29	0,052
1,3-Butadien	-1,05	2,39
n-Butilakrilat	1,06	0,50
n-Butilmetakrilat	-0,23	0,72
Vinilatsetat	-0,22	0,026
Vinilkarbazol	-1,40	0,41
2-Vinilpiridin	-0,50	1,30
4-Vinilpiridin	-0,20	0,82
N-Vinilpirrolidon	-1,14	0,14
Glitsidilmetakrilat	0,10	0,85
m-Divinilbenzol	-1,77	3,35

Itakon kislota	0,64	0,76
Metakrilamid	1,24	1,46
Metakril kislota	0,65	2,34
Metilakrilat	0,60	0,42
2-Metil-5-vinilpiridin	-0,58	0,99
Metilmetakrilat	0,40	0,74
Stirol	-0,80	1,00
Tetraforetilen	1,22	0,049
β -Xloretilakrilat	0,54	0,41
Etilakrilat	0,22	0,52
Etilen	-0,20	0,015
Etilenglikoldimetakrilat	0,24	0,88
Etilmetakrilat	0,17	0,56

Ba'zi polimerlarning asosiy erituvchilari

8-jadval

Polimerlar	Erituvchilar
Poliakrilamid	Suv, suvli bufer eritmalar
Poliakril kislotasi	Suv, ishqorlarning suvli eritmaları
Poliakrilonitril	Dimetilformamid, nitrobenzol, dimetilsulfoksid, etilen karbonat
Polivinilatsetat	Murakkab efirlar, metanol, atseton, xlorli uglevodorodlar
Polivinilspirt	Suv, suvli atseton
Polivinilxlorid	Siklogeksanol, nitrobenzol, tetragid- rofurán. xlorli uglevodorodlar
Polimetilmetilmetakrilat	Murakkab efirlar, aromatik uglevodo- rodlar, xlorli uglevodorodlar
Polipropilen	Ksilollar, o-dixlorbenzol. kerosin
Polistirol	aromatik uglevodorodlar, xlorli uglevodorodlar, butilketon, dekalín
Polietilen	Tetralin, xlor-naftalín, ksilollar, toluol (100- 135°C da)

Politetraftoretillen	Fenollar, benzil spirti, nitrobenzol (qizdirish yordamida)
Triatsetatsellyuloza	Murakkab efirlar, ketonlar
Sellyuloza (gidratsellyuloza)	Mis-ammiak komplekslari, diaminlarning rux xlorid va kaltsiy xlorid bilan komplekslari
Etilsellyuloza	Metilatsetat, benzol va metanol aralashmasi, etilatsetat, dioksan, dixloretan, sirka kislotasi
Polivinilbutiral	Xloroform, izopropil spirti, siklogeksanol

9-jadval

Ba'zi polimerlarda fraksiyalash usullarini qo'llash misollari

Polimer	Fraksiyalash usullari	Erituvchi va cho'ktiruvchi yoki ularning aralashmasi
1	2	3
Guttapercha	Bo'laklab cho'ktirish	Benzol va metanol
Tabiiy kauchuk	Bo'laklab cho'ktirish	Benzol va atseton
Poliakrilamid	Bo'laklab cho'ktirish	Xloroform va atseton
Poliakril kislotasi	Termodiffuziya	Suv va metanol
Poliakrilonitril	Bo'laklab cho'ktirish	Dimetilformamid va geptan
	Termodiffuziya	Dimetilformamid
Polibutadien	Bo'laklab cho'ktirish	Benzol va atseton
	CHO'ktiruvchi Xromatografiya	Toluol va n-propanol
	Sedimentatsiya	Geksan+neptan (1:1)
Polibutilmetakrilat	Bo'laklab cho'ktirish	Atseton va metanol
Polivinilatsetat	Bo'laklab cho'ktirish	Atseton va suv
	Bo'laklab cho'ktirish	Atseton va n-geksan
	Turbidimetriya	Atseton va suv
	Termodiffuziya	Toluol

1	2	3
Poli-2-vinilpiridin	Bo'laklab cho'ktirish	Benzol va geksan
Poli-4-vinilpiridin	Bo'laklab cho'ktirish	uch-Butanol va benzol
	Bo'laklab cho'ktirish	Nitrometan va benzol
Polivinilpirrolidon	Bo'laklab cho'ktirish	Suv va atseton
	Bo'laklab cho'ktirish	Xloroform va efir; etanol va benzol
Polivinilxlorid	Bo'laklab cho'ktirish	Siklogeksanol va n-butanol
	Bo'laklab eritish	Siklogeksanol va etilenglikol
	Bo'laklab eritish	Siklogeksanol va metanol atseton
Polimetakril kislota	Bo'laklab cho'ktirish	Metanol va efir
Polimetilakrilat	Bo'laklab cho'ktirish	Atseton va suv+metanol (7:3)
Polimetilmetakrilat	Bo'laklab cho'ktirish	Atseton va geksan
	Bo'laklab cho'ktirish	Benzol va geksan
	Turbidimetriya	Xloroform va geptan
	Termodiffuziya	Benzol

