

М. АСҚАРОВ, О. ЁРІЕВ, Н. ЁДГОРОВ

ПОДАММЕРЛАР ДЪМЪЗКАСМ БА ХИМИЯСМ



5824-11-15

79/10/1956

79-09107

М. АСҚАРОВ, О. ЁРИЕВ, Н. ЁДГОРОВ

ПОЛИМЕРЛАР ФИЗИКАСИ ВА ХИМИЯСИ

*Ўзбекистон Республикаси Олий ва махсус ўрта таълим вазирлиги олий ўқув
юртларининг химия-технология куллийтлари талабалари учун дарслик
сифатида тавсия этган*

сос-
ида
рли
қун-
вур
аст-
лек-
мда
этиб
қиш
мас-
уляр
қори
нинг,
нис-

бул-
ата-
леку-
млар
. Ма-
онда-
й зве-
қуйи
ни ту-
оли-
ир хил
интези

1/14. Тип. қоғози.
Нарти б. л. 22,0.
52.

91-91.
шаги. Тошкент.

ТОШКЕНТ «ЎҚИТУВЧИ» 1993

Мазкур дарсликда юқори молекуляр бирикмалар, синтетик ва табиий каучукларнинг олиниш услублари кўриб чиқилган, уларнинг хоссалари, химиявий ўзгариши ва вулканланиш жараёнлари, шунингдек, полимер моддаларнинг эскириши ва барқарорлиги каби хоссалари ва хусусиятлари тўлиқ баён этилади. Дарслик олий ўқув юртларининг программаси асосида тузилган бўлиб, полимерлар физикаси ва химияси пухта ва тўлиқ баён этилган.

Дарслик олий ўқув юртларининг химия ва химиявий технология куллиётлари талабалари учун мўлжалланган, шунингдек аспирантлар ва илмий ходимлар ҳам фойдаланиши мумкин.

A 1706000000—66
353 (04)—93 86—93

© «Ўқитувчи», 1993

ISBN 5—645—01654—8

I қисм

ҚИРИШ

Полимерларни оид химия, физикавий химия ва физика асослари асримиининг 30 йилларидан бошлаб мустақил фан сифатида жадал суратлар билан ривожлана бошлаб, бу соҳадаги турли фанларнинг асосий тармоқларидан бирига айланди. Ҳозирги кунда халқ шароитининг турли соҳаларини полимерларсиз тасаввур қилни қийин. Ҳаётнинг энг йирик тармоқлари: резина, пластмасса, хитиннинг оид, полимер пардалар, лок-бўёқ, елим, диэлектриклар ҳамма бунда тур буюмлар дунё миқёсида кенг қўламда ишлаб чиқарилини. Бу соҳаларни ҳам полимерларсиз тасаввур этиб бўлмайди. Шунинг молекуляр бирикмалар номининг келиб чиқни сабаби шунданки, бу модалар жуда катта нисбий молекуляр массага эи. Шунинг кунда молекуляр моддаларнинг нисбий молекуляр массаси бунларнинг 100—400 длар атрофида бўлади, аммо юқори молекуляр бирикмаларнинг нисбий молекуляр массаси юз минг, баъали миязониан ортис бўлади. Масалан, табиий каучукнинг нисбий массаси (1000—20000) атрофида (ваҳоланки сувнинг нисбий массаси 18 га тенг).

Юқори модалар бирикма молекуласининг массаси катта бўлганини уни модаларнинг моляр молекула л а р деб аталади. Кўпчилик оқори молекуляр бирикмаларнинг макромолекулалари уни модалар сифатида билан бир хил таркибли атомлар группаси билан асосийлар асослардан тузилган бўлади. Масалан, табиий каучукнинг макромолекулаларини жуда кўп сондаги $-C_2H_4-$ қадиман молий асослар таркибида этади. Оддий зверо деганда модаларнинг таркибида этган дастлабки қуйи модалар модаларни уни модалар таркибининг қолдирини тушуниш оид. Улар таркибининг билан бириккиб полимерларни модалар билан асослар (оддий) бўғинлар бир хил билан бошланган таркибида уни бўғинлар билан. Полимер синтези

Модалар билан

жуда узун бўлиб, эни бўйига нисбатан жуда кичик бўлади. Масалан, целлюлоза (чизиқсимон) макромолекуласининг эни бир нанометрдан кичик бўлгани ҳолда унинг бўйи юз нанометрдан узундир. Тармоқланган полимернинг макромолекуласи албатта би занжирга эга бўлади. Тўрсимон полимерлар бир-бирлари билан кўндаланг химиявий боғлар орқали бириккан макромолекуляр занжирлардан тузилади.

Полимерлар таркибида бир хил таркибга эга бўлган турли ўлчамдаги макромолекулалар борлиги туфайли улар ўртача молекуляр массалар билан характерланади. Кўпинча молекуляр массаси 5000 дан юқори бўлган моддалар юқори молекулали бирикмалар ҳисобланади. Ўзининг турли хоссалари жиҳатидан қўйи ва юқори молекуляр моддаларга ўхшаш, лекин молекуляр массаси 500 дан 5000 гача бўлган бирикмалар олигомерлар деб аталади.

Полимерлар келиб чиқиши, табиатда учраши, олинишига қараб табиий, сунъий ёки синтетик полимерларга бўлинади. Маълумки, табиий полимерлар ўсимликлар ва ҳайвонот оламининг асосий ташкил этади. Ўсимликлар организмнинг асосий таркибий қисми целлюлоза, крахмал, лигнин ва пектин каби табиий полимерлардан ташкил топган бўлса, ҳайвонот оламида тирикликнинг асосий оқсил моддалар, гормонлар ва ферментлар ташкил қиладди. Целлюлоза тўқимачилик саноатида асосий хомашё ҳисобланса, крахмал озиқ-овқат саноатининг асосидир.

Сунъий полимерлар, мавжуд бўлган табиий полимерларни химиявий ўзгаришларга учратиб ҳосил қилинади. Табиий полимерларга целлюлоза ва крахмалнинг турли-туман ҳосилалари табиий ипак, оқсиллар, шунингдек, чарм ва мўйна саноатининг асосий хомашёси бўлган коллаген, кератин ва бошқаларни мисол тариқасида келтириш мумкин.

Синтетик полимерлар табиатда учрамайди. Улар фақат химиявий йўллар билан ҳосил қилинади. Ҳозирги замонда жуда кўп синтетик полимерлар ўзларининг ажойиб хоссалари билан, табиий полимерлар билан рақобатлаша олади ва баъзида улардан устун туради. Маълумки, техникада кўп миқдорда ишлатиладиган табиий полимерлардан бири— табиий каучукдир; бироқ олинadиган барча табиий каучук техника эҳтиёжини қаноатлантириш учун етарли эмас. Полимерлар химияси ва технологияси эса ўз хоссалари жиҳатидан табиий каучукдан қолишмайдиган синтетик каучукни яратди. Бу каучуклар ҳозир

А 1706000000—66
353 (04)—93 86—93

© «Ўқитувчи», 1993

ISBN 5—645—01654—8

(IV)-оксид полимерлари асосий ўринни эгаллайди. Унинг миқдори ер қобиғининг 50—60% ини ташкил қилади. Ундан ташқари кремний табиатда мураккаб юқори молекуляр силикатлар (кўпинча алюмосиликатлар) ҳолида ҳам учрайди: чунончи, кварц, тоғ жинслари ва қум силикат ангидриднинг полимерларидир. Бироқ шуни қайд қилиш керакки, анорганик полимерлар эритувчиларда эримайди, қиздирилганда юмшамайди, шу сабабли уларни тоза ҳолда ажратиб олиб, молекуляр массасини аниқлашга имконият йўқ. Шунингдек, уларнинг физикавий ва химиявий хоссалари, таркибига боғлиқ бўлган хусусиятлари ҳам мукамал ўрганилган эмас.

Юқорида қайд қилинган хусусиятлар органик полимерларда яхши ўрганилган. Бундай маълумотларни қўлга киритишда химия, физика ва механика фанларининг назарий ва амалий ютуқларидан кенг миқёсда фойдаланилган ушбу дарсликда полимерларнинг ҳозирги замон нуқтаи назаридан тузилиши, уларнинг физикавий, химиявий хоссаларини ёритишга алоҳида эътибор берилган. Шунингдек, сунъий юқори молекуляр бирикмаларни синтез қилиш усуллари, полимерларда содир бўладиган химиявий ва физикавий ўзгаришларнинг механизми, полимерларнинг эритмалари ва айрим вакиллари тўғрисида замонавий маълумотлар баён этилган. Полимерларнинг физикаси ва химияси курсини ўрганивчи талабаларга ва бу фанни мустақил ўзлаштирувчиларга осон бўлсин учун, материаллар мумкин қадар соддалаштирилган ҳолда, жонли тилда ёритишга ҳаракат қилинди. Шунга қарамасдан мазкур дарсликни камчиликлардан холи деб бўлмайди. Муаллифлар китоб ҳақидаги барча мулоҳазаларни зўр самимият ҳамда миннатдорчилик билан қабул қиладилар.

Муаллифлар

МАКРОМОЛЕКУЛА ЗАНЖИРИНИНГ ТУЗИЛИШИ

1. ПОЛИМЕРЛАР ХИМИЯСИНИНГ АСОСИЙ ТУЗИЛИШИ

Юқори молекуляр бирикмалар молекуласи оддий бўлиб, улар қуйидагича ўзаро боғланган бўлади:



бу ерда, А— такрорланувчи звено; n — бўғинлар сани; полимерланиш даражасини ифодалайди. Полимерларнинг молекуляр массаси (M) ва мономер молекуляр массаси (m) билан ўзаро: $P=M/m$ нисбатда боғланган бўлади. Ҳудуддан $M=P \cdot m$, яъни полимернинг молекуляр массаси (M) оддий бўғин молекуляр массаси (m) нинг полимернинг бўғин жаси (P) га кўпайтмасига тенг.

Полимерларни ҳосил қиладиган қўйи молекуляр мономерлар дейилади (моно — бир демакдир). Агар полимер бўлишида мономер молекуласи тўлиқ ўзгармаган ҳолатда молекула таркибига ўтса, такрорланувчан анионни қўйи деб аталади.

Бир хил таркибли мономерлардан ҳосил бўладиган молекулали *гомополимерлар* дейилади. Полимер ҳосил бўлишида, агар бир хил мономерлар иштирок этса, турли таркибли звенолар марта такрорланса, бундай полимерларни *сополимерлар* дейилади. Масалан, таркиби турлича бўлган мономер мономерларни қўйи деб ифодаласак, улардан ҳосил бўлган сополимерларнинг таркиби қуйидагича бўлади:



Сополимер макромолекуласида кўп марта қайтарилган мономерлар жойланишининг кетма-кетлиги тартибсиз бўлади. Бундай сополимер *статик сополимер* деб аталади.

Баъзи сополимерлар макромолекуласида мономер мономерлар батартиб жойлашган бўлади. Масалан:

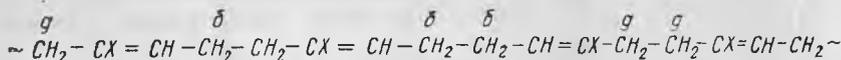


бундай сополимерлар *блок сополимерлар* дейилади.

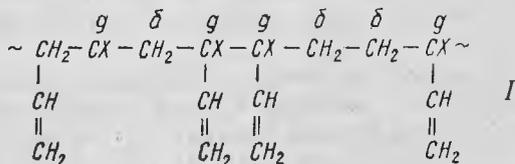
Макромолекулали асосий занжирга иккинчи бирор бир мономер звенолари қуйидагича боғланган бўлса, бундай сополимерларга *пайванд сополимерлар* дейилади.

Энди макромолекулада ёнма-ён жойлашган мономер звеноларини бир-бирига нисбатан турли фазовий ҳолатларини

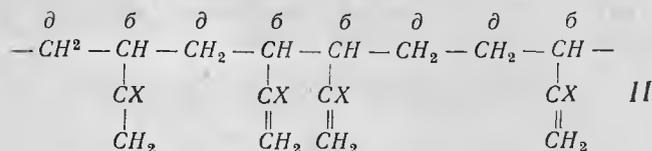
Диен углеводородлардан ҳосил бўлган полимерларда структур изомерлар турлича бўлади. Молекуласи $\text{CH}_2 = \text{CX} - \text{CH} = \text{CH}_2$ кўринишига эга бўлган (бу ерда $X = \text{H}, \text{CH}_3, \text{Cl}$) мономер битта ёки иккала қўшбоғи билан реакцияга киришиши мумкин. Агар реакцияга иккала қўшбоғ билан киришса, бундай полимернинг структураси «бошга-дум» «бошга-бош», «думга-дум» тузилишларига эга бўлиши мумкин.



Агар бирикиш реакциясида битта қўшбоғ иштирок этса, 1, 2 (I) ёки 3, 4 (II) типдаги структураларни кузатиш мумкин.



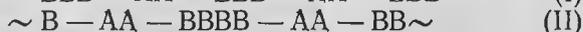
ёки



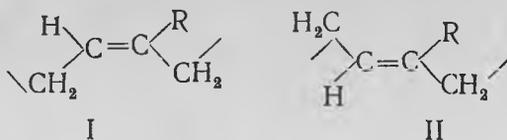
Сополимерларда ҳам структур изомерларнинг бир неча тури бўлиши мумкин. Бироқ бунда структур изомерлар сони гомополимерлардагига қараганда анча кўпроқ бўлади. Статик сополимер молекулалари занжирида мономер звенолари кетма-кет:



кўринишида бирикиши, ёки диада (иккита звено); триада (учта звено); тетрада (тўртта звено) кўринишида бирикканда ҳам, шу диада, триада ва тетрадаларнинг ичларида ҳам гомополимерлардагига ўхшаш структура изомерлар мавжуд бўлади. Макромолекула занжири диада (I), триада кўринишидаги ҳалқаларнинг ўзи ҳам тартиб билан такрорланувчан (I) ёки статик (II) кўринишида бўлиши мумкин:



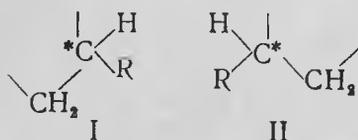
Макромолекулаларнинг конфигурациясини характерлашда органик химия курсидаги тушунчалардан фойдаланилади. Масалан, таркибида қўшбоғ бор полимерлар макромолекулаларида икки хил изомер кўринишидаги бўғинлар жойланиши мумкин: *цис* — (I) ва *транс* — (II).



Бу звеноларда қўшбоғ стереоизомерлар маркази ҳисобланади. Цис шаклдаги ўринбосарлар қўшбоғ текислигининг бир томонига жойлашса, транс шаклда текисликнинг иккала томонига жойлашади. Полимерларда бундан ташқари яна *l*; *d* оптик изомерлар ҳам мавжуд бўлади.

Маълумки, полимерланиш жараёнида $\text{CH}_2 = \overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}} - \text{R}$ типдаги мономерларнинг учламчи $= \text{C} - \text{R}$ углерод атомлари, макромолекула зан-

жирида ассиметрик бўлиб қолади, натижада мономер бўғинида оптик фаоллик намоён бўлади ва икки хил оптик изомерларга эга бўлади: булардан бири *l* — изомер, у қутбланган нур текислигини чапга буради; (I), иккинчиси — *d* изомер, у нурнинг қутбланиш текислигини ўнгга буради: (II)



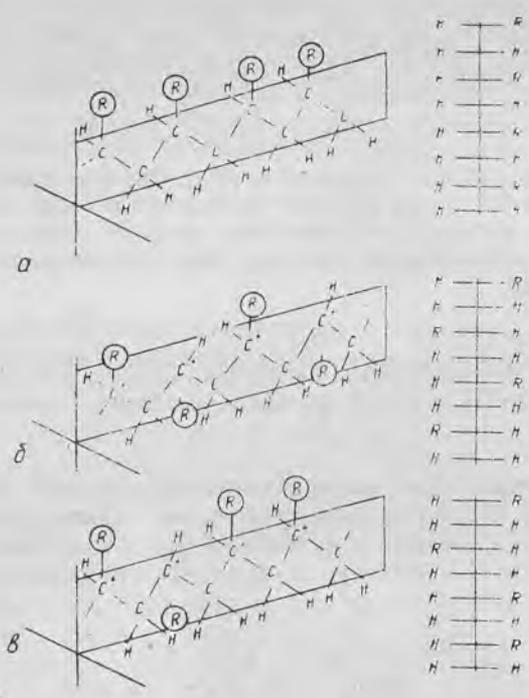
Бир типдаги мономерлар, яъни стереоизомерлар (*l* ва *d*) бирикканда изотактик структура, стереоизомерлар макромолекула занжирида мунтазам навбатма-навбат алмашиб жойлашган бўлса, синдиотактик структура ҳосил бўлади.

Полимерларни атактик структурасида эса *l* ва *d* стереоизомерлар тартибсиз жойлашган бўлади (1-расм).

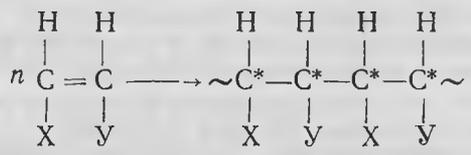
Изотактик ва синдиотактик тузилишдаги полимерлар умумий ҳолда стереотартибли полимерлар деб юритилади. Стереотартибли полимерларда мономер звенолари «бошга-дум» кўринишида бирикади.

Химиявий таркиби бир хил бўлган атактик ва стереотартибли полимерлар ўзларининг физикавий хоссалари билан ўзаро тубдан фарқ қилади. Полимерларни фазодаги тартибли тузилиши ортиб бориши билан унинг зичлиги ортади, кристалланиши ортиб, мустақамлиги ошади, лекин эрувчанлиги пасаяди.

Стереотартибли полимерлар СНХ-СНУ кўринишидаги мономер бўғинларидан ҳам ҳосил бўлади. Бу ҳолатда ҳам молекулалар «бошга-дум» кўринишида бирикади; уларни дисиндиотактик конфигурацияли полимерлар дейилади. Мономер таркибидаги иккала учламчи углерод атомлари полимер таркибида ассиметрик атомлар бўлиб қолади.



1- расм — $\text{CH}_2-\overset{\text{R}}{\text{C}}\text{H}$ — типдаги полимерларнинг ҳар хил конфигурациялари:
 а — изотактик; б — синдиотактик; в — атактик.



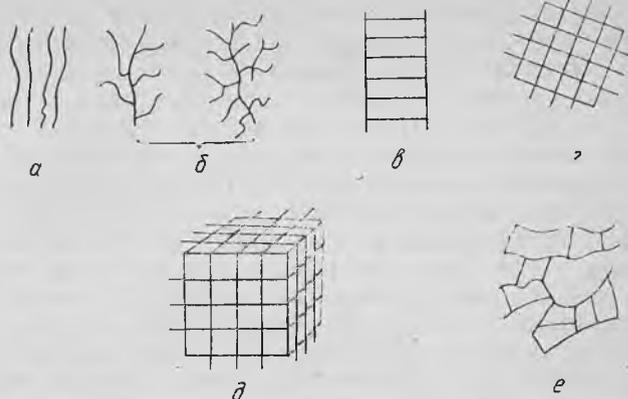
Полимер макромолекулаларининг химиявий тузилишини ўрганиш билан бир қаторда уларнинг фазовий геометрик тузилишини ўрганишга ҳам алоҳида эътибор бериш лозим. Макромолекулалар геометрик шаклига қараб *чизиқсимон*, *тармоқланган* ва *тўрсимон* тузилишларда бўлади. Ўз навбатида тўрсимон полимерлар нарвонсимон, паркетсимон ва уч ўлчовли фазовий тузилишга эга бўлган полимерларга бўлинади (2- расм).

Чизиқсимон полимерларда макромолекуланинг узунлиги, унинг кўндаланг ўлчамидан юз ва минг марта катта бўлади. Бундай полимерларга целлюлоза, табиий каучук, фиброин, казеин, шунингдек, кўпгина синтетик полимерлар киради.

Тармоқланган полимерларнинг макромолекулалари ён томондан шохчалаган кўринишга эга бўлади. Бундай полимерларга крахмал, гликоген, шунингдек, синтетик йўл билан олинадиган

2-расм. Полимерларнинг фазовий тузилишининг схематик тасвири:

а) чизиқсимон; б) тармоқланган; в) нарвонсимон; г) паркетсимон; д, е) фазовий тузилишлар.



кўпгина пайванд сополимерлар мисол бўла олади. Тўрсимон полимерларда макромолекулалар чокланган бўлади, бундай полимерлар эритувчиларда эримаслиги, иссиқлик таъсирида суюқ ҳолатга ўтмаслиги билан ажралиб туради. Вулканланган каучук, резина, дивинилсополимерлари фазовий тузилишдаги фенолформальдегид ва карбамидформальдегид смолалари бундай полимерларга мисол бўла олади.

Таркиби ва тузилиши жиҳатидан бир хил, аммо молекула массаси (полимерланиш даражаси) турлича бўлган юқори молекуляр бирикмалар полимергомологик қаторни ташкил қилади. Амалда ҳар қандай полимер модда ўзининг турли ўлчамдаги макромолекулалардан иборат мураккаб полимергомологик қаторни ҳосил қилади. Ҳозиргача уларни бир хил молекуляр массага эга бўлган аниқ фракцияларга ажратиш имконияти топилмаган. Шунинг учун ҳам одатда, полимернинг молекула массаси ҳақида гап борганда, унга қўшимча равишда молекуляр массавий тақсимланиш функцияси деган тушунча берилади. Тақсимланиш функцияси 1 г полимердаги маълум молекуляр массага эга бўлган макромолекулалар миқдорини кўрсатади ва полидисперсликнинг математик ифодасидаги кўрсаткич ҳисобланади. Полимер макромолекуласида молекуляр масса кўрсаткичи муайян бирикмани характерловчи доимий қиймат бўлмай, ўртача статистик катталиқдир. Шунинг учун ҳам полимерлар химиясида ўртача молекуляр масса деган тушунча киритилади.

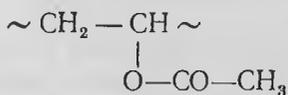
2. ПОЛИМЕРЛАРНИНГ НОМЛАНИШИ ВА СИНФЛАРГА АЖРАТИЛИШИ

Полимерлар химиявий тузилишига кўра органик, анорганик ва элементорганик полимерларга ажратилади.

Органик полимерларда макромолекуланинг асосий занжирда углерод атомлари (шунингдек, кислород, азот ва олтингугурт атомлари ҳам) бўлиши мумкин. Ён занжирда эса водород, галоген ёки бошқа элемент атомлари асосий занжирдаги углерод атомлари билан бевосита ёки билвосита бириккан бўлади.

Анорганик полимерлар углероддан бошқа элементларнинг атомларидан тузилган бўлиб, ён занжирида ҳам углеводород радикаллари бўлмаган юқори молекуляр бирикмалардир.

Элементарганик полимерларда — макромолекуланинг тузилишини углерод атомлари билан биргаликда анорганик элемент атомларининг группалари ташкил қилади. Ўз навбатида элемент-органик полимерлар уч группага ажратилади: 1) Асосий занжир анорганик элементлардан ташкил топган бўлиб, уларнинг ёнида органик элемент группалари жойлашади; 2) Асосий занжир углерод атомларидан ташкил топган бўлиб, ён занжирда азот, кислород, олтингугурт ва галогенлардан бошқа элементлар бевосита углерод атомлари билан боғланади; 3) Асосий занжир органик ва анорганик атомлар группаларидан ҳосил бўлган полимерлар. Ҳар қайси синфлар ўз навбатида гомозанжирли ва гетерозанжирли полимерларга ажратилади. Гомозанжирли полимерларда асосий занжир бир хил элемент атомларидан ташкил топган бўлади. Гетерозанжирли полимерларда эса асосий занжир турли хил элемент атомларидан ташкил топади. Полимерларни гомозанжирли ва гетерозанжирли группаларга ажратганда ён группанинг таркиби ва тузилиши ҳисобга олинмайди. Масалан, поливинилацетатда — ацетил $\text{CH}_3\text{—CO—O—}$ группа ён занжирда жойлашган.



Асосий занжир эса фақат углерод атомларидан ташкил топган; шунинг учун бу полимер тўйинган углеводородларнинг гомозанжирли ҳосиласига киради. Полиэтиленадипинатда эса мураккаб эфир —CO—O— группаси асосий занжирда жойлашган бўлади:



Шунинг учун бундай полимерлар кислород сақлаган гетерозанжирли полимерлар дейилади.

Органик гомозанжирли полимерлар, одатда карбозанжирли полимерлар дейилади. Уларда асосий занжир углерод атомларидан иборат. Карбозанжирли полимерларнинг номи дастлабки мономер номининг олдига *поли* — қўшимчасини қўшиш билан тузилади, масалан, этилендан олинган полимер полиэтилен, пропилендан олингани полипропилен, акрил кислотадан олингани эса полиакрил кислота деб аталади. Барча карбозанжирли полимерлар органик химиядаги синфланишга биноан органик бирикмаларнинг юқори молекуляр вакиллари ҳамда шу бирикмаларнинг ҳосилалари деб ҳисобланади ва қуйидаги синфларга бўлинади.

Гомозанжирли анорганик полимерлар фақат III—VI группа элементларидангина олинган. Амалий аҳамиятга эга бўлган анорганик полимерлар даврий системанинг IV ва VI группа элементлари полимерларидир. Қуйида баъзи бир гомозанжирли анорга-

Карбоанжирли юқори молекулали бирикмаларнинг синфланиши

Номлавиши	Формуласи
1	2

Тўйинган углеводородлар

Полиэтилен	$[-\text{CH}_2-\text{CH}_2-]_n$
Полипропилен	$\left[\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$
Полибутилен	$\left[\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \right]_n$
Полиизобутилен	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$
Полистирол	$\left[\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right]_n$

Тўйинган углеводородларнинг галоидли ҳосилалари

Полвинилхлорид	$\left[\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{Cl} \end{array} \right]_n$
Полвинилфторид	$\left[\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{F} \end{array} \right]_n$
Полвинилиденхлорид	$[-\text{CH}_2-\text{CCl}_2-]_n$
Политетрафторэтилен	$[-\text{CF}_2-\text{CF}_2-]_n$
Политрифторхлорэтилен	$[-\text{CF}_2-\text{CFCl}-]_n$

Спиртлар ва уларнинг ҳосилалари

Полвинилспирт	$\left[\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{OH} \end{array} \right]_n$
Полиаллил спирт	$\left[\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} \right]_n$
Полвинилацетат	$\left[\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{OCOCH}_3 \end{array} \right]_n$

Альдегид ва кетонлар

Полиакролеин	$\left[\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{CHO} \end{array} \right]_n$
Полиметилакролеин	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{CHO} \end{array} \right]_n$

1	2
Поливинилметилкетон	$\left[\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{CO CH}_3 \end{array} \right]_n$
Аминлар ва нитробиркиmalar	
Поливиниламин	$\left[\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{NH}_2 \end{array} \right]_n$
Полиаллиламин	$\left[\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{CH}_2\text{NH}_2 \end{array} \right]_n$
Поливинилнитроэтилен	$\left[\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{NO}_2 \end{array} \right]_n$
Кислоталар ва уларнинг ҳосилалари	
Полиакрил кислота	$\left[\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{COOH} \end{array} \right]_n$
Полиметилакрилат	$\left[\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{COOCH}_3 \end{array} \right]_n$
Полиакрилонитрил	$\left[\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{CN} \end{array} \right]_n$
Полиакриламид	$\left[\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{CONH}_2 \end{array} \right]_n$
Полиметакрил кислота	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{COOH} \end{array} \right]_n$
Полиметилметакрилат	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{COOCH}_3 \end{array} \right]_n$
Полиметакриламид	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{CONH}_2 \end{array} \right]_n$
Полиметакрилонитрил	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{CN} \end{array} \right]_n$

1	3
---	---

Тўйинмаган углеводородлар ва уларнинг ҳосилалари

Полибутадиен	$\left[-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2- \right]_n$
Полиизопрен	
Полихлоропрен	$\left[\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}=\text{C}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$
	$\left[\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}=\text{C}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{Cl} \end{array} \right]_n$

Ароматик углеводородлар

Полифенилен	$\left[-\text{C}_6\text{H}_4- \right]_n$
Полиметилеифенил	$\left[-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2- \right]_n$
Полифенилэтилен	$\left[-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{CH}_2- \right]_n$

ник полимерларнинг номланиши ва тузилиш формуласи келтирилган:

Карбин (полиин α -карбин)	$\left[-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}- \right]_n$	
Кумулен (полнен, β -карбин)		$\left[=\text{C}=\text{C}=\text{C}= \right]_n$
Полисилан		$\left[\text{SiH}_2-\text{SiH}_2- \right]_n$
Полигерман		$\left[-\text{GeH}_2-\text{GeH}_2- \right]_n$
Полисүльфид		$\left[-\text{S}-\text{S}-\text{S}-\text{S}- \right]_n$

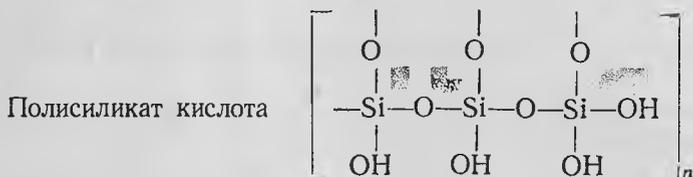
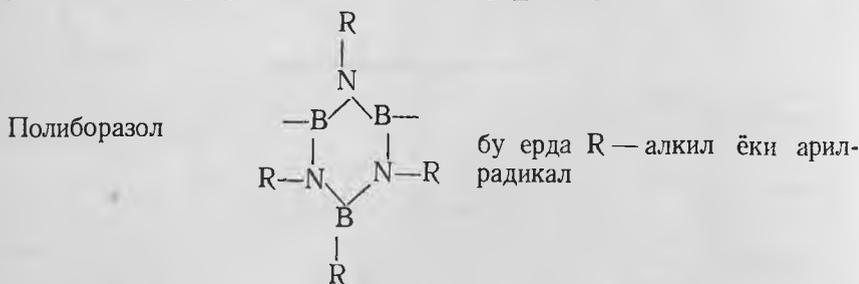
Гомозанжирли анорганик полимерлар саноклидир, аммо гомозанжирли элементорганик полимерлар жуда кенг тарқалган. Бундай полимерлар занжири анорганик элементлардан иборат бўлса, бу элементларни органик радикаллар қўраб олади; агар макромолекула органик занжирдан (карбозанжирдан) иборат бўлса, ён занжирда элементорганик группалар жойлашади. Масалан:

Полиорганосиланлар	$\left[\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ -\text{Si}- \\ \\ \text{R} \end{array} \right]_n$
Поливинилалкилсиланлар	$\left[-\text{CH}_2-\text{CH}- \right]_n$ $\quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad \text{SiR}_2$
Бор-органик полимерлар	$\left[\begin{array}{c} -\text{B}- \\ \\ \text{R} \end{array} \right]_n$

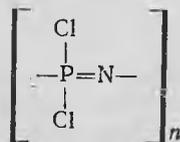
Органик гетерозанжирли полимерлар таркибига қандай гетероатом киришига қараб кислородли, азотли, олтингургуртли поли-

мерларга бўлинади. Улар ҳам карбозанжирли полимерларга ўхшаш алифатик ёки ароматик гетерозанжирли полимерларга бўлинади. Гетерозанжирли органик полимерларнинг энг муҳим вакиллари 2-жадвалда келтирилган.

Анорганик гетерозанжирли полимерлар асосан қуйидаги группа элемент атомларидан тузилган бўлади: III (B; Al); IV (Si; Ge; Te; Pb; Sn); V (P; As; Sb) ва IV (S; Se; Te), шунингдек, асосий занжирда кислород ва азот ҳам иштирок этиши мумкин. Қуйида гетерозанжирли анорганик полимерларнинг айрим вакиллари келтирилган:



Полифосфонитрил хлорид



Амалий аҳамиятга эга бўлган гетерозанжирли элемент-органик полимерларга қуйидаги полимерлар мисол бўлади.

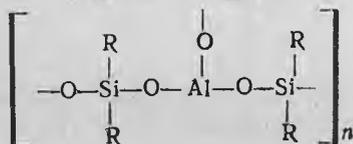
Полиорганосилоксанлар



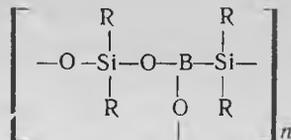
Полиорганосилазанлар



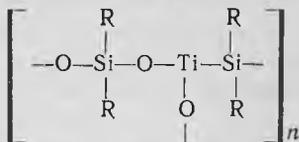
Полиалюмоорганосилоксанлар



Полиборорганосилоксанлар



Полититанорганосилоксанлар



2-жадвал

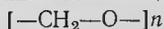
Гетерозанжирли органик полимерларнинг турли синфлари

Синфнинг номланиши	Айрим вакиллари ва формуласи
1	2

Қислородли полимерлар

Оддий полиэфирлар

Полиметиленоксид

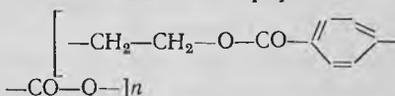


Полиэтиленоксид



Мураккаб полиэфирлар

Полиэтилентерефталат



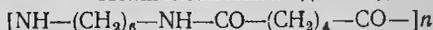
Ацеталлар

Целлюлоза

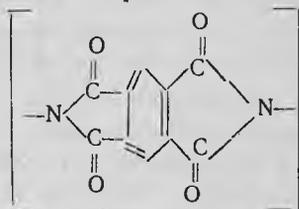
Азотли полимерлар

Полиамидлар

Полигексаметиленадипамид



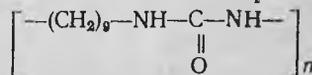
Полипиромеллитимид



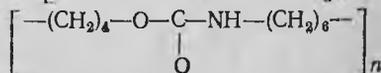
Полиимидлар

Поликарбамидлар

Полинонаметиленкарбамид



Полиуретанлар

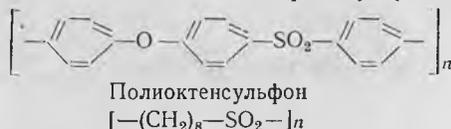


Олтингугуртли полимерлар

Полиалкилсульфидлар

Полиэтиленсульфид
 $[-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-]_n$
 Полиалкилендисульфид
 $[-(\text{CH}_2)_x-\text{S}-\text{S}-]_n$
 Поли- $n\text{л}^1$ -оксидифенилсульфон

Полисульфонлар



3. ПОЛИМЕРЛАРНИНГ МОЛЕКУЛЯР МАССАСИ

Қуйи молекуляр моддалар учун молекуляр масса M ўзгармас қийматга эга бўлиб, шу модданинг характерли катталиги ҳисобланади.

Полимерларнинг қуйи молекуляр бирикмалардан фарқ қилувчи асосий хусусиятларидан бири, уларнинг юқори молекуляр массага эга эканлигидир. Полимер макромолекулалари таркибида звенолар сони ва полимерланиш даражаси бир-биридан фарқ қилади, шунинг учун уларнинг узунлиги ва молекуляр массаси турлича бўлади. Полимерларга хос бу хусусият **полидисперслик** (полимолекулярлик) деб аталади. Шу сабабдан полимерлар учун муҳим катталик ҳисобланган молекуляр масса доимо ўртача қийматга эга бўлиб, ўртача молекуляр массани \bar{M} билан ифодаланади. Ўртача молекуляр массалари бир хил бўлган полимерларда ҳам полидисперслик бир-биридан кескин фарқ қилиши мумкин (3-расм). Бу фарқни миқдорий жиҳатдан характерлаш учун **иккинчи муҳим катталик-молекуляр массавий тақсимланиш** (ММТ) тушунчаси киритилган. Полимерларда алоҳида олинган макромолекулаларни молекуляр массаси бир-биридан қанчалик кескин фарқ қилса, полидисперслик шунчалик юқори ва полимерлар кенг чегарадаги молекуляр массавий тақсимланишга эга бўлади. Полимерларда молекуляр массалар орасида ўртача миқдорий нисбатни аниқлашнинг бир неча услуби мавжуд. Бу услубларга асосланган ҳолда ўртача молекуляр масса \bar{M} , молекуляр массанинг ўртача рақами ёки ўртача рақамли молекуляр масса M_n , ўртача массавий M_w ёки ўртача вазнли M_z — номга эга молекуляр массаларга ажратилади. Молекуляр массаси катта-кичик бўлган макромолекулаларнинг умумий массасини шу макромолекулаларнинг умумий сонига нисбати ўртача рақамли молекуляр массани характерлайди. Амалда полимерларни маълум концентрацияли эритмасидаги макромолекулалар сонини аниқлаш билан ўртача рақамли молекуляр масса топилади.

$$\bar{M}_n = \frac{M_1N_1 + M_2N_2 + \dots + M_mN_m}{N_1 + N_2 + \dots + N_m} = \frac{\sum M_iN_i}{\sum N_i} = \sum M_i n_i$$

Бу ерда $M_1; M_2; \dots M_m(M_i)$ — турли узунликдаги макромолекулаларнинг молекуляр массалари; $N_1; N_2; \dots N_m(N_i)$ — муайян молекуляр массага эга бўлган макромолекулалар сони.

$N_i / \sum N_i = n_i$ n_i — i — типидagi молекулаларнинг нисбий миқдори.

Осмотик босимни ўлчаш ва химиявий усуллар ёрдамида топилган молекуляр масса ўртача рақамли молекуляр масса ҳисобланади, чунки топилган катталиклар маълум эритма концентрациясидаги макромолекулалар сонига боғлиқдир.

Турли молекуляр массага эга бўлган макромолекулаларнинг умумий массасини, шу макромолекулаларнинг массаси йиғиндисига нисбатидан ўртача массавий молекуляр масса топилади:

$$M_{\omega} = \frac{M_1 G_1 + M_2 G_2 + \dots + M_m G_m}{G_1 + G_2 + \dots + G_m} = \frac{\sum M_i G_i}{\sum G_i} = \frac{\sum M_i^2 N_i}{\sum M_i N_i}$$

Бу ерда $G_1; G_2; \dots G_m(G_i)$ — маълум массага эга бўлган ҳамма макромолекулалар массасининг йиғиндиси $G_i = M_i N_i$. Формуладаги N_i ни макромолекулаларнинг нисбий миқдори n_i билан алмаштирадик:

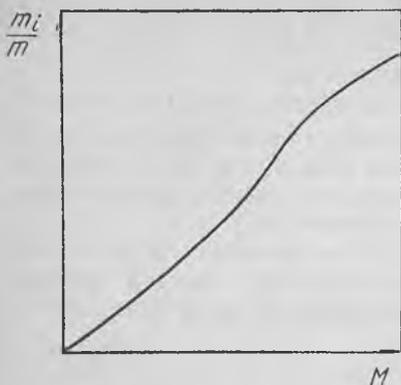
$$\overline{M}_{\omega} = \frac{\sum M_i^2 n_i}{\sum M_i n_i} \quad \text{бўлади.}$$

Ёруғликнинг сочилиши (ёйилиши) ва седиментацион мувозанати ёрдамида аниқланган молекуляр масса полимернинг ўртача массавий молекуляр массаси тўғрисида маълумот беради, чунки бу катталиклар фақат полимер эритмасининг концентрациягагина боғлиқ бўлмай, балки полимер молекулаларининг массасига, дисперслик даражасига ҳам боғлиқ. \overline{M}_z — ўртача молекуляр масса қуйидаги формула билан ифодаланади:

$$\overline{M}_z = \frac{\sum M_i^3 G_i}{\sum M_i^2 G_i} = \frac{\sum M_i^3 N_i}{\sum M_i^2 N_i} = \frac{\sum M_i^3 n_i}{\sum M_i^2 n_i}$$

Полимерларда рақамий ва вазний молекуляр массанинг тақсимланиши шу полимерларни ҳосил бўлиш кинетик қонуниятларига асосланган ҳолда назарий жиҳатдан ҳисобланиши ёки тажриба йўли билан топилуши мумкин. Тажриба йўли билан полидисперслик аниқланганда полимерлар фракцияларга ажратилади. Фракцияларга ажратиш икки хил бўлади: препаратив фракциялаш — бунда фракциялар ажратиб олиниб, уларнинг ҳосилалари махсус усуллар билан текширилади; аналитик фракциялаш — бунда фракциялар алоҳида ажратиб олимай тажрибалар орқали тақсимланиш диаграммаси (эгри чизиғи) чизилади.

Фракциялаб чўктириш, фракциялаб эритиш, фракциялаб тақсимлаш ва шу кабилар препаратив фракциялаш дейилади. Турбидиметрик титрлаш, ультрацентрифугада седиментацион мувозанатни аниқлаш, ёруғлик сочилишини ўрганиш каби усуллар аналитик фракциялашнинг энг муҳим омиллари ҳисобланади.



3-расм. Полимерларнинг молекуляр массавий тақсимланишни интеграл эгри чизиғи.

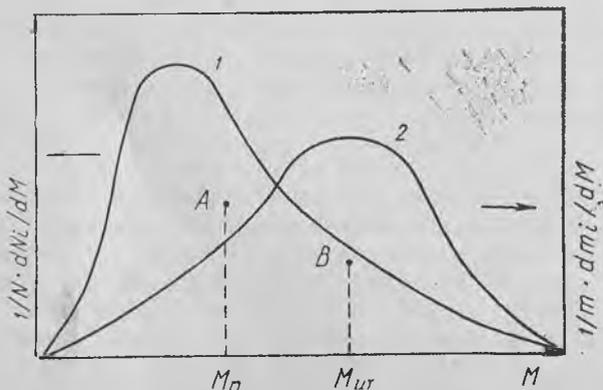
Полимерларни полидисперлиги, одатда, график билан ифодаланади, бу усул фракциялаш натижаларини яхши тасвирлайди (3-расм).

Фракциялаш натижасида тажрибадан олинган маълумотлар асосида вазний молекуляр массанинг тақсимланиш графигини чизиш учун ординаталар ўқиға ҳар фракция массасининг полимер массасига нисбати $\frac{m_i}{m}$; абсциссалар ўқиға эса шу фракциянинг молекуляр массаси M қўйилади. Ҳосил қилинган эгри чизиқ эса вазний молекуляр масса тақсимланишни интеграл диаграммаси ҳисобланади.

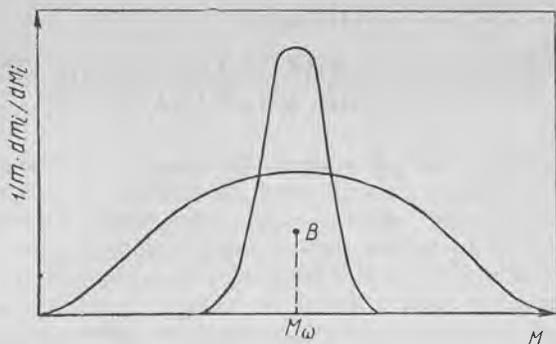
4-расмда рақамий ва вазний молекуляр масса тақсимланишнинг дифференциал эгри чизиқлари кўрсатилган. Дифференциал эгри чизиқларни ҳосил қилиш учун фракцияланган намуналарнинг молекуляр массаси M билан, ташкил қилган моллар ёки масса улушлари орасидаги боғланиш кўрсатилади. Ҳар қайси фракциянинг моллар ёки масса улуши қуйидаги формула бўйича ҳисобланади.

$$\frac{1}{N} \cdot \frac{dN_i}{dM}; \quad \frac{1}{m} \cdot \frac{dm_i}{dM}.$$

Бу ерда N — молекулаларнинг умумий сони, N_i — молекуляр массаси M га тенг бўлган молекулалар сони; m_0 — полимернинг умумий массаси; m_i — молекуляр массаси M га тенг бўлган полимерни массаси (5-расм).



4-расм. Полимерларнинг молекуляр рақамий (1) ва молекуляр массавий (2) тақсимланишни дифференциал эгри чизиқлари.



5-расм. Уртача молекуляр массалари ўзаро тенг бўлган икки хил намунада полимернинг молекуляр массаси бўйича тақсимланиш эгри чизиги.

Алоҳида олинган фракцияларнинг молекуляр массалари бир-биридан қанча кўп фарқ қилса ёа фракциялар ўзаро нисбатлари қанчалик катта бўлса, ўртача рақамий ва ўртача вазний молекуляр массалар орасидаги фарқ шунчалик катта бўлади. Шунинг учун кўпинча юқори молекуляр бирикмаларнинг полидисперслигини ифодалаш учун \bar{M}_w/\bar{M}_n нисбатдан фойдаланилади, бу нисбат полидисперслик даражаси K_D ёки полидисперслик коэффиценти деб аталади.

Ўртача рақамий ва ўртача вазний молекуляр массаларни солиштириш учун текширилаётган намунанинг полидисперслик даражаси ҳақида фикр юритилади. Юқори молекуляр бирикманинг полидисперслиги маълум бўлса, \bar{M}_w ва \bar{M}_n лар аниқланади.

\bar{M}_w ва \bar{M}_n қийматлар орасидаги фарқ макромолекулаларнинг тармоқланганлигини кўрсатади.

Юқорида кўриб ўтилган \bar{M}_w ва \bar{M}_n лардан ташқари ўртача гидродинамик молекуляр масса кўрсаткичидан ҳам фойдаланилади. Ўртача гидродинамик молекуляр масса топилиши усулига қараб, ўртача қону шоқлик молекуляр масса \bar{M}_g ёки ўртача диффузияланиш молекуляр массалар (\bar{M}_g) га ажратилади. Умуман ўртача молекуляр масса қуйидаги формула билан аниқланади.

$$\bar{M}_g = \frac{\int_0^{\infty} M^g \rho n(M) dM}{\int_0^{\infty} M^{g-1} \rho n(M) dM}$$

Агар $g = 1$ бўлса, \bar{M}_n ҳосил қилинади; $g = 2$ бўлганда \bar{M}_w ; $g = 3$ ёа 4 га тенг бўлганда эса \bar{M}_g ва \bar{M}_{g+1} кўринишидаги ўртача молекуляр массалар топилади. Одатда ўртача молекуляр массаларнинг бир-бирига нисбатан катта-кичиклиги қуйидаги тенгсизлик нисбатида бўлади.

$$\bar{M}_n < \bar{M}_w < \bar{M}_g < \bar{M}_{g+1}$$

ЮҚОРИ МОЛЕКУЛЯР БИРИКМАЛАР ҲОСИЛ ҚИЛИШНИНГ УМУМИЙ ҚОИДАЛАРИ

Кириш қисмида юқори молекуляр бирикмалар ҳақида умумий маълумот берилиши билан бир қаторда, бу бирикмаларнинг тузилиши ва уларнинг табиатда учраши ҳақида муҳим маълумотлар берилди. Юқори молекуляр бирикмаларнинг олиниш жараёнини чуқур ўрганиш билан ҳосил бўлаётган юқори молекуляр бирикмаларнинг хоссаларини олдиндан аниқлаш мумкин. Молекуляр массани ортиб бориши билан макромолекуланинг асосий хоссаларини кескин ўзгариши бу жараёни назорат қилиб бориш имконини яратади. Шу сабадан макромолекуланинг таркиби, полидисперслиги, тузилиши, унинг молекуляр массаси полимернинг асосий хусусиятларини белгилайдиган омиллардир. Шунингдек, макромолекула занжирида мономер звеносининг кетма-кет жойланиши ва унинг фазовий тузилиши, занжирда бир хил химиявий хоссали мономер звеносининг бўлишлиги ва жойланиш тартиби юқорида келтирилган хусусиятларнинг асосини белгилайди. Бинобарин, ҳосил бўлаётган ёки синтез қилинаётган юқори молекуляр бирикмаларнинг ўлчами, полимернинг қандай узунчоқ ёки тармоқланганлиги, молекула массасини катта ёки кичик бўлишлиги полимерланиш жараёнини ўрганиш асосида ётади. Бинобарин, юқори молекуляр бирикмалар олишнинг асосий усуллари ва жараёнларини ўрганиб турли тузилишга эга бўлган ҳамда саноат учун қимматли техник хоссалар намоён қиладиган полимер материалларини олиш мумкин бўлади.

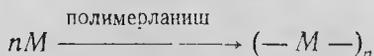
Юқори молекуляр бирикмалар мономерлардан асосан полимерланиш ва поликондесатланиш реакциялари орқали олинади.

1. ПОЛИМЕРЛАНИШ ЖАРАЁНЛАРИ

Молекуласида бир ёки бир неча хил актив функционал группалари бўлган қуйи молекуляр моддалар — мономер молекулаларининг ўзаро бирикиб, юқори молекуляр бирикма ҳосил қилиш жараёнига *полимерланиш* дейилади.

Полимерланиш жараёнида қатнашаётган қуйи молекуляр моддаларнинг сонига қараб — гомополимерланиш (фақат битта модда қатнашса) ва сополимерланиш (икки ва ундан ортиқ модда қатнашса) жараёни содир бўлади.

Полимерланиш жараёнида юқори молекуляр бирикмалардан бошқа қўшимча маҳсулот ҳосил бўлмайди, чунки жараён ниҳоясида ҳосил бўлган полимер таркиби дастлабки модданинг таркибига мос келиши керак. Шу сабабли полимерланиш жараёнини умумий ҳолда қуйидагича ифодалаш мумкин:

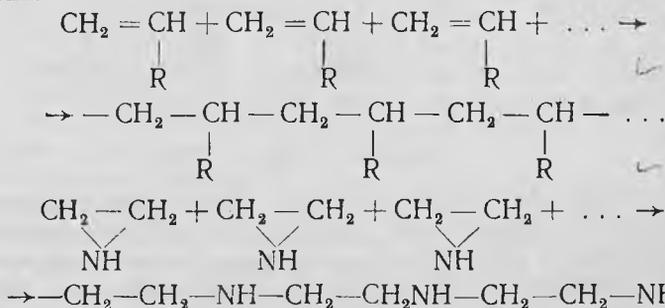


Полимерланиш жараёнига кириша оладиган қуйи молекуляр моддалар — мономерлар бўлиб, улар ўзаро бирикишидан полимерлар ҳосил бўлади.

Молекуласи таркибида қўшбоғ, учламчи боғ билан боғланган атомларга эга бўлган, шунингдек ёпиқ ҳалқали қуйи молекуляр моддалар полимерланиш жараёнига кириша олади.

Полимерланиш жараёни асосан қўшбоғ ёки учламчи боғларнинг узилиб мономер звенолари орасида янги бирламчи боғлар ҳосил қилиши орқали амалга ошиши мумкин.]

Масалан:



Шу билан бир қаторда полимерланиш жараёнлари мономерларнинг табиатига, активлигига ва жараён шароитига қараб молекулалараро таъсир натижасида гетерологик парчаланиш, яъни ионларга ажралиш ёки гомолитик парчаланиш, яъни актив эркин радикаллар ҳосил бўлиши натижасида полимерланиш жараёни амалга ошади.

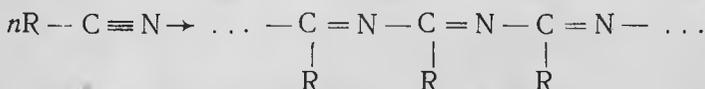
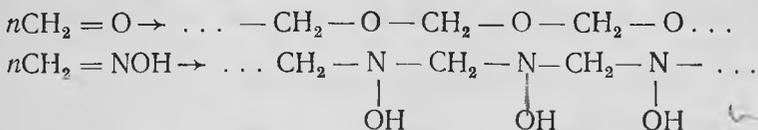
Баъзи ҳолларда полимерланиш жараёни, заряд узатувчи комплекслар (ЗУК) таъсирида содир бўлади. Полимерланиш натижасида мономер молекуласи тузилишидаги тўйинмаган боғлар, тўйинган бирламчи валент боғларга айланади: диен, углеводородларда эса қўшбоғлар камайиб боради. Масалан:



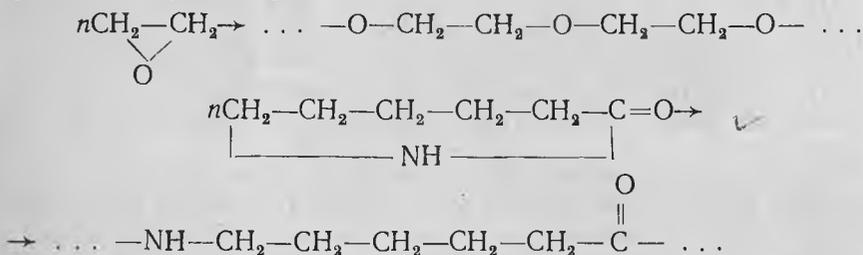
Юқорида қайд этилган тўйинмаган углеводородлар ва уларнинг бир қатор ҳосилаларидан полимерланиш туфайли sanoat учун қимматли хомашё ҳисобланган карбозанжирли юқори молекуляр бирикмалар олинади. Булар орасида полиэтилен, полипропилен ҳар хил фазовий тузилишга эга бўлган полибутилен, поливинилхлорид, поливиниледенхлорид, поливинилфторид, турли хил каучуклар, тефлон, юқори ҳароратга чидамли фторопластлар, полиакрилатлар, поливинилацетатлар, полиакрилонитрил ва уларнинг ўзаро полимерланишидан ҳосил бўлган сополимерлар кўплаб ишлаб чиқарилмоқда. Синтетик тола, сунъий чарм ва пластмассаларнинг қатор турларини ишлаб чиқаришда, асосан, этилен ва унинг ҳосилалари полимерланади.

Таркибида икки қушбоғ бўлган диен, учламчи боғи бўлган ацетилен углеводородларнинг полимерлари асосида каучуклар, юқори температурага чидамли материаллар олинади.

Полимерланиш жараёнига молекуласи таркибида гетероатоми бўлган органик моддалар ҳам кириша олади, натижада гетерозанжирли юқори молекуляр бирикмалар ҳосил бўлади. Масалан: формальдегид, формальдоксим ва нитрилларнинг полимерланиши қуйидагича содир бўлади:



Шунингдек, ёпиқ ҳалқали тузилишга эга бўлган гетероорганик бирикмаларнинг полимерланиши натижасида ҳам гетерозанжирли чизиқли тузилишга эга бўлган полимерлар ҳосил бўлади. Масалан: этиленоксиддан полиэтиленоксид, капролактаман поликапролактаман ҳосил бўлади:



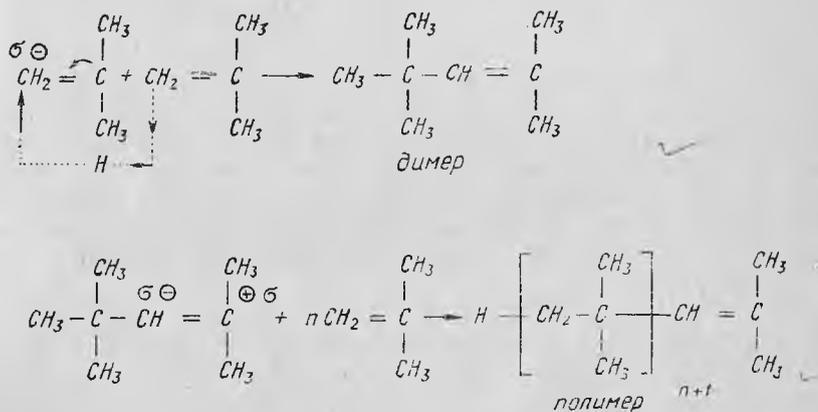
Полимерланиш жараёнида ёпиқ занжирли мономерлардан чизиқли полимерларнинг олинishi ўзига хос жараён бўлиб, уни кейинроқ муфассал кўриб чиқиш мақсадга мувофиқдир. Уттизинчи йилларда Н. Н. Семёнов томонидан алоҳида жараёнлар (занжир реакциялар) назариясининг асослари яратилгандан кейин кўпгина химиявий реакциялар айнан занжирли механизм асосида кечиши ҳар томонлама илмий асосланиб, амалий тажрибалар орқали тасдиқланди.

Полимерланиш реакцияси тезлигига қараб занжирли ва босқичли бўлади. Босқичли полимерланишда мономер молекулаларининг бирлашиши кичик тезликда боради. Бунда миграцион полимерланиш содир бўлади. Бунда реакция барқарор оралиқ моддалар ҳосил бўлиши билан ўтади. Агар оралиқ маҳсулотлар беқарор ва умри қисқа бўлса, занжир механизмга эга полимерланиш содир бўлади. Мономерларнинг босқичли полимерланишида ҳосил бўлаётган макромолекуланинг молекуляр массаси кичик бўлади. Лекин занжирли полимерланишда ҳосил бўлган полимерларнинг массаси катта, мингдан тортиб бир неча ўн миллионлар-

ни ташкил қилади. Бу ҳолда чизиқли макромолекулалар ҳосил бўлади. Занжирли механизмда мономерларнинг полимерланиш даражаси ёки молекуляр массаси жараённинг бориш тезлигига қараб бирданга энг юқори қийматига эришади. Бундан юқори молекуляр моддалар ўртача молекуляр массаси ва полидисперслик даражаси, ҳосил бўлаётган маҳсулотнинг асосий хоссалари полимерланиш жараёнининг характерига ва унинг кинетикасига боғлиқ бўлади. Босқичли жараёни реакциянинг исталган вақтида тўхтатиш ва ҳосил бўлган димер, тример, тетрамер, олигомер ва шу каби бирикмаларни соф ҳолда ажратиб олиш мумкин. Бунда дастлабки мономернинг ўзаро бирикиш, оралиқ маҳсулотларнинг бир-бири билан ёки мономер билан реакцияга киришиш хусусиятлари деярли бир хил бўлади, иккита (яна янги) мономер молекуласининг ўзаро бирикиш реакцияси амалга ошиши учун талайгина энергия талаб қилинади (чунки мономерлар активланганидагина реакцияга кириша олади).

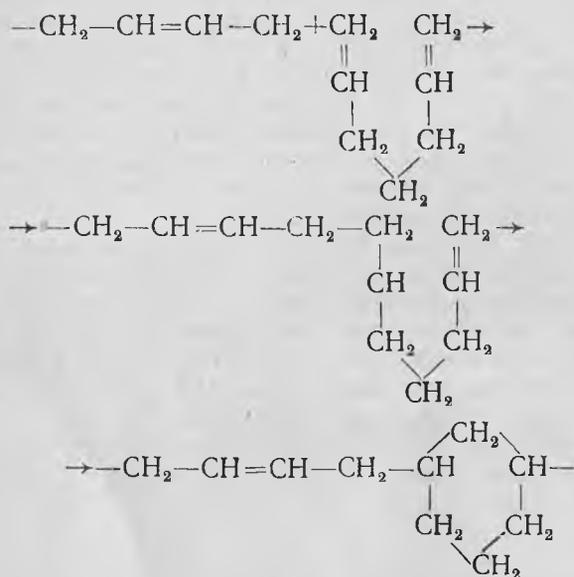
Полимерланиш жараёни мономер молекулаларининг ўзаро ва оралиқ маҳсулотлар билан бирикиши учун реакцияга киришаётган молекуладан бирор атомнинг тезда бошқа молекулага кўчиши, яъни «миграцияси» натижасида ҳам содир бўла олади. Полимерланишнинг бу турига босқичли ёки миграцион полимерланиш дейилиб, жараён мономер молекуласидаги актив атомнинг (ёки ионнинг) кўчиши натижасида рўй беради.

Полимерланишнинг бу турига изобутиленнинг сульфат кислота таъсирида полимерланиши мисол бўла олади.

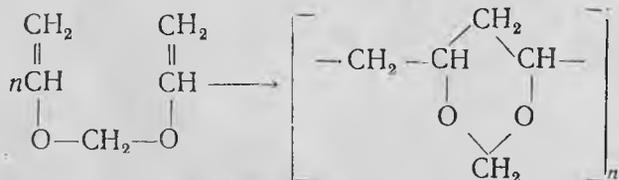


Олефинлар ва уларнинг ҳосилалари орасида изобутиленга ўхшаш бундай талабга жавоб берадиган мономерлар деярли кам, шунинг учун полимерланишнинг бу тури олефинларда кам учрайди. Бироқ шундай қатор мономерлар мавжудки, улар маълум шароитда, миграцион полимерланади, лекин дастлабки мономер звеносининг таркиби охирги маҳсулот таркиби ва тузилиши билан ҳам фарқли равишда ўзгаради. Бундай полимерланиш жараёни полимер макромолекуласининг ички қисмида янги боғланишларнинг ҳосил

бўлиши билан ёхуд бир ёки бир неча атомлар гуруҳи занжир бўйлаб кўчиши ёки жараён давомида қуйи молекуляр моддалар ажралиб чиқиши билан бошқа жараёнлардан фарқ қилади. Баъзи ҳолларда диен углеводородларнинг полимерланиш жараёнида, аниқроғи занжирнинг ўсиши пайтида мономер ҳалқасининг ички қисмида янги атомларро боғланишлар ҳосил бўлиши натижасида занжир учиде ёпиқ ҳалқали мономер қисмлари ҳосил бўлади. Масалан:



Бундай жараён пайтида нафақат 5—6 аъзоли ёпиқ ҳалқа ҳосил бўлиши кузатилади. Ички ва молекулаларо полимерланишда қўшбоғлар ҳамда функционал группалар орқали ажратилган тузилишдаги мономерларнинг полимерланиши туфайли ёпиқ гетероҳалқали юқори молекуляр моддалар ҳосил бўлиши кузатилади. Бундай мономерлар группасига дивинилацетатлар, диаллилэфирлар, диаллиламмонийли тузлари ва ҳоказолар киради:



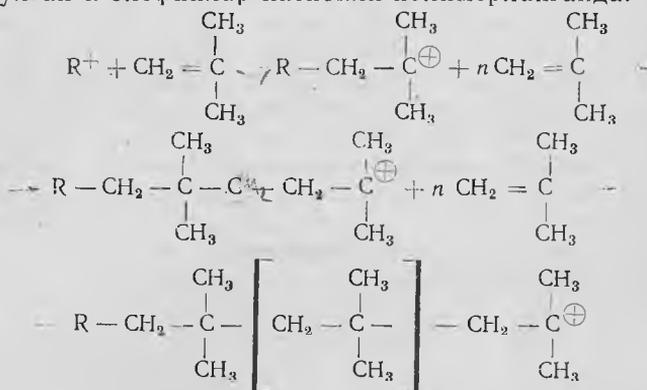
Баъзи ёпиқ занжирли тўйинмаган мономерларнинг полимерланиши натижасида ҳам занжирнинг ички қисмида қўшимча янги боғлар ҳосил қилган ёпиқ занжирли полимерлар ҳосил бўлади. Масалан: 1,4-диметилциклогексаннинг полимерланиши натижасида



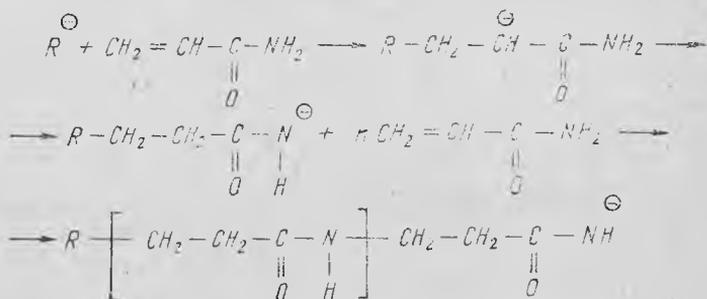
поли 1,4-диметилциклогексан, шунингдек, 1,5-циклооктадиен полимерланганда поли 1,5-циклооктадиен ҳосил бўлади.



Занжирнинг ривожланиш даврида бир ёки бир неча атомлар группасининг кўчиши (ёки силжиши) билан борадиган полимерланиш жараёнида кўпинча водород атомининг гидрид ёки протон ҳолида кўчиши кузатилади. Масалан: молекуласи тармоқланган тузилишга эга бўлган α -олефинлар катионли полимерланганда:



Худди шунингдек, баъзи амидларнинг полимерланиши



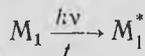
ёки пропиленнинг ва бошқа мономерларнинг катализаторлар иштирокида полимерланишида ҳам худди шу аҳвол кузатилади. Булардан ташқари полимерланиш жараёнида Н атомидан оғирроқ атомлар ёки атомлар группасининг миграцияси ҳам баъзи ҳолларда кузатилади. Масалан, хлор иони ёки метил группаси ва бошқа атомлар группасининг реакция натижасида кўчиши каби ҳоллар ҳақида кейинроқ изомеризацион полимерланиш қисмида батафсил тўхталиб ўтамыз.

Умумий ҳолда полимерланиш жараёни занжирнинг ўсишига олиб келадиган актив марказнинг табиатига ва занжирнинг ўсиш қонуниятига қараб бир-бирдан қуйидагича ажратилади.

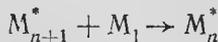
1. Радикал полимерланиш жараёнини бошловчи актив маркази сифатида, мономер молекуласининг гомолитик парчаланиши натижасида ҳосил бўлган эркин радикаллар муҳим роль ўйнайди.

2. Ионли полимерланиш жараёнини бошловчи актив марказ сифатида қўшбоғнинг гетеролитик парчаланиши натижасида ҳосил бўладиган ионлар ёки ион-радикаллар асосий омил ҳисобланади. Демак, полимерланиш жараёнида ўсаётган макромолекулаларни макрорадикаллар (радикал полимерланишда) макроионлар (ионли полимерланишда) ҳосил қилади. Шундай қилиб, полимерланиш жараёни ўзига хос мураккаб система бўлиб, бошқа занжирли химиявий жараёнлар каби асосан учта оддий реакциялардан: актив марказнинг пайдо бўлиши, занжирларнинг ўсиши ва занжирларнинг узилиши каби босқичлардан иборатдир.

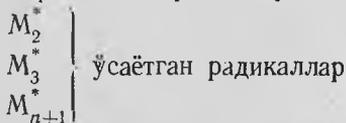
Актив марказнинг ҳосил бўлиши учун катта энергия талаб қилинади. Шу сабабдан бу босқич кичик тезлик билан боради. Ташқаридан берилган энергия (иссиқлик, ёруғлик, ультрабинафша нур, радиацион, рентген ва лазер нурлари ҳамда химиявий энергия) ёрдамида мономер молекуласидаги химиявий боғнинг узилиши натижасида мономер активланади, яъни молекула бириктиш ёки ўсиш хусусиятига эга бўладиган актив марказ ҳосил қилади:



Макромолекула занжирнинг ўсиши кам миқдор энергия талаб қилса, бу жараён жуда катта тезлик билан боради.

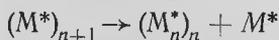


Бу ерда: M_1 — мономер молекуласи



Макромолекуляр занжирнинг ўсиш жараёни, яъни полимер занжирининг қуйи қисмидаги мономер бўғиннинг активлиги йўқолгунча ёки мономер миқдорининг ҳаммаси сарфланиб тугагунча давом этиши мумкин.

3. Занжирнинг узилиши кўп миқдордаги энергияни талаб қилмаса полимерланиш нисбатан юқори тезликда давом этади:

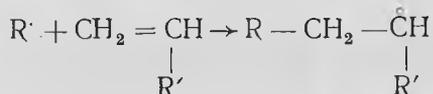


Занжирнинг узилиш жараёнида макромолекула занжирининг ўсиш тезлиги, унинг узилиш тезлигидан қанча катта бўлса, ҳосил

бўлаётган полимер макромолекуласининг узунлиги шунча катта бўлади. Демак, макромолекуланинг катта ёки кичиклиги ўлчами ва ундан занжирнинг узунлиги ҳақида ўртача молекуляр массаси айнан шу иккала жараён тезликларининг нисбатига боғлиқдир. Ҳозирги пайтда юқори молекуляр моддаларнинг кенг тарқалган синтез қилиш услубларидан бири радикал полимерланишдан иборат.

2. РАДИКАЛ ПОЛИМЕРЛАНИШ ЖАРАЁНЛАРИ

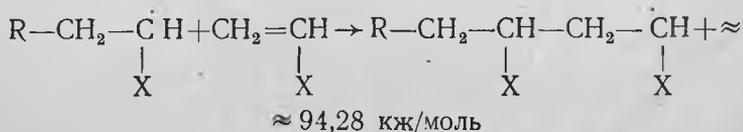
Радикал полимерланиш жараёнлари эркин радикалларнинг таъсири натижасида актив марказлар ҳосил бўлиши билан бошланади. Эркин радикалларда кимёвий активлиги юқори бўлган жуфтланмаган электроннинг мавжудлиги уларнинг турли хил тузилишига эга бўлган мономерлар билан реакцияга киришишига мойиллик яратади. Натижада мономер молекуласида ўсиш имкониятига эга бўлган актив марказ ҳосил бўлади. Бу жараён умумий ҳолда тўйинмаган органик бирикмалар учун қуйидагича ифодаланади:



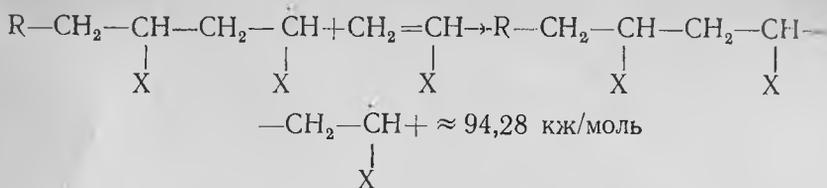
Бу ерда:

R' — жуфтлашмаган актив электронга эга бўлган атом ёки атомлар группаси (радикал).

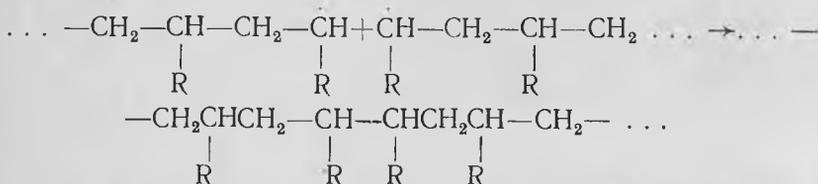
Ўтказилган амалий тажрибалар таҳлили шуни кўрсатадики, эркин радикаллар реакция муҳитда полимерланиш жараёнининг бошланишидан то охиригача мавжуд бўлади. Демак, полимерланиш жараёнида эркин радикалларнинг миқдори макромолекула ҳосил бўлишигача орта боради, бунда мономер молекуласи ўзининг кейинги молекуласи билан бирикиб, янги эркин радикаллар ҳосил қилади. Занжирнинг ўсиш жараёни мономер молекуласи билан эркин радикаллар орасидаги жуда кўп элементар (оддий) реакциялардан иборат бўлиб, полимерланиш даврида макромолекула занжирининг массасини ортишига олиб келади. Натижада ўсаётган эркин радикали занжирнинг мономер молекуласи билан тўқнашиши ва бирикиши натижасида макромолекуланинг узунлиги тобора орта боради. Ўсаётган радикал билан мономерларнинг ўзаро таъсир реакцияси натижасида мономер молекуласи таркибидаги қўшбоғнинг π боғи узилиб, бирламчи, σ -боғга айланиб, тўйиниб боради. Албатта қўшбоғнинг узилиши натижасида, реакция иссиқлик ажралиб чиқиши билан боради. Ажралиб чиққан иссиқлик миқдори π - ва σ -боғларнинг энергия фарқига тенгдир. Масалан:



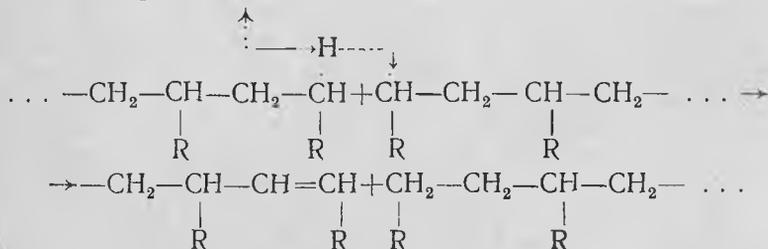
ёки



Занжирнинг узилиш жараёни макрорадикалдаги мавжуд эркин радикалларнинг реакцион муҳитдан йўқолиши билан боради. Реакцияда занжирнинг узилиши иккита ўсаётган макрорадикалларнинг ўзаро бирикиши натижасида вужудга келади. Бу эса радикалларнинг «ўзаро бирикиш» (рекомбинация) реакцияси дейилади. Рекомбинация натижасида реакцион муҳитдаги актив заррачаларнинг сони камайиб, улар йўқ бўлиб кетади: занжир узилади. Масалан:



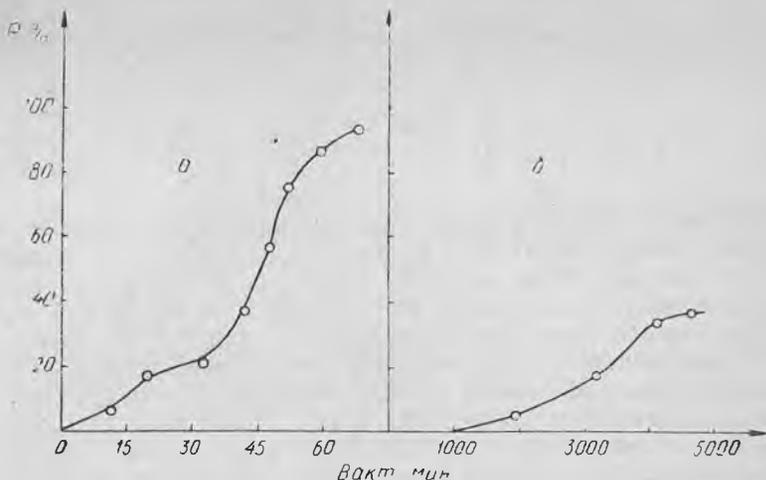
2. Водород атомининг ажралиши ёки занжир бўйлаб узатилиши натижасида ўсаётган занжир охирида қўшбоғ ҳосил бўлади ва натижада занжир узилади. Бу реакцияни *диспропорцияланиш реакцияси* деб юритилади.



Полимерланиш жараёнида занжирнинг узатилиши муҳим реакциялардан бири ҳисобланади. Бу реакциянинг бориши, шарт-шароитлари ҳақида кейинроқ батафсил тўхталиб ўтамыз.

Шундай қилиб, радикал полимерланиш занжирли кўп босқичли химиявий реакциялардан бири бўлиб, унинг тезлигига реакция олиб бориладиган реакторнинг шакли, муҳити, дастлабки моддаларнинг тозаланиги таъсир этади. Бошланғич даврнинг мавжудлиги ва реакциянинг кинетик эгри чизигини — s-кўринишли эканлиги, бу жараён радикал жараён эканлигини кўрсатади (6-расм).

Эркин радикалли полимерланиш жараёни бирор таъсир натижасида радикалларга тез парчаланадиган моддалар ёрдамида тезлашади ва бу моддаларни *инициаторлар* — реакцияни тезлаштирувчи моддалар дейилади. Полимерланиш жа-

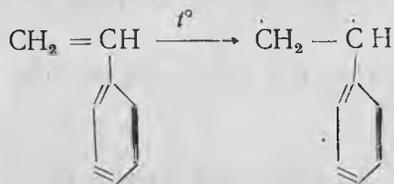


6-расм. Хлоропренининг полимерланиш эгри чизиғи (а), ингибитор таъсирида стиролнинг полимерланиш эгри чизиғи (б).

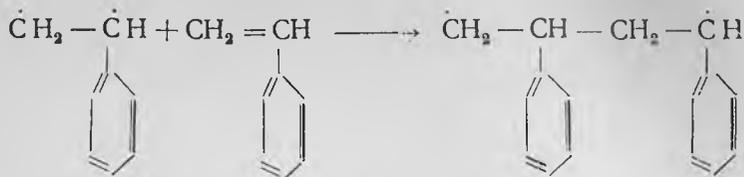
раёни пайтида радикаллар билан тез бирикиб, бу жараёни секинлаштирадиган ва уни тўхтатадиган моддаларни ингибиторлар дейилади. Демак, полимерланиш жараёнида бу моддалардан фойдаланган ҳолда реакция муҳитдаги эркин радикаллар миқдорини ошириб ёки камайтириб, полимерланиш жараёнини бошқариш мумкин. Инициатор иштирокида полимерланишда кам энергия сарфланади ва жараён осон кечади. Турли моддаларнинг парчланиб, эркин радикаллар ҳосил қилиши доимо модда молекуласига маълум бир энергия берилиши туфайли вужудга келади. Демак, эркин радикалларнинг ҳосил бўлиш жараёни ҳам, услубига қараб, термик, фотохимиявий, рентген, лазер ва радиацион нурлар таъсирида амалга ошади.

Радикал полимерланишни тезлаштириш услублари

Иссиқлик таъсирида радикал полимерланиш жараёни тезлашади, бундай полимерланиш термик полимерланиш дейилиб, тоза мономер молекуласидаги қўшбоғ иссиқлик таъсирида узилиб эркин радикаллар, яъни актив марказ ҳосил қилади. Масалан:

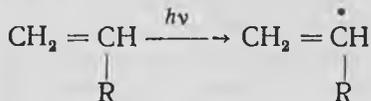


Ҳосил бўлган актив бирадикаллар мономер молекулалари билан бирикиб ўсувчи бирадикалли занжирга айланади:



Усаётган актив бирадикалли занжир навбатдаги мономер молекулалари билан бирикиб макрорадикалларга айланади. Термик полимерланиш жараёни жуда секин боради ва ҳарорат даражаси орта бориши билан реакциянинг тезлиги ортади. Қўпчилик мономерлар термик полимерланишга жуда сустр киришади. Масалан, винилацетат, акрилонитрил, винилхлорид кислород иштирокисиз ҳарорат таъсирида полимерланмайди. Стирол, акрил кислота ва унинг ҳосилалари жуда секин полимерланади, ҳарорат даражаси ортиши билан полимерланиш жараёни анча тезлашади.

Мономерларнинг ёруғлик нури таъсирида полимерланиши фотохимиявий полимерланиш дейилади. Бунда мономер молекуласига маълум миқдорда квант нур энергияси ютилиши натижасида эркин радикал ҳосил бўлади. Дастлаб берилган квант энергия ютилиши билан, мономер молекуласидаги қўшбоғнинг π-электронлари ғалаёнланиб актив энергетик ҳолатга ўтади; масалан:



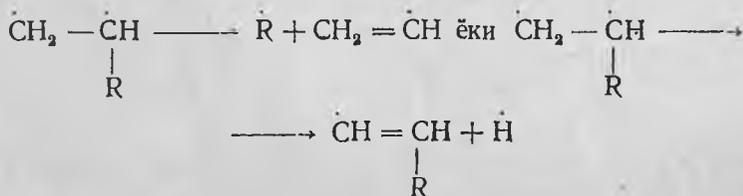
Бу ерда: $| h$ — Планк доимийлиги

ν — нур тўлқинларининг 1 секунддаги тебранишлар сони (яъни частотаси)

Активланган мономерда ички молекуляр ўзаро таъсир туфайли аввал катта энергияли бирадикал ҳосил бўлади:



сўнгра, бирадикал гомолитик парчаланиб, иккита монорадикалга ажралади:



Стирол молекуласининг фотохимиявий полимерланиши учун баъзи манбаларда кўра тўлқин узунлиги 250 нм га тенг бўлган нурнинг 21, 25 кЭВ/моль квант энергияси талаб қилинади.

Фотохимиявий полимерланиш жараёнида иницирланиш реакциясининг тезлиги ютилаётган нурнинг интенсивлигига тўғри пропорционалдир.

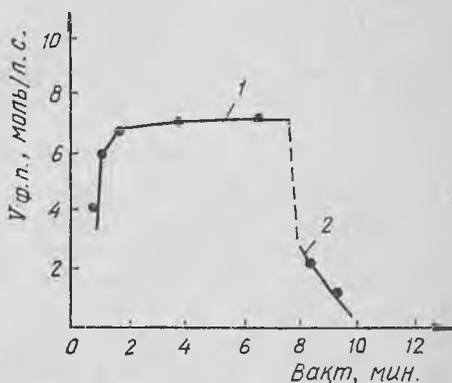
$V_{ин} = \beta J_n$ бу ерда, β — нурнинг самарали (эффektiv) катталиги бўлиб, бу катталик нурнинг тўлқин узунлигига ва мономернинг табиатига боғлиқ. J_n — нурнинг интенсивлиги.

Фотохимиявий полимерланиш жараёнининг тезлиги нурланиш интенсивлигининг квадрат илдизига тенг. Фотополимерланиш даврида актив марказларнинг ҳосил бўлиши, мономер молекуласига, ютилаётган квант энергиясига боғлиқ бўлади. Ютилаётган квант энергиясининг ортиши билан реакцион муҳитда актив эркин радикаллар миқдори ҳам ортиб боради ва полимерланиш тезлиги ҳам кескин ортади. Бундан ташқари фотополимерланиш жараёнини ҳарорат ҳамкорлигида олиб бориш мумкин. Юқори ҳароратда полимерланмайдиган мономерлар нур таъсирида жуда тез ва паст ҳароратда полимерланади. Масалан: винилденхлорид ультрабинафша нурлари таъсирида -35°C да полимерланади. Фотополимерланиш реакцияси кам миқдор энергия талаб қилгани учун унинг тезлиги ҳарорат таъсирига боғлиқ эмасдир.

Кўпгина ҳолда фотохимиявий полимерланиш жараёни симобли ёритиш ёрдамида вакуумда ёки инерт газ муҳитида кварцдан тайёрланган идишда олиб борилади. Фотополимерланиш реакциялари учун керакли нурнинг тўлқин узунлиги 300 нм атрофида бўлади.

Ёруғлик нури таъсирида полимерланиш жараёнининг кўпчилигида нурлантириш тўхтатилгандан кейин ҳам полимерланиш давом этади. Масалан: бутадиен нур таъсирида полимерланганида нурланиш вақти билан фотополимерланиш тезлиги орасидаги боғлиқлик қуйидаги 7-расмда келтирилган. 7-расмдан кўриниб турибдики, нурлантириш тўхтатилгандан кейин ҳам фотополимерланиш жараёни реакция шароитида ҳосил бўлган радикаллар ҳисобига бирмунча вақт давом этади.

Фотохимиявий полимерланиш жараёнида ҳосил бўлаётган полимернинг молекуляр массаси занжирнинг ўсиш тезлигига ($V_{з.ўс}$) тўғри пропорционал бўлиб, актив марказ-



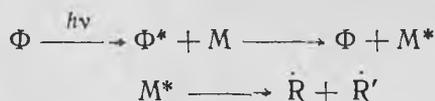
7-расм. Бутадиеннинг фотохимиявий полимерланиш тезлигига нурланиш вақтининг таъсири.

1. Ёруғлик нури таъсирида. 2. Нурланиш тўхтатилгандан кейин.

лар ҳосил бўлиш реакцияси $V_{ин}$ тезлигининг квадрат илдизига тескари пропорционалдир:

$$\bar{M} = \frac{V_a \cdot \rho_c}{\sqrt{V_{ин}}}$$

Фотополимерланиш жараёнида актив марказнинг пайдо бўлиши юқорида қайд этилганидек, ҳароратга боғлиқ бўлмаганлиги туфайли, мономернинг активланиши учун 17—25 кЖ/моль миқдорида квант энергияси талаб қилинади. Фотополимерланиш жараёнининг тезлигини ошириш мақсадида, реакция аралашмага нур таъсирида осон парчаланиб, радикал ҳосил қилувчи моддалар фотоинициаторлар — сенсбилизаторлар қўшилади. Фотоинициатор ёки фотосенсбилизатор мономер молекуласини активлантира олмайдиган нур энергиясини ютиб ғалаёнланган (активланган) ҳолатга ўтади ва у мономер молекуласи билан ўзаро таъсирлашиб, уни активлантиради. Натижада активланган мономер молекуласи ўз навбатида радикалларга парчаланиб, актив марказлар ҳосил қилади.



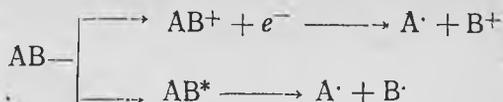
Кўпинча фотосенсбилизаторлар сифатида резорцини, эозин каби бўёқ моддалари ва бензофенолга ўхшаш моддалар ишлатилади. Шунингдек, хлорофилл ҳамда баъзи бўёқ моддаларнинг қолдиқлари кўзга кўринадиган ёруғлик нури таъсирида борадиган полимерланиш жараёнини тезлаштиради.

Кейинги йилларда фотохимиявий полимерланиш жараёнидан полиграфия-ноширликда ҳар хил фототасвирларни олишда, лак-бўёқ қопламаларини қотиришда, ҳар хил дифракция панжаралари ва линзалар, лазер нурлари ёрдамида ўқиш ва ёзиш учун галограммалар тайёрлашда кенг фойдаланилмоқда. Кейинги пайтда қисқа тўлқинли спектрларга эга бўлган лазер нурлари ёрдамида бир қатор мономерларни полимерлаб, маълум техник хусусиятга эга бўлган юқори молекуляр бирикмалар олинмоқда.

3. РАДИАЦИОН ПОЛИМЕРЛАНИШ

Мономер молекулаларининг катта энергияга эга бўлган ионлаштирувчи α ; β ; γ -нурлар таъсирида полимерланиш жараёни радиацион полимерланиш дейилади. Нур таъсирининг биринчи босқичида юксак қувватга эга бўлган рентген, лазер ва γ -нурлар, ядровий заррачалар, тезлаштирилган ион, нейтрон, дейтрон, протон каби заррачалар мономер молекуласи билан ўзаро таъсирлашуви натижасида унинг таркибига кирувчи атом ёки молекуладан электронларни ажратиб чиқаради. Натижада нисбатан зарядланган заррачалар, катионлар ёки катионрадикаллар ҳосил бўлади. Ионланиш жараёнида ажралиб чиққан, юксак энергияга эга бўлган электронлар, мономер молекуласи билан учрашиб, уни актив радикалларга қадар парчалайди.

Демак, биринчи босқичда юксак энергияга эга бўлган ион-радикаллар ҳамда эркин радикаллар ҳосил бўлади.

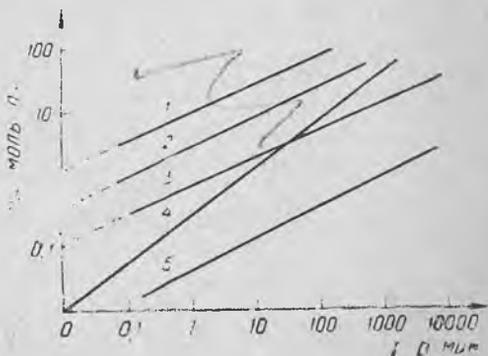


Иккинчи босқичда, қўзғатилган атом ва молекулалар, нурланаётган мономер молекуласидаги радикалларга таъсир этиб манфий ва мусбат зарядланган актив заррачалар ҳосил қилади:

1. $\text{V}^+ + e^- \longrightarrow \text{V} \cdot$
2. $\text{AB} + e^- \longrightarrow \text{A} \cdot \text{B}^- \longrightarrow \text{A} \cdot + \text{B}^-$
3. $\text{V}^- \longrightarrow \text{V} \cdot + e^-$

Ҳосил бўлган ҳамма тур заррачалар полимерланиш жараёнини, мономернинг ҳар қандай агрегат ҳолатида (газ, суюқ ва қаттиқ) тезлаштиради. Шуни қайд этиш керакки, радиацион полимерланиш жараёнининг дастлабки босқичи фотохимиявий реакциялар қонунига бўйсунди. Жараён даврида бир қатор қўшимча реакциялар ҳам кузатилиб, реакция механизми мураккаблашиб боради. Нурланишнинг юқори дозаларида полимерланиш жараёни ионлар таъсирида жуда катта тезлик билан боради ва ҳосил бўлган полимерларнинг молекуляр массаси ҳам юқори бўлади. Радиацион полимерланиш жараёнининг асосий хусусиятларидан бири шундан иборатки, нур таъсирида макромолекула ўсиши билан бир қаторда унинг парчаланиши ҳам кузатилади, яъни деструкцияга учраб, янги тип актив макрорадикаллар ҳосил қилади ва уларнинг янги мономер молекулалари билан тўқнашиб чиқиқсон тузилишга эга бўлган макромолекула занжири ўрнига тармоқланган ёки тикилган тўрсимон тузилишга эга бўлган макромолекулалар ҳосил қилади. Қуйидаги расмда γ -нурланишнинг интенсивлиги билан ҳар хил мономерларнинг реакция тезлиги орасидаги боғланиш диаграммалари келтирилган.

Юқорида келтирилган қонуниятларга асосланиб мономерларнинг радиацион полимерланиш жараёни уларнинг табиати, тузилишига, кимёвий активлигига ҳамда реакция олиб борилаётган шароитига боғлиқ, деган хулосага келамиз. Демак, полимерланишда энг юқори тезлик винилацетат мономерида кузатиlsa, энг кичик тезлик эса стирол мономерида куза-



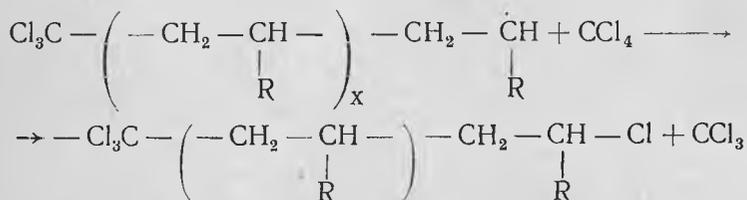
8-расм. Мономерларнинг радиацион полимерланиш тезлигининг нурлар интенсивлигига боғлиқлик чиқиқлари.

тилади. Қўпинча радиацион полимерланиш жараёни эритувчилар иштирокида тезроқ боради. Мисол учун углерод (IV)-хлорид эритувчи сифатида ишлатилганида радиация таъсирида эритувчи молекуласида қуйидаги ўзгаришлар содир бўлади.

$\text{CCl}_4 \xrightarrow{\gamma} \dot{\text{C}}\text{Cl}_3 + \text{Cl}$ ҳосил бўлган углерод (III)-хлорид радикали мономер билан бирикиб актив марказ ҳосил қилади:



Бироқ, эритувчи миқдори ошган сари (яъни аралашма суюлтирилган сари) ҳосил бўлаётган полимернинг молекуляр массаси камайиб боради. Бу ҳолат эритувчи молекулаларнинг γ -нур таъсирида актив радикаллар ҳосил қилиб, занжирнинг узилиш реакциясига қатнашиши натижасида содир бўлади.



Шундай қилиб, умумий ҳолда радиацион полимерланиш жараёни қуйидаги асосий омилларга боғлиқ бўлади.

а) Нурланиш қувватининг таъсири (нурнинг интенсивлиги) кўпгина ҳомоген системаларда полимерланиш тезлиги нурланишнинг 0,35—100 р/мин оралиқ миқдорига тўғри пропорционал бўлиб, қуйидаги

$$V = K \cdot [M] J^n$$

қонуният билан ифодаланadi. Одатда n нинг қиймати 0,5—1 оралиқда бўлиб, ўзгариб туради. Гетероген системалар учун бу тенглик бошқача кўринишда бўлади. Полимерни ҳосил бўлиш миқдори эса Кобанов-Каргин таклиф қилган қуйидаги формула бўйича топилади:

$$A = \frac{e^{\alpha(1+\delta)D\tau-1}}{e^{\alpha(1+\delta)D\tau} + \delta},$$

бу ерда $\alpha = \frac{k_{\text{и}} \cdot k_{\text{з}} \cdot \nu_{\text{с}}}{k_{\text{з}} \nu_{\text{з}}}$; D — диффузия коэффициенти;

τ — полимерланиш вақти.

б) **Иссиқлик таъсири.** Реакцион аралашмада ҳарорат ортиб бориши билан полимерланиш жараёнининг тезлиги ортиб боради. Одатда ядровий (радиоактив) нурлар таъсирида полимерланиш реакциясининг активланиш энергияси ҳароратни ўзгаришига боғлиқ бўлмайди. Полимерланиш тезлиги эса полимер занжирининг

Ўсиш энергияси билан занжирнинг узилиш энергиясига боғлиқ бўлади. Чунки радиацион полимерланишда иницирлаш реакциясининг активланиш энергияси нолга тенгдир.

Демак, $E_{p,п} = E_{a,yc} - 1/2 \cdot E_{a,yz}$ радиацион полимерланишда энергия фарқи $E = 17 - 30$ кЖ/моль ни ташкил қилади.

Ҳозирги пайтда радиацион полимерланиш реакцияси ёрдамида молекуляр массаси юқори бўлган полимерлар ва қўшма сополимерлар қаттиқ фазада ёки эмульсия муҳитида олинмоқда.

в) Радиацион полимерланишга фазовий муҳит ҳам катта таъсир қилади. Қаттиқ-суюқ каби икки фазадан иборат эвтектик системаларда радиоактив нурлар таъсирида полимерланиш жараёнини тезлаштириш усули ҳозирги илмий-техника даврда жуда истиқболли усуллардан бири бўлиб келмоқда. Икки фазали эвтектик системаларда уларнинг фазовий диаграммаларига мос ҳолда радиоактив иницирлаш ёрдамида дастлабки маҳсулотларнинг ўзаро нисбатидан ва полимерланиш жараёнининг қайси босқич-далигидан қатъи назар олдиндан белгиланган тартибга эга бўлган турли хил юқори молекуляр массали сополимерлар олиш мумкин (масалан: акриламид билан малеин ангидрид, акрилонитрил билан стирол ёки акрил кислотасининг қатор ҳосилалари билан сополимерлар ҳосил қилинган). Шуниси эътиборга лойиқки, икки фазали эвтектик системада акриламиднинг, бензоимид, фенантрен, малеин ангидрид билан полимерланиш жараёнида эрувчан сополимерлар ҳосил бўлади. Жараённинг тезлиги кристалл ёки суюқ ҳолатдаги мономернинг полимерланиши тезлигига нисбатан бирмунча юқори бўлади. Акриламиднинг суюқ фазада полимерланиши натижасида унинг эримайдиган сополимерлари ҳосил бўлади.

Шундай қилиб, радиоактив ёки юксак энергияга эга бўлган турли хил заррачалар таъсирида полимерланиш жараёни ҳали чуқур ўрганилмаган, аммо бу усул юқори молекуляр бирикмалар олишининг энг истиқболли усулларида бири бўлиб ҳисобланади.

Радикалли радиоактив полимерланиш услубидан ташқари полимер олишда ионли радиацион-полимерланиш усули ҳам мавжуд бўлиб, бу усул икки турга бўлинади:

а) катионли радиацион-полимерланиш;

б) анионли радиацион-полимерланиш.

Умумий ҳолда ионли радиацион-полимерланиш жараёни асосан жуда паст -40°C да ва ундан паст ҳарорат даражасида олиб борилади. Реакцион муҳитнинг ҳарорат даражаси пасайиб бориши билан ионли радиацион-полимерланиш механизмда бориши -40°C дан паст ҳароратда кучайиб боради. Демак, ҳарорат даражасининг ўзгаришига қараб, қайси ҳолатларда ионли ёки радикал жараён кечаётганлигини аниқлаш мумкин.

Масалан: изобутиленнинг винилиденхлорид билан; стиролнинг метилметакрилат ёки хлоростирол билан сополимерланиш жараёни, ҳарорат даражаси 0°C дан юқори бўлса радикалли механизм бўйича -40°C да ҳам радикалли, ҳам ионли, -78°C да эса фақат катионли механизм қонуниятлари асосида боради.

Ҳозирги пайтда кўпчилик мамлакатларда радиацион-полимерланиш усули кенг қўлланилмоқда. Айниқса, қурилиш материаллари олишда ёғоч пластиклари тайёрлаш усули кенг тарқалган. Мономерларнинг эритмаларига бўктирилган ёғоч қолдиқлари радиоактив нурлар билан нурлантириш натижасида олинган маҳсулотлар умуман чиримайди, сувни ўзига ютмайди ҳам, бўкмайди ҳам, агрессив моддалар таъсирига ҳам чидамлидир. Шу усул билан полимер-бетон композициялар олинмоқда. Шунингдек, санатда кенг ишлатиладиган бир қатор полимерлар, сополимерлар ва эластомерлар радиацион полимерлаш усули билан олинмоқда. Хулоса қилиб айтганда ҳозирги замон техникаси тараққиётида муҳим омил ҳисобланадиган атом энергиясидан тинч мақсадда фойдаланиш истиқболларидан бири, ядровий энергия манбаларидан кимёвий санатда полимерланиш жараёни тезлаштирувчи манба сифатида фойдаланишлиқдир.

Радиацион-полимерланиш жараёни биринчи марта 1925 йилда радон элементининг α -заррачалари ҳамда электронлари ёрдамида ацетиленнинг полимерланиши жараёнида қўлланилган. 1939 йилда эса винил мономерларининг суяқ ҳолатда γ -нурлари таъсирида полимерланиши ўрганилган.

1940 йиллардан кейин атом энергетикасининг ривожланиши кучайгандан сўнг радиацион полимерланиш жараёнини ўрганиш бўйича илмий изланишлар бутун дунёда, жумладан Ўзбекистонда ҳам кенг қулоч ёйди.

Полимерланиш реакцияларини тезлаштириш усулларида яна бири **электрокимёвий тезлаштириш** ҳисобланади.

Бу услуб асосан электр токи таъсирида реакцияон муҳитда полимерланиш реакциясини бошлайдиган актив марказлар — эркин радикаллар, ионлар (катион ва анион) ҳамда ион-радикаллар ҳосил қилишга асосланган. Бу услубнинг асосида электрокимё курсидан маълум бўлган анодли ёки катодли қайтарилиш — Кольбе реакцияси ётади. Баъзи ҳолларда актив марказлар ҳосил қилиш учун системага реакцияон аралашманинг электр ўтказувчанлигини оширувчи хоссалари кучли бўлган махсус моддалар қўшилади.

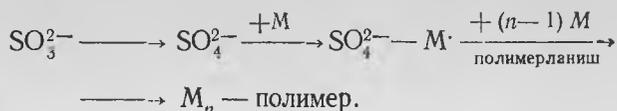
Демак, Кольбе реакцияси бўйича эркин радикаллар манбаи сифатида алифатик ёғ кислоталарнинг анионлари асосий восита бўлиб хизмат қилади. Умумий ҳолда электрокимёвий жараён қуйидагича боради:



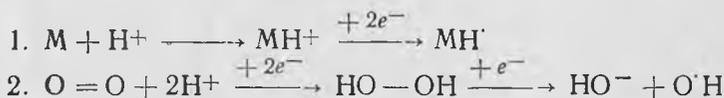
(Анодда кузатиладиган оксидланиш реакцияси.)