1	2	3
Polipropilen	Bo'laklab cho'ktirish	Sovutish jarayonida benzol
	Bo'laklab cho'ktirish	Xloroform va metanol
Polistirol	Bo'laklab cho'ktirish	Metiletilketon+butanol (erituvchini bug'latish)
	Bo'laklab cho'ktirish	Etilatsetat va etanol
	Bo'laklab cho'ktirish	Butilketon va metanol
Poliutilen	Bo'laklab cho'ktirish	Ksilol va n-propanol (90°C)
Akrilonitril- metilmetakrilat sopolimeri	Bo'laklab cho'ktirish	Dimetilformamid va n- geksan+efir (2:1)
Akrilonitril-stirol sopolimeri	Bo'laklab cho'ktirish	Xloroform va metanol
Metilmetakrilat-stirol sopolimeri	Bo'laklab cho'ktirish	Butanon va diizopropil efiri
	Bo'laklab cho'ktirish	Xloroform va metanol

10-jadval

**Polimerlar uchun Mark-Kun-Xauvink tenglamasining
K va α qiymatlari**

Polimer	Erituvchi	$K_{\eta} \cdot 10^4$	α	T, °C	$M \cdot 10^{-3}$
1	2	3	4	5	6
Karboksimetiltsellyuloza	NaCl (2,0%-suvli eritmasi)	2,33	1,28	25	-
Nitrosellyuloza	Atseton	2,53	0,795	25	68-224
	Siklogeksanon	2,24	0,810	25	68-224
Poliakrilamid	Suv	0,631	0,80	25	10-5000
Poliakrilonitril	dimetilsulfoksid	3,21	0,75	20	90-400
	dimetilformamid	3,0	0,767	35	20-40
Polibutilakrilat	atseton	0,715	0,75	25	50-300
Polibutilmetakrilat	atseton	1,84	0,62	25	1000-6000
	xloroform	0,29	0,78	20	40-8000
Polivinilatsetat	atseton	1,90	0,66	25	42,8-1300
	benzol	5,63	0,62	30	26-860
	suv	8,0	0,58	25	83,7-339
Polivinil spirti	suv	5,95	0,63	25	11,6-195
Poli-4-vinilpiridin	suv	2,2	0,657	25	100-1850
Polivinilpirrolidon	suv	6,45	0,58	20	10,6-86
	suv	1,4	0,70	25	10-20
Polivinilxlorid	siklogeksan	20,4	0,56	25	19-150
Polietilenglikol adipinat	atseton	16,2	0,50	20	0,4-2
Poliizobutilen	toluol	8,7	0,56	25	110-340
Poliizopren	benzol	5,02	0,675	25	0,4-1500

1	2	3	4	5	6
Polikarbonatlar	metilencilorid	1,11	0,82	20	8-270
Polimetilakrilat	atseton	2,82	0,52	30	40-450
Polimetilmetakrilat	metiletilketon	5,907	0,5716	30	51,5-473
	xloroform	3,221	0,678	30	51,5-473
	benzol	0,835	0,73		100-1000
Polimetakrilovaya kislota	metanol	24,2	0,51	26	40-200
	0,002 n. HCl	6,6	0,50	30	18-21
Polistirol	benzol	2,7	0,66	25	1-200
	dixloreten	2,1	0,66	25	-
	toluol	1,18	0,72	25	100-600
	xloroform	0,716	0,76	25	120-2800
Politetraftoretilen	m-krezol	0,077	0,95	25	0,4-12
	Fenol:dixloreten (40:60)	0,92	0,85	20	9-35
Etilsellyuloza	benzol	2,29	0,81	25	40-140
	metiletilketon	1,82	0,84	25	40-140
	etilatsetat	1,07	0,89	25	40-140

Ba'zi erituvchilarning krioskopik konstantalari
 K_k – krioskopik konstanta (eritma qotish nuqtasining molyar
pasayishi) t_0 – toza erituvchining qotish
nuqtasi, °C

Erituvchi	t_0	K_k	Erituvchi	t_0	K_k
Anilin	-6	5,87	Sulfat kislota	10,5	6,17
Benzol	5,5	5,1	n-Toluidin	43	5,2
Suv	0	1,85	Sirka kislota	16,6	3,9
1,4-Dioksan	12,0	4,7	Fenol	41	7,3
Kamfora	178,4	39,7	Siklogeksan	6,5	20,2
n – Ksilol	13,2	4,3	Uglerod to'rt xlorid	-23	29,8
Chumoli kislota	8,4	2,77	Etilen bromid (quruq)	9,98	12,5
Naftalin	80,1	6,9	Etilen bromid (nam)	8	11,8
Nitrobenzol	5,7	6,9	Piridin	-42	4,97

12-jadval

Ba'zi erituvchilarning ebulioskopik konstantalari
 K_e – ebulioskopik konstanta (eritma qaynash nuqtasining molyar
ko'tarilishi). t_q – toza erituvchining qaynash
nuqtasi, $^{\circ}\text{C}$

Erituvchi	t_q	K_e	Erituvchi	t_q	K_e
Anilin	184,4	3,69	Sirka kislota	118,4	3,10
Atseton	56	1,5	Fenol	181,2	3,60
Benzol	80,2	2,57	Xloroform	61,2	3,88
Suv	100	0,516	Uglerod to'rt xlorid	76,7	5,3
Metilatsetat	57,0	2,06	Etilatsetat	77,2	2,79
Metil spirti	64,7	0,84	Etilen bromid	131,5	6,42
Nitrobenzol	210,9	5,27	Etil spirti	78,3	~1,0
Piridin	115,4	2,69	Etil efiri	34,5	~2,0
Oltingugurt ikki oksidi	- 10	1,45			