Натижада ҳосил бўлган эркин радикал $R\cdot$ стирол, бутадиен, изопрен, винил-ацетат, метилметакрилат, винилхлорид ва шунга ўхшаш мономерларнинг радикал полимерланиш жараёнини тезлаштирувчи актив марказ бўлиб хизмат қилади.

Худди шунингдек, минерал кислоталарнинг анионлари (SO_4^{2-}) ни анодли оксидланишидан полимерланиш жараёнини тезлаштирувчи актив марказ эркин радикаллар эмас, балки анион-радикаллар ҳосил бўлади. Анодда



Катодда эса водород ионлари, кислород ёки парчаланган мономер қолдиқларининг қайтарилиши натижасида актив марказлар ҳосил бўлади:

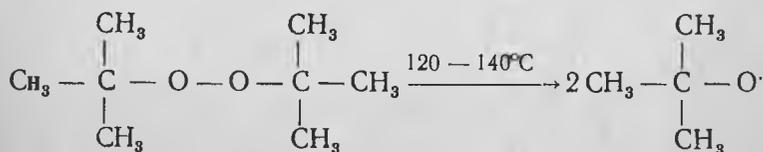


Юқорида қайд этилган электрохимиявий тезлаштириш усули бир қатор камчиликларга эга. Биринчидан, бу усул билан юқори молекуляр массага эга бўлган полимерларни синтез қилиб бўлмайди.

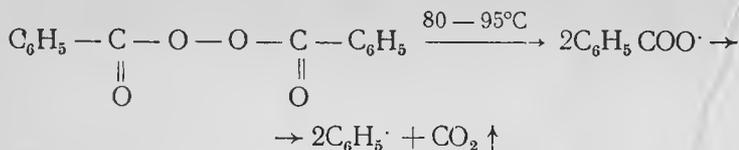
Иккинчидан, жараён давомида ҳосил бўлган радикаллар электродлар юзасига адсорбланиб, ўз активлигини йўқотиши натижасида қўшимча бошқа реакциялар ҳам содир бўлишига олиб келади.

Учинчидан, электрохимиявий усулни жуда катта ҳажмларда қўлланиши ҳам бирмунча технологик қийинчиликлар туғдиради. Шунинг учун полимерлар олишнинг бу усули активланиш тезлигининг сустлиги, кам миқдорда реакция маҳсулоти олиниши, қўшимча ҳар хил деструктив жараёнлар содир бўлиши туфайли амалий аҳамиятга эга эмас. Полимерлар ҳосил қилишнинг энг қулай усулларида бири инициаторлар иштирокида полимерлашдирилади. Полимерланиш жараёнини тезлаштира оладиган моддалар инициаторлар дейилиб, улар иштирокидаги полимерланиш радикалли полимерланиш дейилади. Инициаторларнинг аҳамияти уларнинг юқори бўлмаган ҳарорат, нур, механик ва бошқа таъсирлар ёрдамида осон парчаланиб, актив эркин радикаллар ҳосил қилишидадир. Уларнинг эркин радикалларга парчаланиши нисбатан кам энергияни талаб қилади ва реакция муҳитида тез актив марказлар ҳосил қилиб жараённи тезлаштирилади. Кўпгина бундай химиявий актив моддалар ўртасида молекуласи таркибида пероксид, гидропероксид ҳамда азо ва диазо группалари бўлган органик бирикмалар катта аҳамиятга эга. Қўйида юқори молекуляр бирикмалар олишнинг технологик жараёнларида кенг ишлатиладиган инициаторларнинг муҳим вакиллари келтирамыз.

Пероксидлар: учламчи бутил пероксиди:

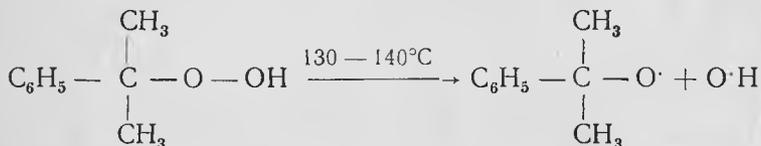


бензоил пероксиди:



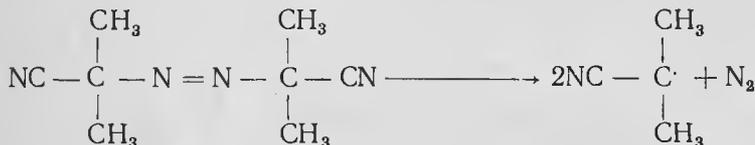
Гидропероксидлар:

изопропил бензоилгидропероксид.

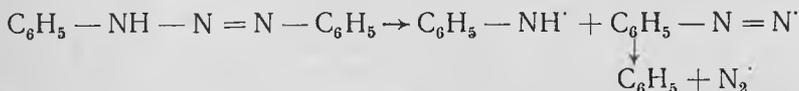


Шунингдек саноатда натрий, калий, аммоний персульфатлари ҳам кенг ишлатилмоқда.

Азобирикмалардан азо-бис изобутиронитрил ҳам нисбатан паст ҳарорат таъсирида (50—70°C) ўзидан бир молекула азот ажратиб, иккита актив эркин радикал ҳосил қилади:



диазоаминобензол эса:



кўринишда парчаланиб, эркин радикаллар ҳосил қилади.

Азо-ва диазо-бирикмалар оддий шароитда нисбатан беқарор моддалар бўлиб, ҳарорат, нур ва механик таъсир остида тезда актив радикалларга парчаланиб кетади. Парчаланиш жараёни бирикма молекуласидаги С—N боғининг гомолитик узилиши натижасида рўй беради. Полимерланиш жараёнида ишлатиладиган бир қатор инициаторларнинг гомолитик парчаланишининг активланиш энергияси, шу бирикма молекуласидаги узилаётган боғнинг мустақамлик энергиясига тенгдир (126—146,5 кЖ/моль).

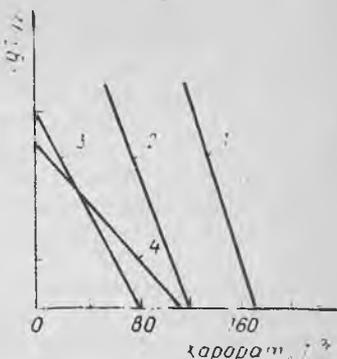
Ўтказилган илмий изланишлар кўрсатдики, тажрибавий изланишлар учун ишлатиладиган инициаторларнинг ярим емирилиш (парчаланиш) даврини аниқлаш учун реакция вақтининг тартибига мос келган инициаторлар тажриба учун танлаб олинади. Бундай инициаторларнинг ярим емирилиш давридан олинган логарифмик қиймати, ҳарорат даражасининг ортишига боғлиқ бўлиб, у чизикли тартибда камайиб боради (9- расм).

Полимерлар ишлаб чиқариш жараёни шароитида инициаторларга қуйидагича талаб қўйилади:

а) жараён ҳароратида эркин радикалларга осон парчаланиши керак.

9-расм. Инициаторларнинг ярим емирилиш вақтининг ҳарорат даражасига боғлиқлиги.

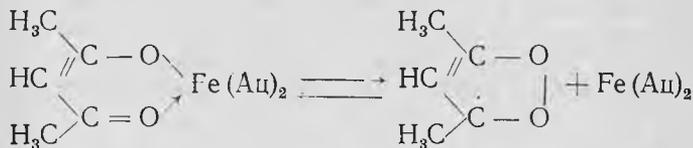
1 — учламчи бутил пероксиди; 2 — бензоил пероксиди; 3 — Динитрил-изо-бис мой кислота (ДИМК); 4 — персульфатлар.



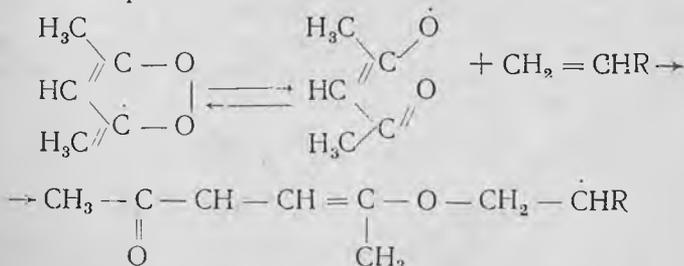
б) оддий шароитда улар барқарор бўлиши керак.

Инициаторнинг парчаланиш тезлиги, эритувчиларнинг табиатига боғлиқ бўлмасдан биринчи тартибли кинетик қонунга бўйсунуши ҳамда тезлик константаси $K = 10^{-4} - 10^{-6} \text{ C}^{-1}$ га тенг бўлиши талаб қилинади.

Полимерланиш жараёнининг инициаторлари сифатида таркибда металл атомлари билан ички молекуляр комплекс боғлар ҳосил қилган ҳолат бирикмалар ҳам ишлатилади. Бундай ҳолат бирикмаларнинг полимерланишини тезлаштириш ҳамда эркин радикалларга парчаланиш жараёнлари илмий жиҳатдан чуқур ўрганилмаган. Кўпчилик ҳолларда илмий тажрибалар асосида бундай бирикмалар иштирокида полимерланиш жараёни радикал механизми асосида бориши ҳақида айтиб ўтилган. Масалан: темир ацетил ацетонат қуйидагича парчаланиб, эркин радикаллар ҳосил қилади:



Ҳосил бўлган ёпиқ ҳалқали радикал ички молекуляр ўзгариш туфайли эркин радикал (актив марказ) ҳосил қилиб, полимерланишини тезлаштиради:

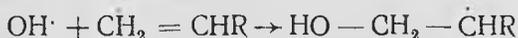


Полимерланиш жараёнини паст ҳароратда олиб бориш мақсадида кейинги пайтда уни оксидланиш-қайтарилиш услубида тезлаштиришдан ҳам кенг фойдаланилмоқда. Натижада мономернинг полимерланиш даврида содир бўладиган қўшимча жараёнлар сони кмайиб, ҳосил бўлаётган полимерларнинг хоссалари ҳам ўзгаради. Оксидланиш-қайтарилиш услубида полимерланишини тезлаштириш учун инициаторлар таркибига қайтарувчи моддалар (про-

моторлар) қўшилади. Қайтарувчилар сифатида сульфитлар, тиосульфитлар, темир ва бошқа металлларнинг икки валентли тузлари, шунингдек, пирогаллол, оксиальдегид ва оксикислоталар ҳам ишлатилади. Полимерланиш жараёнини оксидланиш-қайтарилиш услуби билан тезлаштиришнинг асосий хусусиятларидан бири—радикал ҳосил бўлиш реакциясининг активлик энергияси қийматининг кичиклигидир:



Масалан: полимерланишни тезлаштирувчи моддаларнинг иссиқлик таъсирида парчаланиши учун 146 кЖ/моль энергия талаб этилса, қайтарувчилар иштирокида активланиш энергияси 83,6 кЖ/моль га қадар пасаяди. Оксидланиш-қайтарилиш реакциялари асосида актив марказларнинг ҳосил бўлиш механизми қуйидагидан иборат. Масалан, водород пероксид билан темирнинг икки валентли тузлари ўртасида ўзаро таъсир натижасида эркин гидроксил радикаллар ҳосил бўлади. Ҳосил бўлган эркин радикаллар мономер молекуласи билан ўзаро таъсири натижасида полимерланиш жараёнини бошлаб берадиган актив марказларга айланади:

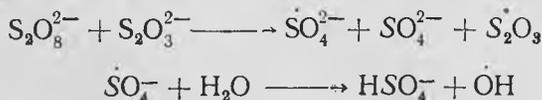


Жараён муҳитида қайтарувчи модда (промотор)нинг миқдори реакция учун олинган мономер массасига нисбатан 0,001% га тенг бўлиши шарт. Агар бу муҳитда Fe^{+2} ионлар миқдори меъёридан биров ортса, у ҳолда уларнинг актив радикаллар билан ўзаро таъсири натижасида радикаллар қисман анионларга айланади:



Натижада бу реакция, жараён тезлигини камайтириб, полимерланиш даражасини пасайтиради. Шунинг учун ҳам оксидловчи модда сифатида персульфат тузларнинг ишлатилиши юқоридаги қўшимча жараёнларнинг рўй беришига барҳам беради.

Бу усулда ҳам темир тузлари билан персульфатлар орасида берадиган ўзаро таъсир натижасида эркин радикаллар ўрнига актив анион-радикал $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ҳосил бўлади:



Ҳосил бўлган актив радикаллар иштирокида полимерланиш жараёни бошқа усулларга нисбатан паст ҳарорат даражасида олиб боришга имконият туғдиради.

Полимерланиш жараёнини олиб боришда муҳитга (асосли, кислоталар ёки органик эритувчи иштирокида) ва полимерлаш усулига қараб, инициаторлар системасини танлаш ҳам мақсадга мувофиқдир. Масалан, органик эритувчилар иштирокида полимерланиш жараёни учун ацилпероксидларни инициатор сифатида, қайтарувчи моддалар сифатида эса учламчи ароматик аминларни

лиқ экан. Радикалли полимерланиш жараёнида реакцияни активланиш энергияси қанча катта бўлса, полимерланиш тезлиги ҳам шунча юқори бўлади. Полимерланишда реакция тезлигининг катталиги кўпчилик ҳолларда инициатор миқдоридан олинган квадрат илдизнинг қийматига тўғри пропорционалдир. Агар полимерланиш тезлигини $V_{\text{пол}}$ билан белгиласак, у ҳолда $V_{\text{пол}} = k\sqrt{i}$

бу ерда, K — жараён тезлигининг доимийлиги;

i — инициатор миқдори.

Полимерланиш даражасининг қиймати P эса инициатор миқдоридан олинган квадрат илдизнинг қийматига тескари пропорционалдир:

$$P = k \frac{1}{\sqrt{i}}$$

Агар полимерланиш даражасининг ўртача қиймати P маълум бўлса, жараён тезлигини, мономернинг полимерланиши учун сарф бўлиш миқдори орқали ифодалаш мумкин. Демак жараённинг ҳар бир босқичида ҳосил бўлаётган эркин радикал ҳисобига X миқдор мономер молекуласи сарф бўлади.

Агар полимерланиш жараёнида актив марказ ҳосил бўлиш тезлигини $V_{\text{ин}}$ деб, инициатор молекуласини ҳар бирдан иккита актив эркин радикал ҳосил бўлишини эътиборга олсак, тезлик 2 марта ортади. У ҳолда $2 V_{\text{ин}} X$ та мономер молекуласи эркин радикаллар билан бириккан бўлади. Бу кўпайтма айни вақт бирлиги ичида сарф бўлаётган мономер миқдорини ифодалагани учун полимерланиш тезлиги $V_{\text{пол}} = 2 V_{\text{ин}} X$ бўлади.

Бундан

$$V_{\text{ин}} = \frac{V_{\text{пол}}}{2 X}$$

Редокс (оксидланиш-қайтарилиш) полимерланиш жараёни учун бу ифода қуйидагича ёзилади.

$$V_{\text{ин}} = \frac{V_{\text{пол}}}{X}$$

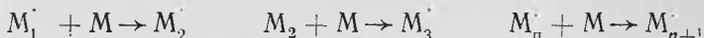
Чунки, оксидланиш-қайтарилиш системаларида инициаторнинг бир молекуласи ҳисобига фақат битта актив эркин радикал ҳосил бўлади. Амалий тажрибалар ёрдамида полимер занжирининг охирида инициаторнинг парчалари мавжудлиги аниқланган. Шу сабабдан юқорида келтирилган тенгламаларнинг ҳар иккала ҳолатида ҳам инициатор мономер билан ўзаро таъсирланиш реакциясининг механизми асосан инициатор амалиётига боғлиқ бўлиши аниқланган.

Амалда инициаторлар самарадорлиги (f) 0,3—0,8, баъзи ҳолларда 1 га яқин бўлади. Шунинг учун ҳам полимерланишнинг активлик энергияси жараённи тезлаштириш усулларига боғлиқ

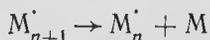
бўлади. Масалан, метилметакрилатни нур таъсирида полимерлашда активланиш энергияси E_a оксидланиш-қайтарилиш системалари (бензоил пероксид) ёрдамида тезлаштирилганда эса 52 кЖ/мольга тенг бўлади.

Макрорадикалларнинг ўсиши

Занжирнинг ўсиш жараёни радикалли полимерланиш жараёнларида бир неча дақиқалар оралиғида рўй беради ва ўсаётган занжирнинг узилиши билан тўхтайдди. Реакцион муҳитда маълум миқдорда полимер ҳосил бўлиши билан системанинг қовушоқлиги ортиб боради, натижада полимерланиш жараёнининг бошланғич ҳолатига нисбатан полимерланиш тезлиги ўзгармаган ҳолда макромолекулаларнинг ўсиш доимийлиги камайиб боради. Масалан, винилацетат 57% полимерланганидан кейин макромолекулаларнинг ўсиш доимийлиги реакциянинг бошланғич ҳолатига нисбатан 3 баравар камайган бўлса, 65% мономер полимерлангандан кейин бу катталиқ 22 баравар камаяди. Макрорадикаллар ўсиш реакциясининг активланиш энергияси, пероксидларнинг актив радикалларга парчаланиш реакциясининг активланиш энергиясидан 4—5 мартаба кам бўлиб, тахминан 21—34 кЖ/мольга тенг. Умумий ҳолда макрорадикалнинг ўсиши мономер молекулаларнинг реакциялардан таркиб толган жараёндир. Занжирнинг ўсиши натижасида бошланғич актив марказ мономер молекулалари билан бирикиб макрорадикалларга айланади. Демак:



Занжирнинг ўсиш жараёни қайтар бўлиб, мономер молекулалари макрорадикалларга бирикиши билан бир қаторда, ўсаётган макрорадикаллардан ажралиб чиқиши ҳам мумкин:



Шу сабабдан мувозанатда актив марказлар билан маълум миқдор мономер иштирок этади. Системадаги мономернинг мувозанат концентрациясини системанинг термодинамик катталикларини аниқлаш йўли билан топиш мумкин. Бу ерда учта муҳим қоида мавжуд:

1. Актив марказнинг пайдо бўлиши катта энергия талаб қилади ва кичик тезлик билан содир бўлади.

2. Полимер занжирининг ривожланиши учун керакли активланиш энергия кичик қийматга эга; лекин ривожланиш жуда катта тезлик билан боради.

3. Макрорадикал занжирнинг узилиши унча катта активланиш энергия талаб қилмайди ва нисбатан катта тезликда боради.

Занжирнинг узтилиши

Радикал механизмда занжирли полимерланишнинг муҳим хусусиятларидан бири шундан иборатки, актив марказ ёки ўсаётган макрорадикаллар полимерланиш жараёни муҳитидаги икки-

ламчи бирикмалар молекулалари ёки уларнинг қолдиқлари билан тўқнашиб (кейин эса) ўсиш марказини узатади. Занжирнинг узатилиши актив марказларнинг ёки ўсаётган радикаллар (M_n^*) нинг эритувчи модда молекулалари А билан тўқнашуви натижа-сида ҳам юзага чиқади:



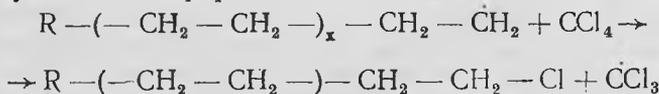
Бу ерда $K_{уз}$ занжирни узатилиш реакцияси доимийлиги. Шундай қилиб, реакцион муҳитда иккита янги заррача активлигиний йўқотган макромолекула $(M)_n$ ва полимерланиш жараёнини давом эттирувчи заррача — янги актив марказ ҳосил бўлади. Юқоридаги мулоҳазага асосан занжирнинг узатилиш реакциясининг тезлиги қуйидаги тенглама билан ифодалана олади:

$$V_{уз} = K_{3\text{ уз}} [(M^*)_n] \cdot [A]$$

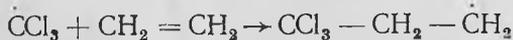
Бу ерда А занжирни узатувчи заррача ёки молекула. Радикал полимерланиш жараёни учун:



эркин радикаллар бўлиб, полимерланишни тезлаштирадиган актив марказлардир. Занжирнинг узатилиш реакциясининг механизми ҳам юқоридаги схема бўйича боради. Мисол тариқасида, этиленнинг эритувчи CCl_4 полимерланишини қуйидагича кўрсатиш мумкин: ўсаётган макрорадикал



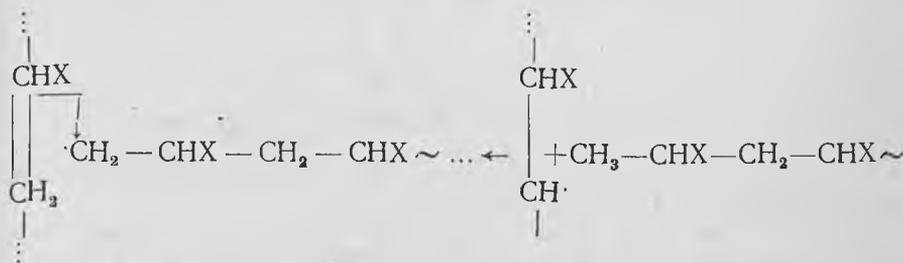
Натижада ўсаётган занжир макрорадикал ўз активлигини йўқотиб сўнади, ҳосил бўлган эритувчи молекуласи радикали мономер молекуласи билан тўқнашиб янги актив марказ ҳосил қилади:



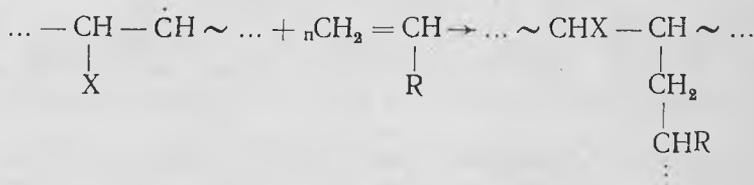
Бундай жараёндан фойдаланиб, этилен ва тетрахлорметаннинг ўзаро миқдорий нисбатларини ўзгартириш билан полимернинг молекуляр массасини ошириш ёки камайтириш мумкин (бутун жараёни назорат қилиб бориш ҳам мумкин). Занжирни узатилишида иштирок этаётган моддаларни полимерланиш жараёнининг регуляторлари дейилади.

Ҳозирги замон химия саноатида юқори молекуляр бирикмаларни синтез қилиш учун ана шундай регуляторлар кенг қўлланилмоқда. Полимерланиш жараёнида занжирнинг узатилиш реакцияси қутбланган эритувчилар билан бир қаторда баъзи қутб-

ланмаган эритувчи (углеводород)лар иштирокида ҳам кузатилади. Шу сабабдан ҳам занжирнинг узатилиш реакциясининг тезлиги, шу реакцияда иштирок этаётган моддаларнинг табиатига ва тузилишига, уларнинг таркибидаги атомлар группасининг ёки атомларнинг ҳаракатчанлигига боғлиқ бўлиб, полимерланаётган мономер радикалининг активлиги ортиши билан кескин ортиб боради. Макромолекула орқали занжирнинг узатилиши натижасида ўсаётган макрорадикалнинг активлиги сўниб боради ва бу жараён қуйидагича ифодаланади:



Ҳосил бўлган янги макрорадикал иштирокида мономер молекулалари полимерланиб тармоқланган тузилишга эга бўлган полимерни ҳосил қилади:



Тармоқланган тузилишга эга бўлган полимерларни айнан шу усул билан олинади. Бу усул бир қатор физикавий, кимёвий хусусиятлари яхшиланган макромолекуласи «тикилган» сунъий ва синтетик юқори молекуляр бирикмалар олишда кенг қўлланилмоқда. Баъзи ҳолларда занжирнинг узатилиши натижасида реакцияга мойиллиги суст бўлган эркин радикаллар ҳам ҳосил бўлиши мумкин:



Ҳосил бўлган активлиги паст радикал занжирли реакцияни давом эттира олмасдан макрорадикал билан бирикиб полимерланиш жараёнини пасайтиради ёки бутунлай тўхтатиб, ўсаётган занжирни узатишга олиб келади. *Полимерланиш жараёнини тўхтатиб қўядиган бундай моддалар ингибиторлар дейилади.*

Ингибиторлар реакция муҳитда мономерга нисбатан жуда кам миқдорда бўлса ҳам полимерланиш жараёнини кескин сусайтиради ёки бутунлай тўхтатиб қўяди. Мисол учун хинон молекуласи ўсиб бораётган полимер занжиридан водород атоми тортди

радикалларнинг ҳосил бўлиш тезлиги шу радикалларнинг реакция муҳитдан йўқолиш тезлигига тенг бўлади (2). Бу ерда $[Z]$ ингибитор миқдори, K_z сусайтириш тезлигининг доимийси, K_0 занжирнинг узилиш тезлигининг доимийлиги. α — (3) ва (4) тур реакцияларнинг содир бўлиш эҳтимоллиги коэффициентлари. Агар занжирнинг ўсиш тезлигини қуйидагича:

$$V_{yc} = K_{yc} [M]$$

ифодаласак, ингибитор иштирокида реакциянинг тезлиги:

$$V = V_{\infty} \left[\sqrt{\left(\frac{F}{2}\right)^2 + 1} - \frac{F}{2} \right] \quad (4)$$

V_{∞} — ингибитор иштирокисиз борадиган реакция тезлиги;

F — чегарасиз катталиқ, унинг қиймати

$$F = \frac{\alpha k_x [Z]}{\sqrt{K_b \cdot V_T}} \quad (5)$$

F — нинг катта қийматларида ($F > 0$) (4) тенглама қуйидаги кўри-нишга эга бўлади:

$$V = \frac{V_{\infty}}{F} \quad (6)$$

Шундай қилиб ингибиторнинг самарали катталиги C_z занжирнинг узатилиши ва ўсиш реакциясининг доимийликларининг (K_{y3}/K_{yc}) нисба-ти α орқали аниқланади. C_z қийматнинг катталиги ўсаётган макрора-дикалларнинг ва ингибитор молекуласининг реакцияга киришиш актив-лигига боғлиқ бўлиб, унинг қиймати кенг оралиғида ётади (3-жад-вал).

Қуйида баъзи мономерларнинг 50°C ҳароратдаги сусайтириш тезли-ги доимийликлари келтирилган.

3-жадвал

ингибиторлар	стирол	метил мет. ак- рилат	метил акрилат	винил ацетат	акрилонитрил
нитробензол	30	—	5	$2 \cdot 10^4$	—
нитробензой кислота	—	—	10	$4 \cdot 10^4$	—
тринитробензол	$6 \cdot 10^3$	20 (14°C)	$2 \cdot 10^2$	$8 \cdot 10^5$	—
бензохинон	$5 \cdot 10^4$	$2 \cdot 10^3$ (44°C)	$2 \cdot 10^3$ 44°C	—	$1 \cdot 10^3$
хлораллил	$2 \cdot 10^5$	$1 \cdot 10^2$ (44°C)	$2 \cdot 10^3$	—	—
нитроаллил	$5 \cdot 10^4$	$3 \cdot 10^3$	$4 \cdot 10^3$	—	$4 \cdot 10^3$

Жадвалда келтирилган натижаларни таҳлил қиладиган бўл-сак, реакцияга киришиш активлиги ҳар хил мономер учун ингиби-торнинг таъсири ҳам турлича бўлади. Масалан, винилацетат билан стирол бир-бирдан реакцияга мойиллиги жиҳатидан ан-

чагина фарқ қилади. Винилацетат учун ингибиторлик домининг қиймати стиролга нисбатан бир неча баробар катта. Шунинг учун поливинилацетат радикали полистирол радикалига нисбатан полимерланиш жараёнида фаолроқ қатнашади.

Эҳтимоллик коэффициентининг α нинг қиймати ҳам винилацетат учун стиролникига нисбатан катта бўлиб, яъни полимерланиш пайтида занжирнинг регенерацияланиш эҳтимоллиги фаолроқ, мономерга нисбатан юқориқдир.

Демак, биргина бирикманинг ўзи баъзи мономерлар учун ингибиторлик самаралиги юқори бўлса (айниқса винилацетат, винилхлорид, этилен ва б. учун), бошқа мономерлар учун самарадорлик қиймати жуда паст ($\alpha=0$) бўлади. Полимерланиш жараёнида бу мономер занжирни узатувчи марказ бўлиб хизмат қилади. Ингибиторлар асосан мономерларни синтез қилиш ва ҳайдаб тозалаш пайтида уларнинг полимерланмаслиги учун ишлатилади.

Агар мономер —ингибитор—инициаторлардан иборат аралашмани қиздирилса, ингибитор билан инициатор ўзаро таъсирлашиши туфайли ингибитор аста-секин парчаланиб боради. Ингибиторнинг тўлиқ парчаланиши учун керак бўладиган вақт оралиғи индуктив оралиқ вақти дейилиб, τ билан ишораланади.

Демак, реакциянинг индуктив оралиқ вақти τ ингибиторнинг бошланғич концентрациясига пропорционалдир. Ингибиторнинг миқдори камайган сари полимерланиш жараёни бошланиб, унинг тезлиги маълум пайтгача ингибиторсиз полимерланиш тезлигидан доимо кам бўлади. Кучли ингибиторлар иштирокида полимерланиш жараёнининг индуктивлик оралиқ вақти уларнинг миқдори бутунлай тугамагунча кузатилмайди. Бу вақт оралиғида ҳосил бўладиган актив марказлар узилишида қатнашиб, ўз фаолиятини йўқотади. Агар ингибиторнинг бошланғич миқдори ва молекулалар сони маълум бўлса, у ҳолда системада ҳосил бўлаётган радикалларининг умумий сонини қуйидаги тенглик орқали ҳисоблаш мумкин бўлади:

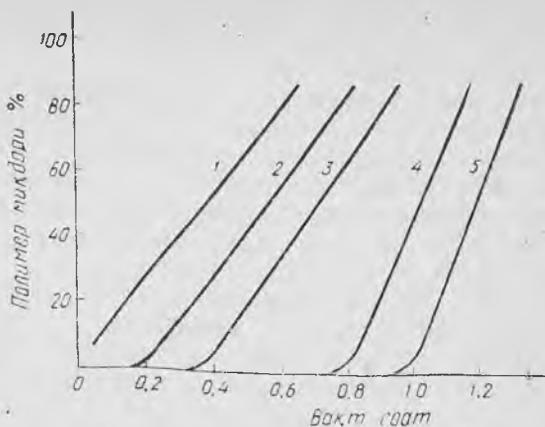
$$N_R = V_{ин} \cdot \tau_{инд} = R'(Z_0) \quad (7)$$

Бу тенглик ёрдамида индуктивлик вақтини ҳамда полимерланиш жараёнининг инициирлаш тезлигини ҳам аниқлаш мумкин. Масалан, дифенилпикрилгидразин (ДФПГ) учун ингибирлаш реакцияси доимийлиги K_D ва индуктивлик вақти $\tau_{инд}$ (реакцион системанинг ранги йўқолгунча бўлган вақт оралиғи) билан $V_{ин}$ ни аниқлаш мумкин. Ўз навбатида сусайтирилган (ингибирланган) полимерланиш жараёнининг индуктив (бошланғич) вақт оралиғи

$$\tau_{инд} = \frac{K_{уз} [z_0]}{V_{ин}} \quad (8)$$

тенглама билан ифодаланади.

Қуйида F катталикининг ҳар хил қийматлари учун полимерланиш жараёнига ингибиторларнинг таъсири 10-расмда келтирилган. 10-расмда келтирилган эгри чизиқлар шунини кўрсатиб турибдики, ингибитор иштирокисиз полимерланиш реакциянинг бош-



10-расм. Полимерланиш жараёнига ингибиторларнинг таъсири.

1 — Ингибиторсиз полимерланиш; 2, 3, 4 ва 5 — ингибиторлар иштирокида полимерланиш.

лангич давридаёқ маълум тезликда бораётганидан дарак беради. Ингибиторнинг миқдори ортган сайин жараённинг тезлиги ҳам аввал сусайиб (2,3 эгри чизиқлар), кейин ортиб боради. $F < 25$ қийматларида эса маълум вақт оралиғида полимерланиш содир бўлмаётганини кўрсатиб туради (4,5 эгри чизиқлар); у ҳолда полимерланиш тезлиги

$$V_{\text{пол}} = \frac{k_{\text{yc}}}{\sqrt{k_{\text{уз}}}} [M] \sqrt{V_{\text{ин}}} \quad (9)$$

Ингибитор иштирокида бу тенглама қуйидаги кўринишга эга бўлади. Агар $F < 6$ бўлса,

$$V_{\text{пол}} = \frac{k_{\text{yc}} [M]}{\alpha k_x [z_0]} \cdot \sqrt{V_{\text{ин}}} \quad (10)$$

яъни полимерланиш тезлиги $V_{\text{ин}}$ га пропорционал бўлади. Ради-кал полимерланишнинг ингибиторлари сифатида молекуляр бирикмалардан ташқари барқарор эркин радикал ҳам килувчи бирикмалар ҳам ишлатилмоқда. Бундай бирикмаларга дифенил-пикрилгидразин ва унинг гомологлари, азот оксиди радикаллари ҳосил қилувчи бирикмалар киради. Бу бирикмаларнинг парчала-нишидан ҳосил бўладиган эркин радикаллар маълум фазовий ва бошқа факторлар таъсирида ўзаро бирикиш қобилиятига эга эмас. Аммо реакцион фаоллиги катта бўлган радикаллари ўзига бириктириш қобилиятига эга бўлади. Бундай барқарор эркин ра-дикаллар учун занжирнинг мономолекуляр узилиш доимийлиги $k_{\text{уз}} = 10^{-4} - 10^{-5}$ л/моль·с га тенг бўлади. Оддий шартонда бун-дай бирикмаларнинг радикаллари ўзига хос рангли бўлиб, ради-калларнинг ўзига бириктириб олиши натижасида рангини йўқота-ди. Шу сабабдан бу усул кўпинча илмий-тадқиқот ишларида ҳо-

зирги пайтда кенг қўлланилмоқда. Адабиётда ингибиторларнинг полимерланиш жараёнига таъсирини спектрофотометрик усул ёрдамида ўрганиш мумкин эканлиги ҳақида бир қатор қимматли маълумотлар берилган.

Полимерланиш жараёнининг ингибиторлари мономерларни ва олигомерларни техник аҳамиятга эга бўлган композицияларни ўз-ўзидан полимерланишга йўл қўймаслиги ҳам узоқ вақт ўзгарисиз сақлаш учун ишлатилади.

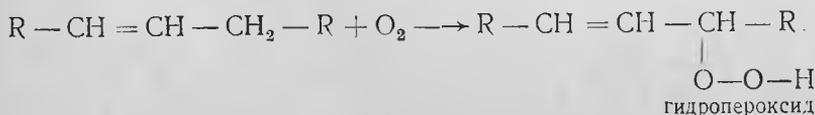
Ўз-ўзидан полимерланиш жараёни учун ишлатиладиган ингибиторлар полимерланишнинг маълум индуктивлик вақти оралигида шу жараёни вақтинчалик тўхтатиб туриш учун ишлатилади. Шунинг учун ҳам ингибиторлик хоссаси индуктивлик катталигининг $F \geq 25$ қийматларида, ингибитордан 1% миқдоригача системага қўшиш мумкинлигини кўрсатади. Полимерланишни тўхтатиб қўядиган ингибиторларни кучли ингибиторлар дейилади.

Бундай ингибиторлар учун $kx \geq 1000$ л/к моль. Агар $k \leq 100$ бўлса, кучсиз ингибитор дейилади. Шундай қилиб ингибиторлар мономерларни ва бошқа полимерланувчи моддаларни узоқ муддатда ўз-ўзидан полимерланишдан, шунингдек нур, иссиқлик, механик таъсир ҳамда ҳаво кислороди таъсиридан сақлаш учун ишлатилади. Умумий ҳолда бундай мақсадларда уларга 0,5—1,5 фоиз миқдорда ингибиторлар қўшиш kifойадир.

Епишқоқлик хоссасига эга бўлган полимер эритмалари тайёрлаш учун полимерланиш жараёни ингибиторлар таъсирида тўхтатилади. Бундай маҳсулотларни ишлатишдан аввал уларга маълум миқдорда ингибиторлар таъсирини йўқотиш учун инициаторлар қўшиб қиздирилади ва полимерланиш жараёни қайта тикланади.

Радикал полимерланишга кислород ва аралашмаларнинг таъсири

Маълумки кислород радикал полимерланишда муҳим аҳамиятга эга. Кўпчилик моддалар албатта ҳаво атмосферасидан маълум миқдорда кислород ютади. Шу сабабдан ҳаво кислороди иштирокида радикал полимерланиш жараёни мономерларнинг табиати ва жараён шароитига кўра полимерланиш реакциясини баъзан тезлаштиради, баъзан эса секинлаштиради. Масалан, кислород винилацетатнинг нур таъсирида полимерланишини секинлаштиради, стиролнинг полимерланишини тезлаштиради. Кислород билан мономер молекуласининг ўзаро таъсири натижасида гидропероксид ёки пероксидлар ҳосил бўлади.



(яъни мономернинг полимерланиш даражаси унча катта бўлмаган) босқичини кўриб чиқайлик. Тажрибалар натижасига кўра, полимерланишнинг бошланғич босқичларида ўртача полимерланиш даражаси ўзгармайди, ўсаётган радикалларнинг системада мавжудлик вақти жуда қисқа бўлади. Полимерланишнинг бу босқичида занжирнинг узатилиши кузатилмайди. Шундай қилиб, Боденштейннинг стационарлик ҳолати тартибига асосан системанинг кинетик тенгламасини келтириб чиқарамиз. Агар мономер фақат полимерланиш учун сарф бўлаяпти десак, у ҳолда вақт ораллигида жараённинг умумий тезлиги мономернинг ўсаётган радикал билан ўзаро таъсири натижасида бирикиб сарф бўлиш тезлигига тенг бўлади.

Мономер молекулалари реакцияни тезлатишда қатнашмайди, деб полимерланиш тезлигини қуйидаги тенглик билан ифодалаш мумкин:

$$V_{\text{пол}} = - \frac{d[M]}{dt} k_{\text{yc}} [M] \cdot [M'] \quad (11.)$$

Бу тенгламанинг ўнг томони занжирнинг ўсиш тезлигини ифодалайди. M' — ҳосил бўлаётган актив марказларнинг миқдори. Системада актив марказлар $V_{\text{ин}}$ тезлик билан ҳосил бўлади десак, ҳосил бўлаётган актив марказларнинг миқдори сон жиҳатидан йўқолаётган актив марказларнинг миқдорига тенг бўлади. Яъни системада актив марказларнинг ҳосил бўлиш тезлиги занжирнинг узилиш реакциясининг тезлигига тенг деб олсак, $V_{\text{ин}} = V_{\text{з.уз}}$ бўлади; у ҳолда t вақт ичида актив марказларнинг йўқолиши

$$\frac{d[M]}{dt} = V_{\text{ин}} \cdot V_{\text{з.уз}} \quad (12)$$

Стационар ҳолати тартибига кўра, актив марказларнинг системадаги стационар миқдорини ҳисоблаб топиш мумкин. Агар занжирнинг ўсаётган икки радикалнинг бирикиши натижасида содир бўлади деб фараз қиладиган бўлсак, у ҳолда занжирнинг узилиш тезлиги:

$$V_{\text{з.уз}} = k_{\text{з.уз}} [M']^2 \quad (13)$$

Бу ерда $[M']$ актив марказларнинг стационар ҳолатдаги миқдори (концентрацияси) $\sim 1,8 \cdot 10^{-8}$ моль/л га тенг; $k_{\text{з.уз}}$ — занжирнинг узилиш тезлигининг доимийлиги.

Демак: $V_{\text{ин}} = V_{\text{з.уз}}$ стационар ҳолат учун $[M'] = \text{const}$. У ҳолда (15) ифодани қуйидаги кўринишда ёзамиз:

$$V_{\text{ин}} = f k_{\text{з.уз}} [M]^2 \quad (14)$$

бу ерда f — инициаторнинг самарали коэффиценти. Маълумки занжирнинг ўсиши, ўсаётган актив марказлар билан мономер молекуласининг ўзаро бирикиши натижасида содир бўлади. Шунинг учун занжирнинг ўсиш тезлиги

$$V_{\text{з.ўс}} = k_{\text{з.ўс}} [M] [M] \quad (15)$$

тенглик билан ифодаланиши мумкин.

Стационар ҳолатда полимерланиш жараёнининг умумий тезлиги занжирнинг ўсиш тезлигига тенг бўлади:

$$V_{\text{пол}} = V_{3.\text{ўс}} = k_{3.\text{ўс}} [M\cdot] [M] \quad (16)$$

$k_{3.\text{ўс}}$ — занжирнинг ўсиш тезлигининг доимийлиги. Стационар ҳолат учун инициаторнинг самарали коэффициенти $f = 1$ эътиборга олиб (14) тенгламадан $[M\cdot]$ ни топиб, (16) га қўйсак

$$[M\cdot] = \sqrt{\frac{V_{\text{ин}}}{k_{3.\text{ўс}}}}$$

у ҳолда полимерланиш тезлиги

$$V_{\text{пол}} = \frac{k_{3.\text{ўс}}}{V k_{3.\text{ўз}}} \cdot [M] \cdot \sqrt{V_{\text{ин}}} \quad (17)$$

ўртача полимерланиш даражасини \bar{P} деб ишоралаб, унинг қиймати занжирнинг ўсиш тезлиги билан узилиш тезлиги қийматларининг ўзаро нисбатига тенг бўлади:

$$\bar{P} = \frac{V_{\text{ўс}}}{V_{3.\text{ўз}}} \quad (18)$$

$V_{\text{ўс}}$ ва $V_{3.\text{ўз}}$ қийматларини (15) ва (13), (18) тенгламаларга қўйсак ўртача полимерланиш даражаси

$$\bar{P} = \frac{k_{3.\text{ўс}} [M\cdot] [M]}{k_{3.\text{ўз}} [M\cdot]^2} = \frac{k_{3.\text{ўс}}}{k_{3.\text{ўз}}} \cdot \frac{[M]}{[M\cdot]} \quad (19)$$

(14) тенгликдан $[M\cdot]$ ни ўрнига қўйсак

$$\bar{P} = \frac{k_{3.\text{ўс}}}{V k_{3.\text{ўз}}} \cdot \frac{[M]}{\sqrt{V_{\text{ин}}}} \quad (20)$$

Маълумки, полимерланиш жараёнида инициаторларнинг парчаланшидан ҳосил бўлаётган актив марказларнинг миқдори, инициатор миқдорига тенг эканлигини эътиборга олиб, жараённинг умумий тезлиги, инициатор миқдори ўртасидаги боғланишни келтириб чиқариш мумкин.

Актив марказ ҳосил бўлиш тезлигини $V_{\text{ин}}$ инициатор миқдори (i) орқали ифодаласак,

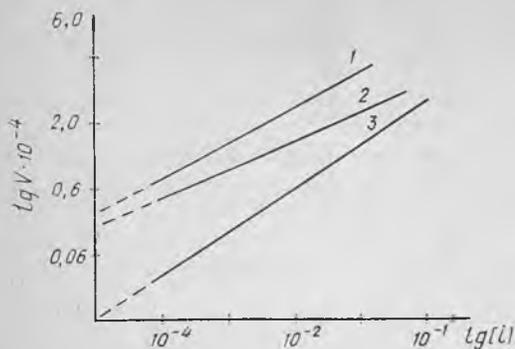
$$V_{\text{ин}} = k_{\text{ин}} \cdot i$$

бу ерда $k_{\text{ин}}$ актив марказ ҳосил бўлиш тезлигининг доимийлиги бу қийматни (17) тенгликка қўйиб

$$V_{\text{пол}} = \frac{k_{3.\text{ўс}} \sqrt{k_{\text{ин}}}}{V k_{3.\text{ўз}}} [m] \sqrt{i} \quad (21)$$

реакция учун олинган мономер миқдорини ўзгармас деб,

$$\frac{k_{3.\text{ўс}} \sqrt{k_{\text{ин}}}}{V k_{\text{ин}}} = k$$



11-расм. Полимерланиш тезлигининг инициатор миқдорига боғлиқлиги

1. Метилметакрилат (инициатор ДИМК). 2. Метилметакрилат (инициатор бензил пероксиди). 3. Стирол (инициатор бензил пероксиди)

орқали ифодаласак, полимерланишнинг умумий тезлиги инициатор миқдоридан олинган квадрат илдизнинг қийматиға тенг бўлади:

$$V = k [M] \cdot \sqrt{i} \quad (22)$$

Юқоридаги мулоҳазалар асосида мономернинг ўртача полимерланиш аражаси ни (20) тенглама орқали ифодаласак:

$$\bar{P} = \frac{k_{\text{з.ўс}}}{\sqrt{k_{\text{с.юз}}}} \cdot \frac{[M]}{\sqrt{k_{\text{ин}}}} \sqrt{i} \quad (23)$$

Бундан доимийликлар нисбатини K' билан ифодалаб, $[M]$ ни ўзгармас қиймати учун ўртача полимерланиш даражаси инициатор миқдоридан олинган квадрат илдиз қийматиға тескари пропорционал миқдорда ўзгаришини топамиз:

$$\bar{P} = k' \cdot \frac{1}{\sqrt{i}} \quad (24)$$

Демак, юқорида келтирилган ҳисобларни амалда қўллаш учун полимерланиш жараёнида содир бўладиган элементар реакциялар механизмини чуқур ўрганиш талаб қилинади. Амалий тажрибалар шуни кўрсатадики, кўпинча полимерланиш тезлигининг логарифмик қиймати, инициатор миқдоридан олинган логарифмик қиймати билан чизикли боғлиқликда бўлади (11-расм).

Полимерланиш тезлигининг инициатор миқдорига боғлиқлиги (22) тенгликни логарифм қийматиға асосан:

$$\lg V = \lg K [M] + \lg \sqrt{i} \quad (25)$$

$\lg = \frac{1}{2} \lg (i)$ боғлиқлик тўғри чизик бурчагининг тангенсини қиймати 0,5 га тенг бўлади. Демак, полимерланиш жараёнининг бошланғич даврида инициаторга нисбатан реакциянинг тартиби ($n=0,5$) га тенг экан. Системада полимер миқдори ортиб бориши билан системанинг қовушоқлиги ҳам ортиб боради. Бундай ҳолларда (инициаторнинг миқдори катта бўлганда) реакциянинг тартиби мономер миқдорига ва ини-

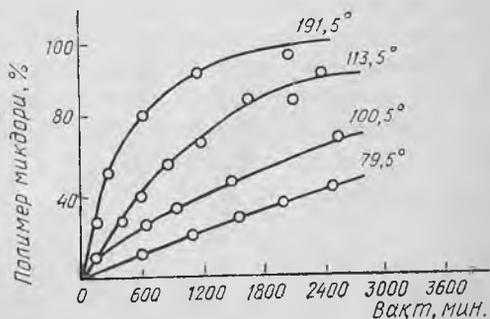
циатор миқдорига нисбатан ўзгаради ва унинг қиймати 0,5 ва 1 оралиқда бўлади. Гетерофазали полимерланишда реакциянинг инициаторга нисбатан тартиби стирол учун $n > 0,5$ дан катта, акрилонитрил учун $n = 1$ га тенг бўлади.

Радикал полимерланиш жараёнига ва ҳосил бўлаётган полимерларнинг хоссаларига ҳар хил омилларнинг таъсири

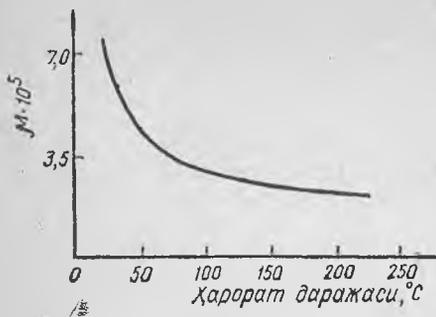
Юқорида радикал полимерланиш жараёнини элементар системалар асосида ўрганиб чиқдик. Бироқ занжирли полимерланиш жараёнининг қўлчилик реакцияларининг механизми жуда мураккаб ва хилма-хилдир.

Жараённинг умумий қонуниятларини ўрганиб олиш орқали занжирли радикал полимерланиш реакцияларига таъсир қилувчи асосий омилларни тушуниб етиш осон бўлади. Шундай таъсир этувчи факторлардан бири, полимерланиш жараёнига иссиқликнинг таъсиридир. Маълумки, ҳарорат кўтарилиши билан кимёвий реакцияларнинг тезлиги ортиб боради (12-расм). Полимерланиш жараёнининг иссиқлик таъсирида тезлашиши билан бир қаторда, системада кузатиладиган элементар реакцияларнинг тезликлари ҳам ортиб боради. Актив марказларнинг ҳосил бўлиш тезлиги билан занжирнинг ўсиш тезлигини ортиб бориши, полимерланиш жараёнининг умумий тезлигини орттиради. Ҳарорат кўтарилиши билан занжирнинг узилиш реакцияси ҳам тезлашади, натижада полимерланиш тезлиги сусайиб, ҳосил бўлаётган полимернинг ўртача молекуляр массаси камаяди. Бундан ташқари системада қуйи молекуляр бирикмалар фракциялари миқдори ҳам ортади. Занжир ўсиш тезлигининг ортиб бориши билан реакция занжирининг узунлиги ўзгармаган ҳолда, полимернинг молекуляр массаси ҳам ортиб боради. Вант-Гофф қонунига биноан реакция ҳарорати ҳар 10°C ошганида полимерланиш тезлиги 3—4 баравар ортиши мумкин. Масалан, стиролнинг 20°C ҳароратда бензоил пероксид иштирокида полимерланиши деярли бир йил давом этади. Ҳосил бўлган полистиролнинг ўртача нисбий молекуляр массаси эса 550000 атрофида бўлади. Агар бу реакцияни 120°C да олиб борилса, полимерланиш жараёни 24 соатда тугайди. Бироқ полимернинг ўртача нисбий молекуляр массаси 167000 дан ошмайди (13-расм).

Шунинг учун ҳам мономер массада полимерланганда, биринчидан реакция аралашманинг қовушоқлиги ортиб бор-



12-расм. Стиролнинг турли ҳароратда полимерланиш кинетикаси.



13-расм. Ҳарорат даражасининг полистирол молекуляр массасига таъсири.

жараён ҳароратини кўтариш билан химиявий реакция тезлигининг доимийлиги ҳам ортиб боради. Полимерланиш тезлик константасининг ҳароратга қараб ўзгаришини миқдорий жиҳатдан аниқлаш муҳим аҳамиятга эга.

Ҳароратнинг реакция тезлигига таъсири миқдорий жиҳатдан Арениус тенгламаси (26)

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{A}{RT^2} \quad (26); \quad \frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta E}{RT^2} \quad (27)$$

билан ифодаланлади. Бу тенгламани интеграллаб, тезлик доимийлиги билан ҳарорат ўртасидаги муносабат тенгламасини келтириб чиқарамиз:

$$\ln K = -\frac{E}{RT} + A \quad \text{ёки} \quad K = A \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \quad (28)$$

Бундан Вант — Гофф — Арренус қонунининг ифодаси келиб чиқади.

Полимерланиш жараёни учун бу қонун асосида, жараённинг умумий тезлиги доимийлигини миқдорий жиҳатдан ҳисоблаб топишимиз мумкин. Агар полимерланиш жараёнида содир бўладиган элементар реакцияларнинг тезликлари ($v_{з.ўс}$, $v_{ин}$, $v_{з.уз}$) занжирнинг ўсиш тезлигини $v_{з.ўс}$ полимерланиш жараёнининг инициирланиш тезлиги $v_{ин}$ ва занжирнинг узилиш тезлиги — $v_{ин}$ эътиборга олинса, ҳар бир реакциянинг активланиш энергияси ($E_{з.ўс}$; $E_{ин}$; $E_{з.уз}$) билан ифодалаб, уларни (28) тенгламага қўйсақ:

$$K = \frac{A_{з.ўс} \cdot e^{-\frac{E_{з.ўс}}{RT}} \cdot \sqrt{A_{ин}} \cdot e^{-\frac{E_{ин}}{2RT}}}{\sqrt{A_{з.уз}} \cdot e^{-\frac{E_{з.уз}}{2RT}}} = \frac{A_{з.ўс} \sqrt{A_{ин}}}{\sqrt{A_{з.уз}}} e^{-\frac{E_{з.ўс} - E_{ин}}{2} + \frac{E_{з.уз}}{2}} \frac{1}{RT} \quad (29)$$

Бу ерда $E_{з.уэ}$; $E_{ин}$ ва $E_{з.уэ}$ — занжирнинг ўсиш, инициирланиш, узилиш реакцияларининг активланиш энергиялари; E — полимерланиш жараёнининг умумий активланиш энергияси; $A_{з.уэ}$, $A_{ин}$, $A_{з.уэ}$ ҳар бир элементар реакциялар учун предэкспоненциал қиймат. Бундан жараёнининг умумий активланиш энергияси учун тенглама

$$E = E_{з.уэ} + \frac{E_{ин} - E_{з.уэ}}{2} \text{ ёки } E = \frac{E_{ин}}{2} + \left(E_{з.уэ} - \frac{E_{з.уэ}}{2} \right) \quad (30)$$

келиб чиқади. Ҳақиқатан ҳам, кўпчилик мономерлар учун, занжирни ўсишининг активланиш энергияси 29 кЖ/моль бўлса, $E_{з.уэ} \approx 12 - 21$ кЖ/мольга тенг бўлади. $E_{з.уэ} - \frac{E_{з.уэ}}{2}$ айрма 18,8—23 кЖ/моль

атрофида бўлади. Эркин радикалли полимерланиш жараёни учун инициирланиш реакциясининг активланиш энергияси $E_{ин} = 125$ кЖ/моль (бензоил пероксиди ёки ДИНИЗ иштирокида) қийматга тенг эканлигини эътиборга олиб, полимерланиш жараёнининг умумий активланиш энергияси $E_{пол} = 84$ кЖ/мольга тенг бўлади. Демак, полимерланиш жараёнининг ҳароратини ҳар 10°C га оширганимизда реакциянинг тезлиги 2 — 3 барабар ортар экан.

Аррениус тенгламаси асосида ҳарорат даражасининг иккита қиймати учун полимерланишнинг активланиш энергиясини ҳисоблаб топиш мумкин:

$$\ln K_1 = -\frac{E}{RT_1} + A$$

$$\ln K_2 = -\frac{E}{RT_2}$$

Биринчи тенгламадан иккинчи тенгламани айириб

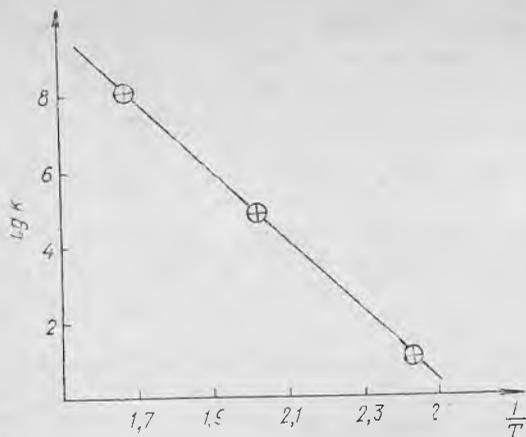
$$\ln \frac{K_1}{K_2} = \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

бундан E ни топадиган бўлсак,

$$E = \frac{2,3 R \lg K_1/K_2}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} \quad (31)$$

Демак, жараён тезлигининг доимийлиги билан ҳарорат қийматларини (31) тенгламага қўйиб, активланиш энергиясини ҳисоблаб топиш мумкин ёки амалий тажрибалардан олинган натижалар асосида график усули билан $E_{пол}$ нинг қиймати ҳисоблаб топилади. Бунинг учун абсциссалар ўқига $\frac{1}{T}$ нинг қиймати, ординаталар ўқига эса турли ҳароратдаги $\lg K$ нинг қийматлари қўйилади, бу қийматлар орасида чизиқли боғланишни ифодаловчи тўғри чизиқ ҳосил бўлади (14-расм). Бу тўғри чизиқнинг абсциссалар ўқига нисбатан ҳосил қилган бурчак қийматини топиб, $E = 19,15 \lg \alpha$ тенгликдан E нинг қиймати Ж/моль ҳисобида топилади.

Полимерланиш жараёни юқори ҳароратда олиб борилганида системада бир қатор конкурент реакцияларни тезлашувига сабаб



14- расм. Метилметакрилаг учун $\ln \bar{K}$ ning $\frac{1}{T}$ га боғлиқлик графиги.

бўлади. Натижада ҳосил бўлаётган полимерлар физикавий, механикавий ва бошқа хоссалари ёмонлашиб, унинг молекуляр массаси камаяди.

Занжирнинг узатилиши

Занжирнинг узатилиши натижасида макромолекуляр занжир ўсишдан тўхтайтиди. Бу ҳодиса кинетик занжир узунлиги макромолекуляр занжир узунлигидан ортиқ эканлигини кўрсатади. Лекин полимерланиш даражасининг ўртача қиймати барча ҳамма турдаги занжирнинг узилиш тезлигига ва бошқа реакциялар тезликларининг йиғиндисига тескари пропорционал бўлади:

$$\bar{P} = \frac{v_{a, \text{ўс}}}{v_1 + \frac{1}{2} v_2 + v_m + v_3 + v_{\text{ин}}} \quad (32)$$

Бу ерда v_1 , v_2 диспропорционалланиш ва рекомбинацияланиш реакцияларининг тезликлари; v_m , v_3 ва $v_{\text{ин}}$ занжирнинг, мономер, эригувчи, инициатор молекуласи орқали узатилиш реакцияларининг тезликлари. Маълумки, ўсаётган радикалларнинг рекомбинацияланиши натижасида полимерланиш даражаси икки марта ортади:
у ҳолда

$$\bar{P} = \frac{2v_{\text{ўс}}}{v_{\text{уз}}}$$

Агар диспропорционалланиш реакциясида қатнашаётган радикалларнинг миқдорини λ белгиласак, у ҳолда радикаллар рекомбинацияланиб, занжирнинг узилишида қатнашаётган миқдорини $1-\lambda$ занжирнинг узилиш тезлигининг доимийлиги

$$K = \lambda k_{3, y3} \quad \text{ёки} \quad K_2 = (1 - \lambda) k_{3, y3}$$

бу ерда K_1 ва K_2 — диспропорциялашиш ва рекомбинациялашиш реакцияларининг константалари, k_{y3} занжирнинг узилиш доимийлиги

$$v_1 + \frac{1}{2} v_2 + \left[\lambda + \frac{1}{2} (1 - \lambda) \right] k_{y3} [M \cdot]^2 = \frac{1}{2} (1 + \lambda) k_{y3} [M \cdot]^2 \quad (33)$$

ифодани (32) га қўйсак ҳамда

$$v_n = v_m [M \cdot] \cdot [M]$$

$v_S = k_S [M \cdot] \cdot [S]$ ва $v_{ин} = k_{ин} [M \cdot] [i]$ ни эътиборга олиб, ўртача полимерланиш даражаси:

$$\bar{P} = \frac{v_{3, y3}}{\frac{1}{2} (1 + \lambda) k_{3, y3} [M \cdot]^2 \cdot k_m [M] [M] + R_3 [M \cdot] [S] + k_{ин} [M \cdot] [i]} \quad (34)$$

полимерланиш тезлигини ифодасидан $V = k_{3, y3} [M \cdot] \cdot [M] [M \cdot] = \frac{V}{P_{3, y3} [M]}$. Бу қийматни (34) тенгликдаги M ўрнига қўйиб, V билан v ни алмаштириб (34) тенгликни қуйидагича ифодалаймиз:

$$\bar{P} = \frac{v}{\frac{1}{2} (1 + \lambda) k_{3, y3} \frac{v^2}{k_{3, y3}^2 [M]^2} + \frac{k_m [M]}{k_{3, y3} [M]} v + \frac{k_S [S]}{k_{3, y3} [M]} v} \quad (35)$$

бундан

$$\frac{k_m}{k_{y3}} = C_m; \quad \frac{k_{S1}}{k_{3, y3}} = C_S; \quad \frac{k_{ин}}{k_{3, y3}} = S$$

шаклида ишоралаб, (35) ни содалаштирсак:

$$\bar{P} = \frac{1}{\frac{1}{2} (1 + \lambda) k_{3, y3} \frac{v}{k_{3, y3}^2} + C_m + C_S \frac{[S]}{[M]} + C_{ин} \frac{[i]}{[M]}}$$

ёки

$$\frac{1}{\bar{P}} = \frac{1}{2} (1 + \lambda) k_{3, y3} \frac{v}{k_{3, y3}^2} + C_m + C_S \frac{[S]}{[M]} + C_{ин} \frac{[i]}{[M]} \quad (36)$$

Бу ерда C_m ; C_S ; $C_{ин}$ — занжирнинг мономер, эритувчи, инициатор орқали узатилиш доимийликлари. Бу катталикларни полимерланиш жараёнининг бошланғич даврида аниқлаш мумкин.

Шундай қилиб, ўртача полимерланиш даражасининг қиймати полимерланиш жараёни даврида кузатиладиган барча реакцияларнинг характерига ва уларнинг кинетик доимийликларига боғлиқдир. Шунинг учун юқоридаги тенгламани қуйидаги хусусий ҳоллар учун қўлаб, тенгламаларни содалаштирамиз.

1. Агар полимерланиш жараёнида актив марказнинг узатилиши мономер ва инициатор молекуласи иштирокисиз содир бўлса, нулга тенг бўлади:

$$C_m = C_{ин} \cdot \frac{[i]}{[M]} = 0 \quad (37)$$

у ҳолда тенглама (36) қуйидагича ифодаланади:

$$\frac{1}{P} = \frac{v_2 (1 + \lambda) k_{з.уз}}{k_{з.уc}^2} \cdot \frac{v}{[M]^2} + C_s \frac{[S]}{[M]}$$

Бунда $\lambda = 1$ ни v қийматининг ўрнига қўйсак, тенгламани ўнг томондаги кўпайтма қуйидаги кўринишда ёзилади:

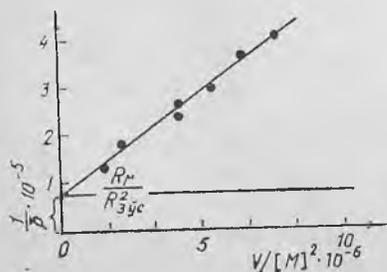
$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \frac{(1 + \lambda) k_{з.уз}}{k_{з.уc}^2} \cdot \frac{v}{[M]^2} &= \frac{k_{з.уз}}{k_{с.уc}^2 [M]^2} k_{з.уc} \frac{\sqrt{k_{ин}}}{\sqrt{k_{з.уз}}} [i]^2 \cdot [M] = \\ &= \frac{\sqrt{k_{з.уз}} \cdot k_{ин} [i]}{k_{з.уc} [M]} = \frac{\sqrt{[i]}}{K [M]}; \\ \frac{1}{P} &= \frac{\sqrt{[i]}}{K [M]} + C_s \frac{[S]}{[M]} \end{aligned} \quad (38)$$

Бу тенгламани эритувчи иштирокида олиб бориладиган полимерланиш жараёни учун қўлланила олади.

2. Агар полимерланиш жараёнидаги занжирнинг узатилиш реакциясида инициатор ва эритувчи молекуласи қатнашмаса, $\lambda = 1$ деб олиб (38) тенгламани қуйидагича ифодалаймиз:

$$\frac{1}{P} = \frac{k_{з.уз} \cdot v}{k_{з.уc}^2 [M]^2} + \frac{k_m}{k_{з.уc}} \quad (39)$$

Бу тенгламадан $\frac{1}{P}$ билан $v/[M]^2$ ўртасидаги боғланишни тажрибавий изланишлар натижасида аниқлашимиз мумкин. Бу боғланиш тўғри чизикдан иборат бўлиб, унинг абсциссалар ўқи билан ҳосил қилган бурчанинг қиймати $\frac{k_{з.уз}}{k_{з.уc}^2}$ нисбатга тенг бўлади. Координаталар бошла-



нишдан олинган кесманинг қиймати эса $\frac{k_m}{k_{з.уc}}$ нисбатига тенг (15-расм). Шундай қилиб $[M]$ нинг турли қийматлари учун тажриба йўли

15-расм. Метилметакрилат $\frac{1}{P}$ билан $\frac{v}{[M]^2}$ ўртасидаги боғлиқлик чизиги ($T = 50^\circ C$)

билан \bar{P} ва V қийматларини аниқлаб, $k_{3,uz}/k_{3,yc}^2$ ва $k_m/k_{3,yc}$ қийматини ҳисоблаб топиш мумкин. Агар $k_{3,yc}$ қиймати аниқ бўлса, k_m ни осонгина ҳисоблаб топиш мумкин. Занжирнинг узатилиши инициатор молекуласи орқали содир бўлса, расмдаги тўғри чизиқли боғлиқлик кузатилмайди, яъни $k_m = 0$ бўлади. Демак, амалий тажрибалар асосида полимерланиш жараёнида кузатиладиган реакцияларнинг активланиш энергияларини ҳисоблаб топиш мумкин.

Масалан, актив марказнинг эритувчи орқали узатилиш реакциясининг активланиш энергияси қуйидаги тенглама ёрдамида ҳисоблаб топилади:

(38) тенгламадан C_S катталикини топсак: $C_S = \frac{[M]}{[S]} \left(\frac{1}{P} - \frac{\sqrt{[i]}}{k[M]} \right) = \frac{k_s}{k_{3,yc}}$. Бу тенгламадан $\frac{\sqrt{[i]}}{k[M]} = \frac{1}{R}$ деб олиб, унинг ҳар икки томонини логарифмлаймиз:

$$-\ln \left[\frac{[M]}{[S]} \left(\frac{1}{P} - \frac{1}{P_x} \right) \right] = \ln \frac{k_{3,yc}}{R_s} \quad (40)$$

Аррениус тенгласидан фойдаланиб, (40) тенгламани қуйидаги ҳолга келтирамиз:

$$\ln \frac{k_{3,yc}}{k_s} = \ln \frac{A_{3,yc}}{A_s} = \frac{E_{3,yc} \cdot E_s}{RT} \quad (41)$$

Бу тенгламага мувофиқ, радикал полимерланиш жараёни учун активланиш энергиясининг қиймати 50—95 кЖ/мольга тенг бўлиб, занжирнинг ўсиш реакциясининг активланиш энергиясидан 20—60 кЖ/моль миқдорда ортиқдир.

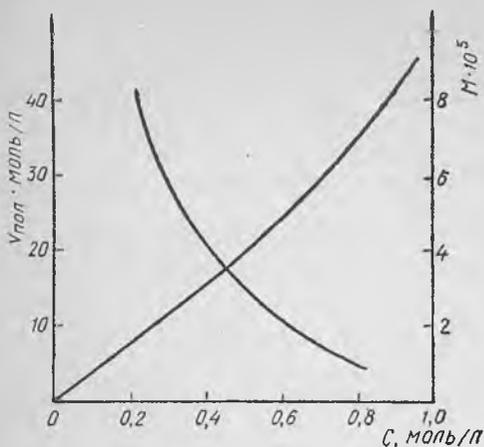
Демак, системанинг ҳарорати ортиб бориши билан занжирнинг узатилиш тезлиги занжирнинг ўсиш тезлигига қараганда кўпроқ ортиб боради. Бинобарин, ҳосил бўлаётган полимернинг молекуляр массаси системанинг ҳарорати ортиб бориши билан камаяди. Шундай қилиб, мономернинг полимерланиш даражаси занжирнинг ўсиш тезлигига тўғри пропорционал бўлиб, занжирнинг узилиш ва узатилиш тезликларига тесқари пропорционалдир. Амалий тажрибаларда система ҳароратини ўзгартириб, системага занжирни узатувчи моддалар қўшиш орқали полимерларнинг ўртача молекуляр массасини тартибга солиб туриш мумкин, яъни бутун полимерланиш жараёнини назорат қилиш мумкин.

Эритувчи муҳитида полимерланиш жараёнининг тезлиги мономернинг аралашмадаги миқдорига боғлиқ. Эритмада мономернинг миқдори ортиши билан полимерланиш жараёнининг умумий тезлиги ва ҳосил бўлаётган полимернинг молекуляр массаси ортиб боради (16-расм).

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

$$v_{\text{пол}} = k \cdot [M]^2$$

бунда α нинг қиймати $1,5 \leq x \leq 1$ оралиқда бўлади.



16-расм. Полимерланиш тезлиги ва полимер молекуляр массасининг мономер эритмасининг концентрациясига боғлиқлик, эгриликлари.

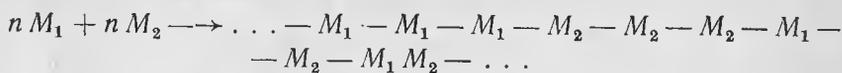
ҳитида содир бўлаётган полимерланишда ҳосил бўлаётган полимернинг хоссалари эритувчининг физикавий ва химиявий хоссаларига боғлиқ бўлади. Полимерланиш жараёнига таъсир этувчи омиллардан бири атмосфера босимидир. Масалан, метилметакрилат 800 МПа босим остида полимерланганида жараённинг тезлиги, оддий атмосфера босими таъсирига нисбатан қарийб уч марта ва ҳосил бўлаётган полимернинг молекуляр массаси 2 марта ортади. Тадқиқотчиларнинг қайд этишларича, дивинил 700 МПа босим остида 46 соат вақт мобайнида 25 фоиз полимерланади. Атмосфера босими таъсирида эса дивинил бир неча юз кун ичида юқоридаги миқдорда полимерланади. Умуман мономерларнинг 500 МПа ва ундан юқори босимда полимерланиш тезлиги 5—10 марта ортади.

III БОБ

СОПОЛИМЕРЛАНИШ ЖАРАЁНИ

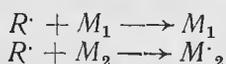
Икки ёки ундан ортиқ тур мономерларнинг биргаликда полимерланиш жараёни сополимерланиш жараёни дейилади; ҳосил бўлган юқори молекуляр бирикмалар эса сополимерлар деб аталади. Сополимерлар макромолекуласининг таркиби реакция учун олинган мономерларнинг молекула қолдиқларидан—бўғинларидан ташкил топади. Макромолекуланинг таркиби фақат бир хил мономер молекула бўғинларидан ташкил топган полимерлар гомополимерлар дейилади. Гомополимерланиш жараёнида фақат бир турдаги ўсаётган занжирни ташкил этса, сополимерланиш эса бир неча хил кўринишдаги ўсаётган занжир-

лардан иборат бўлади. Ҳозирги пайтда икки мономердан ташкил топган бинар системаларнинг сополимерланиш жараёни анча яхши ўрганилган бўлиб, сополимерланиш қуйидаги схема тарзида ифодаланади:



Бу жараён умумий ҳолда M_1 ва M_2 мономерларнинг актив радикал таъсирида ўзаро реакцияга киришиши натижасида янги актив марказлар ҳосил қилиб, улардан бири M_1 — мономер бўғинларидан, иккинчиси эса M_2 — мономер бўғинларидан ҳосил бўлган радикаллардир.

Демак:

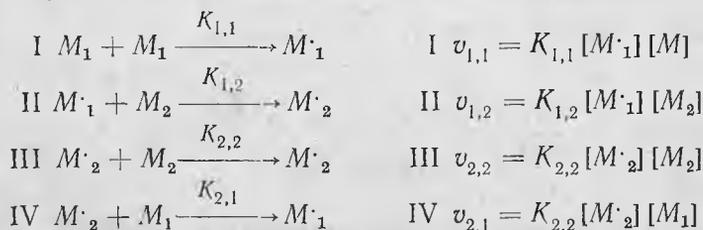


Бу ерда ўсаётган радикал M_1 , M_1 — мономер қисмидан, M_2 эса M_2 мономер қисмидан иборат деб қаралади. Ҳосил бўлган актив марказлар M_1 мономер молекуласи ва M_2 — мономер молекуласи билан ўзаро бирикиши мумкин. Бу реакцияларнинг содир бўлиш эҳтимоллигини амалий тажрибалар ёрдамида аниқлаш мумкин.

Демак, полимерланиш хусусияти ҳар хил бўлган икки мономер аралашмасининг сополимерланишидан ҳосил бўлган макромолекулалар таркиби ҳар иккала мономер бўғинларидан иборат бўлади. Бу ҳолда ўсаётган макрорадикаллар полимерланишда иштирок этаётган мономерларнинг ҳар иккаласи билан ҳам реакцияга киришган бўлади. Демак, ўсаётган макрорадикалнинг характери асосан ўсаётган занжир учидagi мономер бўғин хоссасига боғлиқ бўлади.

Сополимерланиш жараёнида ўсаётган радикаллар билан мономерларнинг ўзаро таъсирлашуви натижасида тўрт турдаги реакция содир бўлади.

Агар M_1 ва M_2 мономерлардан актив марказлар ҳосил бўлиш тезлигини $v_{1,1}$, $v_{2,2}$ ва тезлик донмийликларини $v_{1,1}$ ва $v_{2,2}$ билан, оралиқ реакциялар тезликларини $v_{1,2}$, $v_{2,1}$ ва $K_{1,2}$, $K_{2,1}$ билан белгиласак, у ҳолда сополимерланиш жараёнлар қуйидаги элементар реакциялардан иборат бўлади.



Келтирилган реакциялардан қайси бирининг тезлиги каттароқ бўлса, ҳосил бўлаётган сополимерларнинг таркиби, ўша реакцияга мувофиқ бирикаётган мономер бўғинлари билан бойиган бўлади.

Демак, мана шу тўрт хил реакциялар ёрдамида мономерларнинг умумий сарф бўлиш тезлигини аниқлаш мумкин. Масалан, M_1 мономернинг сарф бўлиш тезлиги I ва IV реакцияларда кузатилгани учун бу қуйидаги тенглама билан ифодаланади:

$$-\frac{d[M_1]}{dt} = k_{1,1}[M_1][M_1] + k_{2,1}[M_2][M_1] \quad (1)$$

M_2 мономернинг сарф бўлиш тезлиги II ва III реакцияларда кузатилгани учун:

$$-\frac{d[M_2]}{dt} = k_{2,2}[M_2][M_2] + k_{1,2}[M_2][M_2] \quad (2)$$

(1) ва (2) тенгламани ўзаро бир-бирига бўлганимизда қуйидаги нисбатга эга бўламиз.

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{k_{1,1}[M_1][M_1] + k_{1,2}[M_2][M_1]}{k_{2,2}[M_2][M_2] + k_{1,2}[M_1][M_2]} \quad (3)$$

Макрорадикал M_2 радикалдан M_1 радикалга узатилиши, яъни II ва IV элементар реакцияларнинг такрорланиши туфайли, бу реакциялар орасида мувозанат қарор топади:

$$k_{1,2}[M_1][M_2] = k_{2,1}[M_2][M_1]$$

бундан

$$[M_2] = \frac{k_{2,2}[M_1][M_2]}{k_{2,1}[M_1]} \quad (4)$$

ҳақиқатан ҳам $M_1 - M_2 - M_2$ II реакциянинг тезлиги $M_2 - M_1 - M_1$ IV реакцияниқига нисбатан ортиқроқ бўлса, реакция муҳитда M_2 радикалнинг миқдори ортади. Натижада II элементар реакция юқори тезликда боради. Яъни актив марказнинг M_1 дан M_2 га, M_2 радикалдан M_1 радикалга узатилиш тезлиги M_1 ва M_2 мономерлардан актив марказ ҳосил бўлиш тезлигига қараганда ортиқ бўлади. Натижада II ва IV реакциялар ўртасида динамик мувозанат қарор топади. Шу сабабдан (3) тенгламадан $k_{2,1}[M_2][M_1]$ нинг ўрнига $k_{1,2}[M_2][M_2]$ ни қўйиб, ҳосил бўлган тенгламани ҳар икки томонини $\frac{[M_1]}{k_{2,2}}$ га бўлиб, содда-лаштираемиз.

$$\frac{d[M]}{d[M_2]} = \frac{k_{1,1}[M_1][M_1] + k_{1,2}[M_1][M_2]}{\frac{k_{2,2}}{k_{2,1}} \cdot \frac{k_{1,2}[M_1][M_2]^2}{[M_1]} + k_{1,2}[M_1][M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \frac{\frac{k_{1,1}}{k_{1,1}} [M_1] + [M_2]}{\frac{k_{2,2}}{k_{2,1}} [M_2][M_1]} \quad (5)$$

Бундан мономерларнинг нисбий активлигини, уларнинг ўзаро реакцияга киришиш тезлик константалари орасидаги нисбат орқали ифодалаш мумкин бўлади. M_1 мономернинг нисбий активлигини r_1 ва M_2 мономерниқини эса r_2 билан ишоралаймиз ва бу

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]_n}{[M_2]_n} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \text{ бўлса, } \frac{r_1[M_1] + [M_2]}{r_2[M_2] + [M_1]} = 1,$$

у ҳолда $[M_1](r_1 - 1) = [M_2](r_2 - 1)$
бундан

$$\frac{[M_1]}{[M_2]} = \frac{r_2 - 1}{r_1 - 1} \quad (12)$$

Агар $\frac{[M_1]}{[M_2]}$ нисбат (12) тенгламадаги ҳолни қаноатлантирса, мономер таркиби сополимерланиш жараёни даврида ўзгармасдан қолиб, дастлабки мономерлар аралашмасининг таркибига мос келади. У ҳолда (12) тенгламанинг ўнг томонининг физикавий маъноси:

$$\frac{r_2 - 1}{r_1 - 1} > 0$$

нисбатан нолдан катта қийматлари учун азеотроп сополимерлар ҳосил бўлишини кўрсатади. Чунки мономерлар миқдорларининг ўзаро нисбати манфий қийматга эга бўлмаслиги керак. Демак, $r_1 < 1$, $r_2 < 1$ ёки $r_2 > 1$, $r_1 > 1$ ҳолатда ҳам ўсаётган макрорадикал «ўз» мономерини ҳам ($R_{1,1} > R_{1,2}$ ва $R_{2,2} > R_{2,1}$) «бегона» мономерни ҳам ($R_{1,1} < R_{1,2}$ ва $R_{2,2} < R_{2,1}$) бир хил тартибда бириктиради.

II. Ҳол. $r_1 < 1$, $r_2 < 1$, $r_1 \cdot r_2 < 1$ бўлганда ҳар иккала мономер фақат «бегона» мономер молекуласини осон бириктиради. Чунки бу ҳолатда сополимер занжирида M_1 ва M_2 мономер бўғинларнинг сони бир хил бўлади. Соплимернинг таркиби мономерларнинг дастлабки аралашмаси таркибига боғлиқ бўлмайди. Натижада мономерларнинг молекулалари сополимер занжирида кетма-кет такрорланувчи қаторни ташкил этади.

III. Ҳол. $r_1 > 1$, $r_2 < 1$, яъни M_1 ва M_2 мономерлар бўғини билан туговчи ўсаётган макрорадикаллар фақатгина M_1 мономер молекулаларини бириктиради. Бу ҳолда мономерлар (дастлабки аралашмаси таркибидан қатъи назар) сополимер занжири M_1 мономер бўғинлари билан бойиган бўлади.

IV Ҳол. $r_1 > 1$, $r_2 > 1$, яъни ҳар иккала турдаги ўсаётган макрорадикал «бегона» мономер молекуласига қараганда «ўз» молекуласини тезроқ бириктириб олади. Бундай таркибли сополимерлар амалда кам учрайди. Шунингдек, $r_1 \approx 0$, $r_2 \approx 0$ бўлганда ҳам регуляр кетма-кет жойлашган мономер бўғинларидан иборат эквиволекуляр таркибли азеотроп сополимерлар ҳосил бўлади. Бундай сополимерларнинг таркиби мономерларнинг дастлабки аралашмаси таркибига боғлиқ бўлмайди.

r_1 ва r_2 катталикларнинг қиймати 1 дан юқори бўлганда ҳар иккала мономер ўзининг гомополимерларини ҳосил қилади ва сополимер иккала гомополимернинг оддий аралашмасидан иборат бўлиб қолади. Соплимерланиш жараёнида ҳам мономерларнинг реакцияга киришиш мойиллиги гомополимерланиш жараёнидаги каби мономерларнинг химиявий тузилишига ва унинг молекуласи таркибидаги ўринбосарлар ҳамда қўшбоғларнинг фаоллигига боғлиқ бўлади.

Баъзи мономерлар оддий шароитда ўз-ўзича полимерланмаса ҳам, сополимерланиш реакциясига кириша олади. Мисол учун, шу вақтга қадар малеин ангидриднинг оддий усулда олинган гомополимери маълум эмас, аммо у стирол билан сополимер ҳосил қила олади.

Қуйидаги жадвалда саноат аҳамиятига эга бўлган сополимерларнинг мономерлари учун r_1 ва r_2 нинг қийматлари келтирилган.

4- жадвал

Сополимерланувчи мономерлар ва уларнинг сополимерланиш доимийликлари

M_1	M_2	r_1	r_2	$r_1 \cdot r_2$
стирол	бутадиен	0,78	1,39	1,08
стирол	метилметакрилат	0,52	0,46	0,24
винилацетат	винилхлорид	0,23	1,68	0,39
малеин ангидрид	изопропил ацетат	0,002	0,032	0,0006
метакрилат	винилхлорид	9,0	0,083	0,75
акрилонитрил	бутадиен	0,05	0,35	0,0175
2-Хлоракрил кислота	акрилонитрил	0,17	0,18	0,03
стирол	N — винилкарбазол	0,20	9,0	1,8
винилбензил хлорид	малеин ангидрид	1,08	0,002	0,0021
винилбензил хлорид	акрилонитрил	0,05	2,7	0,135

4- жадвалдан кўришиб турибдики, турли хил системалар учун сополимерланиш доимийликлари ҳар хил қийматга эга. Сополимерланиш катталикларини (r_1 ва r_2) аниқлаш илмий ва амалий аҳамиятга эга бўлганлиги сабабли қуйида бу катталикларни аниқлаш усуллари билан танишиб ўтамиз.

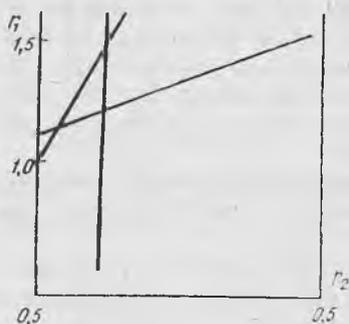
1. Танланган эгри чизиқлар усули.

Бу усул ёрдамида сополимерларнинг дастлабки таркибини ифодаловчи назарий ва тажрибавий эгри чизиқларни ўзаро бирига таққослаб, r_1 ва r_2 энг яхши қийматлари аниқлаб топилади.

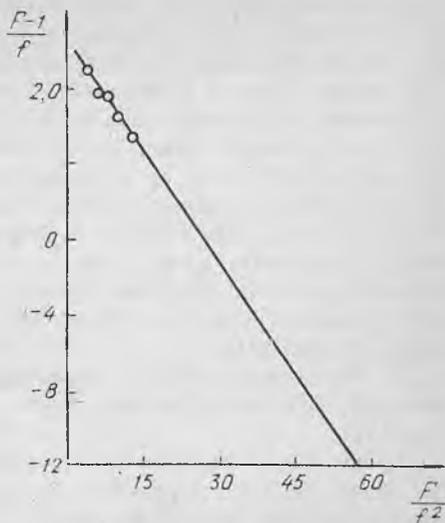
2. Майо—Льюиснинг эгри чизиқларнинг ўзаро кесишувига асосланган усули. Сополимер таркибининг дифференциал тенгламаси асосида r_1 ва r_2 катталиклар аниқланади:

$$r_1 = \left(\frac{f_1}{f_2} \right)^2 \frac{F_2}{F_1} r_1 + \left(\frac{F_2}{F_1} - 1 \right) \frac{f_1}{f_2} \quad \text{ёки} \quad r_2 = \\ = \frac{[M_1]}{[M_2]} \left[\frac{[M_2]_n}{[M_1]_n} \left(\frac{[M_1]}{[M_2]} r_1 + 1 \right) - 1 \right] \quad (13)$$

Биринчи усулга асосан ҳар бир $f_2(f_1)$ ва $F_2(F_1)$ нинг жуфт қийматлари r_2-r_1 координата ўқларида тўғри чизиқларни ҳосил қилади. Тўғри чизиқларнинг сони таркибнинг эгрилигидаги тажрибавий қийматларга тенг бўлади. Тўғри чизиқларнинг кесишув чегараси эса қидири-



18-расм. r_1 ва r_2 ning қийматларини график усулда аниқлаш (Майо—Льюис).



19-расм. Файнман ва Росс усули бўйича этилметакрилатвинилхлорид система-си учун r_1 ва r_2 қийматларини аниқлаш. $T=60^\circ\text{C}$.

лаётган r_1 ва r_2 ning қийматларини ифодалайди. Бу ерда кесишув эҳтимоллигининг чегараси r_1 ва r_2 ларни аниқланиш хатосига тенг бўлади (18-расм). Иккинчи усул билан таркибнинг қийматлари координата ўқларида $\frac{F-1}{f}$; $\frac{F}{f^2}$ тўғри чизиқлар кўринишида ифодаланади $\left(\frac{F_2}{F_1} - 1\right) \frac{f_1}{f^2}$; $\left(\frac{f_1}{f_2}\right)^2 \frac{F_2}{F_1}$. Ордината ўқлари билан кесишган кесманинг қиймати r_2 га тенг, кесма бурчагининг қиймати эса r_1 қийматига тенг бўлади. Файнман ва Росс усули билан ҳам r_1 ва r_2 ning қийматларини (13) тенглама ёрдамида аниқлаш мумкин. Бунинг учун (13) тенгламага баъзи ўзгартиришлар киритиш билан қуйидаги тенглама ҳосил қилинади:

$$F_2 = \frac{[M_1]^2}{[M_2]^2} \quad \text{ва} \quad f_2 = \frac{[M_1]}{[M_2]} ; \quad r_2 = f \left[\frac{1}{F} (f_2 + 1) - 1 \right] \quad (14)$$

Ўзгартиришлардан сўнг (14) тенглама қуйидаги кўринишга келади:

$$\frac{F-1}{f} = r_1 - \frac{F}{f_2} r_2 \quad (15)$$

Бу тенгламанинг график кўриниши $\frac{F-1}{f_1}$ ва $\frac{F}{f_2^2}$ координаталарда тўғри чизиқдан иборат (19-расм). Бунда ҳам ординаталар ўқи билан тўғри чизиқнинг кесишувидан ҳосил бўлган кесма r_1 ning қиймати тўғри чизиқ ҳосил қилган бурчак r_2 қийматига тенг бўлади.

Юқорида келтирилган усуллар сополимерланиш жараёнининг ушча чуқур бўлмаган босқичлари учун қўлланилади. Тўлиқ сопо-

лимерланиш жараёни учун Майо—Льюис—Абкиннинг интеграл тенгламасидан фойдаланиб, ҳосил бўлган сополимер таркибичи ва сополимерланиш катталикларини аниқлаш мумкин. Кейинги вақтларда r_1 ва r_2 катталиклар қийматини аниқ ҳисоблаб топиш учун янги мукамаллашган усуллар таклиф қилинган. Бундай усуллардан бири мавжуд усуллардан ЭХМ ёрдамида фойдаланишидир. Шунингдек, r_1 ва r_2 катталикларни аниқлаш пайтида шу нарсани таъкидлаш лозимки, баъзи мономерлар системаларига Майо—Льюис тенгламаси мувофиқ келмайди. Натижада сополимернинг таркиби ҳам, r_1 ва r_2 катталикларнинг қийматлари ҳам сополимерланиш вақтида ўзгариб туради ва ишнинг унуми назарий ҳисобга тўғри келмайди. Бундай четланишлар қуйидаги ҳолларда юз беради:

1) Мономерларнинг реакцияга мойиллиги занжир учигаги мономер бўғинига боғлиқ бўлади; (стирол—фумаронитрил системасида).

2) Жараён даврида системанинг бир жинслилиги (гомогенлиги) бузилганда (эмульсион ва суспензион ҳамда гетерофазали полимерланиш жараёнларида).

3) Мономерлар аралашмасининг электрик хоссаларини ўзгартира оладиган ионоген гуруҳлар тутган мономерлар системаси сополимерланганда юқоридаги чекланишлар кузатилади.

Сополимернинг муҳим хоссаларидан бири шундан иборатки, сополимер макромолекуласининг таркиби хилма-хил бўлади. Майо—Льюис тенгламасини қаноатлантирадиган сополимер таркибий жиҳатдан жуда қисқа тақсимланиш эгри чизигига эга бўлади. Мономерларнинг тўлиқ полимерланишидан ҳосил бўлаётган сополимерларнинг таркиби бундан мустасно бўлиб, унинг макромолекуласи тақсимланиш жиҳатдан хилма-хил таркибга эгадир. Шунинг учун сополимер макромолекуласининг таркибий хилма-хиллигини аниқлаш учун, сополимерланиш жараёни юқори қийматларигача олиб борилади ва айни бир вақтдаги ҳосил бўлган сополимернинг таркибини сополимерланиш даражасига нисбати ҳисоблаб топилади. Яъни $1 - \frac{[M]}{[M_0]}$, бу ерда $[M_0]$ ва $[M]$ — сополимерларнинг бошланғич ва кейинги суммар миқдорлари.

Агар M_0 ва M мономернинг дастлабки ва охириги миқдорларини қиймати орқали ифодалаб, $F_2 > f_2$ учун Скейст тенгламаси.

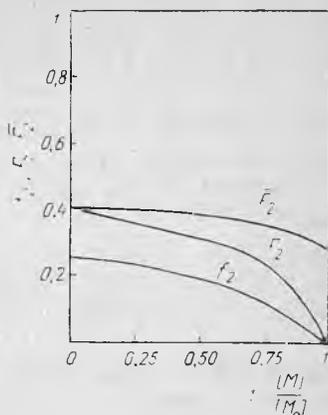
$$\ln \frac{[M]}{[M_0]} = \int_{f_1}^{f_2} \frac{df}{(F_2 - f_2)} \quad (16)$$

Бу тенгламани (15) тенглама ёрдамида интегралланса, Майер тенгламаси келиб чиқади:

$$1 - \frac{[M]}{[M_0]} = 1 - \left(\frac{f_1}{f_{01}}\right)^\alpha \left(\frac{f_2}{f_{02}}\right)^\beta \left(\frac{f_{01} - \delta}{f_1 - \delta}\right)^\gamma \quad (17)$$

20-расм. Акрилонитрил ва метилметакрилатнинг (2) полимерланиш даражаси билан мономер — аралашмасининг таркиби f_2 бошлангич дастлабки таркибини F_2 ва сополимердаги M_2 мономернинг ўртача моляр қисми билан F_2 қийматлари ўртасидаги боғланиш эгрилиги. $r_1=0,15$, $r_2=1,22$.

f_2 , F_2 ва F_2 —мономерларнинг моляр қисми.
 f_{02} , M_2 —мономернинг бошлангич моляр қисми.



Бу тенгламанинг чап томонидаги айирма $1 - \frac{[M]}{[M_0]}$ мономерларнинг сополимерга айланиш даражасини кўрсатади.

$$\alpha = \frac{r_2}{1-r_2}; \quad \beta = \frac{r_1}{1-r_1}; \quad \gamma = \frac{1-r_1 \cdot r_2}{(1-r_1)(1-r_2)}; \quad \delta = \frac{1-r_2}{2-r_1-r_2}$$

α , β , γ ва δ даражаларнинг қийматлари, уларни сополимерланиш катталикларини аниқлагандан сўнг ҳисоблаб топилади. Демак, (17) тенглама сополимерланиш даражаси билан дастлабки мономерлар аралашмаси таркиби ўртасидаги боғлиқликни (жараённинг бошлангич босқичида) ҳисоблаб топиш имконини беради. Натижада M_2 мономерга нисбатан сополимернинг ўртача таркибини F_1 ёки F_2 ҳисоблаш мумкин: Демак,

$$F_2 = \left(f_{02} - f_2 \frac{[M]}{[M_0]} \right) / \left(1 - \frac{[M]}{[M_0]} \right) \quad (18)$$

20-расмда M_2 мономернинг сополимер таркибидаги ва дастлабки мономерлар аралашмасидаги моляр қисмлари f_2 , F_2 , \bar{F}_2 нинг сополимерланиш даражасига боғлиқлик диаграммаси келтирилган.

Мономерлар бўғинларини сополимернинг молекуляр занжирида кетма-кет тақсимланишини ва жойлашиш тартибини r_1 ва r_2 катталиклар қийматини аниқлаш ёрдамида ҳисоблаб топишимиз мумкин.

Агар n та мономер (M_1) бўғинининг сополимер занжирида кетма-кет жойлашишини Q_n билан белгиласак, у ҳолда: $P_{1,1}$ — M_1 мономернинг полимерланиш даражаси.

$$Q_n = P_{1,1}^{n-1} \cdot P_{1,2} \quad (19)$$

бунда

$$P_{1,1} = r_1 \frac{[M_1]}{[M_1]} + r_1 [M_1]$$

бундан

$$P_{1,2} = 1 - P_{1,1}; P_{1,2} = \sum_1^{\infty} P_{1,1}^{n-1} = 1$$

бўлгани учун Q_{n_1} қиймати занжир узунлиги бўйлаб M_1 бўғинларининг кетма-кет тақсимланган қисмларига сон жиҳатдан тенг бўлади. У ҳолда сополимер занжирида M_1 мономер бўғинларининг кетма-кет тақсимланиши:

$$\frac{nQ_m}{\sum_1^{\infty} nQ_{n_1}} = nP_{1,1}^{n-1} \cdot P_{1,2} \text{ га тенг бўлади.} \quad (20)$$

Занжирнинг кетма-кетлик қисмидан M_1 мономернинг ўртача моляр миқдорини топамиз.

$$\bar{n}_1 = \frac{\sum_1^{\infty} nQ_{n_1}}{\sum_1^{\infty} Q_{n_1}} = \frac{1}{P_{1,2}}; \quad \bar{n}_1 = \frac{1}{P_{1,2}} \quad (21)$$

Сополимер занжиридаги M_2 мономернинг кетма-кетлиги учун

$$\bar{n}_2 = \frac{1}{P_{2,1}} \quad (22)$$

билан ифодаланади.

Уқорида келтирилган тенгламалар асосида ҳисоблашларга кўра сополимер занжирининг бирор кесмасида мономерлар қуйидагича тартибда ўзаро кетма-кет жойлашган бўлиши мумкин (5-жадвал).

5-жадвал

Сополимернинг таркибида мономерлар бўғинларининг кетма-кет жойлашиш тартиби

Диада ва триаданинг турлари	Ҳосил бўлиш эҳтимолиги	триада диаданинг умумий сонига nisbatan қисми
$M_1 M_2$ $M_1 M_2$ $M_2 M_2$ $M_2 M_1$	$P_{1,1}$ $P_{1,2}$ } $\sum = 1$ $P_{2,2}$ $P_{2,1}$ } $\sum = 1$	$F_1 P_{1,1}$ $F_1 P_{1,2}$ $F_2 P_{2,2}$ $F_2 P_{2,1}$
$M_1-M_1-M_1$ $M_1-M_1-M_2$ $M_1-M_2-M_1$ $M_1-M_2-M_2$ $M_2-M_2-M_2$ $M_2-M_2-M_1$ $M_2-M_1-M_2$ $M_2-M_1-M_1$	$P_{1,1} P_{1,1}$ $P_{1,1} P_{1,2}$ $P_{1,2} P_{2,1}$ $P_{1,2} P_{2,2}$ } $\sum = 1$ $P_{2,2} P_{2,2}$ $P_{2,2} P_{2,1}$ $P_{2,1} P_{1,2}$ $P_{1,2} P_{1,1}$ } $\sum = 1$	$F_1 P_{1,1} P_{1,1}$ $F_1 P_{1,1} P_{1,2}$ $F_1 P_{1,2} P_{2,1}$ $P_1 P_{1,2} P_{2,2}$ $F_2 P_{2,2} P_{2,2}$ $F_2 P_{2,2} P_{2,1}$ $F_2 P_{2,1} P_{1,2}$ $F_2 P_{2,1} P_{1,1}$ } $\sum = 1$

Худди шу усул билан сополимер макромолекуласи занжирининг ҳар қандай узунликдаги хоҳлаган қисми таркибидаги кетма-кетликни аниқлаш мумкин. Харвуд юқоридаги усулни бирмунча соддалаштириб, занжирнинг ҳар 100 мономер бўғинидан иборат қисми учун қуйидаги ифодани таклиф этди (ҳар хил боғланишлар учун).

$$\begin{aligned} \% (M_1 - M_2) &= R/2; & \% (M_2 - M_1) &= R/2 \\ \% (M_1 - M_1) &= \% (M_1 - R/2); & \% (M_1 - M_2) &= \% (M_2 - R/2) \end{aligned} \quad (23)$$

Бу ерда $\%M_1$ ва $\%M_2$ сополимер таркибидаги M_1 ва M_2 мономерларнинг масса миқдори. R — сополимернинг тузилиши сон жиҳатдан бир хил таркибли мономер бўғинларнинг кетма-кетлик сони.

Занжир кетма-кетлигининг ўртача узунлиги M_1 ва M_2 учун:

$$\bar{n}_1 = \% \frac{2 M_1}{R}; \quad \bar{n}_2 = \% \frac{2 M_2}{R}$$

Диэдаларнинг кетма-кетлик эҳтимоллиги

$$\begin{aligned} P_{1,2} &= \frac{R}{\% 2 M_1}; & P_{1,1} &= \left(\% M_1 - \frac{R}{2} \right) / \% M_1 \\ P_{2,2} &= \left(\% M_2 - \frac{R}{2} \right) / \% M_2; & P_{2,1} &= \frac{R}{\% 2 M_2} \end{aligned} \quad (24)$$

$$P_{2,2} + R_{2,1} = 1 \text{ бўлади.}$$

Худди шу усулда M_2 мономер бўғини учун занжирнинг хоҳлаган қисмидаги кетма-кетлик эҳтимоллиги ҳисоблаб топилади. Шундай қилиб, сополимер таркиби r_1 ва r_2 катталикларининг мономерлар ва ўсаётган макрорадикалларнинг хусусиятларига боғлиқ эканлигини кўрамиз. 1917 йилда Т. Альфрей ва К. Прайс сополимерланиш доимийликларини реакцияга киришаётган мономерларнинг тузилишига боғлиқлигини ўзлари ишлаб чиққан Q — e схемасида кўрсатиб бердилар. Бу схемада ҳар бир ўсувчи занжирнинг доимийлиги 4 та катталик орқали ифодаланади.

$$k_{1,1} = P_1 \cdot Q_1 \cdot \exp [-e_1^2]$$

$$k_{1,2} = P_1 Q_2 \cdot \exp [-e_1 \cdot e_2]$$

Бу ерда P — ўсаётган радикалнинг реакцияга киришиш қобилияти; Q — молекуладаги қўшбоғ қувватини кўрсатувчи катталик (умуман P ва Q мономер ва радикалнинг кучланганлигини кўрсатувчи катталиклардир).