Turli erituvchilar uchun krioskopik doimiylar

Erituvchi	Suyuqlanish harorati, °C	K, °C
Benzol	5,5	5,1
Suv	0	1,85
Dimetilsulfoksid	18,4	4,85
Dioksan	11,7	4,7
Nitrobenzol	5,82	6,9
Xloroform	-63,2	4,9
Siklogeksan	6,5	20,2
CCl ₄	-23	29,8
Kamfara	178,4	39,7

14-jadval

Ba'zi polimerlar uchun teta – nuqta va teta erituvchilar

Polimer	Teta-erituvchi	Teta- harorat
Poliakril kislotasi	1,4-dioksan	30,0
Poliakril kislotasi (Na-tuzi)	NaBr (1.5 mo'l suvli eritmasi)	15,0
Polibutilmetakrilat	Benzol:geptan (og'irlik bo'yicha 13:1)	44,0
Polibutilmetakrilat	izopropanol	21,5
Polivinilatsetat	3-geptanon	29,0
Polivinilatsetat	Metilizopropil keton : n-geptan (hajm bo'yicha 73,2-26,8)	25,0
Polivinilpirrolidon	Suv : atseton (hajm bo'yicha 33,2-66,8)	25,0
Butil kauchuk	benzol	25,0
Naylon-66	90% suvli HCOOH va 2,3 mo'l. KCl	25,0
Polikarbonat	xloroform	20,0
Polivinilxlorid	Benzil spirti	155,4
Poliizopren	Propil keton	14,5

Polimetakril kislotasi	0,002 mo'l suvli HCl	30,0
Poli-2-metil-5-vinilpiridin	butilatsetat	21,8
Polimetilmetakrilat	atsetonitril	27,8
	n-propanol	84,8
	Toluol : metanol (hajm bo'yicha 5:9)	26,2
Polipropilen:		
ataktik	siklogeksanon	92,0
izotaktik	Fenil efiri	145,0
Polistirol	siklogeksanol	86,0
ataktik	Xloroform : metanol (74,7 : 24,3)	25,0
	siklogeksan	34,5
Polietilen	nitrobenzol	230,0
Etilsellyuloza	metanol	25,0

PREDMET KORSATKICHI

Abkin-Gindin-Medvedev usuli	102	Arilfosfin dimetakrilat	176
Adipin kislotalasi	141, 165	Anizotropiya	335
Akril kislotalasi	7	Avtoadgeziya	378
Akrilonitril	7	Avtokatalitik	170
Aksial tekstura	335	Azo-izo-moy kislotasining	
Alkagoliz	159	dinitrili	59
Aktivator	170	Azeotrop nuqta	97, 107
Agregatlanish	242	Azeotrop sopolimerlanish	97, 106
Agregatlar	436	Azo-bis-izo-butironitril	59, 491
Adgeziv	378	Armirlangan plastiklar	380
Adgeziya	378, 379	Asimmetrik sintez	125
Adsorbent	448	Asimmetrik markaz	125
Adsorbat	448	Assotsilanish	292, 297
Adsorbtiv	448	Assosiatlar	259, 436
Adsorbtsiya	448	Ataktik	344
Aminokislotalar	34	Ataktik konformatsiya	327
Aminoliz	442	Atsidoliz	159
Aminoplastlar	34	BET usuli	454
Aminosmolalar	34	Bloklar soni	99
Amorf polimer	209, 332	Blok-sopolimer	121, 161, 385, 405, 426
Amfolit	465	Bosqichli poimerlanish	173
Amfoter ionlar	451	Bog'langan erituvchi	295
Anionit	465	Bukiluvchanlik	194, 365
Anion-koordinatsionli		Butadiyen	372
polimerlanish	119	Bo'yincha	369
Anion polimerlanish	116	Bo'kish	204
Anomal diffuziya	439	- chekli	206, 248, 335
Antioksidant	430		
Aralashish issiqligi	436		

- cheksiz 206
Bo'kish darajasi 207
Boltsman tenglamasi 227

Dendritlar 333

Deynez-Barrer usuli 438
Depolimerlanish 172, 389, 416
Destruksiya 58, 411, 426
- gidroliz 442
- alkagoliz 442
- aminoliz 442
Destruksiyalanish 385
Destruktiv reaksiyalar 158
(Defect) nuqsonlar 382
Deformatsiya 352, 360, 371
- qaytar yuqorielastik 360
- qaytmas qovushoq-oquvchan 360
Diazobirikmalar 58
Diazosianatlar 168, 175
Dializ 246
Divinilbenzol 464
Dilatometriya 337
Dispergatsiya 131
Disproporsilanish 50, 61, 418, 428
Dielektrik yo'qotish 303, 374
Dielektrik usul 295
Dielektrik halqalanish 473
Diepoksid 176

Dinamik sig'im 466
Dissosilanish 316, 323
Diffuziya koeffitsiyenti 438
Dielektriklar 468
Dielektrik yo'qotish 468
Differensial erish issiqligi 229, 293

Diffusion o'tkazuvchanlik 441

Dipol momenti 470
Dipol segment 477
Dipol guruhli yo'qotishlar 477

Donnan muvozanati 312
Dopirlash 484
Dubinin-Radushkevich tenglamasi 454

Ebulioskopik usul 275.278

Elastik gisterezis 360
Elastomerlar 169, 358, 443, 462
Elektrik mustahkamlik 468
Elektrik pishiqlik 472
Elektrik teshib o'tish 473
Elektrik eskirish 473
Elektron mikroskopiya 299
Elementar zveno 5
Elektrodializ 246