Мономер молекуласининг ва ўсаётган M_1 радикалнинг ўринбосарлар таъсирида қутбланишни кўрсатувчи катталиклар e_1 ва e_2 билан ишораланади. Уларнинг қиймати мусбат ва манфий бўлиши мумкин. $k_{1,1}$ ва $k_{1,2}$ нисбий қийматларини r_1 катталик орқали ифодалаб, (24) тенгламани қуйидаги кўринишга келтирамиз:

$$r_1 = \frac{k_{1,1} P_1 Q_1 \exp [-e^2]}{k_{1,2} P_1 Q_2 \exp [-e_1 e_2]} = \frac{Q_1}{Q_2} \exp [-e_1 (e_1 - e_2)] \quad (25)$$

шунингдек,

$$r_2 = \frac{Q_2}{Q_1} \exp[-e_2(e_2 - e_1)] \quad (26)$$

бу иккала тенгламанинг ўзаро кўпайтмасидан $r_1 r_2 = \exp[-(e_1 - e_2)^2]$ ҳосил бўлади (27). Юқорида келтирилган эмпирик тенгламалар асосида мномерларнинг ($Q - e$ схемаси ёрдамида) реакцияга киришиш қобилиятларини тажриба йўли билан аниқлаш мумкин.

Прейс ва бошқа тадқиқотчилар стиролнинг нисбий реакция фаоллигини эталон сифатида $Q=1$ ва қутбланишини $e=-0,8$ га тенг деб қабул қилиб, қатор мномерлар учун юқоридаги эмпирик тенглама ёрдамида Q ва e нинг қийматларини ҳисоблаб чиқдилар.

Бу схеманинг назарий асосларини қониқарли деб бўлмайди, чунки ($Q - e$) схемаси асосан эмпирик ва тахминий характерга эга бўлгани учун назарий асосга эга эмас. Шунга қарамай, амалий тажрибалар асосида бу схемадан фойдаланиб сополимерланиш катталикларининг қийматларини изоҳлаб бериш мумкин. Кейинги вақтларда Q ва e нинг қийматларини мномерларнинг физикавий хоссаларини ўрганиш ёрдамида аниқлашга уринишлар бўлди. Натижада бу усул ёрдамида мномерлар таркибидаги қўшбоғнинг УФ-нур ютишини ўрганиш билан мномернинг нур ютиш максимуми λ_{n-1} билан $\lg Q$ орасидаги чизиқли коррелятив боғланиш аниқланди. Бундан ташқари ЯМР усули ёрдамида ҳам қўшбоғнинг қутбланиши e билан ^{13}C атомининг химиявий силжиши ўртасидаги боғланиш аниқланди. Шундай қилиб, Q ва e нинг қийматларини аниқлаш билан ҳали ўрганилмаган мномерлар системаси учун r_1 ва r_2 қийматларини ҳисоблаб чиқиб, уларнинг нисбий реакцияга фаоллиги ҳақида мулоҳаза юритиш мумкин бўлди.

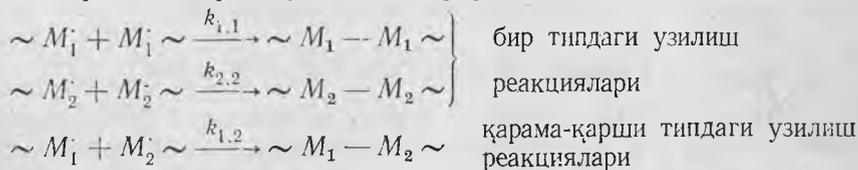
Сополимерланиш жараёнига ҳароратнинг таъсири яққол кўзга ташланади. Бундай ҳолатда сополимерланиш реакциясининг механизми ҳам ўзгаради. Радикал сополимерланиш жараёнининг характерли асосларидан бири r_1 ва r_2 қийматларига эритувчи табиатининг амалда таъсир қилмаслигидир. Сополимерланиш даврида полимер фазасининг ажралиши гетерофазали сополимерланишга олиб келади. Натижада ҳосил бўлаётган сополимернинг таркиби бир жинсли фазада ҳосил бўлган сополимер таркибидан фарқ қилади. Бу чекланишлар сополимерланиш жараёнини бирор муҳитда, чўктирувчи моддалар иштирокида ёки инерт эритувчиларда олиб борилганда деярли кузатилмайди. Сополимер қутбсиз муҳитда қўшимча равишда қутбланган мномер молекуласи билан, қутбли муҳитда эса кам қутбланган мномер билан бойийди. Гетерофазали сополимерланишда ҳар хил фазада бир вақтда турли хил реакцияларнинг бориши натижасида сополимер ҳар хил композициялардан таркиб топган бўлади. Сополимерланиш жараёнини суспензияда ёки эмульсияда олиб борилганда, мномерларнинг сув фазасидаги эрувчанлиги ва мицеллада мномер молекуласининг ҳар хил тезликларда диффузияланишидан ҳосил бўлаётган полимер заррачаларини танлаб ютиши натижасида

сополимерларнинг таркиби ҳар хил бўлади. Айниқса радикал сополимерланиш жараёнига реакцион муҳитнинг табиати ҳам катта таъсир кўрсатади. Бу таъсир мономерларнинг функционал актив группалари билан актив марказлар ўртасида донор-акцептор боғланишлар ҳосил бўлиши натижасида рўй беради. Бу боғланишлар асосида реакцияга киришаётган мономерларнинг функционал группаси билан актив марказлар кучланган боғли ички молекуляр комплекслар ҳосил қилади. Бу комплексларнинг мономер молекулалари билан бирикиши натижасида сополимер таркиби ўзгаради. Масалан, сополимер таркибининг ҳамда r_1 ва r_2 катталиклари қийматларининг ўзгариши акрил ёки метакрил кислоталарининг, акрил ёки метакриламид, винилпиридин, N—винилпирролидон, N—винилкарбазол каби мономерларнинг эритувчи молекулалари билан водород боғлар ҳосил бўлиши сабабли юзага чиқади.

Молекуласи таркибида асосли хоссаи бўлган функционал группаларга эга мономерлардан ҳосил бўлган сополимерлар таркибига Льюис кислоталари катта роль кўрсатади. Радикал сополимерланиш жараёнига муҳитнинг таъсирини ўрганиш ҳам катта аҳамиятга эга. Сополимерларнинг композицион бир хиллик таркибини ошириш ва занжирдаги мономер бўғинларининг қатъий тартибда жойлашиш кетма-кет даражасини бошқариш ва актив мономерлар билан массив мономерлар асосида мақсадга мувофиқ сополимерлар олиш учун сополимерланиш жараёни ўзига хос хусусиятга эга бўлган махсус актив муҳитлар таъсирида олиб борилади.

Радикал сополимерланиш жараёнининг кинетик қонуниятлари ифодасини келтириб чиқариш учун, фақат занжирнинг ўсиш реакциялари асосида эмас, балки занжирнинг узилиши ва иницирланиш, актив марказ ҳосил бўлиш тезликларини ҳисобга олишга тўғри келади.

Эркин радикалларнинг умумий миқдорини ўзгармас деб, занжирнинг узилиши қуйида келтирилган уч турдаги реакцияларнинг тезликларидан иборат бўлади, деб фараз қиламиз:



$v_{\text{ин}} = v_{\text{уз}} = k[M\cdot]^2$ стационар ҳолат учун актив марказ ҳосил бўлиш реакциясининг тезлиги:

$$v_{\text{ин}} = (k_{\text{уз}})_{1,1} [M_1]^2 + (k_{\text{уз}})_{1,2} [M_1][M_2] + (k_{\text{уз}})_{2,2} [M_2]^2$$

Занжир ўсишининг умумий тезлиги эса қуйидагига тенг бўлади:

$$\frac{d[M_1] + d[M_2]}{dt} = k_{1,1} [M_1][M_1] + k_{2,1} [M_2][M_1] + k_{2,2} [M_2][M_2] + k_{1,2} [M_1][M_2]$$

Сополимерланиш жараёнининг умумий тезлиги эса занжирнинг узил-лиш реакцияларини ҳисобга олган ҳолда қуйидагича ифодаланади:

$$v_{\text{соп}} = \frac{r_1 [M]^2 + 2 [M_1] [M_2] + r_2 [M_2] \cdot \sqrt{v_{\text{ин}}}}{\sqrt{r_1^2 \delta_1^2 [M_1]^2 + 2 \varphi r_1 r_2 \delta_1 \delta_2 [M_1] [M_2] + r_2^2 \delta_2^2 [M]^2}} \quad (30)$$

бундан

$$\delta_1 = \sqrt{\frac{(k_{y3})_{1.1}}{k_{1.1}^2}}; \quad \delta_2 = \sqrt{\frac{(2 k_{y3})_{2.2}}{k_{2.2}^2}};$$

$$\varphi = \frac{(k_{y3})_{2.2}}{2 (k_{y3})_{1.1} (k_{y3})_{2.2}}; \quad \text{бу ерда } (k_{y3})_{1.2}; (k_{y3})_{2.2};$$

$(k_{y3})_{1.1}$ — занжирнинг узил-лиш тезликларининг доимийликлари.

Қарама-қарши занжирнинг узил-лиш катталигининг қиймати $\varphi \geq 1$ бўлади. Демак, мономер бўғинларининг сополимер занжирида кетма-кетлиги ортиши билан, яъни $r_1 r_2 \leq 1$ нинг камайиши билан φ қиймати ортиб боради. Демак, занжирнинг узил-лишида қутбланиш эффекти e донор-акцептор ўзаро таъсир кўринишида (худди занжирнинг ўсиши давридагидек) керакли омил ҳисобланади. Масалан, винилацетат — стирол системасида пасив мономернинг актив мономер билан сополимерланиш жараёнида мўл миқдор стирол таъсирида винилацетатнинг полимерланиши тўхтайдди. Яъни «актив» стирол винилацетат радикали билан бирикиб, унинг активлигини сусайтиради. Натижада макромолекула занжири винилацетат ва стирол бўғинларидан иборат сополимер ҳосил бўлади.

Шундай қилиб, турли хил активликка эга бўлган мономерларнинг ўзаро сополимерланишидан саноат талабларига жавоб берадиган юқори техникавий ва амалий хоссаларга эга бўлган полимерлар яратиш мумкин.

Маълум мақсадли хусусиятларга эга бўлган юқори молекуляр бирикмалар яратишда, химия саноатида синтетик каучуклар, пластмассалар, ионитлар, синтетик толалар ишлаб чиқаришда сополимерланиш жараёнидан кенг фойдаланилади.

1. ПАЙВАНД ВА БЛОК СОПОЛИМЕРЛАР ОЛИШ

Табий, синтетик ва сунъий юқори молекуляр бирикмаларнинг саноат талабига жавоб бера оладиган қатор хоссаларини такомиллаштириш мақсадида пайванд ва блок (қўшма) сополимерлар олиш усуллари кенг фойдаланилади.

Блок ва пайванд сополимерлар макромолекула занжири чиқиқли тузилишига эга бўлиб, икки ёки ундан ортиқ турдаги мономерлар бўғинидан ташкил топган молекуляр занжир қисмларидан иборат бўлади. Бу молекуляр занжирнинг узунлиги бир неча ўнлаб параметрга тенг бўлади. Блок сополимерлар макромолекулалари ўзаро химиявий боғлар билан бириккан икки хил яхлит-яхлит полимер занжирларидан тузилган бўлади.



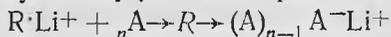
Пайванд сополимер макромолекуласининг тузилиши тармоқланган бўлади. Уларнинг асосий занжирини ташкил этган А номер бўғинларидан иборат макромолекулага ён тармоқ ҳосил қилиб, бошқа В номер бўғинларидан иборат молекуляр қисм бириккан бўлади:



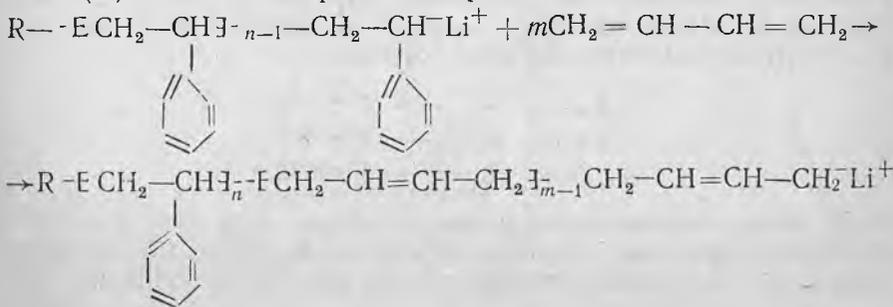
Блок ва пайванд сополимер макромолекулалари занжирига кўпчилик қисмлари турли мономер бўғинларидан иборат бўлиб, уларнинг баъзи хоссалари шу мономерлар гомополимерларининг хоссаларини ифодалайди. Масалан, ён тармоғи полистирол занжиридан ташкил топган табиий каучукнинг пайванд сополимерининг кинетик занжири иккита максимумдан иборат бўлиб, улардан бири табиий каучукнинг молекуляр занжирига тегишли -40°C да намоён бўлса, иккинчиси -100°C да кузатилиб, у полистиролнинг молекуляр занжирини характерлайди.

Блок сополимерларнинг олиниш усуллари

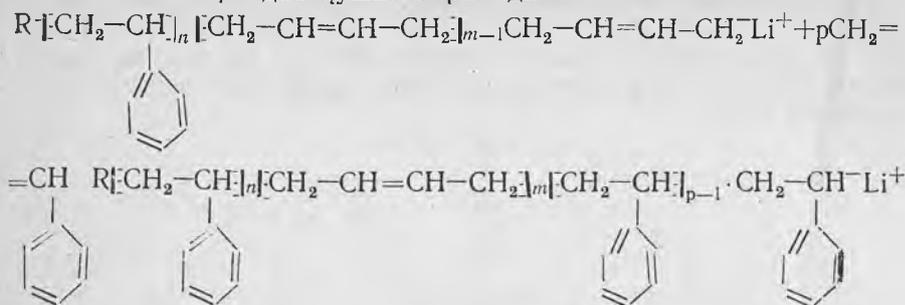
Блок сополимерлар асосан икки ёки ундан ортиқ мономерларни босқичли полимерланиш усули билан ёки чизиқсимон занжирли полимернинг бошқа мономер (гомополимер) билан сополимерланиш натижасида олиш мумкин. Ҳар иккала усулда ҳам полимерланишнинг дастлабки босқичида учиди В мономерни бириктира оладиган актив марказ тутган А мономер бўғинларидан иборат молекуляр занжир ҳосил бўлиши билан бошланади. Масалан, стиролнинг бутадиен ёки изопрен билан блок (қўшма) сополимерини олишда аввал литий-органик катализатор иштирокида углеводородли эритувчи муҳитида стирол полимерланади (А).



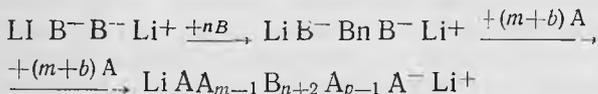
Ҳосил бўлган полистирол занжирининг учиди актив ионларнинг сақланиши ҳисобига системага бутадиен ёки изопренни қўшиш (В) билан полимерланиш жараёни давом этади:



Саноат учун аҳамиятли хоссаларга эга бўлган сополимер олишда яна стиролдан қўшиб борилади:

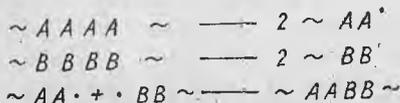


Полимерланиш учун олинган стирол бутунлай сарфлангандан сўнг ҳосил бўлган полимер катализатордан ва эритувчидан ажратиб тозаланади. Бу усул билан олинган блок (қўшма) сополимер оддий хона ҳароратида вулканизаторга ўхшаш хоссага эга бўлиб, 140°C дан юқорида резина аралашмалари учун хомашёга ўхшаш ёки термопластларга ўхшаш тез қайта ишловчан бўлади. Шунинг учун бундай қўшма сополимерларни термоэластопластлар дейилади. Бундан ташқари бутадиенни литий металида полимерлаб, стирол билан қўшма сополимерлар олиш мумкин. Бу усулда ўсаётган занжирни ҳар иккала томонига стирол бирикиб (А) актив бифункционал группаларни ҳосил қилгани учун учламчи—қўшма яхлит сополимерлар олинади.



Аммо ҳосил бўлган термоэластопластнинг таркибида турли қолдиқлар аралашмаси мавжудлиги туфайли унинг сифати ва баъзи хоссалари пасаяди. Булардан ташқари, қўшма сополимерлар қуйидаги усуллар билан олинади:

1) Икки хил полимер макромолекулалари физикавий таъсир (вальцлаш, ультратовуш тўлқинлари, ҳар хил нур ва ҳ. к.) ида макрорадикалларга айланиб, уларнинг рекомбинацияланиши туфайли қўшма сополимерлар ҳосил бўлади:

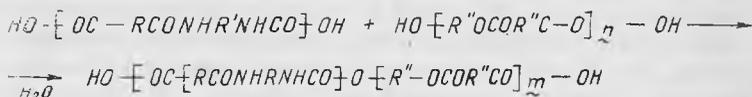


2) Бирор полимер макромолекулаларини активлаш йўли билан макрорадикаллар ҳосил қилинади ва бу актив марказларга бошқа мономер таъсир эттириб, қўшма сополимер олинади.



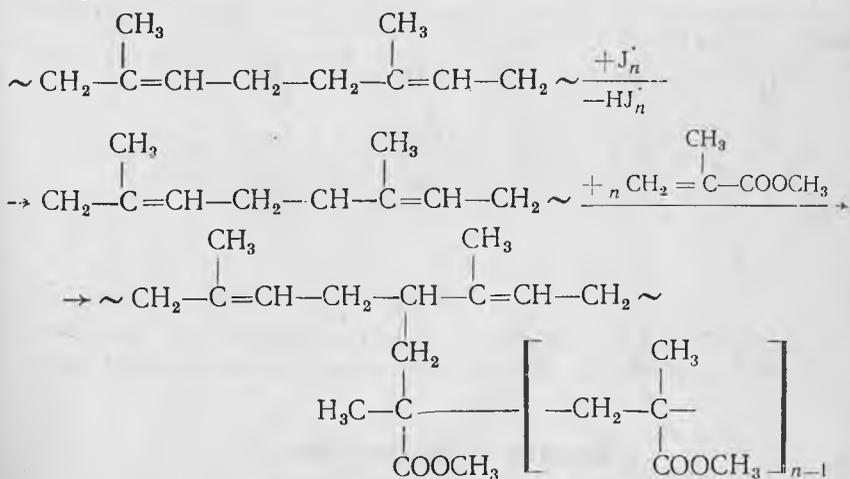
3) Макромолекулаларининг учларида ҳар хил функционал атомлар гуруҳи тутган иккала олигомер ёки полимернинг ўзаро поликонденсатланиши натижасида қўшма сополимер олинади.

Масалан, полиамид билан полиэфирнинг ўзаро таъсири туфайли полиамидоэфирлар ҳосил бўлади:



Пайванд сополимерларнинг олиниш усуллари

Пайванд сополимерланиш жараёнидан асосан табиий полимерларга янги хусусиятлар бериш мақсадида фойдаланилади. Жумладан целлюлоза, каучук ва шунга ўхшаш полимерларни пайванд сополимерларини олиш билан уларнинг бир қатор хоссалари яхшиланиб, турли материаллар олишда асосий хомашё сифатида ишлатилади. Каучукнинг пайванд сополимерларини олиш учун уни турли радикал ҳосил қилувчи моддалар билан қайта ишланади. Бунда каучук макромолекуласи занжирида актив марказлар ҳосил бўлади. Бу актив марказлар мономер молекулаларининг ён тармоғини ҳосил қилиб полимер занжирига бирикшини тезлаштиради. Мисол тариқасида каучукнинг метилметакрилат билан ҳосил қилган пайванд сополимерларини олиш жараёнини келтириш мумкин:



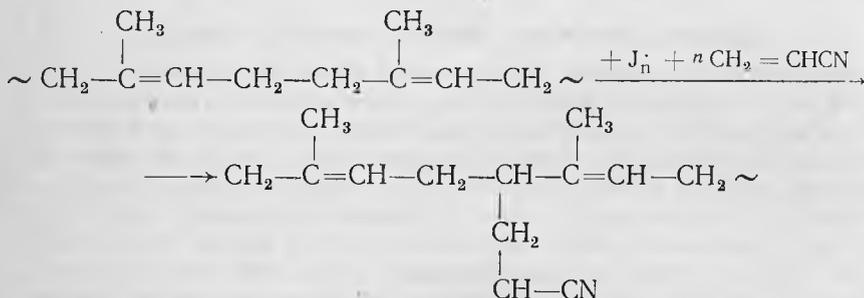
Бу ерда J_n — инициатор радикали.

Жараён даврида пайванд сополимер билан биргаликда ишлатилган мономерларнинг гомополимери ҳам ҳосил бўлади. Табиий

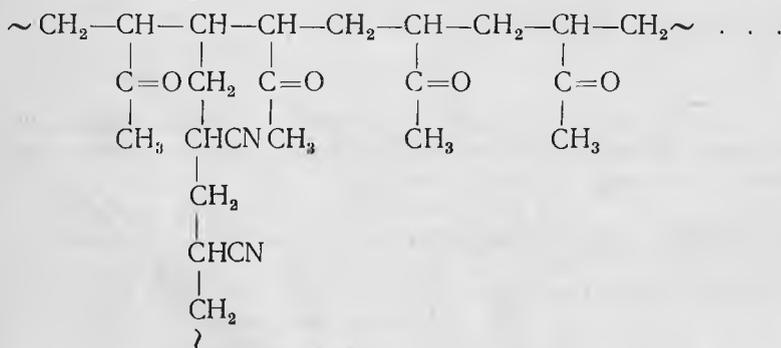
каучукнинг пайванд сополимерлари эритмада ёки муайян аралаштиргичларда каучук ёки унинг латексини мономерда бўктириб турли инициаторлар иштирокида (шу инициаторларнинг парчаланиш ҳароратида, 60—80°C) қайга ишлаб олинади.

Шунингдек, пайванд сополимерларни қуйидаги усуллар билан ҳам олиш мумкин:

1) Мономернинг полимерланиш реакцияси бирор полимер иштирокида олиб борилади: полимер макромолекуласи занжирида актив марказлар ҳосил бўлади ва занжирнинг мономерга узатилиши натижасида пайванд сополимерлар олинади. Масалан, табиий каучук стирол ва акрилонитрил билан турли хил инициаторлар таъсирида пайванд сополимер ҳосил бўлади.



2) Полимер макромолекулаларини дастлаб турли усулда ионлаштириб ёки нурлар таъсирида активлигини ошириб, кейин уларга мономерлар таъсир эттириш йўли билан пайванд сополимерлар олинади; масалан, поливинилкетонлар билан акрилонитрил аралашмасини ультрабишафша нурлар таъсирида полимерлаб пайванд сополимерлар олинади:



2. ЦИКЛИК ПОЛИМЕРЛАНИШ) (ёпиқ занжирли полимерланиш)

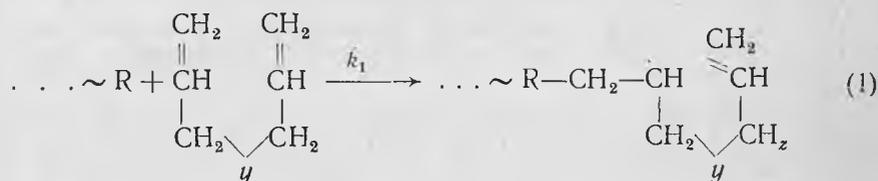
Таркибида икки қўшбоғ тутган мономерларнинг молекулалар аро таъсири натижасида ҳалқали макромолекулалар ҳосил қилиб полимерланиши — циклик ёки ёпиқ занжирли полимер-

ланиш дейлади. Чунончи, диен углеводородларнинг полимерланиши натижасида асосий макромолекула занжири ёпиқ мономер ҳалқалардан иборат бўлган полимерлар ҳосил бўлади. Ҳосил бўлган полимерлар таркибида қўшбоғнинг йўқлиги чизиқли макромолекула занжири ёпиқ бўғинли (ҳалқали) полимерланиш жараёнида ҳосил бўлганлигидан дарак беради.

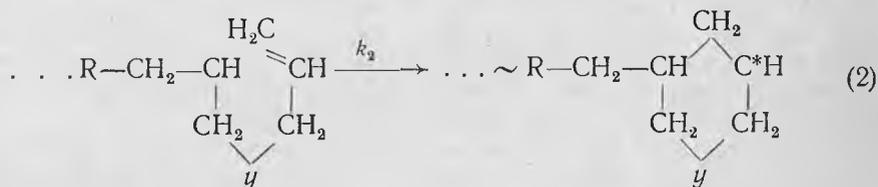
Ёпиқ ҳалқали полимерланиш ўзининг характерига кўра икки хил тарзда: занжирли ёки босқичли механизм бўйича содир бўлиши мумкин. Энг кўп тарқалган ёпиқ ҳалқали полимерланиш турларидан бири — ички ва молекулалараро таъсир натижасида молекуласи зўриқишга учрамаган ёпиқ занжирли диен органик бирикмаларнинг полимерланишидир.

Масалан, радикал инициаторлар таъсирида пентадиеннинг-1,6 ва 2,5-ҳосилаларининг полимерланиши натижасида макромолекуланинг асосий занжирида олти аъзоли алифатик ёпиқ бўғинлардан иборат полимерлар ҳосил бўлади.

Полимерланиш жараёнининг механизми қуйидагича тавсифланади. Актив марказ тутган ўсаётган занжирнинг учи эркин радикалнинг бимолекуляр таъсири натижасида диен молекуласининг қўшбоғларидан бири билан бирикади.

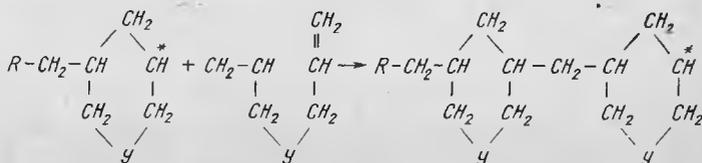


Қўшбоғ билан ғалаёнланган углерод атомининг ички молекуляр ўзаро таъсири натижасида ёпиқ ҳалқада актив марказ ҳосил бўлади;

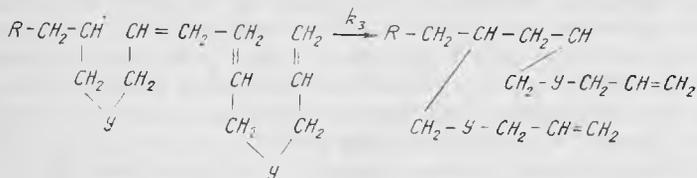


бу ерда, y — гетероатом. N; O; S; P.

Ҳосил бўлган ёпиқ ҳалқали актив марказ мономер молекулари билан бирикиб занжирнинг қайтадан ўсишини бошлаб беради.



Шунингдек, системада ўсаётган занжир билан бир қаторда қарама-қарши, ўсувчи макрорадикаллар ҳам мономер молекуласи билан бимолекуляр бирикиши туфайли ҳалқали тузилишига эга бўлган ўсаётган занжирни бузилишга олиб келади:



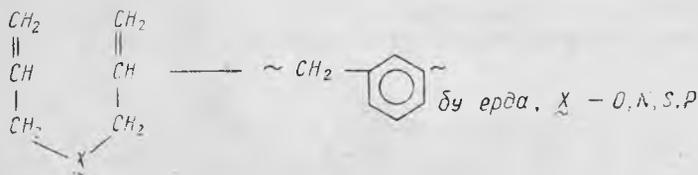
Макромолекулада ёпиқ ҳалқали занжирнинг ҳосил бўлиш эҳтимоллиги (2) ва (3) реакцияларнинг ўзаро мусобақасидан келиб чиқади ва улар сон жиҳатдан:

$$K_{\text{ён}} = \frac{k_1}{k_2 + k_3 [M]}$$

k_1 ва k_2 — элементар реакциялар тезликларининг доимийликлари.
 $K_{\text{ён}}$ — ёпиқ ҳалқали полимерланиш жараёни тезлигининг доимийлиги.

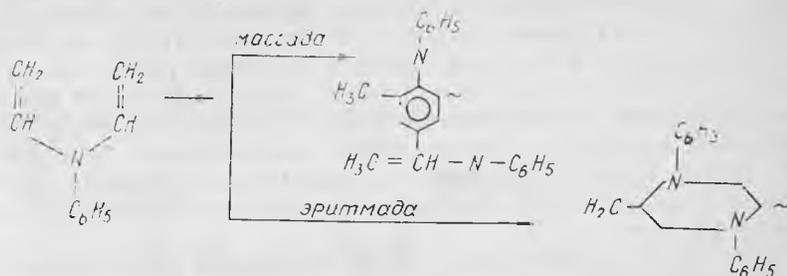
Ўз-ўзидан маълумки, $[M]$ мономерларнинг полимерланиши натижасида макромолекула занжирида ёпиқ ҳалқанинг ҳосил бўлиши мономернинг табиатига, тузилишига ҳамда полимерланиш жараёнининг шарт-шароитига боғлиқ бўлади. Ёпиқ занжирли полимерланишнинг асосий хусусиятларидан бири шундаки, бу усул ёрдамида юқори ўзига хос хоссаларга эга бўлган камёб, карбо- ҳамда гетерозанжирли полимерлар, сополимерлар олинади. Масалан, акрил ва метакрил ангидрид, N — метилдиметакриламид ва бошқа симметрик диен органик бирикмалар қўшбоғларининг активликлари туфайли радикал полимерланишга осон учраб, ёпиқ ҳалқали полимерлар ҳосил қилади.

Шунингдек, диаллил бирикмаларининг ёпиқ ҳалқаси радикал полимерланиш асосида, бир қатор гетеро ҳалқали полимерлар синтез қилинган:



Полимерлар занжирида ёпиқ мономер ҳалқалари икки ёки ундан ортиқ мономер молекулаларининг ўзаро таъсири натижасида ҳосил бўлиши мумкин.

Масалан, N_1, N — дивиниланилин (1,4-диен)нинг радикалли полимерланишида макромолекула занжирида ёпиқ мономер ҳалқалари мономернинг икки молекуласини ўзаро таъсирлашуви туфайли ҳосил бўлади;



Худди шундай ёпиқ ҳалқали полимерлар малеин ангидрид билан дивинил эфирини сополимерланиши натижасида ҳам ҳосил бўлади.

Винилацетатнинг дивинилацетал билан ёпиқ ҳалқали сополимерланиши натижасида компонентларнинг ҳар қандай нисбатларида ҳам полимерланиб азеотроп таркибли сополимерлар ҳосил бўлади.

Ёпиқ ҳалқали полимерларнинг тузилишини ўрганиш учун уларни калий перхлорат билан қўшиб юқори ҳароратда қиздирилади, ҳосил бўлган ароматик углеводородлар ҳосиласини ажратиб олиб, дастлабки бирикмаларнинг таркиби ва тузилиши ИҚ, ЯМР, УФ спектроскопик усуллари билан ўзаро солиштириб аниқланади.

IV Б О Б

ИОНЛИ ПОЛИМЕРЛАНИШ

Мономерларнинг ионли полимерланиш жараёни катализаторлар иштирокида боради. Ионли полимерланиш ҳам радикал полимерланишга ўхшаш занжир реакциялардан иборат бўлиб, фақат ўсаётган занжир учидagi радикал ўрнида катион ёки анион бўлади. Ўсаётган макромолекула ўзининг мусбат ёки манфий зарядларини занжир бўйлаб узатиши орқали полимер занжирининг ўсишига имконият туғилади. Шу сабабдан ўсаётган макроионнинг занжир учидa ҳосил қилган ионининг зарядига қараб катионли ва анионли полимерланиш содир бўлади.

Шундай қилиб, ионли инициаторлар ёки жараён тезлигини ионлар ёрдамида тезлаштирувчи моддалар иштирокида содир бўладиган полимерланиш жараёни ионли полимерланиш дейилади.

Органик модда молекуласи таркибидagi углерод атомининг зарядланган заррача — ион ҳолида мавжуд бўлишини Вальден 1903, Танг 1921 йилларда баъзи органик моддаларнинг эритмаларини электр ўтказувчанлик хоссаларини ўрганиш натижасида

аниқлаган эдилар. Кейинчалик Н. Бьеррум 1926 йилда химия фанига жуфт зарядли ионлар тушунчасини киритди. Файнман нафталиннинг натрийли тузининг ЭПР спектрини ўрганиб, органик анионларнинг металл атомлари билан ион жуфти ҳолида мавжуд бўлишини физикавий усуллар ёрдамида исботлади. Шундай қилиб, фанда юқори реакцион активликка эга бўлган ионлар таъсирида юқори молекуляр бирикмалар олиш усули ишлаб чиқилди ва унинг асосида кўп миқдорда саноат аҳамиятига эга бўлган полимерлар ишлаб чиқарилмоқда. Шунингдек, ионли полимерланиш жараёнида фақат винил мономерлари асосидагина эмас, балки таркибида альдегид, нитрил, оксид группалари бўлган мономерлар асосида ҳам юқори молекуляр бирикмалар олиш мумкин бўлди.

Ионли полимерланишнинг қулайликларидан бири полимерланиш жараёнини ниҳоятда паст ҳароратда олиб бориш имконини (-50 дан -130°C) беради.

1. КАТИОНЛИ ПОЛИМЕРЛАНИШ

1877 йилда А. М. Бутлеров изобутиленни сульфат кислота иштирокида биринчи марта полимерлаб, полиизобутилен ҳосил қилди. Демак, катионли полимерланиш кучли кислоталар ва тез ионларга ажралувчи ионли тезлаштиргичлар (катализаторлар) иштирокида олиб борилади, бундай ионли тезлаштиргичлар электронларнинг кучли акцепторлари (ютувчилари) ҳисобланиб, химиявий жиҳатдан барқарор моддалар ҳисобланади. Ионли тезлаштиргичлар сифатида кўпинча Фридель—Крафтс катализаторлари ишлатилади, уларни полимерланиш жараёнидаги нисбий активлиги қуйидаги тартибда ўзгариб боради:



Катионли полимерланиш назарий жиҳатдан бирмунча яхши ўрганилган бўлиб, унинг тезлиги полимерланиш муҳитининг диэлектрик доимийлигига, мономерларнинг тузилишига ва табиати-га боғлиқ бўлади.

Катионли полимерланишнинг асосий хусусиятларидан бири шундан иборатки, унда ҳарораг пасайиши билан жараённинг тезлиги ортиб боради.

Катионли полимерланишда актив марказнинг ҳосил бўлиши углерод атомининг бир электронини йўқотиб карбоний ионига айланишига асослангандир.

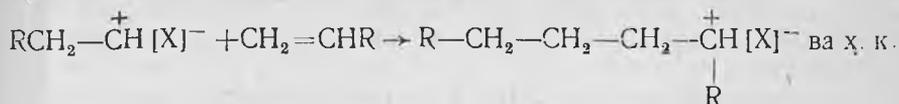
Катализаторлар сифатида кучли кислоталар ишлатилганда мономер молекуласининг тўғридан-тўғри протонланиши натижа-сида карбоний иони ҳосил бўлади:



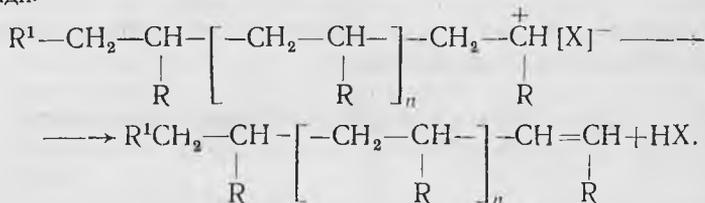
бу ерда



Бунда ҳосил бўлган карбонийион мономер молекуласи билан бири-киб, занжирнинг ўсишини бошлаб беради ва ўзининг мусбат зарядини сўнгги бириккан мономер молекуласига узатади.



Реакциядан катализаторнинг ажралиб чиқиши натижасида занжир узилади:



Катион полимерланишни паст ҳароратда амалга ошириш учун баъзан мономернинг активланиш энергиясини камайтирувчи моддалар *сокатализаторлар* ишлатилади. Протонга донор бўлган моддалар (сув, кислоталар) сокатализаторлар дейилади.

Масалан, изобутилен оддий шароитда ва ҳавосиз муҳитда SnCl_4 катализатор таъсирида полимерланади. Нам ҳаво таъсирида эса тезда полимерланади. Бу системада ҳам ҳаво таркибидаги сув заррачалари сокатализаторлик вазифасини ўтайди ва у катализатор молекуласи билан бирикиб реакцияга актив бўлган комплекс ҳосил қилади.

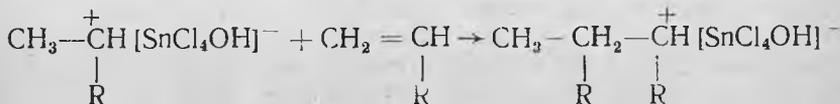
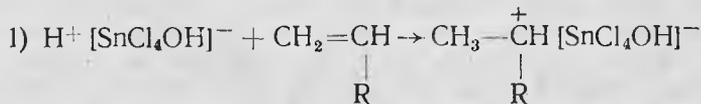


Шунингдек, минерал кислоталар таъсирида ҳам актив комплекс бирикмалар ҳосил бўлади:

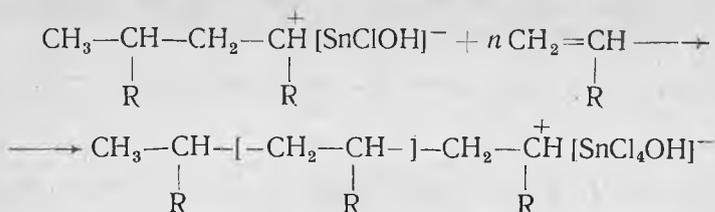


Катион полимерланиш жараёнининг механизми қуйидаги схема орқали ифодаланади.

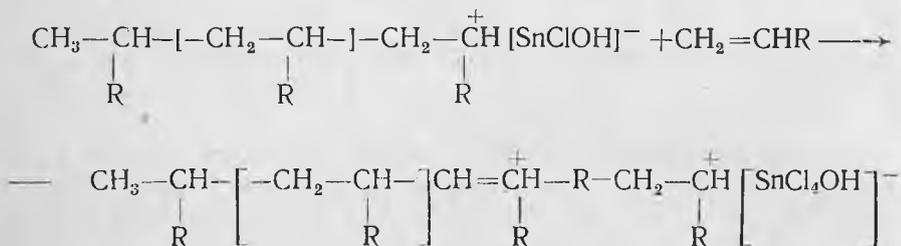
1. Жараённинг бошланғич пайтида катализатор ва мономердан ҳосил бўлган актив комплекс кейинги мономер молекуласи билан бирикиб, молекулада актив марказ — карбоний катионни ҳосил қилади:



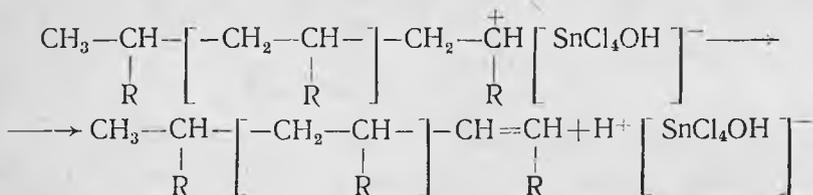
2) Занжирнинг ўсиши.



3) Занжирнинг узилиши актив марказнинг мономер молекуласига узатилиши натижасида содир бўлади.



Шундай қилиб, кинетик занжир шу тартибда давом этади. Занжирнинг узилиши эса каталитик актив комплекснинг ажралиб чиқиши натижасида содир бўлиши мумкин:



Келтирилган полимерланиш жараёни механизмининг схемасидан кўриниб турибдики, катионли полимерланиш даврида макроион занжирининг охириги мономер ҳалқасидаги қўшбоғнинг электрон булути боғ бўйлаб, углерод атомидан силжиши натижасида бу углерод атоми мусбаг зарядланган карбонийонга айланади. Бундай карбокатион, электрон зичлиги ортиқ бўлган қўшбоғнинг CH_2 — группаси билан осон бирикади ва натижада мономер молекулалари ўсаётган полимер занжирида қатъий тартиб билан «бошга — дум» ҳолида бирикиб боради.

Катионли полимерланишда катализатор билан сокатализаторнинг миқдори стехиометрик нисбатда бўлганда полимерланиш тезлиги ортиб, ҳосил бўлаётган полимернинг молекуляр массасининг камайишига олиб келади. Бундан ташқари сокатализаторнинг активлиги муҳитнинг характериға боғлиқ бўлади. Масалан, хлорид кислота кутбли эритувчилар муҳитида полимерланишни тезлаштириб юборади. Натижада макромолекула занжири юқорида келтирилган қонуният асосида ўсиб боради.

Занжирнинг узилиши мономолекуляр механизм қонуниятлари асосида боради (ва бу ҳолат амалий тажрибалар ёрдамида исботланган).

Стиролнинг SnCl_4 иштирокида полимерланиши мисолида қўрганимиз каби полимерланиш тезлиги катализаторнинг миқдорига тўғри пропорционал бўлади. Уртача полимерланиш даражаси эса катализатор миқдорига боғлиқ бўлмай, мономер миқдорига тўғри пропорционалдир.

Ионли полимерланиш жараёни учун системада содир бўлиши мумкин бўлган ҳамма элементар реакцияларни ҳисобга олиб, катион полимерланишининг алоҳида босқичлари учун жараённинг тезлигини қуйидаги тенгламалар орқали ифодалаш мумкин.

а) Актив марказ ҳосил бўлиши тезлиги $v_1 = k_1 [M] [\text{Кат}]$; бу ерда, $[M]$ — мономер миқдори; $[\text{Кат}]$ — катализатор миқдори.

б) Занжирнинг ўсиши $v_2 = k_2 [M] [M^+]$, бу ерда, $[M^+]$ — макроион миқдори.

в) Занжирнинг узилиши $v_3 = k_3 [M^+]$. Стационарлик тартибига асосан $v_1 = v_3$, у ҳолда,

$$k_1 [M] [\text{Кат}] = k_3 [M^+] \quad \text{га} \quad [M^+] = \frac{k_1}{k_3} [M] [\text{Кат}].$$

Полимерланиш даражаси занжирнинг ўсиш ва узилиш тезликларининг нисбатига тенг бўлади.

$$P = \frac{v_2}{v_3} = \frac{k_2 [M] [M^+]}{k_3 [M^+]} = \frac{k_2}{k_3} [M]$$

Демак,

$$P = \frac{k_2}{k_3} [M]$$

Полимерланиш даражаси мономер миқдорига пропорционал бўлиб, катализаторнинг миқдорига боғлиқ эмас.

Катионли полимерланиш жараёнининг активланиш энергияси радикалли полимерланиш жараёнидагига қараганда кичик қийматга эга. Баъзан унинг қиймати 63 кж/моль ни ташкил этади. Шунинг учун ҳам қатъий тартибли тармоқланмаган юқори молекуляр бирикмалар катионли полимерланиш усули билан — 40—50°C да олинади.

Катионли полимерланишнинг умумий тезлиги.

$$v_{\text{умумий}} = v_1 P = k_1 [M] [\text{Кат}] \frac{k_2}{k_3} [M] = k_{\text{ум}} [\text{Кат}] [A]^2$$

мономер миқдорининг ўзгармаслигини эътиборга олиб,

$$v_{\text{ум}} = k_{\text{ум}} [\text{Кат}]$$

Демак, полимерланиш жараёнининг тезлиги катализатор миқдорига пропорционал бўлади.

2. АНИОНЛИ ПОЛИМЕРЛАНИШ

Тўйинмаган органик бирикмаларнинг анионли полимерланишини илмий жиҳатдан систематик ўрганишга асримизнинг 20-йилларида Циглер ва С. В. Бебедев асос солишган. Кейинги йилларда анион полимерланишининг амалиёт ва назариясини ишлаб чиққан кимёгарларнинг жуда катта мактаблари Россияда (С. С. Медведев ва В. В. Комаровларнинг) ва чет элларда (АҚШ да М. Мартин, Германияда Шульц, Керн, Байуотер, Канада) етишиб чиқди.

Актив марказ карбоанион билан мономерларнинг бирикиб юқори молекуляр бирикмалар ҳосил қилиш жараёни — анион полимерланиш деб аталади. Анион полимерланишга кўп сонли, турли хил тузилиш ва тартибга ҳамда хоссаларга эга бўлган мономерлар учрайди. Бундай мономерлардан энг муҳимлари қуйидагилар ҳисобланади:

а) Тўйинмаган бирикмалар $\text{CH}_2=\text{CX}'\text{Y}$

Y — водород, алкил.

X — Қўшбоғдаги электрон булутнинг зичлигини камайтирувчи ўринбосарлар ($-\text{NO}_2$, $-\text{CN}$, $-\text{COOH}$, $-\text{C}_6\text{H}_5$, $-\text{CH}=\text{CH}_2$).

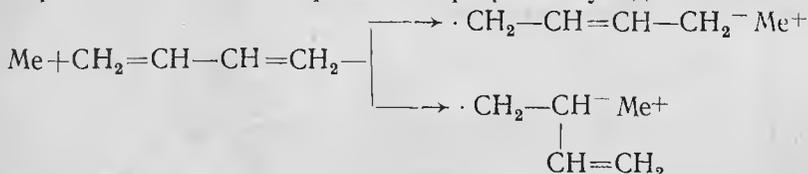
б) Таркибида карбонил группаси бўлган бирикмалар.

в) Қатор гетероҳалқали бирикмалар — α , β ва x , ω — оксидлар, тиоэфирлар, лактонлар, лактамлар, силоксан ва бошқа бирикмалар.

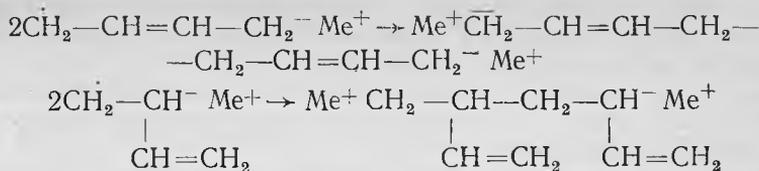
Анионли полимерланиш катализаторлари сифатида ишқорий металллар ва уларнинг амидлари, металлорганик бирикмалар, юқори валентли металл оксидлари ва электродонор хоссасига эга бўлган координацион бирикмалар ишлатилади.

Полимерланишнинг актив марказ ҳосил бўлиши босқичида катализатор билан мономер молекулаларининг ўзаро таъсири натижасида мономер молекуласи таркибидаги углерод атоми карбоанионга айланади. Системада актив марказ ҳосил бўлишининг бу тури, полимерланиш жараёнини ишқорий металллар ва унинг тузларини эритмаси ёки металламидлар иштирокида, суюқ аммиак муҳитида олиб борилганда кузатилади. Мономерларнинг полимерланишини қутбли эритувчилар муҳитида ишқорий металллар ёки металлорганик бирикмалар таъсирида олиб борилганда полимерланиш жараёнининг дастлабки босқичида ион жуфтлари — актив комплекслар ҳосил бўлади.

Тўйинмаган бирикмаларнинг металл атомлари билан ўзаро таъсири натижасида ион-радикаллар ҳосил бўлади:



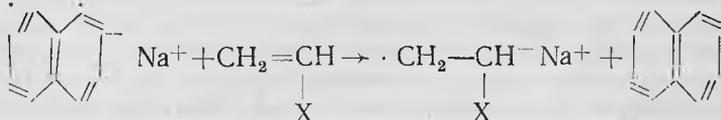
Ҳосил бўлган ион-радикаллар мономернинг бир ёки бир нечта молекуласи билан тезда бирикиб актив комплекс — бифункционал ионлар ҳосил қилади.



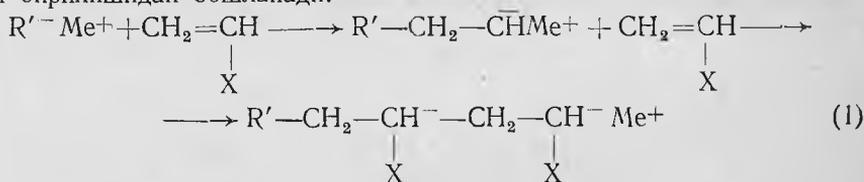
Бу реакцияда металлорганик бирикмалар ҳосил бўлиши мумкин. Бу бирикмалар анион полимерланишни бошлаб берувчи инициаторлар бўлиб қолади. Бундан ташқари ишқорий металлларнинг нафталин билан ҳосил қилган комплекслари ҳам анион полимерланишнинг катализаторлари сифатида ишлатилади.



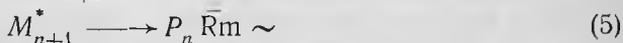
Ҳосил бўлган ион-радикал мономер молекуласи билан бирикиб актив марказ ҳосил қилади ва нафталин молекуласи қайта регенерацияланиб ажралиб чиқади.



Полимер занжирининг ўсиши мономер молекуласининг металл билан бирикишидан бошланади.



Анион полимерланиш жараёнининг умумий схемаси ҳам бошқа турдаги полимерланиш жараёнлари каби актив марказнинг ҳосил бўлиши (2), занжирнинг ўсиши (3), занжирнинг узатилиши (4) ва узилиши (5) каби реакциялардан иборат бўлади:



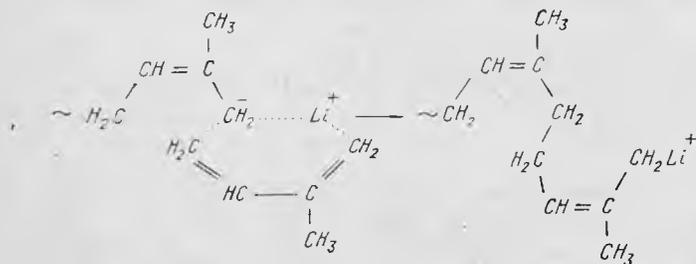
Жараён давомида макроанион ўсаётган полимер занжирининг охирида манфий зарядни сақлаб келади, бу макроанион металлнинг мусбат заряди билан ион жуфтini ҳосил қилади. Ўсаётган макромолекула занжирининг учига жойлашган ион жуфти ўз активлигини узоқ вақтгача йўқотмайди. Полимерланув-

чи системада макромолекула занжирининг ўсиши мономернинг бутун миқдори сарфланиб бўлгунча давом этиб, қисқа вазли юқори молекуляр бирикма ҳосил бўлади.

Бундай полимерлар макромолекуласи занжирида полимерланишни давом эттира оладиган жуда актив «тирик» мономер бўғини сақланиб қолади.

Полимер занжирининг ўсиш тезлиги системанинг ҳароратига ва ион жуфтларнинг характерига боғлиқ: ҳарорат ортиши билан занжирнинг ўсиш тезлиги ортиб боради. Макромолекула занжири учудаги жуфтлар орасидаги боғнинг мустаҳкамлиги ҳам ион радиусининг ўлчами ортиши билан ўзгариб боради. Бир сўз билан айтганда, ион жуфти орасидаги боғнинг мустаҳкамлиги металл ионининг ўлчами ортиши ва эритувчи молекулаларининг сольватланиш хоссалари ўзгариши билан пасайиб боради. Металл-органик бирикмаларнинг маълум даражада эритувчи муҳитида ассоцилланиши туфайли полимерланиш жараёнида занжирнинг ўсиш тезлиги катализаторнинг миқдорига пропорционал бўлади.

Полимерланиш жараёнининг тезлиги катализатор таркибидаги металлниң ион радиуси ўлчами катталаниши билан ортиб боради. Масалан, диен углеводородларини литий таъсирида (1—4 тартибда) ўзаро бирикиб, ҳосил бўлаётган бир жуфт димер мономер молекуласи билан бирикиб ёпиқ ҳалқали комплекс бирикмага айлантириш орқали боғлаш мумкин. Анион полимерланиш жараёнида бу комплекс кучли координацион таъсирга эга бўлмайди. Натижада макромолекула занжирида *цис* — конфигурацияли мономер бўғинларининг миқдори камайиб, *транс* — конфигурацияли мономер бўғинларининг миқдори ортади.



Қутбли эритувчилар муҳитида эса ўсаётган макроион билан қарама-қарши ионнинг ўзаро таъсири камайиши сабабли системада эркин карбоанионлар ҳосил бўлади ва улар занжир ўсишини тезлаштириб юборади.

Кўпинча анион полимерланиш жараёнида ўсаётган макромолекулалар миқдори кинетик занжирнинг ўсишига боғлиқ бўлмайди. Шу сабабдан ҳам реакция учун олинган мономер миқдори бутунлай сарф бўлгандан кейин ҳосил бўлган макромолекула занжирининг учуда ион жуфти сақланиб қолади. Занжирнинг узилиши билан борадиган жараёнларда, фақат битта ўсаётган макромолекула қатнашади. Занжирнинг узилиши занжирнинг

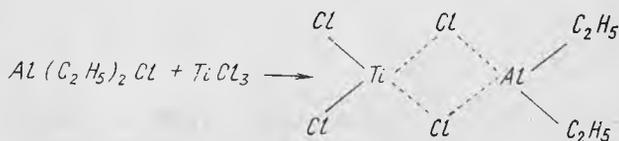
учидаги мономер ҳалқасидан гидрид ионининг ёки анионнинг узатилиши натижасида содир бўлади. Шунингдек ўсаётган занжирнинг гидрид ионини ёки анионни тутиб қолиши натижасида ҳам занжир узилади.

3. ИОН-КООРДИНАЦИОН ПОЛИМЕРЛАНИШ. СТЕРЕОРЕГУЛЯР ПОЛИМЕРЛАР

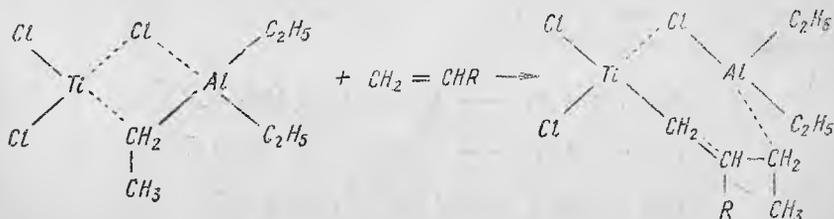
Икки ёки уч компонентли ион комплекслар таъсирида мономерларнинг полимерланиб стереорегуляр тузилишга эга бўлган юқори молекуляр бирикмалар ҳосил қилиш жараёни ион координацион полимерланиш дейилади. Ион-координацион комплексларининг мономер молекуласи билан ўзаро таъсирлашуви натижасида қутбланган мономер гетеролитик парчаланиб актив марказ, қутбланган — мономер комплексини ҳосил қилади. Ион — координацияси тузилишга эга бўлган юқори даражада фаол махсус катализаторларни Циглер ва Натта катализаторлари дейилади. Улар даврий системадаги I—III группа металлларининг алкил ҳосилалари IV—VIII группалардаги *d*-металларнинг ҳосилалари билан ҳосил қилган комплекс бирикмалардир.

Бундай махсус фазовий тузилишга эга бўлган катализатор таъсирида диен углеводородлар ва олефинлар паст ҳароратда ҳам катта тезликда полимерланиб, макромолекула занжири қатъий тартибли фазовий тузилишга эга бўлган полимерлар ҳосил қилади.

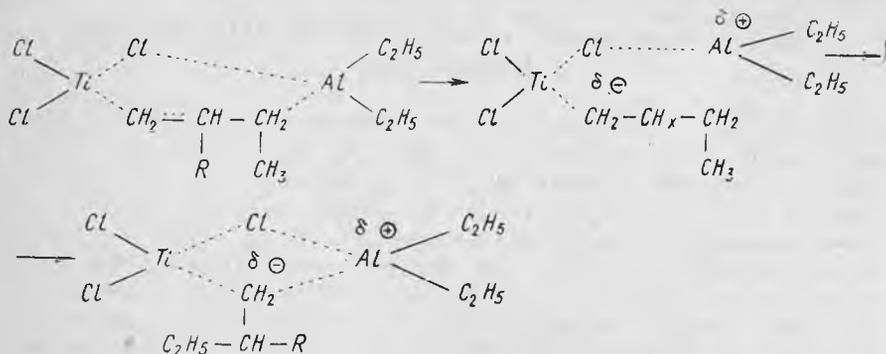
Саноатда қўлланиладиган бундай катализаторлардан энг кўп тарқалгани алюминий органик бирикмасининг титан хлорид билан ҳосил қилган комплекси; бу комплекс ҳосил бўлишини қуйидаги схема билан ифодалаш мумкин:



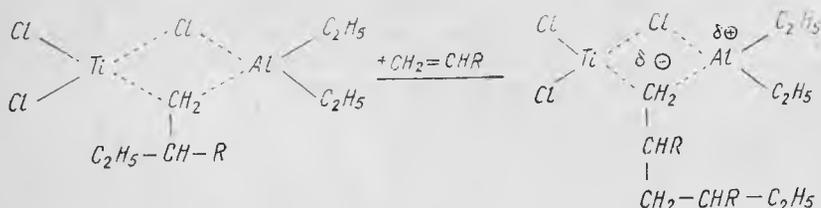
Олефинларни полимерланиш жараёнида мономер титан атоми билан координацион боғ ҳосил қилиб актив — марказга айланиди ва бу комплекс полимерланишни бошлаб беради.



Мономер қўшбоғидаги π -боғнинг узилиши билан катализаторнинг этил группасининг углероди σ -боғ ҳосил қилиб боғланиши натижасида $Al-C$ орасида янги координацион металл — мономер комплекс ҳосил бўлади.

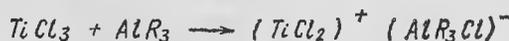


Бундай комплекс полимерланиш жараёнини бошлаб берувчи актив марказ ҳисобланади. Каталитик комплекс ионлар таъсирида содир бўлаётган полимерланишда мономер молекулалари катализатор сиртига маълум тартибда фазовий йўналган ҳолда жойлашади. Натижада ўсаётган занжирнинг фазовий йўналиши, ўзидан олдинги бириккан мономер бўғинлар ҳолатига ўхшаш ҳолатда бўлади:



Бу механизм бўйича, полимерланиш тезлиги ўсаётган занжирнинг фазовий тузилишига, катализатор таркибидаги $TiCl_3$ нинг миқдорига ва катализатор сиртининг физикавий ва химиявий хоссаларига боғлиқ бўлади.

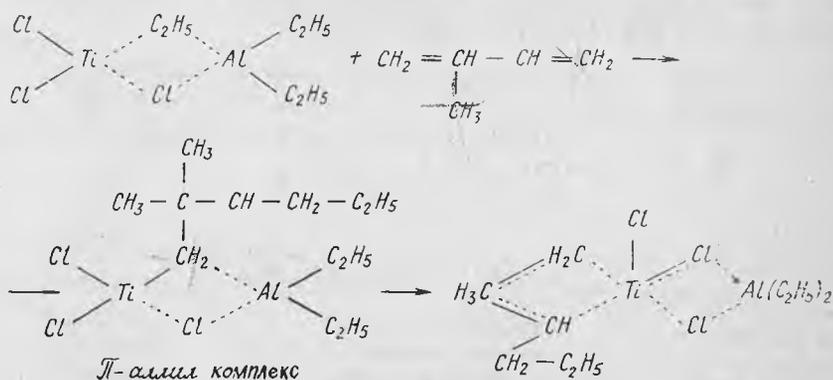
Актив металл комплекслар ҳосил бўлиши учун аввал триалкил алюминий билан титан (IV) хлорид ўзаро реакцияга киришиб, углеводородларда эрийдиган комплекс бирикмалар ҳосил қилади. Бунда титан (IV) ионлари қисман титан (III) ва титан (II) қадар қайтарилади:



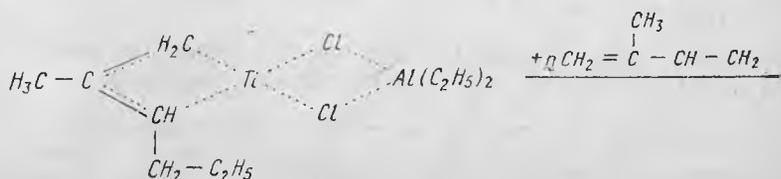
Юқоридаги реакциялар натижасида ҳосил бўлган титан катионлари ўзларининг электрон конфигурацияси ва реакция фаоллиги, мономер молекуласининг π -электронларига нисбатан акцепторлик хоссаси билан бир-биридан фарқ қилади. Бундан ташқари, титаннинг қуйи валентли тузлари эримаслиги туфайли каталитик комплекс қаттиқ кристалл фазодан иборат бўлади.

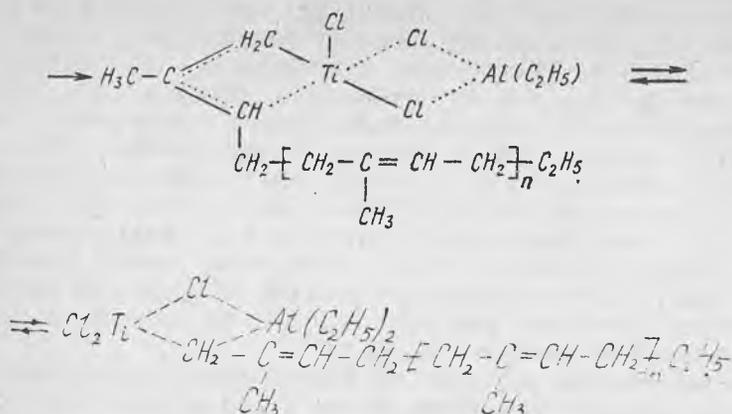
Титан катионларининг активлиги унинг валентлиги ортиб бориши билан кучайиб боради. Чунки, металл иони орбиталининг бирикмада октет ҳосил қилиб, электронга тўйиниш эҳтимоллиги ортиб боради. Демак, $(TiCl_3)^+$ иони учун иккита электрон, $(TiCl_2)^+$ ва $(TiCl)^+$ ионлари учун учтадан ва тўрттадан электрон етишмайди. Реакцион фаоллиги кам бўлган катион таъсирида полимерланиш тезлиги суст боради.

Шундай полимер занжирининг тузилиши катализаторнинг таркибига ва фазовий тузилишига боғлиқ бўлади. Диен углеводородларининг $[Al(C_2H_5)_3]^+ [TiCl_4]$ комплекси иштирокида полимерланишида катализатор мономернинг биринчи молекуласи билан реакцияга киришиб π -аллил типидagi актив марказ — аддукт ҳосил қилади ва у занжир ўсишини бошлаб беради:

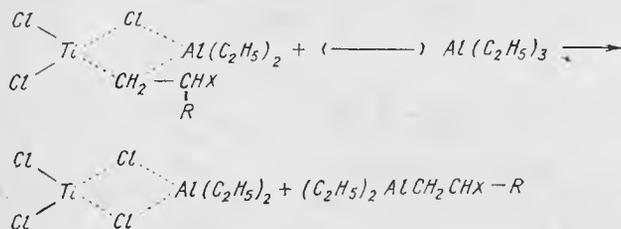


Занжирнинг ўсиши ҳосил бўлган актив марказ π -комплекс таъсирида мономер молекулаларининг кўп марталик такрорий равишда қайта координацияланиши туфайли ўзаро бирикиши натижасида содир бўлади:



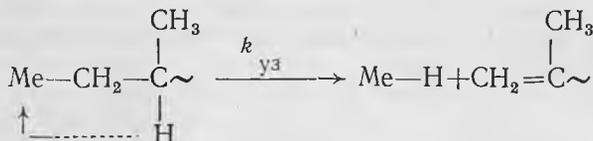


Занжирнинг узилиши шу ўсаётган актив марказнинг π -комплексдан ажралиши ёки занжирнинг мономер орқали узатилиши натижасида содир бўлади. Занжирнинг узатилиши TiCl_4 ёки координацион бирикма ҳосил қилишга улгурмай қолган алюминий алкил билан ўсаётган занжирнинг актив π -комплексининг ўзаро таъсири туфайли ҳам содир бўлади.



Занжирнинг узилиши қуйидаги реакциялар натижасида кузатилади:

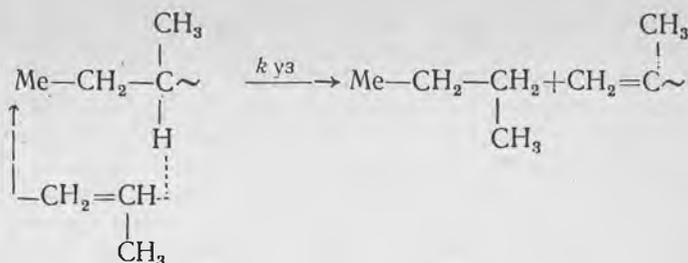
а) Ўсаётган занжирдан актив металл комплекснинг ўз-ўзидан бирданига ажралиш реакцияси:



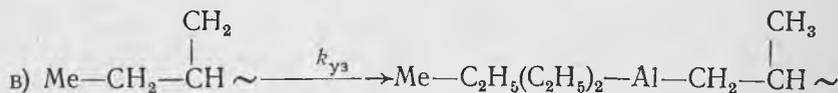
Ҳосил бўлган металл гидриднинг беқарорлиги туфайли мономер молекуласи билан таъсирланиб янги ўсувчан занжир бошланади:



б) Занжирнинг мономер орқали узатилиши:



Занжирнинг триэтил алюминийга узатилиши туфайли



Шундай қилиб, гетероген катализаторларда α — олефинларнинг полимерланиш жараёни қуйидаги тенглик орқали ифодаланиши мумкин:

$$V = k_{\text{yc}} \delta_{\text{м}} [C_0]$$

Бу ерда $[C_0]$ — катализатор сиртида ҳосил бўлган актив марказнинг миқдори.

$\delta_{\text{м}}$ — мономер молекулалари ютилган катализатор сиртининг катталиги.

V — полимерланиш жараёнининг умумий тезлиги.

$\delta_{\text{м}}$ — каталитик сирт катталиги Лэнгмюр тенгласига биноан қуйидагича топилади:

$$\delta_{\text{м}} = \frac{k_{\text{м}} [M]}{1 + k_{\text{м}} [M] + k_{\text{а}} [A]}$$

Бунда $[A]$ — металакчилнинг миқдори, $k_{\text{м}}$ — мономер сиртига ютилиш доимийлиги, $k_{\text{а}}$ — металакчил сиртининг ютиш доимийлиги.

Юқорида келтирилган ўсаётган занжирнинг узилиш реакциялари полимерланишнинг актив марказларини парчаланишига олиб келмасдан, балки молекуляр занжир ўсишини чегаралайди, холос.

Шунинг учун ҳам полимерланиш даражасининг ўртача қиймати стационарлик ҳолати учун қуйидаги тенгламага эга бўлади.

$$\frac{1}{P} \frac{k_1 + k_2 + k_3 [Al(C_2H_5)_3]^{0.5}}{k_{\text{yc}} [M]}$$

Кўичлик тадқиқотчиларнинг фикрига кўра, занжирнинг ўсиши (мономерга ва актив комплексга нисбатан) биринчи тартибли реакция бўлиб, унинг активланиш энергияси 48 — 60 кЖ/моль атрофида бўлади. Занжирнинг ўсиш тезлигини доимийлиги, 30°C да (Al — Ti нинг ўзаро нисбати ўзгармас бўлганда) $k_{\text{yc}} = 13,6 + , 4 \text{ л/моль.с. га}$ тенг бўлади. k_{yc} — нинг қиймати Al:Ti ўзаро нисбатининг ортиши билан камаяди. Шунингдек, занжирнинг узилиш актив—комплекснинг миқдорига нисбатан иккинчи тартибли реакция бўлиб, унинг активланиш энергиясининг қиймати 65,5 кЖ/моль га тенг бўлади.

Шундай қилиб, Циглер — Натта катализаторлари иштирокида олинган юқори молекуляр бирикмалар жуда кенг молекуляр масъавий тақсимланиш доирасига эга бўлади.

Юқорида келтирилган полимерланиш жараёнининг ифодаси тўғридан-тўғри қатъий тартибли полимерлар ҳосил бўлиш сабабларини тушунтириб бера олмайди. Шу сабабдан диен углеводородларининг титан ва алюминий бирикмалари иштирокида n — каталитик полимерланиши, диен углеводородларининг оралиқ металлар билан ҳосил қиладиган π -аллил комплекслари таъсиридаги полимерланиш қонуниятларига ўхшаш бўлади. Барча d -металларнинг (айниқса никель, хром ва кобальтнинг) π -аллил комплекслари каталитик фаолликка эга эканлигини айтиб ўтамиз. Комплекс бирикмаларининг молекуляр тузилишига қараб, диен бирикмалар полимерланганда ҳосил бўладиган полимерлардаги мономерлар 1,4- *цис*, 1,4- *транс* ёки 1,2 фазовий изомерлар ҳолатида бўлади.

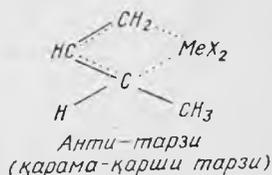
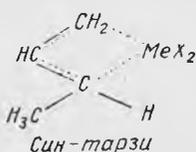
Кўпгина илмий-тадқиқот ишларининг натижаларига кўра, ҳозирги пайтда Менделеев даврий системасидаги VIII группа металлари (Co, Ni, Fe, Rh) нинг (шунингдек, титан ва ванадий) иштирокида диен бирикмаларининг полимерланиш жараёни даврида кўпгина ҳолларда 1,4- *цис* ҳолатда бириккан бўғинларидан иборат полидиенлар, V ва VI группа металлари (хром, молибден, вольфрам, ниобий) иштирокида эса 1,2 тартибда жойлашган мономер бўғинларидан иборат полимерлар ҳосил бўлиши қайд этилган. Мономерларнинг турли изомерларига нисбатан, катализатор танлаш хусусиятини (активлик доирасини) шу каталитик комплекс бирикма таркибига ҳар хил лигандлар киритиш йўли билан ўзгартириш мумкин (6-жадвал).

Бутадиен ва изопрен полимерларнинг молекуляр тузилишига катализатор таркибининг таъсири қуйидаги жадвалда кўрсатилган.

Каталитик комплекс бирикмаларни чуқурроқ, батафсилроқ ўрганилганлари — никель галогенидлари билан аллил бирикмаларининг ўзаро таъсиридан ҳосил бўлган π -комплекслардир. π -аллилметаллкомплексларининг димерлари беқарор бўлиб, тезда мономер π -металлкомплексларга айланади. Асосан ана шу ҳосил бўлган мономер комплекслар каталитик фаолликка эга бўлиб, полимерланиш жараёнини бошлаб берадиган актив марказ бўлиб хизмат қилади:



(Бунда R—H, —CH₃; X—Cl, Br). Шундай қилиб, ўсаётган полимер занжиридаги ўринбосарларнинг оралиқ металлга нисбатан жойланишига қараб, π-комплексни *син* ва *анти* тарзга ажратилади:



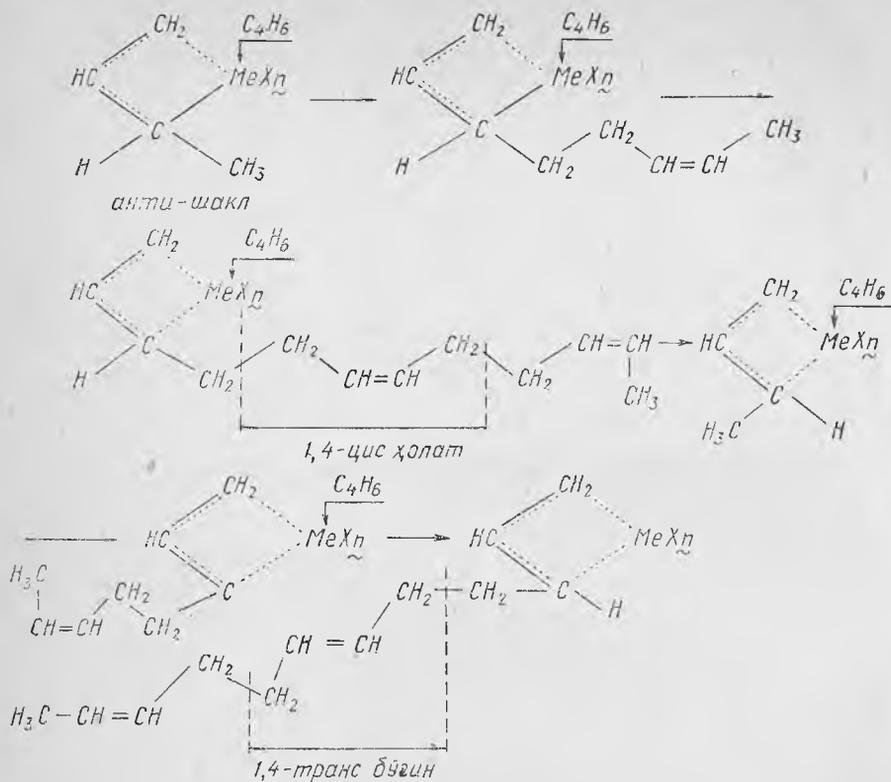
6-жадвал

Изопрен ва бутадиен полимерларининг тузилишига катализатор таркибининг таъсири

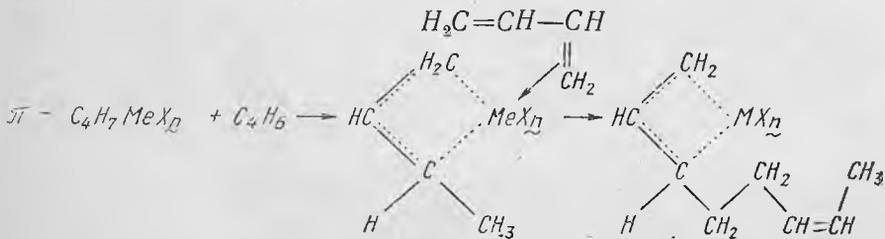
Катализатор	мономер бўғинларининг миқдори			
	1,4 — цис	1,4 - транс	1,2	3,4
Полибутадиен				
TiCl ₄ — AlR ₃	7,8	21	1	—
CoCl ₂ · X _n — AlCl (C ₂ H ₅) ₂	96	2	2	—
VC1 — AlR ₃	0	97—98	2—3	—
Co (C ₅ H ₇ O ₂) ₃ — AlR ₃	1—2	1—10	88—98	—
Полиизопрен				
TiCl ₄ — Cd (C ₂ H ₅) ₂	96	0	—	4
TiCl ₄ — AlR ₃	98	—	—	—
(π- C ₃ H ₅ CrCl ₂) ₂	—	57	17	26
(π- C ₃ H ₅) ₃ Cr	—	27	18	55

Ўсувчи занжир учуда мономер бўғинларининг ҳосил бўлиши актив марказ, π-комплекснинг фазовий тузилишига боғлиқ бўлади. Масалан, мономер (бутадиен-1,3) нинг молекуласи актив марказ таркибида икки хил йўл билан жойлашиши мумкин. (Биринчиси Me ... CH₂-боғи билан. Иккинчисиде эса Me ... CH-боғи билан). Биринчи йўл билан мономер молекулаларини келиб жойлашишидан 1,4-*цис* фазовий тузилишга эга бўлган полимер занжири ҳосил бўлади.

Агар π-лиганд комплекси *анти* тарзда бўлса, у ҳолда мономер молекуласи ўсувчи занжирга *цис*-1,4 бўғинлар ҳосил қилиб бирикади, *син* — тарзда эса π-комплексда мономер молекуласи 1,4-*транс* ҳолатдаги бўғинлар ҳосил қилиб бирикади:



π -каталитик актив комплекс таркибдаги металл атомининг мусбат зарядининг ортиб бориш билан 1,4-цис тузилишга эга бўлган мономер ҳалқаларининг ҳосил бўлиш эҳтимоллиги кучаяди. Чунки бундай ҳолатда — цис тузилишига эга бўлган π -комплекс ҳосил бўлиш жараёнида мономер молекуласининг ҳар иккала қўшбоғи ҳам қатнашади. Натижада ўсувчи занжирда мономер ҳалқалари цис — фазовий тузилишига эга бўлган изомер ҳосил қилиб бир-бири билан бирикади:



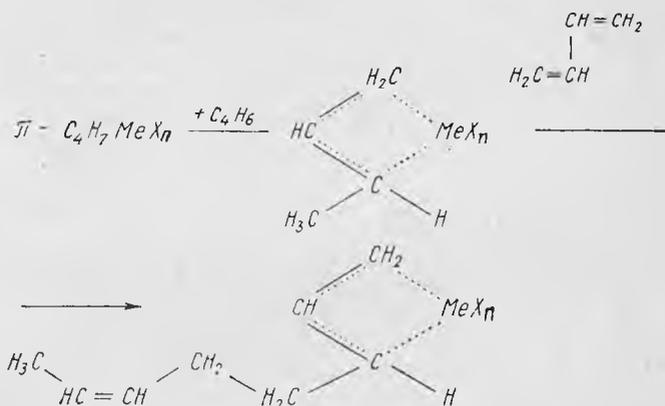
Ҳақиқатан X ўрнида электроманфийлиги кучлироқ бўлган атомлар жойлашган бўлса, (шунингдек, каталитик системага

Льюис кислоталари ёки электронакцепторлик хоссалари кучли бўлган қутбланган моддалар қўшилса) бутадиендан 1,4-ҳалқали — *цис* тузилишга эга бўлган полибутадиен ҳосил бўлади.

Каталитик системага қўшилган электрон-акцепторлик (ЭА) хоссасига эга бўлган моддалар π -комплексдаги металл атомида мусбат заряднинг миқдорини ортишига олиб келади.



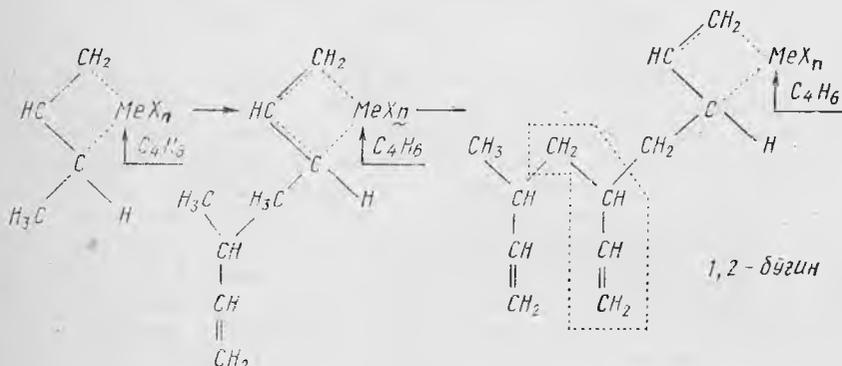
1,4-*цис* мономер бўғинларининг ҳосил бўлишига, катализаторнинг самарадорлиги, π -комплексларнинг оксидланиши туфайли ҳам ортиб боради. Каталитик системага бир қатор моддалар (масалан, сув, оддий эфирлар, сульфидлар, фосфитлар, аминлар ва ҳ.к.) қўшганда оралиқ металл атомидаги мусбат заряд миқдори камаяди. Металл атомидаги мусбат заряднинг камайиши билан мономернинг мавжуд икки қўшбоғи орасида координацион боғнинг ҳосил бўлиш эҳтимоллиги ҳам камайиб, фақат қўшбоғнинг биттаси билан координацияланиши эҳтимоллиги ортади ва мономер молекуласи — *транс* ҳолдаги фазовий тузилишга эга бўлган бўғинларидан иборат бўлади. Ҳосил бўлган комплекс бу ҳолда — *син* шаклга эга бўлади.



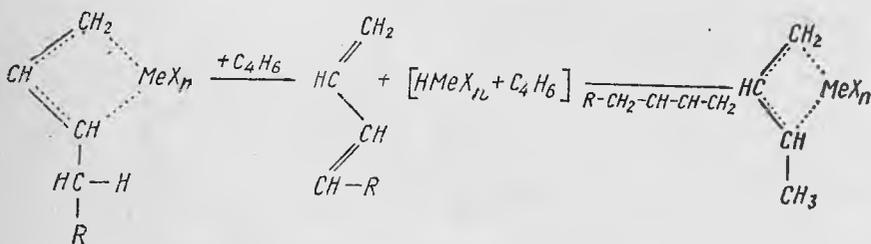
Анти — шаклга нисбатан π -комплекснинг *син* — шакли термодинамик жиҳатдан барқарорроқ бўлганлиги учун занжирнинг ўсиш реакцияси билан бир қаторда *анти* — шаклдан *син* — шаклга ўтиш (изомерланиш) ҳам кузатилиши мумкин. Бундай изомерланиш реакциялари, айниқса, системада мономер миқдори камайдган сари яққолроқ намоён бўлади. Чунки системада мономер миқдори камайиши билан занжирнинг ўсиш реакциясининг тезлиги ҳам камаяди. Бироқ *син* — *анти* изомерланиш реакциясининг тезлиги ўзгармай қолади. Масалан, системада бутадиеннинг миқдори 4 дан 0,04 моль/л га камайиши натижасида ҳосил бўлаётган полибутадиен таркибида 1,4-*цис* бўғинли тузилишга эга

бўлган занжирнинг миқдори 94—95% дан 74% гача камаяди. Мономер молекуласининг π -аллил комплексидаги металл билан СН боғи орасида бириктириш натижасида, асосан 1,2 тузилишга эга бўлган қатъий тартибда жойлашган мономер бўғинларидан иборат полимер ҳосил бўлади.

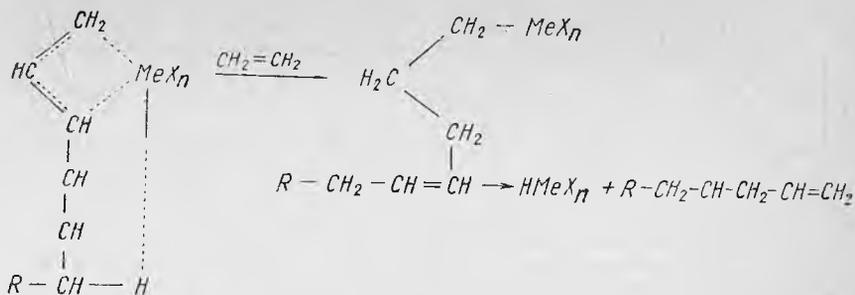
Бундай ҳолда, актив марказ π -комплекс асосан *син* — шаклдаги тузилишда бўлади.



Занжирнинг узилиши — полимерланиш жараёнида мономер молекуласидан ўсаётган занжирга водород атомининг узатилиши натижасида (яъни мономер молекуласи билан бириккан оралиқ металлнинг π -аллил комплексидаги гидрид ионининг узатилиши билан борадиган реакция туфайли) содир бўлади.

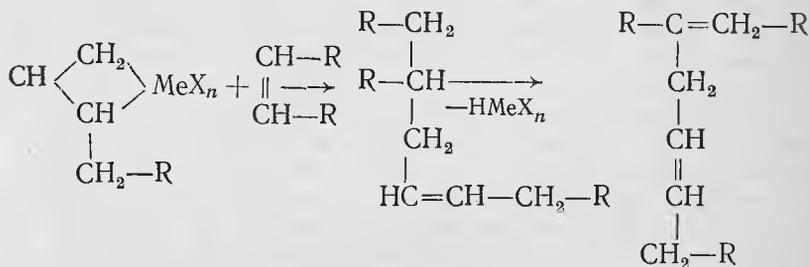


Олефин углеводородларининг актив марказ π -комплекслар таъсиридан полимерланишида мономер молекуласидан водород атомининг занжирга узатилиш реакцияси осонлик билан содир бўлади. Чунки ўсаётган занжир учидagi мономер тутган бўғинда π -электронларнинг йўқлиги сабабли актив марказ, мономернинг кейинги молекуласи билан бириктириш натижасида π -комплекс парчаланadi, ҳосил бўлган металл — органик бирикма занжир учидa мономер бўғини билан бирламчи σ -боғ ҳосил қилиб боғланиб қолади:



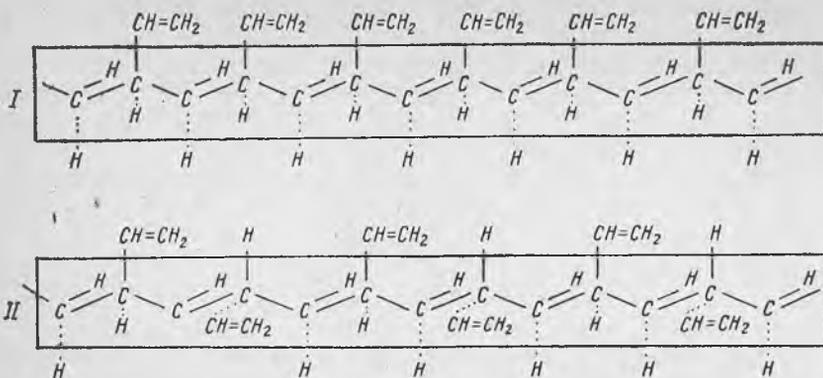
Демак, этилен ва унинг гомологлари ион — координацион полимерланишни тартибга туширувчи моддалар (регуляторлар) сифатида ишлатиш мумкинлигини кўрамиз.

Дарҳақиқат, 3% ли этилен қўшиб 5°C ҳароратда бутадиенни $[\text{CoCl}-\text{AlCl}(\text{изо}-\text{C}_4\text{H}_9)_2]$ катализатор иштирокида полимерланганда ҳосил бўлган полибутадиеннинг молекуляр массаси 440 мингдан 208 минггача камаяди. Полимерланиш тезлиги эса бутун жараён даврида деярли ўзгармайди. Шунингдек, диен каучугининг мономер бўғини занжирида этиленга ўхшаш қўшбоғ тутганлиги туфайли π -аллил комплекс билан реакцияга киришиб, тармоқланган занжирли полимер ҳосил қилади:



Мономернинг полимерга айланиш даражаси ортиб борган сари бундай реакцияларнинг содир бўлиш эҳтимоллиги ҳам ортади. Ўз навбатида тармоқланган занжирнинг катталиги ҳам ортади. Шу билан бир қаторда ҳосил бўлган каучукнинг молекуляр массасининг тақсимланиш даражаси кенгайди. Баъзи ҳолларда молекуляр массанинг тақсимланиш диаграммасида иккита максимум қийматлардан иборат эгри чизиқлар ҳосил бўлиб, бимодель характерга эга бўлган каучуклар ҳосил бўлади. Шунингдек, Циглер — Натта катализаторлари иштирокида ҳам изопрен каучугидан ташқари техникавий аҳамиятга эга бўлган мунтазам тартибли — *цис*-бутадиен каучуклари олинмоқда.

Молекуласи таркибидаги қўшбоғда ўринбосарлар тутган мономерларнинг Циглер — Натта катализаторлари иштирокида полимерланишидан мунтазам тартибли (стереорегуляр) полимерлар олиш мумкин. Мономер қўшбоғидаги углерод атоми ўрин-



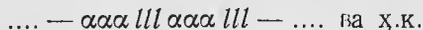
21- расм. 1, 2 — полибутадиен молекуляр занжирининг тузилиши;
I — изотактик, II — синдиотактик.

босар тутганлиги сабабли, у ассиметрик атомга айланади. Шу сабабдан ҳам ҳосил бўлаётган полимер макромолекуласи уч хил фазовий изомерга эга бўлади.

Агар молекулада мономер ҳалқалари α ва l шаклда полимер ва ўринбосарлар занжирининг фақат бир томонида такрорланиб келса, бундай полимер *изотактик* полимер дейилади.

Агар молекулада мономер бўғинлар α ва l шаклда кетма-кет бирикиб, унинг ўринбосарлари полимер занжирининг ҳар томонида жойлашган бўлса, бундай полимерлар — *синдиотактик* тузилишли полимерлар дейилади (21-расм). Агар полимер занжирида мономер бўғин ўринбосарлари тартибсиз жойлашган бўлса, бундай полимерлар *атактик* полимерлар дейилади (*изос* — бир хил, *тактик* — тартиб).

Бундан ташқари молекулада мономер ҳалқалари α ва l шаклда полимер занжирининг алоҳида қисмларида кетма-кет такрорий равишда (яъни блок шаклида) жойлашган полимерлар ҳосил бўлиши мумкин. Бундай полимерлар мунтазам блок полимерлар дейилади ва қуйидагича тузилишга эга бўлади:



Полимерлар тузилишидаги бундай хилма-хилликлар уларнинг хоссаларига катта таъсир кўрсатади.

Атактик полимерлар бошқа тузилишга эга полимерларга қараганда молекулалари зич жойлашган бўлиб, улар кристалл фазаларга эга бўлмаганлиги сабабли, чўзилганда мўрт бўлганлиги учун тезда узилади.

Улар изотактик полимерларга қараганда яхши эрувчан бўлади. Изотактик ва синдиотактик полимерлар атактик полимерларга қараганда нисбатан молекулалари зичроқ жойлашган ҳамда чўзилиш мустаҳкамлиги кучлироқ ва тез кристалланиш хусусиятига

эга бўлади. Қуйида ҳар хил тузилишга эга бўлган полибутадие-нинг суюқланиш ва шишаланиш ҳарорати берилган.

Стереоизомер	Суюқланиш ҳарорати; T_c , °C	Шишаланиш ҳарорати; T_{sh} , °C
Изотактик—1,2 полибутадие	120 —	— (—) 10
Синдиотактик полибутадие	1,2 — 154	— — — —
Транс — 1,4 полибутадие	— 135 —	— (—) 83
Цис — 1,4 — полибутадие	— 10 дан + 1 гача	— (—) 110

Кейинги пайтларда полимерланиш жараёнини фаоллаштириш учун бир қатор каталитик системалар топилган бўлиб, уларнинг полимерланишига таъсир механизми ҳам Циглер — Натта катализатори механизми каби бўлади. Булар никель, кобальт, ванадий, молибден оксидларининг алюминий оксидига қўшиб тайёрланган катализаторлардир. Катализаторлар таркибига уларни активлаш учун ҳар хил промоторлар (металл алкиллари) ҳам қўшилади.

Катализаторлар таркибидаги фаол бирикмалар Циглер — Натта катализаторларига ўхшаш актив марказлар, комплекслар ҳосил қилади. Катализаторлар иштирокида полимерланиш жараёнлари 100—200°C ҳарорат ва маълум босим остида (3,0—3,5 МПа) эритмаларда олиб борилади.

Таркиби оксидли бирикмалардан иборат катализаторлар таъсирида *транс*-1,4 тузилишга эга бўлган стереорегуляр диен полимерлар олиш мумкин. Қўпчилик ҳолларда катализатор сифатида хромоксидлари ишлатилади. Масалан, α -олефинларнинг бундай катализаторлар иштирокида полимерланишдан стереорегуляр тузилишга эга бўлган полимерлар — полиолефинлар олинади. Катализаторларнинг каталитик таъсирининг самарадорлиги хром атомининг валентлик ҳолатини ўзгаришига боғлиқдир. Шундай қилиб, полимеризация жараёнининг дастлабки босқичи хром (VI) валентли бирикмаси таъсирида борса, макромолекуланинг ўсиш жараёни эса хром (II) ва хром (III) бирикмалари таъсирида боради. Масалан, хромли катализаторлар таъсирида этиленни полимерланиш жараёни тезлиги, катализатор таркибидаги хром атомининг қайтарилиш тезлигига боғлиқ эканлиги амалий тажрибалар натижасида аниқланди. Полимерланиш жараёнининг дастлабки босқичида мономер билан катализатор (хром (VI) бирикмаси) ўзаро бирикиб оралиқ бирикмани ҳосил қилади ва мономернинг молекуласи таъсирида оксидланиш-қайтарилиш реакцияси содир бўлиб хромнинг қуйи валентли бирикмаси ҳосил бўлади. Содир бўлган ўзаро таъсир натижасида хроммономер комплекси асосида ўсувчи марказ ҳосил бўлиб, полимерланиш жараёни содир бўлади.

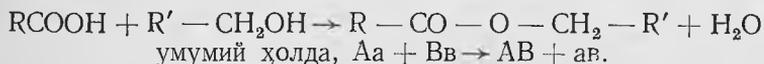
V БОБ

ПОЛИКОНДЕНСАТЛАНИШ РЕАКЦИЯЛАРИ

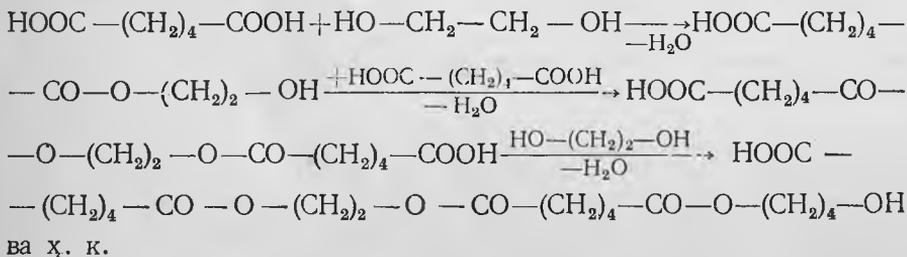
Молекуласининг таркибида бир неча функционал атомлар гуруҳи тутган моддаларнинг ўзаро бир-бири билан босқичма-босқич бирикиши натижасида юқори ҳамда қуйи молекуляр бирикмалар ҳосил бўлиши билан борадиган жараёнларга поликонденсатланиш жараёнлари деб аталади.

Бундай типдаги жараёнларга мисол қилиб дикарбон кислоталарининг икки атомли спиртлар — гликоллер билан ўзаро бирикиб полиэфирлар ҳосил бўлиш жараёнини келтириш мумкин.

Органик кимё курсидан маълумки, карбон кислоталарининг спиртлар билан ўзаро таъсири натижасида мураккаб эфирлар ҳосил бўлади:



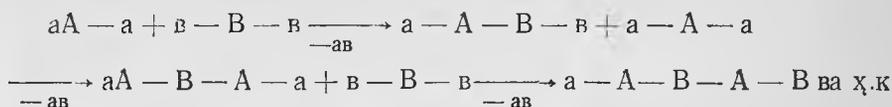
Бу ерда А ва В ўзаро таъсирлашаётган молекулаларнинг қолдиқлари; а ва в — функционал атомлар гуруҳи; ав — жараёнда ҳосил бўладиган қуйи молекуляр модда. Келтирилган мисолда юқори молекуляр бирикмалар ҳосил бўлмайди, чунки конденсатланиш жараёни давом этиши учун ҳосил бўлган реакция маҳсулотида — COOH ва —OH функционал группалар этишмайди. Демак, занжирли конденсатланиш жараёнини давом этиши учун дастлабки моддалар молекуласининг таркибида икки ёки ундан ортиқ функционал атомлар гуруҳи мавжуд бўлиши керак ва уларнинг ўзаро конденсатланиши (бирикиши) натижасида жараённинг кейинги ҳар бир босқичида дастлабки моддалар каби функционал гуруҳлари тутган оралиқ бирикмалар ҳосил қилиб, занжир борган сайин ривожлана бориши керак. Мисол сифатида адипин кислотасининг этиленгликол билан кўп марталиб конденсатланиши натижасида юқори молекуляр бирикма полиэфир ҳосил бўлишини кўриш мумкин:



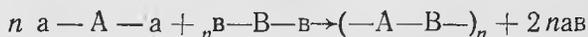
Бундай ўзаро таъсир натижасида чизиқсимон полиэфир ҳосил бўлади:



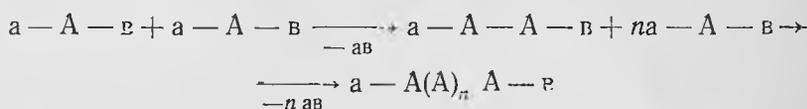
Умумий ҳолда поликонденсатланиш реакциялари:



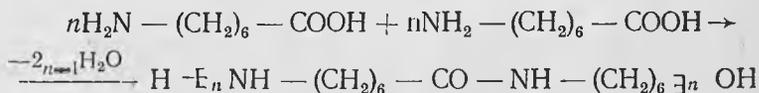
шаклида тавсифланади. Агар поликонденсатланиш реакциясида икки турдаги бир хил функционал атомлар гуруҳи тутган бирикмалар қатнашса, бундай жараён гетерополиконденсатланиш дейилади ва умумий ҳолда қуйидагича ифодаланади:



Агар бир модданинг ўзида ҳар хил функционал атомлар гуруҳи бўлса-ю, улар ўзаро таъсирлашиб юқори молекуляр бирикма ҳосил қилса, бундай жараён гомополиконденсатланиш дейилади. Бу жараённи қуйидаги умумий тенглама билан ифодалаш мумкин.

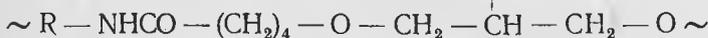
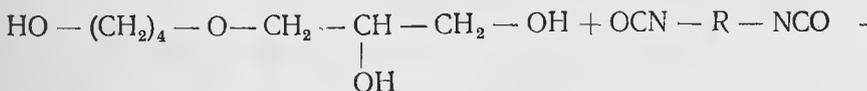
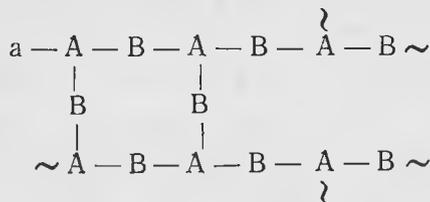
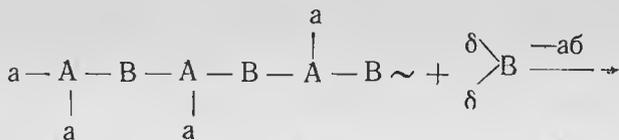


Бундай реакцияга аминокислоталардан полиамидларнинг олиниш жараёни мисол бўла олади. Аминоэнант кислотасидан полиэнант ҳосил бўлиш жараёни бунга мисол бўла олади:

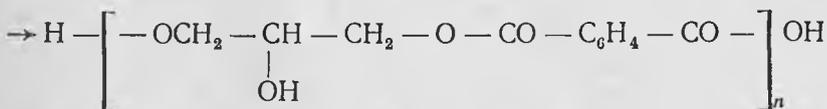
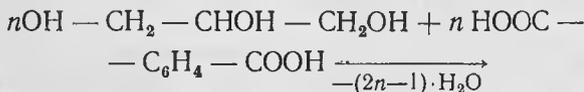


Бифункционал бирикмаларининг поликонденсатланиши натижасида фақат чизиқсимон полимерлар ҳосил бўлса, бундай жараён чизиқсимон поликонденсатланиш жараёни дейилади.