- Elektroforez 313
 Elektrostatik bog' 317
 Elektrostatik effect 396
 Elektrostatik tortishuv 318
 131, 132, 379
 Epoksid 288
 Epoksid qatronlar 469
 Erish issiqligi 229
 Erishning integral issiqligi 229
 Emulgator 87, 132, 379
 Emulsion polimerlanish 86,
 Erkin a'zolanagan 195, 470
 Erkin erituvchi 295
 Erkin radikallar 429
 Etilsellyuloza 211
 Eynshteyn tenglamasi 265, 305

Fazaviy holatlar 326
 Fazaviy o'zgarishlar 336
 Fazaviy izomeriya 327
 Faollangan ko'mir 458
 Faollik 216
 Fayneman-Ross usuli 102
 Fazalararo polikondensatlash
 161
 Fik qonuni 438
 Fibrilliyar kristall 333
 Fizikaviy adsorbsiya 448
 Flokulyant 30
 Flori prinsipi 385

 Flori teoremasi 244
 Flori-Xaggins nazariyasi
 229, 233
 Flori harorati 232
 Fluktuatsiya 279, 302
 Fluktiatsion to'rlar 303
 Fotosensibilizator 188
 Formaldegid 167
 Fotokimyoviy destruksiya 422
 «Fotodestruksiya» 423
 Fotoliz 424
 Fraksiyalash 228, 247
 Fredel-Krafts reaksiyasi 400
 Frenkel-Eyler tenglamasi 440
 Funktsionallik 47, 152
 Furfurol 42

Gauss makromolekulalari 243
 Gauss o'ralmasi 315
 Gaz o'tkazuvchanlik 433
 Gazlar diffuziyasi 437
 Genderson-Xasselbax
 tenglamasi 310
 Genri qonuni 434, 289
 Geteroatom ko'rsatkich 32
 «Gel-effekt» 80, 130
 «Gelchalar» 245
 Gel-xromatografiya 252,
 Geterozanjirli 201
 Geksametilendiamin 141

- Gelmgolts qavati 314
 Gelmgolts energiyasi 358
 Germetiklar 169
 Geteroatom 170
 Geteropolikondensatlanish 141
 Gibbs energiyasi 336
 Gibbs tenglamasi 210
 Gibbs-Dyugem tenglamasi 240
 Hidrodinamik xossa 274, 309, 317
 Hidroliz 159, 294, 315, 389
 Hidrofob bog'lar 317
 Hidrofob ta'sirlashuv 312
 Gisterezis 271, 361
 Glikollar 168
 Globula – kalava 311
 Gomopolikondensatlanish 141
 Gomopolimerlar 14
 Guttapercha 194, 345

Haqiqiy zichlik 456
 Ho'llanish issiqligi 293

Induksion davr 77, 171
 Ingibitor 56, 68
 Initsiatorlar 61, 406
 Initsirlash:
 - termik 51
 - fotokimyoviy 52, 57
 - elektrokimyoviy 53, 59
 - radiatsion 55, 60
 - moddiy 58
 - oksidlanish-qaytarilis 62
 Ionli polimerlanish 100
 Izoelektr holat 323
 Izoion suyultirish 316
 Izosianatlar 168
 Izomerlar 330
 Izotaktik 343
 Ikkilamchi struktura 343
 Ional mashuv sig'im 451
 Ional mashuvchi 447
 Ional mashuvchi qatronlar 463

 Ionitlar 447
 Ion kuchi 318
 Iviq 206, 289, 446
 Iviqlanish 272
 Inklyudirlash 452
 Integral erish issiqligi 297
 Ideallikdan chetlanish 216
 Ikkinch virial koeffisient 221, 237, 259, 269
 Istisnolangan hajm 241
 Ichki aylanishlar 191
 Ichki molekulyar reaksiyalar 385, 401

- «Jadal» polimerlanish 135
 Jelatin 323
 Jonli polimer 120, 181
 Jurkov qoidasi 374
- K**
 Kalava 323
 Kapillyar kondensatsiya 461
 Kaprolaktam 170
 Kapron 173
 ε – kaprolaktam 173
 Karbonil birikmalar 116
 Karboniy ioni 112, 113
 Karbozanjirli 200
 Katalitik 49
 Kationit 465
 Karozers tenglamasi 152
 Kation polimerlanish 111
 Kationit 465
 Keltirilgan qovushqoqlik
 Kauchuk 194, 379
 Kauchuksimon polimer 203
 Kelen-Tyudyosh usuli 103
 Kelvin tenglamasi 455
 263, 317
 Kimyoviy potensial 276, 437
 Kevlar 199
 Kimyoviy usullar 287
 Kimyoviy o'zgarishlar 388
 Kinetik bukiluvchanlik 196,
- Konfiguratsiya 193, 326
 Konformatsion o'zgarish 194
 Konfiguratsion effektlar 389
 Konformatsion effect 395
 Konformatsiya 194, 203, 241,
 310, 326
 Konformerlar 330
 Konsentrlangan eritma 270
 Konsentratsion effect 394
 Kontrionlar 314
 Kooperativ reaksiyalar 319
 Koordinatsion ion 406
 Kun segmenti 197
 Krigbaum tenglamasi 267
 Kristall polimer 209
 Kristall holat 332, 368
 Kristallit 332
 Kristallanish darajasi 334, 350
 Kristallanish murtaklari 340
 Krioskopik doimiy 275
 Krioskopik usul 275, 278
 Kritik harorat 437
 Kvaziideal 232
 Kvazistatsionar holat 56
- L**
 Laktam 140
 Lakton 140
 Lamellar 332, 349
 Lateks 374