Поликонденсатланиш жараёнида иккитадан ортиқ функционал атомлар гуруҳи тутган мономерлар қатнашса, фазовий тўрсимон тузилишга эга бўлган полимерлар ҳосил бўлади. Бундай жараённи учламчи фазовий поликонденсатланиш дейилади. Мисол тариқасида бутандиол ва глицерин аралашмасини изоционатлар билан поликонденсатланиш жараёнини кўрсатиш мумкин. Бу жараёнда ўсаётган занжирлар таркибидаги функционал атомлар гуруҳлари глицерин молекуласининг қолдиқлари билан ўзаро таъсири туфайли улар бир-бири билан тиқилиб, фазовий тўрсимон тузилишга эга бўлган полимерларни ҳосил қилади:



Уч атомли спиртлар билан дикарбон кислоталарининг поликонденсатланишидан чизиксимон тузилишга эга бўлган полимерлар ҳам ҳосил бўлади. Бу ерда R_m — занжирнинг чизиксимон қисми. Глицерин билан *пара*-фтал кислотасининг поликонденсатланиш жараёнининг биринчи босқичида глицерин бифункционал мономер сифатида қатнашиб, чизиксимон тузилишга эга глифтал полимерларни ҳосил қилади.



Жараён давомида ҳарорат кўтарилиши билан занжирнинг глицерин молекуласи қолдиқлари мавжуд бўлган қисмида (яъни унинг учида) функционал гуруҳ билан ўсаётган занжир ўзаро таъсирланиб, тўрсимон тузилишга эга бўлган полимер ҳосил қилади.

Поликонденсатланиш жараёнида кўп функционалликка эга бўлган мономерлар билан турли хил функционал гуруҳлар тутган димер, тример, тетрамер олигомерлар билан ўзаро таъсирлашуви босқичма-босқич тартибда боради. Фазовий поликонденсатланиш даврида эритувчиларда эритмайдиган полимерлар ҳосил бўлади. Чунки, чизиқсимон тузилишга эга ўсаётган занжирнинг функционал гуруҳлари таъсирида макромолекуланинг мустаҳкам кимёвий боғ ҳосил қилиб тикилиши туфайли унга эритувчи молекулаларини таъсири жуда кам бўлади. Аралашмада сақичсимон бирикманинг ҳосил бўлиши система қовушоқлигининг ортиб бориши билан содир бўлади. Шу сабабли ўсаётган занжирнинг функционал гуруҳларини димер, тример, олигомер билан ўзаро таъсирланиш реакцияси сусаяди ва бу босқичда поликонденсацияланиш жараёни тўхтайтиди, фақат айрим ҳоллардагина охиригача боради. Шу билан бир қаторда реакциянинг аралашма бирданига икки қисмга ажралади; эримайдиган сақичсимон модда ва эрийдиган маҳсулотдан иборат бўлади. Сақичсимон моддадан эрийдиган маҳсулотни эритувчилар ёрдамида экстракция қилиш йўли билан ажратиш олинади.

Реакцион аралашманинг қисмларга (фазаларга) ажралиш нуқтасини характерлайдиган катталиқ (P) билан ишораланади ва унинг реакция тугалланишининг критик даражаси ($P_{кр}$) дейилади. Сақичсимон модданинг эримаслиги, унинг таркибидаги макрозанжирларнинг ўзаро кимёвий мустаҳкам боғ ҳосил қилиб бир-бири билан тикилган бирламчи молекуляр тўрдан иборат бўлганлиги учун эритувчи молекулалари уларни бир-биридан ажрата олмайди. Сақичсимон модданинг ҳосил бўлиш нуқтасида молекуляр массанинг ўртача соний қиймати унчалик катта бўлмай, ўртача вазний қиймати чексизликка интилади, яъни юқори молекуляр массага эга бўлмайди.

Эрийдиган маҳсулотнинг миқдори сақичсимон модда ҳосил қилиш нуқтасига эришилгандан кейин кескин камайди; қовушоқ реакциянинг аралашма олдиницига эластик юмшоқ, кейин эса суюқланмайдиган ва эримайдиган маҳсулотга — қатронга айланади. Пировардида, реакцияга фаоллиги кучлироқ функционал гуруҳларнинг макромолекула тўри ичида бир-биридан узоқ жойлашгани учун уларнинг кўпчилиги жараён даврида сақланиб қолади, яъни чизиқсимон поликонденсацияланиш жараёнига нисбатан учламчи поликонденсатланиш жараёнида қатнашаётган мономерларнинг функционал актив гуруҳларидан фойдаланиш даражаси кам бўлади. Учламчи поликонденсатланиш ва полимерланиш жараёнларини амалиётда қўлланилганда айрим ҳолларда учта муҳим босқичларга эътибор берилади.

Биринчи босқич: $P < P_{кр}$ бўлганда реакциянинг массада кўпроқ чизиқсимон макромолекуляр занжирнинг ўсиш тезлиги устун бўлганлиги туфайли ҳосил бўладиган полимер эрувчан ва ҳарорат таъсирида суюқланувчан бўлади.

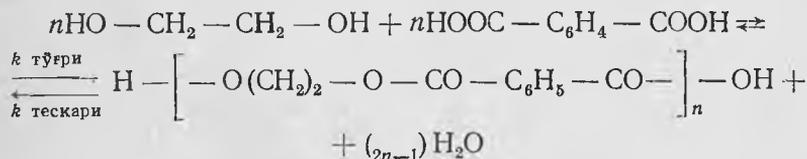
Иккинчи босқич: $P \approx P_{кр}$ реакциянинг муҳитда ўсаётган занжирда тўрсимон тузилиш бошланиб, эримайдиган полимер ҳосил бўлди, аммо у

эластик ва юмшоқ ҳолатда бўлади, бу босқични ҳамма вақт ҳам кузатиб бўлавермайди.

Учинчи босқичда ($P > P_{кр}$) ҳосил бўлган полимер суюқланмайди ви эритувчиларда эримайди.

Кўпчилик ҳолларда жараёни маълум шароитларда ўтар ҳолатда тўхтатиб, реакцион массани қиздириб ёки маълум миқдорда мономерлар ёки катализаторлар қўшиш билан реакцияни қайтадан давом эттириш мумкин. Бу ўтар ҳолат босқичини полимерларни қайта ишлаш (шакллантириш) даврида тўғридан-тўғри олиб бориб ҳароратга, агрессив муҳит таъсирига чидамли маҳсулотлар олинади. Шу сабабдан ҳам юқори молекуляр бирикмалар ишлаб чиқариш жараёнида полимерларни термореактив, (ҳарорат таъсирига чидамли — реактопласт) ҳарорат таъсирида суюқланмайдиган ва эримайдиган ҳолатга ўтадиган полимерларга ва термопластик ҳарорат таъсирида қайта ишлаганда пластиклик хоссасини йўқотмайдиган полимерга бўлинади. Шу сабабдан ҳам ҳозирги кунда юқори молекуляр бирикмалар (полиамидлар, полиэфирлар, фенол-формальдегид, мочевино-формальдегид, меламино-формальдегид, дициан — диамид, кремний — органик полимерлар) олишда поликонденсацияланиш жараёнларидан кенг фойдаланилади.

Поликонденсацияланиш жараёни дастлабки реакцияга киришаётган мономерларнинг тузилишига, табиатига ва реакцион муҳитнинг шароитига боғлиқ бўлиб, мувозанатли (қайтар) ва мувозанатсиз (қайтмас) поликонденсацияланиш жараёнларига бўлинади. Мувозанатли поликонденсацияланиш жараёнининг асосий белгиларидан бири, системада борадиган ўзаро таъсир реакциясининг қайтарлигидир. Жараён даврида полимер занжирининг ўсиш реакцияси билан бир қаторда, системада ҳосил бўлаётган қуйи молекуляр маҳсулот таъсирида ўсаётган занжирнинг парчаланиш реакцияси билан биргаликда занжирлараро бошқа реакциялар ҳам содир бўлади. Бундай жараён учун мисол тариқасида, мураккаб полиэфирларнинг ҳосил бўлишини келтириш мумкин (этиленгликол билан терефталат кислотасининг поликонденсацияланиш реакцияси):



Тўғри реакция тезлигининг доимийлиги билан тескари реакция тезлигини доимийлигини ўзаро нисбати — поликонденсацияланиш мувозанатининг доимийлиги дейилади ва қуйидагича ифодаланади:

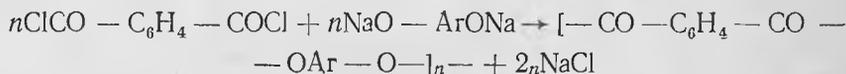
$$K_m = \frac{M_{\text{тўғри}}}{M_{\text{тескари}}}$$

Мувозанатли поликонденсатланиш жараёни учун K нинг қиймати унчалик катта эмас ($K_m \leq 10^2$). Полиэфирлар олиш учун эса мувозанат доимийлигининг қиймати $K_M < 4 - 10$ бўлиши керак. Шунинг учун ҳам ҳосил бўлаётган полимернинг миқдорини ошириш учун реакция муҳитидан ҳосил бўлаётган қуйи молекуляр моддани чиқариб туриш керак бўлади. Бунинг учун жараёни ҳавосиз муҳитда (вакуумда) олиб борилади. Система ҳароратини ошириб, қуйи молекуляр маҳсулот реакцион муҳитдан чиқариб турилади. Баъзи ҳолларда катализатор (масалан, натрий алюминат) қўшилади; реакцион муҳитнинг қорусоқлигини камайтириш учун системага инерт эритувчилар қўшиб турилади. Агар мувозанат доимийлигининг қиймати $K_n \geq 10^3$ дан катта бўлса, у ҳолда поликонденсатланиш жараёни амалий жиҳатдан қайтмас характерга эга бўлади.

Бундай жараёнларда қуйидаги ҳоллардагина занжир парчаланшининг олдини олиш мумкин.

1. Қайтар реакцияларнинг тезлиги кичик бўлганида поликонденсатланиш жараёни унча юқори бўлмаган ҳароратда ҳам тезгина боради. Масалан, полиэфир олиш учун гликол билан дикарбон кислота аралашмаси ўрнига дикарбон кислотанинг хлор ангидриди билан гликолятлар олинса, поликонденсатланиш жараёни оддий лаборатория шароитида бир неча дақиқалар ичида содир бўлади.

2. Поликонденсатланиш жараёнида ҳосил бўлаётган полимер макромолекуласи ажралиб чиқаётган қуйи молекуляр моддалар билан ўзаро таъсирлашмаслиги туфайли ва жараён давомида қайтар реакциялар кузатилмайди. Масалан, поликарбонатлар олишда дикарбон кислоталарни хлор ангидриди билан натрий фенолятларнинг ўзаро таъсири натижасида ажралиб чиқадиган ош тузи ҳосил бўлаётган полимер макромолекуласи билан ўзаро реакцияга киришмайди:



Худди шунингдек, амалий жиҳатдан қайтмас поликонденсатланиш жараёнларига полифенолформальдегид, полисилоксан, полиалкиленгликол, полиуретанларнинг полирекомбинатланиш жараёнлари ва бошқа бир қатор реакцияларни киритиш мумкин.

Поликонденсатланиш жараёнларининг дастлабки босқичида мономер молекуласининг асосий миқдори бир-бири билан реакцияга киришиб, димер, тример ва олигомерлар ҳосил қилади ва улар ўзаро бирикиб полимерланиш занжирини яратади. Демак, жараённинг кейинги полимер ҳосил бўлиш босқичида реакцион системада занжирнинг ўсишида дастлабки мономерлар қатнашмайди.

1. ПОЛИКОНДЕНСАТЛАНИШ ЖАРАЁНИНИНГ КИНЕТИКАСИ

1877 йилда Н. А. Меншуткин конденсатланиш жараёнини чуқур ўрганиб, қуйидаги хулосага келди: жараённинг тезлиги ёғ кислотасининг ва спиртнинг занжирини узунлигига боғлиқ бўлмасдан, гидроксил ва карбоксил гуруҳларнинг моляр миқдорига боғлиқдир.

Дарҳақиқат, полиэфирлар ҳар қандай полимерланиш даражасида полимер занжирининг иккала учида ҳам карбоксил ва гидроксил атомлар гуруҳи тутган бўлиб, у кислота ва спиртли хоссаларга эга бўлади. Шу сабабдан поликонденсатланиш кинетикасини ифодалашда ҳар иккала функционал атомлар гуруҳини фаоллиги бир хил деб олиб, улар полимер занжирини узунлигига боғлиқ эмас, деган мулоҳазага асосланади. Бу қоида Флори қоидаси деб ҳам юритилади. Бу қоида бир қатор тажрибаларда исботланган бўлиб, уни қўллаш амалий натижаларни ҳисоблашда бирмунча енгиллик туғдиради. Шу билан бир қаторда физикавий ва химиявий омиллар таъсирида функционал гуруҳларнинг реакцияга фаоллиги ўзгариб туришини кўрсатувчи хулосалар ҳам бор.

Поликонденсатланиш кинетикасини аниқ ҳисоблаб чиқиш учун мономернинг полимерга айланиш даражаси тушунчасидан фойдаланамиз. Полимерга айланиш даражаси вақт бирлиги ичида ўзаро таъсир реакциясига қатнашаётган функционал гуруҳлар қисмини ифодалайди. Маълум t вақт бирлиги ичида реакцияга қатнашаётган функционал гуруҳларнинг миқдори бир-бирига тенг $[a] = [e]$ деб поликонденсатланиш жараёнининг тезлигини қуйидаги тенглама орқали ифодалаш мумкин.

$$-\frac{dCa}{dt} = -\frac{dCe}{dt} = k [Ca] [Ce] \quad (1)$$

$$[a] = [e] \text{ бўлгани учун } \frac{dCa}{dt} = k [Ca]^2 \quad -\frac{dCa}{[Ca]^2} = k dt \quad (2)$$

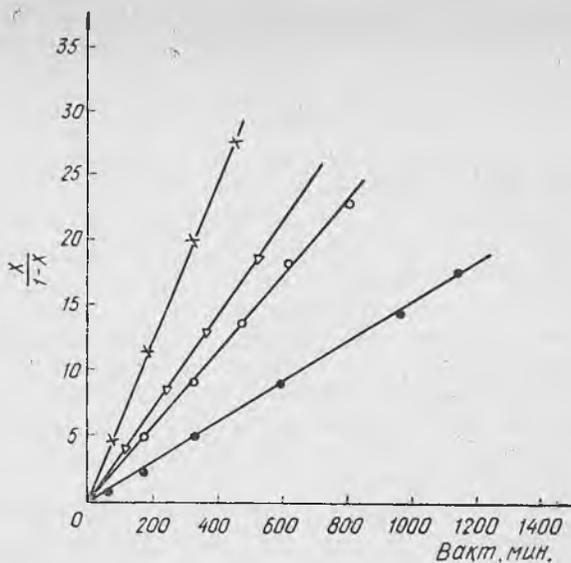
Бу тенгламани $Ca_0 - Ca$ оралиқ учун интеграллаб, полимерга айланиш даражасини X билан ишораласак:

$$X = [Ca_0] - \frac{Ca}{[Ca_0]} \quad (3), \quad (2) \text{ дан } \frac{1}{[Ca]} - \frac{1}{[Ca_0]} = kt + K$$

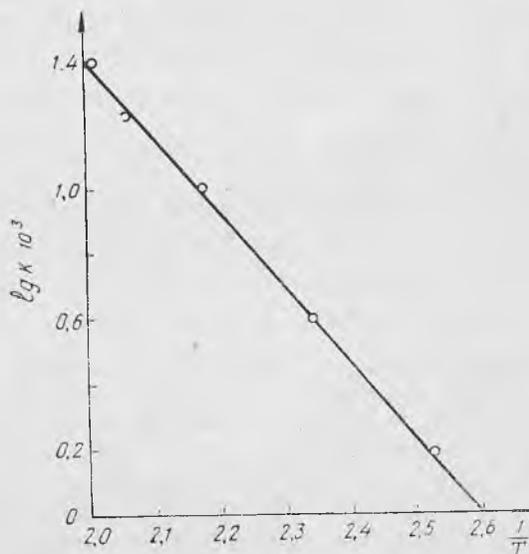
$$kt Ca_0 = \frac{X}{1-X} \quad (4)$$

Бу тенглама қайтмас ва қайтар жараёнларнинг дастлабки босқичлари учун қаноатланарли ҳисобланади (чунки у ҳолда қайтар реакциянинг бориши эътиборга олинмайди). (4) тенгламадан ўзаро реакцияга киришаётган моддаларнинг миқдори уларнинг умумий молекулалари сони N га пропорционаллигини инобатга олиб, t вақт оралиғи учун:

$$\frac{1}{N} = kt + K \quad (5)$$



22-расм. Полимерланиш даражасини реакция вақтига боғлиқлиги (адипин кислотасининг декаметиленгликол билан поликонденсатланиши).



23-расм. Полимерланиш тезлиги доимийлигининг реакция ҳароратига боғлиқлик чизиги ($E_0 = 50$ кЖ/моль).

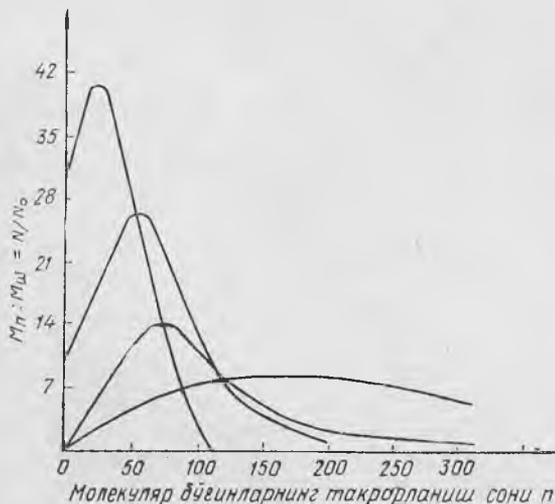
N қийматини $N_0 = N_x^-$ тенгликдан (5) га қўйсақ, полимерга айланиш даражаси вақтга нисбатан тўғри чизиқ тенгламасига эга бўламиз:

$$\frac{x}{N_0} = kt + K \quad (6)$$

кузатилган амалий тажрибалар бу назарий тенгламанинг тўғри эканлигини исботлади (22, 23-расм).

Демак, тажриба натижалари асосида поликонденсатланиш жараёни ҳақиқатан ҳам иккинчи тартибли реакциялар типига мансуб эканлиги аниқланди. Расмлар кўрсатадики, полимерланиш даражасининг юқори қийматларида ҳам чизиқли қонуният сақланиб қолади; демак, реакциянинг тезлиги функционал гуруҳларнинг молекулалари ўлчамига боғлиқ эмас. Шунингдек, реакция тезлиги доимийлигини логарифмик қийматининг ҳароратнинг тескари қийматига тўғри чизиқли боғланиши Аррениус тенгламасини тўла қаноатлантиради. Бу ҳолатлар Н. А. Меншуткин айтган хулосани тасдиқлайди.

Поликонденсатланиш маҳсулотларини молекуляр массавий тақсимланишини ҳисоблаш учун $P_n = x^{n-1} \cdot (1-x)$ (7) тенгламадан фойдаланилади; бу ерда P_n — поликонденсатланиш маҳсулотнинг молекуляр массавий тақсимланиши, n — бўғинларнинг такрорланиш сони (n — мерли молекулаларга оид қиймат), x — реакцияга киришган функционал группалар сонининг дастлабки группалар сонига нисбати, уни реакциянинг тугалланиш даражаси (P) деб юритилади (24-расм). Реакциянинг тугалланиш даражаси қанчалик катта бўлса, молекуляр масса шунча юқори ва унинг тақсимланиш оралиғи ҳам шунча катта



24-расм. Занжирдаги ҳалқалар сонига қараб полимер молекуляр қисми массасининг тақсимланиш эгри чизиқлари.

бўлади. Жараённинг дастлабки босқичларида молекуляр массаси кичик бўлган полимерлар ҳосил бўлади.

Полифункционал мономерлар учун қатрон ҳосил бўлиш нуқтасида полимерга айланиш даражаси, уларнинг функционаллигига боғлиқ бўлади. Агар мономерларнинг функционаллик даражасини \bar{f} , дастлабки мономер молекулаларининг сонини N_0 , реакцияга киришаётган мономерларнинг функционал гуруҳларини умумий сонини $N_0 f$ реакцияга киришмай қолган мономерларнинг молекулалар сонини N билан ишоралаб жараённинг тугалланиш даражаси (P) қуйидагича ифодаланади.

$$P = \frac{2(N_0 - N)}{N_0 \cdot \bar{f}} \quad (8)$$

Ўртача поликонденсатланиш даражаси \bar{x} деб, $\bar{N}_0 = xN$ дан $\frac{1}{x} = \frac{N}{N_0}$ бўлади десак, у ҳолда (8) Карозерс тенгламасини келтириб чиқарамиз.

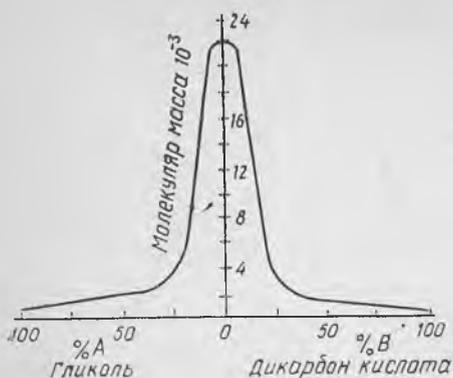
$$P = \frac{2}{\bar{f}} - \frac{2}{x \bar{f}} \quad (9), \text{ бундан } \bar{x} = \frac{2}{2 - P\bar{f}}$$

Агар $f > r$ бўлса, у ҳолда, юқоридаги мулоҳазалар асосида $\bar{x} = \frac{1}{1 - P}$ бўлади. Демак, $f > 2$ бўлганда, \bar{n} нинг қиймати узлуксиз ортиб боради.

($P \rightarrow \infty$), у ҳолда нисбат $\frac{2}{x \bar{f}} \rightarrow 0$ бўлиб, смола ҳосил бўлиш нуқтасида жараённинг тугалланиш даражаси.

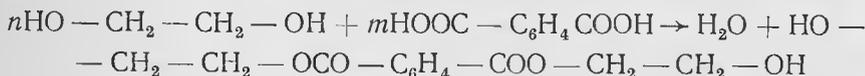
Бу ерда N_0 — реакцияга киришган реакцион актив марказлар сони, $\frac{2(N_0 - N)}{N_0 f}$ дастлабки реакцион актив марказлар сони, яъни поликонденсатланиш \bar{x} даражасининг ўртача қиймати. $\bar{x}_\infty = \frac{2}{f}$ (10) бўлади.

Демак, $f = 2$ бўлса, $P = 1 - \frac{1}{x}$ $\bar{x} = \frac{1}{1 - P}$ бўлади, яъни бу ҳолда системада тўғри занжирли полимер ҳосил бўлиши керак. Агар $f = 3$ ёки ундан ортиқ бўлса, поликонденсатланиш жараённинг тугалланиш даражаси $P = \frac{2}{3}$ бўлиб, уч ўлчамли тўрсимон тузилишга эга макромолекула ҳосил бўлади. Қайтар ва қайтмас поликонденсатланишнинг кинетик ифодаси бир-биридан катта фарқ қилади. Қайтар поликонденсатланиш жараёнлари полимерланиш тезлигининг кичик қийматлар билан активланиш энергияси эса катта қийматлар (80 — 170 кЖ/моль) билан характерланади. Қайтмас жараёнларда активланиш энергиясининг қиймати кичик (8 — 42 кЖ/моль) бўлиб, полимерланиш тезлиги анча юқори бўлади. Шунинг учун жараён кучли экзотермик характерга эга бўлади. Поликонденсатланиш жараёнларида занжирнинг ўсиши асосий босқич ҳисобланиб, ҳосил бўлаётган полимернинг молекуляр массаси ва унинг таркибини молекуляр массавий тақсимланиш ораллигини ва бошқа хусусиятларини белгилайди. Занжир ўсишининг



25- расм. Сополимер молекуляр массасининг дастлабки мономерлар миқдорига боғлиқлиги.

ошириш йўли билан реакциянинг қайтарлигини йўқотиш мумкин эмас. Чунки, компонентлардан бирининг моляр миқдори иккинчисиникидан ортиб кетса, шу компонент реакцияга катта тезлик билан киришиб ҳосил бўлган полимер занжири эса шу компонентнинг функционал гуруҳларини тутган мономер бўғини билан тугалланади. Натижада реакцияга киришувчи функционал гуруҳларни тенглик шarti бузилиб жараён тез орада тўхтаб қолади. Масалан,



Шунинг билан бир қаторда реакция натижасида ҳосил бўлаётган маҳсулотнинг ўртача молекуляр массаси ҳам камаяди (25-расм). Ҳосил бўлаётган полимернинг ўртача молекуляр массаси кўпайтмасининг қиймати $\bar{M} = n \cdot m$ га тенг, бу ерда M такрорланувчи мономер бўғинининг массаси.

Реакциянинг тугалланиш даражасининг юқори қийматида (ми-сол учун $P=0,999$ да) ўртача молекуляр масса жуда катта қий-матга етиши керак. Аммо поликонденсатланиш жараёнида мо-лекуляр массаси унча катта бўлмаган полимерлар ҳосил бўла-ди. Бунинг сабаби қуйидаги ҳолатлар орқали тушунтирилади:

1. Поликонденсатланиш жараёнида қатнашувчи мономерлар таркибидаги функционал гуруҳларнинг эквивалент миқдори бу-зилиши.

2. Поликонденсатланиш жараёнида ҳосил бўлаётган қуйи моле-куляр моддаларнинг реакция муҳитдан тўлиқ ажратиш мумкин бўлмаганлиги (сув, кислота ва бошқалар).

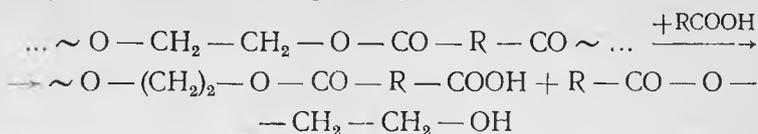
3. Поликонденсатланиш жараёнида, қўшимча оралиқ реак-цияларининг содир бўлиши (ёки полимер занжирининг парчала-ниши, оксидланиши каби реакцияларнинг содир бўлиши). Бундай

тўхташига физикавий (система қовушоқлигининг ортиши, зан-жирдаги фаол марказларнинг эри-тувчи молекулалари билан тўси-лиши ва ҳ.к.) ва химиявий омил-лар таъсирида содир бўлади. Юқорида келтирилган кинетик тенгламалардан реакция аралаш-мада ўзаро таъсирлашаётган мод-даларнинг эквимолекуляр миқдор-ларини ҳисоблаш учун фойдалан-са бўлади.

Поликонденсатланиш жа-раёнида, оддий конденсатла-ниш реакцияларидаги каби, реакцияга киришаётган мод-далардан бирининг (масалан, А нинг) моляр миқдорини

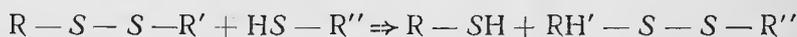
реакцияларга мисол қилиб ацидолиз, гидролиз, аммонолиз ва бошқа реакцияларни келтириш мумкин.

Мисол тариқасида полиэфирнинг монокарбон кислота таъсирида парчаланишини келтириш мумкин:



Кўпчилик поликонденсатланиш жараёнларида занжирлараро реакция таъсири кузатилади. Бундай реакциялар макромолекула занжири учидagi функционал гуруҳлар билан макромолекула ичидаги функционал гуруҳларнинг ўзаро таъсири туфайли ёки бўлмаса, бир-биридан фарқли икки функционал атомлари гуруҳининг молекула ичида ўзаро таъсири натижасида содир бўлади.

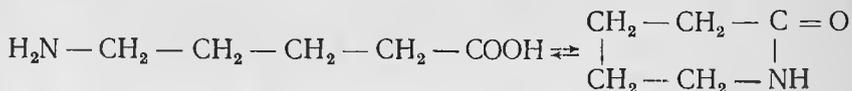
Полисүльфид каучукларининг макромолекуласи ичида тиодисүльфид алмашинуви биринчи турдаги реакция каби боради:



Мураккаб эфирларда эса занжирлараро алмашинуви реакцияси, карбоксил ёки гидроксил атомлар гуруҳи билан мураккаб эфир орасида ҳамда шу мураккаб эфир гуруҳлари орасида ҳам реакциялар содир бўлади.

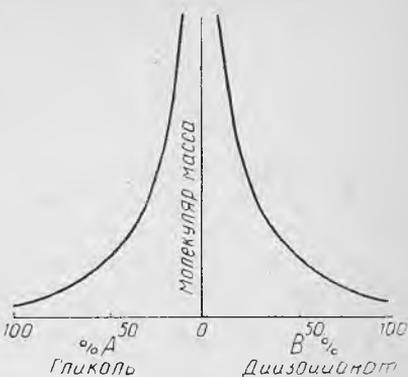
Поликонденсатланиш жараёнида кузатиладиган реакциялардан бири, ёпиқ ҳалқали бирикмалар ҳосил бўлиш реакциясидир. Асосан бундай оралиқ реакциялар бифункционал мономерларнинг ўзаро ички молекуляр таъсири натижасида юзага чиқади.

Масалан, аминокислоталар молекуласидаги функционал гуруҳлар бир-биридан кам сонли метилен атомлар гуруҳи билан фарқ қилса, функционал гуруҳларнинг ўзаро таъсири туфайли ёпиқ ҳалқа тузилишига эга бўлган моддалар ҳосил бўлади. Масалан, аминокпропон кислотасининг капролактамага ўтиши бунга мисол бўла олади:



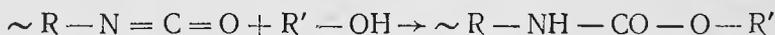
Бунда 5 та углерод атоми тутган аминокислота 6 аъзоли ёпиқ ҳалқали лактамга айланади. Шунингдек, дигалогенидларнинг натрий полисүльфиди билан поликонденсатланиши давомида тетраметил-дихлорид билан натрий полисүльфиднинг ўзаро таъсири натижасида тиоциклопентан ҳосил бўлади. Бу реакция учун ҳалқаланиш даражаси полисүльфид таркибидаги олтингургурт атомининг сонига, дигалогениднинг тузилишига, дастлабки мономерларнинг миқдорига боғлиқ бўлади. Жараённинг ҳароратини пасайтириб ва системадаги мономерларнинг миқдорини ошириш билан ички молекуляр ўзаро таъсир реакциясини тўхтатиб, мономерларни ҳалқаланишдан халос қилиш мумкин. Шундай қилиб, поликонденсатланиш усулининг энг қулай шароитларида олинган

лан дикарбон кислоталарининг икки атомли спиртлари алифатик изоционатлар билан фенолларга қараганда полимерланиш реакциясига фаоллиги кучлироқ бўлади. Чунки дикарбон кислота таркибидаги карбоксил гуруҳининг реакция фаоллиги, икки атомли спиртлар таркибидаги гидроксил группасига нисбатан юқори бўлади. Шу сабабдан ҳам полимерланиш жараёни дикарбон кислоталари иштирокида қисқа вақт оралиғида ҳамда кўп миқдорда иссиқлик ажралиб чиқиши билан боради. Полиуретанларнинг ҳосил бўлиш жараёни экзотермик реакциядир. Масалан, 1,6-гексаметилен-диизоционат ва 1,4-бутандиолнинг ўзаро таъсири натижасида 217 кЖ/моль иссиқлик ажралиб чиқади. Бу функционал мономерларнинг миграцион полимерланиш жараёни, поликонденсатланиш каби, иккинчи тартибли реакциялар кинетикаси асосида боради. Занжирнинг узилиш реакцияси полимер занжири учидagi функционал гуруҳларнинг бошқа атомлар гуруҳи билан ўзаро таъсири туфайли содир бўлади. Полимерланиш даврида ҳосил бўлаётган полиуретанлар эритмасининг қовушоқлигининг ортиб бориши, реакция вақтининг ортиши билан полиуретаннинг ўртача молекуляр массасининг ортиб боришидан далолат беради (26-расм).

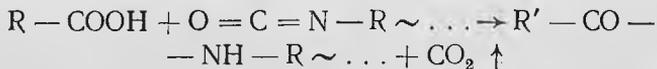


26-расм. Полиуретан молекуляр массасига компонентларнинг ўзаро миқдорий нисбатини таъсири (гликоль изоционат).

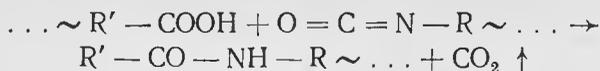
26-расмдан кўриниб турибдики, полиуретаннинг молекуляр массасини максимум қийматига эришиш учун мономерларнинг эквивалент нисбати реакция давомида сақланиб туриши керак экан (Қоршак қондаси). Мономерлардан бирини миқдори ортиб қолса, занжирнинг ўсиши иккинчи мономерни ҳаммаси сарф бўлиши билан бирданига тўхтаб қолади.



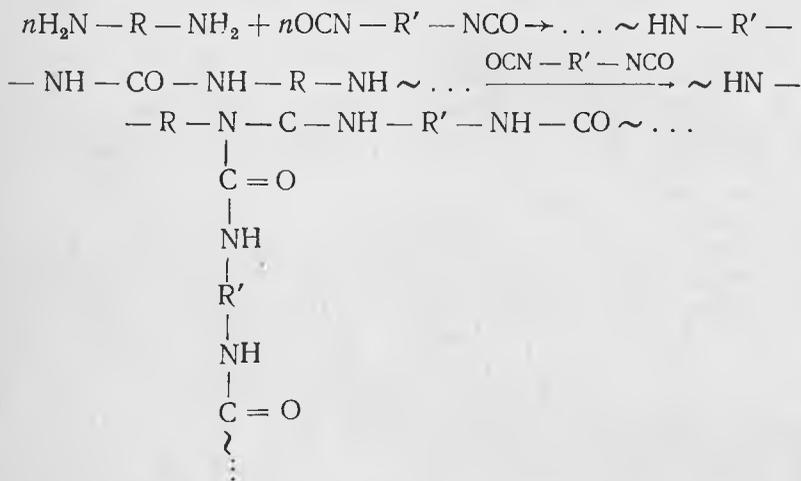
Миграцион полимерланиш жараёнида ҳосил бўлаётган полиуретаннинг молекуляр массасини назорат қилиш мумкин. Бунинг учун реакция муҳитга бир атомли спиртлар ёки бирламчи аминлар қўшиш билан занжирни тўхтатиш ёки секинлаштириш керак:



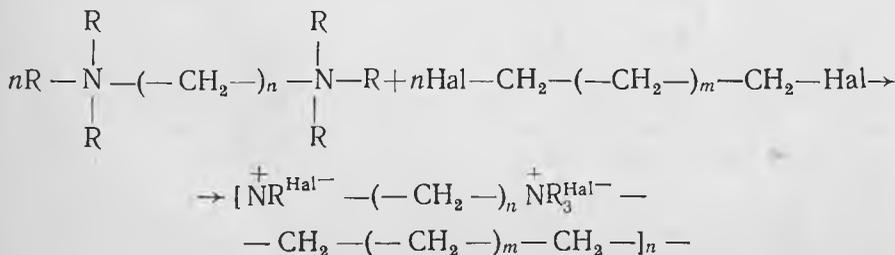
Кислоталар иштирокида изоционат гуруҳининг бир қисми улар билан таъсирлашиб, натижада CO_2 ажралиб чиқади. Бу жараён ишлаб чиқаришда пенопластлар олиш учун ишлатилади:



Шунингдек миграцион полимерланиш жараёни диизоционатлар билан полиаминлар, алифатик аминларнинг ўзаро таъсири натижасида ҳам содир бўлади. Бундай ҳолларда кўпинча эримайдиган ва суюқланмайдиган гидрофил ёки учламчи тикилган тузилишга эга бўлган полимерлар ҳосил бўлади.



Миграцион полимерланишга ўхшаш полимерланиш жараёнларидан бири ионоген полимерларнинг ҳосил бўлиш реакцияларидир. Бу реакциялар асосан полифункционал диаминлар билан дигалогенид бирикмаларнинг ўзаро таъсири натижасида рўй беради, масалан:



Бу жараён ҳам босқичли характерга эга бўлиб, олдинга димерлар, тримерлар, тетрамер ва олигомерлар ҳосил бўлиб, уларнинг ўзаро бирикиши натижасида асосий занжирда ионлашган атомлар тутган ионоген полимерларини ҳосил қилади. Ионоген полимерлари сувда эрувчан, барқарор моддалар бўлиб, бир қатор қимматли хоссаларга эга. Масалан, улар бактерицидлик, фунгицидлик ва шунингдек физиологик активликка эга бўлади. Кейинги пайтларда бу усулда (оний) полимерланиш, яъни мономер молекуласидаги гетероатомнинг актив галоген атомлар таъсирида ионга, кейин занжирнинг ўсиши билан макроионга айланиш реакциялари деб қаралмоқда.

3. ПОЛИКОНДЕНСАТЛАНИШ ЖАРАЕНИНИНГ ТЕХНОЛОГИК УСУЛЛАРИ

Поликонденсатланиш жараёни ишлаб чиқаришларда асосан тўрт хил усул билан олиб борилади.

1. Мономерларни қотишмада (массада) 200°C ҳароратда қиздириш йўли билан полимерланиш олиб борилади. Жараёнда бошқа қўшимча реакцияларни ҳамда парчаланиш реакциясини камайитириш мақсадида полимерланиш жараёнини инерт газлар (аргон, гелий) муҳитида олиб борилади. Поликонденсатланиш жараёнининг охирида ҳосил бўлган маҳсулотни қуйи молекуляр моддалардан тозалаш мақсадида, реакция маҳсулоти вакуумда маълум вақт оралиғида ушлаб турилади. Шу усулда олинган полимерлар майдаланиб қайта ишлаш учун тайёр қилиб қўйилади.

2. Поликонденсатланиш жараёнини мономерлар эритмасида олиб борилади, бу жараён ҳароратни пасайтиришга имкон беради. Бунинг учун эритувчи сифатида, иккала мономер эрийдиган эритувчи танлаб олинади.

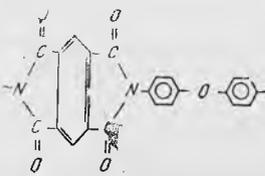
3. Жараённи бир-бири билан аралашмайдиган иккита фаза чегарасида олиб бориб полиамидлар, полиэфирлар, полиуретанлар олинади. Иккала фаза чегарасида полимер плёнка ҳолида ҳосил бўлади ва доимо фаза чегарасидан ажратиб олинади. Бу усул билан олинadиган полимерларнинг молекуляр массаси поликонденсатланиш жараёнини бошқа усуллари билан олинган полимерлар молекуляр массасидан доимо юқори бўлади.

4. Мономерларни қаттиқ ҳолатда поликонденсатлаш усули ҳозирги пайтгача кам ўрганилган. Шунга қарамасдан, бу усул билан суюқлантириш ҳароратига етмасдан парчаланадиган мономерлардан полимерлар олишда қўлланилади.

Поликонденсатланиш жараёнининг технологик усулларида фойдаланиб амалда ишлаб чиқарилаётган ва sanoатда кенг тарқалган полимерлардан, турли хил пластмассалар, каучуклар, синтетик толалар ва эластомерларни кўрсатиш мумкин. Қуйидаги жадвалда бундай техник аҳамиятга эга бўлган полимерларнинг хоссалари келтирилган (7- жадвал).

Саноатда ишлаб чиқариладиган полимерлар ва уларнинг хоссалари

1	2	3	4	5	6
Полимерларнинг номи	Макромолекуланинг микро тузилиши турлари ва номер бўғинларининг тузилиши	Ўртача молекуляр масса (минг)	Зичлиги кг/м ³	Мустақамлик чўзилишда (МПа)	Нисбий чўзилувчанлик
Зичлиги кичик бўлган полиэтилен (юқори босимда)	$\begin{array}{c} \sim\text{CH}_2-\text{CH}_2\sim \text{ ва} \\ \sim\text{CH}_2-\text{CH}_2\sim \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2\sim \end{array}$	80—500	920	14	600
Зичлиги катта бўлган полиэтилен (паст босимда)	$\sim\text{CH}_2-\text{CH}_2\sim$	80—800	950	22	300—700
Полипропилен	$\begin{array}{c} \sim\text{CH}_2-\text{CH}\sim \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ <p>изо—синдиотактик</p>	80—200	910	25—40	200
полистирол	$\sim\text{CH}_2-\text{CH}\sim$ <p style="text-align: center;"> </p> 	50—300	1050—1080	37—40	1,5—3,0
полиметилметакрилат	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \sim\text{CH}_2-\text{C}\sim \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{OCH}_3 \end{array}$	20—200	1200	140	3,5
поливинилхлорид	$\begin{array}{c} \sim\text{CH}_2-\text{CH}\sim \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	30—150	1400	40—60	50—100
поливинилацетат	$\begin{array}{c} \sim\text{CH}_2-\text{CH}\sim \\ \\ \text{O}-\text{C}=\text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	10—1600	1190	25—50	10—20
поливинилспирт	$\begin{array}{c} \sim\text{CH}_2-\text{CH}\sim \\ \\ \text{OH} \end{array}$	10—100	1200—1300	60—120	3
поликапрамид	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \sim\text{NH}(\text{CH}_2)_5-\text{C}\sim \end{array}$	10—35	1130	60—70	150—400
найлон (полигексаметил-адипамид)	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \quad \quad \text{O} \\ \quad \quad \quad \\ \sim\text{NH}(\text{CH}_2)_6-\text{C}(\text{CH}_2)_4-\text{C}\sim \end{array}$	10—25	1140	80	20—30

1	2	3	4	5	6
полиэтилен-терефталат (полиэфир)	$\sim \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\sim$	15-30	1330	100-180	60-180
полиуретан (нелопласт)	$\sim \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}-\text{R}-\text{NH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{R}'-\text{O}\sim$	—	0,03-0,04	0,1	100
поликарбонат	$\sim \text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\sim$	50-500	1200	57-70	50
полиимид		200	1400	95-185	80
фторопласт	$\sim \text{CF}_2-\text{CF}_2\sim$	140-500	2200	14-35	250-500
фенолформальдегид смоласи	$\sim \text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})-\text{CH}_2\sim$	—	1400	40	0,6-0,8
меламин формальдегид смоласи	$\sim \text{O}-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{C} \begin{array}{c} \diagup \text{N} \diagdown \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{N} \quad \text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \parallel \\ \text{NH}-\text{CH}_2-\text{O}\sim \end{array} \sim$	1400	60-70	0,2-0,6	
Эпоксид смоласи	$\left[\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2 \right]_n$	—	1550	65-90	1
полиизопрен	$\sim \text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}-\text{CH}_2\sim$	35-1300	910-920	23-32	750-900
Полибутадиен	$\sim \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\sim$ ЦИС-1,4	100-350	910-920	1,8-2,5	350-550

1	2	3	4	5	6
Бутадиенсти- рол каучуги	$\begin{array}{c} \sim\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2- \\ \\ \sim\text{CH}_2-\text{CH}\sim \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	150—400	930—950	2,0—3,0	700—800
Бутадиен- нитрид кау- чуги	$\begin{array}{c} \sim\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2- \\ \\ \sim\text{CH}_2-\text{CH}\sim \\ \\ \text{CH} \\ \text{транс-1, 4} \end{array}$	250—300	940—980	2,0—4,0	500—600
Полихлор- прен	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \sim\text{CH}_2-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2\sim \\ \text{транс-1, 4} \end{array}$	100—200	1200— 1240	21—28	780— 1100
Этиленпро- пилен кау- чуги	$\begin{array}{c} \sim\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}\sim \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	80—250	850—870	2—3	400
Полидиметил- силоксан	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \sim\text{Si}-\text{O}\sim \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	400—650	280	6,5—8,0	450—600
Полиэтилен- оксид	$\sim\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}\sim$	50—100	1410	6,5—7,0	10—15
Ацетилцел- люлоза	$[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_x(\text{OCOCH}_3)_y]_n$ триацетат целлюлоза	200—400 800—900	1280— 1320	2,0—4,0 3,5—5,0	15—25 40—50

II қисм

VI Б О Б

ПОЛИМЕРЛАРНИНГ ФИЗИК-МЕХАНИКАВИЙ ХОССАЛАРИ

Моддаларнинг қатор физикавий хоссалари, уларнинг химиявий тузилишига боғлиқ бўлади. Шу сабабдан полимерларнинг физикавий ва механикавий хусусиятлари тўғрисида маълумотга эга бўлишдан олдин, уларнинг одатдаги шароитда қаттиқ ва суюқ ҳолатда бўлган паст молекуляр моддалардан қандай фарқ қилинишини билишимиз керак.

Полимер моддалар ўзига хос механик хоссаларга эга бўлиб, улар аксарият ҳолларда шу хоссалари билан фарқланади. Одатда паст молекуляр қаттиқ жисмлар ўта мустаҳкам бўлиб, оз миқдорда бўлса-да, қайтар деформацияга эга бўлади. Аксинча, суюқ ҳолдаги паст молекулали моддалар эса ҳеч қандай мустаҳкамликка эга бўлмай, оз миқдордаги ташқи таъсир остида ҳам қайтмас (чексиз) деформацияга учрайди. Полимерларда қаттиқ ва суюқ ҳолдаги жисмларнинг ана шу ҳар иккала хусусиятлари мужассамланган бўлади. Улар муайян мустаҳкамликка эга бўлиши билан бир қаторда маълум ҳажм ва шаклга эга. Шунингдек суюқликларга хос бўлган қайтмас деформация уларда ҳам рўй бериши мумкин. Одатда полимерлар оддий моддалардан эритувчиларда эриш жараёни билан фарқ қилибгина қолмай, балки улар эритмаларининг кўпгина хоссаларини ўхшаш бўлмаслиги билан ҳам фарқланади.

Полимерларда эришдан олдин бўкиш жараёни боради. Буни эса полимер моддасида эритувчини эриши деб қараш мумкин. Бундай ҳолат паст молекулали моддалар учун хос эмас. Полимер эритмаларида қовушоқлик жуда юқори бўлиб, эритма концентрацияси озгина ўзгарганида кўпинча кескин ўзгаради.

Полимер эритмаларининг термодинамик хусусиятлари, унинг осмотик босими ва эритма устидаги эритувчи буг босимининг ўзгариши паст молекуляр моддалар эритмаларидагидан тубдан фарқ қилади. Шунингдек, қуйи молекуляр моддалар учун учта агрегат ҳолат — қаттиқ, суюқ ва газсимон ҳолатлар мавжуд бўлса, полимерларда эса газсимон ҳолат мавжуд эмас. Полимерлар ана шу юқорида қайд қилинган хусусиятларига кўра моддаларнинг алоҳида группасини ташкил этади. Аксарият ҳолларда уларнинг бу хусусиятларини макромолекуланинг занжирсимон чиқиқли ёки тармоқланган тузилишига эга эканлиги, шунингдек шу макромолекулага хос бўлган занжирнинг қайишқоқлиги — полимернинг физикавий хусусиятларини белгиловчи асосий омиллардан бири ҳисобланади. Қайишқоқлик — бу макромолекула

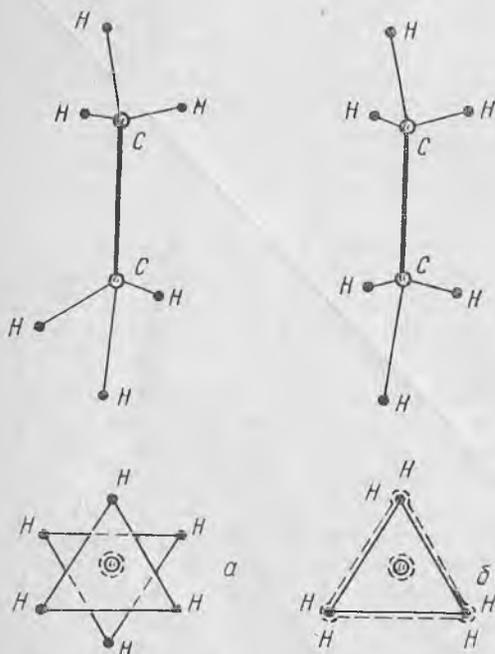
занжири бўғинларининг иссиқлик ҳаракати ёки ташқи куч таъсирида ўз ҳолатини ўзгартириш қобилиятидир. Макромолекула-нинг бу хусусияти шу макромолекула бир бўлагининг фазода бир-бирига нисбатан эркин айланма ҳаракатлана олиш имкониятига эга эканлиги билан боғлиқдир.

1. ПОЛИМЕР МОЛЕКУЛАСИНИНГ ҚАЙИШҚОҚЛИГИ

Молекуладаги қайишқоқлик моҳиятини тушуниш осон бўлсин учун, аввало этан ва дихлорэтан молекулаларини кўриб чиқайлик. Этан молекуласининг модели 27-расмда келтирилган.

Молекула ўз ўқи атрофида эркин айланади, деб фараз қилдиган бўлсак, бунда водород атомларининг фазодаги ўрни C—C боғ ўқи атрофида ўзгариб, этан молекуласи турли конформацион шаклга эга бўлиши мумкин. Бир ҳолатда биринчи метил гурпулдаги водород атомлари иккинчи метил гурпулдаги водород атомлари устига аниқ тушса — *цис*-ҳолат, бошқа бир ҳолатда шу водород атомларининг фазода жойланиши бири иккинчисига нисбатан 60° силжиган — *транс*-ҳолат бўлиб, углерод атомларининг ўрни ўзаро ўзгармай қолади.

Молекула бир ҳолатдан иккинчи ҳолатга ўтганда, унинг потенциал энергияси U бурилиш бурчаги φ га мос равишда ўзгаради, яъни $U=f(\varphi)$ бўлади. Агар этан молекуласини (а)

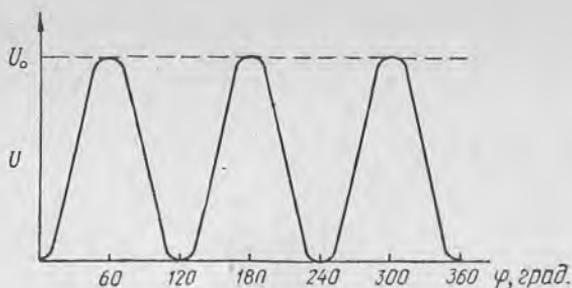


27-расм. Этан молекуласининг фазодаги жойлашув ҳолатлари

а — *транс*; б — *цис*-ҳолатлар.

ҳолатдаги потенциал энергиясини U_1 , (б) ҳолатдаги потенциал энергиясини U_2 десак, улар бир-бирига тенг бўлмайди: $U_1 \neq U_2$. Этан молекуласининг потенциал энергиясини бурилиш бурчагига боғлиқ ҳолда ўзгариши расмда кўрсатилган. Расмдан кўриниб турибдики, бурилиш бурчаги 360° га етганда этан молекуласининг потенциал энергиясининг ўзгариши ҳар 60° да максимум ва минимумлардан ўтади ва минимумлар бурчакнинг 0° ; 120° ; 240° ; 360° қийматларига мос келади.

Дихлорэтан молекуласининг симметрия да-

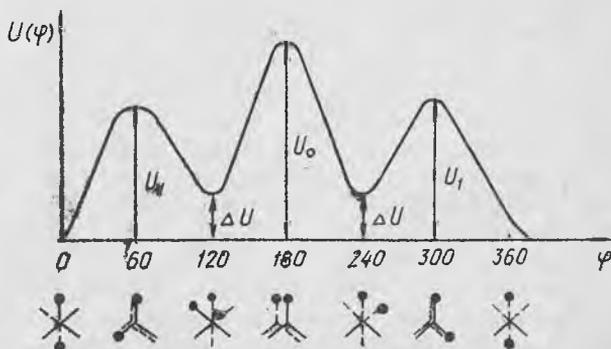


28-расм. Этан молекуласида потенциал энергиянинг метил атомлар гуруҳини бурилиш бурчагига боғлиқлиги.

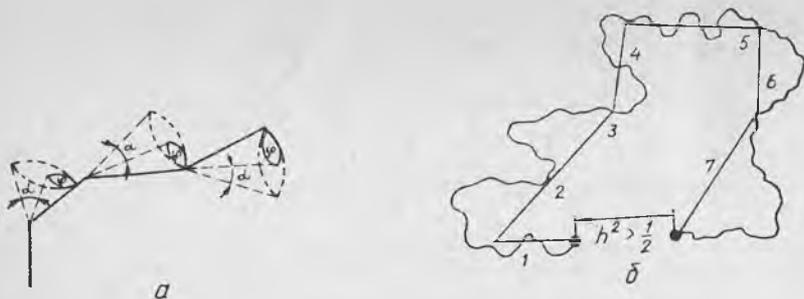
ражаси этан молекуласиникидан кам бўлганлиги учун, атомлар группаларининг бир-бирига нисбатан фазода эркин айланиши натижасида бир хил эҳтимолликка эга бўлган 4 хил шакл ўзгариши содир бўлиши мумкин. Қолган шакл ҳолатлари шу шакл ўзгаришининг кўзгудаги аксидир. Бунда молекуланинг потенциал энергиясининг бурилиш бурчагига боғлиқ ҳолда ўзгариши, этан молекуласидагига қараганда анча мураккаб бўлиб ϕ бурчакнинг 0° , 120° , 240° қийматларида минимумга эга бўлади (28, 29-расм). Энергиянинг максимум ва минимум ҳолати орасидаги фарқ энергетик ёки потенциал ΔU (тўсиқ) деб аталади.

Этан молекуласи учун энергетик ΔU 11,7 кЖ/моль га тенг. Демак, этан молекуласида ҳам ички айланиш чегараланган бўлиб, у потенциал ΔU туфайли эркин бўлолмайди. Мувозанат ҳолат атрофида эса метил группалар минимум потенциал энергия билан тебраниши мумкин.

Углеводлар ва уларнинг ҳосилаларида углерод атомларининг сонини ортиб бориши, улар молекуласининг фазода турли хил ҳолатларда жойланиш имкониятини яна ҳам оширади.



29-расм. 1, 2-дихлорэтан молекуласида потенциал энергиянинг ўзгаришини метил группасини бурилиш бурчагига боғлиқлиги.



30- расм. Макромолекуланинг фазодаги конформацион ҳолатлари (а) ва уларнинг макромолекула занжири учлари орасидаги масофадаги боғлиқлиги (б).

Иссиқлик ҳаракати натижасида узунлиги етарлича катта бўлган макромолекула фазода аста-секин ҳар хил шаклларни, яъни чўзинчоқ ёки чигал тартибсиз гужанак шаклларни олиши мумкин.

Полимер занжирларининг иссиқлик ҳаракати туфайли ҳосил бўлган бундай айланиш изомерлари макромолекулаларнинг конформациялари деб аталади (30-а, расм).

Макромолекулада конформациялар сони шу молекуланинг фазода жойлашган учлари орасидаги масофа узунлигига боғлиқ. Масофа узунлиги қанча кичик бўлса, макромолекуланинг шакл ўзгариши шунча кўп ва алоҳида олинган ҳар қайси конформацион ҳолат барқарор бўлади. Демак, макромолекула учлари орасидаги масофа узайган сари конформациялар сони камайиб бораверади ва бу масофа молекуланинг хусусий узунлигига тенг бўлганда, конформация сони бирга тенг бўлади. Бундай ҳолат ташқи энергия ҳисобига молекулани учларидан чўзиб, атомларни бир чизиққа тизилганда содир бўлиши мумкин. Амалда у камдан-кам ҳолларда рўёбга чиқади. Аксинча, макромолекуланинг чигал, тартибсиз гужанак ҳолати кўпроқ учрайди.

Бир вақтнинг ўзида макромолекулалар элементар бўғинининг тузилиши, химиявий таркиби бир хил бўлишига қарамай, атомларнинг ўзаро фазовий жойланиши билан фарқ қилиши мумкин. Макромолекула структурасидаги фазовий фарқнинг бундай тури конфигурация деб аталади. Одатда макромолекуланинг тузилиши яқин тартибли ёки узоқ тартибли конфигурациялардан иборат бўлиши мумкин.

Макромолекулаларнинг ҳар хил конформацияларга ўтиш хусусияти макромолекула қайишқоқлигини характерлайди. Макромолекула қайишқоқлигини статик буралган занжир учларининг квадрат масофаси билан белгилаш мумкин. Занжир қанчалик қайишқоқ бўлса, \bar{h}^2 шунча кичик бўлади. Аксинча бўлганда эса, яъни занжир қанчалик қаттиқ бўлса, \bar{h}^2 нинг қиймати шунчалик катта бўлади (30-б, расм).

Макромолекула қайишқоқлигини миқдорий характерлаш учун сегмент тушунчаси киритилади. Бу тушунчанинг моҳияти қуйидагича. Чегараланган айланма ҳаракат туфайли макромолекула занжиридаги айрим гуруҳлар ва бўғинларининг айланиши эркин бўлмайди. Уларнинг айланишига ҳар хил энергетик тўсиқлар қаршилиқ қилади. Бироқ макромолекула занжирининг шундай моделини кўзимиз олдига келтириш мумкинки, унда занжирнинг айрим қисмлари эркин айлана олсин. Аммо бундай участканинг катталиги ҳақиқий бўғиннинг ўлчамидан катта бўлади. Бунда макромолекуладан пайдо бўладиган конформациялар сони ҳар икки қисм учун ҳам бир хил бўлади.

Бошқача айтганда, макромолекулада бир бўғиннинг тебраниш кенглиги (амплитудаси) 10° қийматга тенг деб фараз қилганимизда иккинчи бўғин биринчига нисбатан 20° кенглик билан, учинчи ҳалқа эса 30° ли кенглик билан тебранади ва ҳоказо. Бўғинлар сони ортиши билан бир-биридан узоқлашаётган бўғинлар орасидаги боғлиқлик йўқола боради ва ниҳоят, 36-бўғин биринчига нисбатан эркин айлана олади. Демак, бўғинлар бутунлигича эркин айланиши ўрнига макромолекуланинг қандайдир бир қисми (сегменти) эркин айлана олади. Ана шу сегментларнинг эркин айлана олиши макромолекуладаги қайишқоқликни характерлайди. Шундай қилиб, сегмент макромолекула қайишқоқлигининг ўлчови бўлиб, у полимерларнинг физикавий хоссаларини идеал системалар қонунлари билан ифодалаш учун киритилган математик абстракциядир. Агар идеал ҳолда фараз қилинганидек макромолекула занжиридаги ҳар бир алоҳида бўғин бир-бирига нисбатан эркин айланма ҳаракат қилса, унда сегментнинг узунлиги бир бўғин узунлигига тенг бўлар эди. Реал молекулаларда бундай бўлмайди. Шунинг учун полимерларнинг қайишқоқлиги сегментнинг узун-қисқалигига боғлиқ. Сегмент қанча қисқа бўлса, макромолекула шунча эгиловчан бўлади.

Макромолекулалар фақат иссиқлик ҳаракатида бўлиб, полимер материалга ҳеч қандай ташқи кучлар таъсир этмаса, макромолекула қайишқоқлиги статистик сегмент ўлчами билан характерланади. Статистик сегмент ўлчови макромолекуланинг кимёвий тузилиш хусусиятлари асосий полимер занжирнинг тузилишига, ён группаларнинг қутблугига ва уларнинг катта-кичиклигига боғлиқ бўлади.

Макромолекула ўз конформациясини фақат иссиқлик таъсирида ўзгартирмай, балки турли ташқи кучлар таъсирида ҳам ўзгартира олади. Бу ҳолда макромолекуланинг қайишқоқлиги кинетик сегментнинг ўлчамлари билан характерланади.

Энди қайишқоқликка макромолекула таркибидаги атомлар табиати, молекулалараро таъсир куч, занжир узунлиги, ташқи ҳарорат каби омилларнинг таъсирини кўриб чиқамиз.

Чизиқсимон полиуглеводородларнинг макромолекулалари энг катта эгиловчанликка эга, чунки CH_3 —ва CH_2 — группаларда ўзаро таъсир куч камлигидан энергетик тўсиқ қиймати унча катта бўл-

майди. Бундай полимерларга полиэтилен, полипропилен, табиий ва дивинил каучуклар ҳамда полизобутиленлар мисол бўла олади.

Агар макромолекула таркибида — Cl, OH, — CN, COOH каби қутбли группалар ўзаро яқин жойлашган бўлса, уларнинг ўзаро таъсиридан энергетик тўсиқ кўрсатгичи ошиб кетади. Бу ўринбосарлар макромолекуланинг ички энергетик тўсиғини оширибгина қўймай, қўшни макромолекулалар қутбли группаларнинг бир-бирига таъсирини ҳам оширади, гоҳо водород боғ вужудга келади (масалан, полиакрил кислотдаги карбоксил группалар орасидаги водород боғ). Буларнинг ҳаммаси макромолекула қайишқоқлигини камайтириб, полимернинг дағаллигини оширади.

Ўринбосарларнинг занжир бўйлаб қай ҳолатда тақсимланиши ҳам макромолекула қайишқоқлигига таъсир қилади. Масалан, поливинилхлорид ва полихлорпропен хлорли полимерлар бўлса-да, хлорпренда хлор атомлар бир-бирига таъсир эта олмайдиган масофада жойлашганлиги учун унда потенциал ғов энергияси кичик, демак, полихлорпрен макромолекуласининг қайишқоқлиги поливинилхлориддагидан каттадир.

Макромолекуланинг занжир бўйлаб қай ҳолатда тармоқланганлиги ҳам унинг қайишқоқлигига таъсир қилади. Ён тармоқ қисқа бўлиб, тез-тез такрорланса, алоҳида ҳалқаларнинг энергетик тўсиғи ошади, натижада макромолекула дағаллашади. Ён тармоқлар узун бўлса, кам такрорланса, молекулалараро таъсир камлигидан макромолекуланинг қайишқоқлиги ортади.

Қайишқоқликка эритувчи молекулалари ҳам таъсир этади. Жуда оз миқдорда эритувчилар — пластификаторлар қўшиб молекулалараро таъсир кучини камайтириш ҳисобига полимер қайишқоқлигини ошириш мумкин. Бу тадбир полимерларни п л а с т и ф и к а ц и я л а ш дейилади.

Потенциал тўсиқ катталиги бир хил бўлган занжирларнинг қайишқоқлиги молекуляр массасига қараб ўзгаради. Масалан, 10—30 бўғиндан иборат занжирни олайлик. Бўғинлар сони ортиши билан молекуладаги конформацион шакл — ўзгаришлар сони ҳам ортади. Демак, узун занжирнинг қайишқоқлиги худди шундай химиявий тузилишига эга бўлган қисқа занжир қайишқоқлигидан катта бўлади.

Ҳарорат паст бўлса, макромолекуланинг потенциал энергияси қиймати энергетик тўсиқ кўрсатгичидан анча кичик бўлади, бунда бўғинлар мувозанат ҳолат атрофида фақатгина тебранма ҳаракат қила олади. Ҳарорат ортиши билан иссиқлик ҳаракат энергияси ошади, бунда тебранма ҳаракат кучайиб, алоҳида бўғинларнинг айланишига имконият яратилади. Шу сабабдан занжир қайишқоқ бўлиб, материалнинг эластиклиги ошади. Масалан, полистирол ёки полиметилметакрилат уй температурасида дағал бўлиб, 80° да эса эластикликка эга бўлади. Шунингдек, хона температурасида чўзилувчан бўлган эластик табиий каучук ҳарорат пасайгач, дағал ва мўрт бўлиб қолади.

2. ЧИЗИҚСИМОН АМОРФ ПОЛИМЕРЛАРНИНГ ФИЗИКАВИЙ ҲОЛАТИ ВА ХУСУСИЯТЛАРИ

1. Маълумки моддаларнинг қайнаш температуралари молекуляр оғирлик ортиб бориши билан кўтарилади. Одатда полимерларда молекуляр оғирлик ниҳоятда катта бўлгани учун уларнинг қайнаш температуралари жуда юқори бўлади. Шунинг учун ҳамма мавжуд бўлган полимерларнинг қайнаш температуралари уларнинг парчаланиш температурасидан юқори бўлади, шу сабабдан полимерларни газсимон ҳолатга ўтказиб бўлмайди.

2. Демак, қуйи молекуляр моддаларда уч агрегат ҳолат — газсимон суюқ ва қаттиқ ҳолат мавжуд бўлгани ҳолда полимерлар фақат икки агрегат ҳолатда қаттиқ ва суюқ ҳолатларда бўлиши мумкин.

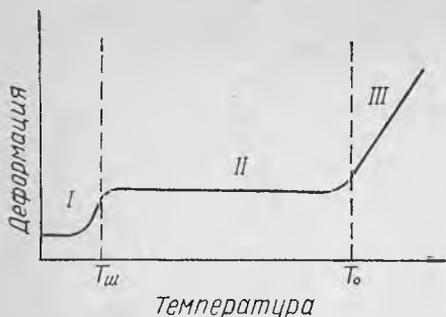
Қаттиқ моддалар кристалл ёки аморф ҳолда бўлгани сингари полимерларда ҳам аморф ёки кристалл ҳолатлар мавжуд. Оддий жисмларнинг аморф ҳолатлари яхши ўрганилган. Кўпгина ҳолларда жисмларни ўта тез совитсак, аморф кўринишга ўтади. Масалан, глицерин ёки сувни тез совитганимизда ҳосил бўлган аморф масса тиниқ ва мўрт бўлиб, шишани эслатади. Моддаларнинг бундай ҳолати шишасимон ҳолат дейилади.

Аморф полимерлар ҳам бир қатор физикавий хусусиятлари ва ташқи кўриниши билан оддий шишага ўхшаб кетади. Улар ташқи куч таъсирида озгина деформацияга учрайди. Маълум шароитда мўрт бўлади. Шунинг учун полимернинг бу физикавий ҳолати шишасимон ҳолат ҳисобланади.

Суюқ ҳолатдаги полимерлар ҳам аморф тузилишда бўлиб, кўп хусусиятлари билан оддий суюқликларни эслатади. Улар ҳам озгина ташқи куч таъсирида шаклини қайтмас даражада ўзгартиради. Аммо оддий суюқликлардан полимер суюқликларнинг қовушоқлиги жуда катта бўлиши билан фарқ қилади. Шунинг учун ҳам полимерларнинг оқувчанлиги оддий суюқликлар оқувчанлигидан тубдан фарқ қилади. Полимерларнинг бундай ҳолати қовушоқ-оқувчанлик ҳолати дейилади.

Аморф полимерларда юқорида қайд қилинган икки ҳолатдан ташқари учинчи ҳолат ҳам мавжуд. Бу ҳолат полимерларнинг юқори эластиклик ҳолати дейилади. Бу ҳолат фақат полимерлар учун хосдир. Шу ҳолатдаги полимерлар унча катта бўлмаган куч таъсири остида катта қайтар деформацияга учрайди. Бу ҳолат полимернинг қовушоқ-оқувчан ҳолати билан шишасимон ҳолати орасида вужудга келади.

Демак, полимерларда деформацияланиш юқори бўлгани учун уларни шишасимон ҳолатдаги модда деб қараб бўлмайди, иккинчидан, юқори эластиклик ҳолатида у оддий суюқликлардек оқувчанликка эга бўлмай қайтар тарзда деформацияланади. Шундай қилиб, чизиқли аморф полимерлар учун учта физикавий ҳолат: шишасимон, юқори эластик ва қовушоқ-оқувчан ҳолатлар мавжуд. Бу ҳолатларнинг ҳар бирида ўзига хос механикавий ва физикавий хусусиятлар бор. Техникада улардан



31-расм. Чизиқсимон аморф полимернинг термомеханик эгри чизиғи.

кенг фойдаланилади. Масалан, қайта ишлаш шароитида шишасимон ҳолатда бўлган полимерлар тола, лак, киноленталар олишда қўлланилса, оддий шароитда юқори эластик ҳолатдагилари резина саноатида ишлатилади. Ниҳоят, зарур бўлса, полимерларни қайта ишлашдан олдин оқувчан ҳолатга ўтказилади. Шунинг учун шишасимон ҳолатдан юқори эластикликка, ундан қовушоқ-оқувчан ҳолатга ўтиш температуралари

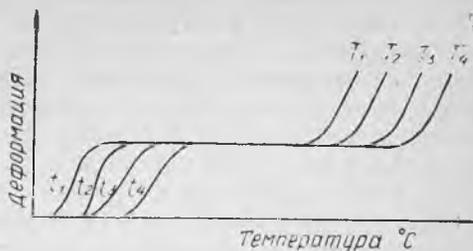
аморф полимерларнинг асосий хусусиятларини белгилайди.

Полимерларни бир ҳолатдан иккинчи ҳолатга ўтиш температуралари оралиғи термомеханик усул билан аниқланади. Бу усул полимер деформациясини доимий механик куч таъсиридаги кенг температура оралиғида ўлчашга асосланган. Одатда тажриба учун турли махсус қурилма асбоблардан фойдаланилади ва олинган натижалар асосида ўрганилаётган полимер деформациясининг температурага боғлиқлик графиги чизилади. Бу график «Термомеханик эгри чизиқ» деб аталади. 31-расмда чизиқсимон аморф полимерларга хос бўлган термомеханик эгри чизиқлар келтирилган.

31-расмдан кўриниб турибдики, шишаланиш температурасигача ($T_{ш}$) полимер моддалари қаттиқ ҳолатда бўлиб, кам деформацияланади. Мавжуд ҳамма полимерлар шартли равишда қабул қилинган $T_{ш}$ — температурасидан паст температураларда шишасимон ҳолатда бўлади (I ҳолат). Температура кўтарилиши билан деформация сезиларли орта боради. Бунда қаттиқ ва мўрт бўлган полимер жисм аввал юмшаб, сўнгра эластиклаша боради (T_0). Бу (II ҳолат) — оралиқ полимернинг юқори эластиклик ҳолати бўлиб, бу оралиқда полимер қайтар деформацияга учрайди. Температура яна кўтарилса, деформация жуда тез ошиб кетади. Температура T_0 — дан юқори бўлганда полимер — қовушоқ-оқувчан ҳолатга ўтади. Бу ҳолатда полимер намунаси қайтмас деформацияга учрайди (III-ҳолат) (31-расм).

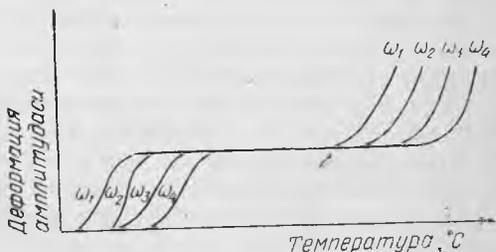
Шундай қилиб, чизиқсимон аморф полимерлар қиздирилганда шишасимон ҳолатдан юқори эластик ҳолат орқали қовушоқ-оқувчан ҳолатга ўтади. Бир ҳолатдан иккинчи ҳолатга ўтишда маълум температура оралиғи мавжуд бўлиб, бу оралиқларнинг катта-кичиклиги полимернинг тузилиши, кимёвий таркиби ва таъсир этувчи куч тезлигига ҳамда температуранинг кўтарилишига боғлиқ бўлади. 32, 33-расмларда берилаётган куч ва температуранинг кўтарилиш тезлиги таъсирида полимерларнинг деформацияланиш графикалари келтирилган.

Расмдан кўринадиган, таъсир этувчи куч тез-тез такрорланганда, ҳамда температура кўтарилишининг тезлиги ошганда юқори эластиклик ва пластик деформация нисбатан юқори температура оралиғида намён бўлади. Қисқаси полимер намунасининг шишаланиш ва оқувчан ҳолатларга ўтиш чегараси температуранинг ўсиш томонга силжиган бўлади. Шунинг учун полимер моддаларининг шишаланиш ва оқувчанлик температураларини таққослашда, уларнинг термомеханик эгри чизиқлари бир хил шароитда олинган бўлиши шарт. Аморф полимерларнинг уч физикавий ҳолатини алоҳида-алоҳида ўрганишдан аввал полимер молекуляр массасининг T_m ва T_0 га таъсирини, шунинг-



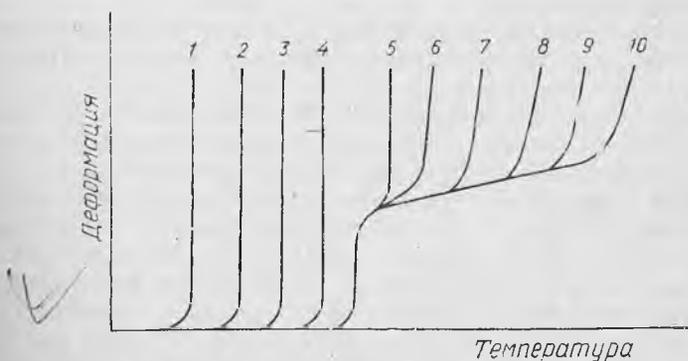
32- расм. Термомеханик эгри чизикқа ташқи куч частотасини (F) таъсири.

дек, юқори эластик ҳолат температура оралиғининг нималарга боғлиқ эканлигини кўриб чиқамиз.



33- расм. Таъсир этувчи куч доимий бўлганда термомеханик эгри чизиқни ҳароратни кўтарилиши тезлигига боғлиқлиги.

34- расмда бир гомологик қатордаги чизиқсимон аморф полимерларининг термомеханик эгри чизиқлари келтирилган. Бу го-



34- расм. Бир гомологик қатордаги чизиқсимон аморф полимерларнинг қовушқоқ-оқувчан ҳолатга ўтиш ҳароратини полимерланиш даражасига боғлиқлиги (расмда номерланиш сони ортиши билан молекуляр массаси ортиб боради).

мологик қаторнинг қуйи аъзолари (1—4 эгри чизиқлар) фақатгина шишасимон ва оқувчан ҳолатлар учун берилган, бу ҳолатда уларнинг механик хусусиятлари қуйи молекуляр аморф моддалар хусусиятига ўхшайди. Қаторнинг полимерланиш даражаси ошиб бориши билан полимерларга хос эластик (4—10 эгри чизиқлар) намоён бўлади. Расмдан яна шу нарса аёнки, қуйи молекуляр аморф моддаларнинг $T_{ш}$ ва T_0 лари бир-бирига жуда яқин, гомологик қаторда бу оралиқнинг ўсиши бир хил. Полимер моддалар учун эса $T_{ш}$ ва T_0 нинг молекуляр массага қараб ўзгариши турлича: молекуляр массанинг ортиши билан T_0 катталашиб борган сари $T_{ш}$ деярли ўзгармай қолади. Бу қуйидаги ҳол билан боғлиқ: Оқувчанлик — бутун молекуланинг силжишидир. Шу сабабдан молекула узунлигининг ортиши билан T_0 нинг кўтарилиши табиий. Юқори эластик ҳолат эса макромолекуланинг қайишқоқлиги, яъни макромолекула алоҳида қисмлари сегментларининг ҳаракатига боғлиқ. Шунинг учун макромолекуланинг узунлиги ўз сегментининг узунлигидан катталашгач, юқори эластик ҳолат бошланиш температураси молекуляр массага боғлиқ бўлмай қолади, яъни T_g турғунлигича қолаверади. Бундан сегмент кичик бўлса ҳам молекуляр массаси кичик бўлган полимерда шишаланиш температура мавжуд ва юқори эластик ҳолат вужудга келаверади деган хулоса келиб чиқади. Демак, сегментнинг катталиги мазкур полимернинг юқори эластиклик ҳолати намоён бўлгандаги молекуляр массаси кўрсаткичига тенг бўлади. Сегментнинг молекуляр оғирлигини билган ҳолда Каргин ва Слонимский формуласи асосида полимернинг молекуляр массасини топиш мумкин:

$$\lg M = \lg M_c + \frac{B(T_0 - T_{ш})}{C + (T_0 - T_{ш})}$$

бу ерда: M — полимернинг молекуляр массаси; M_c — сегментнинг молекуляр массаси;

T_0 ; $T_{ш}$ — полимернинг оқувчанлик ва шишаланиш температуралари; B ва C лар эса ҳар қайси полимер гомологик қатор учун хос бўлган константалар.

Полимерларнинг термомеханик эгри чизиғи фақат молекуляр массага боғлиқ бўлмасдан, балки макромолекуладаги бўғинларининг кимёвий таркиби ва тузилишига ҳам боғлиқдир.

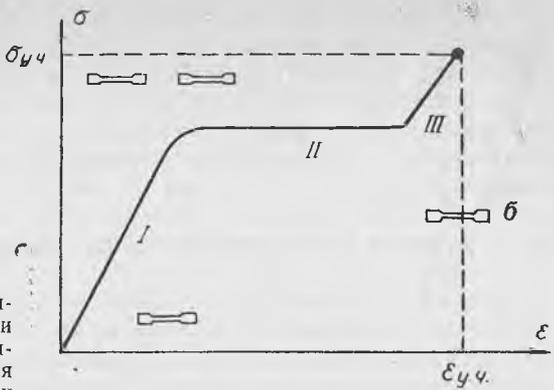
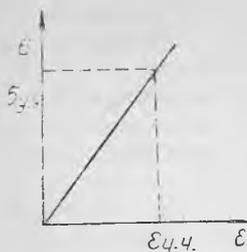
Амалда $T_{ш}$ ва T_0 ларнинг қиймати бир-биридан кескин фарқ қилиши мумкин. Шунинг учун гоҳо фақат икки ва ҳатто бир физикавий ҳолатга эга бўлган полимерлар ҳам учраб туради. Масалан, парчаланиш температураси шишаланиш температурасидан юқори-ю, оқувчанлик температурасидан паст полимер қиздирилганда у юқори эластик ҳолатга ўта боради: аммо уни қовушоқ-оқувчан ҳолатга ўтказиб бўлмайди, чунки у парчаланиб кетади. Бундай полимерларга полиакрилонитрил, поливинилхлорид, поливинил спирт ва бошқалар мисол бўла олади. Полимер занжири қанча дағал бўлса, полимерда $T_{ш}$ шу қадар юқори бўлади. У қиздирилганда юқори эластик ҳолатга ўтмасданоқ пар-

чаланиб кетади. Масалан, нитроцеллюлоза ва целлюлозанинг бир қатор эфирлари фақат шишасимон ҳолатдагина мавжуд. Шундай қилиб, полимерларга уч физикавий ҳолат мансуб бўлса ҳам, баъзи ҳолларда улар гоҳ юқори эластикликка, гоҳ қовушоқ-оқувчанликка, гоҳ эса иккаласига ҳам эга бўлмаслиги мумкин, ammo барча полимерлар учун шишасимон ҳолат мавжуд.

3. АМОРФ ПОЛИМЕРЛАРНИНГ ШИШАСИМОН ҲОЛАТИ

Полимер моддаларининг шишасимон ҳолати паст молекулали моддаларнинг шишасимон ҳолатидан кескин фарқ қилади. Бу ҳолатда полимерлар яхши деформацияланиш хоссаси борлиги билан характерланади. Одатда паст молекулали бирикмаларда юқори эластиклик ҳолати мавжуд бўлмаганлиги учун, улар совирилганда оқувчан ҳолатдан тўғридан-тўғри шишасимон ҳолатга ўтади. Бунда уларнинг молекулаларидаги айланма ва илгариланма ҳаракатлар деярли йўқолиб, фақат тебранма ҳаракат нисбатан юқори бўлади. Ташқи куч таъсирида молекулаларни ўзаро ўрин алмашилишига мажбур этиш, улар орасидаги боғланишнинг узилишига ва пировардида жисм шаклининг бузилишига олиб келади. Шунинг учун ҳам шишасимон кўринишдаги паст молекуляр моддалар мўрт бўлиб, ташқи куч таъсирида тезда синади. Полимерларда эса суюқ ҳолатдан шишасимон ҳолатга ўтиш юқори эластик ҳолат орқали содир бўлади. Бунда полимер ўз эластиклигидан айрилиш учун қайишқоқлигини бутунлай йўқотиши керак. Полимерларни шишаланиш жараёнида макромолекула бўғинларининг маълум қисмига ўз ҳаракатчанлигини йўқотади. Бу ҳолатда макромолекулада ҳаракатлар асосан унинг учлари ва ён гушпалари ҳисобига, шунингдек макромолекуланинг қайта ориентацияланган ва ҳаракатчанлигини сақлаб қолган маълум қисми борлиги туфайли рўёбга чиқади. Ҳаракатчанлигини йўқотган бўғинларнинг узунлиги сегментлар қийматидан кичик бўлгандагина молекуланинг қайишқоқлиги йўқолиб полимер шишасимон ҳолатга ўтиши мумкин. Шишасимон ҳолатда полимерлар механик нуқтаи назардан эгилувчанлик моделини доимий сақлайдиган моддаларга, яъни идеал эгилувчан жисмлар (Гук жисмлари) тоифасига киради. Бундай хулоса полимерларни кичик кучланишлар таъсири остида эгилувчанлигини ўрганишни тақозо этади. Шишасимон аморф полимерлар икки ҳолатда мўрт ва мўртмас ҳолатларда бўлиши мумкин. Бу ҳолатлар эса мўртланиш температура чегараси билан фарқланади. Мўртланиш температурасидан пастда полимерлар мўрт жисмларга ўхшаш бўлиб, жуда кам деформацияланади. Бунда деформациянинг ривожланиши Гук қонунига бўйсунди (35-расм, а).

Агар деформацияни 1—3 фоиздан оширмақчи бўлсак, полимер мўрт жисмлардек узилади ёки синади. Демак, шишасимон полимерларнинг ташқи таъсир остида озгина деформацияланиб узилиш ёки синиш температураси полимернинг мўртлик темпе-



35- расм. Бир ўқ бўйлаб чўзилаётган полимер намунасини мўрт (а) ва пластик узилишида (б) нисбий деформация билан кучланиш орасидаги боғланиш.

ратураси T_m дейилади. Хўш, мўртлик температураси нималарга боғлиқ?

T_m — аввало полимер макромолекуласининг қайишқоқлигига боғлиқ. Дарҳақиқат, макромолекуланинг қайишқоқлиги катта бўлганда, яъни сегмент қиймати кичик бўлганда, полимерни совитиш жараёнида ҳаракатчанлигини йўқотган ҳалқаларнинг сони кўп бўлади. Бунда молекулалар ўз жойлашувини тез ва тартибли ўзгартириб, зич структура ҳосил қилади. Демак, молекула қанча қайишқоқ бўлса, шишасимон ҳолатда полимер макромолекулалари шунча зич жойлашади, яъни полимер анча мўрт бўлади. Бундай структурали макромолекуланинг деформацияланиши жуда катта куч талаб қилади. Бу куч таъсири остида полимер эгилиш ёки чўзилишга улгурмай узилиб кетади. Бундай полимерлар, масалан, табиий каучук, полиизобутиленда T_m — дегри T_m га тенг бўлади, яъни айни полимернинг мўртмас ҳолати бўлмайди.

Полимернинг мўртлик температураси унга таъсир қилаётган куч катталлигига ва бу кучнинг берилиш тезлигига ҳам боғлиқ. Полимернинг чўзилиши ва унга таъсир қанча кам бўлса, мўрт ҳолатдаги полимер намунаси паст температурада узилади. Шунинг учун гоҳо бир полимер учун ҳар хил аниқланган T_m бир-биридан бир оз фарқ қилади.

Агар полимер молекуласининг қайишқоқлиги кам бўлса, молекулалар шишасимон ҳолатда ғовак структура ҳосил қилади. Бундай шишасимон полимерларда ғовак жойлашган сегментлар орасидаги ўзаро таъсир кам бўлганлигидан уларда мажбурий эластик деформацияни қўзғаш имконияти бўлади.

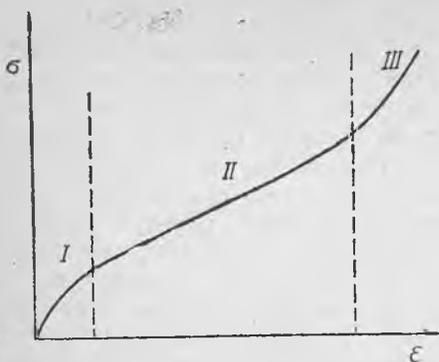
Занжири дағал полимерларда, масалан, аморф полиметилметакрилат ва полиэтилентерефталатда мўртлик температураси шишаланиш температурасидан анча паст бўлади ва шунинг учун мўртмас ҳолат температураси бир неча ўн ҳарорат даражасига тенг бўлади. Бундай полимерлар шишасимон ҳолатда катта куч билан чўзилса, у ўз шаклини бирмунча ўзгартира олади (35-расм). Улар қаттиқ моддалар каби ташқи куч таъсиридан аввал

кам чўзилади, яъни «бўйинча» ҳосил бўлиши билан характерланади, лекин кучнинг ортиши билан шишасимон намунадаги «бўйинча» узаяди. Ниҳоят «бўйинчада» учинчи босқичда узилиш содир бўлади. Полимернинг бу босқичдаги механикавий хусусияти оддий қаттиқ моддаларники сингари бўлади. Биринчи ва учинчи босқичларда содир бўлаётган чўзилиш таъсир куч олиниши билананоқ йўқолади. Иккинчи босқичдаги чўзилиш эса таъсир этувчи куч олиниши билан деярли ўзгармай қолади. Шунинг учун бу ҳодисани қайтмас деформация дейиш мумкин. Аммо, аслида бу қайтар деформациядир; чунки намуна шишаланиш температурасидан юқорида чўзилганда, таъсир этувчи куч олиниши билан материал ўз шаклини қайта эгаллайди. Шишасимон ҳолатда макромолекуладаги ҳаракат тезлиги муҳит қовушоқлиги таъсиридан жуда оз ўзгаради. Ташқи куч бу ҳаракатни бирмунча тезлаштириши мумкин. Ташқи куч орта бориши билан эгилувчан молекулалар фрагментларининг ўрин алмашишлари тезлашади. Ҳосил бўлган «бўйинча» да эса макромолекулалар ташқи таъсир кучи йўналиши бўйлаб ориентациялана бошлайди. Қисқаси, изотроп ҳолатдан анизотроп ҳолатга ўтиш кузатилади. Бунда полимерларнинг мажбурий эластиклиги макромолекулаларнинг бир-бирига нисбатан ҳаракатига, улар орасидаги ўртача масофанинг ўзгаришига боғлиқ бўлмай, эгилувчан занжирсимон молекулалар фрагментларининг шакл ўзгаришига боғлиқ бўлади. Шакл ташқи куч таъсирда ўзгарганлигидан шишасимон ҳолатдаги полимер мажбуран деформацияланади. Амалда макромолекулалари ориентирланган мустаҳкам ва пишиқ полимер толалар ва плёнкалар тайёрлашда шишаланиш ва мўрт қолга ўтиш температуралари оралигида полимерлар қайта ишланади.

4. АМОРФ ПОЛИМЕРЛАРНИНГ ЮҚОРИ ЭЛАСТИК ҲОЛАТИ

Полимерларнинг юқори эластик ҳолати уларнинг шишаланиш температураси билан қовушоқ-оқувчан ҳолатга ўтиш температураси оралигида ётади. Полимерларда бу ҳолатда жуда катта қайтар деформация (юқори эластик ҳолат) борлиги билан характерланади. Бундай полимерларни яққол мисоли сифатида тўрсимон тузилишга эга бўлган каучукни (резинани) кўрсатиб ўтишимиз мумкин.

Одатда юқори эластик ҳолатдаги полимерлар оддий қаттиқ жисмлардан эластик деформациянинг юзлаб-минглаб мартаба катталиги билан фарқланади. Айниқса бирор қаттиқ жисм, шунингдек юқори эластик ҳолатдаги полимер материалларни бир хил катталиқдаги деформацияга учратилса, кучларнинг фарқи ҳайратда қолдирарли даражада катта бўлади. Масалан, диаметри 1 мм бўлган пўлатсимон симни 1% узайтириш учун 1600 Н куч сарфланса, шунча қалинликдаги каучук ипни 1% га чўзиш учун 0,01 Н куч сарфланади. Демак, пўлатнинг Юнг модули каучукникидан тахминан 160000 марта катта экан.



36- расм. Юқори эластик ҳолатдаги полимерни чўзилиш деформациясининг кучланишига боғлиқлиги.

Дарҳақиқат, полимер юқори эластик ҳолатда ўта сезиларли даражада катта деформацияга учрайди. Шунинг учун уни шишасимон қаттиқ модда деб бўлмайди. Полимер бу ҳолатда қайтмас оқувчанликка эга эмас — ташқи куч таъсири бўлмаса у маълум шаклга эга. Демак, у оддий оқувчан суюқ модда ҳам эмас. Бундан ташқари, эластиклик модулининг температура ортиши билан кўтарилиши, яъни ташқи деформацияловчи кучга қаршилиқнинг газлардагидек ортиши,

юқори эластик ҳолатдаги полимерларнинг газларга ўхшашлигини кўрсатади. Полимерларнинг юқори эластик ҳолатдаги бундай хусусиятлари макромолекула занжирининг қайишқоқлигидан келиб чиқади. Алоҳида олинган бўғинларнинг мураккаб тебранма, айланма ҳаракати натижасида полимер макромолекулалари мувозанат ҳолатда кўпинча бетартиб, ғужанак шаклда бўлади. Молекула ташқи куч таъсирида тўғриланаётганда бўғинларнинг тебранма ҳаракати ташқи кучга қаршилиқ қилгани учун деформацияга қарши куч вужудга келади. Эластиклик моҳиятини яхши тушуниш учун каучукнинг чўзилиш деформациясини кўриб чиқайлик. Каучук намунаси озгина кучланиш таъсирида ҳам яхши деформацияланади. Бунда намунанинг ҳажми ўзгармасдан чўзилади. Демак, каучукни деформациялаиш жараёнида макромолекулалар орасидаги масофа ўзгармасдан доимийлигича қолади, системанинг ички энергияси ҳам ўзгармайди (36- расм). Расмда бир ўқ бўйлаб чўзилаётган каучукни эластик деформация йўли кўрсатилган. Расмдан кўриниб турибдики, фақатгина кам (2—3) кучланиш остида деформация бир-бирига тўғри пропорционал бўлиб, ГУК қонунига риоя қилади. Бу эса деформациянинг I босқичига тўғри келади, II босқичда эса кучланишнинг озгина ўзгариши намунани жуда катта деформацияланишига олиб келади. Бу босқичда эластик модули доимий бўлмай, таъсир этаётган кучнинг тезлигича ва катталигича боғлиқ бўлади. Шунга қарамасдан эгилувчанлик модулининг қиймати 0,2—1 МПа орасида ётади. Бу кўрсаткич тахминан газларнинг эгилувчанлик модулига тенгдир. Температура кўтарилиши билан эластиклик модули ошади, эластик деформациянинг ортиши намунанинг исиши билан боради. Расмдаги учинчи қисмда эса катта кучланиш остида ҳам деформацияланиш жуда оз бўлади. Бу эса деформация натижасида намунанинг ички структурасида ўзгариш содир бўлишини кўрсатади; баъзан эса деформация полимерда кристалланиш жараёни бориши би-

3. Хурога

лан характерланади. Шундай қилиб, макромолекуланинг қайиш-қоқлиги юқори эластик деформациянинг содир бўлишига сабабчи бўлади. Демак, полимернинг эластиклиги бир томондан макромолекула қайишқоқлигига ва иккинчи томондан полимерга эластиклик берувчи куч таъсири тезлигига боғлиқ бўлади.

Энди полимер намунасининг бир ўқ бўйлаб чўзилиш қонуниятларини термодинамика нуқтаи назаридан кўриб чиқайлик.

Термодинамиканинг биринчи қонунига биноан:

$$\delta Q = dU + \delta A \quad (1)$$

Бунда: δQ — деформацияланувчи намунага берилган жуда кичик иссиқлик миқдори;

dU — деформацияланаётган намуна ички энергиясининг ўзгариши;

δA — системанинг деформация вақтида бажарган энг кичик иши.

(δQ ва δA — иссиқлик ва ишнинг характеристик функция эмаслигини кўрсатади; dU эса ички энергиянинг характеристик функция эканлигини кўрсатади, чунки U системанинг фақат дастлабки ва охириги ҳолатларига боғлиқ.)

Термодинамиканинг иккинчи қонунига биноан:

$$\delta Q \leq T dS \quad (2)$$

Бунда: T — абсолют температура; dS — деформацияланаётган намуна энтропиясининг ўзгариши.

Бу икки формуладан қуйидаги формулага эга бўламиз.

$$T dS \geq dU + \delta A \quad (3)$$

Намуна ташқи куч f таъсирида dl га узайтирилса, $f dl$ иш бажарилади, десак, $\delta A = -f dl$ бўлади. Буни (3) формулага қўйиб,

$$dU - T dS - f dl \leq 0 \quad (4)$$

ни оламиз.

Мувоzanат шароитида (4) формуланинг чап қисми нолга тенг. Агар чўзилиш жараёни изотермик бўлса,

$$f dl = d(U - TS) = gF \quad (5)$$

Бу тенгламадаги $f = U - TS$ намунанинг эркин энергияси (Гельм Гольцнинг эркин энергияси)

(5) формуладан

$$f = \left(\frac{dF}{dl} \right)_T = \left(\frac{dU}{dl} \right)_T - T \left(\frac{dS}{dl} \right)_T \quad (6)$$

ни ҳосил қила оламиз.

(6) тенгламадан кўра мизки, намунани деформациялаш учун берилган куч деформация вақтида ички энергия ва энтропия ўзгаришининг қаршилигига учрайди.

Шундай қилиб, полимерларнинг деформацияланишида вужудга келадиган эластиклик фақат ички энергия ва энтропия ўзгариши билан рўёбга чиқади.

Эластикликнинг бир кўриниши бўлмиш идеал кристалл эластиклиги мисолида $\left(\frac{dS}{dl}\right)_T = 0$ эканлигини эслайлик. Чунки идеал кристалл панжараларида молекула, атом ёки ионлар қатъий аниқ тартибда жойлашган бўлади. Фазовий панжарага жойлашган заррачалар орасидаги бири-бирига таъсир этиш кучлари барабар тақсимланганлиги сабабли улар мувозанат ҳолатида бўлади. Бундай системага ташқи куч таъсир этирилса, модда заррачаларининг бир қисми силжийди — мувозанат бузилади. Кристаллда ташқи таъсир кучга қарши йўналган куч пайдо бўлади. Берилаётган ташқи таъсир куч кристалл фазовий панжарасидаги модда заррачаларининг ўзаро таъсир кучини енгишга қаратилганидан унга қарши йўналган куч кристалл ички энергиясининг ўзгариши ҳисобига амалга ошади. Шундай қилиб, идеал кристалларга ташқи куч таъсир қилинганда $f = \left(\frac{dU}{dl}\right)$ бўлади. Эластикликнинг яна бир кўриниши идеал газ эластиклигидир. Идеал газларда газ молекулаларнинг ўзаро таъсир кучи бўлмайди ва шунинг учун ҳам идеал газнинг энергияси газнинг ҳажмига боғлиқ эмас, яъни $\left(\frac{dU}{dl}\right)_T = 0$. Бундай газ сиқилганда $f = -T\left(\frac{dS}{dl}\right)_T$ бўлиб, системада мувозанат ҳолат қарор топади. Демак, идеал газ сиқилса, унинг энтропияси камаяди.

Назарий ва амалий жиҳатдан аниқланганки, юқори эластик ҳолатдаги полимерларда, термодинамик қайтар деформация жараёнида (деформация 150 % дан кам бўлганда) ички энергияни ўзгариши намунанинг чўзилишига боғлиқ эмас. Демак, бундай ҳолда $f = -T\left(\frac{dS}{dl}\right)_T$ бўлади, яъни полимер намунаси чўзилганда унинг энтропияси камаяди. Ички энергиянинг ўзгариши ноль бўлса ($dU = 0$), ташқи куч таъсирида бажарилаётган ишнинг ҳаммаси термодинамиканинг биринчи қонуни (1) га биноан иссиқликка айланади:

$$\delta A = \sigma Q$$

Шунинг учун ташқаридан берилаётган куч полимер намунасининг адиабатик чўзилишида иссиқликка айланиб, юқори эластик ҳолатдаги полимернинг исишига сабабчи бўлади.

5. ПОЛИМЕРЛАРНИНГ ҚОВУШОҚ-ОҚУВЧАН ҲОЛАТИ

Қовушоқ-оқувчан ҳолат юқори молекуляр моддалар учун асосий физикавий ҳолатлардан бири ҳисобланади. Бу ҳолат полимерларда механик куч таъсири остида қайтмас деформациянинг, яъни оқиш ҳодисасининг кузатилиши билан характерланади. Оқиш — бу макромолекулаларнинг иссиқлик ҳаракати туфайли бири-бирига нисбатан фазода геометрик силжиш жараёнидир. Қовушоқ-оқувчанлик деганда кристалланадиган полимерларнинг суюқланмалари, қовушоқ-оқувчанлик температурасидан юқори ҳолатда бўлган аморф полимерлар суюқланмасини, шунингдек полимер эритмалари ва дисперсияларининг оқишини тасаввур

6. ЮКОРИ МОЛЕКУЛЯР БИРИКМАЛАРДА РЕЛАКСАЦИОН ҲОДИСАЛАР

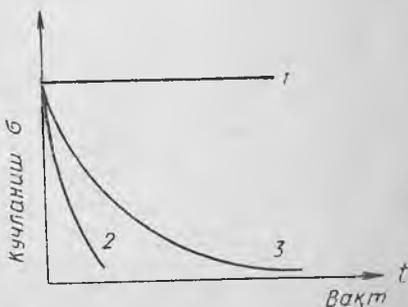
Жисмларнинг деформацияланиши натижасида мувозанатда турган системанинг маълум даражада мувозанат бузилади. Аммо иссиқлик ҳаракати борлиги туфайли мувозанатда бўлмаган система яна қайтадан мувозанат ҳолатга ўтишга интилади. Агар дастлабки мувозанат кейинги мувозанат ҳолатига бир зумда ўтса, бунда системанинг мувозанат ҳолати деярли бузилмайди. Бунда мувозанат ташқи куч ўзгаришидан орқада қолмайди. Аслида реал ҳолларда дастлабки ҳолатдан кейинги ҳолатга ўтиш учун маълум вақт талаб қилинади.

Агар ўтар ҳолат вақти, ташқи куч таъсирида турган ҳолат вақтидан катта бўлса, системанинг дастлабки ва охири мувозанатларидан ташқари яна бир қатор мувозанатсиз оралиқ ҳолатлари ҳам бўлади. Бунда система турли вақтларда турли хоссаларга эга бўлганидан релаксацион ҳодисалар кузатилади. Релаксация — бу инглизча сўз бўлиб бўшаштирмақ, заифлаштирмақ ёки сусайтирмақ деган маънони англатади.

Демак, маълум вақт оралиғида бирор системада мувозанатга келувчи жараёнларни релаксацион ҳодисалар деб аталади.

Одатда оддий суюқликларга ташқи куч таъсир эттирилса, ундаги молекулаларнинг жойланиш зичлиги, ҳамда бир-бирига нисбатан ориентация ўзгаради. Қайта жойлашишнинг ҳар бир босқичида (кичик ҳажмдаги) бир-бирига ёндошган молекулалар қатнашади. Молекулалараро таъсир этувчи куч ва молекуляр ҳажмининг кичиклигидан қайта жойлашувлар нормал ва юқори температурада жуда тез рўй беради, қисқаси оддий суюқликлардаги релаксацион жараёнлар секунднинг 10^{-2} — 10^{-6} улуши ичида содир бўлади. Шунинг учун амалда оддий (Ньютон суюқликларидаги) релаксацион ҳодисаларни кузатиш ва қайд қилиш жуда қийин (38-расмдаги 2-чизиқ).

Агар суюқликларга (ҳароратни пасайтирган ҳолда) ташқи куч таъсир эттирсак, суюқлик молекулаларининг қайта жойлашув тезлиги кескин камаёди. Бу ҳолат асосан муҳитнинг — суюқликнинг қовушоқлиги ортиши билан содир бўлади. Бу ҳолатда кристалланиш рўй бермаса, релаксацион ҳодисалар яхши кузатилади, шунингдек системанинг мувозанат вақтини ўзгаришини ўлчаш имконини беради (38-расмдаги 3-чизиқ). Суюқ жисмлар ўта кучли совитилганда қаттиқ шишасимон ҳолатга ўтади. Бунда молекулаларнинг қайта жойлашуви анча қийинлашади ва секин боради. Шунинг учун суюқликларнинг қаттиқ шишасимон ҳолатида қаттиқ жисмларга



38-расм. Турли жисмларда кучланиш ва вақт орасидаги боғлиқлик.

Ўхшаш релаксация вақти жуда катта бўлади (38-расмда 1-чи-зиқ). Демак, суюқликларнинг қовушоқлиги қанча катта бўлса, ундаги релаксацион ҳодиса шунча секин боради ва релаксация вақти эса анча катта бўлади.

Одатда релаксация вақти молекулаларнинг массаси ва геометрик шаклига боғлиқ бўлади. Молекулалар қанча узун бўлса, уларнинг қайта жойлашуви шунча суст содир бўлади. Бундай узун молекула ва юқори қовушоқликка эга бўлган полимерларда релаксация вақти катта бўлиши лозим. Аммо бундай ҳулоса мутлақо дағал занжирли макромолекулалар учунгина тўғри келади.

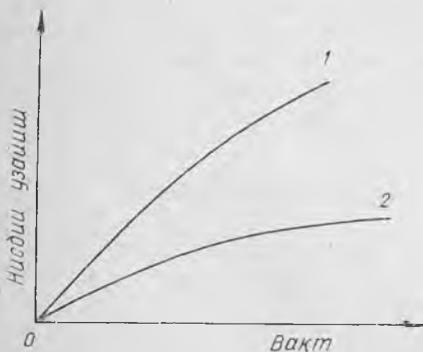
Полимер макромолекуласининг қайишқоқлиги унда содир бўладиган релаксацион ҳодисаларни мураккаблаштиради. Чунки, ташқи куч таъсирида уларнинг қайта жойлашуви макромолекулаларнинг айрим қисмларининг ўзаро (яъни сегментларнинг) силжиши орқали амалга ошади. Сегментларда эса бутун макромолекулага қараганда силжиш анча тезроқ боради. Шунинг учун полимер кўринишидаги системаларда жуда кўп оддий релаксацион ҳодисалар билан бир қаторда турли мураккаб релаксацион жараёнлар кузатилади.

Шундай қилиб, макромолекулаларнинг қайишқоқ (эгилювчан) занжирга эга эканлиги натижасида полимерлардаги релаксацион ҳодисалар узоқ давом этади. Молекулада кичик сегментларнинг қайта жойлашуви кам релаксацион вақтни, катта сегментлар ёки бутун молекула кўп релаксацион вақтни талаб қилади.

Кўп ҳолларда полимер материалларнинг механикавий хоссаларини ўрганишда релаксацион ҳодисалар яхши кузатилади. Масалан: лентасимон кўринишдаги полимер намунасини чўзсак, унинг кўндаланг кесими қисқариб узунлиги ортади.

Полимернинг турғун куч таъсирида чўзилиши ойлаб давом этиши мумкин.

39-расмда чизиксимон ва тўрсимон тузилишдаги аморф поли-



39-расм. Турғун механик куч таъсирида аморф полимерларнинг нисбий чизилиши билан вақт орасидаги боғлиқлик.

— чизиксимон полимер, 2 — фазовий тузилишдаги полимер.

мерга куч таъсир этиш вақтининг нисбий чўзилишига боғлиқлиги кўрсатилган. Расмдан кўриниб турибдики, биринчи ҳолда чўзилиш вақти ортиб бораверса ҳам нисбий чўзилиш бирор ўзгармас қийматга интилади. Амалда тармоқланган полимер аниқ чегарага қадар чўзилади. Одатда таъсир этиб борувчи куч қанчалик давомли-ю, полимернинг тармоқланганлиги қанчалик кам бўлса, чўзилишдаги чегара эса шунча катта бўлар экан.

Полимерларда содир бўладиган бундай чўзилишга сил-

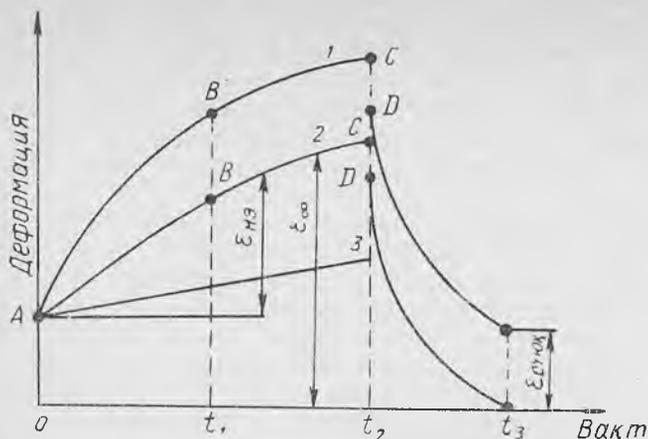
жувчанлик дейилади. Силжиш ҳодисаси ҳароратга боғлиқ бўлиб қайтар (эластик) ва қайтмас (пластик) бўлиши мумкин. Полимер намунасини чўзувчи ташқи куч ғужанак макромолекулаларни тўғриланишига ва уларнинг таъсир этувчи куч йўналиши бўйлаб ҳаракатланиши (деформацияланиши)га сабаб бўлади. Молекулалар ичра ва молекулалараро таъсир бу икки жараёнга қаршилиқ кўрсатади ва бунда деформация учун маълум вақт талаб этилади.

Одатда молекулаларнинг қайта жойлашув тезлиги фақатгина механик кучланиш қийматига боғлиқ бўлмай, балки иссиқлик ҳаракати энергияси қийматига ҳам боғлиқ бўлади. Ҳароратнинг кўтарилиши билан иссиқлик ҳаракатининг энергияси ортади, бу эса макромолекулаларнинг силжишини тезлаштиради, натижада эластик силжиш тез амалга ошади, ҳарорат пасайиши билан эса камаяди. Намунанинг чўзилиши икки босқичда боради. Чўзилишнинг биринчи босқичида молекулалар тўғриланади, иккинчи босқичда эса қовушоқ-оқувчанлик содир бўлади. Куч таъсири қанча узоқ бўлса, иккинчи босқич, яъни қовушоқ-оқувчанлик шунчалик узоқ давом этади: биринчи босқич маълум қийматга етгандан сўнг таъсир этаётган куч олинмагунча деформация доимий бўлиб қолади. Кучнинг қиймати қанча катта бўлса, чўзилишнинг биринчи қисми шунча катта бўлади. Чўзилишнинг иккинчи босқичида эса ғужанак молекулалар қанчалик кўп тўғриланса, системанинг қовушоқлик (пластик силжиш) ўлчови шунчалик катта бўлади. Умуман вақт ўтиши билан нисбий чўзилиш тезлиги доимий қийматга интилади. Ташқи куч олингандан сўнг макромолекулаларнинг силжиши натижасида чўзилиш қовушоқ-оқувчан ҳолатда ўзгармай қолади. Бошқача айтганда, қовушоқ-оқувчанлик натижасида қайтмас деформация юзага келади.

Макромолекуланинг тўғриланиши туфайли юзага келувчи чўзилишда куч олиниши биланоқ, иссиқлик ҳаракат таъсирида қайта ғужанакланиш, яъни энг қулай конформацияни эгаллаш учун қайтар жараён бошланади. Аввал тўғриланган макромолекулаларнинг секин-аста ғужанакланиши натижасида намунада бирмунча қисқариш кузатилади. Бунда мувозанатга қайтиш тезлиги ҳарорат ўзгаришига боғлиқ бўлади.

Биз юқорида кўриб чиққан полимер намунасининг чўзилиши эгри чизиқлари идеал полимерлар учун тўғридир. Аслида реал полимерларда куч таъсирида деформацияланиш жараёни анча мураккаб кечади.

40- расмда чизиқсимон ва фазовий тузилишга эга бўлган реал полимер намунасининг куч таъсири остидаги ва шу таъсир этувчи куч тўхтатилгандан кейинги деформацияланиш ҳолатлари кўрсатилган. Намуналарга куч таъсир этиши биланоқ дастлаб бир онда юзага чиқадиган эластик деформацияни кузатишимиз мумкин. Расмда бу ОА кесма оралиғига тўғри келади. Биз буни $E_{од}$ деб белгилаб, оний деформацияланиш деймиз. А нуқтадан бошлаб полимер намуналарида юқори эластик деформация ривожланиб боради. Деформациянинг энг катта қиймати АВ нуқта-



40- расм. Чизиксимон (1) ва тўрсимон (2) полимерларда деформациянинг вақтга боғлиқ ҳолда ўзгариши.

лар оралиғига тўғри келади. Шунингдек чизиксимон полимер намунасида эса қайтмас жараён, яъни оқиш ҳодисеси кузатилади. Бу ҳолатдаги деформация пластик (қайтмас) деформация бўлиб, тўғри чизикли қонуният бўйича ўзгаради. Расмда бу 3-чизик билан кўрсатилган. Демак, чизиксимон полимерларда AB нуқталар оралиғида деформация катталиги тўрсимон тузилишдаги полимерлардагидан анча юқори бўлади. Чизиксимон полимерларда маълум, τ вақтдан кейин оқувчанлик жараёни кузатилса, фазовий тузилишдаги полимерларда деформация ўзининг маълум чегара қийматига интилади. Чизиксимон полимерлардан $AB'C'$ эгри чизикнинг исталган деформация йиғиндиси қўйидаги формула бўйича аниқланади.

$$\varepsilon_t = \varepsilon_{\text{од}} + \varepsilon_{\text{ю.э}} + \varepsilon_{\text{пл}} = \frac{\sigma}{E_s} + \frac{\sigma}{E_{\text{ю.э}}} \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right] + \frac{1}{\eta} \sigma t \quad (8)$$

Бу ерда E_s ; $E_{\text{ю.э}}$ ва η — эластиклик, юқори эластиклик модули ва шу деформацияланувчи полимернинг қовушоқлигидир. σ — кучланишни характерлайди. Фазовий тузилишдаги полимерлар учун пластик деформация (оқиш) йўқ бўлади, шунинг учун

$$\varepsilon_t = \varepsilon_{\text{о.д}} + \varepsilon_{\text{ю.э}} = \frac{\sigma}{E_s} + \frac{\sigma}{E_{\text{ю.э}}} \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right] \quad (9)$$

Намуналардан таъсир этувчи куч олингандан сўнг лаҳза ичида оний деформация йўқолади. Бу деформациянинг қиймати расмда $CD-C'D'$ — OA кесмаларга мувофиқ келади. Юқори эластик деформация нисбатан катта бўлишига қарамасдан, иссиқлик ҳаракати туфайли аста-секин мувозанат ҳолатига қайтади, деб айтилган эди. E_n — лекин пластик деформация эса қайтмас бўлиб, бу макромолекулаларни бир-бирига нисбатан силжиши туфайли рўёбга чиқади (E_n).

Биз юқорида кўриб чиққан чизиқсимон ва фазовий тузилишдаги полимерларнинг вақт оралиғидаги эгри чизиғи силжувчанлик чизиги деб юритилади. Бу деформация чизиги ёрдамида полимерларни оний, юқори эластиклик ва пластик деформацияларининг катталигини аниқлаш мумкин. Шунингдек, релаксация вақтини топса ҳам бўлади.

Тўрсимон полимерлардаги деформацияда кучланишнинг ҳар қандай қисмига мос келадиган мувозанатдаги деформация (ϵ_{∞}) ҳисобланади. Мувозанатдаги деформациянинг катталигини билган ҳолда, Гук қонунидан фойдаланиб, мувозанат ҳолат эластиклик модулини (E_{∞}) аниқлаш мумкин:

$$E_{\infty} = \sigma / \epsilon_{\infty} \quad (10)$$

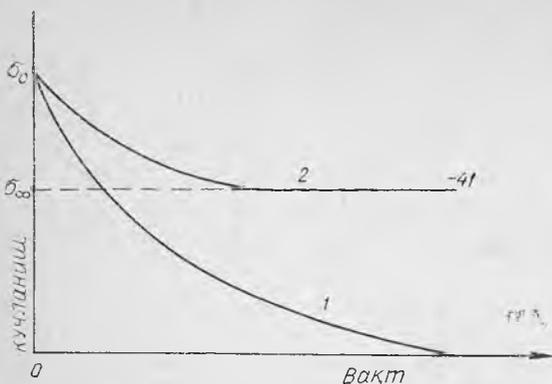
Деформацияланишда мувозанат қарор топгунгача намунадаги деформация катталиги мувозанатдаги деформациядан кичик бўлади $\epsilon_t < \epsilon_{\infty}$. Бу ҳолатда эса полимерларнинг эластиклик модули ўзгарувчан бўлиб, мувозанатдаги эластиклик модулидан катта бўлади.

7. КУЧ ТАЪСИРИДАГИ РЕЛАКСАЦИЯСИ

Агар полимер намунасини бир лаҳза ичида маълум узунликка чўзилса, системада кучланиш пайдо бўлади ва бу узунликни турғунликда сақлаб турган куч ва кучланиш қиймати вақт ўтиши билан аста-секин камайиб боради. Кучланишнинг вақтга боғлиқ ҳолда ўзгариши расмда кўрсатилган. Намуна тез чўзилганда макромолекулалар занжири бутунлай тўғриланишига ёки бири иккинчисига нисбатан силжишига улгура олмайди. Полимерда кузатиладиган чўзилиш эса унинг макромолекулаларини тўғриланishi ҳисобига амалга ошмай, балки шу молекулаларнинг орасидаги масофаларнинг ўзгариши ҳисобига боради. Агар намуна чўзилгандан сўнг ҳам шу куч таъсирида тутиб турилса, системада иссиқлик ҳаракати ёрдамида аста тўғриланиш ва молекулалар занжирини эластик силжиши давом эта боради. Бунда намунага берилган узунликни сақлаб қолувчи кучланиш секин-аста камайиб боради. Вақт ўтиши билан кучланишнинг камайиши Максвелл формуласи ёрдамида аниқланади:

$$\sigma_t = \sigma_0 \cdot \exp e^{-t/\tau}, \quad (11)$$

бу ерда σ_0 — деформациянинг бошланиш ҳолатдаги кучланиши, $\sigma_0 - t$ вақт ўтгандаги кучланиш. Агар таъсир этувчи куч узоқ вақт доимий сақлаб турилса, макромолекулаларнинг силжиши ўса бориб, қовушоқ-оқувчанлик рўй беради. Намунадаги кучланиш релаксацияси тамом бўлишидан олдинроқ намунага берилаётган куч олинса, намуна қисман ўзининг дастлабки шаклига қайтади. Кучланиш таъсиридаги релаксация қанча узоқ вақт давом этса, қайтиш шунча кам ва секин бўлади. Релаксацион ҳодисаларнинг бошқа хилларидаги каби температура қанча юқори ва молекулалараро таъсир қанча суст бўлса, кучланиш релаксацияси таъсирдан эластиклик шунча тез ортади. Тўрсимон тузилишга эга



41-расм. Чўзилган полимер намунасида кучланиш релаксациясининг кузатилиши.

1 — чизиксимон, 2 — фазовий тузилишдаги полимерлар.

полимерларда кучланишни вақт ўтиши билан камайишини Кольрауш формуласи аниқ ифодалайди.

$$\sigma_t = \sigma_{\infty} + \sigma_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \cdot K \quad (12)$$

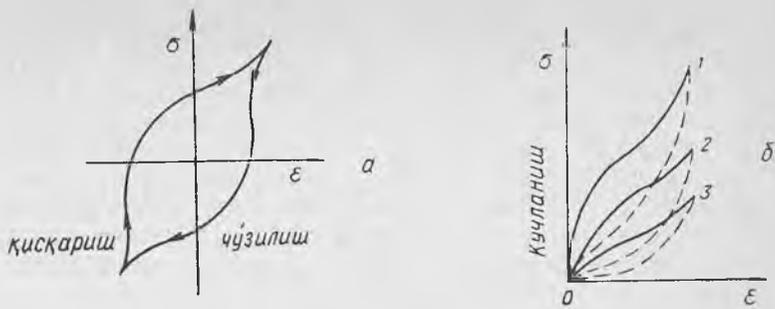
Бу ерда K — реал материалларни идеал ҳолатдан четланишини характерловчи катталиқ.

Агар $K=1$ бўлса, тенгламадаги кучланиш релаксациясини ифодаловчи қисми Максвелл формуласидагидек бўлиб қолади. Тенгламадан кўриниб турибдики, полимерларда панжара қанчалик зич бўлса, кучланишнинг қиймати шунчалик катта бўлади. Релаксация жараёнининг қанча вақт давом этишидан қатъи назар, ташқи куч олингандан маълум вақтдан сўнг намуна ўзининг дастлабки шаклини олади.

Гистерезис ҳодисалари

Агар полимер намунага куч таъсир этиб, у аста-секин ошириб борилса ва худди шу тезликда ҳосил бўлган кучланиш қайтиб олинса, деформацияланган полимер намунаси дастлабки шаклига қайтади. Агар деформация куч қўйилиши билан бир вақтда бошланса, унинг ўсиши ташқи куч ўзгариши билан бир хил бўлади. Аммо релаксацион жараёнлар натижасида сўнгги натижа турлича бўлиб чиқади.

Кучланиш секин ўсганда деформациянинг ортиши унинг тез ўсганлигидан кўп бўлади. Деформациянинг камайиши кучланиш тез камайганда оз бўлади. Шундай қилиб, деформациянинг ўзгариши доимо кучланиш ўзгаришидан орқада қолади, чунки эгилувчан молекулалар занжирининг исталган ҳолатда қайта жойлашиши учун маълум вақт зарур. Кучнинг ортиши билан деформациянинг ортиши, кучланишнинг камайишида деформациянинг паса-



42-расм. Полимерларни деформацияланишидаги гистерезис ҳодисалари.

а) бир марта юк қўйилиш - олиниш цикли; б) бир неча марта юкни қўйилиш-олиниш цикли (пунктир чизиқ билан гистерезис ҳалқасини қисқартиришдаги йўналиши кўрсатилган).

Йишидагига қараганда доимо кам бўлади. Бу боғланишларни кўрсатувчи график ҳалқа (сиртмоқ) шаклида бўлиб, гистерезис сиртмоғи (ҳалқаси) деб аталади (42-расм, а, б). Кучланишни камайишида намунага қўйилган юк тўла олинган вақтда ҳам маълум миқдорда деформация қолади. Бу ҳодисани бир неча вақт кузатиб «қолдиқ» деформациянинг бутунлай йўқолишини кўриш мумкин. Агар кучланиш цикли таъсирида қовушоқ — оқувчанлик сезиларли равишда ортиб кетса, намуна ўзининг дастлабки ҳолатига қайтиб келмайди (бунда ҳақиқий қолдиқ деформация кузатилади). Цикл тез-тез такрорланиб, қовушоқ — оқувчанлик бошланишига имкон берилмаса, «қолдиқ» деформация кейинчалик йўқолади. Одатда фазовий тузилишдаги полимерларнинг химиявий тузилиши бузилмагунча уларда ҳақиқий қолдиқ деформацияни бўлиши кузатилмайди.

Қисқа муддатли таъсир остида тўрсимон ва чизиқсимон полимерларда куч ортиши билан деформация ўзгаришининг орқада қолиш даражаси берилаётган куч тезлиги билан деформация ўсиши орасидаги нисбатга боғлиқ. Гистерезис ҳалқасининг шакл ва майдони (сатҳи) ана шу нисбат билан батамом белгиланади. Юк қўйиш ва олиш тезлиги қанчалик кичик бўлса, кучланишнинг кўпайиши ва камайишидаги деформация бир-биридан кам фарқ қилади. Иккинчи томондан кучланиш қанча тез ўсиб борса, ривожланаётган деформация шунча кам бўлади. Шунинг учун юк қўйиш тезлиги кам бўлганда гистерезис ҳалқасининг томонлари бир-бирига яқин жойлашади ва ҳалқа майдони кичиклашади, юз қўйиш тезлиги жуда катта бўлганда эса деформация кескин пасаяди ва ҳалқа майдони яна ҳам кичиклашади.

Температуранинг ўзгариши ҳам деформацияга худди шундай таъсир кўрсатади. Юк қўйиш ва олиш тезлиги ўзгарадиган ҳолда температуранинг оширилиши деформациянинг тезлиги ортишига сабаб бўлади. Юқори температураларда деформация кучланиш

ўзгаришидан деярли орқада қолмайди. Бу ҳолда гистерезис ҳалқасининг майдони кичик бўлади. Температура пасайганда молекуланинг қайта жойлашиш тезлиги камаяди, паст температура-ларда у шунчалик кам бўладикки, амалда кўпаяётган кучланиш таъсиридан деформация ривожланишга улгурмайди. Бунда гистерезис майдони яна кичиклашади. Мўътадил температуралардагина намуна сезиларли тезликда деформацияланади, аммо деформацияланиш кучланиш ўзгаришидан орқада қолади. Шунинг учун гистерезис ҳалқасининг майдони максимал қийматга етади.

Шундай қилиб, бериладиган куч тезлиги ва температура гистерезис ҳодисасига ўхшаш таъсирлар кўрсатади.

Гистерезис ҳалқасининг майдони деформация циклида беҳуда тарқаб кетган энергия қийматига тенг. Ҳақиқатан, ҳалқа майдони икки интеграл йиғиндиси шаклида ифодаланиши мумкин:

$$S = \int_0^{\varepsilon_2} \sigma_1 d\varepsilon + \int_{\varepsilon_1}^{\varepsilon_2} \sigma_2 d\varepsilon \quad (13)$$

Бу ерда, σ_1 — ортиб борувчи кучланиш қиймати, σ_2 — шу кучланишнинг камайишидаги қиймати.

Чўзилиш деформациясининг нисбий узайиши қуйидагича ҳисобланади:

$$\varepsilon = \frac{l - l_0}{l_0} \quad (14)$$

Бу ерда l ва l_0 — намунанинг охириги ва дастлабки узунликлари. Деформация вақтидаги иш (намунанинг F куч таъсирида dl га чўзилиши ёки қисқариши) қуйидаги тенглама билан ифодаланади.

$$\sigma d\varepsilon = \frac{F}{S} \cdot \frac{dl}{l_0} = \frac{Fdl}{V} \quad (15)$$

Бу ерда V — намунанинг ҳажми;

S — намунанинг кўндаланг кесим юзаси.

Шунинг учун (1) тенгламадаги биринчи интеграл намунанинг ташқи куч таъсирида ҳажм бирлигида бажарган кенгайиш ишини, иккинчи интеграл эса шу намунанинг қисқаришидаги бажарган ишнинг характерлайди. Намуна қисқаришида бажарган иш манфий кўрсаткичга эга. Шундай қилиб, бу икки интеграл йиғиндиси сарф этилган энергия билан қайта йиғилган энергия қийматларининг фарқини беради. Ҳалқа майдони қанча катта бўлса, деформацияга учраган намунада шунча кўп энергия қолади. Қолган энергия фақат иссиқликка айланиши мумкин. Демак, эластик гистерезис ҳодисаси худди механик релаксацион жараён каби механик энергиянинг иссиқлик энергиясига айланиши билан боради. Бу эса деформацияга учраётган полимер намунасини жуда қизиқ кетишига сабаб бўлади.

8. ПОЛИМЕРЛАРНИНГ КРИСТАЛЛ ҲОЛАТИ

2 шет.

Полимерларда тартибли, яъни кристаллик структураларнинг ҳосил бўлиши учун уларнинг сегментларида ҳаракатчанлик жуда юқори бўлиши керак. Демак, макромолекуланинг тузилиши билан унинг кристалланиши орасида маълум боғланиш борлигини назарда тутиш керак. Молекуласи чизиқсимон тузилишга эга бўлган полимерлар яхши кристаллана олади. Агар макромолекулалар тармоқланган тузилишга эга бўлса, уларнинг кристалланиши чегараланган бўлади. Одатда ён группалар тобора кўп тармоқланган сари полимернинг кристалланиш хусусияти секин-аста камайиб боради ва ниҳоят бу хусусият бутунлай йўқолади. Полимерларнинг кристалланиш хусусияти уларнинг стереокимёвий тузилиши билан ҳам боғланган бўлади. Полимерларда стереотартибда тузилишнинг икки асосий типи: изотактик ва синдиотактик тузилиш маълум. Агар карбозанжирли полимерларнинг асосий занжирини бир текисликда деб қарасак, углерод атомлари билан боғланган ўринбосарлар асосий занжир текислигига нисбатан турлича жойлашиши мумкин. Стереотартибли изотактик полимерларда барча ўринбосарлар занжир текислигига нисбатан бир томонда жойлашади, синдиотактик полимерлардаги ўринбосарлар асосий занжир текислигига нисбатан навбатма-навбат юқори ва пастга жойлашади. Стереотартибли полимерлар катта ҳажмли ўринбосарларга эга бўлса ҳам, жуда яхши кристалланиш хусусиятига эга. Мисол тариқасида изотактик полистирол ва полипропилен, синдиотактик метилметакрилат каби юқори кристалланган полимерларни келтириш мумкин. Шундай қилиб, полимерларнинг кристалланиши учун зарур бўлган шароитлардан бири молекулалар ва улардаги атомларнинг маълум тартибда тузилишидир. Кристалланишнинг бошқа шартларидан бири кристалл панжара ҳосил қилиш учун зарур бўлган макромолекулаларнинг ҳаракатчанлигидир.

Т_ш дан пастда макромолекула ҳаракатчанлиги жуда оз бўлганлиги учун полимерлар кристалланмайди. Кристалланиш температурасининг энг юқори чегараси полимер кристалларининг суюқланиш температураси ҳисобланади. Кристалланиш температураси шишаланиш ва суюқланиш температуралари орасида бўлиб, кристалланиш тезлиги одатда максимумдан ўтади, чунки шишаланиш температураси атрофида макромолекула ҳаракатчанлиги эҳтимоли, суюқланиш температураси яқинида эса кристалланиш маркази ҳосил бўлиш эҳтимоли жуда оз. Турли полимерларнинг кристалланиш тезлиги одатда кенг интервалда ўзгаради ва макромолекула занжирининг симметрия даражаси ён ўринбосарларнинг бор-йўқлиги ва макромолекула эгилювчанлиги каби қатор факторларга боғлиқ бўлади. Умуман полимерларда кристалл структураларнинг ҳосил бўлиши икки босқичда боради. биринчидан аморф полимерларда кристалланиш куртагини ҳосил бўлиши бўлса, иккинчидан кристаллнинг ўсиш жараёнидир. Иккинчи босқич макромолекула сегментларининг ўсаётган кристал-

лар чегарасига диффузияланиш жараёни натижасида рўёбга чиқади. Бу ҳар иккала жараён бир вақтда ёки кетма-кет бориши мумкин, бу ҳолатда кристалланиш кинетикаси уларнинг тезликларининг нисбатларига боғлиқ бўлади. Одатда кристалланиш ва кристалларнинг ўсиш жараёнини Колмогоров — Аврам формуласи яхши ифодалайди:

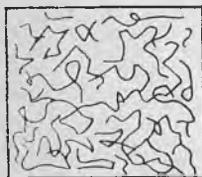
$$C_t = 1 - \exp(-zt^n), \quad (16)$$

бу ерда C_t — маълум вақтдаги кристалланиш даражаси; z — кристалланиш тезлиги константаси, n — кристаллнинг ҳосил бўлиш ва ўсишига боғлиқ бўлган катталиқ.

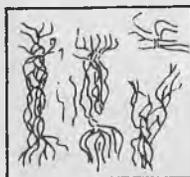
Полимерларни кристалланиш тезлиги, одатда ярим кристалланиш вақти билан характерланади ва $\tau_{\frac{1}{2}}$ деб белгиланади ёки

бошқача айтганда, шу кристалланиш шароитида полимернинг ярим кристалланиши учун кетган вақт, демакдир. Полимерларнинг кристалл тузилиши паст молекуляр моддаларнинг кристалл структурасидан фарқ қилади. Кристалл полимерлар рентгенограммасида аниқ дифракцион қисм билан бир қаторда аморф моддалар учун хос бўлган диффузияланган қисм ҳам бўлади. Демак, кристалл полимерлар структурасида кристалл ва аморф тузилишига эга бўлган қисмлар мавжуд. Шунинг учун ҳам кристалл полимерларнинг зичлиги кристалл ва аморф моддалар зичлигининг ўртача қиймати билан ифодаланади, уларнинг инфрақизил спектрларида кристалл ва аморф ҳолатлар учун характерли бўлган икки хил чизиқ бўлади (43-расм, А, Б).

Чизиқсимон полимерлар рентгенограммасини ўрганиш асосида макромолекулада кристалл қисмларнинг камлиги аниқланган, яъни молекула бутунлигича кристалланмайди, балки молекуланинг фақат маълум қисмигина кристалланган бўлади. Расмда полимернинг бундай структураси схематик тарзда кўрсатилган. Бир-бирига параллел жойлашган молекулаларда бир неча кристалл қисмлар бўлади. Кристалл қисмлар ўз навбатида бир-бирига параллел жойлашади. Кристалл қисмлар орасидаги молекула модда хоссаларини намоён қилади. Қуйи молекуляр суюқликларда молекула қисмларининг кристаллга жойлашиб қолган суюқликда ҳеч қандай ўзгариш юзага келтирмайди, чунки барча молекулалар ўзларининг нисбий жойлашувини истаганча ўзгартира



А



Б

43-расм. Полимерлар структурасининг схемаси:

А — аморф полимер. Б — кристалл полимер.

олиши мумкин. Полимерларда бундай эмас. Кристалл занжирли макромолекулаларнинг қайта жойлашуви уларнинг деформацияланишига олиб келади, натижада аморф фазада кристалл панжарани бузишга интилувчи кучланиш пайдо бўлади. Бундай кучланиш эса кристаллнинг ўсиши-

га қаршилиқ кўрсатади. Натижада кристалл ва аморф фаза орасида маълум энергетик мувозанат қарор топади.

Юқорида айтилган кристаллни бузишга интилувчи аморф фазадаги кучланиш кристалланиш жараёни давом этаверса, у ҳам тўхтовсиз ортиб бораверади. Кристалларнинг суёқланиш жараёнида ички кучланиш аксинча, тўхтовсиз камайиб боради. Натижада қолган кристалл қисмларнинг суёқланиш температураси узлуксиз бўлади. Бу эса кристалл полимерларнинг аниқ бир температурада эмас, балки температуралар интервалида суёқланишига сабаб бўлади.

Одатда кристалл полимерлар икки хил структура тузилишига эга бўлгани учун уларни ўрганиш бирмунча мураккаб. Бундай полимерларнинг хоссаларини ўрганиш учун кўпгина кристалл ва аморф қисмлар нисбатидан иборат кристалланиш даражаси, бу қисмларнинг шакли ва ўзаро жойлашувчи ҳар бир фазадаги жойлашувнинг тартиб даражаси аниқланиб, олинган натижасидан фойдаланилади. Амалда кўпинча фақат кристалланиш даражасидан фойдаланилади. Полимерларнинг кристалланиш даражаси — зичлик, суёқланиш иссиқлиги, рентгенография ва шунга ўхшаш қатор усуллар билан аниқланади.

а) Зичлик усули. Агар полимерда кристалл ва аморф улушларнинг олинган алоҳида зичликлари маълум бўлса, ўрганилаётган полимер намунасининг зичлигини тажрибада топиш орқали қуйидаги формула ёрдамида, кристалл ва аморф қисмлар орасидаги нисбатни ҳисоблаб топиш мумкин:

$$\gamma = \frac{d_k (d - d_A)}{d (d_k - d_A)} \cdot 100 \quad (17)$$

Бу ерда: d — намунанинг амалда топилган зичлиги;

d_k — кристалл фаза зичлиги;

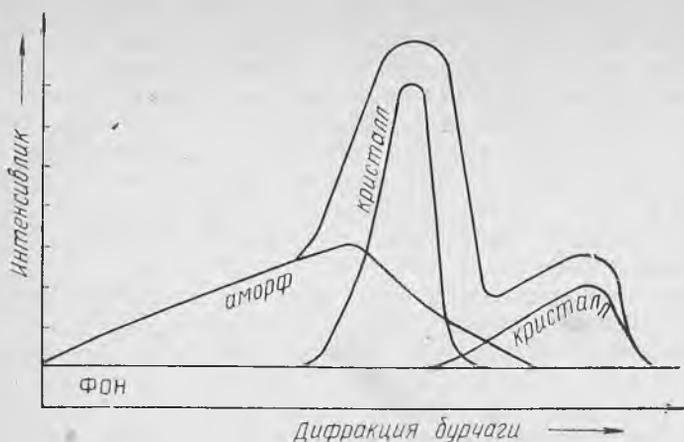
d_A — аморф фаза зичлиги;

γ — кристалланиш даражаси (% да).

Амалда кристалл фаза зичлиги рентгенографик усул билан аниқланган кристаллографик ячеяка асосида ҳисоблаб чиқарилади, аморф фаза зичлиги эса полимернинг суёқ ёки эритма ҳолидаги зичлигини ўлчаш орқали топилади. Бунда кристалл ва аморф полимерлардаги аморф фаза зичлиги бир хил деб шартли қабул қилинади, чунки кристалл полимердаги аморф қисмнинг зичлиги алоҳида олинган аморф полимерлар зичлигидан бирмунча кичик бўлади. Шунинг учун кристалланиш даражаси зичлик бўйича топилса, унинг миқдори ҳақиқий қийматидан кам чиқади.

б) Суёқланиш иссиқлиги усули. Одатда кристалл ва аморф фаза нисбати ўрганилаётган намунанинг суёқланиш иссиқлиги орқали қуйидаги нисбатда характерланади.

$$\gamma = \frac{H_c - H}{\Delta H_{kp}} \cdot 100$$



44-расм. Кристалл ҳолатдаги полимерда рентген нурининг тарқалиш бурчаги билан унинг интенсивлиги орасидаги боғлиқлик.

Бу ерда: H — ўрганилаётган полимер намунасининг иссиқлик сифими;
 $\Delta H_{кр}$ — полимер гомологик қаторнинг энг содда вакили кристалларининг иссиқлик сифими;

H_a — суяқ — аморф полимер материалнинг иссиқлик сифими.

в) Рентгенографик усул. Кристалл ва аморф фаза орасидаги нисбатни рентгенографик усул ёрдамида ҳам аниқлаш мумкин. Бунинг учун полимернинг кристалл ва аморф қисмларига тегишли дифракция максимумларининг нисбий интенсивлигини аниқлаш зарур. Расмда макромолекуласи йўналтирилган (ориентацияланмаган) полимер учун рентген нурининг тарқалиш бурчаги билан унинг интенсивлиги орасидаги боғлиқлик эгри чизиги берилган. Расмдан кўришиб турибдики, фон, аморф ва кристалл қисмлар борлигини кўрсатувчи чизиқ чўққиларини ажратиш, бу чизиқлар остидаги майдонни ўлчаш ҳамда нурнинг тарқалиш бурчагига маълум тузатишлар киритиш йўли билан аморф ва кристалл фазалар орасидаги нисбатни характерловчи қийматни топиш мумкин (44-расм).

Кристалланиш даражасини топишда кўп қўлланивчи усуллар асосан ана шу уч усулдан иборатдир.

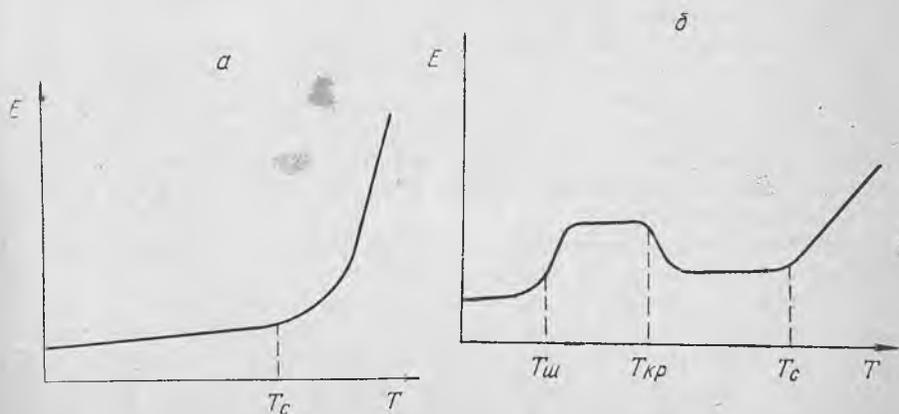
Полимерларда кристалланиш даражасининг ўзгариши, унинг кўпгина физик ва механик хусусиятларининг ўзгаришига олиб келади.

Масалан: кристалланиш даражасининг ортиши билан полимернинг дағаллиги, эластиклик модули ортади; деформацияланиши ҳамда эрувчанлиги камаяди. Шунинг учун кристалланиш даражасидан кўпинча кристалл ҳолатдаги полимер хоссаларини характерлаш учун фойдаланилади.

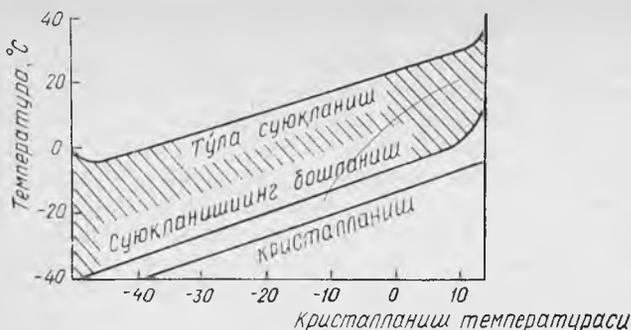
9. КРИСТАЛЛ ПОЛИМЕРЛАРНИНГ ХУСУСИЯТЛАРИ

Юқорида айтилганидек, полимернинг кристалланиши макромолекула кристалл қисмларининг ўзаро биргаликда (параллел, ён-ма-ён, устма-уст) жойлашиб кристалл панжара ҳосил қилишидан иборат. Кристалл полимердаги молекулаларнинг бир конформацион ҳолатдан иккинчи конформацион ҳолатга ўтиши кристалл панжаранинг бузилиши билан амалга ошади. Бунда нисбатан катта бўлмаган ташқи куч таъсирида молекула қайишқоқлиги ва демак, юқори эластик ҳолати бутунлай йўқолади. Шунинг учун юқори эластик ҳолатдаги юмшоқ полимер кристалланса, у доимо қаттиқ бўлиб қолади, яъни унинг эластиклик модули ортиб, деформацияланиш қобилияти камаяди. Кристалл полимернинг термомеханик эгри чизиғи ифода этилган расмда бу ўз тасвирини топган (45-расм).

Одатда ҳарорат оширилса, кристалл полимер намунаси суюқланиб тўғридан-тўғри оқувчан ҳолатга ўтади. Демак, кристалл структурали тузилишга эга полимерларда юқори эластик ҳолат амалий жиҳатдан мавжуд бўлмайди. Яна шунини ҳам айтиб ўтиш керакки, биз кўраётган ҳолда полимернинг оқувчанлик температураси ундаги кристаллларнинг тузилиши ва суюқланиш температурасига боғлиқ, чунки, $T_c > T_0$. Суюқланган кристалл полимерлар тез совитилганда кристалланишга улгурмай қолган макромолекулалар ҳам юқори эластик ҳолатга эга бўлиши мумкин. Бу ҳолда ҳарорат пасайиши билан полимер аввал юқори эластик ҳолатга ўтади, сўнгра эса шишаланиш температурасида қолади. Бундай аморф полимер қиздирилса, кўпинча иситиш жараёнида кристалланиш ҳодисаси рўй беради. Бу ҳолда полимер аввал юқори эластик ҳолатга ўтиб, сўнгра кристалланади. Натижада деформацияланиш кескин камаяди ва полимернинг термомеханик эгри чизиғида максимум ҳосил бўлади. Юқори эластикликка ўтишдаги биз кўр-



45-расм. Кристалл (а) ва кристалланувчи (б) аморфланган полимерларни термомеханик эгри чизиқлари.



46-расм. Каучук кристаллари суюқланиш ҳарорати билан кристалланиш ҳарорати орасидаги боғлиқлик.

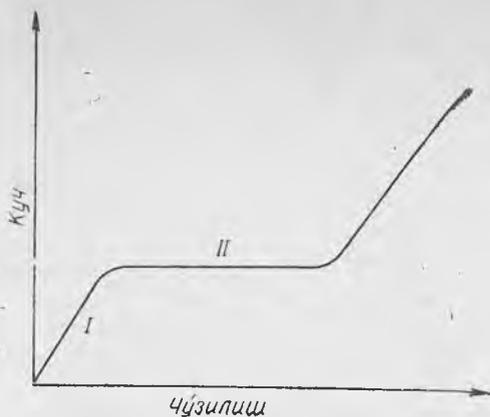
ган ҳоллар бир термодинамик фазадан иккинчи фазага ўтишдаги мувозанатсиз жараёнлар билан боғлиқ бўлади.

Шундай қилиб, кристалл полимерларнинг суюқланишида уларнинг ўзига хос характерли хусусиятлари юзага келади. Қуйи молекуляр кристалл моддалар муайян бир температурада суюқланса, полимер моддалар эса маълум температуралар оралигида суюқланади. Чизиқсимон юқори молекуляр бирикмаларнинг аниқ бир температурада суюқланмаслиги полимерларнинг катта-кичик молекулалардан иборат эканлигидаир, лекин бу — суюқланиш температураси интервали полидисперсликка боғлиқ деган гап эмас. Полимернинг суюқланиш температураси интервали унинг кристалланиш даражасига, яъни аморф ва кристалл база нисбати ўзгаришига боғлиқ. Кристалл ячейкада макромолекуланинг фақатгина кичкина бир бўлакчаси жойлашганлиги туфайли, макромолекулаларнинг узун-қисқалиги амалда полимернинг суюқланишига таъсир этмайди.

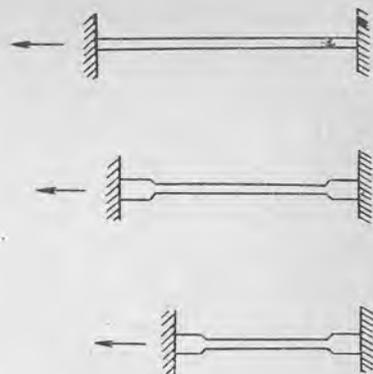
Полимерларни узоқ сақлаш ёки юқори температурада кристалл ҳолатга ўтказиш каби ички кучланишни камайтирувчи омиллар унинг суюқланиш температурасининг ошишига олиб келади. Бу эса ўз навбатида полимерни суюқланиш температураси интервалини камайишига сабаб бўлади. 46-расмда табиий каучук суюқланиш температурасининг кристалланиш температурасига боғлиқлиги кўрсатилган.

Энди кристалл ҳолатдаги полимерларнинг деформацияланишдаги баъзи бир хусусиятларини кўрайлик.

Кристалл полимерларнинг механик хоссаларини катта температура интервалида синчиклаб ўрганиш кристалл полимерларда чўзилиш деформациясининг ўсиши уч босқичли эканлигини кўрсатди. Баъзи кристалл полимерлар учун бу уч босқич бир-биридан сезиларли даражада ажралган бўлади. Буни кристалл полимер чўзилишининг берилган кучга боғлиқлиги графигидан кўриш мумкин.



47-расм. Кристалл полимерларда nisбий чўзилишнинг берилаётган кучга боғлиқлиги.



48-расм. Кристалл полимерларнинг чўзилишига «бўйин» ҳосил бўлиши ва ўсиш схемаси;

1 — «бўйин» ҳосил бўлиши; 2 — «бўйин» нинг ўсиши; 3 — намунанинг тулалигича «бўйин» га азланиши.

47-расмда кристалл полимер чўзилишининг характерли эгри чизиғи кўрсатилган. Деформациянинг биринчи босқичида намуна озгина чўзилади, чўзилишнинг қиймати таъсир этувчи кучга пропорционал бўлади. Полимерлар структурасига қараб, чўзилиш деформацияси бир процентдан бир неча ўн процентгача боради. Чўзиш давом эттирилганда намунанинг бир қисмида кўндаланг кесими кичик бўлган «бўйинча» ҳосил бўлади (48-расм). Шундан чўзилиш жараёнининг иккинчи босқичи бошланади. Бу босқичда полимер ўзгармас куч таъсирида узайиб бораверади, деформациянинг қиймати эса бир неча юз фоизга етиши мумкин. Расмда бу босқич горизонтал участка (II) га тўғри келади.

Намунада «бўйинча» ўзгармас куч таъсирида чўзилишида давом этавергач, у бутунлай кесмаси ўлчовигача ингичкаланади. Учинчи босқич эса мана шу ингичка намунанинг кучланиб чўзилиши ва узилишини ифодалайди. Эгри чизиқнинг бу (III) қисми катта-кичиклиги полимернинг турига қараб ўзгаради, баъзи ҳолларда у ҳам бир неча юз фоизга етади.

Деформацияланаётган полимер намунасида «бўйинча» ҳосил бўлиши билан материалда оптик ва механик анизатропия юзага кела бошлайди.

Ҳақиқатан ҳам «бўйинча» дан янги намуна кесиб олиб уни яна чўзсак, чўзилиш аввалига куч йўналиши таъсирига боғлиқлигича қолади, яъни намуна бўйи ва эни бўйлаб бир хил механик хоссага эга бўлмайди. Чўзишни аввалги куч йўналиши бўйича давом эттирилса, деформация унча катта бўлмайди. Кўндалангига чўзилганда эса намуна кучли деформацияга учраб, юқорида келтирилган уч босқични босиб ўтади. Намунанинг бу чўзилишининг II босқичида тўхтатиб, ундан яна янги «бўйинча» қирқиб олсак,

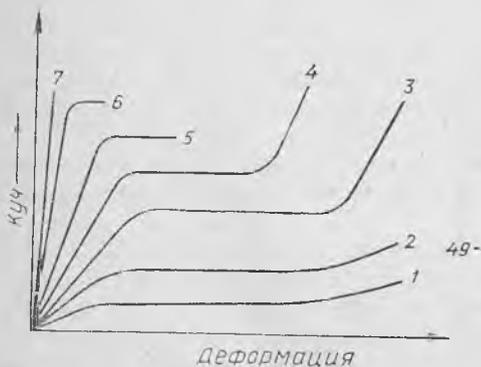
у биринчи «бўйинча» каби оптик ва механик анизотроп бўлади. Лекин улар бир-биридан фақат фазода бир-бирига нисбатан 90° га бурилганлиги билан фарқланади.

Кристаллари тартибли жойлашган полимер намунаси биринчи марта кўндаланг йўналишда чўзилса, кристалл панжаралар ташқи куч таъсирида бетартиблашиб қолади. Бинобарин, «бўйинча» ҳосил бўлиш ва унинг янада узайиши жараёнини намунанинг куч майдонида қайта кристалланиш (рекристаллизация) деб қараш керак. «Бўйинча» ҳосил бўлишидаги шартли кучланиш эса рекристалланиш кучланиши кучланиши деб аталади. Рекристалланиш кучланиши полимернинг кристалл панжараси мустаҳкамлигини ифодалайди. Маълумки, кристаллнинг суяқланиш температураси қанча юқори бўлса, фаза ўзгаришига олиб келувчи кучланиш шунча катта бўлади.

Биринчи қарашда «бўйинча» ҳосил бўлиши ва унинг ривожланиш жараёни қайтмас жараёндек туюлади ва иккинчи босқичда ривожланаётган деформация истаганча сақланиб қолиниши мумкиндек туюлади. Аммо чўзилган полимер намунаси суяқланиш температурасига яқин температурада қиздирилса, аввалги шакл ва ҳажм ўз ҳолатига қайтади. Демак, кристалл полимерларнинг бундай деформацияси ўз табиати билан юқори эластик ҳисобланиши мумкин.

Таърифланаётган деформация жараёни доимо уч босқичда бўлавермайди. Масалан, кристалл ҳолдаги полистирол ёки полиэтилентерефталат хона ҳарорати таъсирида чўзилса, жараённинг биринчи босқичидаёқ мўрт полимерда бўлгани каби, узилиш содир бўлади. Бу ҳодиса кристалл полимерларда бўладиган деформацияни кўп жиҳатдан ҳароратга боғлиқ эканлигини кўрсатади.

49-расмда кристалл полимерларнинг турли температураларда чўзилиш эгри чизиқлари кўрсатилган. Улардан кўриниб турибдики, паст ҳароратда чўзилиш жараёнининг биринчи босқичидаёқ намуна бузилади. Бу рекристалланиш кучланишининг катталиги ўса бориб, полимер мустаҳкамлигининг пасайганлигидан дарак беради. Шунинг учун бузилиш, рекристалланиш жараёни бошланишидан аввал бошланади. Ҳарорат кўтарилиши билан «бўйинча» пайдо бўлади, аммо бунда рекристалланиш кучланиши полимер мустаҳкамлиги билан тахминан тенг бўлиб қолганлигидан бузилиш «бўйинча»нинг ўсиши жараёнида рўй беради. Юқори ҳароратда деформация жа-



49-расм. Кристалл полимерларнинг чўзилишига ҳароратнинг таъсири (графикдаги сонларнинг ортиси билан ҳарорати паясий).

раёни тўла ривожланади. Бироқ температурани яна ошириш рекристалланиш кучланиши ва полимер пишиқлигининг ижобий камайишига олиб келади. Намунанинг суюқланиш температура-сида кристалл полимернинг чўзилиш чизиғидаги букиклар текис-ланади ва эластик полимернинг чўзилиши эгри чизиғи S шаклига яқинлашади.

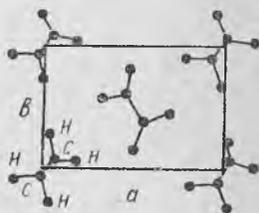
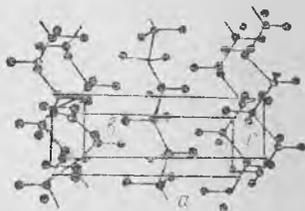
Кристалл полимерларда деформация жараёни молекуляр мас-сага ҳам боғлиқ бўлади. Бу ҳолда турли молекуляр массага эга бўлган намуналарнинг чўзилиш эгри чизиқлари бир-бирининг усти-да ётади-ю, аммо узилиш деформацияси чизиғи эса бир-биридан фарқ қилади. Намуна молекулаларининг узунлиги қанча кичик бўлса, у нисбий узайишнинг шунчалик кичик қийматида узилади. Қуйи молекуляр намуналар мўрт бўлганлиги учун чўзилишнинг биринчи босқичидаёқ узилади.

Кристалл полимерларнинг структураси

Кристалл полимерларнинг тузилиши турли-туман бўлиб, кў-пинча монокристалл, глобуляр, фибриляр, палахсасимон ва сфе-ралит кўринишида учрайди. Кристалл полимерларда, уларнинг қандай тузилишидан қатъи. назар, элементар кристаллографик ячейка мавжуд бўлади. Кристалл полимерларда энг оддий струк-тура, паст молекуляр моддалардаги каби, бир неча атомлардан (ёки макромолекула занжирини бир қисмидан) ҳосил бўлади. Бу ячейкада атомлар муайян тартибда ва масофада жойлашган бўлиб, уларнинг ҳолати шу кристаллик панжарани ташкил қилган атомлар орасидаги масофа ёки панжа-ранинг даврийлик параметрлари A ; B ; V ; ва C ҳамда уларнинг фазада жойлашган текисликлар орасидаги бурчаклар α ; β ; γ нинг қийматлари билан характерлана-ди.

Бундай кристаллографик ячейка ми-сол сифатида полиэтиленни ортаромбик кўринишидаги фазовий тузилишига эга бўлган ячейкасини келтиришимиз мум-кин (50-расм).

Бу ячейкада даврийлик параметрла-ри $a=0,70$, $b=0,43$ ва $c=0,25$ нм га тенг бўлиб, полиэтилен макромолекуласи му-айян текисликда жойлашган зигзаг (си-ниқ) бир қисми билан кристаллик ячей-ка ҳосил қилишда иштирок этади. Полиэтиленнинг элементар ячейкасида 5 та макромолекула иштирок этиб, бу макромолекулаларнинг 4 таси ячейка қобирғасининг учларида ва биттаси шу ячейканинг ўртасида жойлашгандир (50-



50-расм. Полиэтиленни кристаллографик ячей-касида макромолекула занжирининг жойлаши-ши ва шу занжирнинг фазадаги конфигурация-си (юқоридаги расм), кристалл панжаранинг текисликдаги проекцияси (қуйидаги расм).



51-расм. Полиэтиленнинг палахсасимон кристаллари.

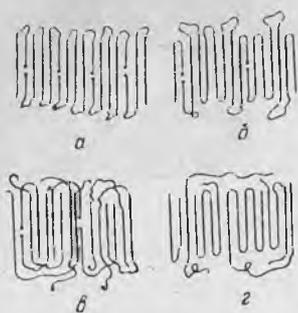
кўриб чиқайлик.

Монокристаллар. Полимер монокристаллари ўзининг элементар ячейкаларининг кристаллографик ўқи бўйлаб бир хилда ориентацияланиб жойлашиши билан характерланади. Ҳамма монокристаллар ўзининг тартиблик даражасини бошқа кристаллик кўринишидагидан юқори бўлишлиги билан фарқ қилади ёки бошқача айтганда, монокристаллар кам дефектли бўлади. Монокристаллар тузилишига қараб, уч кўринишга ажратилади; булар — палахсасимон, фибриляр ва глобуляр кўринишлардир. Одатда полимер монокристаллари уларнинг суюлтирилган эритмаларидан (эритма концентрацияси 1% дан кам) кристаллаб олинади. Масалан: чизиқсимон полиэтиленнинг ксилолдаги ёки бензолдаги суюлтирилган эритмасини 353—358 К да узоқ вақт сақлаб турганимизда палахсасимон ромбик кўринишда монокристалл ҳосил бўлади (51-расм). Полимер монокристалларининг ташқи кўриниши полимерларнинг кимёвий тузилишига ва кристалларнинг ҳосил бўлиш шароитига боғлиқ бўлади. Палахсасимон монокристаллар юпқа пластинкалардан иборат бўлиб, қалинлиги 10—26 нм ва томонларининг узунлиги 1 мкм гача етиши мумкин. Бу палахсалар ломеллалар деб аталади. Шунинг учун кўпгина ҳолларда палахсасимон кристалларни ломелляр кристаллик тузилишлар дейилади.

Бу ломеллаларда макромолекулалар сирт энергияни камайтириб термодинамик қулай ҳолатни эгаллайди; уларнинг бири-бирига нисбатан жойлашиши 52-расмда кўрсатилганидек бўлади. Бунда макромолекулалар ўз-ўзидан 180° га букилиб лентасимон кўринишни эгаллайди, макромолекуланинг узунлигига қараб букилиш бир неча марта такрорланиши мумкин. Макромолекулаларнинг учлари чиқиб турган жойларда кристалланиш дефектлари кузатилади. Шунинг учун монокристалларда кристалл даражаси жуда юқори бўлса ҳам у 100 нм га етмайди.

Энди фибриляр кристалларнинг ҳосил бўлишини кўриб чиқайлик. Агар полимер суюқланмаларини секин-аста совитсак ёки нисбатан концентранган полимер эритмаларидан эритувчини буғлантирсак, фибриляр кўринишдаги полимер кристаллари ҳосил бўлади. Бу кристаллар ўзининг ташқи кўриниши билан лентага ўхшаш бўлади. Одатда бундай кристалларнинг қалинлиги 10—20 нм бўлиб, узунлиги бир неча микрометрга етади. Фибриляр

расм). Умуман кристаллографик ячейка ҳар қандай кристалл полимерлар учун бирламчи элементар тузилиш бўлади. Бу ячейкаларни бир-бирига нисбатан муайян тартибда жойлашувчи полимерларда бўладиган кристаллик ҳолатларини юзага келтиради ва уларнинг морфологиясини характерлаб беради. Энди полимерларнинг кристаллик тузилишларини алоҳида-алоҳида



52- расм. Макромолекула занжирининг полимер кристалларидаги жойлашиш ҳолатлари.

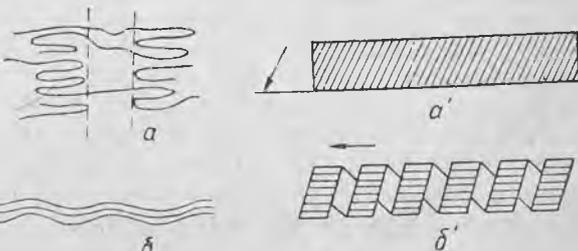


53- расм. Полимернинг фибриляр тузилиши.

кристалларда макромолекуланинг занжири кристаллнинг узун ўқига нисбатан перпендикуляр ҳолатда ўз-ўзига нисбатан 180° да букланиб-букланиб жойлашган бўлади. Табиий полимерларнинг кўпчилиги фибриллалар ташкил топган монокристалл тузилишига эга бўлади. Бундай полимерларга целлюлоза ва фибриляр тузилишдаги оқсил моддаларни мисол сифатида кўрсатиш мумкин. Бу полимерларда микрофибриллалар лентасимон ўрам (спираль) кўринишда жойлашган бўлиб, уларда аморф қисмлар бўлмайди; фибриляр кристаллик тузилишига эга бўлган полимерлардаги микрофибриллаларни схематик тузилиши 53-расмда кўрсатилган.

Расмдан кўриниб турибдики, целлюлоза макромолекулаларининг бўйламасига жойлашиш ўқи микрофибриллаларнинг жойлашиш ўқлари билан бир томонга йўналгандир. Хулоса қилиб айтганда, фибриляр кристалл кўринишдаги табиий полимерларнинг кристалл панжараси дефектсиз бўлади. Биологик полимерлар учун глобуляр кристалл кўриниш характерлидир. Бундай полимерларда кристалл панжара тугунларини алоҳида-алоҳида макромолекулалар ташкил қилган бўлиб, улар буралган глобуляр конформацияга эга. Бундай буралган макромолекулалар фазода ўзаро тартиб билан жойлашган бўлиб, монокристаллардагидек тузилишга эга. Синтетик полимерлар учун бундай кўринишдаги кристалллар олинмаган (54- расм, а, б).

54- расм. Микрофибрилл тузилиш модели а, б — целлюлоза монокристаллардаги микрофибриллалар.



а — оқсил моддалардаги микрофибриллалар. б — сферолитлардаги микрофибриллалар (А — аморф қисм. К — кристалл қисм).



55- расм. Полимер кристалларнинг сферолитли структураси: а) нур — шуласимон сферолит; б) ҳалқасимон сферолит; в) сферолит тасмаси (изотактик полистирол).

Энди кристалл полимерларнинг сферолитли тузилишини кўриб чиқайлик. Полимерларни сферолитли тузилиши поликристалл тузилиш бўлиб, одатда полимер суюқланмасини секин-аста совутишда ёки полимер эритмасидан эритувчини буғлатишда, шунингдек полимерларни эритмадан чўктиришда ҳосил бўлади. Полимер сферолитлари, шу сферолитнинг марказига нисбатан симметрияга эга бўлади. Сферолитларнинг ўсиши шу марказда кристалланишини бошловчи ориентацияси бир хилда бўлган ломелаларни ўзаро бирикиши билан боради. Сферолитларнинг катта-кичиклиги ва шакли молекула занжирининг табиатига, унинг олиниш шароитига, совиш ёки чўкиш тезлигига боғлиқ. Сферолитлар бир неча микрондан миллиметргача катталиқда бўлиши мумкин. Сферолитларнинг ҳосил бўлишида кристалланишни бошловчи куртаклар кам бўлиб, кристалларнинг ўсиш тезлиги катта бўлса симметрик структуранинг ўсиши икки ёки уч йўналишларда содир бўлади. Кристалларнинг бундай тузилишини нур шуъласимон структура дейилади. Сферолитлар тузилиш хусусиятларига қараб, ҳалқасимон ва шуъласимон сферолитларга бўлинади (55- расм).

Ҳалқасимон сферолитларда сферолитнинг радиуси бўйлаб аморф ва кристалл қисмлар навбатма-навбат жойлашади. Шуъласимон сферолитда эса аморф майдонлар ўзига хос қора фон ҳосил қилиб, «мальтия бути» кўринишини эслатади.

Агар кристалланиш даражаси юқори бўлса, сферолитларнинг кристалл сиртлари устма-уст қопланиши мумкин, бунда ҳамма сферолитлар тасмасимон кўринишда бўлиб бир-бирлари билан боғланган бўлади. Бундай сферолитларни полимерлардан эритувчи ёрдамида экстракция қилиб ажратиб бўлмайди, чунки улар ўзаро бир бутун бўлиб боғлангандир. Умуман олганда сферолитли кристалл полимерларнинг асосий физикавий, механикавий хоссалари шу сферолитларнинг тузилиши ва уларнинг катта-кичиклигига боғлиқ бўлади. Шунинг учун сферолитларнинг тузилиши ва уларнинг шакли ва катта-кичиклигига таъсир этувчи омилларни ўрганишга катта аҳамият берилади.

ПОЛИМЕРЛАРНИНГ ХИМИЯВИЙ ЎЗГАРИШЛАРИ

Барча полимер моддалар ўз макромолекулаларнинг тузилишига қараб, паст молекуляр органик моддаларга хос бўлган ҳамма реакцияларга кириша олади. Бундай реакциялар натижасида полимерларнинг хоссалари тубдан ўзгаради, бу эса ўз навбатида бир тур полимердан, хоссалари бутунлай бошқача бўлган иккинчи тур полимерлар ҳосил қилишга имкон беради. Одатда органик моддаларга хос бўлган гидрогенланиш, хлорланиш, сульфоланиш, нитроланиш, алкилланиш ва ацилланиш реакцияларини полимерларда ҳам олиб борганимизда хоссалари бутунлай ўзгарган полимерлар олинади. Бу ҳодиса полимерларнинг модификацияланиши дейилади. Полимерларга хос бўлган бундай реакцияни биринчи бўлиб 1833 йилда Браконни табиий полимер — целлюлозани нитролаб, органик эритувчиларда эриши, портловчанлик хусусияти ва бошқа қатор хоссалари жиҳатидан целлюлозадан фарқ қилувчи нитрат целлюлозани олишни амалга оширган. Биринчи марта концентрланган нитрат кислотада пахтани эритиш орқали нитроцеллюлоза олинган.

Полимерларга хос реакциялар фақатгина уларни модификациялаш учун қўлланилмасдан, балки полимерларнинг тузилишини ўрганиш учун ҳам ишлатилади. Масалан, сирка ангидрид таъсирида целлюлоза макромолекуласини ацетиллаш — целлюлозани модификациялаш реакциясига мисол бўла олади. Биринчидан, бу реакция ёрдамида целлюлоза макромолекуласидаги гидроксил группаларининг сони аниқланса, иккинчидан, ҳосил қилинган ацетилцеллюлозадан сунъий тола, плёнка ва пластмасса буюмлар тайёрланади.

Полимерларга хос бўлган ҳамма реакцияларни полимерлардаги химиявий ўзгаришлар ёки макромолекуляр реакциялар дейилади. Юқори молекуляр бирикмалардаги химиявий ўзгаришлар қуйидаги тўрт турга ажратилади:

1. Полимер аналогик ўзгаришлар. Бундай ўзгаришларда макромолекулалар ўзидаги функционал группаси ҳисобига паст молекуляр реагентлар билан химиявий реакцияга киришади.

2. Макромолекулаларнинг функционал группаси ҳисобига ёки паст молекуляр реагентлар таъсирида макромолекула ичида борадиган реакциялар.

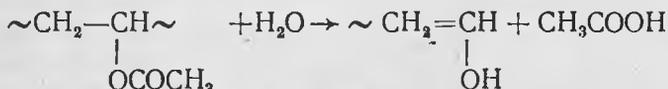
3. Макромолекулалар аро борадиган реакциялар. Бу реакциялар макромолекуланинг функционал группаси ҳисобига ёки паст молекуляр моддалар ёрдамида бориши мумкин. Бу ҳолатда макромолекулалар орасида кўндаланг химиявий боғ ҳосил бўлиши натижасида макромолекулалар тикилиб қолади. Техникада бундай реакциялар вулқонланиш, ошлаш ва ҳарорат таъсирида қотиш жараёнлари дейилади.

4. Макромолекулалар занжирининг камайиши билан борадиган реакциялар ёки бошқача айтганда, деструкция реакциялари.

Энди юқорида қайд қилиб ўтилган макромолекуларга хос тўрт тур реакцияларни алоҳида-алоҳида кўриб чиқамиз.

1. ПОЛИМЕРАНОЛОГИК ЎЗГАРИШЛАР

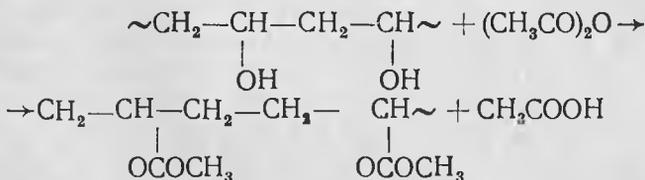
Полимеранологик ўзгаришлар макромолекуланинг ён томонида жойлашган функционал группалар тузилишининг ўзгариши билан боради. Бундай реакцияларда паст молекуляр моддаларнинг атомлари ёки атомлар группаси макромолекуларнинг ёнига келиб ўтириши ёки мавжуд бўлган бошқа функционал группалар билан ўрин алмашилиши мумкин. Лекин полимеранологик ўзгаришлар натижасида макромолекуланинг асосий занжирининг тузилишида ва шу занжирнинг полимерланиш даражасида ҳеч қандай ўзгариш бўлмайди. Полимеранологик ўзгаришлар ёрдамида мономер моддаси бўлмаган полимерларни ҳам синтез қилиш мумкин. Бунга яққол мисоли сифатида поливинилацетатни ишқорий муҳитда гидролизлаб поливинил спирт олиш реакциясини кўрсатиш мумкин:



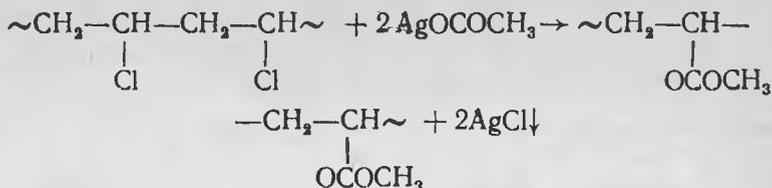
Мономер кўринишидаги винил спирт мавжуд бўлмаса ҳам саноатда унинг полимери юқоридаги йўл билан ҳосил қилинади. Одатда полимерлардаги химиявий ўзгаришларни полимер эритмаларида амалга ошириш мақсадга мувофиқдир. Агар бунда полимер эритмасининг концентрацияси қанча кичик бўлса, шу полимер макромолекуласининг реакцияга киришувчи реагентлар билан таъсирлашуви осонлашади ва реакция мумкин қадар охиригача боради. Баъзи ҳолларда полимерларни эритиш имконияти бўлмаса, реакциялар бўктирилган полимерларда олиб борилади.

Албатта, бунда реакция тезлиги эритмасидаги ҳолатдан анча кичик бўлиб, реакцияга киришувчи реагентнинг полимерга диффузияланиш хусусияти билан характерланади.

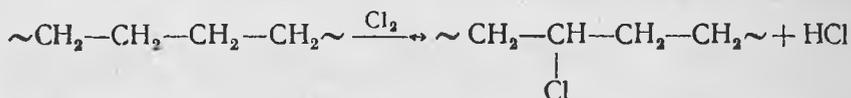
Агар биз юқорида ҳосил қилинган поливинилспиртга сирка ангидрид таъсир эттирсак, яна поливинилацетатни ҳосил қилишимиз мумкин:



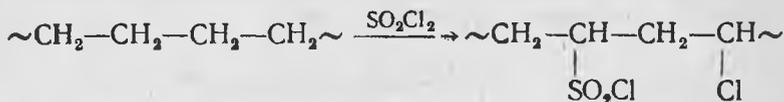
ёки поливинил хлоридга кумуш ацетат таъсир эттирсак, бунда ҳам поливинилацетат ҳосил бўлади:



олинган поливинилацетатни ўртача полимерланиш даражаси дастлабки поливинилацетатнинг полимерланиш даражасига тенг бўлиб чиқади. Полиэтилен макромолекуласини хлорлаганимизда унинг структурасида функционал группа ҳосил бўлади:

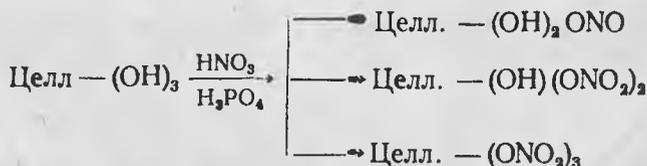


Полиэтилен макромолекуласига хлор атомининг кириши полимернинг кристалланиш даражасини камайтиради, зичлигини эса оширади. Полимернинг термомеханик хоссалари ҳам ўзгаради. Агар хлорнинг полимердаги миқдори 25—40% га етса, полиэтилен каучукларга хос бўлган хусусиятларга эга бўлади. Агар полиэтиленга бир вақтнинг ўзида сульфит ангидрид ва газ ҳолдаги хлор таъсир эттирсак, макромолекуланинг структурасига хлор ҳамда сульфохлор группаларини киришини кузатишимиз мумкин:



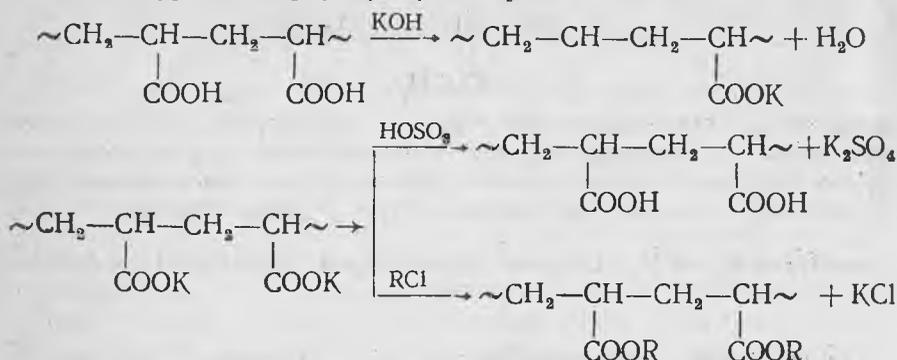
Хлорсульфоланган полиэтилен газларни ўтказмаслиги, юқори адгезияга эга бўлишлиги, шунингдек вулканизацияга учраш хусусияти борлиги билан фарқланади.

Целлюлоза нитрат ва фосфат кислоталар аралашмаси билан нитроланса, ҳосил бўлган нитроцеллюлозанинг полимерланиш даражаси дастлабки полимерникидан фарқ қилмайди. Бунда целлюлоза буғини таркибидаги учта гидроксид группанинг ҳаракатчан водородларининг ҳаммаси ёки шароитга қараб битта-иккитаси нитрогруппа билан ўрин алмашиши мумкин. Реакция натижасида макромолекула буғинида битта, иккита ёки учта нитрогруппа бўлган целлюлоза ҳосил бўлади.



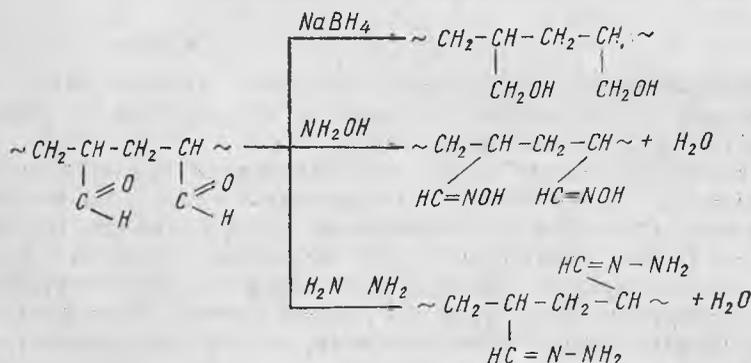
Полимераналогик ўзгаришларнинг оддий реакцияларидан бирини полиакрил кислотада кузатиш мумкин. Масалан, полиакрил кислотага ишқор таъсир эттирилса, туз ҳосил бўлади. Агар шу туз-

га кислота эритмаси қўшилса, қайтадан полиакрил кислота ажралиб чиқади, галондалкиллар таъсир эттирилса полиакрил кислотанинг мураккаб эфирлари ҳосил бўлади:

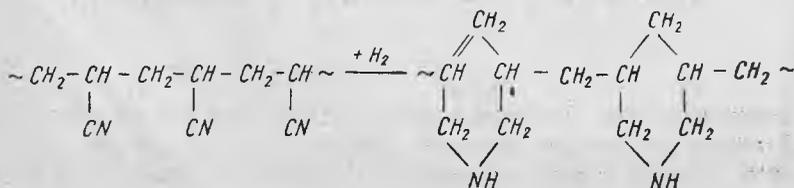


Бундай реакциялар натижасида ҳам макромолекулаларнинг полимерланиш даражаси ўзгармасдан қолади.

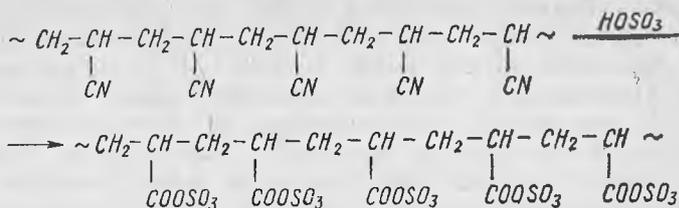
Полиальдегидлар ҳам, паст молекуляр алдегидлар каби ўрин олиш, бирикиш ва қайтарилиш реакцияларига осон киришади. Масалан, полиакролеин қайтарилганда полиаллилспирт ҳосил қилса, гидроксилмин билан бирикканида эса оксим ҳосил бўлади. Полиакролеинни гидразин билан реакцияси яна ҳам осон боради; бунда акролеиннинг полигидразони ҳосил бўлади. Реакцияларнинг схемаси қуйидагича кўринишга эга:



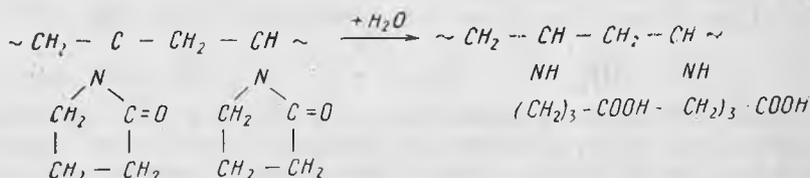
Полиакрилонитрилни гидрогенлаганимизда занжирда аминогруппалар билан бир қатор пипиридин ҳалқалари ҳосил бўлади.



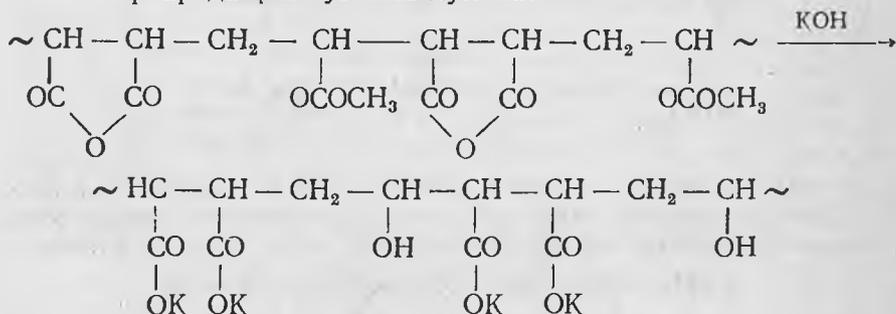
Агар шу полиакрилонитрилга спиртли муҳитда (400 К да) концентранган сульфат кислота таъсир эттирсак, таркибида 86% гача мураккаб эфир ва 5% гача карбоксил группа бўлган сополимер ҳосил бўлади:



Баъзи полимерлар ишқорий муҳитда гидролизга учратилса макромолекуланинг ёнида жойлашган ҳалқалар пайдо бўлиши мумкин. Масалан, поливинилпирролидонни гидролизланиши:



Бу реакцияга ўхшаш жараёни малеин ангидрид ва винилацетат сополимерларида ҳам кузатиш мумкин:



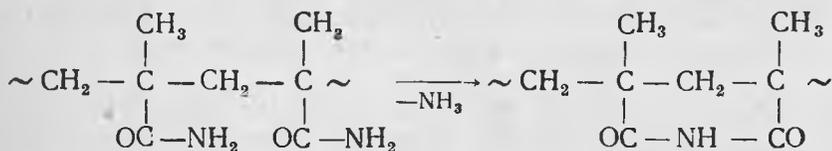
Юқорида келтирилган ҳар иккала ҳолатдаги полимерларнинг гидролизланиш реакциясида макромолекулаларнинг полимерланиш даражаси ўзгармайди.

Демак, полимераналогик ўзгаришлар ёрдамида полимер макромолекулаларнинг полимерланиш даражасини ўзгартирмаган ҳолда турли-туман хоссаларга эга бўлган полимерлар ва сополимерлар синтез қилиш мумкин.

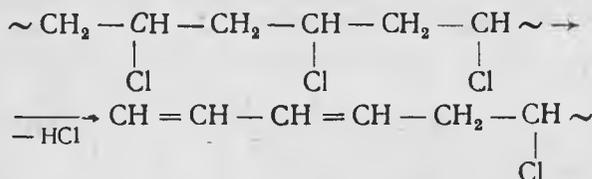
2. МАКРОМОЛЕКУЛАЛАРНИНГ ИЧИДА БОРАДИГАН РЕАКЦИЯЛАР

Макромолекулаларнинг ичида борадиган реакцияларда фақат шу макромолекуланинг функционал группалари ёки маълум атомлари иштирок этиши мумкин. Бунинг натижасида макромолекуланинг тузилишини, баъзи макромолекула таркибининг ўзга-

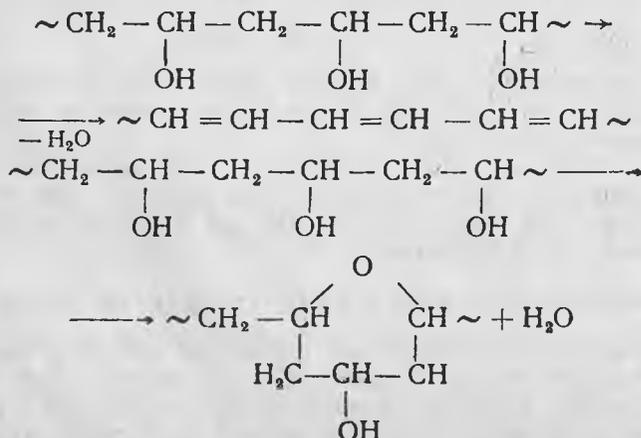
ришини кузатиш мумкин. Лекин бундай жараёнларда макромолекуларнинг қуйи молекуляр реагентлар билан бирикиши кузатилмайди; одатда бундай реакциялар ёруғлик, юқори энергияли нурлар, иссиқлик ва химиявий реагентлар (полимер билан реакцияга киришмайдиган) таъсирида боради. Макромолекуларнинг ичида борадиган ўзгаришлар бир неча турга бўлинади. Буларга асосан макромолекуланing ёнида жойлашган группаларнинг ўзaro ички ўзгаришлари, макромолекуланing асосий занжиридаги реакциялар, шунингдек макромолекулада ички изомерланишга олиб келувчи ўзгаришларни кўрсатиб ўтиш мумкин. Энди бир неча реакцияларни кўриб чиқайлик. Агар метакриламидни полимерланиш жараёнида ҳарорат кўтарилса, аммиак ажралиши билан полимернинг структурасида циклик тузилиш ҳосил бўлади:



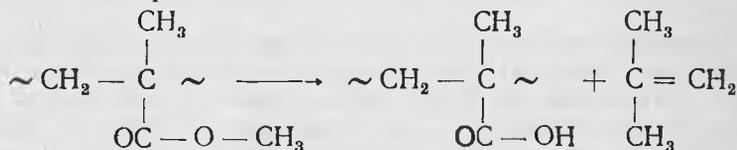
Поливинилхлорид макромолекуласида дегидрохлорлаш реакцияси натижасида ёнма-ён жойлашган углерод атомларида кўпгина қўшбоғлар ҳосил бўлади. Бунинг натижасида полимер аста-секин қорамтир жигар рангга киради ва хоссалари ёмонлашади:



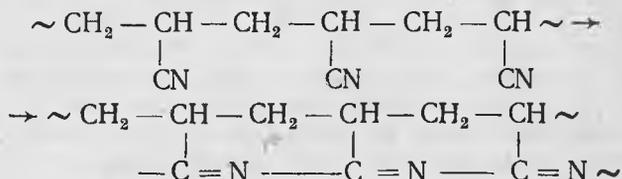
Поливинил спиртнинг дегидратланиш реакцияси мураккаб жараён бўлиб, бунда бир вақтнинг ўзида поливинилен ҳамда ёпиқ ҳалқали тузилишга эга бўлган полимер ҳосил бўлиши мумкин:



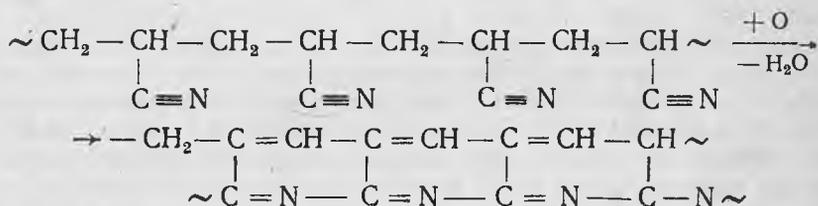
Полиметакрилатларда ҳам макромолекуланинг ёнидаги функционал группаларда ички қайта группаланиш кузатилиши мумкин. Масалан, учламчи бутилметакрилатни (430—440 К) пиролиз қилинганда полиметакрил кислота ҳосил бўлади. Макромолекуланинг ички изомерланиш жараёни эса изобутиленнинг ажралиб чиқиши билан боради.



Баъзи полимерларни ҳавосиз жойда қиздирганимизда уларнинг макромолекуласида ёпиқ ҳалқали тузилиш ҳосил бўлади. Бу реакция акрилонитрил полимери мисолида куйидагича боради:

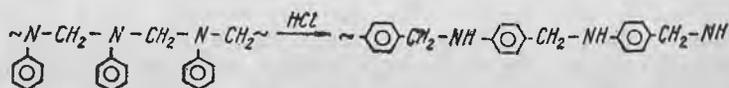


Полиметакрилонитрил ҳам пиролиз қилинганда юқоридагига ўхшаш ёпиқ ҳалқали тузилиш келиб чиқади. Агар шу ёпиқ ҳалқали тузилишнинг ҳосил бўлиш жараёни маълум миқдордаги кислород иштирокида олиб борилса, полимер таркибида кўп миқдорда ёнма-ён жойлашган қўшбоғ ҳосил бўлади. Бундай қўшбоғга эга бўлган полимер турли рангли кўринишда бўлиб, иссиқликка ўта чидамлидир.



Ҳосил бўлган бу маҳсулот «қора орлан» деб юритилади. У очиқ алангада 700—800°C да қисқа вақт оралиғида хоссаларини ўзгартмайди. Шунинг учун бу полимерлардан юқори температура-ларда фойдаланилади.

Макромолекуланинг асосий занжирида бўладиган ички изомерияга полиангидроформальдегиданилинни кислотали муҳитда полибензиламинга айланиш реакциясини мисол сифатида келтириш мумкин.



Демак, макромолекуланинг ичида борадиган реакциялар туфайли баъзи ҳолларда уларнинг хоссалари яхшиланса, баъзи ҳолларда эса полимернинг физикавий-механикавий хоссалари ёмонлашади.

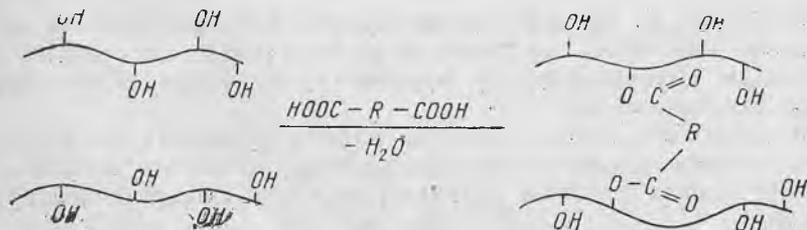
3. МАКРОМОЛЕКУЛАЛАРАРО РЕАКЦИЯЛАР

Макромолекулалараро реакциялар деганда, асосан макромолекулаларни кўндаланг боғлар орқали бир-бирлари билан тикилиш реакцияларини тушунмоқ керак. Бундай реакциялар натижасида фазовий (яъни тўрсимон тузилишга эга бўлган) полимерлар ҳосил бўлади. Макромолекулаларнинг чокланиши туфайли уларнинг термодинамик ҳамда кинетик мустақиллиги йўқолади. Шунинг учун бундай полимерлар иссиқлик таъсирида суяқланмайди, эритувчиларда эса эримайди. Макромолекулаларда чокланиш туфайли технологик жиҳатдан ҳар томонлама қулай ва яхши хоссалар вужудга келиши мумкин. Фикримизни далили сифатида вулканланиш реакцияларини қайд қилиб ўтишимиз мумкин. Шу биргина вулканланиш жараёнини ўрганиш ва унинг илмий натижаларини sanoat ва техникада татбиқ қилиш катта-катта иқтисодий самарадорликка олиб келади. Демак, макромолекулалараро борадиган реакцияларни ўрганиш ҳам илмий, ҳам амалий аҳамиятга эга.

Одатда тўрсимон полимерлар асосан икки усул билан олинади.

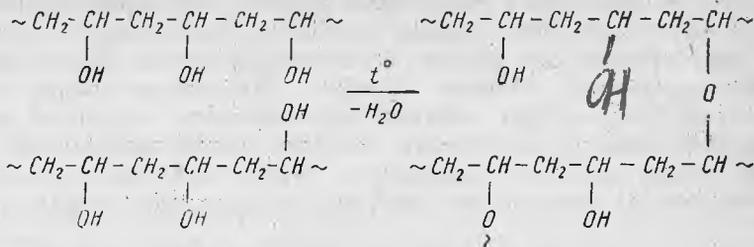
Биринчи усул, тайёр полимер макромолекулаларини чокловчи реагентлар иштирокида тикиш, шунингдек иницирланиш реакцияларини рўёбга чиқарувчи омиллар, радиацион нурлантириш, юқори температура таъсир этириш билан амалга оширилади.

Иккинчи усул полифункционал мономерлар ёки шунга ўхшаш олигомерлар бизга аниқ бўлган полимерланиш ёки поликонденсацияланиш реакциялари бўйича чокланади. Чизиқсимон тузилишдаги макромолекулаларни икки функционал группалари бўлган бирикмалар билан ўзаро чоклаш схемасини қуйидагича тасвирлаш мумкин:

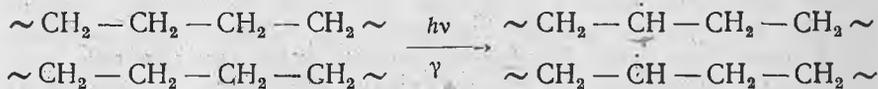


Тўрсимон полимерлар чокловчи реагентлар бўлмаганда ҳам макромолекуланинг реакцияга кириш қобилиятига эга бўлган функционал группалари ҳисобига чоклана олади. Масалан, поливинил-

спиртни юқори температурада қиздирганимизда сув ажралиши билан чокланиш содир бўлади:



Полимерларни (радиацион ёки фотохимиявий усулда) нурлантирганимизда эркин радикаллар пайдо бўлади, бу радикаллар ўзаро бирикканида макромолекулалараро чоклар ҳосил бўлиши мумкин. Полиэтиленни нурлантирганимизда —CH₂— группалардан водородни ажратиш ҳисобига макрорадикаллар ҳосил бўлади:



Ҳосил бўлган макрорадикалларнинг рекомбинацияланиши натижасида кўндаланг химиявий боғлар ҳосил бўлади:

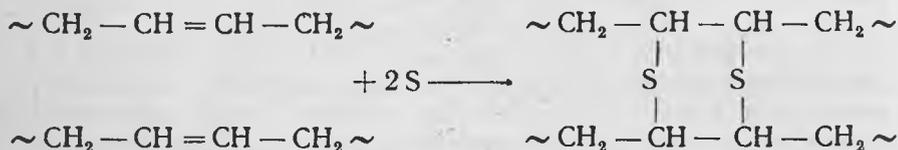


Агар боғлар нисбатан кам бўлса, полимерларнинг хоссалари резинаникига ўхшаш бўлади, боғлар кўпайиб кетса, эбонитсимон қаттиқ жисм ҳосил бўлиб, эритувчиларда мутлақо бўкмайдиган ҳолга келади. Макромолекулалар чокланганида уларнинг молекуляр массаси кескин ортиб кетади. Одатда чизиқсимон макромолекулаларнинг максимал молекуляр массаси 10⁸ дан ошмайди. Чокланган полимерларда эса молекуляр масса шу полимер синтез қилинаётган идишнинг ҳажмига боғлиқ бўлади. Буни қуйидагича тушуниш мумкин. Мономер молекуласининг массаси 100 бўлса, полимерланишни олиб борувчи идишнинг ҳажми 1000 см³ га тенг деб олинса, у ҳолда тўрсимон тузилишга эга бўлган полимернинг молекуляр массаси 10²⁷ га тенг бўлиши керак эди. Бу эса чизиқсимон полимернинг молекуляр массасидан чексиз катта демакдир. Амалда эса бундай бўлмайди. Чунки макромолекулаларнинг яхлит битта гигант кўринишида ҳосил бўлишига қаршилик кўрсатувчи кинетик ва термодинамик омиллар мавжуд. Шунинг учун тўрсимон полимерларда яхлит йирик-йирик молекуляр (лекин чексиз катта бўлмаган) заррачалар бўлиши билан бир қаторда, системада ажратиб олиш имконияти бўлган золь заррачалари пайдо бўлади. Шуни қайд қилиб ўтиш керакки, чокланган

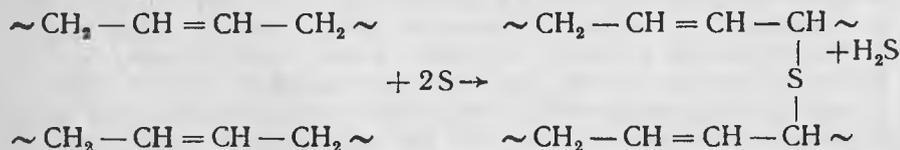
полимерларнинг морфологияси чокланиш даражаси билан боғлиқ бўлади. Агар макромолекулалар жуда сийрак чокланган бўлса, уларнинг морфологияси чизиқсимон полимерлар морфологиясидан деярли фарқ қилмайди. Сийрак чокланган полимерларда чизиқсимон полимерларга хос бўлган глобуляр, сферолит, фибриляр тузилишлар мавжуд бўлиши мумкин. Макромолекулалар «зич» чокланган бўлса фақат глобула кўринишидаги структура ҳосил қилиш имкониятига эга бўлади. Одатда бундай полимерлар учун фақат аморф кўриниш мавжуддир, чунки макромолекулалар — аро чоклар занжирнинг зич жойлашишига халақит беради.

4. ВУЛКАНЛАНИШ РЕАКЦИЯЛАРИ

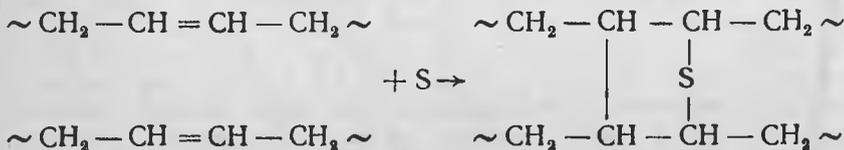
Каучук макромолекулаларининг кимёвий боғлар орқали чокланиш реакциялари — вулканланиш дейилади. Табиий каучукни вулканлаш 1832 йилда Чарлз Гудир томонидан кашф этилган. Вулканлаш натижасида каучукнинг физикавий-механикавий хоссалари кескин ўзгаради. Каучукни вулканлаш одатда олтингугурт билан тезлаштирувчилар ва активаторлар иштирокида олиб борилади. Тезлаштирувчилар сифатида кўпинча, меркаптанлар, цианидлар ва шунга ўхшаш моддалар, активаторлар сифатида эса кўп валентли металлларнинг оксидлари ишлатилади. Олтингугуртнинг каучук макромолекуласи билан ўзаро таъсирланиш механизми кўриб чиқайлик. Каучук макромолекуласининг олтингугурт атомлари билан чокланиши бу реакциянинг асосидир. У қуйидаги схемага биноан содир бўлади:



Реакция икки макромолекуланинг водород атомлари олтингугурт билан алмашилиб, водород сульфид ажралиб чиқиши билан ҳам бориши мумкин:



Бир атом олтингугурт бирикканда қуйидаги кўриниш беш аъзоли цикл ҳосил бўлиши ҳам мумкин:

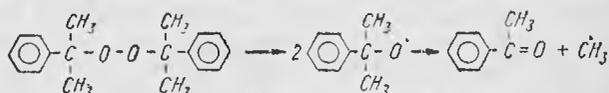


Вулканланиш жараёнида қўшбоғлар очилиб ўзаро тўйиниши ва тўрсимон полимер ҳосил бўлиши мумкин:

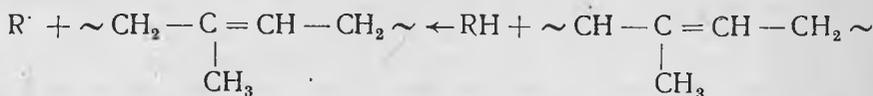


Техникавий вулканизат таркибида олтингугурт миқдори полимернинг бир элементар ҳалқасига 0,01 дан то 1 атомгача тўғри келади. Химиявий боғланган олтингугурт миқдорининг ортиши каучукнинг қаттиқлиги ва зичлигини оширади. Масалан, каучукнинг барча қўшбоғлари олтингугурт кўприклари (>35%) билан боғланса, техникада эбонит деб аталадиган қаттиқ ва мўрт маҳсулот ҳосил бўлади.

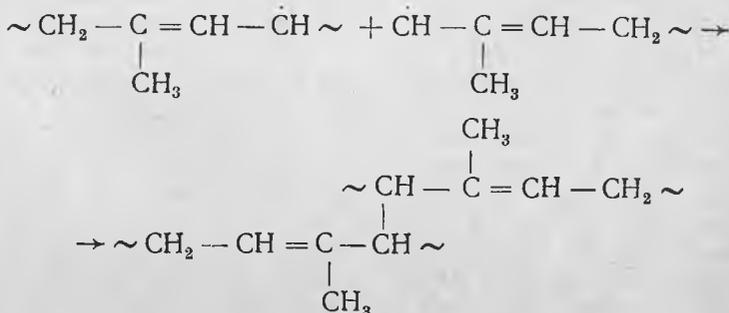
Каучукни вулканлаш учун нитробирикмалар, пероксидлар, диазобирикмалар ишлатилиши ҳам мумкин. Бу моддалар водород акцепторлари ҳисобланади ва улар билан чоклаш, кумил пероксиди мисолида қуйидагича бориши мумкин. Вулканлаш реакцияси натижасида кумил пероксиди 411—422°К да парчаланиб эркин радикал ҳосил қилади:



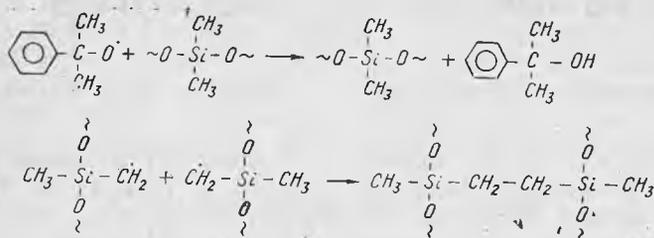
Пероксиддан ҳосил бўлган эркин радикаллар анчагина актив бўлган метилен водороди билан ўзаро таъсирлашганда каучук макрорадикалларини ҳосил қилади:



Макрорадикаллар ўзаро рекомбинацияланганда вулканланган каучук ҳосил бўлади. Реакция қуйидаги схема бўйича боради:



Айниқса диметилсилоксан, этиленпропилен ва бошқа тўйинган каучукларни вулканлашда пероксидлар бошқа типдаги вулканловчи моддаларга қараганда яхши самара беради.