Lavsan	29	- o'rtacha arifmetik	38
«Lahzadagi» tarkib	97	- o'rtacha vazniy	38
«Lahzali» nojinslik	97	- o'rtacha vizkozimetrik	39
Lokli polimerlash	130	Molekulyar massaviy taq-	
		simot	362
M ajburiy elastic	367	Molekulyar struktura	326
Magnitoplast	382	Molekulyar taxlanish	326
Mak-Ben tarozi	434, 453	Monokristallar	332, 348
Mark-Kun-Xauvink	262	Multimerizatsiya	297
Makromolekula	10	Munchoqli	131
Makromolekulalararor reak-		Mur tenglamasi	289
siyalar	403	Mustaxkamlik	382
Makroradikallar	187		
Makromolekulyar reaksiya	388	N aylon	29
Mayo-Lyuis usuli	102	Nisbiy qovushqoqlik	263
Mark-Kun-Xauvink tenglamasi	39, 262, 286, 341	Novolak	8
Melamin	41	Noekvivalentlik qodasi	155
Metateziz mexanizmi	178	Nokombinatorial entropiya	237
Mexanokimyoviy destruksiya	426	Nostatsionar oqim	438
Migratsion polimerlanis	164, 174, 176	Nitrosellyuloza	209, 293, 296
Mitsella	88, 132, 204	Nyuton qonuni	362
Modifikatsiyalash	188	Nyuton suyuqligi	362
Monodispers	264		
Monomerlar	7	O ligomerlar	5, 46, 252, 322, 367
Molekulyar agregat	132	Oksidlanish destruksiyasi	414
Molekulyar massa:			

Optik anizotropiya	297	Polimerlar	
Optik faol polimerlar	124	- tarmoqlangan	14, 46
Optik mikroskopiya	423	- gomozanjirli	15
Osmos	218	- karbozanjirli	15
Osmotik bosim	219, 278, 299, 316	- geterozanjirli	15
Osmometrik usul	276, 278	- sintetik	19
Oqsillar	296, 309, 323	- tabiiy	19
Oquvchanlik harorati	290	- sun'iy	19
Orientirlangan holat	325	- biopolymer	19
Orientatsion qutblanish	471	- to'rsimon	14
P arsial molyar kattaliklar	239	- chiziqsimon	14, 46
Payvand sopolimerlar	385, 405, 426	- karbozanjirli	15
Poliakril kislotasi	200	- geterozanjirli	15
Poliakrilamid	172	- sintetik	19
Poliakrilonitril	34, 200	- tabiiy	19
Poliatsetallar	166	- sun'iy	19
Polimetakril kislotasi	200, 311	- biopolymer	19
Polimerlanish	7, 47, 52, 385	- organic	20
Polimerlanish darajasi	5, 290	- noorganik	20
Polivinilatsetat	9	- elementorganik	20
Polikondensatlash	11, 47, 154, 385	- termoplastik	22
Polimetakrilamid	391	- termoreaktiv	22
Polimetilmetakrilat	390, 427, 478	- termostabil	22
Polipropilen	400	- optic faol	23
Poliefir	413	- izotaktik	23
		- sindiotaktik	23
		- ataktik	23
		- stereotartibli	23
		Plastifikator «terlashi»	377
		Polimer depressiyasi	376

Polimer suyuqliklari	270	Plastifikator	374, 428, 445
Polispirtlar	27	Plastic massa	203
Polimeranalogik	27, 46, 385, 397	Potensial to'siq	191
Polimerlarning eskirishi	428	Potensiometrik titrlash	310, 320, 450
Poliefirlar	27, 290	Poroforlar	451
Polikislotalar	27	Pentozan	42
Polialdegidlar	27	Peroksidlar	58
Poliatsetallar	27	Perefirlar	59
Polimochevina	30	Piperazin	163
Poliamidlar	31	Prepolimer	157
Polietilen	298, 403, 469, 478	Promotor	61
Polietilenoksid	31	Psevdoplastik syuqlik	362
Polietilentereftalat	147, 335	Puazeyl tenglamasi	260, 263, 270, 286, 433
Polieterifikatsiya	150	Q – e cxema	100
Poliformaldegid	32	Qarshi ion	113
Polidisperslik	36, 37, 66, 160, 251	Qayishqoqlik energiyasi	381
Polibirikish reaksiyasi	43, 173	Qattiq fazada polimerlash	135
Poliglutamin kislotalasi	311	Qattiq fazada polikonden-	162
Poliuretan	163, 175	satlash	162
Polivinilen	166	Qovushqoqli	259, 303, 362
Polivinilkarbazol	346	- anomal	363
Polivinilpirrolidon	387	- effektiv	363
Polivinil spirit	9, 296, 387	Qovushqoqlik hadi	265
Polivinil xlorid	421, 443, 469	Qovushqoq-oquvchan	352, 364
Polistirol	302, 371, 419, 443		
Poliptidlar	303, 318, 347		
Polielektrolitlar	308		
Poliamfolitlar	309, 322, 324		