Пероксидли тўйинган вулканизатлар, масалан кремний органик каучуклар совуқ ва иссиқ иқлимли шароитларда ишлатилиш хосси билан бошқа каучуклардан фарқ қилади.

5. ҲАРОРАТ ТАЪСИРИДА ПОЛИМЕРЛАРНИ ҚОТИРИШ

Ҳарорат таъсирида қотириш ёки оддийроқ қилиб айтганда қаттиқлаштириш деб полифункционал мономерлар ёки олигомерлардан тўрсимон тузилишдаги қаттиқ полимерлар ҳосил қилиш жараёнига айтилади. Бу жараёнда содир бўладиган ўзгаришлар полимерланиш ёки поликонденсатланиш реакциялари қонуниятлари асосида боради. Суюқ ҳолатдаги мономер ёки олигомер моддасининг қаттиқ ҳолатга ўтказишдан мақсад, бирор бир конструкцион буюмга шакл бериш ва шу шаклни полимерларнинг фазовий тузилиши ҳолатида сақлаб қолишдир.

Қотиш механизми олигомерларнинг химиявий тузилишига, қотирувчи моддаларнинг табиатига, шунингдек, қотиш жараёни қайси усулда олиб бориш шароитига боғлиқ бўлади. Қотиш жараёни асосан икки босқичда боради. Биринчи босқичда фазовий тузилиш ҳосил бўлишиги туфайли реакция аралашма эрувчанлиги ва оқувчанлигини йўқотади. Қотувчи система эрувчанлигини йўқотиб ивиқсимон ҳолга ўтган вақтини гел ҳосил қилиш нуқтаси дейилади. Қотувчи моддалар қўшилган вақтдан бошлаб, системани оқувчанлик ва қайта ишлаш имкониятини йўқотгунча ўтган даврни аралашманинг яшаш қобилияти дейилади. Одатда системанинг яшаш қобилияти температурага ва қотирувчи моддаларнинг миқдорига боғлиқ бўлади.

Аралашманинг қотиш кинетикаси ва қовушоқлигининг ортиши қотиш жараёни бошланғич ҳолатдаги механизмига боғлиқ бўлади. Агар қотиш жараёни полимерланиш механизми бўйича борса, қотиш жараёни бошланиши узоқ индукцион даврни талаб қилади. Бунда қотувчи аралашманинг қовушоқлиги жуда секин ўзгаради. Қотиш жараёни поликонденсатланиш механизми асосида борса, қотишнинг индукцион даври кузатилмайди. Аралашманинг

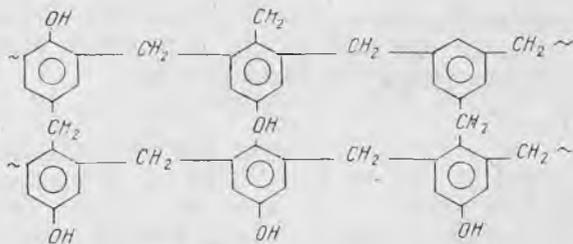
қовушоқлиги эса қотирувчи моддалар қўшилган даврдан бошлаб гель ҳосил бўлгунча кескин ортиб боради.

Қотишнинг иккинчи босқичида система тўлиқ чокланади. Қотиш тезлиги гель ҳосил бўлиш давридан бошлаб аста-секин сусаяди. Бунинг асосий сабаблари системада функционал группалар миқдорининг камайиб бориши, диффузияланиш жараёнининг кескин қийинлашуви, шунингдек қотаётган полимер сегментларининг ҳаракатчанлиги камайишидир. Қотиш кинетикасига температура самарали таъсир кўрсатади. Қотиш жараёни тўлиқ ҳолда бориши учун ҳарорат аралашманинг шишаланиш ҳароратидан юқори бўлиши керак. Қотиш жараёнининг экзотермик эканлиги, қотиш кинетикасига ва ҳароратига таъсир этади. Қотиш реакцияларига тегишли бўлган бир нечта мисолларни кўриб чиқайлик. Фенолформальдегид смолалари асосида пластмассалар ишлаб чиқаришда асосий хомашё олигомер кўринишидаги резол смоласи бўлиб, унинг тузилиши қуйидаги кўринишдадир:



Бу ерда ($m=2-5$; $n=4-10$) олигомерни молекуляр массаси 400—1000 атофида.

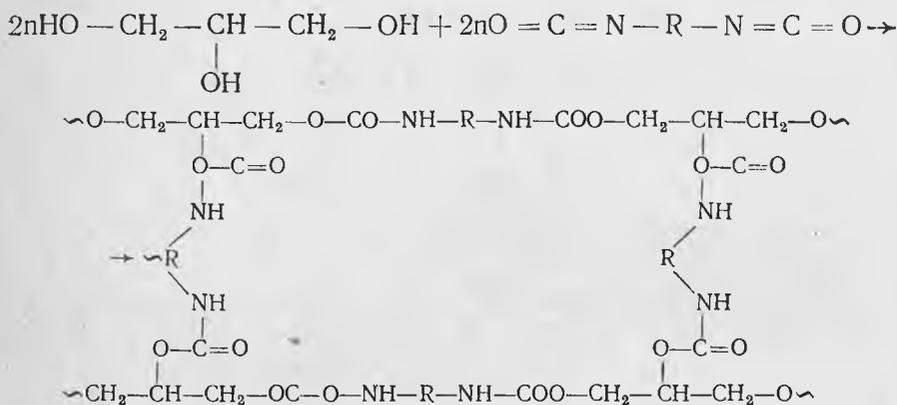
Резол смоласи қиздирилганда поликонденсация реакцияси боради. Натижада қуйидаги фазовий тузилишга эга бўлган полимер-резит ҳосил бўлади:



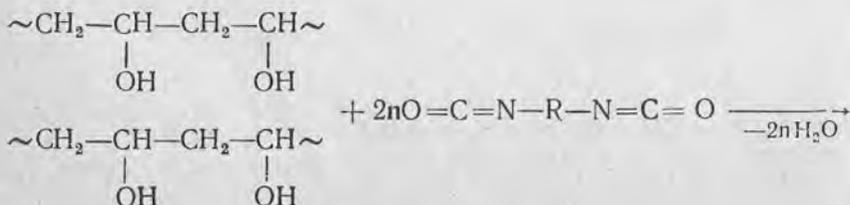
Резит қиздирилганда юмшайди, эритувчиларда эса бўкмайди ва эримайди. Таркибида эпоксид ($=C-C=$) ёки глицидил $-CH_2-CH=CH_2$ группаси бўлган олигомерлар мономерлар ёки полимер иштирокида ҳам қотиши мумкин. Бу эса ўз навбатида қотиш жараёнининг, шунингдек, олинаётган полимернинг хоссаларини кенг қўламда ўзгартиришга имкон беради. Кўп ҳолларда қотиш жараёнида қиздирилмасдан ҳам бориши мумкин. Масалан, алифатик диаминлар иштирокида қотиш жараёни совуқ ҳолда ҳам боради:

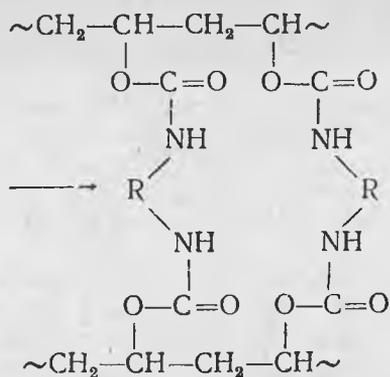
Амалда лок бўёқ қопламаларини шакллантиришда қотиш жараёнлари муҳим роль ўйнайди. Бу ҳолларда ҳам қотиш жараёнлари полимерланиш ёки поликонденсатланиш механизми бўйича боради. Саноатда полиэфир қопламаларини қотиришда турли хил мономерлар (стирол, метилметакрилат, хлорстирол) ишлатилади. Бу мономерлар полиэфирлар билан сополимерланади ва қотганда пишиқ ва мустаҳкам қоплама қаватини ҳосил қилади. Полиэфир смолаларининг қотиш жараёни радикалли механизм бўйича боради. Бунда пероксид ёки бошқа типдаги инициаторлар ишлатилади ва системанинг ҳарорати 350—420°К оралиғида тутиб турилади. Агар тезлаштирувчи моддалар (яъни учламчи аминлар, кислоталар) ишлатилса, қотиш жараёни совуқ ҳолда боради.

Полиуретан қопламаларини ҳосил бўлиши ҳам поликонденсатланиш механизми бўйича боради. Бу ҳолда структурасида гидроксил группаси бор бўлган мономер ёки олигомерлар изоцианатлар билан реакцияга киришади; натижада тўрсимон кўринишдаги пластмассалар ҳосил бўлади:



Поливинил спирти изоцианатлар иштирокида чокланган поливинилкарбамидларни ҳосил қилади:

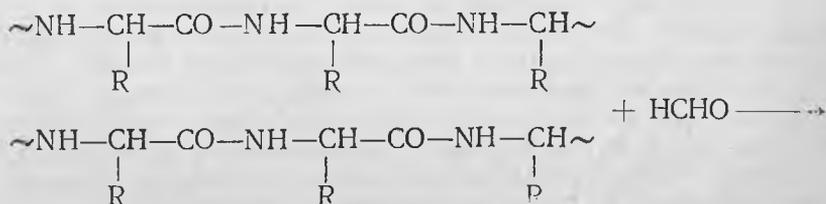


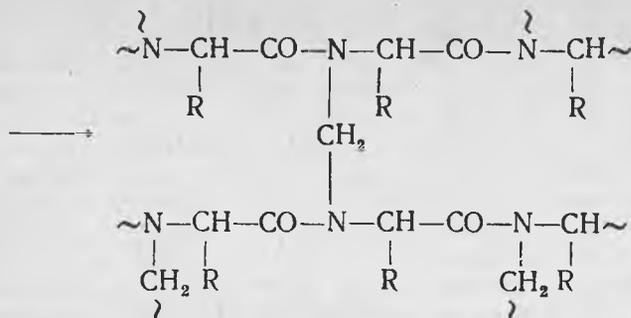


6. ОҚСИЛ МОДДАЛАРНИ ОШЛАШ

Оқсил моддалар макромолекуласининг функционал группаларини ошловчи моддалар билан ўзаро таъсирлашиб кўндаланг химиявий боғлар билан бирикишига ошлаш дейилади. Ошлаш жараёни чарм ва мўйна ишлаб чиқариш саноатида асосий босқич ҳисобланади. Тери ва мўйналарни ошлаш махсус дарслик адабиётларида кўриб чиқилади. Бу ерда бу масалани полимерлар химияси ва физикаси нуқтаи назаридан қараб чиқамиз. Асосан оқсиллардан таркиб топган териларнинг ошланиши — табиий полиамидларни химиявий реакцияга учратишдир. Бу реакция натижасида чокланган полимер ҳосил бўлади. Чокланиш териларнинг асосини ташкил қилган оқсил модда коллаген макромолекуласи орасида боради. Бунинг натижасида эримайдиган ва кам бўкадиган гидрофоб ва бошқа турли фойдали механикавий хоссаларга эга бўлган чарм ва мўйна ҳосил қилинади.

Оқсилларни чумоли альдегид билан ошлаш реакциясини схематик равишда қуйидагича ифодалаш мумкин:

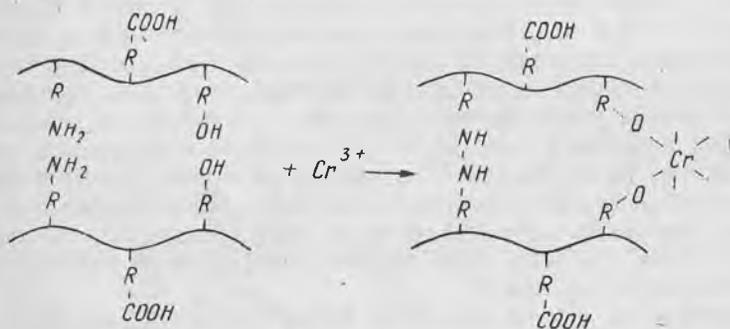




Кўп ҳолларда ошловчи моддалар сифатида ўзгарувчан валентликка эга бўлган металл комплекслари ишлатилади. Бу комплекс бирикмалар коллаген макромолекулалари билан химиявий боғланади.

Одатда коллаген макромолекуласида химиявий табиати жиҳатидан турли кўринишдаги функционал группалар мавжуддир. Шу функционал группалар металл ионлар билан комплекс ҳосил қилиб чокланиши мумкин.

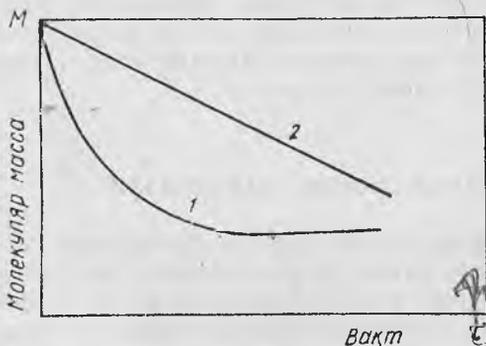
Бу реакцияни қуйидаги схематик кўринишда ифодалаш мумкин:



Коллаген ошлаш механизмини ўрганиш анча мураккаб жараён-дир, чунки коллаген структурасининг ўзи ҳозирга қадар тўлиқ ўрганилган эмас. Металл комплекслари билан ошланган терилар ҳам ўзларининг физик-кимёвий ва физик-механикавий хоссаларини кескин ўзгариши билан ошланмаган теридан тубдан фарқ қилади. Шундай қилиб, мўйна ва териларни ошлаш жараёнлари ҳам макромолекулалараро борадиган ўзгаришларга киради. Бундай ўзгаришлар натижасида ҳосил бўлган чарм ва мўйнадан ҳар хил буюм ва деталлар тайёрланадиган ярим хомашёлар олинади. Энди макромолекулаларнинг молекуляр массасини камайиши билан борадиган реакцияларни кўрайлик.

ПОЛИМЕРЛАРДА ДЕСТРУКЦИЯ

Полимер макромолекулаларида полимерланиш даражасининг камайиши билан борадиган реакцияларни деструкция реакциялари дейлади. Полимерлардан фойдаланиш, уларни сақлаш ва қайта ишлашда, шунингдек химиявий ўзгаришларга учратиш вақтида деструктив жараёнлари содир бўлади. Деструкция натижасида полимерларнинг кўпгина физик-химиявий ва механикавий хоссалари ўзгаради (яъни ёмонлашади). Бунга асосий сабаб деструкция вақтида полимер макромолекуласида борадиган парчаланиш реакцияларидир. Демак, деструктив жараёнлар кўп ҳолларда мақсадга мувофиқ келмайдиган зарарли оқибатларга олиб келади. Бундан деструкция жараёнларининг ҳаммаси зарарли деб хулоса чиқариш хато бўлур эди. Кўп ҳолларда табиий ва синтетик полимерлардан деструкция ёрдамида қимматбаҳо паст молекуляр моддалар ҳосил қилиш мумкин. Масалан, крахмал ва целлюлозани гидролизлаб глюкоза олинади ёки табиий оқсил коллагенин гидролизланганда медицинада ва озик-овқат саноатида ишлатиладиган ҳар хил аминокислоталарнинг аралашмаларини ҳосил қилиши мумкин. Ёки бирор бир полимернинг структурасини ўрганиш учун кўп ҳолларда уни деструкцияга учратиш ва анализ қилиш фойдадан холи эмас. Синтетик полимер полиметилметакрилат деструкцияга учратилганда мономер метилметакрилат олинади. Демак, деструкция жараёнлари шароитга қараб фойдали ёки зарарли бўлиши мумкин.



56-расм. Полимер молекуляр массасининг пасайиши кинетикаси.

1 — Деструкция тасодифий қонуният бўйича бораганда. 2 — Деполлимерланиш жараёнида.

тескари жараёни бўлиб, макромолекула таркибидан мономер молекуласини кетма-кет ажралиб чиқиши билан борадиган реакциялардир. Бу иккинчи ҳолатда полимернинг молекуляр массаси тасодифий қонуниятга бўйсунувчи ҳолатдагига нисбатан секин ўзгаради (56-расм). Полимерларнинг деструкция жараёни тасодифий қонуният бўйича ўзгарса, t вақт оралиғида ҳосил бўлаётган макромолекуланинг ўртача статистик узунлиги шу макромолекуланинг ўртача полимерланиш даражаси P_n ва шу полимернинг дест-

лабки полимерланиш даражаси P_0 ҳамда боғларнинг ўртача сони \bar{S} билан қуйидаги тенглама билан ифодаланади:

$$\bar{P}_r = \bar{P}_0 / (S + 1)$$

Бу ҳолда деструкция реакциясининг тезлиги қуйидаги формула бўйича аниқланади:

$$V = \ln \left(1 - \frac{1}{P_0} \right) - \ln \left(1 - \frac{1}{P_r} \right) = k\tau$$

Бу ерда k — парчаланиш тезлиги константаси.

τ — парчаланиш вақти.

Деструкция жараёнлари қандай ташқи таъсир остида боришига қараб бир нечта турга ажратилади.

Деструкция механик кучлар таъсирида борса, бунга механо-деструкланиш, нур таъсирида — фотодеструкция, иссиқлик таъсирида — термодеструкланиш, радиация таъсирида — радиацион деструкция, оксидловчилар иштирокида борса — оксидланиш деструкцияси; бактерия ва замбуруғлар таъсирида борса — биологик деструкция дейилади.

Гетерозанжирли полимерларнинг химиявий деструкцияси яхши ўрганилган. Бундай полимерларнинг химиявий деструкцияси занжирдаги углерод-гетероатом орасидаги боғдан бошланади. Агар деструкция тўлиқ борса, дастлабки мономер ҳам ҳосил бўлиши мумкин. Бундай реакциялар, худди органик химиядагидек, гидролиз, алкоголиз, ацидолиз, аммонолиз деб аталади.

1. ХИМИЯВИЙ ДЕСТРУКЦИЯЛАНИШ ЖАРАЁНЛАРИ

Полимерларнинг химиявий деструкцияси, амалда катализаторлар иштирокида олиб борилади. Бунда муҳит сифатида сув ишлатилса, гидролитик деструкция ёки гидролиз деб аталади. Гидролиз жараёнида углерод-гетероатом боғининг узилган жойига сув молекуласи бирикиб олади.

Агар деструкция реакциялари спирт иштирокида борса, жараён алкоголиз, муҳит сифатида кислота ишлатилса ацидолиз деб аталади. Бу жараёнлар ичида катта амалий аҳамиятга эга бўлгани гидролиз реакциясидир.

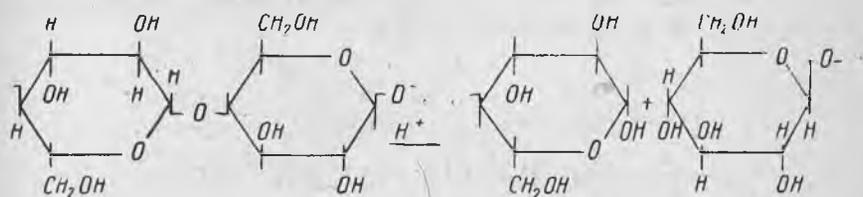
Гидролиз. Кўп тарқалган химиявий деструкция реакциялари бўлиб, жараён водород ёки гидроксил ионлари иштирокида тезлашади. Шунинг учун ҳам гидролиз реакцияларида катализатор сифатида кўпинча кислота ва ишқорлар ишлатилади.

Гидролитик жараён полимердаги ён группалар, шунингдек асосий занжирдаги боғлар ҳисобига кетиши мумкин. Масалан, поливинилацетат ва ацетилцеллюлозанинг гидролизидида реакция фақат ён группалар ҳисобига кетади. Гетерозанжирли полимер асосий занжирининг гидролитик деструкциясида ҳосил бўладиган

функционал группалар полимердаги дастлабки функционал группалардан фарқ қилмайди. Макромолекулалар элементар бўғинлари орасидаги боғларнинг узилиши натижасида ҳосил бўлган занжир охиридаги группалар сонини химиявий усул билан аниқ топиш мумкин. Карбоксил группаларнинг кўпайиб боришига қараб полиамидларнинг деструкланиш даражасини, альдегид группаларнинг ортиб боришга қараб полисахаридларнинг гидролизланиш даражасини ҳисоблаш қийин эмас. Полиамид ва полиэфирларнинг гидролизи кўп ҳолларда назарий аҳамиятга эга, полисахаридлар гидролизи эса саноат миқёсида аҳамиятга эга бўлганлиги учун унинг устида мукамалроқ тўхталиб ўтамиз.

Ўсимлик моддаларида целлюлоза билан бир қаторда катта амалий аҳамиятга эга бўлган бошқа полисахаридлар: пентозанлар (ксилан ва арабанлар) учрайди. Целлюлоза тўла гидролизланганда — фақат глюкоза, ксилан гидролизидан эса — ксилоза, беш атомли спиртлар, фурфурол ва бошқалар; арабан тўла гидролизланганда арабиноза ҳосил бўлади.

Полисахариддаги ярим ацетал, яъни глюкозид боғларнинг гидролитик узилиши натижасида биринчи углерод атомида альдегид (ярим ацеталь — цикл шаклида) ва тўртинчи углерод атомида эса гидроксил группа ҳосил бўлади:



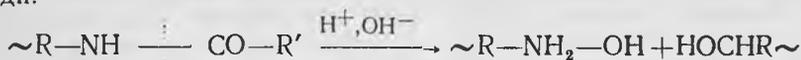
Полисахаридлар минерал кислоталар иштирокида осон гидролизланади. Саноатда катализатор сифатида кўпинча сульфат ва хлорид кислота ишлатилади. Полисахаридларда гидролиз жараёнининг тезлиги кислотанинг концентрациясига боғлиқ бўлади. Полисахаридлар суюқ кислота иштирокида жуда секин гидролизланади, уни тезлатиш учун жараён юқори ҳарорат ва катта босимда олиб борилади.

Полисахаридлар гидролизида концентрланган минерал кислоталар ишлатилса, реакция тезлашади. Бунда кислота фақатгина катализатор бўлиб қолмай, балки олигосахаридлар учун яхшигина эритувчи бўлиб ҳам хизмат қилади.

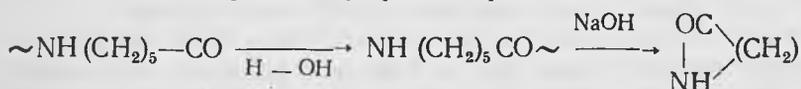
Саноатда кўпинча 80—100% водород фторид, концентрланган водород хлорид, 60—80% сульфат кислота ва концентрланган фосфат кислоталар катализатор сифатида қўлланилади.

Молекуласида амид боғлари бўлган полимерлар ҳам кислота ва ишқорлар иштирокида осон гидролизланади. Бунда гидролиз маҳсулотлари структурасида карбоксил ва амин группалар ҳосил бўлади.

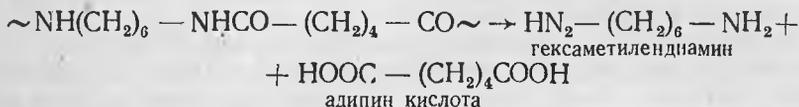
Маълумки, оксил моддаларининг таркибида амид (пептид) группалари мавжуд бўлиб, бу группалар кислота, ишқор ва ферментлар таъсирида гидролизланади. Бунинг натижасида 22 хил α -аминокислота, желатина ва шунга ўхшаш моддалар ҳосил бўлади.



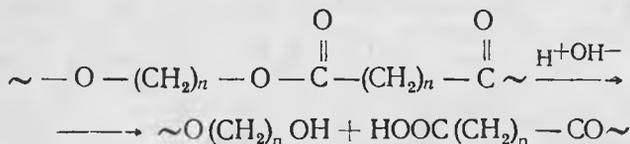
Поликапролактамини ишқорий муҳитда қиздириб гидролизга учратганда 75—85 фоиз миқдорда капролактамин олинади:



Нейлон гидролизланиши натижасида икки дастлабки мономер гексаметилендиамин ва адипин кислота ҳосил бўлади.

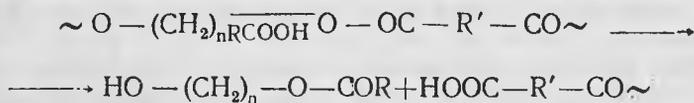


Одатда, мураккаб эфирлар гидролизга учратилганда карбон кислота ва спиртлар ҳосил бўлади. Полиэфирлар гидролиздан ҳам шундай бирикмалар ҳосил бўлади:



Полиэфирлар гидролизланишида кислота ва ишқорлар катализатор сифатида ишлатилиши мумкин.

Ацидолиз жараёнлари сувсиз кислоталар иштирокида боради. Мураккаб полиэфирлар карбон кислоталар таъсирида парчаланганда асосан қуйидагича реакция боради.



Полиамидлар ацидолизи қуйидагича реакция бўйича содир бўлади:

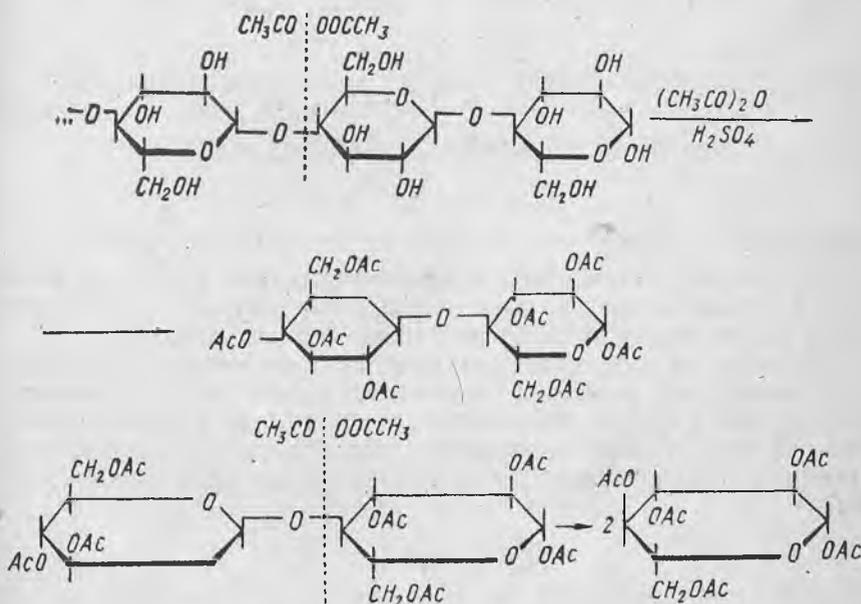


Ҳосил бўлган аминогруппанинг миқдорига ёки эритма қовушқоқлигининг ўзгаришига қараб, ацидолиз реакциясини тўлиқ борган ёки бормаганлигини аниқлаш мумкин. Ацидолиз реакциясининг тезлиги кислотанинг табиатига ҳам боғлиқ бўлади. Маса-

лан, полиакрилатлар адипин кислотанинг таъсирида изофтал кислотага қараганда бир неча марта тез деструкцияга учрайди. Агар полимернинг молекуляр массаси жуда юқори бўлса, унинг молекуляр массаси ацидолиз жараёнида нисбатан кичик молекуляр массага эга бўлган аналогига қараганда тез пасаяди.

Қўпинча, ацидолиз яхши бориши учун сувсиз сирка кислота ва кислотали катализаторлар ишлатилади.

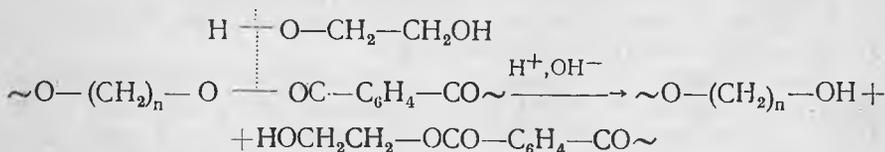
Полисахаридларни ацидолизга учратиш йўли билан тетрамер, тример, димер ва мономерларни кристалл ҳолда ажратиш олиш мумкин. Агар целлюлоза юқори температурада мўл сульфат кислота иштирокида сирка ангидрид билан ишланса, ацетиллаш реакцияси билан бир қаторда макромолекула элементар бўғинлари орасидаги глюкозид боғлар узилиб ацидолиз жараёни ҳам содир бўлади. Реакция нихоясида эса асосан димер — октаацетат целлобиоза ва пентаацетат глюкоза ҳосил бўлади.



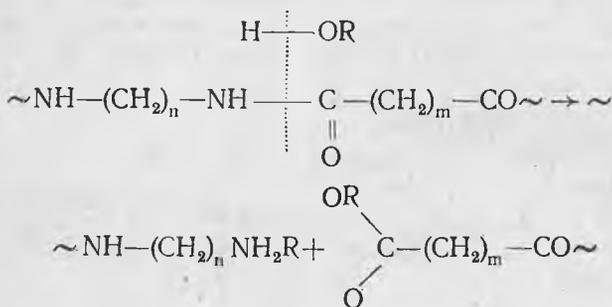
Целлюлозанинг тўла ацидолиз жараёнидан, асосан, октаацетат целлюлоза, сўнгра эса уни гидролиз қилиб целлобиоза олинади.

Алкоголиз — бу полимерларнинг спиртлар таъсирида парчаланш реакцияси бўлиб, кўпгина полисахаридлар, мураккаб полиэфирлар ва полиамидлар спиртлар таъсирида парчаланadi. Алкоголиз жараёнларида ҳам гидролиз реакцияларига ўхшаш кислота ва ишқорлар катализатор сифатида ишлатилиши мумкин. Поликарбонатлар алкоголиз реакцияларига тез учрайди. Одатда алифатик полиэфирларнинг алкоголиз реакцияси тезлиги ароматик полиэфирларникига қараганда юқорироқ бўлади.

Полиэтилентерефталатни қайноқ этиленгликол таъсирида қиздирсак терефтал кислотанинг дигликол эфири ёки олигомер кўринишида полиэфир ҳосил бўлиб, унинг охириги бўғинида гликол молекуласи ўтирган бўлади:

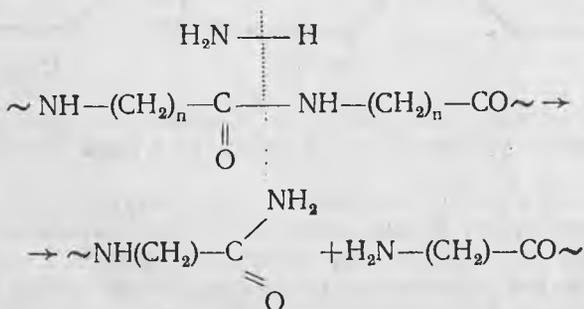


Полиамидлар алкоголиз реакциясига учраганда қуйидагича реакция боради:



Бу реакция натижасида макромолекуланинг учларида ҳосил бўлган мураккаб эфир ва амин группалари қайтадан бир-бирлари билан таъсирлашиб амид боғини ҳосил қилиши мумкин.

Аминолиз ва аммонолиз реакцияларида полиамидлар, анилинформалдегид ва карбомид формалдегид смолалари, шунингдек полиамидлар учрайди. Бу реакциялар системада полимерларнинг ҳосил бўлиши жараёнида бевосита иштирок этаётган мономерлар диаминлар, аминокислоталар ва анилин иштирокида бориши мумкин:



Одатда аммонолиз реакциялари полиамидларни ҳосил қилиш жараёнида аммиак ажралиб чиқиши билан боради.

2. ОКСИДЛАНИШ ДЕСТРУКЦИЯСИ

Барча карбозанжирли ва гетерозанжирли полимерлар оксидланиш деструкциясига учрайди. Оксидланиш деструкциясининг механизми химиявий деструкция механизmidан тубдан фарқ қилиб, занжир реакциялар қонуниятига бўйсунди. Оксидланиш деструкциясида полимер асосий занжирининг узилиши ва оксидланиши билан бир қаторда ундаги функционал группалар ҳам оксидланади. Оксидловчилар сифатида кислород, озон ва шунга ўхшаш бошқа оксидловчи моддалар иштирок этади. Полимерларда оксидланиш реакциясини бошқариш жуда қийин, чунки бундай реакциялар эркин радикаллик занжирсимон механизм бўйича боради. Полимерларнинг оксидланиш жараёни қуйидаги элементар босқичларни ўз ичига олади:

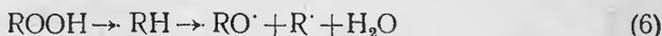
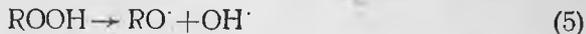
1) Эркин макрорадикалларнинг ҳосил бўлиши, масалан:



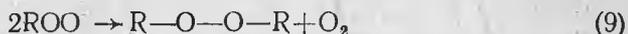
2) Занжирнинг узатилиши, пероксид радикалларнинг ва гидропероксидларнинг ҳосил бўлиши:



3) Гидропероксидларнинг парчаланиши, занжирнинг тармоқланиши:



4) занжирнинг узилиши.



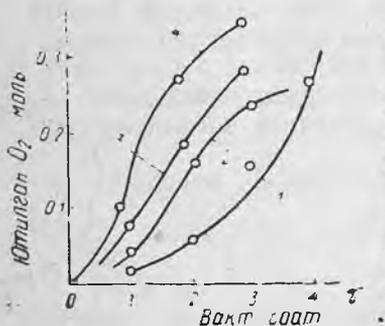
бу ерда R полимернинг макромолекуласи. Карбозанжирли полимерларда оксидланиш реакцияси α -метилен группасидаги бўш C—H боғлар ҳисобига боради.

Полимер молекулаларининг оксидланиш реакцияларини тезлаштириш учун эркин радикалларни ҳосил қилиш осон бўлган моддалар — инициаторлар ва ўзгарувчан валентликка эга бўлган металллар: темир, мис, марганец, никель бирикмаси қўшилади. Бу металл катионлари оксидланиш-қайтарилиш реакцияларида иштирок этиб, эркин радикаллар ҳосил бўлишини тезлаштиради.

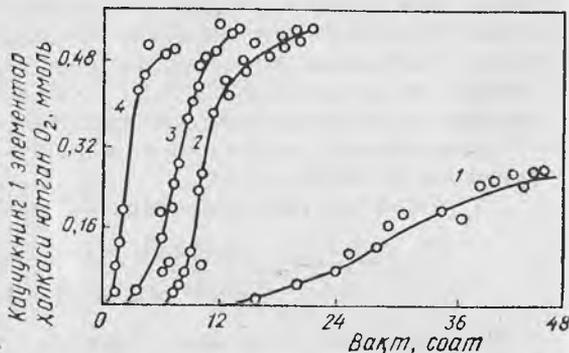
Каучукнинг оксидланиш деструкцияси тезлигига бензоил пероксид ва темир стеаратнинг таъсирини 57 ва 58-расмлардан кўриши мумкин. 57-расмда келтирилган эгри чизиқлардан кўрина-

дики, пероксид миқдорининг ортиши билан каучук деструкциясининг тезлиги ортиб боради. Темир стеарат миқдорининг ортиб бориши билан ҳам оксидланиш деструкциясининг тезлиги ортиб боради (57-расмга қаранг).

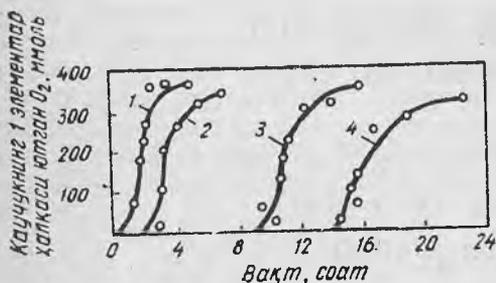
Агар деструкцияга учратилаётган полимер намунасига ингибиторлар қўшилса, унинг парчаланиш тезлиги камаяди. Аммо ин-



57-расм. 100° да каучукнинг оксидланиш деструкциясига инициаторнинг таъсири. 1. Инициаторсиз деструкцияланиш; 2. 0,44% 3. 0,55% 4. 1,0% бензоил пероксид иштирокида деструкцияланиш.



58-расм. 130° да каучукнинг оксидланиш тезлигига темир стеарат миқдорининг таъсири: 1. Темир стеаратсиз оксидланиш; 2. 0,5%; 3. 1,0% ва 1,15% темир стеарат иштирокида оксидланиш.



59-расм. 120°С каучукнинг оксидланиш тезлигига ингибитор миқдорининг таъсири.

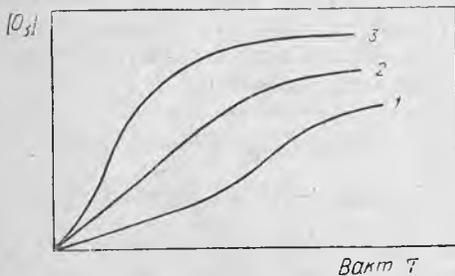
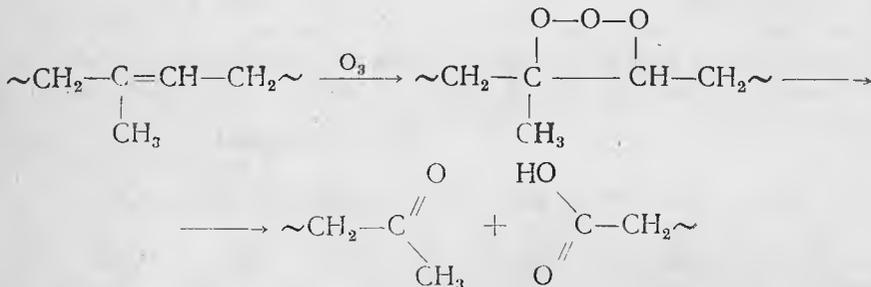
бўлади. Одатда тўйинган полимерлар тўйинмаган боғга эга бўлган полимерларга қараганда оксидланиш деструкциясига анча чидамли бўлади. Тўйинмаган полимерлардаги қўшбоғ ёки учбоғ кислород ва озонни жуда осон бириктириб, пероксид ва озонидларни ҳосил қилади. Пероксидлар эса парчаланиб, оксидланиш деструкцияси учун инициатор бўлади. Бу жараёни қўйидагича схема бўйича ифодалаш мумкин:

гибиторлар полимер парчаланишидан ҳосил бўлаётган эркин радикаллар билан бирикиб тамом бўлса, деструкция жараёни яна тезлашади ва ўзининг дастлабки тезлигига эга бўлиб олади. 59-расмда 120° да каучукнинг оксидланиш тезлигига ингибитор таъсири кўрсатилган.

Оксидланиш деструкциясининг тезлиги полимер тезлиги тузилишига боғлиқ

Турли оксидловчиларнинг таъсир этиши натижасида целлюлозадан ҳосил бўлган маҳсулот оксидцеллюлоза деб аталади. Бунда целлюлозанинг оксидланиш жараёни жуда мураккаб бўлиб, бир неча босқичда боради. Биринчи босқичда целлюлозадаги спирт группасининг маълум бир қисми оксидланади, сўнгра макромолекуланинг асосий занжирида оксидланиш боради. Оксидловчилар билан яна таъсирлашуви натижасида қуйи молекуляр моно ва дикарбон кислоталар ҳосил бўлади. Целлюлозанинг тўла оксидланишидан карбонат ангидрид (CO₂) ва сув (H₂O) ҳосил бўлади.

Озонлаш ва озонолиз реакциялари ҳам оксидланиш деструкциялари жумласига киради. Озонлаш реакциясида озон молекуласи тўйинмаган бирикмалар билан таъсирлашади. Озонолиз реакциясида эса озонланиш жараёнида ҳосил бўлган маҳсулотлар парчаланиб, паст молекулали спиртлар, кислоталар ва карбонил группаси бўлган бошқа моддаларни ҳосил қилади. Озон таъсиридаги деструкция тасодифий қонуниятга бўйсунди. Бунда озон молекуласи бирор бир қўшбоғга бирикади ва ўз навбатида ҳосил бўлган озонидлар парчаланани.



60-расм. Озонни синтетик каучукларга ютилиш кинетикаси.

Озонидларнинг парчаланшидан ҳосил бўлган моддалар нима эканлиги маълум бўлганидан кейин шу тўйинмаган полимернинг структурасини ўрганишимиз мумкин. Бундан ташқари полиолефинларни озонлаш реакциялари ёрдамида чекка ҳалқасида кислородли функционал группалар бўлган олигомерлар синтез қилиш мумкин.

Полимерлардан ҳосил қилинган юпқа пардаларга озоннинг ютилиш кинетикасидагидек S-симон кўринишида бўлади (60-расм). Полимер таркибидаги тўйинмаган боғларнинг озонланиши ниҳоясига етгандан сўнг, озон билан функционал группалар ва оксидланишдан ҳосил бўлган маҳсулотлар реакцияга киришади. Қаттиқ ёки суяқ ҳолдаги полимерларда озонлаш реакцияларини доимийликлари бир-бири-

дан деярли фарқ қилмайди. Лекин шишаланиш температурасида полимерларнинг озон билан реакцияга кириш хусусияти ўзгаради.

3. ФИЗИКАВИЙ ДЕСТРУКЦИЯ ЖАРАЁНЛАРИ

Полимерлар фақат оксидловчилар, кислоталар, ишқорлар таъсирида эмас, балки турли физикавий омиллар таъсирида ҳам парчаланиши мумкин. Асосан ёруғлик, радиация, механик, иссиқлик ва ультратовуш каби физикавий омиллар полимерларни парчаланишига сабаб бўлади. Кўп ҳолларда полимерларнинг олиниши, қайта ишланиши ва улардан фойдаланиш жараёниларида деструкция боради. Умуман айтганда физикавий деструкция — кўнгилсиз ҳодиса, чунки бунинг оқибатида полимерларнинг дастлабки физика-механикавий хоссалари ёмонлашиб, полимер буюмларнинг тезда ишдан чиқиши ва эскиришига олиб келади.

Физикавий деструкция механизмини ҳар томонлама мукамал ўрганиш деструктив жараёнларнинг олдини олиш, синтез шароитларини тўғри танлаш, полимерларни қайта ишлаш жараёнини илмий асосда ташкил этиш ва улардан тўғри фойдаланиш йўллари топишга имкон яратади. Полимерларда борадиган физикавий деструкция жараёнини уч босқичда боровчи занжирли жараён деб қараш мумкин. Биринчи босқичда актив марказлар ҳосил бўлади, иккинчи босқичда занжир ўсади ва учинчи босқичда узилади. Натижада деструкцияланувчи полимерларда молекуляр масса камайибгина қолмай, балки янги боғлар ва янги функционал группалар ҳосил бўлади. Бу эса полимер моддасининг рангини ўзгаришига ҳам олиб келади.

Термик деструкция

Полимерлардаги парчаланиш реакциялари фақат иссиқлик таъсирида борса, у ҳодисани термик деструкция дейилади. Полимерлардаги термик деструкция жуда кенг тарқалган ҳодиса бўлиб, занжирли механизмга мувофиқ содир бўлади. Деструкция натижасида полимерларнинг молекуляр массаси камаяди. Термодеструкция билан бир вақтда дегидратация, цикланиш ва шунга ўхшаш жараёнларнинг содир бўлиши полимер таркибида янги функционал группалар пайдо бўлишига сабаб бўлади. Барча занжирли реакциялар каби термик деструкция жараёни осон радикал ҳосил қилувчи моддалар иштирокида тезлашади. Эркин радикал акцепторлари иштирокида эса секинлашади. Пероксид, ўзгарувчан валентликка эга бўлган металл ионлари, азо ва диазобирикмалар деструкция жараёнини тезлаштиради. Масалан, каучукнинг суюқ эритмаси инициатор иштирокида 100° гача қиздирилса, унинг молекуляр массаси жуда тез пасаяди. Концентрланган эритмаларда эса деструктив жараёнлар билан бир қаторда чокланиш ҳам кузатилади.

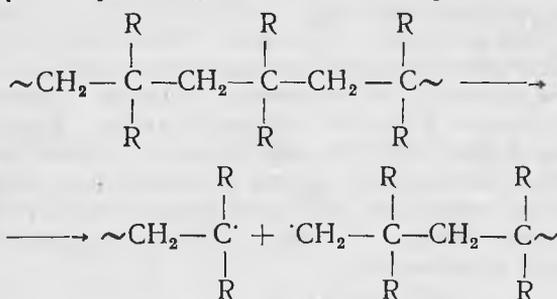
Баъзан термик деструкция жараёни мономер молекулаларини ҳосил бўлиши билан бориши мумкин. Бунда ажралиб чиқаётган мономернинг миқдори полимер тузилишига боғлиқ бўлади. Де-

струкция жараёни мономер ҳосил бўлиши билан борса бунга деполимерланиш дейилади. Деполимерланиш натижасида тоза мономер ҳосил бўлса, бу полимер чиқиндиларидан мономерлар олиш имконини беради. Каучук, целлюлоза, полистирол ва бошқа полимерларнинг тузилишини текширишда термодеструктив жараёнлардан кенг фойдаланилган. Демак, полимерларнинг термик деструкциясини ўрганиш уларнинг тузилишини билишга имкон яратади.

Қуйидаги жадвалда баъзи полимерларнинг термик деструкциясидан олинган натижалар келтирилган.

Жадвалдан кўринадики, полимернинг ҳосил бўлиш иссиқлиги кам бўлса, у осон деполимерланиб, асосан, мономер ҳосил қилади. Бундай ҳолни таркибида тўртламчи углерод атоми бўлган полимерларда кўп учратиш мумкин.

Термик деполимерланиш вақтида макромолекуланing дастлабки икки қисмга парчаланиши ва унинг натижасида эркин радикалларнинг ҳосил бўлиши нисбатан секин боради.



8- жадвал

Қиздирилганда мономерларни ҳосил бўлиш миқдорини полимерларнинг тузилиши ва полимерланиш иссиқлигига боғлиқлиги

Полимер	Формуласи	Полимерланиш иссиқлиги (КД) ж/моль ҳисобида	Мономерларни ҳосил бўлиш % миқдори
1	2	2	4
Полиметилметакрилат	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ \sim CH_2 - C \\ \\ COOCH_3 \end{array}$	41,8—54,3	90—100
Полиметилакрилат	$\begin{array}{c} \sim CH_2 - CH \sim \\ \\ COOCH_3 \end{array}$	83,6	1
Поли- α -метилстирол	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ \sim CH_2 - C \\ \\ C_6H_5 \end{array}$	39,7	90

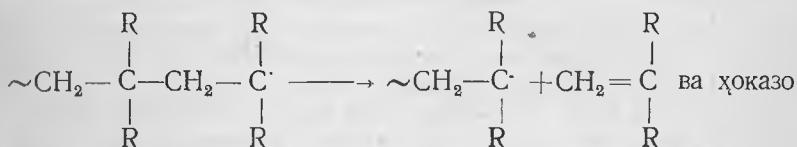
6

Л
С
Т
О
Г
П

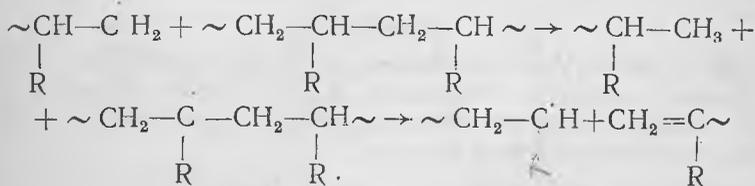
19

Полистирол	$\sim\text{CH}_2-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}\sim$	71,1	40
Полиизобутилен	$\sim\text{CH}_2-\text{CH}=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CH}_2\sim$	65,9	20—50
Поливинил хлорид	$\sim\text{CH}_2-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}\sim$	70—80	ҳосил бўлмайди
Полиэтилен	$\sim\text{CH}_2-\text{CH}_2\sim$	92—104	1
Полиакрилонитрил	$\sim\text{CH}_2-\underset{\text{CN}}{\text{CH}}\sim$	74,3	1

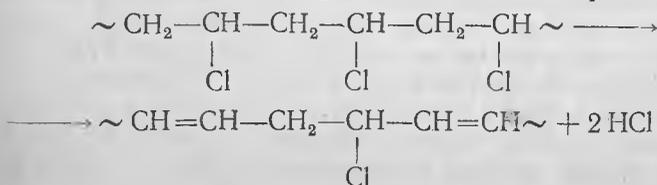
Агар макромолекула таркибида α -ҳолатда ҳаракатчан водород атомлари бўлмаса, ҳосил бўлган макрорадикал осон деполимерланади ва бунда мономер молекуласи кетма-кет ажралиб чиқа бошлайди:



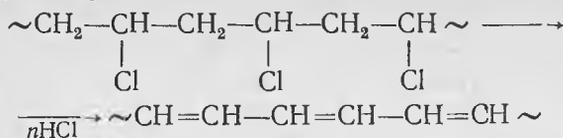
Полимер таркибида ҳаракатчан водород атомлари бўлса, макрорадикал водородни тортиб олади. Натижада полимер макромолекуласи орқали занжир узатилади.



Поливинилхлорид структурасида термик деструкция натижасида қўшбоғ ҳосил бўлади. Қанча кўп миқдор водород хлорид ажралиб чиқса, шунча кўп миқдор тўйинмаган боғлар пайдо бўлади:

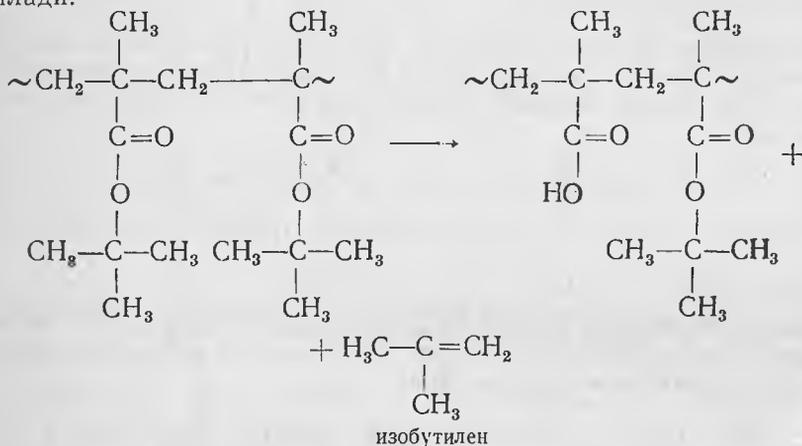


Агар хлор атомлари тўлиқ ажралиб чиқса, барқарор полиен макромолекуласи ҳосил бўлади.



Поливинилацетат ва поливинил спиртларида ҳам термик деструкция шунга ўхшаш ҳолда боради. Поливинил ацетатнинг термик деструкцияси натижасида дастлаб сирка кислота ажралиб чиқади ва бунда занжирда қўшбоғ ҳосил бўлади. Булар ўз навбатида қўшни ҳалқалардан сирка кислота ажралишини тезлаштиради.

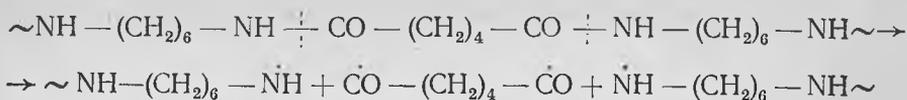
Термик деструкция натижасида баъзи полимерлар ўз мономеригача деполимерланмай, балки миқдоран бошқа мономер ҳосил қилиши мумкин. Масалан, *поли-учламчи* бутилметакрилат термик деструкцияда қуйидаги схема бўйича изобутилен ҳосил қилади:



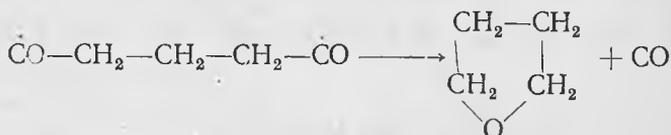
Полиакрилонитрилнинг термик деструкцияланишидан ҳеч қандай мономер ажралиб чиқмайди. Қўшни нитрил группаларнинг ўзаро таъсири туфайли қуйидаги циклик тузилишга эга бўлган рангли маҳсулотлар ҳосил бўлади.



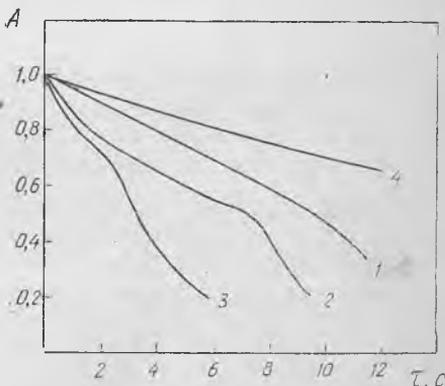
Гетерозанжирли полимерларнинг термик деструкцияси ҳам мураккаб механизмга эга. Бунда молекула массасининг камайиши билан бир қаторда турли маҳсулотлар ҳам ҳосил бўлади. Масалан, полигексаметилендиаминадипинатнинг молекуляр массаси 100° дан юқори температурада кескин пасаяди ва метан, этан, пропан, бутан, этилен, бутилен, циклопентанон ва шунга ўхшаш бирикмалар ҳосил қилади. Деструкция қуйидаги схема бўйича боради:



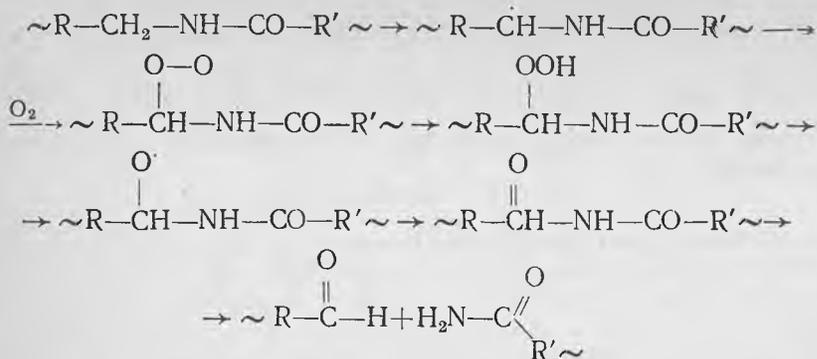
Ҳосил бўлган эркин радикаллар углеводородларга айланади ёки циклланади:



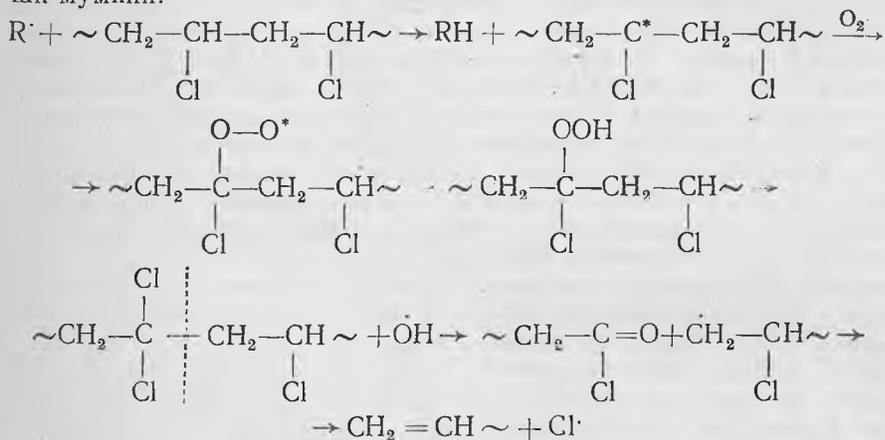
Полимерларни қайта ишлаш ва улардан фойдаланиш жараёнларида кўпинча термик деструкция кислород атмосферасида боради. Бир вақтда ҳам иссиқлик, ҳам кислород таъсирида борадиган деструкцияни термооксидланиш деструкция дейилади. Термооксидланиш деструкцияларининг тезлиги термик деструкциядан анча юқори бўлади. Масалан, полипропилен кислородсиз жойда қиздирилганда парчаланиши 550—570°К да бошланса, кислород иштирокида эса 390—400°К да 30 минут давомда ишлатишга яроқсиз бўлиб қолади. Термооксидланиш деструкциясида ҳам кислородни бириктириш занжирли механизм бўйича боради. Ҳароратнинг кўтарилиши парчаланиш жараёнини тезлаштиради. Полимер материалларининг термооксидланиш ва термик деструкцияга барқарорлигини ўрганиш уларни стандарт шароитда қиздирганда оғирлигини йўқотилишини ўрганишга асосланган (термогравиметрик анализ — ТГА). Мисол тариқасида 61-расмда полистиролнинг азот ва ҳаво кислороди атмосферасидаги термогравиметрик эпри чизиғи кўрсатилган. 61-расмдан кўрамизки, кислород деструкция жараёнини тезлаштиради. Полистиролни азот атмосферасидаги ҳарорат таъсирига барқарорлиги кислород атмосферасидан анча юқоридир. Кислород полиамидларнинг термик деструкциясини ҳам тезлаштиради. Полиамидларда азотга нисбатан α-ҳолатда метилен группасининг водороди ажралиши билан термооксидланиш деструкция бошланади:



61-расм. Полистиролни ҳаво ва азот атмосферасида қиздирганда тезлигига ҳароратнинг таъсири (А—парчаланмаган масса миқдори). 1—470 К; 2—520 К; 3—570 К; 4—азот атмосферасида 570 К да парчаланиш чизиғи.

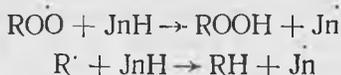


Полиэфирларда ҳам термооксидланиш деструкцияси юқоридагига ўхшаш механизм билан боради. Кислород иштирокида поливинилхлориднинг дегидрохлорланиш реакциясининг тезлиги ортади. Бунда термооксидланиш деструкцияси қўидаги схема бўйича бориши мумкин:



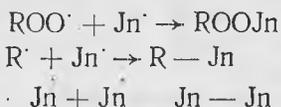
Термооксидланиш деструкцияси радикалли механизм бўйича борганлиги учун уни ингибиторлар ёки стабилизаторлар иштирокида секинлатиш ёки бутунлай тўхтатиш мумкин. Полимерларга ингибиторлар қўшилганда термооксидланиш жараёнида кинетик занжирнинг ўсиши ёки тармоқланиши тўхтатилади. Оксидланиш деструкциясини пасайтирувчи стабилизаторлар антиоксидантлар деб аталади. Антиоксидантлар сифатида феноллар, ароматик аминлар, сульфидлар ва меркаптанлар ишлатилиши мумкин. Улар икки хил кўринишда термооксидланиш деструкциясининг олдини олади. Биринчидан, оксидланган занжирни узиши мумкин ёки бошқача айтганда эркин радикаллар билан ўзаро таъсирлашиб уларни ҳосил бўлиш босқичида йўқотади (булар жумласига амин ва фенол типидagi антиоксидантлар киради). Иккинчидан, системада ҳосил бўлган пероксид ва гидропероксид группаларининг радикалли механизм бўйича парчаланишининг олдини олади (бу-

ларга сульфидлар, тиофосфатлар киради). Биринчи группа антиоксидантларида бўш боғланган ҳаракатчан водород атомлари бўлади. Шунинг учун гидропероксид радикаллари полимерларга қараганда улар билан осон реакцияга киришади. Ингибитор иштирокида оксидланиш жараёнини қуйидагича ифодалаш мумкин:

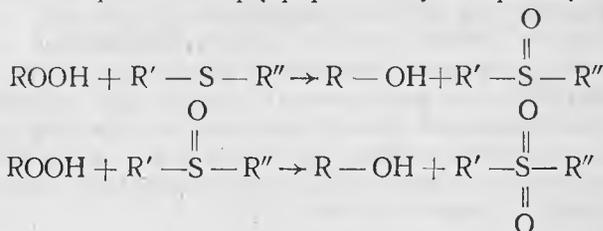


(Бу ерда Jn — ингибитор).

Ингибитордан ҳосил бўлган пассив радикаллар ўз навбатида системадаги бошқа радикаллар билан рекомбинацияланиши ва бунинг натижасида инерт маҳсулот ҳосил бўлади ва занжир ўсмасдан узилиши мумкин:



иккинчи группа антиоксидантлари пероксид ва гидропероксид группаларини парчалаб барқарор молекулаларни ҳосил қилади:



Агар ҳар икки хил типдаги антиоксидантлар аралашмаси бир вақтда полимерларга қўшилса, стабиллаш эффеќти жуда юқори бўлади. Бундай аралашмага синергик аралашма дейилади. Ҳар қандай антиоксидантларда маълум концентрациягача барқарорлаштириш эффеќти мавжуд бўлади. Ундан юқори концентрацияда эффеќт камайиб, термооксидланиш тезлашиши мумкин. Антиоксидантларнинг бундай миқдорига унинг критик концентрацияси дейилади.

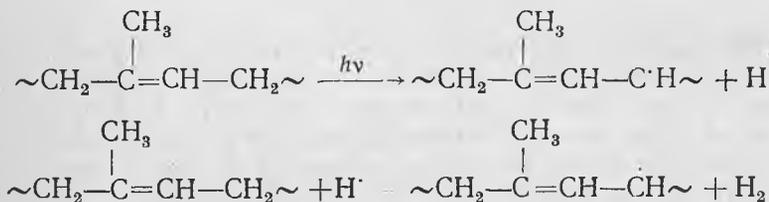
Кейинги йилларда юқори молекуляр антиоксидантларга қизиқиш кучаймоқда. Бундай антиоксидантлар полимерларга қайта ишлаш жараёнида қўшилади. Улар полимер таркибидан ювилиб, миграцияланиб чиқмаслиги ҳамда атроф-муҳитни ифлос қилмаслиги билан паст молекуляр антиоксидантлардан афзал туради. Шунингдек, мономер кўринишидаги антиоксидантлар бевосита асосий мономер билан қўшма полимерланиб, макромолекулани таркибида антиоксидант фрагменти бўлган полимерлар синтез қилинмоқда. Бу полимерлардан фойдаланиш жараёнида улар ўзини-ўзи стабиллайди, саноатда бундай полимерларга стабилизаторларни қўшиш босқичи бўлмаслиги билан энергия хомашё ва ишчи кучини тежаш мумкин бўлади.

Фотодеструкция

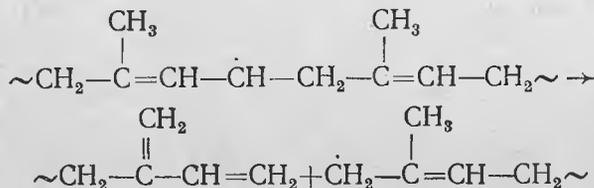
Полимер материалларидан халқ хўжалигининг турли тармоқларида фойдаланиш жараёнида уларга доимо ҳар хил тўлқин узунлигидаги нурлар таъсир эттирилади. Нурнинг тўлқин узунлиги қанча кичик бўлса, полимер материалларига ёруғлик квантларини ютилиши шунча кўп бўлади, бу эса ўз навбатида макромолекуладаги химиявий боғларнинг узилиши ва эркин радикалларнинг ҳосил бўлишига олиб келади. Таъсир этувчи нурларнинг тўлқин узунлиги 400 нм дан кичик бўлса, полимерларда фотодеструкция тезлашади. Макромолекулаларда қисқа тўлқинли нурни ютадиган группалар мавжуд бўлса, уларда фотодеструкция содир бўлади. Фотодеструкция занжирли жараён бўлиб радикалли механизм бўйича боради. Нисбатан паст температурада ҳам бу жараён нурни тўлқин узунлигига ва интенсивлигига қараб тез ёки секин бориши мумкин.

Полимерлар эритмаларига ультрабинафша нурлар таъсир эттирганда 2 хил ҳолат кузатилади. Биринчидан, фотодеструкция натижасида эритманинг қовушоқлиги камайса, иккинчидан, ҳосил бўлган макрорадикаллар орасида чокланиш рўй бериб, эритма-гелсимон кўринишга ўтиши мумкин. Демак, полимерлар нур таъсир этганда фақат деструкция реакцияси бормасдан структураланиш (макромолекулалараро реакциялар) бориши ҳам мумкин. Юқори ҳароратда полимерларга ультрабинафша нур таъсир этса, деструкция тезлиги кескин ортади, бу ҳодиса ф о т о л и з д е б аталади.

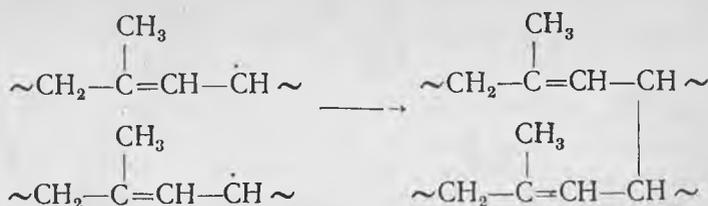
Полиизопренга ультрабинафша нур таъсир этса, водород ажралиши билан эркин радикал ҳосил бўлади:



водороднинг ажралиши CH_2 — метилен группа ҳисобига содир бўлади (чунки бу ҳолатдаги $-\text{C}-\text{H}$ боғининг энергияси ён углерод атомида қўшбоғ борлиги сабабли камайган бўлади). Ҳосил бўлган эркин радикал аллил типиди бўлиб, изомерланиши мумкин. Бунда полиизопрен макромолекуласи деструкцияга учрайди:

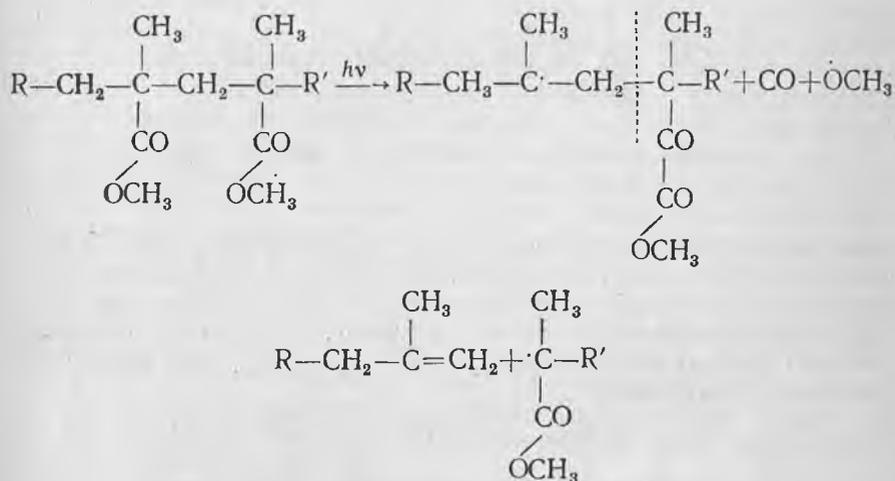


Ҳосил бўлган янги радикал ўз навбатида бошқа макрорадикал билан таъсирлашиб, чокланиши мумкин:

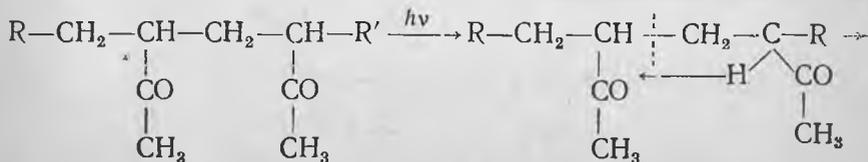


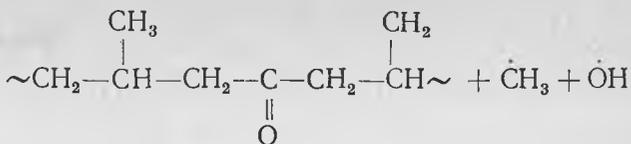
Бир вақтни ўзида деструкция ва чокланиш реакцияларининг бориши туфайли фақатгина ўртача молекуляр масса ўзгармасдан, молекуляр массанинг тақсимланиш чегараси ҳам кенгайди.

Полимерлар фотодеструкциясининг механизми, шу полимерни ёнида жойлашган нурни ютувчи хромофор группаларни тузилишига ҳам боғлиқ бўлади. Масалан, полиметилметакрилатнинг фотодеструкцияси қуйидаги схема бўйича боради:



Полимерлар структурасидаги хромофор группаларни озгина ўзгариши ҳам фотодеструкция механизмини ўзгаришига олиб келади. Масалан, тузилиши жиҳатидан полиметилакрилатга яқин бўлган полиметилвинилкетонда деструкция фақат радикалли механизм бўйича бормасдан, ички изомерланиш туфайли водород атомини узатилиши ҳам кузатилади:





Гетерозанжирли полимерлар целлюлоза, полиэфирлар, полиамидлар ёруғлик нури таъсирида карбозанжирли полимерларга нисбатан тез деструкцияга учрайди. Чунки бундай полимерларда хромофор группалар асосий занжирда жойлашган бўлиб, деструкция бевосита ўша жойдан бошланади.

Радияцион деструкция

Полимерларда рентген ва γ-нурлар, нейтронлар, протонлар, тезлаштирилган электронлар ва α-заррачалар иштирокида радиацион деструкция (радиолиз) боради. Маълумки, бундай нурланишларнинг энергияси 9—10 эВ; полимерларда эса химиявий боғларнинг энергияси 2,5—4 эВ га тенгдир. Шунинг учун бундай нурланишлар химиявий боғни узилишига олиб келади. Юқори энергияли нурланиш полимерларни ҳамма вақт ҳам радиолизга учратавермайди, чунки бундай нурланиш жараёнида энергиянинг маълум миқдори иссиқлик кўринишида системадан ташқи муҳитга тарқалади. Айниқса, полимер таркибида ароматик группаларнинг мавжуд бўлишлиги, уларнинг радиолиз жараёнига барқарорлигини оширади. Радиоактив нурлар таъсирида полимерлар хоссаларини йўқотганча ўзгартириш мумкин. Нурнинг интенсивлигини бошқарган ҳолда полимерларга суюқланмаслик, эритувчиларда эримаслик, шунингдек, иссиқлик ва химиявий таъсирларга барқарорлик даражасини ошириш мумкин. Масалан, полиэтиленга қисман нур таъсир эттирилса, унинг эрувчанлиги йўқолади, иссиқлик ва химиявий реагентларга чидамлилиги ортади. Ионланган нурлар таъсирида борувчи жараёнларнинг характери полимерларнинг турига боғлиқ бўлади.

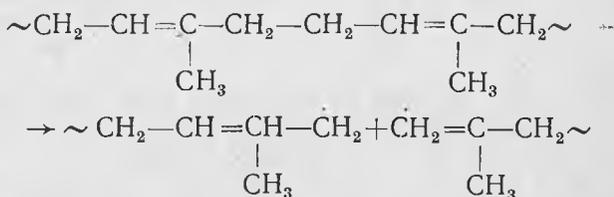
Радиоактив нур таъсирида полимердаги боғлар узилиши ҳам мумкин. Бунда характерли макрорадикаллар ва ҳаракатчан метил-, этил- ва шунга ўхшаш радикаллар ҳосил бўлади. Қуйи радикаллар макромолекула билан туқнашиб ундан водород атомини тортиб олади ва реакция сферасидан учувчан моддалар сифатида чиқиб кетади.

Полиэтиленнинг радиацион деструкцияси схемасини кўриб қайлик. Нур таъсирида макрорадикаллар қуйидаги схема бўйича ҳосил бўлади:

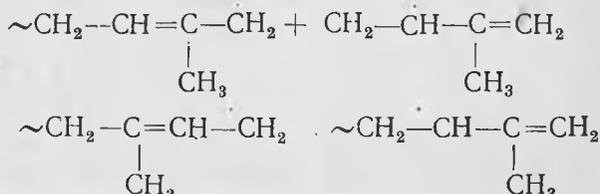


Механик деструкция

Механик кучлар таъсирида содир бўладиган химиявий жараёнлар механик-химиявий жараёнлар дейилади. Бундай жараёнлар полимерларни қайта ишлашда ва уларни эксплуатация қилишда кўп содир бўлади. Полимерлар қайта ишланиш жараёнида майдаланади, ёйилади, элакланади. Улардан буюмлар тайёрлашда эса шароитга қараб, полимер прессланади, чўзилади, букланади ва ҳоказо. Полимер материалларни қайта ишлаш ва улардан фойдаланиш билан боғлиқ бўлган жараёнлар полимерларнинг тузилиши ва хоссаларининг ўзгаришига олиб келади. Бундай жараёнлар полимерларни «қаритади». Механик таъсир остидаги полимерда ички кучлар бир текис тарқалмайди, улар полимер занжирининг айрим жойларида тўпланиб, химиявий боғларни узади. Химиявий боғларнинг узилиши натижасида макрорадикаллар ҳосил бўлади.



Бу макрорадикаллар барқарор бўлган радикалларни ҳосил қилиб изомерланиши мумкин.



Демак, полимерларнинг механик-химиявий деструкциясида ҳам эркин радикаллар ҳосил бўлади. Бу жараён ҳам занжирли жараён бўлиб, маълум уч босқичдан иборат. Механик таъсир натижасида полимернинг ўртача полимерланиш даражаси камаяди, молекулалараро боғларнинг баъзилари узилганлиги учун полимернинг эрувчанлиги ортади, эластомерларнинг пластиклиги кичраяди, макромолекуланинг конформацияси ўзгаради, чидамлилиги камаяди, янги функционал группалар ҳосил бўлади.

Ҳар қандай полимерлар учун механик деструкциянинг маълум чегараси мавжуд. Бу чегарада полимернинг молекуляр массаси M га тенг бўлса, полимер яна механик деструкцияга учратилганидан кейин унинг молекуляр массаси M дан кичик бўлмайди.

Деструкция жараёнида маълум вақтдан сўнг полимернинг молекуляр массасини қуйидаги формуладан топиш мумкин:

$$M_t = (M_0 - M_\infty) \cdot e^{-kt} + M_\infty$$

бу ерда M_0 — полимернинг дастлабки молекуляр массаси; k — механикавий деструкциянинг тезлик доимийси бўлиб полимернинг кимёвий табиатига боғлиқдир.

Қуйида баъзи полимерлар учун M ва K нинг қийматлари келтирилган:

Полимер номи	M , молекуляр масса	K (c^{-1})
Поливинилацетат	11000	0,0468
Полиметилметакрилат	9000	0,1200
Полистирол	7000	0,0945
Поливинил спирт	4000	0,0237

Полимернинг дастлабки молекуляр массаси қанчалик катта бўлмасин, механик деструкция жараёнида унинг молекуляр массаси жуда тез пасаяди. Лекин шундай бўлса ҳам, M нинг қиймати полимер намунасининг дастлабки полимерланиш даражасига боғлиқ бўлмайди.

Полимерларнинг механик деструкцияси ҳаво кислороди иштирокида борса, бунда оксидланиш деструкцияси ҳам содир бўлади. Полимер эса янада чуқур ўзгаришларга учрайди.

Механикавий крекингда ҳосил бўладиган макро-радикаллардан турли мономерларнинг полимерланишида инициатор сифатида фойдаланиш мумкин. Полимерлар бирор бошқа мономер иштирокида майдаланса, асосан, блок сополимерлар ҳосил бўлади. Агар икки полимер аралашмаси майдаланса, ҳосил бўлган турли макро-радикалларнинг рекомбинацияси натижасида блок сополимерлар келиб чиқади. Масалан, табиий ва синтетик каучук билан фенолформальдегид смоласи полистирол билан крахмал аралашмаларидан блок сополимерлар олинган. Текширишлар механик-кимёвий усуллар ёрдамида ҳар хил бирикмалар олиш мумкинлигини кўрсатади.

III қисм

IX БОБ

ЮҚОРИ МОЛЕКУЛЯР БИРИҚМАЛАР ЭРИТМАЛАРИНИНГ ХОССАЛАРИ

Юқори молекуляр бирикмаларнинг қўйи молекуляр органик ва анорганик суюқликлар билан ўзаро муносабатини ўрганиш полимерлар синтез қилиш, уларни қайта ишлаш ва улардан тайёрланган буюмлардан турли агрессив суюқликлар муҳитида фойдаланиш каби жараёнлар учун муҳим аҳамиятга эга. Шунингдек, полимерларни қайта ишлаш жараёнида пластификатор (кўпинча — органик суюқлик) ларнинг полимерлар билан қўшимча олишга мойиллиги, яъни бир жинсли эритма ҳосил қила олиш хусусиятига боғлиқ бўлади. Булардан ташқари, полимер эритмалари макромолекулаларнинг шаклини аниқлаш, уларнинг тармоқланиш даражаси ва характерини ўрганишда ҳам муҳим аҳамиятга эга. Полимер молекуляр массасини аниқлашда қўлланиладиган муҳим усуллар ҳам эритмаларнинг хоссаларини ўрганишга асосланган.

Полимернинг қўйи молекуляр суюқликлар билан ўзаро таъсиридан эритма, дисперс система ва ивиқлар ҳосил бўлиши мумкин. Масалан, компонентлар орасида бир-бирига нисбатан мойиллик бўлса, улар тўқнашганда ҳеч қандай ташқи энергия эҳтиёжисиз, уларнинг ўзаро бир-бирида дисперсланиши бошланади. Жараён давом эта бориб, бора-бора дисперсланиш молекула ва ион ўлчами даражасига етади. Бундай ўз-ўзидан дисперсланиш, эриш, барча ўз-ўзидан амалга ошадиган жараёнлар каби доимий босим ва температурада Гиббс таърифлаган эркин энергиянинг камайиши ($\Delta G < 0$) билан бир вақтда содир бўлади. Натижада бир жинсли компонентлари орасида сирт чегара бўлмаган (бир фаза-ли) система ҳосил бўлади. Бу ҳодиса компонентларнинг молекуляр дисперсликка эга бўлган термодинамик барқарор системалар учун ҳосир.

Ҳар қандай бир жинсли эритмада, агар у чексиз суюлтирилмаган бўлса эриган модда молекулаларининг бир-бири билан ўзаро таъсиридан ассоциатлар ҳосил бўлади. Бундай ассоциатлар иссиқлик ҳаракати таъсиридан бузилиб, молекулаларнинг қайта ўзаро тўқнашуви натижасида яна ассоциланиб тура беради. Бу демак, ташқи таъсир ёрдамида эритма хусусиятини қайтар ўзгаришларга учратиш мумкинлигидан далолат беради.

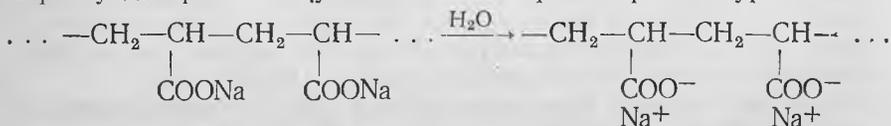
Агар системадаги компонентлар орасида бир-бирига нисбатан мойиллик бўлмаса, уларнинг молекулалари бир-бирига қанча тегиб турса ҳам дисперсланиш жараёни содир бўлмайди (масалан, пластмасса буюм сувда ҳар қанча ётса ҳам эринмайди). Бундай

компонентни майдалаш учун турли хил усулдан, масалан, механик усулдан фойдаланилса, механик энергия системанинг эркин энергиясига айланади ($\Delta G > 0$). Майдалашни дисперсликнинг коллоид заррачалар даражасигача олиб борилса, заррачалар билан дисперсион муҳит орасида сирт чегара намоён бўлади. Катта сирт энергиясига эга бундай система заррачалар ўзаро бириктириш ҳисобига сирт юзасини кичрайтириб, яъни дисперслик даражасини камайтиради, яъни энергетик жиҳатдан мақбул ҳолатга ўтишга интилади. Бинобарин, коллоид системаларда ҳамма вақт агрегатланиш жараёни давом этади. Шу сабабдан коллоид дисперс системалар агрегатив беқарордир. Шунинг учун уларда икки фаза мавжуд. Коллоид дисперс системаларнинг хоссалари уларнинг қандай усуллар билан тайёрланганлигига ҳам боғлиқ.

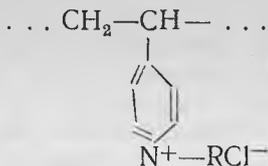
Ҳар қандай юқори молекуляр бирикмаларни қуйи молекуляр бирикма каби уларнинг у ёки бу суюқликка нисбатан мойиллигига қараб, бир жинсли эритма ва коллоид дисперс система ҳолига ўтказиш мумкин. Масалан, табиий каучук ўз-ўзидан алифатик углеводородлар ва улар аралашмаси (бензин) да, полистирол эса ўз-ўзидан бензолда эриб бир жинсли чин-эритма ҳосил қилади. Аммо бу полимерлар ўз-ўзидан метанол ва сувда эримайди. Шундай бўлса ҳам бу суюқликларда уларнинг коллоид дисперс системаларини ҳосил қилиш мумкин.

Каучукли ўсимликлар шарбати ва турли хил шарбатлар коллоид системаларнинг типик вакилидир. У ҳам каучукнинг сувдаги дисперсияси ёки каучук эмульсияси томчиларининг сувдаги эритмасидир. Табиий ёки синтетик каучукларнинг шунга ўхшаш дисперсиялари табиий ёки сунъийлар деб аталади. Латекслар учун ҳам коллоид системаларнинг барча қонуниятлари тааллуқлидир. Коллоид заррачалар ўзаро қўшилганда система бузилмасин учун унга махсус барқарорлаштирувчи моддалар (стабилизаторлар) қўшилади. Табиий латекслар учун стабилизатор бўлиб турли хил оқсил моддалари хизмат қилади. Синтетик латексларда эса эмульгаторлар стабилизаторлик хоссаларини намоён қилади.

Юқори молекуляр бирикмалар эритмаси қуйи молекуляр моддалар: эритмаси каби ионларга ажраладиган электролитга ҳамда ионларга ажралмайдиган электролитмас эритмаларга бўлинади. Ҳозирги вақтда бир қатор ионларга ажралувчи синтетик полиэлектролитлар синтез қилинган. Улар эриш пайтида ионларга ажралиб, макромолекулада даврий равишда қайтарилиб турувчи зарядланган ионларга ажралади. Мисол учун полиакрил кислота, полиметакрил кислота ва бошқалар. Бундай полимерларнинг тузлари сувда эриганда қуйидагича ионларга ажралиб туради:



ёки асосли хоссага эга бўлган полиасослар сифатида поливинил пириданит каби полиэлектролитларни кўриш мумкин:



Полиэлектролитларнинг сувдаги эритмаси чин эритмалар намён қиладиган хоссаларга эга бўлади. Бироқ, полимерларнинг ион эритмаси ўзига хос бир қатор хоссалари билан бошқа эритмалардан кескин фарқ қилади. Полимерларнинг жуда суюлтирилган эритмаларини юқори қовушоқликка эгаллиги ва эриш даврида букиш ҳодисасини кузатилиши бунга мисол бўлади.

Демак, полимерларнинг эриш жараёни жуда мураккаб бўлиб, у асосан қуйидаги фактор (омил)ларга:

- а) эритувчи ва полимернинг химиявий табиатига;
- б) полимернинг молекуляр массасига;
- в) полимер занжирининг қайишоқлигига;
- г) макромолекула таркибий қисмларининг зичлигига;
- д) полимернинг фазовий ҳолатига;
- е) занжир химиявий таркибининг бир хил эмаслигига;
- ё) ҳароратга ва ҳоказоларга боғлиқ бўлади.

Юқори молекуляр бирикмалар эритмаси термодинамик барқарор системадир. Улар исталган муддатгача (чексиз вақтгача) ўз барқарорлигини сақлаб қола олади. Юқорида таъкидланганидек юқори молекуляр бирикмалар эритмаларининг асосий хусусиятларидан бири унинг қайтарлигидир. Бошқача айтганда, эритма мувозанатга ҳар томонлама кела олади ва бу ҳолат мувозанат содир бўлиши усулига (йўлига) боғлиқ эмас. Шу сабабдан ҳам эритмаларнинг мувозанат ҳолати тенгламаси — Гиббснинг фазалар қондасини юқори молекуляр бирикмалар эритмаларига ҳам қўллаш мумкин.

1. ЮҚОРИ МОЛЕКУЛЯР БИРИКМАЛАР ЭРИТМАСИГА ФАЗАЛАР ҚОИДАСИНИ ТАТБИҚ ЭТИШ

Маълумки, кўп фазали ва кўп компонентли системалар мувозанат ҳолатининг асосий қонуни Гиббснинг фазалар қондасидир. Фазалар қондасига бийоан эритмалардаги мувозанат шу системанинг фаза (Φ) ва компонентлар сони (K) ҳамда эркинлик даражаси (\mathcal{E}) га боғлиқ:

$$\mathcal{E} = K + 2 - \Phi \quad (1)$$

Бунда: \mathcal{E} — эркинлик даражаси,
 K — компонентлар сони,
 Φ — фазалар сони.

Демак, эркинлик даражаси система ҳолатини ифодаловчи термодинамик ўзгарувчиларга, яъни температура, босим ва ҳ. к. сон жиҳатдан тенг бўлади.

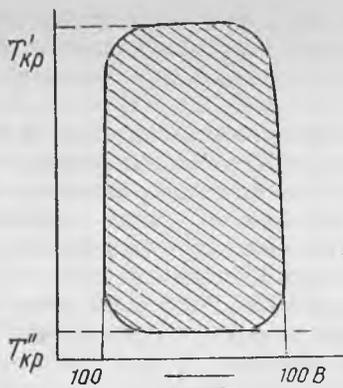
Термодинамик таълимот нуқтаи назаридан ҳар қандай гетероген система бир модда ичида бошқа бир модданинг маълум даражада майдаланган заррачалар ҳолида тақсимланиш ҳосиласи бўлиб, уни — дисперс система деб юритилади.

Системанинг бошқа қисмлари билан ўзаро чегараланган, улардан термодинамик хоссалари ва химиявий таркиби билан фарқ қиладиган қисми дисперс фаза дейилади, бу қисм тақсимланган муҳит дисперс (ёки дисперсион) муҳит деб аталади. Системадан ажратиб олинганда мустақил мавжуд бўла оладиган моддалар эса компонентлар дейилади. Системада мустақил ўзгарувчи термодинамик катталиклар (босим, ҳажм, ҳарорат) параметрлар дейилади. Системанинг мувозанатига халал бермай, унинг ҳолатини белгиловчи термодинамик параметрлар сони системанинг эркинлик даражаси дейилади.

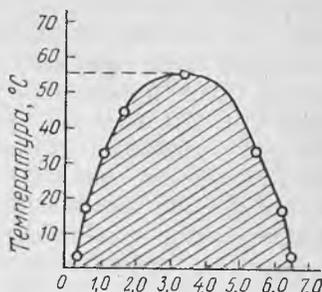
Мувозанат ҳолатдаги системанинг компонентлари суюқ ва қаттиқ фазаларда мавжуд бўлса, системанинг босимини ўзгармас катталик деб олсак, (1) тенглама $\Delta = K + 1 - \Phi$ (2) кўринишга келади. Бунга асосан икки компонентли икки фазадан иборат системалар учун системанинг эркинлик даражаси бирга тенг бўлади. Демак, системанинг ҳарорати ортиши икки фазада ҳам эритманинг концентрациясини ўзгаришига олиб келади. Бир фазадан иборат гомоген эритмаларда эса, аynи ҳароратда система иккита фазага ажралиши ёки қаватланиши мумкин. Аксинча, икки фазадан иборат гетероген эритмада аynи ҳарорат таъсирида гомоген эритмага, аynи бир фазали системага ўтиши мумкин. Бир жинсли эритмаларнинг фазаларга ажралиши содир бўладиган ҳарорат эритманинг фазаларга ажралиш ҳарорати ($T_{ф.а}$) деб аталади. Ҳар хил концентрацияли эритмалар ўзининг фазалар ажралиш ҳароратига эга бўлади. Системанинг ҳароратини ўзгартирганда тиниқ эритмада лойқаланиш (опалесценция) ҳодисасини кузатилиши бунга мисол бўла олади. Системанинг қаватланиш ҳароратини ($T_{ф.а}$) маълум концентрацияли эритмаларни аста-секинлик билан қиздириб ёки совитиб системани лойқаланиши ёки тиниқлашувига қараб аниқланади. Шундай қилиб, системанинг таркибини қаватланиш (фазаларга ажралиш) ҳароратига боғлиқлигини ўрганиб, фазалардаги эриган полимер компонентларини массивий (вазний) моляр ёки ҳажмий қисмларини ҳисоблаб топиш мумкин. Бинар эритмаларда компонентларнинг моляр қисмлари қуйидаги тенглама орқали топилади:

$$x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{m_2/M_2}{m_1/M_1 + m_2/M_2} \quad (3)$$

Бу ерда x_2 — иккинчи компонентнинг моляр қисми, n_1 ва n_2 биринчи ва иккинчи компонентларнинг эритмадаги моляр сони, m_1 ва m_2 биринчи ва иккинчи компонентларнинг масса миқдори, M_1 ва M_2 компонентларнинг молекуляр массаси. Икки компонентли (бинар) бир фазадан иборат суюқ эритмаларни совитганда икки ҳодиса кузатилади: бир суюқ фаза ҳар хил таркибли иккита суюқ фазага ёки бир фазали суюқ эритмадан битта қаттиқ — кристалл



62- расм. Сув ва анилин системасининг ҳолат диаграммаси.



63- расм. Ацетилцеллюлоза, хлороформ системасининг диаграммаси.

фаза ажралиб чиқиши мумкин. Системанинг турли фазаларга ажлашини биринчи турини суюқланиш, иккинчисини кристалланиш жараёни деб атаймиз. Системанинг компонентларини ҳароратнинг кўтарилиши билан иккала қаватдаги эриган модда миқдорлари ўзаро тенглаша боради ва маълум ҳароратда улар бир-бирига тенглашади. Бу ҳарорат системадаги компонентларнинг ўзаро эрувчанлик критик ҳарорати ($T_{кр}$) дейилади. Бу ҳароратдан юқори компонентлар гомоген, пастда эса гетероген система ҳосил қилади (62- ва 63- расмлар).

Фараз қилайлик, текширилаётган система икки компонентдан иборат бўлса, бундай системанинг эркинлик даражасининг энг юқори қиймати учга тенг бўлади. Унда фазалар сони $\Phi = 3$ бўлади:

$$\mathfrak{E} = K + 2 - \Phi = 2 - 2 + 3 = 3.$$

Демак, системадаги мувозанатга халал бермасдан босим, ҳарорат ва концентрацияни ўзгартириш мумкин. Босим ўзгармаганда икки компонентли система учун эркинлик даражаси $\Phi = 2$ бўлади. Юқори молекуляр бирикмалар эритмасини икки компонентли система деб қараб, фазалар қойдасини қўллайдиган бўлсак, полимерлар эритмаларининг термодинамик барқарор ва мувозанат ҳолатда бўлишини аниқ исботлаш мумкин. Буни метилцеллюлозанинг хлороформ, дихлор-этан, метил спирт ва бошқа эритувчилардаги хосасини тавсифлаш мисолида кўрайлик.

Ацетилцеллюлоза — хлороформ ва анилин — сув системаларининг ҳолат диаграммаси 62—63- расмларда келтирилган. Диаграммаларни бир-бирига солиштирсак, ацетилцеллюлоза — хлороформ эритмаларидаги анилин — сув эритмаларидаги ўзгаришлар каби экан. $T_{кр}$ дан пастда бу системада ҳам қаватланиш содир бўлади; мувозанат ҳолати юқори ва пастки қаватлар ацетилцеллюлозанинг мазкур ҳароратга мос келган миқдорига эга бўлади. Бу ҳа-

роратга икки томонлама: қиздириш ва совитиш йўли билан эришиш мумкин. Шунинг учун ҳам мувозанат ҳолатга ўтиш жараёни қайтар ва системанинг шу ҳароратдаги мувозанати термодинамик барқарордир.

Юқори молекуляр бирикмалар эритмаларининг қайтар хусусияти ва мувозанат ҳолатга эга эканлиги бензилцеллюлоза, нитроцеллюлоза, поливинилхлорид ва шу каби бир қатор полимер эритмаларида ҳам кузатилган. Эритма гетероген бўлганда системанинг температураси ўзгармас бўлиб, эритманинг турғун концентрацияси олинади. Демак, полимер моддаларнинг эриши қўйи молекуляр моддаларнинг эриши каби чегарали бўлади ва полимер эритмаларига фазалар қондасини қўллаш мумкин. Шундай қилиб, полимер моддалар эритмаси — чин эритмадир.

2. ЮҚОРИ МОЛЕКУЛЯР БИРИКМАЛАРНИНГ БЎКИШИ ВА ЭРИШИ

Юқори молекуляр бирикмалар билан қўйи молекуляр суюқликларнинг бир-бири билан тўқнашиши натижасида суюқликнинг молекулалари полимер фазасига осонлик билан ўта бошлайди, мана шу ҳолатда макромолекулалар суюқ фазага (эритувчи фазасига) ўтишга улгурмайди ва натижада полимернинг суюқликда эриши ўрнига унинг бўкиши бошланади.

Бўкиш жараёнида полимер макромолекуласи суюқликни ёки унинг буғларини ўзига ютиб, суюқлик молекулалари таъсирида унинг ҳажми ҳамда массаси ортади ва натижада ўзининг микроскопик бир жинслигини йўқотмаган ҳолда макромолекулали тузилиши ўзгариб, у юмшоқ, қовушоқ ва чўзилувчан бўлиб қолади.

Демак, юқори молекуляр бирикмаларнинг қўйи молекуляр суюқликларни ўзига ютиш (ёки сингдириш) жараёни натижасида полимерларнинг ҳажмий ўзгариш ҳодисасига бўкиш дейилади. Юқори молекуляр бирикмалар сиртидаги ғовак бўшлиқлар ва найчаларнинг суюқлик билан тўлиши ва макромолекуланинг ҳаракатчан қисмларининг суюқлик молекулалари билан ўзаро таъсири натижасида ҳам сиртқи молекуляр ва ички молекуляр қисмларида бўкиш кузатилади. Чунки, юқори молекуляр бирикмалар қўйи молекуляр суюқликлар билан тўқнашганда суюқлик (эритувчи) молекулалари полимер макромолекуласига нисбатан кўпроқ ҳаракатчан бўлганлигидан уларнинг макромолекулалари орасига диффузияланиш рўй бериб, полимер бўкади. Эритувчининг диффузияланаётган молекулалари билан полимер макромолекуласининг ўзаро (химиявий) таъсири сольватланиш дейилади. Эритувчи молекулаларининг диффузияланиши полимернинг тузилишига боғлиқ: агар полимер аморф бўлса, эгилувчан-қайишоқ макромолекула қисмларининг иссиқлик ҳаракати натижасида уларнинг тузилишида бўшлиқ пайдо бўлади, натижада суюқликнинг ютилиши ортади. Бунда эритувчи молекулалари бўшлиқларни тўлдириб, полимер молекуласининг бўгинларини бир-биридан ажрата бошлайди. Бу ҳол макромолекулаларнинг бир-биридан узоқлашишига, янги-янги бўшлиқлар ҳосил бўлишига олиб келади.

Ҳосил бўлган бўшлиқларни яна эритувчи молекулалари тўлдиради. Натижада полимернинг ҳажми катталашади. Бу жараён полимер молекулаларини бир-биридан ажралгунча, яъни эритмага тўлиқ ўтгунча аста-секинлик билан ривожланиб боради. Шундай қилиб полимернинг чексиз равишда бўкиши унинг эритувчида эришини ифодалайди. Бўкишнинг ўзи эса эришдан олдин содир бўладиган жараён бўлиб, эришнинг кинетик самарасидир.

Юқори молекула бирикмаларнинг бўкиши ва эриши уларнинг молекуляр массасига боғлиқдир. Молекуляр масса, қанчалик катта бўлса, бўкиш ва эриш ҳам шунчалик қийин бўлади. Молекуляр массанинг камайиши билан полимернинг эриши, қуйи молекуляр бирикмаларнинг эришига ўхшаб боради. Масалан, обдон деструкцияланган каучук бўкмай туриб эрий беради.

Шундай қилиб, юқори молекуляр бирикманинг чексиз бўкиши, яъни полимернинг эриши икки суюқликнинг ўзаро чексиз аралashiши каби бўлади. Системадаги бир компонент молекуласининг эгилувчан узун занжирли тузилишига эга эканлиги юқорида келтирилган икки жараён орасидаги фарққа сабаб бўлади.

Полимерларнинг чегарали бўкишини кўриб чиқайлик. Чегарали бўкиш эритмага ўтмайдиган бўкишдир. Бошқача айтганда, полимер маълум даражагача бўккач, жараён тўхтайти ва эриш бўлмайди. Бунинг сабаби — юқори молекуляр бирикма билан эритувчи ўзаро чекланган равишда аралаша олиш имкониятига эгалигидандир. Бунинг натижасида, жараён охирида, системада иккита фаза ҳосил бўлади: полимернинг эритувчидаги тўйинган эритмаси ва эритувчининг полимердаги тўйинган эритмаси (бўккан полимер) ҳосил бўлади. Чегарали бўкишда полимернинг ҳажми ва эритмасининг концентрацияси доимий бўлади.

Полимернинг чегарали бўкиши икки суюқликнинг бир-бири билан ўзаро чегарали аралashiшига кўп жиҳатдан ўхшайди. Кўпинча чегарали бўкиш (қуйи молекуляр суюқликларнинг чегарали эриши ҳам) тажриба шароитининг ўзгариши билан чексиз бўкишга ўтади. Чунончи, желатина ёки агар-агар моддаси сувда чекли бўкса, ҳарорат ортиши билан унда эрийди.

Полимер макромолекуласи қисмлари орасида кўндаланг боғ деб аталувчи боғлар бўлиши ҳам юқори молекуляр бирикмаларнинг чегарали бўкишига сабабчи бўлади. Макромолекулалар орасидаги мавжуд кўндаланг боғ молекулаларнинг бир-биридан ажралишига ва эритмага ўтишига тўсқинлик қилади. Аммо макромолекуланинг тармоқлари орасидаги ҳаракатчан қисмлари бир-биридан узоқлашиб ва яна яқинлашиши натижасида бу қисмлар эгилиши мумкин. Эритувчи молекулалари макромолекуланинг қайишоқликка эга бўлган қисмлари орасига осон кириши натижасида полимер бўкиши мумкин. Бу жараён фазовий тўрсимон тузилишга эга бўлган катта ҳажмли молекулада бўкишга қарши куч пайдо бўлгунча давом этади. Вулканланган каучукнинг бензолда бўкиши бунга мисол бўла олади. Макромолекулалар занжирлариаро кўндаланг боғнинг кўпайиши билан юқори молекуляр бирикманинг эришигина эмас, ҳатто бўкиши ҳам қийинлашади (маса-

лан, эбонит ионитлар, ҳар хил қатронлар). Фазовий чокланишнинг пишиқлигидан, яъни макромолекулалараро боғнинг кўплигидан эритувчи молекулалари полимер ичига диффузиялана олмайди.