«Qo'shni effekti»	389	Sintetik metallar	483
«Qo'ra orlon»	402	Spiral struktura	346
Radikal	49, 53	Solishtirma elektrik qarshilik	474
Radikal-kation	114	Sferolitlar	333, 347
Raul qonuni	215, 272	Sokatalizator	112
Rekombinatsiyalanish	50, 61, 406	Solishtirma qovushqoqlik	263, 265
Regulyato	66	Solyubillangan	133
Relaksatsiya	272, 359, 475	Solvatlanish	292, 296
Relaksatsiya vaqti	292, 304, 476	Sopolimer	14, 98
Reley yoyilishi	301	- statistic	15
Rentgen nurlari	302	- takroriy	15
Rentgenografiya	453	- bloksopolimerlar	15
Rezol	209	- Payvand	15
Rezinalar	374	- Sopolimerlash	46
Rezitol	209	Sopolimerlanish tenglamasi	97
Rezit	209	Sopolimerlanish konstantalari	97
Saran ko'mirlari	452	Sopolikondensatlash	46, 142
Sensibilizator	52	Sorbentning solishtirma sirti	454
Sedimentatsion egri	254	Sorbsiya	448
Segmentlar	368	Sorbsion gisterezis	453
Simobli porometriya	453, 457	Sorbsiyalash issiqligi	292
Sindiotaktik konfiguratsiya	327, 343	Sorbsiyalash koeffisienti	434
Silantriollar	142	Spiral-kalava	311
Siljuvchanlik	360	Stabilizator	309, 378, 428, 430
Siljish tezligi	362		

Statistik almashish sig'imi	466	Termik destruksiya	416
Statistik kalava	318	Termodinamik moyillik	222
Statistik o'ralma	250	Termodinamik segment	197
Struktura izomeriyasi	327	Termodinamik usullar	275
Strukturalanish	272	Termoelastoplast	121
Statsionar holat	56	Terpolimerlanish	99
Statsionar oqim	438	Trioksan	135
Stereotartibli	298, 304	Tritaktik polimer	127
Stereoizomer (ия)	122, 193	Trivial nomlash	29
Stereoselektiv	125	Tiokislotalar	32
Stereoregulyar	10	Tuyuluvchi zichlik	456
Stereospetsifik	122	To'ldiruvchilar	378, 382, 428, 446
Sterik effect	77, 83	To'liqlik chuqurligi	152
Stoks qonuni	284	To'rlar kollapsi	315
Suspenziya	449	To'rsimon polimer	207
Suspension polimerlash	31, 86	Trans-konfiguratsiya	194
Sust polimerlanish	135	Turbidimetr	253
Suyuqlamada polikondensatlash	160		
Suyuqlama	337, 342	Ultracentrifuga	250, 306
Suyultirish issiqligi	292	Ustmolekulyar effect	395
Suv o'tkazuvchanlik	434	Ustmolekulyar struktura	303, 326, 334, 341
		Uzoq tartibli	196
T abiiy kauchuk	344, 359, 382		
Taqsimlanish egrisi	40		
Tarmoqlangan	403		
Taxlama	331, 337	V ant-Goff tenglamasi	277
		Vodorod bog'lar	218, 318, 321, 389

- Vodorod o'tkazuvchanlik 442
- 2- vilrial koeffisient 221, 237, 259, 298
- Viskozimetrik usul 221
- 259Virial koeffisient 403
- Vulkanlash 209,
- Vulkanlangan kauchuk 228
- Xaggins konstantasi 223, 266, 271
- Xarakteristik qovushqoqlik 263, 264
- Xlorin 27
- Zanjir uzatilishi 66, 439
- initsiatorga 67
 - monomerga 67
 - erituvchiga 67
 - polimerga 67
 - ichki molekulyar 68
- Zanjir effekti 389
- Zichliklar usuli 456
- Zimm usuli 281
- O'ralmalar 241, 305
- Fazaviy 433
 - Diffusion 433
- O'tkazuvchanlik koeffisienti 441
- O'rtacha kvadratik masofa 242
- O'rtacha arifmetik molekulyar massa 287
- O'rtacha vazniy molekulyar massa 287
- O'tuvzanlik 445
- O'zaro diffuziya 437
- O'tkazuvchanlik 433
- G'ovaklar 452
- G'ovaksimon struktura 457
- SHishalanish harorati 290, 342, 443
- Shishasimon 352, 359, 364
- Shishasimon holat 477
- Shtaudinger tenglamasi 264, 286

Chekli bo'kish 206
 Cheksiz bo'kish 206
 Chiziqli polimer 207
 Choklangan 168, 315, 329,
 359, 447
 Choklangan polielektrolitlar
 464
 Choklash 47, 404
 Choklanish 208, 385, 425
 Chiziqli polikondensatlanish
 144

YUksak harorat 79
 Yung moduli 350

Yuqorielastic 352, 364,
 443
 Yuqorielastic deformatsiya
 357

TSellyuloza 6, 201, 228
 TSellyuloza atsetati 211
 Tsigler-Natta katalizatori
 178
 Tsikllanish 172
 Tsikllanish reaksiyasi 144
 Tsikloolefinlar 179
 Tsis-konfiguratsiya 194
 Tsis-poliizopren 328
 Tsikllanish 389

MUNDARIJA

SO'Z BOSHI	3
KIRISH.....	5
Yuqori molekulyar birikmalar yoki polimerlar nima?	5
I BOB. YUQORI MOLEKULYAR BIRIKMALAR VA	
ULARNING AHAMIYATI	
Yuqori molekulyar birikmalarning quyi molekulyar birikmalardan asosiy farqlari.....	18
Yuqori molekulyar birikmalarning sinflanishi va nomlanishi. Ularning muhim vakillari.....	19
Geterozanjirli polimerlar.....	30
II BOB. YUQORI MOLEKULYAR	
BIRIKMALARNING UMUMIY XOSSALARI	
Yuqori molekulyar birikmalarning molekulyar massasi.....	36
Yuqori molekulyar birikmalar sintez qilinadigan dastlabki moddalar.....	40
Quyi molekulyar birikmalardan polimerlar olish.....	43
III BOB. POLIMERLANISH	
Yuqori molekulyar birikmalar sintezining asosiy usullari.....	46
Radikal polimerlanish.....	49
Radikal polimerlanishni initsirlash usullari.....	51
Radikal polimerlanish ingibitorlari.....	68
Kinetik zanjir uzunligi.....	71
Polimerlanish kinetikasi va unga ta'sir qiluvchi omillar.....	72
Polimerlanish termodinamikasi.....	77
Chuqur darajali ozgarishlardagi polimerlanish.....	79
Monomer tuzilishining polimerlanishga ta'siri.....	82
Emulsion va suspenszion polimerlanish.....	86
Polimerlanish kinetikasi.....	90
Sopolimerlanish va uning tenglamasi.....	92
Alfrey-Praysning Q – e sxemasi.....	100
Sopolimerlanish konstantalari r_1 va r_2 larni hisoblash usullari.....	102
Chuqur ozgarishlar darajasidagi radikal sopolimerlanish.....	106
IV BOB. IONLI POLIMERLANISH	
Kation polimerlanish.....	111
Anion polimerlanish.....	116

Stereospetsifik polimerlanish.....	122
Optik faol polimerlar.....	124
Polimerlashning amaliy usullari.....	129

V BOB. POLIKONDENSATLANISH

Polikondensatlanish reaksiyalarining xillari.....	140
Polikondensatlanishning yo'nalishi.....	143
Polikondensatlanish kinetikasi.....	150
Karozers tenglamasi.....	151
Sopolikondensatlanish	155
Polikondensatlanish jarayonidagi destruktiv reaksiyalar.....	158
Polikondensatlanishning amaliy usullari.....	160

VI BOB. BOSHQA TUR POLIMERLANISH REAKSIYALARI

Uchog'li monomerlar, karbonil guruhli birikmalar va izotsianatlarni polimerlash.....	166
Siklik birikmalarni polimerlash.....	169
Bosqichli polimerlash.....	173
Polien monomerlarni polimerlash.....	176
Metatezis (almashinish) mexanizmi boyicha sodir boluvchi polimerlanish reaksiyalari.....	178
Qo'zg'oluvchi guruhlarni kochirish bilan polimerlash.....	180
Blok- va payvand sopolimerlar olish	181

VII BOB. POLIMERLARNING FIZIK-KIMYOVIY XOSSALARI

Makromolekulalardagi ichki aylanishlar.....	191
Polimer zanjirining konformatsiyasi. Zanjir bukiluvchanligi ..	194
Polimer zanjiri bukiluvchanligini belgilovchi omillar.....	199
Polimer eritmaları.....	204
Polimerlarning bokishi va erishi.....	204
Fazalar qoidasini polimer eritmalariga tatbiq etilishi.....	210
Polimer eritmalarining tabiati.....	212
Ideallikdan chetlanish va uning sabablari.....	215
Polimer eritmalarining osmotik bosimi.....	219
Polimerlar uchun «yaxshi», «yomon» va «teta» erituvchilar haqida tushuncha.....	222
Polimerning erish termodinamikasi.....	225
Polimerlar erishining termodinamik omillari.....	228
Erishning integral va differensial issiqliklari, aralashishning	

Flori-Xaggins nazariyasi.....	229
Polimer erishida erkin energiyaning ozgarishi.....	233
Polimer eritmalarining termodinamikasi.....	238
Istisnolangan hajm effekti.....	241
Polimer eritmalarini tayyorlash va ularni tozalash.....	245
Polimerlarni fraksiyalash.....	247

VIII BOB. POLIMERLARNING SUYULTIRILGAN ERITMALARI

Polimer eritmalarining qovushqoqligi.....	259
Polimer molekulyar massasining suyultirilgan eritmalarini qovushqoqligiga ta'siri.....	264
Polimerlarning suyultirilgan eritmalarini qovushqoqligiga erituvchi tabiatining ta'siri.....	267
Polimer eritmalarini qovushqoqligiga haroratning ta'siri.....	269
Polimerlarning konsentrlangan eritmalarini.....	270

IX BOB. ERITMADAGI MAKROMOLEKULA OLCHAMI VA SHAKLINI ANIQLASH USULLARI

Termodinamik usullar.....	275
Molekulyar massani nur yoyish yordamida aniqlash.....	279
Molekulyar massani diffuzion usul bilan aniqlash.....	282
Ultratsentrifugalash usuli.....	283
Viskozimetrik usul.....	285
Kimyoviy usullar.....	287
Gel-filtratsiya yoki gel-xromatografiya usuli.....	288
Polimerlar molekulyar massasini aniqlashning boshqa usullari.....	289

X BOB. POLIMER ERITMALARINING STRUKTURASI

Polimer eritmalaridagi solvatlanish.....	292
Polimer eritmalaridagi solvatlanish haqidagi tushunchalar.....	296
Polimer eritmalaridagi assotsiatsiya.....	297
Polimer eritmalaridagi assotsilanishni aniqlash usullari.....	299
Polimer eritmalarining strukturasi haqida umumiy tasav- vurlar.....	304