Бўкиш миқдорини аниқлаш мақсадида полимернинг бўкиш даражаси деган тушунчадан фойдаланилади. У $Q = \frac{m - m_0}{m_0}$ формула орқали аниқланади.

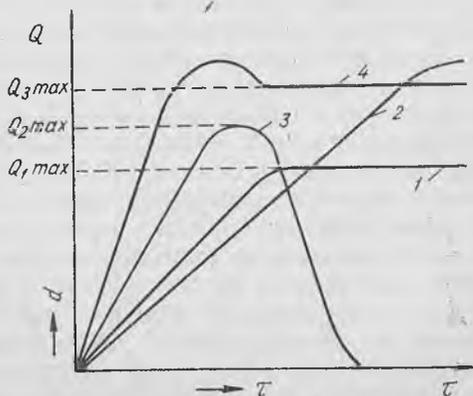
Бунда: m_0 — полимернинг бўкишгача бўлган массаси;
 m — полимернинг бўкишдан кейинги массаси.

Намунанинг бўкиш даражасини унинг ҳажм ўзгариши орқали ҳам аниқлаш мумкин. Бу ҳолда тенглама $Q = \frac{V - V_0}{V_0}$ кўринишда бўлади.

Макромолекуланинг ўлчами катта бўлганлигидан полимернинг бўкиш ва эриш жараёнлари узоқ вақтга чўзилади. Полимерни маълум вақт оралиғида тарозида тортиш ёки унинг ҳажм ўзгаришини махсус асбобда ўлчаш йўли билан полимернинг бўкиш жараёни кинетикасини ўрганиш мумкин. 64-расмда бўкиш жараёнининг кинетикасини ифодаловчи типик эгри чизиқлар келтирилган. 64-расмдаги 1, 2, 4-эгри чизиқлар чегарали бўкишни, 3-эгри чизиқ эса чексиз бўкишни кўрсатади. Бўкиш даражасининг юқори қийматга эга бўлиш вақти турли полимерлар учун турлича эканлиги ҳам расмдан кўриниб турибди: баъзи полимерларда бўкиш тез (1-эгри чизиқ), бошқаларида эса секин (2-эгри чизиқ) боради. Полимернинг бўкиш миқдорини аниқлашда Q_{max} нинг қийматидан фойдаланилади.

Чексиз бўкадиган полимерлар вақт ўтиши билан эрийди (3-эгри чизиқ). Бу ҳолда гарчи эгри чизиқда максимум бўлса-да, бўкиш даражасининг максимал қиймати тўғрисида фикр юритиб бўлмайди. Чунки маълум вақтдан сўнг бўккан полимер эритма таркибига тўлиқ ўтиб эрийди. Шундай қилиб, бўкиш эгри чизиқларидан кўриниб турибдики, полимернинг молекуляр массаси қанчалик кичик ва кам тармоқланган бўлса, унда молекулалараро ўзаро таъсир кучсиз бўлади ва полимер билан эритувчи ўртасидаги термодинамик мойиллик қанчалик катта бўлса, бўкиш даражасининг максимум қиймати шунчалик кичик бўлади. Компонентлар ўртасидаги термодинамик мойиллик системанинг эркин энергияси ва уларнинг химиявий потенциали қийматининг ўзгаришига боғлиқ ($\Delta G < 0$, $\Delta \mu < 0$) бўлади.

Молекулалараро ўзаро таъсир кучли ва молекуляр массаси жуда катта бўл-



64-расм. Ҳар хил турдаги бўкиш кинетикасини ифодаловчи эгри чизиқлар.

ган баъзи полимер (масалан, оқсиллар) жуда секинлик билан эрийди. Бундай полимерларнинг бўқиш даражасининг максимум қиймати жуда узоқ вақт ўзгармасдан сақланиб қолади. Чегарали бўкадиган полимерларни эритиш учун ҳарорат даражасини ошириш, системани аралаштириб туриш билан молекулалараро ўзаро таъсир кучини кучайтириб, полимер макромолекуласини ҳаракатчанлиги оширилса, уларнинг эриши тезлашиб боради.

3. ЮҚОРИ МОЛЕКУЛЯР БИРИКМАЛАР ЭРИШИНING ТЕРМОДИНАМИК ҚОИДАЛАРИ

Полимерларнинг бирор эритувчида эриш-эримаслигини эритувчи ҳамда полимернинг физик катталикларига, эритувчи билан полимер молекулалари орасидаги ўзаро энергетик муносабатга асосланиб олдиндан аниқ айтиб бўлмайди. Бунинг учун эриш жараёнида содир бўладиган ўзгаришларни термодинамик қонунлар нуқтаи назаридан кўриб чиқайлик.

Термодинамика курсидан маълумки, ўз-ўзидан содир бўладиган изотермик жараёнлар донмий босимда система изобарик потенциали (ΔG) нинг ва донмий ҳажмда эркин энергия ΔF нинг камайишига олиб келади. Демак, изотермик шароитда полимер модданинг эритувчида ўз-ўзидан (ташқи куч таъсирисиз) эриши (бошқа моддалар эриши каби) изобарик потенциалнинг (Гиббс эркин энергиясининг $P = \text{const}$ бўлган шароитда) ёки изохорик потенциалнинг (Гельм-Гольц эркин энергиясининг $v = \text{const}$ бўлган тақдирда) камайиши билан боради. Айтилган бу икки функциянинг ўзгариши қуйидаги тенгламалар билан ифодаланади:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (1)$$

$$\Delta F = \Delta U - T \Delta S \quad (2)$$

Бунда: ΔG — Гиббснинг эркин энергияси ёки изобарик потенциалнинг ўзгариши;

ΔH — Энтальпия ўзгариши;

T — Абсолют температура;

ΔS — Энтропия ўзгариши;

F — Изохор потенциал ўзгариши (Гельм-Гольцнинг эркин энергияси);

ΔU — Ички энергиянинг ўзгариши.

Келтирилган тенгламалардан кўрамизки, система эркин энергиясининг камайиши ва демак, полимернинг ўз-ўзидан эриши учун ΔG ва ΔF манфий қийматга эга бўлиши керак:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S < 0; \quad \Delta F = \Delta U - T \Delta S < 0 \quad (3)$$

Бошқача айтганда, $\Delta H < 0$ ёки $\Delta U < 0$ бўлганда жараён ўз-ўзича содир бўлади. Система эркин энергияси билан компонентларнинг кимёвий потенциали ўртасидаги боғлиқлик:

$$\Delta \mu_1 = \Delta G_1 = \left(\frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{P, T, n_2} \quad (4)$$

бу тенгликдан системанинг P , T , n_i ($P = \text{const}$, $T = \text{const}$, $n_i = \text{const}$) ўзгармас бўлганда системанинг $\Delta \mu_i$ ва ΔG_i бир хил миқдорда ортади.

Чизиқсимон аморф полимерларнинг эриш жараёнини икки суюқликнинг ўзаро аралашishi деб қараб, бу жараённинг қонуниятларини аниқ тасаввур қилиш учун системанинг ички энергияси, жумладан реакциянинг иссиқлик эффекти (энтальпияси ΔH) ва энтропияси ўзгаришини аниқ билиш керак бўлади. Чунки эриш жараёни пайтида полимер макромолекуласи ичига эритувчи молекулалари кириши билан молекуланинг фазовий (яъни конформацион) тузилишининг ўзгариш эҳтимоллиги ортади ва натижада системанинг термодинамик катталиклари қийматларини (ΔG , ΔF , ΔH , ΔS , ΔU) ўзгаришига сабаб бўлади.

Эритувчида полимерларнинг эриши пайтида энтропиянинг ўзгариши Флори — Хаггинс тенгламасига асосан ҳисоблаб топилади:

$$\Delta S = -R(n_1 \ln \varphi_1 + n_2 \ln \varphi_2) \quad (5)$$

Бунда R — универсал газ доимийси,

n_1 , n_2 — компонентларнинг моллар сони,

φ_1 , φ_2 — компонентларнинг ҳажмий қисми.

Полимерлар эритмалари термодинамик барқарор ва қайтар системалардан иборат бўлганлиги учун полимерларнинг эриш жараёнида системанинг изобар потенциали ёки изохор потенциали ΔG камаяди, яъни системанинг эркин энергиясининг қиймати камаяди ва ΔF ($v = \text{const}$ бўлганида) ёки $\Delta G < 0$ ($P = \text{const}$ бўлганида) бўлади. Жараёнда ΔG нинг қандай ўзгаришини $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$ тенглама асосида қуйида келтирилган шартларга эга ҳолатлар учун синчиклаб кўриб чиқамиз.

1. Агар системада бораётган жараён учун $\Delta H < 0$ ва $\Delta S > 0$ бўлса, эриш даврида иссиқлик ажралиб чиқади ва система энтропиясининг қиймати ортиб боради, яъни системада бир хилдаги молекулаларнинг ўзаро таъсир этишида камайдиган энергиясидан кўра турли хилдаги молекулаларнинг ўзаро таъсир этиш энергиясининг камайиш қиймати каттароқ бўлади. Маълумки, икки суюқлик бир-бири билан аралашганда системанинг энтропияси ўзгаради. Демак, полимерларнинг эриш жараёни белгиловчи асосий омил — энтропиянинг ўзгарувидир.

2. $\Delta H < 0$ ва $\Delta S < 0$; агар $[\Delta H] < [T \Delta S]$ бўлганда, эриш жараёни иссиқлик ажралиб чиқиши билан боради (яъни экзотермик жараён содир бўлади). Бироқ системанинг энтропияси макромолекула бўғинлари атрофида эритувчи молекулаларининг имобилизацияланиши туфайли сольватловчан қаватларнинг ҳосил бўлиши билан камайиб боради. Бу ҳол масалан, макромолекуласи таркибида ионоген атомлар гуруҳи бор полимерларнинг қутбланган эритувчиларда эриш жараёни даврида кузатилади.

3. $\Delta H < 0$ ва $\Delta S > 0$, агар $[\Delta H] < [T \Delta S]$ бўлса, эриш жараёни иссиқлик ютилиши билан боради (яъни эндотермик жараён содир бўлади), бунда система энтропиясининг ортиб бориши қутбсиз эритувчилар ишлатилган системаларда кузатилади.

4. $\Delta H=0$ ва $\Delta S>0$ эриш термик жараён бўлиб, системанинг энтропияси ортиб боради, чунки $\Delta H>0$ ҳолда полимернинг эриш жараёнида молекулаларнинг ўзаро таъсир энергияси ва ўртача жойлашиш зичлиги ўзгармайди. Юқорида келтирилган ҳолларга асосан, системанинг ҳажм бирлигида аралашуш иссиқлиги берилган эритма концентрацияси учун когезия энергиясининг зичлигига боғлиқ бўлади.

$$\frac{\Delta H}{V \Phi_1 \Phi_2} = \left[\left(\frac{\Delta E}{V_1} \right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{\Delta E_2}{V_2} \right)^{\frac{1}{2}} \right]^2 \quad (6)$$

Бу ерда: ΔH — аралашувнинг иссиқлик эффекти (энтальпияси),

V — аралашманинг умумий ҳажми,

$\Delta E_1, \Delta E_2$ — аралашув даврида когезия энергиясининг ўзгариши;

V_1, V_2 — компонентларнинг ҳажмлари.

$\frac{\Delta E}{V}$ — нисбий когезия энергиясининг зичлиги (молекуляр таъсир энергиясининг зичлиги), $\left(\frac{\Delta E}{V} \right)^{\frac{1}{2}}$ — эрувчанлик катталиги дейилиб, $y \sim$ билан белгиланади. Шундай қилиб,

$$\Delta H = V_1 \cdot V_2 (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (7)$$

Бунда агар $\delta_1 - \delta_2 = 0$, яъни $\delta_1 = \delta_2$ бўлса, $\Delta H = 0$ бўлади. Демак, эриш жараёнида муҳим омил система энтропиясининг ўзгариши бўлади.

Эгилувчан занжирсимон молекулали аморф полимернинг эриш жараёнида эриш иссиқлик эффекти унча катта бўлмаганлиги учун системанинг энтропия фактори $T\Delta S$ асосий роль ўйнайди: буни $T\Delta S > \Delta H$ ёки $T\Delta S > \Delta U$ кўринишида ифодалаш мумкин.

Кристалл полимерларнинг эриш жараёнида ҳам энтальпия (ички энергия)нинг ўрни катта, чунки кристалл полимернинг эриши қуйи молекулали кристаллларнинг эриши каби кристалл панжаранинг бузилиши билан боради; кристалл панжарани бузиш учун эса энергия сарфланади. Шунинг учун ҳам кристалл полимернинг эриш жараёнида иссиқлик ютилади. Кристалл полимернинг ўз-ўзича эриши учун полимер молекуласининг эритувчи молекуласи билан таъсирлашув энергияси катта бўлиши керак. Бу ҳолда полимер молекуласи сольватланади ва ажралиб чиқаётган иссиқлик кристалл панжаранинг бузилишига сарфланади.

Шундай қилиб, эгилувчанлик даражаси ва ўзаро таъсир этувчи группалар характери ҳамда полимерларнинг фазовий ҳолатига қараб энтропия фактор $T\Delta S$ ёки энтальпия ΔH (ёки ички энергия ΔU) полимернинг эриш жараёнига турлича таъсир кўрсатади.

Демак, икки полимер аралашуш жараёни текширишда $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ ($P = \text{const}$ бўлганида) ёки $\Delta F = \Delta U - T\Delta S$ ($v = \text{const}$ бўлганида) тенгламалар нуқтан назаридан мулоҳаза юритиш керак. Икки эластик полимер аралашганда эгилувчан молекулалар

занжири бир- бирига исталган шаклда жойлашишга халақит берганлиги учун аралашмада қўшимча молекулалар жойлана олмайди. Натижада икки полимер аралашувининг моляр энтропияси турғун бўлиб идеал аралашув энтропиясига тенг бўлади. Демак, бундай аралашмаларда молекуляр массанинг ортиши билан аралашув энтропиясининг қиймати нолга яқинлашади ва икки полимернинг аралашуш жараёни фақат эриш иссиқлигининг ишорасига боғлиқ бўлиб қолади. Иссиқлик эффекти мусбат бўлса, полимерлар бир- бирларида эрийди, агар иссиқлик эффекти манфий бўлса, полимерлар бир- бирларида эрмайди.

4. ПОЛИМЕР ЭРУВЧАНЛИГИГА МОЛЕКУЛЯР МАССА, ЭРИТУВЧИ ТАБИАТИ ВА ҲАРОРАТНИНГ ТАЪСИРИ

Полимер макромолекуласи билан эритувчи молекулалари орасидаги ўзаро муносабатнинг макромолекула қайишқоқлигига таъсири муҳим жараёнлардан биридир. Макромолекула занжири қайишқоқлиги эркин ички айланма ҳаракатга, яъни молекулалар аро таъсирга боғлиқ бўлганлиги учун полимернинг эриш жараёнида макромолекула билан эритувчи молекулалари орасида вужудга келадиган ўзаро таъсир занжирсимон макромолекула қайишқоқлигига таъсир этади. Агар эриш жараёни иссиқлик эффекти мусбат бўлса, қайишқоқлик ортиши ҳам, камайиши ҳам мумкин. Шунинг учун агар полимернинг қўйи гомологлари эриганда иссиқлик ажралиши билан борса, полимернинг ўзи ё бутунлай эримаслиги ёки маълум миқдорда чегарали эрийдиган бўлади. Мисол учун триацетилцеллюлоза — тетрахлорэтан системасини кўрайлик. Қўйидаги 9- жадвалда шу система учун энтропия ўзгаришининг тажрибада аниқланган ва назарий ҳисоблаб чиқилган қийматлари келтирилган.

9- жадвал

Триацетилцеллюлоза — тетрахлорэтан (30°) системаси учун аралашув энтропияси

$N_2 \cdot 10^5$	ΔG КЖ/моль	$\Delta H_1 \cdot K$ КЖ/моль	$T \Delta S$ топил Ж/моль	$T \Delta S$ идеал КЖ/моль
1,73	-0,058	-0,025	0,033	0,042
3,68	-0,158	-0,063	0,095	0,092
9,03	-0,536	-0,644	-0,013	0,022
18,29	-1,686	-1,841	-0,155	0,460

Бу системада полимер макромолекуласи эритувчи молекуласи билан ўзаро таъсирда бўлганлиги учун унинг қайишқоқлиги соф полимерлардаги қайишқоқликка нисбатан кичик бўлади. Бу ҳол макромолекулаларнинг тартибини, жойлашиш даражасини камайтиради, ҳатто таёқча ҳолига келиб қолиш имконияти бор молекуляр қисмларнинг эритувчидан ажралишига ва ниҳоят эриш жараёнининг тўхтаб қолишига ($T\Delta S > \Delta H$) ҳам олиб келади.

Шундай қилиб, полимер макромолекуласи билан эритувчи молекуласининг ўзаро таъсири натижасида макромолекула занжирининг қайишқоқлиги ўзгаради. Молекуляр массаси жуда катта бўлган полимерлар молекуляр массаси кичик полимерларга нисбатан қийин эрийди. Полимернинг эриш жараёни эритмадаги молекуляр занжирнинг бутун ҳаракати билан эмас, балки шу макромолекуланинг қайишқоқ — эгилувчан қисмлари ҳаракати билан боғлиқ бўлганлиги учун полимернинг молекуляр массаси термодинамик сегментнинг молекуляр массасидан ошганда эрувчанлик даражаси молекуляр массага боғлиқ бўлмай қолади. Бошқача айтганда, макромолекуланинг қайишқоқлиги ҳам, унинг узунлиги ҳам сегмент ўлчамидан катта бўлса, полимернинг эрувчанлиги молекуляр массага боғлиқ бўлмайди. Бундан хулоса шуки, полимернинг юқори молекуляр фракциялари жуда суюлтирилган эритмалардагина чўкмага туширади. ✓

Энди полимер эрувчанлигига ҳароратнинг таъсирини кўрайлик. Маълумки, ҳароратнинг ортиши билан модда эрувчанлиги ортади. Бу ҳол $\Delta F > \Delta U - T\Delta S$ система ички энергияси ва энтропияси ўзгаришига боғлиқлиги тенгсизликдан яққол кўриниб турибди. Ҳақиқатан ҳам ҳарорат ортиши билан тенгламанинг $T\Delta S$ қисми ортади. Агар маълум ҳароратда полимер эримаса, яъни системанинг изохорик потенциали $\Delta F > 0$ бўлса, ҳарорат ортиши билан тенгсизлик ишораси тескарига айланади ва натижада эрувчанлик ортади. $\Delta U - T_{кр} \Delta S = 0$ тенгламадан полимернинг эритувчи билан аралашув критик температурасини топиш мумкин:

$$T_{кр} = \frac{\Delta U}{\Delta S} \quad (7)$$

5. ЮҚОРИ МОЛЕКУЛЯР БИРИКМАЛАР СУЮЛТИРИЛГАН ЭРИТМАСИНИНГ БАЪЗИ ХОССАЛАРИ

Юқори молекуляр бирикмалар суюлтирилган эритмаларнинг баъзи хоссаларини кўришдан аввал суюлтирилган эритма тушунчасини аниқлаб олиш керак.

Макромолекулалари эритмада ўзаро тўқнашмайдиган полимер эритмалари суюлтирилган эритма деб қабул қилинган. Полимер молекуласи узун ва қайишқоқ бўлганлиги учун молекуляр массанинг ўсиб бориши билан уларнинг маълум ҳажмда бир-бири билан тўқнашишлар сони ортиб боради. Шунинг учун полимер эритмаларини суюлтириш ва концентрлаш чегараси молекуляр массага боғлиқ. Молекуляр масса қанча катта бўлса, полимер суюлтирилган эритмасининг концентрацияси шунча кичик бўлади.

Амалда 0,1—0,01% ли эритмалари суюлтирилган эритма ҳисобланади.

Полимернинг суюлтирилган эритмаларини текшириш билан полимер макромолекуласининг шаклини аниқлаш, уларнинг тармоқланиш даражаси ва характери тўғрисида баъзи маълумотларни олиш мумкин.

Молекуляр массани аниқлашнинг муҳим усуллари ҳам эритмаларнинг баъзи хоссаларини ўлчашга асосланган. Қуйида эритмаларнинг хоссалари билан танишамиз.

Маълумки, полимерларнинг у ёки бу эритувчиларда бўкиши ва эрувчанлиги уларнинг молекулалари тузилишига ва таркибига боғлиқ. Эриш жараёни асосан компонентларнинг бир-бири билан ўзаро тўла равишда аралашуви ёки ўзаро бир-бирида эриб кетиши натижасидагина рўй беради. Бир сўз билан айтганда, бўкиш (эриш) жараёни компонентларнинг ўзаро бир-бири билан термодинамик мойиллигига боғлиқ бўлади. Шу сабабдан ҳам эритувчиларнинг полимерларга нисбатан термодинамик мойиллик даражаси орқали уларнинг полимерлар билан аралашуви ёки аралашмаслиги ҳақида сўз боради. Компонентларнинг бир-бирига нисбатан термодинамик мойиллиги уларнинг химиявий потенциаллари орқали миқдорий жиҳатдан аниқланади. Химиявий потенциал берилган эритманинг миқдори қийматига ва система эркин энергиясининг (изобарик — изотермик) қийматига тенг бўлганлиги сабабли турғун босимда, турғун ҳароратда ва концентрацияси ўзгараётган битта компонентдан ташқари бошқа барча компонентлар концентрацияларининг миқдори ўзгармас бўлганида қуйидаги тенглама билан ифодаланади:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_j} \quad (8)$$

Бу ерда μ_i компонент i — нинг химиявий потенциали; n_i — концентрацияларда ўзгармай қолган барча компонентларнинг концентрациялари; $\left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_j}$ Гиббс энергиясининг ўзгармас P , ўзгармас T ва ўзгармас n_j даги ўзгариши.

Эритмадаги i та компонентнинг парциал босими P_i° дан P_i га ўтганида (ўзгармас температурада) кимёвий потенциалнинг ўзгариши қуйидаги тенглама билан ифодаланади:

$$\mu_2 - \mu_1 = \Delta \mu_1 = RT \ln \left(\frac{P_2}{P_1^\circ} \right) \quad (9)$$

Бу ерда P_2 — эритма устидаги эритувчи буғ босими, P_1° — тоза эритувчининг буғ босими. Бу тенгламадан кўрамизки, $\frac{P}{P_1^\circ} < 1$ бўлса, $\Delta \mu_1 < 0$ бўлади, яъни эриш жараёни ўз-ўзидан боради. Идеал эритмалар учун химиявий потенциал фақатгина эрийдиган компонентларнинг моллар сони N_1 га боғлиқ бўлади:

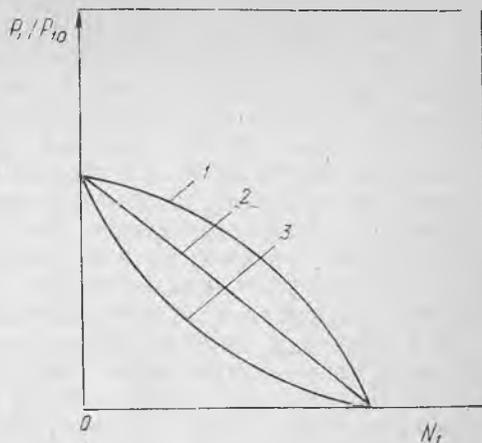
$$\Delta \mu_1 = RT \ln N_1 \quad (10)$$

демак, идеал эритмалар учун

$$\frac{P_1}{P_1^\circ} = N = 1 - N \quad (11)$$

бўлади. Бу тенглик Раул қонунининг эмпирик ифодаси бўлиб, кўпчи-

лик реал эритмалар бу қонунга бўйсунмайди, бунга асосан икки хил четланиш: манфий четланиш ($\frac{P_1}{P_1^0} < 1$), мусбат четланиш ($\frac{P_1}{P_1^0} > 1$) кўзатилади. $\frac{P_1}{P_1^0}$ нинг N_1 га боғ-



65-расм. Идеал эритмалар учун $\frac{P_1}{P_1^0}$ нинг N_1 га боғлиқлиги (1) ва Рауль қонунидан четланишлар, 2 — манфий, 3 — мусбат четланиш.

лиқлиги 65-расмда кўрсатилган. Расмдаги 1-эгри чизиқ идеал эритма учун 2-ва 3-эгри чизиқлар идеалликдан манфий ва мусбат четланувчи эритмалар учун топилган. Бундай четланиш қўйи молекуляр бирикмалар учун эриган модда билан эритувчи молекулалари орасидаги ўзаро таъсир энергиясининг характери билан тушунтирилади. Манфий четланишга сабаб, эритувчи молекулаларининг эриган модда молекуласи билан кучли, ўз молекулалари билан эса кучсиз таъсирда эканлигидадир. Шунинг учун манфий четланиш вақтида система сиқилади ва иссиқлик ажралиб чиқади. Мусбат четланишга сабаб аксинча, эритувчи молекулаларининг ўзаро кучли, эриган модда молекулалари билан кучсиз таъсирида эканлигидадир. Бу ҳол эритувчи молекулаларининг эритмадан сиқиб чиқарилишига ҳамда унинг эритма устидаги буг босими Рауль қонунидагига нисбатан катта бўлишига олиб келади. Мусбат четланиш вақтида доимо иссиқлик ютилади ва системанинг ҳажми ортади.

Маълумки, эритма устидаги эритувчи буг босими билан эриган модда концентрациясини боғловчи Рауль қонунидан эриган модда молекуляр массасини аниқлаш мумкин эди. Бунда тажрибада аниқланган $\frac{P_1}{P_0}$ (буғлар нисбий босими) ҳамда

$$N_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} = \frac{g_1/M_1}{g_1/M_1 + g_2/M_2} \quad (12)$$

Бунинг учун g_1 , g_2 ва M_1 маълум бўлиши керак. n_1 ва n_2 —эритмадаги эритувчи ва эриган модданинг моляр қисмлари; g_1 ва g_2 —эритувчи ва эриган модданинг оғирлик миқдорлари;

M_1 — эритувчининг нисбий молекуляр массаси. M_2 — эриган модданинг нисбий молекуляр массаси.

Полимер эритмасида $\frac{P_0}{P_1} = N$ бўлгани учун бу усул билан полимернинг аниқ молекуляр массасини топиб бўлмайди. Шундай бўлса ҳам полимер эритмаларини идеал эритма деб фараз қи-

либ, эритма устидаги эритувчи буғ босимининг нисбий ўзгаришидан унинг молекуляр массасини ҳисоблаш мумкин. Молекуляр массанинг бундай қиймати макромолекуланинг яхлит узунлигини ифодаламайди, балки эритмада кинетик бирлик бўлган макромолекула сегментининг молекуляр массасини кўрсатади. Сегмент молекуляр массасининг қиймати доимо полимернинг ҳақиқий молекуляр массасидан кам бўлади. Сегмент массаси концентранган эритмаларда макромолекуланинг бир неча бўгинининг молекуляр массаси қийматига тенг бўлиши, полимернинг чексиз суюлтирилган эритмасида эса ҳақиқий молекуляр масса қийматига тенг бўла олишини кўрсатган эдик. Бу ўз навбатида суюлтирилган эритмадаги полимер занжирининг бир қисми концентранган эритмада кинетик бирлик эканлигини кўрсатади. Демак, концентранган эритмаларга Рауль қонунини қўллаб сегмент қийматини ҳисоблаб чиқариш ва бу билан полимер занжирининг қайишқоқлигини топиш имкониятини беради.

Каргин ва Тагер бу усул билан полиизобутилен учун сегмент қийматини аниқлаганлар. Бунда сегмент 35—50 углерод атомига тўғри келувчи занжир узунлигига тенг бўлиб чиққан. Рауль қонунини чексиз суюлтирилган эритмалар учун қўллаш, полимернинг ҳақиқий молекуляр массасини аниқлаш имконини беради. Бироқ эритма устидаги эритувчи буғ босимининг нисбий камайиши экспериментал қийин аниқлангани учун амалда қўлланилмайди. Полимер эриганда эритмадаги эритувчининг кимёвий потенциали μ_1 тоза эритувчининг кимёвий потенциали μ^0 га нисбатан камаяди. Натижада эритувчи заррачалари эритма ва тоза эритувчини ажратиб турган ярим ўтказгич мембрана тўсиқ орқали эритма томон бир томонлама ҳаракати вужудга келади. Эритмани чексиз суюлтирганда бунга эришилади. Бунда эритманинг ҳажми ортиб, бунинг оқибатида босим ортади.

6. ЮҚОРИ МОЛЕКУЛЯР БИРИКМАЛАР ЭРИТМАЛАРИНИНГ ОСМОТИК БОСИМИ

Мувозанат қарор топгандаги гидростатик босим осмотик босимга эквивалент бўлади.

Вант-Гоффнинг классик қонунига мувофиқ суюлтирилган идеал эритманинг осмотик босими қуйидаги тенглама билан ифодаланади:

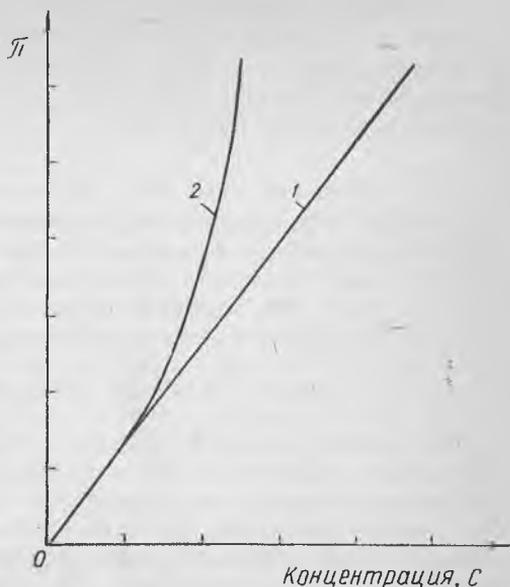
$$\pi = V = nRT, \text{ бундан } n = \frac{CV}{M} \text{ ўрнига қўйсак}$$

$$\pi = \frac{CRT}{M} \quad (13)$$

Бунда: π — осмотик босим;
 C — концентрация;
 M — эриган модданинг молекуляр массаси;
 R — универсал газ доимийлиги;
 T — абсолют температура.

Шундай қилиб π — (осмотик босим) эритманинг умумий характеристикаси бўлиб, фақат заррачалар сонига боғлиқ, эриган модда ва эритувчининг тузилишига боғлиқ эмас.

Полимер эритмалари учун Вант-Гофф қонуни бу кўринишда қўлланила олмайди. Чунки, биринчидан, юқори молекуляр бирикмалар эритмалари учун осмотик босим Вант-Гофф тенгламаси бўйича ҳисоб қилинганидан кўра бирмунча юқори бўлади. Бу ҳол полимер макромолекуласининг қайишқоқлиги туфайли эритмада ўзини қисқа молекула каби тутиши, яъни кинетик бирлик ролини яхлит молекула эмас, балки унинг сегменти ўйнаши билан тушунтирилади. Иккин-



66-расм. Эритма концентрациясининг ортиши билан осмотик босимнинг ўзгариши; 1 — қуйи молекуляр бирикма; 2 — юқори молекуляр бирикма.

чидан, концентрациянинг ортиши билан эритманинг осмотик босими тўғри чизик бўйлаб кўтарилмайди. 66-расмда қуйи молекуляр (1) ва юқори молекуляр (2) бирикмалар эритмалари концентрациясининг ортиши билан осмотик босимнинг ўзгариши кўрсатилган. 66-расмдан кўришиб турибдики, қуйи молекуляр бирикмалар эритмасида осмотик босимнинг ортиши концентрацияга тўғри пропорционал (Вант-Гофф), юқори молекуляр бирикмалар эритмаларида эса осмотик босим концентрацияга нисбатан тезроқ ортади. Бу ҳол, кўпинча полимер макромолекулаларининг сольватланиши билан тушунтирилади. Шунинг учун Вант-Гофф тенгламасининг ечимида системанинг бутун ҳажми эмас, балки эффе́ктив ҳажми иштирок этади; у эритманинг умумий ҳажмидан макромолекула ва у билан сольватланган эритувчининг ҳажми йиғиндисини чиқариб ташлаган қийматига тенгдир. Бу ҳолда юқоридаги тенглама қуйидаги шаклга келади:

$$\pi(v - b) = nRT: \quad \pi = \frac{g}{M} \cdot \frac{RT}{v - b} \quad (14)$$

Бунда: g — эриган полимернинг миқдори;
 b — макромолекула ва у билан боғланган эритувчининг ҳажми.
 v — эритманинг умумий ҳажми.

Бу тенглама осмотик босимнинг концентрацияга боғлиқлигини жуда яхши ифодалайди. Кўришиб турибдики, полимер концент-

рацияси функциясининг ортиши билан системанинг эффектив ҳажми $v-v$ камаяди. Бунда осмотик босим концентрациясига нисбатан тезроқ ортади, яъни эритманинг концентрацияси ўзгариши билан осмотик босимнинг ўзгариши унинг кимёвий потенциалли ўзгаришини кўрсатади:

$$\frac{\mu_1 - \mu_1^0}{V_1} = \pi \quad (15)$$

Ван-Гофф тенгламаси идеал системалар учун қўлланилади, унда эриган заррачалар орасидаги ўзаро таъсирни эътиборга олмаса ҳам бўлади. Реал системалар учун мумкин бўлган ўзаро таъсирни назарда тутиб эритманинг кимёвий потенциаллини ўзгартириш билан қуйидаги тенгламага эга бўламиз.

$$(\mu_1 - \mu_1^0) = \frac{RT V_1 c}{\mu_n} (1 + Bc + Bc^2 + \dots)$$

Юқори молекуляр бирикмалар молекулаларини узун ва қайиш-қоқлигини назарда тутиб қаралса, осмотик босимнинг концентрацияга боғлиқлигини қуйидагича тушунтириш мумкин.

Юқори молекуляр бирикмаларнинг жуда суяқ эритмаларида кинетик бирлик ролини яхлит молекуланинг ўзи, концентрланган эритмасида эса унинг айрим бир бўлаги — сегменти бажаришини кўрсатган эдик. Шунинг учун концентрациянинг ортиши билан эритмадаги бирлик миқдори ортиб боради, аммо ортиш даражаси концентрацияга нисбатан тезроқ бўлади, чунки полимер эгилувчан молекулада шартли сегмент сони кўп. Осмотик босим эритмадаги заррача (сегмент) сонига боғлиқ бўлгани учун концентрация ортиши билан эритманинг осмотик босими концентрацияга нисбатан тезроқ ортади. Шуларга асосланиб, Флори ва Хаггинс полимерларнинг суюлтирилган эритмаси концентрацияси билан унинг осмотик босими ўртасидаги қуйидаги назарий боғлиқликни аниқладилар:

$$\pi = \frac{RT}{M} C + BC^2 + Cc^3 + \dots \quad (16)$$

Бу тенгламадаги c нинг куб ва ундан юқори даражадаги қийматларини эътиборга олмасак, қуйидаги тенгламага эга бўламиз:

$$\pi = \frac{RT}{M} c + Bc^2 \quad (17)$$

Бу тенгламадаги константа B эритувчининг табиатига боғлиқ бўлиб, эриган модданинг молекуляр массасига боғлиқ эмас. Агар C нинг қиймати кичик бўлса, тенгламанинг ўнг томонидаги иккинчи аъзо қиймати нолга яқинлашади ва ифода Вант-Гофф тенгламаси шаклини олади.

Молекуляр массани осмометрик усул билан аниқлашда икки хил йўлдан: статик усул — осмометрдаги суюқликнинг балансликлари фарқи ўлчанганда; динамик усул босимга мувофиқ эритманинг мембранадан ўтиш тезлиги ўлчанганда фойдаланилади.

Демак, полимерларнинг молекуляр массасини аниқлашда осмотик босим ўлчамидан фойдаланса бўлар экан.

7. ПОЛИМЕР ЭРИТМАЛАРИНИНГ ҚОВУШОҚЛИГИ*

Қовушоқлик юқори молекуляр бирикмалар эритмаларининг характерли хоссаси ҳисобланади. Ундан фойдаланиб полимер ва унда бўладиган барча ўзгаришлар ҳақида бошланғич маълумотлар олиш мумкин.

Қовушоқликни аниқлашнинг бир неча усуллари мавжуд. Аммо бу усуллар полимер эритмалари жуда юқори қовушоқликка эга эканлигига кўра маълум қийинчиликлар билан амалга оширилади. Жумладан, қовушоқликни капилляр вискозиметрлар билан аниқлашнинг кенг тарқалган усули фақат суюлтирилган (концентрация 1—3% дан ортиқ бўлмаган) эритмалар учун қўлланилади.

Юқори концентрацияли эритмаларнинг қовушоқлигини ўлчаш учун одатда шарикли вискозиметрлардан фойдаланилади. Бўккан полимерларнинг қовушоқлигини аниқлаш мумкин эмас. Бўккан полимерларда пластик оқим ўлчанади. Пластиклик Геплер консистометри типидagi асбобларда аниқланади.

Полимер эритмаларининг қовушоқлиги қуйидаги ўзига хос хусусиятларга эга:

1. Полимер эритмаларининг қовушоқлиги одатда қуйи молекуляр бирикмалар эритмаларининг қовушоқлигидан бир қанча юқори бўлади.

2. Полимерларнинг суюлтирилган эритмаларигина Ньютон ва Пуайзель қонунларига бўйсунди, яъни уларнинг қовушоқлиги босимга боғлиқ бўлмайди.

3. Юқори молекуляр бирикмалар эритмаларининг қовушоқлиги концентрация ортиши билан ортиб боради.

Нима учун полимер эритмалари шунчалик катта қовушоқликка эга деган савол туғилиши мумкин.

Эритма қовушоқлигининг барча хусусиятлари макромолекуланинг занжирсимон тузилиши ва уларнинг катта ўлчамли бўлишига боғлиқ. Таркибида йирик заррача ёки катта молекула бўлган эритмалар қовушоқлиги гидродинамика нуқтаи назаридан қаралганда полимернинг узун занжирли молекулалари суюқликнинг оқишига қаршилик кўрсатиши ва суюқлик молекуласи, макромолекула занжири эгилувчанлигидан ўз ҳаракатини секинлаштиришга мажбур бўлишини осон тушунтириш мумкин.

Полимер эритмаларининг Пуайзель тенгламасидан четга чиқиш сабабларини қараб чиқамиз. Маълумки, қовушоқликни капилляр асбоблар ёрдамида аниқлаш қовушоқликни капиллярдан ўтувчи суюқлик тезлиги билан боғлиқлигини ифодаловчи Голен Пуайзель тенгламасига асосланган:

$$\frac{Q}{T} = \frac{\pi r^4 \Delta P}{8 l \eta}, \text{ бундан } \eta = \frac{\pi r^4 \Delta P l}{8 Q l} \quad (18)$$

Бунда: P — суюқликка таъсир қилувчи гидростатик босим;

*Суюқлик ва эритманинг ўз заррачаларининг бир-бирига нисбатан силжишига, оқишига, оқишга қаршилик кўрсатиш қобилияти.

Q — капиллярдан T вақт оралиғида оқиб ўтган суюқлик миқдори;

r — капилляр радиуси;

l — капилляр узунлиги;

η — системанинг абсолют қовушоқлиги.

Демак, $\Delta P = \Delta h \cdot \rho$ бўлади, бунда Δh — суюқлик устунининг баландлиги, ρ — суюқлик зичлиги.

Вискозиметр учун ўзгармас қиймат $K = \frac{\pi r^4 \Delta h}{8 Q l}$ бўлса, (18) тенглама қуйидагича ёзилади:

$$\eta = K \rho t \quad (19)$$

Эритма қовушоқлигининг эритувчи қовушоқлигига нисбати нисбий қовушоқлик дейилади. Суюлтирилган эритма ва эритувчининг зичлиги амалда ўзаро тенг бўлгани учун $\eta = k't$ бўлади, у ҳолда $\eta_{\text{нис.}} =$

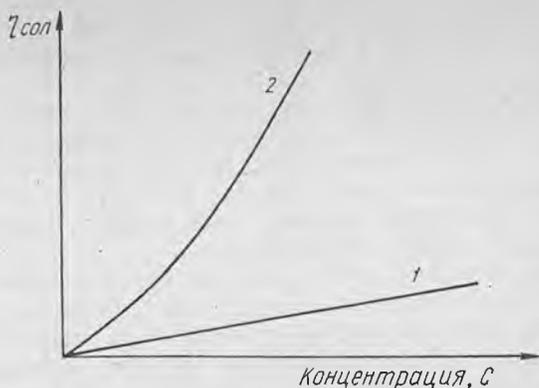
$= \frac{\eta_{\text{эритма}}}{\eta_{\text{эритувчи}}} \cdot \eta_{\text{нисб}} = \frac{t}{t_0}$, бунда t ва t_0 эритма ва эритувчининг оқиш вақти.

Агар юқоридаги шартлар сақланса ва суюқлик оқими ламинар бўлса, нисбий учун олинган қиймат қовушоқлик ўлчанаётган вақтдаги абсолют босимнинг қийматиға боғлиқ бўлмайди. P нинг қиймати оқиш тезлиги $\frac{dQ}{dT}$ ни белгилагани учун нисбий қовушоқлик ҳам оқиш тезлигига боғлиқ эмас, деб айтиш мумкин. Ҳақиқатан ҳам, кўпчилик қуйи молекуляр суюқликлар учун шундай ҳол рўй беради.

Юқори молекуляр бирикма эритмаларида эса юқоридаги қондадан четга чиқиш кузатилади; тажрибада топилган нисбий қовушоқликнинг қиймати босим ортиши билан камаяди. Полимер эритмалар қовушоқлиги хоссаларининг Пуайзель тенгламасидан бундай четга чиқишиға икки хил сабаб бор: биринчидан, эритмадаги шар шаклидаги ғужанак макромолекула оқиш вақтида ростланади ва оқим йўналиши бўйича ориентацияланади. Натижада оқимға кўрсатиладиган қаршилик ва, демак, қовушоқлик камаяди. Иккинчидан, концентранган эритмалардаги макромолекулалар бир-бириға яқинлашади ва ассоциатлар ҳосил бўлиши имконияти ортади; ассоциатлар эса оқимға кучли қаршилик кўрсатади. Босим ортишидан оқимнинг тезлашиб ассоциатлар емирила бошлайди. Натижада оқимға бўлган қаршилик, яъни қовушоқлик камаяди.

Температура ортиши билан эритмада микроброун ҳаракатининг интенсивлиги ортади ва бу ҳодиса яна ассоциатлар ҳосил бўлишиға қаршилик кўрсатади; натижада юқори температурада Ньютон ва Пуайзель қонунларидан четланиш кам бўлади. Бундан ташқари, температуранинг ортиши системада ички ишқаланиш коэффициентининг камайишиға олиб келади. Қовушоқлик коэффициентининг температураға боғлиқлигини қуйидаги тенглама билан ифодаланиши мумкин:

$$\eta = A \cdot e^{\frac{E}{RT}} \quad (20)$$



67- расм. Қовушоқликнинг эритма концен-
трациясига боғлиқлиги:

1 — қуйи молекуляр модда; 2 — юқори молекуляр би-
рикма эритмалари.

Бунда A — доимий қиймат;

E — активланиш энергияси, яъни 1 моль моддани актив ҳолга келтириш учун сарф қилинадиган энергия.

R — газ доимийлиги;

T — абсолют температура.

e — натурал логарифмлар асоси.

T қанча катта бўлса, $\frac{E}{RT}$ ифода ва эритманинг қовушоқлиги шун-
ча кичик бўлади. Аммо эритма температурасининг ортиши ҳамма вақт
полимерлар эритмалари қовушоқлигининг камайишига олиб келавермай-
ди. Баъзи ҳолларда ҳароратнинг ортиши билан қовушоқлик ортади,
чунки микроброун ҳаракати интенсивлигининг ортиши оқимдаги узун
молекуляр занжирининг ориентацияланишига халақит беради.

Полимер эритмалари қовушоқлигининг концентрацияга боғ-
лиқлиги ҳам ажойиб манзарага эга. Бу боғлиқлик график равиш-
да 67- расмда кўрсатилган. Шу расмнинг ўзида солиштириш
учун схематик тарзда қуйи молекуляр моддалар қовушоқлиги
концентрация билан тўғри чизиқли боғлиқликда бўлар экан. Бу
боғланишни 1906 йилда Эйнштейн қаттиқ сферик молекулаларга
эга бўлган моддаларнинг суюлтирилган эритмалари учун қуйида-
ги вискозиметрик тенгламани таклиф қилди:

$$\eta = \eta_0 \left(1 + 2,5 \frac{V_2}{V_S} \right) \quad (21)$$

Бунда η_0 — эритувчининг қовушоқлиги;

V_2 — эриган модданинг ҳажми;

V_S — жуда суюлтирилган эритманинг (уларнинг концентрацияси
0,1 — 0,5 процентдан ошмаслиги керак) ҳажми.

Концентрация 0,5 процентдан ортиши билан полимер эритма-
лари Эйнштейн тенгламадан жиддий равишда четлашади.

Умуман, полимер эритмаларига оид асосий назарий тушунчаларни татбиқ қилиш учун қуйидаги шартлар мавжуд бўлиши керак:

- 1) эриган модда заррачаси сферик (шарсимон) шаклга эга бўлиши ва у эритувчи билан ўзаро таъсирлашмаслиги керак;
- 2) эриган модда заррачалари орасидаги масофа шу қадар катта бўлиши керакки, улар орасида ўзаро таъсир бўлмасин;
- 3) дисперс фазанинг ҳажми системанинг умумий ҳажмига нисбатан ниҳоятда кичик бўлиши керак.

Маълумки, санаб ўтилган шартлардан биринчисидек полимер эритмалари учун тўғри келмайди, чунки полимер макромолекулалари чўзиқ ва улар узунлигининг кўндаланг кесими юзасига нисбатан жуда катта. Иккинчи шартнинг бажарилмай қолиш эҳтимоли ҳам йўқ эмас, чунки эритма концентрацияси бир оз ортганда молекулалар орасида ўзаро таъсир кучи пайдо бўлади. Полимер макромолекулаларининг ўзаро кинетик таъсири деганда уларнинг иссиқлик ҳаракати таъсирида фазода бир ердан иккинчи ерга кўчиш билан бир қаторда унинг яна қандайдир ўқ атрофида айланишини ҳам назарда тутиш керак. Яна шуни назарда тутиш керакки, айланаётган чизиқсимон молекуланинг таъсир этиш доираси унинг узунлик функцияси ҳисобланади. Бу функциянинг ифодаси турли авторлар томонидан турлича талқин этилади. Штаудингер молекуланинг бир-бирига таъсир этиш майдонини текис цилиндр шаклида деб, уни қуйидагича ифодалайди:

$$\varphi = \pi \frac{e^2}{4} d \quad (22)$$

Бунда d — цилиндрининг баландлиги, молекуланинг кўндаланг қисмига тенг;

e — цилиндрининг диаметри, молекуланинг узунлигига тенг.

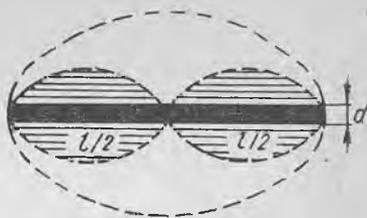
Таъсир этиш майдонини эллипсоид шаклга эга деб, у қуйидагича ҳам ифодаланади:

$$\varphi = \pi a^2/e^2 \quad (23)$$

Макромолекула эгилувчанлиги эътибордан четда қолмаса, молекулалар таъсир этиш майдонининг шакли бундан ҳам мураккаброқ бўлишини тушуниш қийин эмас, аммо функциянинг умумий кўриниши $\varphi = \pi a^2 e^2$ ҳамма ҳолда ҳам сақланиб қолади.

Шундай қилиб, аниқ концентрацияга эга эритмадаги полимер макромолекуласи эгаллаган эффектив ҳажми худди шундай концентрацияли эритмадаги қуйи молекуляр бирикма молекулалари эгаллаган ҳажмдан бирмунча катта бўлади. Бу схематик тарзда 68-расмда кўрсатилган. Узунлиги l ва эни d бўлган юқори молекуляр бирикма молекуласини олайлик, бу молекуланинг таъсир этиш майдони, масалан, эллипсоид шаклида бўлсин. Агар бундай эллипсоид ичига иккита қуйи молекуляр массага эга бўлган молекуланинг таъсир майдонига тенг келувчи икки эллипсоид чизсак, 68-расмдаги штрихланган қисм бу икки системанинг эффектив ҳажмлари фарқига тенг бўлади. Расмдан кўриниб турибдики,

молекула узунликлари орасидаги фарқ қанча катта бўлса, эффектив ҳажмлар орасидаги фарқ ҳам шунча катта бўлади. Демак, юқорида айтиб ўтилган Эйнштейн шартларининг иккинчиси полимерларнинг жуда суюлтирилган эритмаларида ўзгара бошлайди.



68-расм. Полимер макромолекуланинг эритмадаги схематик кўриниши.

0,1—0,2% ли эритмаларда айрим молекулаларнинг ўзаро таъсир этиш майдонлари бир-бирлари билан кесинади. Макромолекула эритмада гуванак бўлиб, ўзи ичида кўп миқдор эритувчи тутати. Полимердаги эритувчининг мана шу ҳажми ҳам дисперс фаза ҳажмига киради. Шу сабабга биноан, дисперс фаза ва системанинг умумий ҳажми ўзаро нисбати бирмунча катта сонга эга бўлади ва, демак, Эйнштейн тенгламасининг учинчи шarti бажарилмайди.

Полимер эритмаларининг Эйнштейн тенгламасидан четланиши сабабларидан кўринадики, четланиш макромолекуланинг шакли ва унинг катта-кичиклиги билан узвий боғлиқдир.

Эритмаларда макромолекулаларни қаттиқ таёқча шаклида деб ҳисоблаган Штаудингер (1930 йилда) суюлтирилган эритмаларнинг қовушоқлиги билан концентрацияси орасида қуйидаги боғланиш борлигини кўрсатади:

$$\eta_{\text{сол}} = K_m \cdot M \cdot C \quad (24)$$

Бунда: K_m — ҳар бир гомологик қатор учун ўзгармас сон;

M — эриган полимернинг молекуляр массаси;

C — эритманинг асосий мол/л билан ифода қилинган концентрацияси.

$\eta_{\text{сол}}$ — солиштирма қовушоқлик.

Бу тенгламадаги солиштирма қовушоқликнинг нисбий ортишидан иборат. Солиштирма қовушоқлик сон жиҳатидан қуйидаги тенглама билан ифодаланади:

$$\eta_{\text{сол}} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \frac{\eta}{\eta_0} - 1$$

Бунда: η — эритма қовушоқлиги;

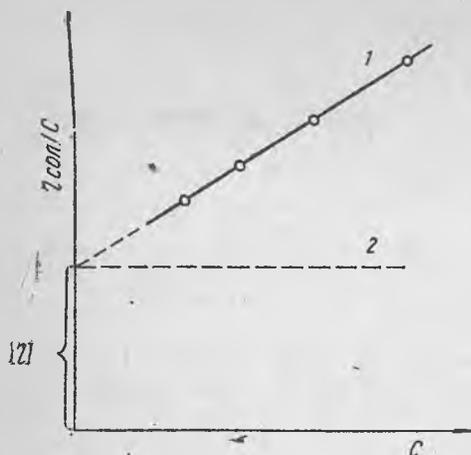
η_0 — эритувчи қовушоқлиги;

$\frac{\eta}{\eta_0}$ — нисбий қовушоқлик.

Агар (5) тенгламанинг иккала қисми C га бўлинса, қуйидаги ифодага эга бўламиз:

$$\frac{\eta_{\text{сол}}}{C} = K_m \cdot M \quad (7)$$

* Асосий моль олинган мономернинг молекуляр массасига тенг. Масалан, 1 асосий моль концентрацияга эга бўлган 1 литр изопрен каучук эритмасида 68 грамм полимер бўлади.



69-расм. Қовушоқликнинг эритма кон-
центрациясига боғлиқлиги.

$\frac{\eta_{sp}}{C}$ нинг қиймати қову-
шоқлик ҳадди (келтирил-
ган қовушоқлик) деб аталади.

Бу тенглама қовушоқ-
лик ҳадди билан полимер-
нинг молекуляр массаси
орасида тўғри чизиқли боғ-
ланиш борлигини кўрса-
тади. Тенгламадан яна шу-
ни кўриш мумкинки, моле-
куляр массаси доимий бўл-
ган бир полимер учун қо-
вушоқлик ҳадди концен-
трацияга боғлиқ бўлмас-
лиги керак (69-расмдаги
1- тўғри чизиқ). Тенглама-
ни текшириш мақсадида
парафин гомологик қатори

нинг ўрта аъзолари билан Штаудингер олиб борган ишлар тенгла-
манинг бундай системалар учун тўғри эканлигини тасдиқлади.

Аммо Штаудингер ва бошқаларнинг кейинги олиб борган иш-
лари полимер молекуляр массасининг бир оз ошиши билан бу
тенглама унинг эритмалари учун ўз кучини йўқотишини кўрсатади.

69-расмдаги 2- чизиқнинг кўрсатишича қовушоқлик ҳадди поли-
мер эритмаси концентрацияси билан чизиқли боғлиқ. Концен-
трациянинг ортиши билан, одатда, қовушоқлик ҳадди ортади. Бу
эритмадаги макромолекулалар ўзаро таъсири ҳисобига ҳосил бў-
лади.

Кўп ҳолларда Штаудингер тенгласидаги K доимийлиги поли-
мернинг молекуляр массасига боғлиқ. У одатда, молекуляр
массанинг ортиши билан камаяди. Шундай қилиб, қовушоқлик
ҳадди $[\eta]$ билан полимернинг молекуляр массаси ўртасидаги боғ-
лиқлик чизиқли характерда бўлиб, қуйидаги эмпирик тенглама
билан ифодаланади:

$$[\eta] = K_M M^\alpha \quad (1)$$

(Марк — Хаувинк — Кун) тенгласи. Бунда K_M ва α берилган поли-
мер — эритувчи системаси учун эмпирик топиладиган доимий қиймат-
лар α нинг қиймати макромолекуланинг конформациясига, эритувчининг
термодинамик сифатига ва ҳароратнинг таъсирига боғлиқ. Унинг қий-
мати 0,5 дан (айни эритувчидаги статик молекула тугуни учун) 2,0
гача ўзгаради. Бу қиймат абсолют қаттиқ занжирли макромолекула-
лар учун олинган орилиқда бўлади. K_M нинг қиймати одатда 10^{-2} би-
лан 10^{-5} атрофида ўзгаради. Унинг қиймати текшириляётган поли-
мер — эритувчи системасининг табиатига, полидисперслигига, занжир-
нинг тармоқланиш даражасига, полимернинг фазовий тузилишига,
хусусиятига, ҳароратига ва бошқа омилларга боғлиқ бўлади. Шу са-
бабдан ҳам полимернинг ўртача вазний молекуляр массасини ҳисоблаш
учун шартли бўлади.

Хаггинс гидродинамик фактор ва полимер молекуласи қовушоқлигини ҳисобга олган ҳолда эритмаларнинг солиштирма қовушоқлиги учун назарий тенглама топди. Бунда занжирнинг суюқлик оқимиға кўрсатаятган қаршилиги занжирнинг шаклиға боғлиқ деб фараз қилинади ва Эйнштейн тенгласига асосан $\eta_{\text{сол}} = 2,5 \varphi$. (2)

Бунда φ —шарсимон заррачаларнинг ҳажмий миқдори қисми. Унда эритманинг солиштирма қовушоқлиги

$$\eta = 2,5 \varphi = 2,5 \frac{v}{V} = \frac{n \frac{4}{3} \pi R^3 e}{V} \quad (3)$$

Бунда v —шарсимон заррачаларнинг ҳажми; n —эритманинг ҳажми; $V R_2$ —шарнинг эффектив радиусининг ўлчами; n —шарсимон заррачаларнинг сони. Агар шарсимон заррачалар сони n Авогадро сони (N_A) га бўлсак, эритмадаги полимернинг моллар сонига эга бўламыз.

$$\frac{n}{N_A} = \frac{m_2}{M} \quad \text{ёки} \quad n = \frac{m_2 N_A}{M}$$

n миқдорини (3) тенгламага қўйсак:

$$\eta_{\text{сол}} = 2,5 \frac{m_2 N_A}{\mu V} \cdot \frac{4}{3} \pi R^3 e \quad (4)$$

Бунда M полимернинг 1 моль миқдорининг массаси. (4) тенгламадаги $\frac{m_2}{V}$ нисбат полимернинг эритмадаги концентрациясини ифодалайди (г/л). Шунинг учун:

$$\frac{\eta_{\text{сол}}}{C} = 2,5 \cdot \frac{N_A}{M} \cdot \frac{4}{3} \pi R^3 e \quad (5)$$

$C \rightarrow 0$ бўлганда (5) тенглама

$$[\eta] = \left(\lim_{C \rightarrow 0} \frac{\eta_{\text{сол}}}{C} \right) = \frac{R_e^3}{M} \quad (6)$$

Агар шарнинг эффектив радиусининг ўлчами $R_e = \sqrt{M}$ тенг ёки пропорционал бўлса,

$$[\eta] = \frac{(V M)^3}{M} \sqrt{M} \quad (7)$$

келиб чиқади.

Шундай қилиб, бу назарияга асосан эритувчи молекулалари ўраб олган шарсимон заррачалардан иборат эритманинг қовушоқлиги сон жиҳатдан \sqrt{M} пропорционал бўлиб, эритувчи молекулалари шарсимон заррача ичига эркин кирадиган эритма учун M нинг биринчи даражасига тенг бўлади. Ҳақиқатда эса бу даража $\alpha 0,6$ дан 1 гача бўлади. Демак, амалий тажриба билан назария ўртасидаги фарқ идеал ҳисобдан α миқдорда ортиқ бўлади:

$$[\eta] = K \alpha^3 M^{\frac{1}{2}} \quad (8)$$

Идеал эритма учун $\alpha = 1$ десак, қовушоқлик ҳадди

$$[\eta] = KM^{\frac{1}{2}} \quad (9)$$

Демак, $\eta_{\text{сол}}/c = f(c)$ чизиқли боғлиқлик ординаталар ўқида тўғри чизиқ ҳосил қилган бурчакнинг тангенси $\text{tg } \alpha = [\eta]^2$ қовушоқлик ҳаддининг квадратига пропорционал бўлади. Қайишқоқ занжирли полимерлар эритмасининг қовушоқлиги Хаггинс тенгламаси орқали ифодаланади:

$$\eta_{\text{сол}}/C = [\eta] + K' [\eta]^2 C \quad (10)$$

Бунда K' — Хаггинснинг вискозиметрик доимийси.

Юқоридаги фикрлардан қуйидаги хулосалар келиб чиқади: биринчидан, полимер қовушоқлигини кўрсатувчи Хаггинс тенгламаси умумий тенглама; иккинчидан, занжирлар арқонсимон тўғри шаклга қанча яқинлашса, Штаудингер тенгламаси шунча тўғри натижа беради; учинчидан, полимер занжири қайишқоқ бўлса, Штаудингер тенгламаси орқали ҳисобланган $\eta_{\text{сол}}$ нинг қиймати тажрибада топилган қийматга мос келмайди. Хаггинс доимийлигининг катталиги $[K']$ эритувчининг табиати, сифатига ҳамда термодинамик мойиллиги ўзгаришига A_2^* боғлиқ бўлади.

Вириал катталиқ A_2 билан K' ўртасида кузатиладиган боғлиқлик муносабати фақатгина қайишқоқ занжирли полимерлар учун ўринли бўлади. Бундай полимер эритмаларида A_2 қанча катта бўлса, K' шунча кичик ва эритувчи сифати ҳам шунча яхши бўлади. Шунинг учун эриган модда молекулаларининг ўлчами θ эритувчиларда аниқланади. Флори, Кригбаум қаттиқ занжирли полимерлар учун вириал катталиқ A_2 билан $[\eta]$ ўртасидаги боғлиқликни қуйидаги ярим эмпирик тенглама орқали ифодалашни таклиф этди.

$$[\eta] = [\eta]_{\theta} + 0,50 A_2 M \quad (11)$$

Бунда $[\eta]_{\theta}$ эритувчида аниқланган қовушоқлик ҳадди. Бу тенгламага асосан A_2 қанча катта бўлса, $[\eta]$ шунча катта бўлади. Қайишқоқ занжирли полимерлар учун Стокмайер — Фиксман тенгламаси кенг имкониятга эга бўлади:

$$[\eta] = K_{\theta} M^{\frac{1}{2}} + 0,51 \Phi_{\theta} VM \quad (12)$$

Бунда K_{θ} — доимий катталиқ, M — полимернинг молекуляр массаси, Φ_{θ} — универсал вискозиметрик катталиги $[\eta]$ нинг мл/г, дл/г учун $2,8 \cdot 10^{23}$ ёки $2,8 \cdot 10^{21}$, V — молекулалараро ўзаро таъсир катталиги:

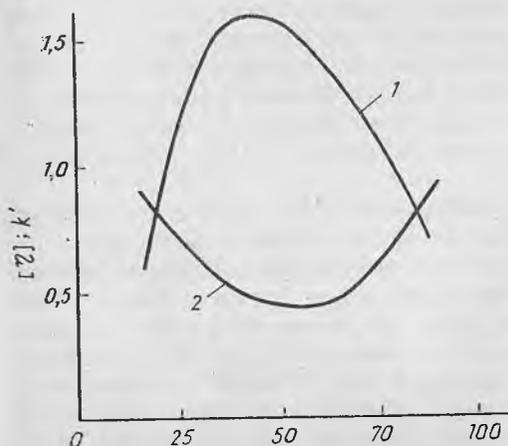
* A_2 — иккинчи вириал эритувчи билан полимер ўртасидаги термодинамик мойилликни ифодаловчи катталиқ. У полимернинг бир қатор хоссаларига боғлиқ бўлади.

$$B = V_{\text{сол}}^2 (1 - 2x_1) / \bar{V}_1 N_A$$

Бунда $V_{\text{сол}}$ — полимернинг солиштирма ҳажми; \bar{V}_1 — эритувчининг парциаль моляр ҳажми; N_A — Авогадро сони. Юқоридаги тенглама (11) ни қуйидагича ифодалаш мумкин:

$$\frac{[\eta]}{\sqrt{M}} = K_0 + 0,51 \Phi_0 B \sqrt{M} \quad (12)$$

Агар $[\eta] / \sqrt{M}$ ни \sqrt{M} дан боғлиқлик графигини кузатадиган бўлсак, ординаталар ўқи билан кесишган тўғри чизиқдан ҳосил бўлган кесма K_0 ҳосил бўлган бурчак B катталиқка тенг бўлиб, кейин x_1 ҳисоблаб топилади. Вискозиметрик доимийлик K_1 эритувчининг табиатига боғлиқ бўлади. Вириал доимийлик A_2 билан K' ўртасидаги корреляция фақатгина қайишқоқ занжирли полимерлар учун мавжуд бўлади. Бу ҳолатда A_2 нинг қиймати қанча катта бўлса, K' шунча кичик ва эритувчи шунча яхши бўлади. Қаттиқ занжирли полимерлар учун масалан, целлюлоза ва унинг эфирлари учун эритувчининг кенг полимерга нисбатан термодинамик мойиллик параметри A_2 ва K' ўртасида корреляция (муносабат) кузатилмайди. Кўпчилик ҳолларда эритувчининг сифати яхши эритувчига ёмон эритувчини қўшиш билан пасаяди. Бинар суyoқликларда сифати паст бўлган эритувчиларнинг миқдори қанчалик кўп бўлса, $[\eta]$ шунчалик кичик бўлади. Бир қатор системаларда яхши эритувчига ёмон эритувчини қўшиб борилганда узлуксиз равишда $[\eta]$ қиймати пасайиб боради. Бошқа бир қатор системаларда эса $[\eta]$ ва $[K']$ ўртасида экстремал боғлиқлик кузатилади (70-расм). Расмда чўктирувчи суyoқликнинг эритмадаги миқдори ортиши билан қовушоқлик ҳадди $[\eta]$ эгри чизиги максимум орқали, K' эса минимум қийматга эга бўлади. Чўктирувчи суyoқликнинг биринчи қисмини эритмага қўшганда эритувчи аралашмасининг сифати — активлиги ортади, суyoқликнинг қолган қисми қўшилганда эритувчининг сифати пасайиб,



70-расм. Полимер эритмаси қовушоқлик ҳаддининг эритувчи миқдорига боғлиқлиги.

эритманинг қовушоқлик ҳадди камаяди. Масалан, целлюлоза ацетати учун метил спирти жуда ёмон эритувчи, яъни чўктирувчи суyoқлик бўлиб хизмат қилади. Бироқ метил спиртида кам миқдорда целлюлоза ацетатни ацетондаги эритмасига қўшганимизда A_2 нинг қиймати ва $[\eta]$ ортиб боради. Метил спиртини эритмага қуйишни давом эттирсак, эритувчи аралашмасининг сифати ёмонлашиб, $[\eta]$ камаяди.

Қовушоқлик ҳаддига ҳароратнинг таъсири.

Ҳарорат таъсирида эритманинг қовушоқлик ҳадди ошиши ҳам, камайиши ҳам мумкин. Бу ҳолни асосан эритувчининг полимерга нисбатан термодинамик мойиллигига боғлиқ бўлган ҳарорат катталиги билан боғлаб тушунтириш мумкин.

Агар ҳароратнинг ортиб бориши билан A_r ортиб борса, у ҳолда молекуляр тугунча кўпроқ бўкади. Эритма қовушоқлигининг ҳадди ҳам ҳарорат кўтарилиши билан ортиб боради. Эришнинг кичик критик ҳароратига тегишли система (ЭККХ) лари учун (η) миқдори ҳароратнинг кўтарила бориши билан камаяди. Бинобарин, яъни молекуляр тугунчалар эритувчида кам миқдорда бўкади. Агар вириал коэффицент A_r ҳарорат кўтарилиши билан экстремал миқдорда ўзгарадигач бўлса, $[\eta]$ қиймати ҳам экстремал миқдорда ўзгаради, яъни система юқори критик эриш ҳарорати (ЮКЭХ) га ҳамда (ЭККХ) га эга бўлиб, молекуляр шарсимон тугунчалар ҳароратнинг кўтарилиши ва пасайиши билан сиқилган ҳолатда бўлади. Шу сабабдан ҳам эритманинг қовушоқлик ҳадди экстремал ўзгарувчан қийматга эга бўлади.

8. ПОЛИМЕРЛАРНИНГ ТҮЙИНГАН ЭРИТМАЛАРИ

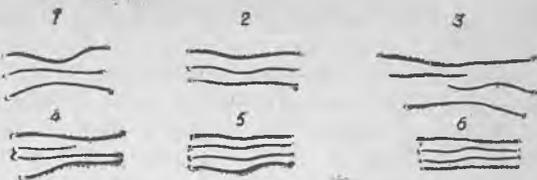
Эритмада эриган модда молекулаларининг бир-бири билан бевосита ўзаро таъсирда бўлган эритмаларни концентрланган эритмалар дейилади.

Полимерларнинг қуюқ эритмаларида молекуляр тугунчаларнинг бир-бири билан бундай ўзаро таъсирлашуви натижасида тоза эритувчига нисбатан эритма қовушоқлигининг ортишига сабаб бўлади. Баъзи олимларнинг фикрича, эритманинг нисбий қовушоқлиги тахминан 100 атрофида бўлган системалар тўйинган, яъни концентрланган эритмаларга мисол бўлади, деб уқтиради.

Бундай эритмаларда эриган полимернинг энг кичик эриш чегараси миқдорининг қаттиқ занжирли молекуляр тугунчалар учун фоизнинг миқдори каби бўлса, молекуляр массаси унча катта бўлмаган қайишқоқ занжирли полимерлар учун 10% (фоиз) гача бўлади. Энг юқори эриш чегараси полимернинг суюлтирилган эритмасидир. Полимерларнинг эритмалари асосан шартли равишда иккига: тўйинган ва ўта тўйинган эритмаларга бўлинади. Ўта тўйинган эритмаларда полимернинг ҳажми тахминан 0,3 ва ундан юқори миқдорни ташкил қилади.

Маълумки, бир қатор полимерларни қайта ишлаш жараёнида асосан уларнинг концентрланган эритмалари ишлатилади. Шу сабабдан полимерларнинг тўйинган эритмаларини асосий физик-кимёвий ҳамда реологик хоссаларини чуқур ўрганиш билан полимерларни қайта ишлаш технологик жараёнининг муҳим муаммоларини ечиш мумкин. Шунингдек, полимерлар ўта тўйинган эритмаларини қовушоқ эластик хоссаларини ўрганиш асосида уларнинг тузилишини, макромолекула ассоциатларининг табиати ва хоссаларини фазовий флуктацион турларнинг ҳосил бўлиш имкониятлари тўғрисида фоят муҳим маълумотлар олиш мумкин. Эритмаларнинг деформацияланиши натижасида икки хил жара-

ёни кузатиш мумкин: агрегатлар ва флуктацион турларнинг бузилиш жараёни ҳамда макромолекуляр тугунчаларнинг айланма ҳаракати туфайли юқори эластик деформацияланиш жараёни кузатилади. Эритма ичида содир бўладиган жараёнлар



71-расм. Тартибли структуранинг турлари.

таъсирида унинг молекуляр тузилиши жуда кам миқдорда ўзгарадиган бўлса, эритма маълум миқдорда ташқи куч таъсирига ҳам барқарор бўлади. Шу сабабдан тўйинган эритманинг ички тузилишининг барқарорлиги Ньютон қовушоқлиги миқдори η_n орқали ифодаланади. Тўйинган эритманинг Ньютон қовушоқлиги η_n эритманинг концентрацияси (полимернинг ҳажмий моляр қисми)га, полимернинг молекуляр массасига, эритувчининг сифатига (яхши ва ёмон эритувчи), ҳарорат таъсирига боғлиқ бўлади. Келтирилган ўзгарувчи параметрлардан керакли чегарада фойдаланиб, бир хил қийматга эга қовушоқликни олишимиз мумкин. Амалда полимерлардан тола олишда мана шу усулдан кенг фойдаланилмоқда.

Кўпинча ивиқ ҳосил бўлишида бир-бирининг таъсирида бўлган молекулаларнинг қайишқоқлик даражаси катта бўлган айрим қисмларигина тартибланади. Тартибланиш даражаси эса юқори молекуляр бирикмаларнинг табиати билан ивиқ ҳосил бўлиш шароитига боғлиқ. 71-расмда полимер эритмасида тартибланган тузилишларнинг баъзилари кўрсатилган.

Ҳарорат, полимер эритмасининг концентрацияси, электролитларнинг ва бошқа қатор факторлар эритмадаги молекуляр занжирнинг тузилиш тартибининг даражасига катта таъсир кўрсатади. Реологик табиатига кўра ивиқлар I ва II турга бўлинади.

I тур ивиқларга — оқувчанликка эга бўлмаган, химиявий кўндаланг боғлар орқали бириккан системалар киради. Бундай системалар фақатгина кўндаланг боғларнинг узилиши натижасидагина оқувчан бўлиши мумкин. Бу турдаги ивиқлар кичик кучланишлар таъсирида юқори эластик деформацияланиш хоссасига эга бўлиб, молекуляр тугунчалар бўкиш даражасига ҳамда тармоқлиниш частотасига боғлиқ бўлади.

II тур ивиқларга молекулалараро мустаҳкам боғ ҳосил қилиб боғланган системалар киради.

9. ИВИҚЛАР

Полимерларнинг тўйинган эритмалари қуйи молекуляр моддалар маълум шароит яратилганда эритмаларида ивиқ ҳолига ўтиши билан, яъни оқувчанлик ва эрувчанлигини йўқота олиши билан фарқ қилади. Ивиқ юқори молекуляр бирикмалар эритмаларида молекулалараро боғлар юзага келиши натижасида вақт

ўтиши билан қовушоқликнинг кескин ортиши натижасида юзага келади.

Макромолекулалар эритмада ассоциат ҳосил қилувчи молекуляр тугунчалар ўртасида қисқа муддатли боғлар ҳосил қилиши маълум. Бундай ассоциатлар суюлтирилган эритмаларда жуда беқарор бўлади. Агар тўйинган эритмаларда бундай боғлар барқарор бўлса, ассоциатлар қаттиқ фаза хоссасига эга бўла олади, яъни эритма ивиққа айлана олади.

Қутбланган макромолекулалар орасида молекулалараро ўзаро таъсир натижасида молекуляр занжир тармоқланиб, водород боғлар ҳосил бўлиши мумкин. Қисқа қилиб айтганда, молекуляр занжирда макромолекулалараро таъсир кучларининг аста-секин тартибга тушиши натижасида силжиш кучланишига ва иссиқлик ҳаракати таъсирига чидамли кўндаланг боғларнинг ҳосил бўлиши билан эритма ивиқ ҳолига ўтади.

Юқори молекуляр бирикмалар эритмалари концентрациясининг ошиши ивиқланишга ёрдам беради, чунки бунда макромолекулаларнинг тўқнашиш сони ортади ва ивиқнинг маълум ҳажмига тўғри келувчи боғлар сони кўпаяди. Юқори молекуляр бирикмалар эритмаси концентрациясининг ортиши билан уларнинг ивиқланиш ҳарорати ҳам ортади. Масалан, желатинанинг 30—40% ли концентрланган эритмаси 30° да, 10% ли суюқроқ эритмаси эса 22°С да ивиқланади. Полимер эритмасининг минимал ивиқланиш концентрацияси полимернинг табиати билан унинг эритмадаги молекулалари шаклига боғлиқ. Масалан, агар-агарнинг 0,2% ли эритмаси уй шароитида яхши ивиқланса, каучукнинг концентрланган эритмаси уй ҳароратида ивиққа айланмайди. Каучук эритмалари фақат қуйи ҳароратдагина (—30°С дан —40°С гача) ивиқ ҳосил қилади. Каучукнинг шу тариқа ивиқланиши унинг молекуласида қутбли группаларнинг йўқлиги билан тушунтирилади.

Юқори молекуляр амфотер электролитларнинг, масалан, оқсилларнинг ивиқланишига эритма рН и катта таъсир кўрсатади. рН изоэлектрик нуқтага тўғри келганда полимер жуда яхши ивиқланади, чунки бунда макромолекула занжирларида бир хил сондаги бир-бирига қарама-қарши зарядланган ионли группалар жойлашган бўлади; улар полимер макромолекулалари орасида осонликча боғ ҳосил қилади. рН ўзгариши билан изоэлектрик нуқтанинг иккала томонидаги макромолекулар бир хил зарядга эга бўла бошлайди, бу эса макромолекулалараро боғ ҳосил бўлишига йўл қўймайди ва ивиқланишга халал беради. Эритмага электролит кўп қўшилса, ионоген группаларнинг ионланиш даражаси камаяди ва қайта ивиқ ҳосил бўлиши ортади. Демак, юқори молекуляр бирикмалар эритмаси ивиқланишига электролитлар ҳам таъсир кўрсатади.

Молекулалараро боғларнинг ҳосил бўлишидан ташқари маълум шароитда бир макромолекуланинг турли участкалари орасида ҳам ўзаро боғлар юзага чиқади. Бу ҳолда г л о б у л я р и в и қ

ҳосил бўлади. Суюлтирилган полимер эритмасининг концентрацияси жуда кичик бўлгани учун молекуляр занжирлар эритмада бир-бири билан деярли учрашмайди, яъни молекулалараро боғ ҳосил бўлиш имконияти бўлмайди ва шунинг учун бир қарашда ивиқ ҳосил бўлиши мумкин эмасдек туюлади. Лекин молекуланинг занжири эгилувчан бўлиб, унда бир-бирига таъсир эта оладиган атомлар группалари борлигидан бир макромолекуланинг турли сегментлари орасида боғлар юзага келади. Натижада ғужанак молекулалар ивиқ ҳосил қилади. Бундай ғужанак тузилишга эга ивиқни ҳосил қилган полимер молекуласининг занжири ўз конформациясини энди ўзгартира олмайди ва полимернинг қайишоқлиги камаяди. Ивиқларнинг бундай тузилиши бузилмагунча эритма яхлит ивиқланмайди, чунки боғ ҳосил қилиши мумкин бўлган группалар ғужанак ичида банд бўлиб қолади. Агар эритма суюлтирилиб, ивиқ бузилса ва сўнгра эритма қайта совирилса, у оқувчанлигини йўқотиб, ивиққа айланиши мумкин, Маълум шароитда туйёрланган желатина эритмаси молекуляр занжири ғужанак тугунлардан иборат тузилишга эга ивиққа мисол бўла олади. Концентрланган желатина эритмасининг ивиғи суюқланиш ҳароратидан паст ҳароратда совирилганда, молекулалараро мустаҳкам кўндаланг боғлар ҳосил бўлиши натижасида ивиқ ҳосил бўлади. Ута суюлтирилган желатина эритмасида молекулалар бир-биридан узоқ бўлганлиги учун эритма оқувчан ҳолатда қолади. Агар бу эритма секин-аста концентрлана бошланса, ғужанак тугунчали қайишоқ ивиқ ҳосил бўлади. Сўнгра система қиздирилса, микроброун (иссиқлик) ҳаракати интенсивлиги ортиб, молекуланинг айрим қисмларида ивиқ ҳосил бўлган боғлар узилди ва ғужанак тугунчалардан иборат ивиқ қовушоқ оддий желатина эритмасига айланади. Эритма совирилса, одатдаги ивиқ ҳосил бўлади.

Ивиқнинг энг муҳим хусусиятларидан бири унинг механик хоссасидир. Чизиқли тузилишга эга бўлган юқори молекуляр бирикма эритмаларида молекулалараро таъсир кам бўлганлиги учун полимер оқувчанлик хусусиятига эга бўлади. Ивиқлар эса мустаҳкам фазовий тўрсимон тузилишга эга бўлганлиги учун силжитиш кучланишининг маълум қийматигача оқувчанликка эга бўлмайди. Силжитиш кучланишидан пастда ивиқлар ўзини эластик қаттиқ жисмдек тутади, юқори қийматларида эса ўзини оқувчан суюқликлар каби тутади. Силжитиш кучланишининг критик миқдори молекулалараро боғнинг сони ва мустаҳкамлигига боғлиқ. Агар боғларнинг мустаҳкамлиги кичик бўлса, ивиқлар аралаштирилганда ёки чайқатгандаёқ суюқликка айланади. Ташқи куч олиниши билан бу эритма баъзан ўз-ўзидан ивиқ ҳолига ўтиши мумкин. Ивиқларнинг бундай хусусиятини унинг **тиксотропик** хоссаси деб юритилади. Кўпчилик ҳолларда эса силжитиш кучланиши таъсирида тескари ҳодисани, яъни системанинг қовушоқлиги ортиб, эритма ивиққа айланади. Ташқи куч олиниши билан ҳосил бўлган ивиқ яна эрий бошлайди. Бундай системалар анти-тиксотропик хоссага эга бўлган эритмалар дейилади. Бундай

ҳодисалар полиметакрилкислота+сув; полиметилметакрилат — диметилформамид системаларида кўпроқ кузатилади.

Ивиқнинг хоссасига концентрация ҳам катта таъсир кўрсатади. Ивиқ маълум ҳажм бирлигида ўзида кам молекулалараро боғ тутса, у эластик бўлади. Молекулалараро боғ кўп бўлган сари ивиқларда эластик камаяди, ташқи куч таъсирида макромолекула формасининг ўзгариш имконияти чегараланиб қолади.

Агар ивиқ ҳосил қилувчи боғлар ивиқ йўқолгунча ҳарорат оширилганда ҳам сақланиб қолса, ивиқ шишасимон ҳолатдан юқори эластик ҳолатга ўта олади ва релаксацион ҳодисанинг ҳамма хоссалари юзага чиқади. Релаксацион жараён ивиқларда полимер эритмаларидагига нисбатан юқори тезлик билан боради. Ивиқларда молекулалараро боғлар мустаҳкамлиги туфайли яхлит молекуланинг силжиши билан боғлиқ релаксацион жараён кузатилмайди. Релаксацион жараёнлар ивиқларда занжирлараро боғларнинг айрим қисқа қисмлари қайта жойлашуви натижасида содир бўлиши мумкин. Шунинг учун ҳам ивиқларнинг тўрсимон тузилишга эга бўлган эритмаларга нисбатан эластиклиги доимо катта бўлади. Шундай қилиб, тармоқланган тўрсимон II тур ивиқлар қайтар юқори эластик деформация хусусиятига эга бўлади. Яъни, деформациянинг катталиги система ҳароратига ҳамда деформация частотасига боғлиқ бўлади. Бу боғлиқлик биринчи марта Каргин ва унинг шогирдлари томонидан илмий изланишлар натижаси асосида кўрсатиб ўтилган. II тур ивиқларнинг юқори эластиклик хоссаси энергетик табиатга эга бўлиб, у молекулалараро ўзаро таъсирга боғлиқдир.

Ивиқнинг ўзига хос хусусиятларидан яна бири унинг таркибидан эритувчи чиқариб юборилганда ҳам ўзининг ички молекуляр тузилишини ўзгартирмасдан сақлаб қолишидир. Масалан, бир-биридан фақат турли миқдорда эритувчи тутиши билан фарқланувчи икки ивиқ қуритилиб, сўнгра эса эритувчида бўктирилса, улар ўзининг дастлабки ҳолига қайтади.

Қуйи молекуляр модда ва коллоид система заррачаларининг ивиқ ичига диффузияси натижасида қизиқ ҳодиса кузатилади. Ивиқлар эритмаси концентрланган бўлмагани учун катта бўшлиққа ва тўрсимон фазовий тузилишга эга. Агар диффузияланаётган модда ивиқ таркибидаги молекулалар билан таъсирлашса, у худди тоза муҳитга диффузиялангандаги каби катта тезлик билан диффузияланади. Диффузияланаётган модда заррачасининг ўлчами молекулалараро боғлар орасидаги бўшлиқдан катта бўлса, диффузия содир бўлмайди.

Таркибида диффузияланган модда тутган ивиққа шу моддада эримайдиган бирикма ҳосил қилувчи иккинчи модда диффузия кучи билан киритилса, қизиқ ҳодиса — фақат ивиқнинг диффузия содир бўлган қисмидагина чўкма ҳосил бўлади. Улар қаватмақават (диффузия ҳалқалар) шаклида бўлади.

Баъзи ивиқлар ўзига хос хусусиятларга ҳам эга, масалан, ивиқлар молекуляр тўр бўшлиқларидаги суюқлик иккинчи суюқ-

лик таъсиридан молекуляр турдан сиқиб чиқарилиши мумкин. Бу иккинчи суюқлик биринчиси билан аралашган бўлса, ивиқни иккинчи суюқликка тушириш билан амалга оширилади. Суюқликлар ўзаро аралашмаса, жараён иккала суюқликни ўзида эрита оладиган учинчи суюқлик воситасида бажарилади. Масалан, сувли ивиқдан сувни спирт билан сиқиб чиқариш мумкин, у кейин яна қандайдир углеводород, жумладан, бензол билан ҳам алмаштирилса бўлади.

Кўпинча янги тайёрланган ивиқ вақт ўтиши билан таркибдаги эритувчини сиқиб чиқариб, ўз ҳажмини кичрайтиради. Натижа, икки — суюқ ва ивиқсимон микрофаза ҳосил бўлади. Бу ҳодиса синерезис деб аталади. Синерезис ҳодисасининг ҳосил бўлиш сабабларидан бири ивиқ ҳосил бўлишида система барқарор мувозанатга келмаганлигидадир. Бунга сабаб молекулалар орасида боғ ҳосил бўлиши учун маълум занжирдаги атомлар гуруҳи ёки функционал группалар бир-бири билан учрашиши, системада ивиш жараёни секин борганлиги учун чўзилиб кетишидадир. Бунда ивиқлар узоқ вақт ўз тузилишини молекуляр боғларнинг кўпайиш томонига қараб ўзгартиради ва вақт ўтиши билан унинг ҳажми кичраяди. Бу эса системада ортиқча эритувчи ҳосил бўлиши ва унинг тоза ҳолда сиртга ажралиб чиқишига олиб келади. Полимерларнинг суолтирилган эритмаларидан ивиқ тайёрлашда бу ҳодиса кўп кузатилади.

Юқори молекуляр бирикма эритувчида тўла эримаган ҳолда ҳам ивиқ совитилиши билан синерезис ҳодисаси юз беради. Бундан ташқари, ивиқда содир бўладиган химиявий ўзгаришлар ҳам синерезисга олиб келиши мумкин. Бунга целлюлоза ксантогенатининг сувдаги эритмаси мисол бўла олади. Бунда ксантогенатнинг вақт ўтиши билан парчаланиши натижасида синерезис содир бўлади.

Синерезис давомида ивиқ ҳажмининг кичрайиши ивиқнинг дастлабки концентрациясига боғлиқ. Ивиқнинг дастлабки концентрацияси қанчалик кичик бўлса, синерезис натижасида ивиқнинг ҳажми шунчалик кўп кичраяди. Одатда ҳароратнинг ортиши ивиқ чўкиши учун зарур бўлган муҳим омиллардан ҳисобланиб, унинг таъсирида молекулаларнинг ивиқ ичида қайта жойлашувини осонлаштиради, яъни синерезис содир бўлишига ёрдам беради. Лекин ҳарорат ҳаддан ташқари оширилса, ивиқ суюқлашиши ҳам мумкин. Ташқи босим ҳам табиий равишда синерезис ҳодисасининг содир бўлишига ёрдам беради.

Синерезис ҳодисаси биология, тиббиёт, озиқ-овқат саноати, синтетик смолалар ишлаб чиқариш ва бошқа соҳаларда муҳим аҳамиятга эга.

Х Б О Б

ЮҚОРИ МОЛЕКУЛЯР БИРИКМАЛАРНИНГ МОЛЕКУЛЯР МАССАЛАРИНИ АНИҚЛАШ УСУЛЛАРИ

1. МОЛЕКУЛЯР МАССАНИ ЭРИТМАНИНГ ОСМОТИК БОСИМИ ОРҚАЛИ АНИҚЛАШ

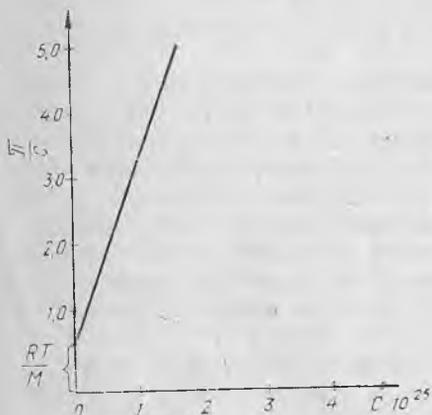
Полимерларнинг суюлтирилган эритмалари осмотик босимини ўлчаш орқали ўртача соний молекуляр массани аниқлаш кенг тарқалган усуллардан биридир.

Полимер эритмалари осмотик босимининг тенгламаси қуйидагича ифодаланади:

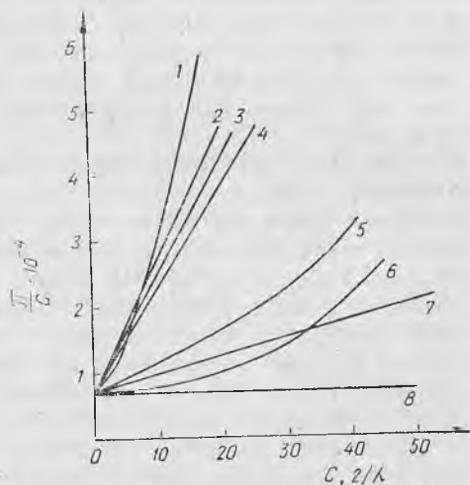
$$\pi = \frac{RT}{M} C + bc^2 \quad \text{ёки} \quad \frac{\pi}{C} = \frac{RT}{M} + bc$$

Бунда: π — осмотик босим; C — концентрация; M — эриган модданинг молекуляр массаси; R — универсал газ доимийлиги; T — абсолют температура; b — эритувчининг табиатига боғлиқ бўлган доимийлик.

Бу тенглама график усулда полимернинг молекуляр массасини осонликча аниқлашга имкон берувчи тўғри чизиқ тенгламасидан иборат. Полимернинг бир неча суюлтирилган эритмаси (масалан, 100³ см эритувчидаги 0,5 грамм полимер) учун осмотик босим топилади ва олин-



72-расм. Юқори молекуляр бирикма эритмалари учун $\frac{\pi}{C}$ нинг боғлиқлиги.



73-расм. Полиметилметакрилатнинг турли эритувчилардаги эритмалари учун $\frac{\pi}{C}$ нинг C га боғлиқлиги. Эритувчилар:

лар:

1 — хлороформ, 2 — диоксан, 3 — бензол, 4 — тетрагидрофуран, 5 — толуол, 6 — ацетон, 7 — диэтилкетон, 8 — м-ксилол.

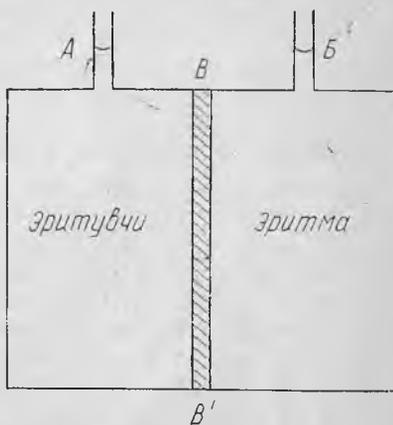
ган натижа $\frac{\pi}{C}$ нинг C га боғлиқлиги шаклида графика қўйилади (72- расм). Бу боғлиқлик одатда тўғри чизиқ билан ифодаланади ва тўғри чизиқ ордината ўқи билан кесишгунча экстраполяция қилинади. Ордината ўқи кесилган нуқта $\frac{RT}{M}$ га тенг. Тўғри чизиқнинг ордината ўқи билан кесишишида ҳосил бўлган тангенс бурчаги γ га тенг. Топилган қиймат тенгламага қўйилади ва молекуляр масса π/C нинг $C \rightarrow 0$ га ўтиш қийматидан ҳисоблаб чиқарилади.

73- расмда полиметилметакрилатнинг турли эритувчилардаги эритмалари учун $\frac{\pi}{C}$ нинг C га боғлиқлиги кўрсатилган. Расмдан кўрииб турибдики, эритувчининг табиати $\frac{\pi}{C}$ нинг C га боғлиқлик характерига бирмунча таъсир этади, аммо π/C нинг сўнгги қиймати, яъни $C \rightarrow 0$ бўлганда бу қиймат барча эритувчилар учун бир хил катталиқка тенг бўлади.

Осмотик босим турли осмометрлар ёрдамида ўлчанади. Уларнинг иш принципи бир хил, у 74- расмда схематик тарзда берилган. Осмометр икки камерадан иборат, битта камерада эритувчи, иккинчисида эритма бўлади. Улар BB' ярим ўтказгич мембрана ёрдамида бир-бирдан ажратилган. A ва B найлар камералар билан бирлаштирилган бўлиб, осмотик босимни ўлчаш учун хизмат қилади. Найлардаги суюқликларни бир хил баландликда сақлаш учун зарур бўлган B найдаги суюқликка тушаётган ташқи босим эритманинг осмотик босимига тенг бўлади.

Осмотик босимни ўлчашнинг бундай усули одатда динамик мувозанат усули деб аталади. Бошқа бир усулда ярим ўтказгич мембрана орқали эритувчининг эритмага ўтиши билан найлардаги суюқликнинг баландлиги ўзгариши кузатилади. Бу баландликлар орасидаги фарққа тўғри келувчи гидростатик босим эритманинг осмотик босимига тенг. Осмотик босимни ўлчашнинг бу усули статик мувозанат усули деб аталади.

Осмометрияда ишлатиладиган мембраналар тўла маънодаги ярим ўтказгич мембраналар эмас. Улар фақат полимерлар макромолекулаларини ўтказмай, эритувчини керакли тезликда ўтказишади. Аммо бундай мембраналарни танлаш ниҳоятда қийин. Полимернинг мембрана орқали диффузияланиши осмометрия усулини чегаралайди. Бу усул қўлланиши мумкин бўлган молекуляр массанинг қуйи чегараси 30 000 атропоида бўлади.



74- расм. Осмометр.

Шундай қилиб, ўртача соний молекуляр массани топишнинг осмометрик усули 40 000—1 000 000 гача интервалда қўлланилиши мумкин. Молекуляр массани аниқлаш усулларидан ҳозиргача мавжуд бўлган энг аниғи осмометрик услубдир.

2. ПОЛИМЕР ТАРКИБИДАГИ ФУНКЦИОНАЛ ГРУППАЛАРНИ АНИҚЛАШ УСУЛИ БИЛАН МОЛЕКУЛЯР МАССАНИ ТОПИШ

Агар чизиқсимон полимер занжири учуда миқдорий химиявий усуллар ёрдамида аниқланиши мумкин бўлган қолдиқ функционал группалар бўлса, химиявий анализ маълумотлари асосида полимернинг ўртача молекуляр массасини ҳисоблаб чиқариш мумкин:

$$\bar{M} = \frac{\nu}{n^2}$$

Бунда: ν — ҳар макромолекуладаги қолдиқ функционал группалар сони;

n — 1 грамм намунадаги функционал группаларнинг г/моль (эквивалент) миқдори.

Бу усул ёрдамида молекуляр массаси 20 000 гача бўлган полимерларнинг молекуляр массасини аниқлаш мумкин. Молекуляр массаси жуда юқори бўлган полимерларда функционал группалар концентрацияси шунчалик кичикки, унинг миқдорини аниқ ўлчаб бўлмайди. Бундан қатъи назар, бу усул поликонденсация реакциялари билан олинган полимерларнинг молекуляр массасини аниқлашда муҳим роль ўйнайди. Поликонденсация реакциялари билан олинган полимерлар таркибида кўпинча кислота ёки ишқорий характерли ёки реакцион хусусиятга эга бўлган функционал группалар бўлади. Мисол тариқасида полиэфирларнинг қолдиқ карбоксил группаларини ёки полиамидларнинг сўнгги амин группаларини келтириш мумкин. Бундай группалар титрлаш йўли билан осон аниқланади. Чизиқсимон конденсацион полимерларнинг молекуляр массаси одатда 20 000 дан кам бўлади. Шунинг учун бундай полимерларнинг молекуляр массаларини ушбу усул билан аниқлаш анча қулай.

3. МОЛЕКУЛЯР МАССАНИ СЕДИМЕНТАЦИЯ УСУЛИДА АНИҚЛАШ

Суспензиядаги заррачалар вақт ўтиши билан ўз оғирлиги таъсирида чўкади. Бу жараёни седиментация ҳодисаси дейилади. Седиментация тезлигидан фойдаланиб, суспензиядаги заррача ўлчамларини ҳисоблаб чиқариш мумкин. Полимер макромолекулаларининг эритмадаги ўлчами одатдаги суспензиялар заррачалари ўлчамидан нисбатан кичик бўлади. Агар чўкаётган заррачалар икки куч — гравитацион ва муҳитнинг қаршилик кучлари (яъни ички ишқаланиш кучи) таъсирида бўлса ва бу кучлар ўзаро тенг бўлганда, заррачалар бир хил тезликда чўкади.

Заррачаларнинг чўкиш жараёнини тезлаштириш учун 1912 йилда Думанский марказга интилма майдон кучларидан фойда-

ланишни таклиф этди. Кейинчалик Сведберг яратган ультрацентрифуга усулидан шу мақсадда фойдаланиладиган бўлди. Шундай қилиб жараёни тезлаштириш учун мувозанатли ёки тез ультрацентрифугалардан фойдаланилади. Бу икки ультрацентрифуга орасидаги асосий фарқ ҳосил бўлаётган марказдан қочувчи кучнинг қийматидан иборат. Марказдан қочувчи куч мувозанатли ультрацентрифугада огирлик кучидан 20000 марта, тезкор ультрацентрифугада эса бир неча юз марта ортиқ бўлади.

Молекуляр массани мувозанатли ультрацентрифуга ёрдамида аниқлашда эритмадаги полимер макромолекулалари билан седиментация тезлиги орасида мувозанат қарор топгунча центрифугаланади. Седиментацион мувозанат қарор топгач кузатилаётган концентрация градиенти (айланиш ўқидан турли масофадаги полимер эритмаси концентрациясининг ўзгариши) монохроматик ёруғликнинг ютилиши ёки нур синиш кўрсаткичининг ўзгариши билан ўлчанади. Биринчи усулда ўртача молекуляр масса қуйидаги тенглама билан ҳисобланади:

$$\overline{M}_w = \frac{2 RT \ln \frac{C_2}{C_1}}{(1 - V \rho) \omega^2 (x_2^2 - x_1^2)}$$

Бунда: ω — центрифуганинг бурчак тезлиги, радианс; V — эриган полимернинг парциал солиштирма ҳажми; ρ — муҳитнинг зичлиги; x_1 ва x_2 — айланиш ўқигача бўлган масофа, см; C_1 ва C_2 нуқталарни x_1 ва x_2 бўлган концентрация.

Мувозанат ультрацентрифуга ёрдамида ўлчанадиган молекуляр масса 5000 дан 100 000 гача интервалда бўлиши мумкин. Бунда текширилаётган эритманинг концентрацияси 0,01% дан ошмаслиги керак.

Мувозанатли седиментация усулининг камчилиги седиментацион мувозанат қарор топиши учун жуда кўп вақт талаб қилинишидир. Масалан, намунанинг молекуляр массаси 10^5 дан кўп бўлса, мувозанат қарор топиши учун бир неча кундан бир неча ҳафтагача вақт керак.