XI BOB. POLIELEKTROLITLAR

Polielektrolitlarni sinflash.....	308
Polielektrolitlarning suvli eritmalarida boladigan ionlanish muvozanati.....	310

Zaryadlangan zanjirlarning qarshiionlar bilan ta'sirlashuvi.	
To'rlar kollapsi.....	314
Polielektrolit eritmalarining gidrodinamik xossalari.....	316
Polielektrolit makromolekulalari orasidagi kooperativ reaksiyalar.....	319
Poliamfolitlarning oziga xos xususiyatlari.....	322

POLIMERLARNING FAZAVIY HOLATLARI

XII BOB. FAZAVIY HOLATLAR VA FAZAVIY O'ZGARISHLAR HAQIDA TUSHUNCHA

Molekulyar struktura.....	326
Polimerlarning orientirlanishi.....	334
Polimerlarning fazaviy o'zgarishlari.....	336
Kristallanish mexanizmi va kinetikasi.....	340
Polimerlarning kimyoviy tuzilishi va kristallanishga qodirligi.	343
Kristallilik darajasining polimerlar xossalari ta'siri.....	350
Polimerlarning shishalanishi. Chiziqsimon amorf polimerlarning uch fizik holati.....	352
Yuqori elastik deformatsiya termodinamikasi.....	357
Polimerlarning relaksatsion xossalari.....	359
Amorf polimerlarning qovushqoq-oquvchan holati.....	361
Amorf polimerlarning shishasimon holati.....	364
Polimerlarning kristall holati va ularning mexanik xossalari...	367
Termomexanik usulning amaliy ahamiyati.....	369
Polimerlarning kimyoviy tuzilishi va shishalanish harorati.....	371
Polimerlarni plastifikatsiyalash.....	374
Kompozitsion polimer ashyolar. Toldiruvchilar va ularning polimerlar fizikaviy-mexanikaviy xossalari ta'siri.....	377

XIII BOB. POLIMERLARNING KIMYOVIY O'ZGARISHLARI

Polimerlar kimyoviy xossalari oziga xosligi.....	387
Polimerlanish darajasi ozgarmasdan sodir boladigan kimyoviy reaksiyalar.....	397
Polimerlanish darajasining ortishi bilan boradigan reaksiyalar	403
XIV BOB. POLIMERLARNING DESTRUKSIYASI	
Polimerlarning kimyoviy destruksiyasi.....	412
Polimerlarning oksidlanish destruksiyasi.....	414
Polimerlarning termik destruksiyasi.....	416

Polimerlarning fotokimyoviy destruksiyasi.....	422
Polimerlarning radioaktiv nurlar ta'sirida destruksiyasi.....	424
Polimerlarning mexano-kimyoviy destruksiyasi.....	426
Polimerlarning eskirishi va unga qarshi kurash usullari.....	428
XV BOB. POLIMERLARNING O'TKAZUVCHANLIGI	
Polimerlarning gazlarni sorbsiyalashi.....	434
Polimerlarda gazlar diffuziyasi.....	437
Diffuzion otkazuvchanlik va polimer tabiati.....	441
Polimerlar otkazuvchanligiga ba'zi omillarning ta'siri.....	445
Ionalmashuvchi yuqori molekulyar birikmalar.....	447
Polimerlarning g'ovaksimon strukturasi baholash usullari....	452
Polimer sorbentlarning o'ziga xos xossalari.....	457
Polimer sorbentlarning sinflanishi.....	459
Polimerlarning quyimolekulyar birikmalarni sorbsiyalash mexanizmi.....	461
Ionalmashuvchi qatronlar.....	463
XVI BOB. POLIMERLARNING ELEKTR XOSSALARI	
Polimer dielektriklar.....	468
Elektrik pishqlik.....	472
Solishtirma elektrik qarshilik.....	474
Dipol qutblanishdagi relaksatsiya.....	475
Polimer kimyoviy tuzilishining dielektrik yoqotishlarga ta'siri.....	477
Dielektrik yoqotishlarga stereotartiblilik va boshqa omillarning ta'siri.....	481
Sintetik metallar.....	483
Foydalanilgan adabiyotlar.....	486
Ilovalar.....	488
PREDMET KO'RSATKICI	509

[illegible]

T.M.BABAYEV

YUQORI MOLEKULYAR BIRIKMALAR

Toshkent – «Fan va texnologiya» – 2015

Muharrir:
Tex. muharrir:
Musavvir:
Musahhih:
Kompyuterda
sahifalovchi:

Sh.Kusherbayeva
M.Holmuhamedov
D.Azizov
N.Hasanova

Sh.Mirqosimova

E-mail: tipografiyacent@mail.ru Tel: 245-57-63, 245-61-61.
Nashr.lits. AIN^o149, 14.08.09. Bosishga ruxsat etildi 22.10.2015.
Bichimi 60x84 ¹/₁₆. «Timez Uz» garniturası.
Ofset bosma usulida bosildi. Shartli bosma tabog'i 32,75.
Nashriyot bosma tabog'i 33,0. Tiraji 500. Buyurtma №151.

**«Fan va texnologiyalar Markazining
bosmaxonasi» da chop etildi.
100066, Toshkent sh., Olmazor ko'chasi, 171-uy.**