Молекуляр массаси юқори бўлган полимерлар учун тез ультрацентрифуга седиментация тезлигини ўлчаш қулай. Бундай ўлчаш фақат бир неча соат вақтни олади. Молекуляр масса қуйидаги тенглама билан топилади:

$$M = \frac{RT S_0}{(1 - V \rho_0) D_0}$$

унда: T — абсолют температура; R — универсал газ доимийлиги; ρ_0 — муҳитнинг зичлиги; V — эриган бирикманинг парциал солиштирма ҳажми; S_0 — седиментация константаси; D_0 — диффузия константаси.

Диффузия константаси D_0 бошқа асбобда аниқланади. Бу тенгламадан фойдаланилганда S_0 ва D_0 нинг концентрацияга боғлиқлигини ҳисобга олиш шарт. Шунинг учун бу қийматлар эритманинг турли концентрацияларида ўлчанади ва қолган қийматлари аниқланган қийматларни

нолгача экстраполяция қилиб топилади. Чунки эритма чексиз суюлтирилганда куйидаги қонун бўйича ўзгаради. $\frac{1}{S} = \frac{1}{S_0}(1 + K_c)$. $1/S = f(c)$ боғлиқдан фойдаланиб S_0 қиймати ҳисоблаб топилади.

4. МОЛЕКУЛЯР МАССАНИ ЭРИТМАЛАРДА ЁРУҒЛИК НУРИНИ СОЧИЛИШИ УСУЛИ БИЛАН АНИҚЛАШ

Ёруғлик нур оқими тиниқ муҳитдан ўтказилганда қисман сочилиб тарқалади. Тоza суюқликлар учун бу сочилиш суюқлик зичлигининг иссиқлик флуктацияси¹ билан боғлиқ. Полимерларнинг суюлтирилган эритмасида ёруғлик сочилишининг бундай эффекти концентрация флуктацияси билан юзага келади; бу эса, ўз навбатида, нур синиш кўрсаткичининг ўзгаришига олиб келади.

Эритувчи зичлигининг ҳам флуктацияси мавжуд, лекин у жуда кичик. Дебай, юқорида айтилганлар ва Эйнштейн ривожлантирган назарияга асосланиб, сочилган ёруғлик интенсивлигининг молекуляр массаси қиймати ва унинг шаклига боғлиқлигини кўрсатади. Аввал тушаётган ёруғлик тўлқин узунлиги полимер молекуласи ўлчамадан кичик бўлган ҳолни кўрайлик. Бу ҳолда эриган модда молекулаларини ёруғлик сочилишининг нуқтавий маркази деб қараш мумкин. Қараш бурчагининг қандайлигидан қатъи назар, сочилган ёруғлик бир хил интенсивликка эга бўлади. Молекуляр масса сочилган ёруғликнинг абсолют интенсивлигини ҳисоблаб чиқариш билан топилади.

Одатда сочилган ёруғлик интенсивлиги лойқалик қиймати билан ифодаланади. Ёруғлик нури маълум концентрацияли эритмадан ўтаётганда унинг сочилиши натижасида нурнинг интенсивлиги пасаяди. Нурнинг кучсизланиш коэффициенти лойқалик қийматига тенг:

$$\frac{H_c}{\tau} = \frac{1}{M} + \frac{2K}{RT} \cdot C.$$

Бунда: τ — эритманинг лойқалик қиймати; C — концентрация;

$H = \frac{32n^2}{3} \cdot \frac{n^2}{N_0 \lambda^4} \cdot \left(\frac{dn}{dc} \right)$ — берилган полимернинг маълум эритувчидаги доимийлиги; бу формуладаги λ — ёруғликнинг тўлқин узунлиги;

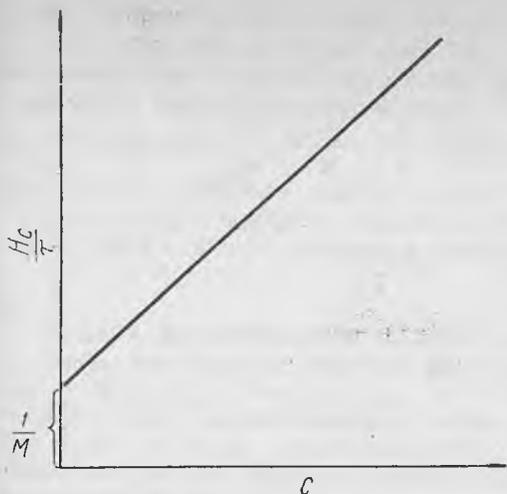
N_0 — Авогадро сони;

$\frac{dn}{dc}$ — концентрация ўзгариши билан эритмада ёруғликнинг синиш кўрсаткич ўзгариши;

n — айна муҳитда ёруғликнинг синиш коэффициенти.

Бу тенглама тўғри чизиқ тенгламасидан иборат. Агар C қийматларини абсциссалар ўқиға, $H_{c/\tau}$ нинг қийматларини ординаталар ўқиға қўйсақ, полимернинг молекуляр массасини график усулда топиш

¹ Флуктация — маълум катталиқнинг ўз ўртача қийматидан тасодифан четга чиқиши, молекулалардаги иссиқлик ҳаракати туфайли муҳитдан бир меъёردа ўтаётган ёруғлик нурларининг сочилиши.

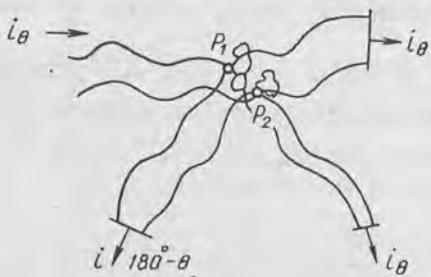


75- расм. Юқори молекулали бирикма эритмаларида $\frac{H_c}{\tau}$ нинг C га боғлиқлиги

тан 90° бурчак остида сочилаётган ёруғлик интенсивлиги орқали аниқланади. Бунинг учун фотоку́пайтгичли фотометрлар ишлатилади. $\frac{dn}{dc}$ нинг қиймати $\frac{n - n_0}{C}$ нинг қиймати билан алмаштирилиши мумкин, чунки C нинг қиймати $n - n_0$ айирмага пропорционалдир (бунда n_0 — тоза эритувчининг ёруғликни синдириш коэффициентини).

Полимерланиш даражаси 500 дан кичик бўлган, яъни полимернинг ҳар бир молекуласини ёруғликни сочилишининг *нуқтавий манбаи* деб қаралган тақдирдагина бу усул билан молекуляр массани топиш мумкин.

Агар полимер молекуласининг ўлчами билан тушаётган ёруғлик тўлқин узунлигига тенг бўлса, бир макромолекуланинг турли нуқталари ёруғликни турлича сочади. Сочилган ёруғликнинг интенсивлиги интерференция туфайли камаяди ва макромолекуланинг турли жойида турли вақтларда синганидан сочилаётган ёруғлик орасидаги фаза фарқи ортаётганлиги туфайли кузатиш бурчаги θ ҳам ортади. 76- расмда ёруғлик тушаётган полимер макромолекуласи кўрсатилган; макромолекуланинг P_1 ва P_2 нуқталарида ёруғлик сочилади. $\theta = 0$ бўлганда полимерга тушаётган ёруғлик фазаси макро-



76- расм. Полимер молекуласининг ўлчами билан нур тўлқин узунлиги тенг бўлганда макромолекулага тушган ёруғликнинг сочилиши.

мумкин (75- расм). Расмда кўрсатилганидек, график тузиб, $\frac{H_c}{\tau}$ нинг $C \rightarrow 0$ даги қиймати $\frac{1}{M}$ га тенг эканлиги топилади. Амалда $\frac{H_c}{\tau}$ ни ҳисоблаб чиқариш учун унинг бир неча концентрациядаги қиймати билан $\frac{dn}{dc}$ ни аниқлаш керак.

Полимер эритмалари учун ёруғликнинг кучланиш коэффициенти жуда кичик бўлгани учун эритмадан ўтаётган ёруғлик интенсивлигининг қанча камайганлигини ўлчаш ўрнига, одатда, тушаётган ёруғликка нисба-

ётган ёруғлик фазаси макро-

молекуладинг қандай нуқтадан синиб сочилаётганидан қатъи назар, қайтаётган нур фазалари билан бир хил бўлади.

Макромолекулага тушаётган ёруғлик интенсивлиги макромолекулада сингандан кейин сочилаётган ёруғлик интенсивлигидан ортиб кетади. Бурчак ассиметриясини ўлчаш $\frac{H_c}{\tau} = \frac{1}{M} + \frac{2BC}{RT}$ тенгламага тузатишлар киритиш имкониятини беради, бу эса молекуляр массани янада аниқроқ ўлчашга имкон беради. Бундан ташқари, бурчак ассиметрияси эритмадаги полимер макромолекуласининг шакли тўғрисида ҳам маълумотлар беради.

5. ЭРИТМАЛАРНИНГ ҚОВУШОҚЛИГИНИ АНИҚЛАШ УСУЛИ БИЛАН МОЛЕКУЛЯР МАССАНИ ТОПИШ (вискозиметрия усули)

Суюлтирилган эритмаларнинг қовушоқлигини ўлчаш орқали полимерларнинг молекуляр массасини топиш оддий ва кенг тарқалган усул ҳисобланади. Штаудингер полимер молекуляр массаси билан суюлтирилган эритма қовушоқлиги орасидаги боғланишни қуйидагича ифодалайди:

$$\frac{\tau_{\text{сол}}}{C} = K_m \cdot M \text{ бундан } M = \frac{\eta_{\text{сол}}}{K_m \cdot C}$$

Эритманинг маълум концентрациядаги солиштирма қовушоқлиги аниқланиб K_m нинг маълум қиймати қўйилса, бу тенгламадан полимернинг молекуляр массаси ҳисоблаб чиқарилади. Молекуляр массани аниқлаш учун зарур бўлган K_m нинг қийматини бирор бошқа усул (масалан, осмометрик ёки қолдиқ функционал группалар анализи) ёрдамида аниқлаб полимернинг молекуляр массасини топиш мумкин.

Бу усул билан молекуляр массалари 500 дан 100 000 гача бўлган полимерларнинг молекуляр массаларини топиш мумкин. Яхши натижа олиш учун қовушоқлик жуда суюлтирилган эритмаларда (яъни эритманинг концентрацияси нолга интилган шароитда) ўлчаниши керак. Бунда K_m доимийлиги берилган эритувчи учун маълум бўлиши керак.

Аммо бу шартларнинг бажарилишига қарамай, реал ҳолда полимер макромолекуласининг таёқсимон эмаслиги ва унинг эритувчи молекулалари таъсирида бўлиши натижасида K_m нинг қиймати қисман ўзгаради.

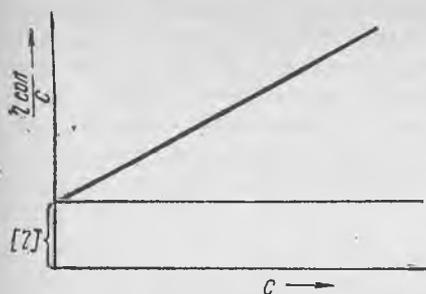
Тажрибадан қониқарли натижалар олиш мақсадида Штаудингер тенгламасига ўзгаришлар киритиш таклиф қилинган. Тенгламадаги $\frac{\eta_{\text{сол}}}{C}$ ўрнига қовушоқлик ҳадди η ишлатилади: $[\eta] = K_m \cdot M + D$.

Қовушоқлик ҳадди қуйидаги формуладан топилади:

$$[\eta]_{\lim C \rightarrow 0} = \frac{\eta_{\text{сол}}}{C}$$

Бу эритма чексиз суюлтирилгандаги (яъни C нолга интилгандаги) қовушоқликнинг ҳадди (сўнгги чегараси).

Қовушоқлик ҳаддини экспериментал аниқлаш учун $\eta_{\text{сол}}/C$ нинг C

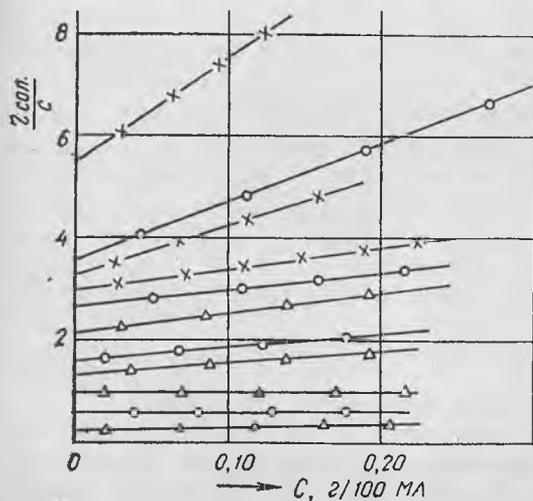


77-расм. Қовушоқлик ҳаддини аниқлаш графиги.

сатилган гидродинамик қаршилигини белгилайди деб ҳисоблаш мумкин. Макромолекула қанча узун бўлса, унинг оқимга кўрсатувчи гидродинамик қаршилиги шунча кўп бўлади. Бундан шу нарса келиб чиқадики, қовушоқлик билан эриган полимер занжирининг узунлиги орасида боғлиқлик бўлиши керак. Ҳақиқатан ҳам, бир хил химиявий тузилишга эга, аммо молекуляр массалари билан фарқ қиладиган полимер эритмалари учун қовушоқлик ҳаддининг қиймати турлича бўлади. Агар полимернинг молекуляр массаси катта бўлса, қовушоқлик ҳам катта бўлади. 78-расмда дивинил каучук турли фракцияларининг бензолдаги эритмалари қовушоқлиги келтирилган.

Қовушоқлик ҳаддига эритувчининг табиати ҳам катта таъсир кўрсатади. Макромолекула занжирлари турли эритувчиларда турли конформацияга эга бўлишидан турли эритувчилардаги полимер эритмаларининг қовушоқлиги турлича бўлади. Агар эриган полимер занжири бир эритувчида шарсимон, иккинчи эритувчида чизиқсимон бўлса, биринчи ҳолдаги гидродинамик қаршилик иккинчи ҳолдаги гидродинамик қаршиликка нисбатан кичик (яъни биринчи эритувчидаги полимер эритмасининг қовушоқлик ҳади иккинчисиникидан кам) бўлади.

78-расм. Дивинил каучук турли фракцияларининг бензолдаги эритмалари қовушоқлиги: 20°, 0—40° да — 60° да полимерланган намуналар.



Молекуляр массани аниқлаш учун тенглама-

га боғлиқлик графигини чизиб, $\frac{\eta_{\text{сөл}}}{C}$ нинг қийматини $C \leftarrow 0$ гача экстраполяция қилиш керак (77-расм). Тўғри чизиқнинг ордината ўқи билан кесишган бўлаги қовушоқлик ҳаддидир.

Қовушоқлик ҳадди полимер чексиз суюлтирилиб алоҳида-алоҳида макромолекулагача дисперсланган эритмасининг қовушоқлигини кўрсатади. Шунинг учун K_m нинг қиймати алоҳида макромолекуланинг оқимга кўр-

даги K ва D константаларни топиш зарур. Қуйидаги жадвалда K ва D си маълум бўлган тўғри чизиқ тенгламаларига мисоллар келтирилган (10-жадвал). Юқоридаги тенглама бирмунча аниқ натижалар берса ҳам, унинг камчилиги унда Штаудингер тенгласи учун характерли бўлган универсал доимийликнинг йўқлигидир. Шунинг учун ҳозирги вақтда молекуляр массани топиш кўпчилик ҳолларда қуйидаги умумий кўринишли эмпирик тенглама орқали амалга оширилади:

$$[\eta] = K_m \cdot M^\alpha$$

Бунда: K — полимергомолоник қатордаги полимерларнинг маълум эритувчидаги эритмаси учун доимий коэффициент, уни криоскопик усул билан тажрибадан топиш мумкин;
 α — эритмадаги макромолекула шаклини характерловчи қиймат бўлиб, полимер занжирининг эгилувчанлигига ва эритувчининг табиатига боғлиқ.

10-жадвал

Баъзи полимерлар учун қовушоқлик аниқланадиган тенгламадаги K_m ва D нинг доимий қийматлари

Полимер	Эритувчи	Ҳарорат	$K_m \cdot 10^4$	$M + D$
Полиметилметакрилат	Хлороформ	20	0,47	0,009
Полиамидлар	—		5,1	0,08
Оксидекан кислота-нинг полиэфери	Тетрахлорэтан	25	0,585	0,065
Оксиундекан кислота-нинг полиэфери	Хлороформ	20	0,31	0,07

Агар $\alpha = 1$ бўлса, тенглама Штаудингер тенгласи кўринишига ўтади.

Полимерлар молекуляр массасини $[\eta] = K_m \cdot M^\alpha$ тенглама ёрдамида аниқлаш учун ҳам полимернинг бирор эритувчидаги эритмалари учун K_m ва α нинг қийматини билиш зарур. Тўғри чизиқли вискозиметрик тенглама таркибига кирувчи бу коэффициентларнинг қиймати кўпчилик полимерлар учун маълум. 11-жадвалда бундай энг муҳим тенгламаларнинг K ва α лари келтирилган.

Тажрибада молекуляр масса қуйидагича топилади: 0,5; 0,2; 0,1; 0,05 концентрацияли полимер эритмаси тайёрланиб $\eta_{\text{нисбий}} = \frac{\eta_{\text{эритма}}}{\eta_{\text{эритувчи}}}$

формула ёрдамида уларнинг нисбий қовушоқлиги аниқланади.

Биринчи концентрациядаги эритманинг нисбий қовушоқлигини катта резервуарли Уббелод вискозиметрида ўлчаш қулай. Вискозиметр резервуарида эритмани исталган концентрациягача суюлтириш мумкин. Олинган маълумотлар асосида $\eta_{\text{сол}}$ ва $\eta_{\text{сол}}/c$ ҳисоблаб чиқарилади. Сўнгра $\eta_{\text{сол}}/C$ нинг C га боғлиқлик эгри чизиғи чизилади; чизиқ ордinata ўқи билан кесишгунча экстрополяция қилинади. Шундай қи-

Тури полимерлар учун вискозиметрик усулда молекуляр масса топиладиган тенгламалардаги K_m ва α қийматлари

Полимер	Эритувчи	Тем-ра (°С)	$K_m \cdot 10^4$	α
Целлюлоза	Мис-аммиакли комплекс эритма	25	0,85	0,81
Ацетилцеллюлоза	Ацетон	25	1,49	0,82
Ацетобутиратцеллюлоза	Ацетон	25	1,37	0,83
Триацетат целлюлоза	Хлороформ	25	2,51	1,02
	Метиленхлорид	25	3,8	0,74
	метиленхлорид + + Этанол (80:20)	25	5,6	0,83
Ацетобутиратцеллюлоза	Пиридин	25	1,33	0,83
Поликапроамид	40I — сульфат кислота О.М.П. —	20	24,0	0,67
	крезол	25	0,745	1,0
Полиизобутилен	Диизобутилен	20	3,6	0,64
Полиизопрен	Толуол	20	5,02	0,67
Бутадиенстирол сополимери	Толуол	30	5,4	0,66
Полистирол	Толуол	25	1,28	0,70
Полистирол	Толуол	30	3,7	0,62
	бензол	25	4,17	0,60
Полиметилметакрилат	Бензол	25	0,94	0,76
Полигексаметиленадипамид	О,МП — крезол	20	38	0,55
Полиметилметакрилат	85 % формалин	20	6,7	0,72
	Хлороформ	20	0,49	0,82
Полиэтилен	n — ксилол	80	1,65	0,83
	татрамен	105	8,8	0,64
Полипропилен	n — ксилол	85	9,6	0,63
Поливинилацетат	Ацетон	250	2,82	0,67
	Хлороформ	25	1,58	0,79
Поливинил спирт	Сув	25	5,9	0,67
	диметил сульфоксид	30	5,95	0,63
Поли- ω аминокпролактан	сид	30	24	0,54
	40 % ли H_2SO_4	20		
Полиэтилен оксид	метил спирт	20	16,5	0,82
	сув	25	3,64	0,76
Найлон-6,6	Чумоли кислота	20	11	0,72
Полиакрилонитрил	Диметилформамид	25	17,5	0,66
Полидиаметилсилоксан	Толуол	20	2	0,66
Полиэтилентерефталат	О-хлорфенол	25	6,56	0,73

либ, топилган қовушқоқлик ҳаддидан молекуляр масса ҳисоблаб чиқарилади.

Молекуляр массани топишдан аввал K_m ва α доимийликлар номаълум бўлса, уларни топиш керак.

Бундай ҳолларда доимийликларнинг қийматлари полимерларни бир неча фракцияларга ажратиб, унинг айрим фракциялари қовушоқлик ҳаддини топишдан бошланади. Фракцияларнинг молекуляр массаси осмотик босим ёки ёруғлик сочилиши усуллари воситасида аниқланиши мумкин.

6. ПОЛИМЕРЛАРНИНГ ШИШАЛАНИШ ВА ОҚИШ ҲАРОРАТИГА АСОСЛАНИБ МОЛЕКУЛЯР МАССАНИ ТОПИШ

Бу усулда полимерни эритмага ўтказмай, молекуляр массани аниқлаш мумкин. Бу қийин эрийдиган полимерлар учун жуда муҳим аҳамиятга эга. Бу усул полимерларнинг бир ҳолатдан иккинчи ҳолатга ўтишидаги ўтар ҳолат температураси билан уларнинг молекуляр массалари ўртасидаги боғланишга асосланган.

Каргин ва Соголова полимерларнинг молекуляр массаси билан уларнинг шишаланиш ва оқиш температуралари ўзаро боғлиқлигини ифодаловчи қуйидаги формулани таклиф қилганлар:

$$\ln M = \ln M_c + \frac{B(T_{\text{оқ}} + T_{\text{ш}})}{C + (T_{\text{оқ}} + T_{\text{ш}})}$$

Бунда: M_c — сегментнинг молекуляр массаси;

B — тажриба вақтидаги деформация шароитига боғлиқ доимийлик;

C — полимернинг химиявий табиатига боғлиқ доимийлик;

$T_{\text{оқ}}$, $T_{\text{ш}}$ — полимернинг оқиш ва шишаланиш температуралари.

Қуйидаги формула бўйича полимерланиш даражаси (N) ҳам топилади:

$$\ln N = \ln N_c + \frac{B(T_{\text{оқ}} - T_{\text{ш}})}{C + (T_{\text{оқ}} - T_{\text{ш}})}$$

Бу формулалардан фойдаланиш учун B , C ва N_c доимийликларини аниқлаш зарур. B ва C доимийликлар қовушоқликнинг температурага боғлиқлигини аниқлаш билан топилади. N_c ни топиш учун шу полимер гомологик қаторидан шундай полимерни олиш керакки, бунинг учун $T_{\text{оқ}} - T_{\text{ш}} = 0$ бўлсин. Бу полимернинг молекуляр массаси M_c га тенг бўлади.

Х И Б О Б

ЮҚОРИ МОЛЕКУЛАЛИ БИРИКМАЛАРНИНГ МУҲИМ ВАҚИЛЛАРИ

Юқори молекуляр бирикмалар макромолекула занжирининг тузилишига қараб карбозанжирли ва гетерозанжирли синфларга бўлинади:

1. Карбозанжирли полимерлар:

1) тўйинган полиуглеводородлар;

- 2) тўйинмаган полиуглеводородлар;
- 3) полиуглеводородларнинг галоидли ҳосилалари;
- 4) поликарбон кислоталар ва уларнинг ҳосилалари;
- 5) полиспиртлар ва уларнинг ҳосилалари;
- 6) полиаминлар ва уларнинг ҳосилалари;
- 7) полиальдегид ва поликетонлар;
- 8) полиароматик бирикмалар.

II. Гетерозанжирли полимерлар:

- 1) Занжирида кислород бор полимерлар;
- а) оддий ва мураккаб синтетик полиэфирлар;
- б) целлюлоза ва унинг ҳосилалари;
- 2) Занжирида азот бор полимерлар;
- 3) Занжирида олтингугурт бор полимерлар;
- 4) Элементорганик полимерлар.

Полимерларни турли синф ва гуруҳларга бўлишнинг бу схема-сига уларнинг таркиби асос қилиб олинганлиги туфайли бу ерда чизиқли, тармоқланган ва тўрсимон юқори молекуляр бирикмалар алоҳида-алоҳида гуруҳларга ажратилмайди. Бундай полимерлар ўзининг химиявий таркибига қўра юқоридаги гуруҳлардан бирига кириди.

Энди юқорида эслатиб ўтилган тартибда карбозанжирли ва гетерозанжирли полимерларнинг умумий хоссалари ва уларнинг баъзи вакиллари ҳақида батафсил тўхталиб ўтамиз.

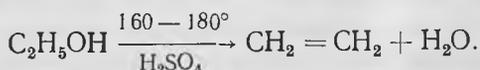
Полиэтилен



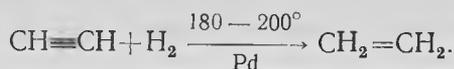
Полиолефин бирикмаларнинг энг оддий вакилларида бири — полиэтилен этиленни полимерлаш йўли билан олинади. Этиленнинг ўзи эса қуйидаги усуллар бўйича олинади:

1) **Этиленнинг табиий газ, нефть ва унинг таркибидаги газлардан олиниши.** Нефтни қайта ишлаш натижасида олинadиган бирикмалар ва бунда чиқадиган газлар этилен ва унинг ҳосилаларни ҳосил қилишда энг арзон хомашё ҳисобланади. Шунинг учун ҳам саноатда этилен, асосан, ана шу усул билан олинади. Этан, пропан, бутан ва бошқа тўйинган углеводородлардан этилен ҳамда пропилен ҳосил қилиш учун уларни 800—900°C, 20—30% хромли пўлат аралашмасидан иборат катализатор иштирокида крекинглаб ажратиб олинади.

2) **Этиленнинг этил спиртдан олиниши.** Бу усул классик усуллардан бири бўлиб, этил спиртни алюминий оксиди билан сульфат кислота иштирокида 160—180°C да каталитик дегидратлаб олинади.



3) **Этиленни ацетилендан олиш.** Ацетиленни палладий катализатори иштирокида 180—200°C да каталитик гидрогенлаб, этилен ҳосил қилинади:



Юқорида келтирилган уч хил усул бўйича олинган этиленнинг полимерланиш хусусияти ҳам турлича бўлади. Чунки хомашё сифатида ишлатиладиган дастлабки моддалар таркибида баъзан аралашмалар ҳам учрайди; бу аралашмалар оз бўлса ҳам этиленнинг полимерланишига халал беради.

Этилен оддий шароитда газ, $-103,8^\circ\text{C}$ да қайнайди ва $-169,4^\circ\text{C}$ да кристалланади. Этиленни дастлаб 1884 йилда рус олими Густавсон алюминий бромид иштирокида полимерлаб, полиэтилен олишга муваффақ бўлган.

Ҳозир этилен бир неча усулда полимерланади. Турли усулларда синтез қилинган полиэтилен макромолекулаларнинг тузилиши, катта-кичиклиги ва ўзаро жойлашиш тартиби билан фарқланади, шу сабабли уларнинг физик-механик хоссалари ҳам турлича бўлади. Саноатда полиэтилен, асосан, қуйидаги уч усулда ишлаб чиқарилади:

1. Юқори босим остида этиленни радикал инициаторлар иштирокида полимерлаш.
2. Уртача босим (4—5 МПа) ва турли металл оксидлари иштирокида этиленни каталитик полимерлаш.
3. Атмосфера босими ёки паст босим (0,—0,3 МПа) да этиленни металлорганик комплекс катализаторлар иштирокида полимерлаш.

Этиленни юқори босим остида полимерлаш учун катализатор сифатида 0,002—0,006% кислород ёки кислород ўрнига эркин радикалларга парчаланувчи — бензоил пероксид, учламчи бутил пероксид, лаурил пероксид, каприл пероксид каби ва бошқа радикал инициаторлардан фойдаланилади.

Полимерлаш учун аввало этиленни компрессорларда 150—300 МПа (25 Мн/м² ёки 256 кг/см²) босим остида суюқ ҳолатга ўтказилади ва махсус реакторларга қуйилади. Сўнгра суюлтирилган этиленга унинг 0,002—0,006 фоиз миқдориди инициатор қўшиб, аралашма 180—200^oC гача қиздирилади. Натижада этиленнинг 10—12 фоизи полимерланади, қолган қисми эса юқори температурада суюқ ҳолда турган полимердан ажратиб олинади ва полимерланиш учун қайтадан компрессорга юборилади. Полимерланмаган этиленни реакторга қайта-қайта юбориб, унинг беҳуда сарфланишига асло йўл қўйилмайди. Бундан ташқари иккита алоҳида бўлинмадан иборат махсус икки босқичли автоклавларда 175—270^oC ҳароратда этиленни полимерлаб полиэтилен олинади.

Этиленнинг полимерланиш жараёни экзотермик реакция бўлиб, бунда чиқадиган иссиқлик (96,6 кЖ/моль) полимер макромолекулаларига салбий таъсир кўрсатиши, яъни унинг физик-механикавий хоссаларни ёмонлаштириши мумкин. Шунинг учун иссиқлик қиздирилган сув ёрдамида реакция муҳитидан чиқариб турилади.

Юқори босим остида олинган полиэтилен макромолекулалари таркибида жуда оз миқдорда бўлса ҳам метил, карбонил, гидроксил каби группалар борлиги спектроскопия ёрдамида исботланган. Демак, бундай полиэтилен макромолекулаларда маълум даражада тармоқланган тузилишда бўлиши мумкин.

Юқори босим остида олинган полиэтиленнинг зичлиги паст ($928\text{--}930\text{ кг/м}^3$) бўлади, у ўз мустақамлиги, суюқланиш температураси ва шунга ўхшаш бошқа физик-химиявий ва механик хоссалари жиҳатидан паст ва ўртача босим шароитида олинган полиэтилендан фарқланади.

Этиленни ўртача босим остида полимерлаш учун унинг циклогександаги (гексан, гептан ёки уайт-спиртдаги) эритмасидан фойдаланилади. Реакторга юборилган эритма $3,5\text{--}4\text{ МПа}$ босим остида $140\text{--}150^\circ\text{C}$ да (хром оксидлари катализаторлигида) ёки молибден оксидлари $130\text{--}160^\circ\text{C}$ ҳароратда полимерланиб, чўкмага тушади ва уни филтрлаб ажратиб олинади. Қолган эритувчи ва этилен қайта реакторга юборилади.

Баъзан эритувчи билан этиленни ўзаро аралаштирмай, катализатор тўлдирилган реакторга айрим-айрим ҳолда юборилади. Бунда эритувчи катализатор сиртида ҳосил бўлган полимерни эритиб, реактордан олиб чиқиб кетади. Бунда катализатор сирти ҳам тозаланади ва натижада катализаторнинг полимерлаш хусусияти узоқ вақт сақланиб қолади.

Сўнгги йилларда этиленни ўртача босим остида полимерлаш учун катализатор сифатида молибден оксидлари ҳам ишлатилмоқда. Бунда ҳосил бўлган полиэтилен макромолекулалари чиққисмон тузилганлиги учун ўз мустақамлиги, зичлиги, суюқланиш температураси, кристалланиш даражаси $\sim 90\%$, молекуляр массаси $50\text{--}800$ минг каби жиҳатлари билан юқори босимда олинган полиэтилендан устун туради.

Этиленни нормал ёки паст босимда полимерлаш Циглер ва Натта катализаторлари иштирокида амалга оширилади. Бунда этиленни триэтилалюминий ва титан хлорид ($\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + \text{TiCl}_4$) аралашмасининг алифатик ёки ароматик углеводородлардаги 1% ли эритмасидан ўтказилади. Бундай шароитда этилен $25\text{--}30^\circ\text{C}$ да полимерланса ҳам полимерланиш жараёнининг охириги босқичи $70\text{--}80^\circ\text{C}$ да босим (1 Мн/м^2 ёки 10 кгс/см^2) остида олиб борилади. Шунинг ҳам айтиб ўтиш керакки, металл — органик катализаторлар иштирокида полимерланувчи этилен жуда тоза бўлиши шарт. Чунки этиленга сув ёки кислород аралашган бўлса, катализаторлар бу аралашмалар билан шиддатли реакцияга киришиб, полимерлаш қобилиятини сусайтиради (баъзан мутлақо йўқотади). Жараён давомида босим $0,5\text{ МПа}$ ва ундан бир оз юқори кўтарилса, полимерланиш тезлиги ҳам, полимерланиш даражаси ҳам бир неча бор ортади. Аммо бунда реакция иссиқлигини муҳитдан чиқариб юбориш вазифаси мураккаблашади. Этиленнинг полимерланиш даражаси 98% ни ташкил этади. Полимерланиш жараёни даврида ҳосил бўлган полиэтилен

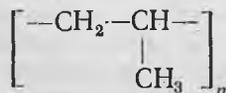
суспензияни спирт билан аралаштириб кейин катализаторларда ажратиб олинади.

Нормал ёки паст босимда олинган полиэтилен молекуляр мас-саси $[\eta] = 0,6-0,8$ ва зичлигининг катталиги ($954-960 \text{ кг/м}^3$) ҳамда кристаллик даражасининг юқорилиги, мустаҳкамлиги, эри-тувчилар таъсирига барқарорлиги жиҳатидан ўртача босимда олинган полиэтилендан анча устун туради. Лекин нормал босим-да олинган полиэтилен ўзининг диэлектрик хусусиятлари жиҳати-дан юқори босимда олинган полиэтиленга қараганда паст сифат-ли бўлади, чунки бундай полиэтилен таркибида металл—органик катализаторлар юқи қолади; бу эса полимернинг диэлектрик хоссаларини ёмонлаштиради.

Полиэтиленнинг ажойиб хусусиятларидан бири унинг яхши диэлектриклиги (яъни юқори частотали электр токини ўтказмас-лиги)дир. Шу сабабли у электротехникада ишлатилади. Полиэти-лендан ясалган ҳар хил қалинликдаги пардалар радиотехника ва электротехниканинг барча тармоқларида (радиолокация, юқо-ри частотали кабеллар, телевизор ва телемеханик асбоблар ясашда) муҳим аҳамиятга эга. Полиэтилен сув ўтказмаслик ху-сусияти жиҳатидан гуттаперчадэн қолишмайди. Шунинг учун ундан сув остида ишлатиладиган махсус кабеллар ясашда фой-даланилади. Полиэтиленни ишлатадиган асосий соҳалардан яна бири ундан хилма-хил диаметрли трубалар ишлаб чиқаришдир. Полиэтилен трубалар металл трубаларга нисбатан 6—8 марта энгил. Улардан сув ва эритувчиларни узоқ масофаларга оқизиш мақсадларида фойдаланиш яхши натижалар бермоқда. Полиэти-лен туз, кислота ва ишқор эритмалари таъсирига чидамлилиги туфайли ундан ясалган трубалар кимё саноагида ҳам кенг ишла-тилмоқда. Полиэтилендан ясалган уй-рўзғор асбобларининг тур-лари кундан-кун ортиб бормоқда. Полиэтилен пардалардан ясал-ган қоп ва бошқа буюмлар озиқ-овқат маҳсулотларини сақлаш ва консервалашда тобора кўпроқ ишлатилмоқда. Полиэтилен пар-далар чет элларда аэрофлекс, алкотен ва АС номлари билан жуда кенг қўлланилади. Булардан ташқари, ҳозир полиэтилендан ғовак пластлар ҳам олинмоқда. Улар пўлатдан 700 марта, сувдан 100 ва пўкақдан 30 марта энгил.

Сўнги йилларда полиэтилендан синтетик тола олиш усуллари ҳам ишлаб чиқилди. Бундай толалар ўзига намликни деярли ют-майди, шунинг учун фақат техника мақсадларида ишлатилади. Бундай толалар АҚШда а г и л е н деб аталади.

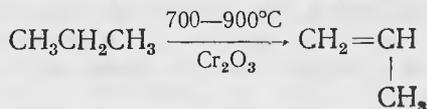
Полипропилен



Полипропилен поли — α — олефин гуруҳга кирувчи карбозан-жирли полимерлар (полибутилен, полиизобутилен, поли-4-метил-

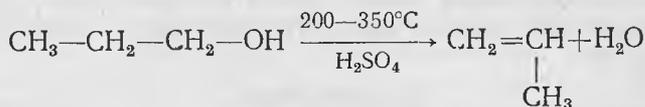
пентен)нинг биринчи вакилидир. Полипропилен ишлаб чиқариш кейинги йилларда тобора ўсиб бормоқда. Чунки у ўзининг кўпгина хоссалари билан полиэтилендан юқори туради. Пропилен қуйидаги усуллар билан олинади:

1) асосий саноат усули табиий газнинг этан-пропан фракцияси аралашмасининг юқори температурада ва катализаторлар иштирокида крекинглаш билан, аниқроғи керосиндан пиролиз йўли билан олинади:

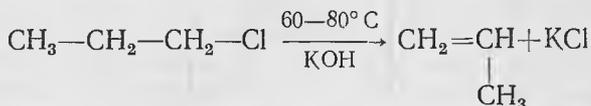


Ушбу усул билан 20—24% пропилен олинади. Унинг таркибида кам миқдорда бўлса ҳам этилен, бутилен, пропан, метан ва бошқа газлар аралашмаси бўлади. Улар пропиленнинг полимерланиш жараёнига салбий таъсир кўрсатади. Шунинг учун ҳам пропиленни полимерлашдан олдин махсус аппаратларда тозаланади.

2) пропилен (ёки изопропил) спиртни сульфат кислота иштирокида каталитик дегидратлаш:



3) пропилен хлоридни ишқорлар таъсирида дегидрохлорлаб:



Тоза пропилен оддий шароитда рангсиз газ, — 47,7°С да қайнайди ва — 185,2°С да қотаяди, зичлиги 1717 кг/м³. Углеводородларда яхши эрийди.

Пропилен полимерланиш хусусияти жиҳатидан этилендан фарқ қилади. У инициаторлар (ташаббускорлар) иштирокида яхши полимерланмай, фақат димер, тример, тетрамер каби мойсимон моддалар ҳосил қилади.

Бор фторид, металл хлоридлар, сульфат ва фосфат кислоталар каби кучли ионли катализаторлар иштирокида пропиленни полимерлаб, молекула массаси атиги 400—500 атофида бўлган мойсимон маҳсулот олинади.

Саноатда полипропиленни Циглер — Натта катализаторлари иштирокида эритмада (бензин ва б.) 1—3 МПа босим остида 70—90° да узлуксиз полимерлаб олинади. Бунда кристаллик даражаси 80—90% атофида бўлган изотактик полипропилен олинади. Изотактик полипропиленнинг молекуляр массаси 300 000—700 000, зичлиги 920—930 кг/м³. Суюқланиш ҳарорати 172°С, шишаланиш ҳарорати — 10 дан — 20. Атактик полипропилен қуйи-

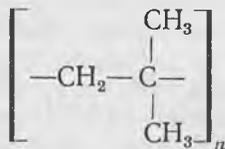
даги хоссаларга эга: молекуляр массаси 72000—200.000. Юмшаш ҳарорати 30—80°C, зичлиги 840—850 кг/м³.

Полипропилен, паст босимда олинган полиэтилен каби рангсиз ва қаттиқ бўлиб, ўзининг механикавий хоссалари жиҳатидан полиэтилендан юқори туради. Масалан, полипропиленнинг аморфланиш ва юмшаш ҳарорати, мустаҳкамлиги, диэлектрик хоссалари ва кимёвий барқарорлиги полиэтиленникидан юқори. Полипропилен 80% ли сульфат кислотада, 50% ли нитрат кислотада ва концентрланган хлорид кислоталарда ҳам деярли парчаланмайди. У оддий шароитда органик суюқликларда эрмайди, 80° атрофида бензол, толуол каби ароматик углеводородларда эрийди.

Полипропилен полиэтилен ишлатиладиган барча соҳаларда ишлатилиши мумкин. У асосан, ҳар хил қалинликдаги пардалар ишлаб чиқариш учун сарфланади. Улардан электротехника ва радиотехникада кенг фойдаланилади. Бундай маҳсулотлар учун зарур полипропиленни даплен ва хостален каби номлари ҳам бор.

Сўнгги йилларда полипропилендан пишиқ химиявий толалар ишлаб чиқарилмоқда. Полипропилендан пишиқ тола олиш учун унинг молекуляр массаси 40000—50000 ва кристаллик даражаси 80—90% атрофида бўлиши шарт. Полипропилен толалари енгил ва арзон.

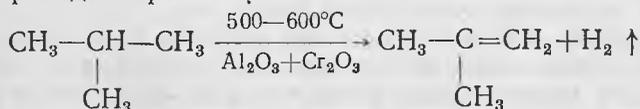
Полиизобутилен



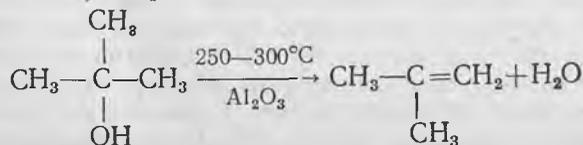
Полиизобутилен изобутиленни турли шароитларда катализаторлар таъсирида полимерлаб олинади. Изобутилен оддий шароитда —140°C да эрийди ва —6,9°C да қайнайди, зичлиги 594 кг/м³ бўлган рангсиз газ.

Изобутилен амалда қуйидаги усуллар билан синтез қилинади:

1) изобутанни юқори ҳароратда турли оксид — катализаторлар иштирокида пиролиз қилиш билан:

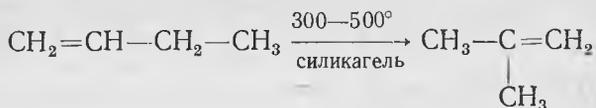


2) учламчи бутил спиртни (изобутанол) Al₂O₃ иштирокида юқори ҳароратда қиздириш билан:



Реакцияда катализатор сифатида алюминий оксид ёки оксалат кислота ишлатилади:

3) бутиленни боксит, силикагель каби катализаторлар иштирокида юқори ҳароратда изомерлаб олинади.



Изобутиленнинг сульфат кислота иштирокида полимерланиб, димер, тример каби бирикмалар ҳосил қилишини дастлаб, 1878 йилда А. М. Бутлеров топган. Шунингдек, изобутилен Фридел—Крафтс катализаторлари ва фосфат кислота иштирокида ионли механизм бўйича полимерланади.

Изобутилен асосан, эмульсияда ёки эритмада полимерлантирилади. Катализатор сифатида кўпинча сульфат кислота баъзан қалай, алюминий, титан каби металлларнинг хлорид ва фторид тузлари ишлатилади. Пероксидлар иштирокида ёмон полимерланади. Изобутилен ионли катализаторлар иштирокида жуда паст температурада ҳам (-80 — 100°) катта тезлик билан полимерланади. Изобутиленга катализатор қўшилганда баъзан портлаш юз бериши мумкин. Шу сабабли полимерланиш изобутиленнинг суяқ эритмасида олиб борилади ёки реакция тезлигини камайтириш мақсадида 0,01—0,5 процент миқдорида ингибитор (формальдегид фенол, крезол ва шу каби моддалар) қўшилади.

Изобутиленнинг бор фторид катализаторлигида полимерланишини олтингугурт, водород сульфид, меркаптанлар ва хлорид кислота анча сусайтиради. Шундай бўлишига қарамай, бор фторид иштирокида изобутилен -80° да ҳам жуда тез полимерланиб, молекуляр массаси 200000 га тенг полиизобутилен ҳосил қилади.

Изобутиленни газ ҳолида ҳам полимерлаш мумкин. Бунинг учун газ ҳолидаги изобутилен юқори температурада (200 — 300°) активланган силикагель қатламлардан ўтказилади. Аммо бу усулда олинган полиизобутиленнинг молекуляр массаси кичик бўлади.

Саноатда изобутилен эритмада (гександа) -80°C да бор фторид, AlCl_3 ва бошқа кўп валентли металлларнинг галогенидлари иштирокида полимерланади. Полиизобутилен каучуксимон полимер бўлиб, у турли мамлакатларда опшанол, вистанекс, полибутен каби номлар билан юритилади. У чўзилганда ўзининг дастлабки узунлигига нисбатан 15 мартагача узаяди. Полиизобутилен атмосфера, кислород ва озон таъсирини барқарор полимердир. Концентрланган минерал кислоталар ва ишқорлар эритмалари ҳам унга таъсир этмайди. Ўзининг бу хоссалари жиҳатидан полиизобутилен бошқа полимерлардан анча афзал туради.

Полиизобутилен уй температурасида аморф ҳолда бўлиб, совитилганда ҳам кристалланмайди. Агар у чўзилган ҳолда совитилса, макромолекулалари яхши ориентацияланади, полимер кристалл ҳолатга ўтади. Аммо чўзилган полиизобутилен бўша-

тилса, ўзининг дастлабки шаклига қайтиб, яна аморф ҳолатга ўтади. Полиизобутилен қуйидаги асосий хоссаларга эга:

Зичлиги, кг/см³ 910—930

Молекуляр массаси 70 000—230 000

Юмшаш ҳарорати, 0°С 100

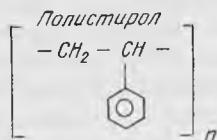
Шисаланиш ҳарорати, 0°С—68 дан—88

Диэлектрик хоссаси 1 кгц 2,4—2,9.

Полиизобутиленнинг диэлектрик хоссалари бошқа полимерларникидан анча юқори туради.

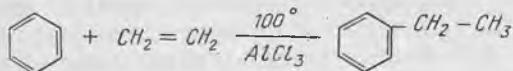
У тўйинган макромолекулага эга эканлиги сабабли турланган полимерга айланмайди. Бунинг учун изобутилен бошқа диен мономерлар билан сополимерланса, каучуксимон полимер ҳосил бўлади. Бундай сополимерлар таркибида 2—10 фоиз миқдорда диен мономер (изопрен, хлорпрен, дивинил кабилар) бўлади.

Бундай каучуклар механикавий хоссалари, кимёвий барқарорлиги жиҳатидан табиий каучукдан афзал туради.

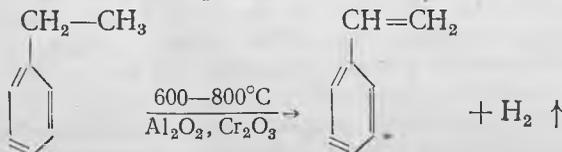


Полистирол ароматик полиолефинларнинг энг оддий вакиллари билан бири. Унинг мономери — стирол қуйидаги усуллар билан олинади:

1) стирол саноатда, асосан, этилбензолни дегидрогенлаш йўли билан олинади. Этил бензол эса бензол ва этилендан алюминий хлорид катализаторлигида синтез қилинади:

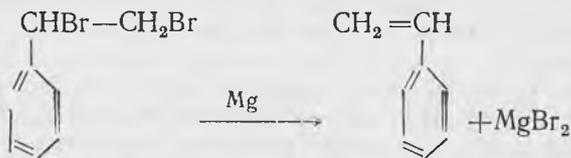


Бунинг учун олдин реакторда бензол билан алюминий хлорид аралаштирилади, сўнгра аралашмага этилен юборилади. Унга инициатор сифатида озроқ этил хлорид қўшилган бўлади. Этилен таркибида ацетилен бўлмаслиги шарт. У реакция экзотермик бўлганлиги туфайли реакторни совитиб, температура 95°С атрофида сақлаб турилади. Ҳосил бўлган этилбензол босим остида 600—800°С да қиздирилганда дегидрогенланиш реакцияси содир бўлади. Бу реакцияда катализатор сифатида алюминий, хром, рух ва молибден оксидлари ишлатилади:



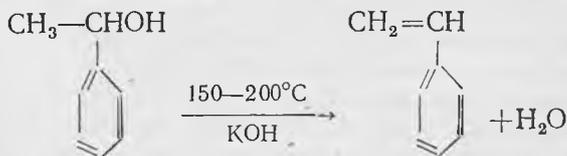
Бунда этилбензолнинг 40 фоизи стиролга айланади. У аралашмадан фракцион ҳайдалиб, ажратиб олинади. Полимерланиб қолмаслиги учун унга ингибиторлар (гидрохинон ёки *n*-учл-бутилпирокатехин) қўшилади. Полимерлашни бошлашдан олдин, одатда, стирол ингибитордан тозаланади. Бунинг учун у аввал 5%ли ишқор эритмасида, сўнг сувда ювилади, қуритилиб ҳайдалади;

1,2-дибромметилбензолга совуқда магний таъсир эттириш йўли билан:



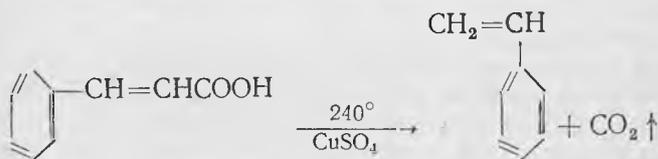
Бу усул асосан лаборатория шароитида қўлланилади;

3) α -ёки β -фенилэтил спиртни (150—200° атрофида) ишқор иштирокида дегидратлаш йўли билан:



Бу усул фақат лаборатория шароитида қўлланилади;

4) долчин кислота мис сульфат иштирокида 240°С атрофида қиздирилганда, декарбоксилация содир бўлади, натижада стирол олинади:



Тоза стирол оддий шароитда рангсиз суюқлик, —3,6°С да қотади ва 142°С да қайнайди. Зичлиги 904,5 кг/м³, қовушоқлиги 0,73 МПа.с, нур сишиш кўрсаткичи $n_D^{20} = 1,5468$.

Стирол эркин радикалли инициаторлар таъсирида ҳам, катализаторлар таъсирида ҳам полимерланади. Ҳар икки усулда олинган полистиролнинг молекуляр массаси полимерланиш ҳароратига боғлиқ.

Стиролни полимерлашда катализатор сифатида алюминий хлорид, водород фторид, калий хлорид, натрий ёки калий амидлар ишлатилади.

Амалда стирол, асосан, эркин радикалларга парчаланувчи инициаторлар иштирокида массада, эритмада ёки эмульсия ва суспензияда полимерланади. Инициаторлар сифатида водород

пероксид, натрий пероксид, бензол пероксид, азометан, тетрабутилдифенилэтан каби бирикмалар ишлатилади.

Стирол эритмада полимерланганда реакция узоқ давом этади ва ҳосил бўлган полимернинг молекуляр массаси унча катта бўлмайди. Суспензия ёки эмульсиядаги полимерланиш паст температурада ва тез содир бўлади. Молекуляр массаси ҳам катта қийматга эга бўлади. Бунда полимерланиш сувда олиб борилади, эмульгатор сифатида турли совунлар, лаурил кислота тузлари ишлатилади. Инициатор сифатида эса водород пероксид, бензоил пероксид ва персульфатлардан фойдаланилади. Полимерланиш тамом бўлгач, суспензияни коагуляцияга учратиб, полистирол ажратиб олинади.

Стирол эритувчисиз, яъни массада юқори температурада полимерланади. Бу усулда юқори молекуляр полимер ҳосил бўлиши учун кўп вақт керак (масалан, массада полистирол олиш учун стирол 60°C да 6 кун, 80°C да 4 кун, 150°C да 2 кун қиздирилади). Бундан ташқари, стирол массада полимерланганда ажралиб чиқадиган иссиқлик бир текисда тарқалмаганлиги туфайли, массанинг турли жойларида молекуляр массаси ҳар хил бўлган полимер ҳосил бўлади. Блокнинг ичида паст молекуляр, четларида эса юқори молекуляр полистирол ҳосил бўлади. Чунки массанинг ўртасида ажралаётган иссиқлик тезда тарқалиб кета олмай, макромолекуларни деструкциялайди.

Блок полистирол — рангсиз ёки оч сариқ, тиниқ полимер, унинг молекуляр массаси ортган сари органик суюқликларда эрувчанлиги камаяди. Унинг молекуляр массаси 200000 дан ортиқ бўлса эфир, гексан, бензол ва толуолларда эримаё, фақат бўлади.

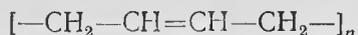
Полистирол химиявий таъсирга яхши бардош беради. У ишқор ва минерал кислоталар эритмасида парчаланмайди, спиртлар ва минерал мойларда эримаёди. юқори ҳароратда ҳам ўзининг механикавий хоссаларини сақлаб қолади. Шунинг учун полистирол полимерлар орасида муҳим ўринда туради. У бошқа полимер моддаларга нисбатан кўп ишлаб чиқарилувчи саноат маҳсулоти бўлиб, дунёнинг барча мамлакатларида бакол, бектрин, гедекс, каринск, кюрен каби номлар билан ҳам юритилади.

Молекуляр массаси унча юқори бўлмаган полистирол лак сифатида ишлатилади.

Полистирол яхши диэлектрик хоссаларга эга бўлгани туфайли кабель саноатида ва электротехникада кенг ишлатилади. У тиниқлиги жиҳатидан оддий шишадан қолишмайди ва 90% гача нур ўтказиши, сувни шиммайди. Шунинг учун ундан турли буюмлар, машиналарнинг деталлари, уй-рўзғор асбоблари ҳам ясалади.

Стиролнинг сополимерлари (бутадиен, акрилонитрил, метилакрилат, винилкарбазол ва ҳоказолар билан бирликда) техникада кўп ишлатилади. Стиролнинг тўйинмаган кислоталар билан ҳосил қилган сополимерлари ҳам лак саноатида катта аҳамиятга эга.

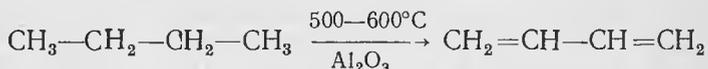
Полибутадиен



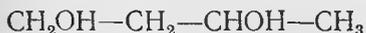
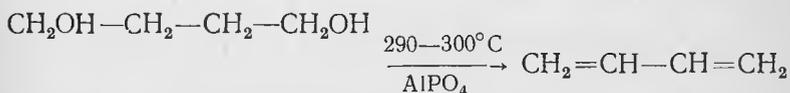
Полибутадиен дивинил (1,3-бутадиен)ни полимерлаш натижа-сида ҳосил бўлади.

Дивинилни биринчи марта С. В. Лебедев этил спиртдан син-тез қилган. Ҳозир у саноатда, асосан, нефть ва табиий газлардан олинади. Бу газлар нефтни крекинглаш жараёнида ҳам ҳосил бўлади. Бутадион асосан қуйидаги усуллар билан олинади:

а) бутан ва бутен газлар аралашмасини юқори температура-да металл оксидлари катализаторлигида дегидрогенлаш;

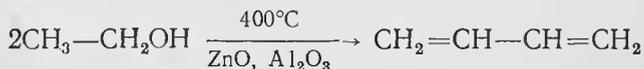


б) 1,3 ёки 1,4-бутандиолларни катализаторлар иштирокида дегидратлаш:



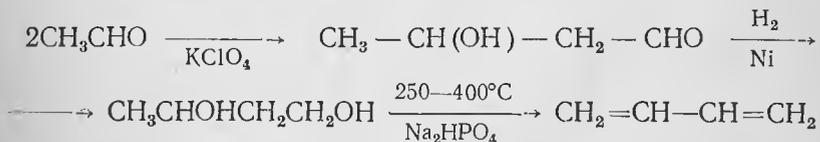
Бу реакция юқори босим ва 290—300°C температурада алю-миний фосфат катализаторлигида содир бўлади;

в) С. В. Лебедев усули бўйича этанол юқори температурада металл оксидлари иштирокида дегидратланса, бутадиен ҳосил бў-лади:



Бунда тоза бутадиен олинса ҳам, этанол озиқ-овқат маҳсулотла-ридан синтез қилинганлиги туфайли бу усул кам қўлланилар эди. Сўнгги йилларда этанолни этилендан синтез қилиш усули кашф этилгач, дивинил Лебедев усули бўйича яна олинadиган бўлди;

г) сирка альдегидни алдоль конденсатлаш ва ҳосил бўлган диолни дегидратлаш йўли билан ҳам бутадиен олиш мумкин:



Бутадиен оддий шароитда газ,— 4,5°C да қайнайди,— 190°C да кристалланади.

Суyoқ ҳолдаги тоза бутадиен оддий шароитда жуда секин по-лимерланади. Бутадиенни иситиш ёки унга нур таъсир эттириш билан полимерланиш тезлигини ошириш мумкин. Бироқ, бу усул билан ҳосил қилинган полибутадиеннинг молекуляр массаси ун-ча юқори эмас. Бу усул саноатда қўлланилмайди.

Бутадиенни саноат миқёсида полимерлаш каталитик (натрий метали) ва инициатор бирикмалар ёрдамида кенг амалга оширилади. Уни массада олинадиган бўлса, маҳсулот молекуляр масса жиҳатидан анча полидисперс бўлади. Чунки бутадиеннинг полимерланиши экзотермик реакция бўлиб, бунда ажралиб чиқаётган иссиқлик полимер макромолекулаларини қисман деструкциялайди.

Полимерланиш эритмада, айниқса, эмульсияда олиб борилса, макромолекулалар парчаланиши бартараф бўлади, чунки реакцияда чиқадиган иссиқлик сув ёки эритувчига ютилиб, температура анча пасаяди.

Саноатда полибутадиен олиш мономернинг сувдаги эмульсиясини кислота катализаторлигида полимерлашга асосланган. Бу усулда олинган полибутадиен латекс ҳолатда бўлади ва уни эритмадан электролитлар қўшиш билан чўкмага туширилади. Полимерланиш мономернинг 1,4- бирикиши асосида бўлади:

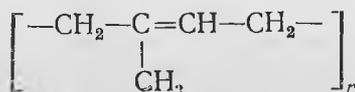


Дивинил бирикмаларни полимерлашнинг С. В. Лебедев кашф этган усули катта аҳамиятга эга. Бу усулга биноан суюқ бутадиен ёки унинг органик суюқликлар (бензин, ксилол, циклогексан) даги эритмаси натрий метали иштирокида полимерланади. Занжир тармоқланиб кетмаслиги ва полимер полидисперс бўлиб қолмаслиги учун эритмага модификаторлар ҳам қўшилади. Модификаторлар сифатида сирка альдегид, винил эфирлари, кетонлар, диоксан каби бирикмалар ишлатилади.

Газ ҳолдаги бутадиенни натрий метали иштирокида узлуксиз полимерлаш саноатда қўлланиладиган энг асосий технологик усул ҳисобланади. Бу усулга мувофиқ, тозаланган бутадиен 30—35°C да 0,3—0,5 МПа босимда натрий металининг керосиндаги суспензияси ва алифатик органик кислоталар (олеин, пальмитин, стеарин кислоталар аралашмаси орқали ўтказилади).

Полимерланиш шароитига қараб полибутадиеннинг молекуляр массаси 25000 дан 750000 гача бўлади. Полибутадиен ароматик ва алифатик углеводородлар ҳамда уларнинг хлорли ҳосилаларида яхши эрийди, сувни эса деярли шиммайди. У иссиққа анча чидамли, 220°C да деполимерлана бошлайди. Полибутадиен кислород таъсирида тез оксидланади, ультрабинафша нурлар таъсирида эса парчланади. Натрий метали катализаторлигида олинган полибутадиен «буна» деб аталади. У ўзининг кўп хоссалари билан табиий каучукдан қолишмайди.

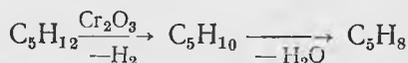
Полиизопрен



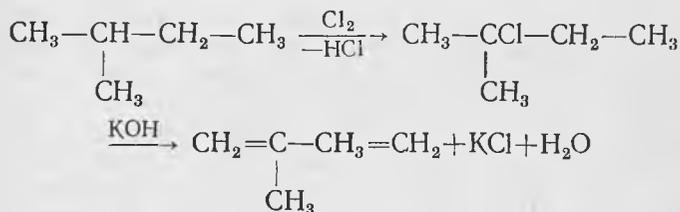
Полиизопрен 2-метил-1, 3-бутадиен (изопрен) ни полимерлаш натижасида ҳосил бўлади. Шунини айтиб ўтиш керакки, табиий каучук ва гуттаперчалар ҳам изопреннинг полимерларидир. Изопрен $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) - \text{CH} = \text{CH}_2$ — тўйинмаган $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ қатордаги углеводород диен бирикма.

Изопрен дастлаб 1860 йилда табиий каучукни парчалаш натижасида олинган. Ҳозирги вақтда изопрен қуйидаги йўллар билан олинади:

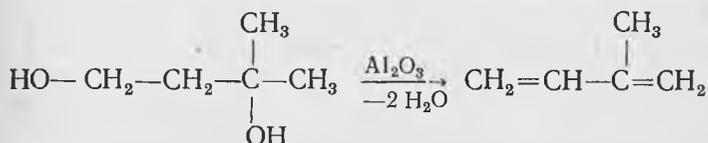
1) саноатда изопрен изопентан — амилен аралашмасини оксидли катализаторлар, кўпинча, хром (III)-оксид иштирокида дегидрогенлаб олинади:



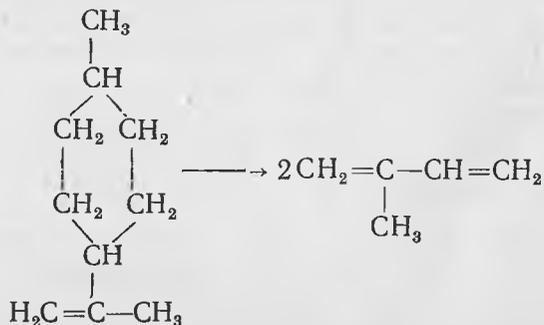
2) изопентан ёки изопентенни хлорлаб, дастлаб 2-хлор-2-метилбутан ҳосил қилинади, сўнгра улардан водород хлорид ажратилиб, изопрен олинади:



3) диолларни дегидратлашдан ҳам изопрен олиш мумкин:

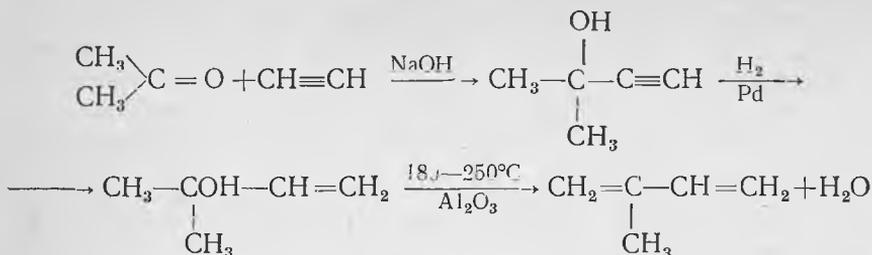


4) терпенлар юқори температурада платина группаси металлари катализаторлигида пиролиз қилинганда ҳам изопрен ҳосил бўлади:



5) А. Е. Фаворский кашф этган усулга мувофиқ ацетон, ацетилен ўювчи натрий ёки натрий амид аралашмасини қиздириш

натижасида ҳосил бўладиган метилбутинолни дегидратлаш жараёнидан ҳам изопрен ҳосил қилинади:



Тоза изопрен оддий шароитда суюқлик, қайнаш температураси -34°C , музлаш температураси $-146,8^\circ\text{C}$. Изопрен бутадиен ва хлорпрен каби турли шароитда тезда полимерлана олади. Синтетик полиизопрен хоссалари жиҳатидан табиий каучукдан қолишмайди, баъзи хоссалари бўйича эса ундан ҳам афзалроқдир.

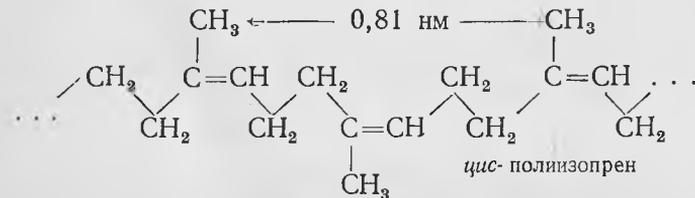
Агар изопрен юқори температурада полимерланса, молекуляр массаси катта бўлмаган мойсимон олигомер ҳосил бўлади.

Изопрен саноатда эмульсияда ёки эритмада инициаторлар (барий ёки натрий пероксид, бензоил пероксид) иштирокида полимерланади. Натрий иштирокида $60-70^\circ\text{C}$ да карбонат ангидрид атмосферасида полимерланган полиизопрен хоссалари жиҳатидан табиий полиизопренга ўхшаш эластик ва тиниқ бўлади. Изопрен минерал ва органик кислоталар, алюминий хлорид каби тузлар иштирокида ҳам полимерланиш реакциясига кириша олади:

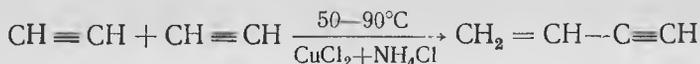


Изопрен махсус катализаторлар воситасида (айниқса, литий — органик бирикмалар таъсирида) полимерланганда стереотартибли полимер ҳосил бўлади.

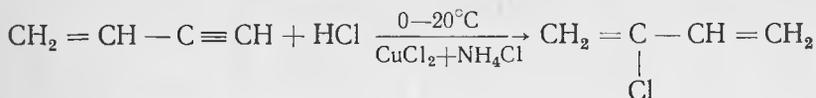
Табиий полиизопрен, одатда, икки фазовий изомер ҳолида учрайди. Улардан бири *цис*-табиий каучук бўлиб, иккинчиси *транс*-гуттаперчадир. Полиизопрен *цис* — изомерида элементар бўғинлар ўзаро қуйидаги вазиятда жойлашган:



Каучук элементар бўғинларнинг идентик даври икки изопрен молекуласи қолдигидан ташкил топган бўлиб, 0,81 нм га тенг.



Реакциянинг иккинчи босқичида винилацетиленга водород хлорид бириктириб хлоропрен олинади. Бу босқичда ҳам катализатор сифатида мис ва аммоний хлоридлар аралашмаси ишлатилади:



Ҳосил бўлган хлоропренни полимерлашдан аввал яхшилаб тозалаш зарур.

Хлоропрен оддий шароитда тиниқ рангсиз суюқлик, $59,4^\circ\text{C}$ да қайнайди. У ишлаб чиқарилиш миқдори ва ишлатилишига кўра синтетик каучук мономерлари орасида бутадиендан кейин иккинчи ўринни эгаллайди.

Хлоропрен, шароитга қараб, катализатор ёки инициаторлар таъсирида, ионли ёки радикал механизм бўйича полимерланади.

Хлоропрен, ҳатто катализаторлар иштирокисиз ҳам тез полимерланади. Катализаторсиз ҳосил бўлган полимернинг хоссалари реакция температураси ва реакция олиб борилаётган идишнинг материалга боғлиқ бўлади, чунки полимерланиш жараёнида водород хлорид ажралиб чиқади. У идиш метали билан реакцияга киришиб қўшимча реакцияларга сабабчи бўлиши мумкин. Бунга йўл қўймаслик мақсадида хлоропрен деворининг ички томонига бакелит лаки суртилган реакторларда, азот атмосферасида $30-35^\circ\text{C}$ температурада полимерланади. Реакцион муҳитдаги кислороднинг миқдори ҳам ҳосил бўлган каучукнинг хоссаларига таъсир этади. Кислород (ёки инициатор) жуда кўп бўлса, полимер занжирлари тармоқланиб кетади.

Хлоропрен массада (катализатор иштирокисиз юқори температурада), эмульсияда ёки инерт суюқлик эритмасида полимерланиши мумкин.

Хлоропрен массада полимерлаш унчалик аҳамиятга эга эмас. Саноатда хлоропрен массада $35-40^\circ$ да гель ҳосил бўлгунга қадар полимерланади. Сўнгра гелни тетрахлорметанда эритиб, реакция ҳарорати оширилади ва полимерланиш 60°C ли эритмада тугалланади.

Хлоропренни эмульсияда полимерлаш яхши натижалар беради. Полимерланиш вақтида модификатор ва регулятор ишлатиш ҳосил бўладиган каучукнинг полимерланиш даражасини тартибга солиш имконини беради.

Хлоропрен катализатор ёки инициаторлар иштирокида полимерланса, полимернинг хоссалари янада яхшиланади. Полимерланиш жараёнининг инициатори ёки катализатори сифатида бензоил пероксид, водород пероксид ва персульфат кислота тузлари ишлатилади. Полимерланиш сувли эритмада олиб борилганда эмульгатор сифатида совунлар, триэтанолламин, алкилнафталин-сульфокислота тузлари ва ҳоказолардан фойдаланилади. Модификация

фикатор сифатида этилен оксид, эпихлоргидрин, гиосульфит, олтингурут, сульфит ангидрид, меркаптанлар, ароматик сульфскислоталар каби бирикмалар ишлатилади.

Юқоридаги усуллардан ташқари, хлоропрени ультрабинафша нур таъсирида ва босим остида ҳам полимерлаш амалда кенг тарқалган.

Реакция шароитига ва усулига қараб 4 хил полихлоропрен олинади:

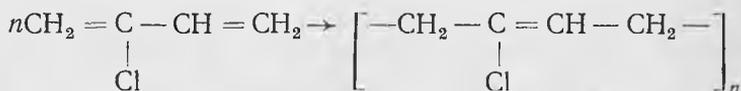
1) α -полихлоропрен, хлоропренинг бензолдаги эритмаси оддий шароитда 35—40% гача полимерланганда ҳосил бўлади. Полимер чизиксимон органик эритувчиларда эрийди;

2) ω -полихлоропрен, α -полихлоропрени полимерлаш давом эттирилганда ҳосил бўлади. Полимер донатор, эластикмас. Унинг макромолекулалари жуда тармоқланган, эритувчиларда эримайди. Полимерларнинг ω -ҳолатга ўтиши учун уни саноатда қайта ишлашда кўп қийинчиликлар туғдиради;

3) β -полихлоропрен хлоропрени 60°C да ҳавосиз жойда полимерланганда мойсимон суюқлик тарзида ҳосил бўлади;

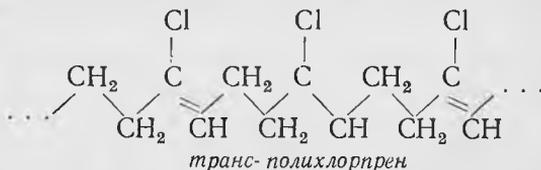
4) μ -полихлоропрен, хлоропрени 25°C да узоқ вақт давомида полимерланганда эластик, ҳеч қандай эритувчида эримайдиган полимер ҳолида ҳосил бўлади.

Бу тўрттала полихлоропренинг ҳосил бўлиш реакциясини қуйидаги умумий тенглама билан ифодалаш мумкин:



Саноатда олинadиган полихлоропрен ташқи кўриниши жиҳатидан каучукка ўхшайди. Молекуляр массаси 100000—300000 атрофида бўлиб, хлорланган углеводородларда бир оз эрийди.

Полихлоропрен элементар бўғинларининг тузилиши *транс*-ҳолатда бўлиб, у гуттаперчани эслатади:



Полихлоропрен макромолекуласи оддий шароитда кристалл тузилишли қаттиқ модда бўлиб, 50—60°C да аморф ҳолатга ўтади, 80—90°C да юмшайди. Унинг зичлиги 1,25—1,30 г/см³ га тенг. Хоссалари жиҳатидан табиий каучукка ўхшаб кетади. Аммо органик эритувчилар таъсирига чидамлилиги билан табиий каучукдан фарқланади. Ундан техникада органик суюқликлар таъсирига барқарор буюмлар тайёрланади.

Полихлоропрен юқори ҳароратда барқарор ва ишқаланиш вақтида оз едирилади. Шунинг учун ундан транспортёр ленталари, тасмалар ҳам тайёрланади. У аланга таъсирдан ёнмайди ва шу

сабабли электр кабелларни қоплаш учун кўп миқдорда сарфланади. Полихлоропрен газларни ўтказмайдиган, агрессив муҳит таъсирига чидамли бўлгани учун у химия саноати учун турли аппаратлар, резина шимдирилган брезент ва бошқа материаллар ясашда ҳам ишлатилади. Полихлоропрендан автомашина, самолёт ва қишлоқ хўжалик машиналарининг ғилдираклари учун шиналар ҳам тайёрланади.

Поливинилиденхлорид



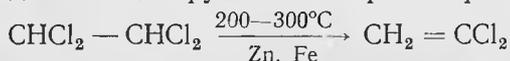
Поливинилиденхлорид винилиденхлоридни полимерлаш натижасида ҳосил бўлади. Винилиденхлорид қуйидаги усуллар билан олинади:

1) винилхлорид темир (III)-хлорид катализаторлигида 80°C да хлорланади. Ҳосил бўлган трихлорэтан ўювчи натрийнинг 10% ли эритмаси билан қайнатилса, винилиденхлорид ҳосил бўлади:



Ишқор ўрнига барий, кальций ёки мис хлорид ишлатиш ҳам мумкин. Саноатда винилиденхлорид, асосан шу усулда синтез қилинади.

2) 1, 1, 2-тетрахлорэтан таркибидан бир молекула хлор ажратиб олинади. Реакция рух ёки темир иштирокида боради:



Ҳар иккала реакция натижасида винилиденхлорид билан бир қаторда 1,2-дихлорэтан ҳам ҳосил бўлади. Шунинг учун реакция натижасида ҳосил бўлган винилиденхлорид бегона аралашмалардан тозаланиб, азот атмосферасида сақланади. Винилиденхлорид оддий шароитда рангсиз суюқлик, 32°C да қайнайди, — 123°C да қотади.

Винилиденхлорид полимерланиш хусусияти жиҳатидан винилхлорид, винилфторид ва бошқа мономерлардан фарқ қилади. У фақат паст температурада ва ҳатто, қоронғи жойда полимерланади. Винилиденхлорид ультрабинафша нур таъсирида — 35°C дан ҳам паст температурада полимерлана олади. Уни техникада, кўпинча, эмульсия ёки суспензияда полимерланади. Катализатор сифатида турли пероксидлар (бензоил, ацетил ва водород пероксидлар) ёки аммоний персульфат, эмульгатор сифатида — алкилсульфоқислота тузлари ишлатилади.

Винилиденхлоридни массада ҳам полимерлаш мумкин. Бунинг учун у юқори босим остида суюқ ҳолга келтирилиб, пероксидлар иштирокида қиздирилади.

Поливинилиденхлорид оқ, мўрт полимер бўлиб, фақат юқори температурада баъзи органик эритувчиларда (тетрахлорметан, тетрачлорэтан ва шунга ўхшашларда) оз миқдорда эрийди. Уни

чўзилса, суюқлантириб секин совитилса кристалланади ва механикавий хоссалари ўзгаради.

Кристалл ҳолидаги поливинилхлорид жуда мустаҳкам, чўзиб ориентациялаш натижасида унинг мустаҳкамлигини 6 баравар ошириш мумкин. Бунда поливинилиденхлориднинг мўртлиги камайиб, эластиклиги ортади.

Бу полимер ҳам поливинилхлорид ва поливинилфторид каби турли химиявий моддалар таъсирига чидамли. Шунинг учун ундан ишқор ва кислоталар таъсирига чидамли трубалар ясалади.

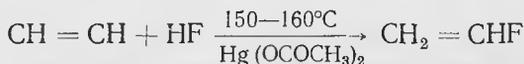
Кўпинча, винилиденхлоридни бошқа мономерлар (винилхлорид диенлар, акрил кислота эфирлари ва ҳоказолар) билан сополимерлаб саноат аҳамиятига эга сополимерлар олинади. Бундай сополимерларнинг мўртлиги кам, мустаҳкамлиги ҳамда кислота ва ишқорлар таъсирига чидамлилиги юқори бўлади.

Поливинилфторид



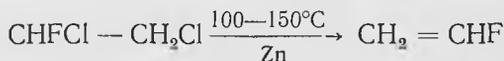
Поливинилфторид винилфторидни полимерлаш натижасида ҳосил бўлади, винилфторид эса қуйидаги усуллар билан олинади:

1) ацетиленга водород фторид бириктирилади. Реакция шароити винилхлорид синтез қилишдаги каби бўлиб, катализатор сифатида симоб ацетат шимдирилган активланган кўмир ишлатилади;

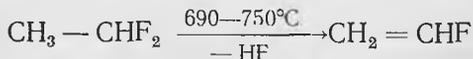


Винилфторид саноатда асосан ана шу усулда синтез қилинади;

2) 1-фтор -1, 2- дихлорэтандан рух ёки темир таъсирида бир молекула хлор ажратилади; реакция турли эритувчилар иштирокида, кичик босим остида олиб борилади:



3) Дифторэтанни дегидрофторлаш орқали ҳам винилфторид олинади:



Винилфторид оддий шароитда рангсиз газ,—72,2° да қайнайди, —160°С қотади. Винилфторид катализатор ва инициаторлар иштирокида эритмада, эмульсияда ва массада осон полимерланади.

Газ ҳолидаги винилфторид барқарор, қийинчилик билан полимерланади. Уни полимерлаш учун катализаторлардан ташқари юқори босим (100 МПа атрофида) ҳам зарур. Поливинилфториднинг хоссалари мономернинг тозалигига ва полимерланиш шароитига боғлиқ.

Винилфторидни эритмада полимерлаш қуйидагича амалга оширилади:

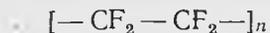
Винилфторид (мономер) яхши эрийдиган, лекин унинг полимери эрмайдиган органик эритувчиларда эритилади. Эритмага инициатор қўшиб 10 МПа босим остида 60—80°C да бир неча соат давомида қиздирилади. Ҳосил бўлган поливинилфторид чўкмага тушади.

Винилфторид эмульсияда ҳам полимерланади. Умуман, винилфторидни винилхлорид полимерланган барча шароитларда полимерлаш мумкин.

Поливинилфторид оқ, қаттиқ полимер, молекуляр массаси 15000 гача боради. У ўзининг хоссаларига кўра поливинилхлоридга ўхшайди, фақат кристалланиш хусусияти билан ундан фарқ қилади.

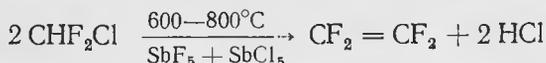
Поливинилфторид иссиққа чидамлилиги, юқори ҳароратда юмшаши ва паст ҳароратда эластиклигини сақлаши туфайли техниканинг турли тармоқларида ишлатилади. Винилфториднинг бошқа мономерлар билан ҳосил қилган сополимерлари яхши диэлектрик бўлгани сабабли электротехникада кенг қўлланилади. Аммо винилфторидни олиш усули ҳали яхши йўлга қўйилмагани учун ҳозирча поливинилфторид оз миқдорда ишлаб чиқарилмоқда.

Политетрафторэтилен



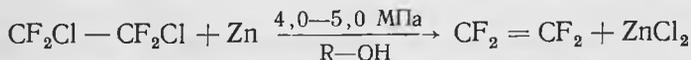
Политетрафторэтилен ёки тефлон тетрафторэтиленни юқори босимда ва (турли шароитда) полимерлаш натижасида ҳосил бўлади. Тетрафторэтилен қуйидаги усуллар билан олинади:

1) дифторхлорметанни юқори ҳароратда катализаторлар иштирокида атмосфера босими остида (тетрафторэтилен саноатда асосан шу усул олинади): реакция кумуш ёки платина вайда 600—800°C да олиб борилади;

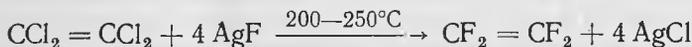


Ҳосил бўлган тетрафторэтилен ректификация усули билан яхши-лаб тозаланади;

2) тетрафтордихлорэтанни кукун ҳолидаги рух билан қиздириб, (органик эритувчида) 4,0—5,0 МПа босим остида олинади;



3) тетрафторэтиленни кумуш фторид билан 200—250°C да қиздириб олинади:



Тетрафторэтилен оддий шароитда газ зичлиги 1,519 г/см³, —76,3°C да қайнайди, —142,5°C да қотади. Тетрафторэтилен атмосфера

босимида ўз-ўзидан ҳарорат таъсирида аста-секин полимерланади, шу сабабдан тетрафторэтилен турли ингибиторлар билан бирга сақланади. Ингибиторлар сифатида, учамчи аминлар, терпенлар аралашмаси ва тетрагидронафталин каби моддалар ишлатилади. Унинг 13,4—46,4% миқдори билан ҳавонинг аралашмаси хавфли бўлиб, портлаш хусусиятига эга.

Терафторэтилен полимерланаётганда кўп миқдорда иссиқлик чиқади (169,6 Ж/моль). Бу эса мономер ва ҳосил бўлаётган полимернинг парчаланишига сабаб бўлади. Шунинг учун полимерланиш пайтида системани совитиб туриш зарур.

Саноатда тетрафторэтилен эмульсияда, суспензияда сув ёки органик эритувчи муҳитида 80°C да полимерланади.

Тетрафторэтиленни массада полимерлаш учун (у газ бўлгани учун) инициатор (пероксидлар, персульфатлар, перборатлар, азо-бирикмалар) солинган реакторга юқори босим остида юборилади. Мономер ва инициатор аралашмаси 70—90° да 100 МПа га яқин босим остида бир неча соат қиздирилади.

Тетрафторэтиленни эритмада полимерлашда эритувчи сифатида спирт, ацетон, хлороформ, тетрахлорэтан ёки эфирлар ишлатилади. Хлороформ ва тетрахлорэтан муҳитида олинган полимернинг молекуляр массаси унча катта бўлмайди. Тетрафторэтилен суспензияда полимерланганда оксидланиш-қайтарилиш системалари $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 + \text{NaHSO}_3]$ ёки $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_8 + \text{Fe}^{2+}$ инициаторлар сифатида ишлатилади. Бу усул билан заррачаларининг ўлчами 1 дан 6 мм бўлган оқ кукунсимон политетрафторэтилен олинади.

Тетрафтор этиленни сувли муҳитда эмульсион полимерлаганда инициатор сифатида аммоний персульфат, $((\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8)$ қаҳрабо кислотанинг пероксиди, эмульгатор сифатида эса перфторкарбон кислотанинг тузлари ишлатилади. Тетрафторэтиленни органик эритувчиларда полимерлаб молекуляр массаси 20 000—30 000 бўлган жуда майда дисперс политетрафторэтилен олинади.

Политетрафторэтилен оқ кукун бўлиб, у тефлон, фторопласт-4, алгофлон, сорефлон, диафлон, пермафлон деб ҳам аталади. Унинг механикавий хоссалари бошқа полимерларнинг механикавий хоссаларига нисбатан анча яхши ва у юқори температурага чидамли. Тефлон 327°C га яқин ҳароратда бир оз юмшайди ва 400°C дан юқорида парчалана бошлайди. У суюқланмайди, ҳатто очиқ аланганда ҳам ёнмайди, суюқликларда бўкмайди, эримайди. У концентранган сульфат, нитрат кислоталар, ишқорлар ва ҳатто, водород фторид таъсирига ҳам чидамли. Унга оксидловчи моддалар таъсир этмайди. Умуман, политетрафторэтилен агрессив моддалар таъсирида чидамлилиги жиҳатидан олтин ва платинадан ҳам юқори туради. Тефлоннинг бу хоссалари юқори ҳароратда ҳам сақланади.

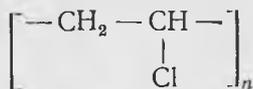
Тефлон жуда яхши диэлектрик. Унинг бу хоссаси юқори ҳарорат, турли химиявий бирикмалар, юқори частотали ток таъсирида ҳам ўзгармайди. Булар ундан юқори ва ультра юқори частотали ток остида ишлатиладиган изоляторлар тайёрлаш имконини

беради. Тефлоннинг сувда ҳўлланмаслиги унинг кабель саноатидаги аҳамиятини янада орттиради.

Тефлондан кимё саноати учун турли асбоблар (станок, реактор, жўмрак, мембрана, насос ва ҳоказолар), эластик найлар, турли диаметрдаги трубалар ясалади. Тефлондан турли поропластлар ҳам тайёрлаш мумкин. Поропластан ясалган филтёрлар агрессив суюқликларни тозалашда катта аҳамиятга эга. Поропластларни, шунингдек исталган материалнинг сиртига ёпиштириш мумкин.

Тефлоннинг инертлигидан фойдаланиб, озиқ-овқат саноати учун зарур турли асбоб-ускуналар ясалмоқда. Ундан ясалган идишлар ва пардалар доришунослик саноатида ҳам ишлатилади. Тефлондан ясалган турли сунъий аъзолар киши организмнинг қисмлари ўрнида ишлатилиши мумкин.

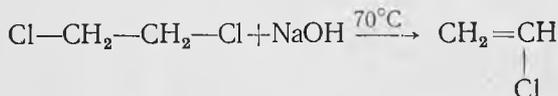
Поливинилхлорид



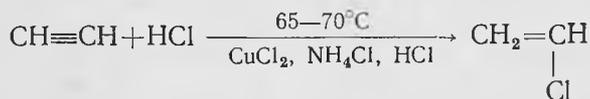
Поливинилхлорид винилхлоридни органик эритувчиларда ёки суспензияда, эмульсияда, массада радикал инициаторлар иштирокида полимерлаб олинади.

Винилхлорид эса амалда қуйидаги усуллар билан олинади:

1. а) амалий тажрибада ишқорий муҳитда (NaOH спиртдаги суспензияси) 70°C да дихлорэтанни дегидрохлорлаб олинади;



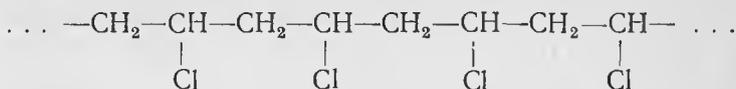
б) ацетиленни катализаторлар иштирокида гидрохлорлаб олиш мумкин:



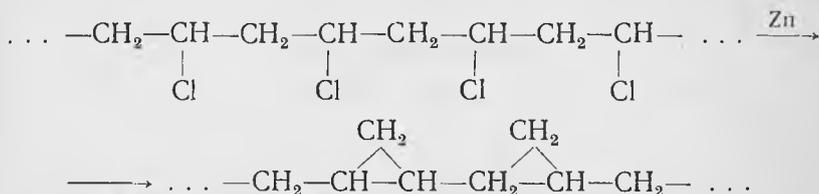
2. Саноатда ацетиленни газ фазасида контакт усули билан 120—220°C да катализаторлар (HgCl₂; BaCl₂) иштирокида гидрохлорлаб олинади. Тоza мономерни пулат идишларда —50 дан —30°C гача узоқ вақт ингибаторсиз сақлаш мумкин.

Винилхлорид ўзига хос ёқимли, ҳидли, рангсиз газ, зичлиги —15°C да 0,9730 г/см³, суюлиш ҳарорати —153,8°C, —13,8°C да қайнайди. Наркотик модда, жуда оз миқдори бошни айлантиради, ҳавода энг юқори миқдори 0,5% дан ошмаслиги керак. Поливинилхлорид чизиқли тузилишга эга, оқ қаттиқ модда. Полимерланиш шароитига қараб унинг кристаллик даражаси 10 дан 35% гача бўлиши мумкин. Техник поливинилхлориднинг молекуляр массаси 16000—30000, зичлиги 1350—1460 кг/м³, шишаланиш ҳарорати 87—95°C, 150°C да парчаланади; кетонларда, эфирларда,

хлорли углеводородларда эрийди. Уртача молекуляр массаси қуйидаги тенгламадан топилади: $[\eta] = 2,4 \cdot 10^{-5} M^{-0,7}$ (циклогександа 30°C). Поливинилхлорид молекуласидаги хлор атомлари 1,2 ҳолда тартибли кетма-кет жойлашган.



Бундай чизиқли тузилишни поливинилхлорид эритмасини рух метали иштирокида қиздириб, ҳосил бўлган циклик бўғинли полимерни ўрганиш билан исботлаш мумкин:



Поливинилхлорид халқ хўжалигининг турли тармоқларида жуда кўп миқдорда ишлатилади. Сунъий чарм, қурилиш материаллари (ленолеум) ҳар хил аппаратларнинг эҳтиёт қисмлари, найчалар, маълум миқдорда тола ҳам олинади.

Поливинилхлорид қуйидаги усуллар билан олинади:

1. Винилхлорид радикал инициаторлар (пероксидлар, азодинитрил ва ҳ. к.) иштирокида $30-70^\circ\text{C}$ да автоклавда полимерланади. Мономернинг полимерга айланиш даражаси $65-70\%$ ни ташкил қилади.

2. Суспензияда радикал инициаторлар иштирокида $30-70^\circ\text{C}$ ва $0,4-1,2-\text{Mn}/\text{m}^2$ ҳажми $10-25 \text{ m}^3$ бўлган реакторларда винилхлорид полимерланади.

3. Эмульсияда винилхлоридни радикал инициаторлар иштирокида $40-60^\circ\text{C}$ ва $0,5-0,8 \text{ Mn}/\text{m}^2$ 2—5 соат вақт оралиғида полимерланади.

4. Винилхлоридни органик эритувчиларда (дихлорэтан, бензол, хлорбензол) радикал инициаторлар иштирокида полимерланади. Полимерланиш жараёнининг тезлиги мономер билан инициатор концентрациясига боғлиқ:

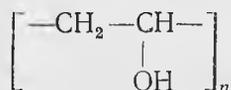
$v = k [M]^{3/2} \cdot [I]^{1/2}$ орқали ифодаланади. Иссиқликка чидамли поливинилхлорид суспензияда полимерланиш усули билан $10-15^\circ\text{C}$ да оксидланиш-қайтарилиш системалари иштирокида олинади. Ҳосил бўлган поливинилхлорид қуйидаги хоссаларга эга:

қовушоқлик ҳадди, дл/г. ш. . .	1,3 — 1,4
зичлиги, г/см ³ . . .	1,41
шишланиш ҳарорати, T _ш °С. . .	95—96
пластификаторда бўқиш вақти, мин.	5
намлиги, %	0,2

Бундай хусусиятларга эга бўлган поливинилхлорид турли хил мақсадларда ишлатиш учун қувурлар, насослар учун эҳтиёт қисмлар ва юқори ҳарорат шароитида ишлатиш учун чидамли бўлган буюмлар тайёрлашда ишлатилади. Поливинилхлорид асосида тайёрланган пластмассалар — плёнкалар, толалар, пластикатлар, сунъий чарм маҳсулотлари винилпластлар халқ хўжалигининг ҳамма тармоқларида кенг ишлатилмоқда.

Поливинилхлорид саноат миқёсида биринчи марта 1935 йилда Германияда ишлаб чиқилган. Утган давр ичида дунёда ишлаб чиқариладиган полимерлар салмоғининг 25% ни (20 млн тоннага яқин) поливинилхлорид ташкил қилади.

Поливинил спирт



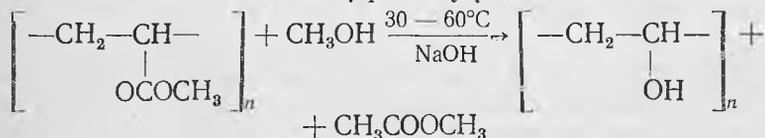
Поливинил спирт винил спиртнинг полимери бўлса ҳам, у ви-нилацетатдан олинади, чунки винил спирт ўта беқарор модда бўлганидан оддий шароитда учрамайди.

Шу сабабли поливинил спирт синтез қилиш учун аввал винил-ацетатни полимерлаб, сўнгра гидролизланади.

Амалда поливинилацетат қуйидаги усуллар билан гидролизланади:

1) Ишқорий муҳитдаги алкоголиз. Бу усулга мувофиқ поливинилацетат натрий ёки калий гидроксиднинг метил спиртдаги эритмаси билан хона ҳароратида аралаштирилади. Реакция натижасида толасимон поливинил спирт ажралиб чиқа бошлайди. Гидролиз охирлагач, аралашма яна 2 соат давомида 60—70°C да қиздирилади. Ҳосил бўлган поливинил спирт яхши ювилиб, қуйи молекуляр моддалардан тозаланади. Гидролиз учун ўювчи натрий ўрнига аммиак эритмаси ишлатилганда олинган поливинил спиртни қуйи молекуляр моддалардан тозалаш осонлашади.

Поливинилацетатнинг ишқорий муҳитда алкоголизи:



Жараённинг шароитига кўра ҳосил бўлган поливинил спирти таркибида кам миқдорда ацетат группаси қолдиқлари 0,05 дан 5% гача бўлиши мумкин. Жараённинг активланиш энергияси ишқорий алкоголиз учун 54,47 кЖ/моль, кислотали алкоголиз учун 55,3 кЖ/моль.

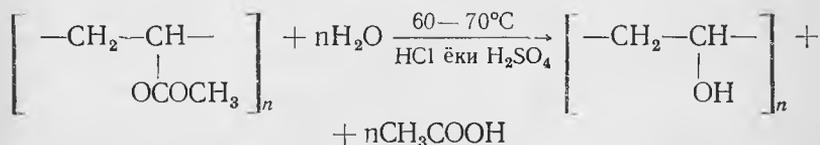
2) Кислотали муҳитдаги гидролиз. Бу усулга мувофиқ поливинилацетат сульфат ёки хлорид кислота эритмаси билан 60—70° да бир неча соат аралаштирилади. Реакция учун поливинилацетатнинг этил ёки метил спиртдаги эритмаси олина-

ди. Гидролиз охирида оқ толасимон поливинил спирт ажралиб чиқади. У спирт билан ювилади ва қуритилади.

Агар катализатор сифатида сульфат кислота олинса, оз бўлса ҳам ҳосил бўлган поливинил спиртнинг сульфозефири полимернинг хоссаларини ёмонлаштиради. Гидролизлаш учун хлорид кислота олинган бўлса, сарғиш поливинил спирт ҳосил бўлади.

Қислоталар таъсирида олинган поливинил спиртнинг афзаллиги шундаки, унинг таркибида туз бўлмайди ва шу сабабли унинг диэлектрик сифатлари юқори бўлади.

Поливинилацетатнинг кислота таъсирида гидролизланиш реакцияси қуйидаги схема билан ифодаланади:



Поливинилспирт асосий хоссалари қуйидагича:

зиълиги 20°C да, г/см ³	1,2—1,3
шишланиш ҳарорати, T _ш °C	85—90
суюқланиш ҳарорати, T _c °C,,	220—232
Молекуляр массаси	80000—200000

Поливинилацетат гидролизи учун турли ароматик ва алифатик сульфокислоталар, шунингдек, металл оксидлари ишлатиш мумкин.

Поливинил спирт оддий шароитда оқ кукун. Поливинил спирт ҳозир дунёдаги барча мамлакатларда, айниқса Японияда, кўп миқдорда ишлаб чиқарилади, унга альвин, ревилол, алькотекс, викаль номлари ҳам берилган.

Поливинил спирт мустақкам, кислота ва ишқорлар таъсирига чидамли, турли бактерия ва микроблар таъсирида парчаланмайдиган бўлгани туфайли саноатнинг кўп тармоқларида кенг кўламда ишлатилмоқда. Ундан синтетик толалар ҳам олинади. Бундай толалар жун толалардан 10—20 марта, пахта толасидан 4—5 марта пишиқ. Поливинил спирт ультрабинафша нур, турли агрессив суюқликлар таъсирига чидамли. Аммо бундай толаларнинг сувда эрувчанлиги улар ишлатиладиган соҳаларни чеклаб қўяди. Поливинил спирт толаларни сувда эримайдиган қилиш йўли ҳам топилди. Бунинг учун тайёр толалар 230—240°C да оз вақт қиздирилади. Натижада макромолекула занжиридаги гуруҳлар кислород иштирокида оксидланиб, полимер тўрсимон ҳолатга ўтади. Бундай синтетик толалар каролон, канибион, курсмана номлари билан дунёга маълум. Поливинил спирт тўқимачилик саноатида ҳам катта аҳамиятга эга. У турли табиий толалар ва тайёр газламаларни оҳорлашда кўп ишлатилади.

Поливинил спирт эритмаси юқори адгезияга (ёпишқоқликка) эга бўлгани учун унинг асосида тайёрланган елимлар турли материалларни ўзаро ёпиштириб, уларни сув, органик суюқликлар

ва кислоталар таъсирига чидамлилигини оширади. Поливинил спирти асосида олинган лаклар, бўёқлар ҳам саноат аҳамиятига эга. Ҳозир поливинил спиртдан ҳар хил буюмлар, пардалар, найлар тайёрланмоқда. У турли химиявий реакциялар учун эмульгатор сифатида ҳам ишлатилади.

Поливинил спиртидан юқори адгезив, химиявий барқарор, юқори ҳароратга чидамли, микроорганизмлар таъсирига чидамли, юқори мустаҳкамликка эга бўлган турли хил толалар олинади (12- жадвал).

21- жадвал

Поливинил спиртидан олинган штапель толаларининг баъзи хоссалари

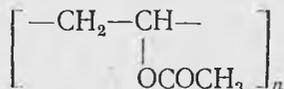
Кўрсаткичлар	оддий тола	мустаҳкамланган тола
Қалинлиги, текис	0,11—0,55	0,11—0,22
Мустаҳкамлиги, С/текис	30—40	40—55
нисбий узайиши, %	20—27	17—25
Ҳўллик ҳолатидаги мустаҳкамлиги, %	75—85	80—90
Нам ютиши,	3,5—5	3,5—5

Поливинил спиртини қуритиш ва термик қайта ишлаш шароитларига боғлиқ равишда полимердан сувда эрийдиган толалар олинади. Бу толалар қоғоз маҳсулотлари олишда кенг қўлланилмоқда.

Поливинил спирт толалари хирургияда шойи толаси ўрнида ишлатилади. Поливинил спиртдан ясалган лента ва найлардан хирургияда қон томирларни, ичак ва нерв толаларини улашда фойдаланилади.

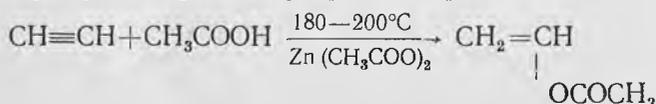
Озиқ-овқат саноатида поливинил спирт меваларни консервлash ва желатиналашда ишлатилади. Поливинил спирт полиграфия ва фотография соҳасида ҳам кенг қўлланилади.

Поливинилацетат

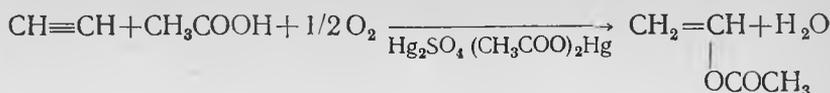


Поливинилацетат винилацетатни турли шароитда полимерлаш натижасида ҳосил қилинади. Винилацетат эса амалда қуйидаги усуллардан бири бўйича синтез қилинади:

1) Сирка кислота буғи билан ацетиленни 180—220°C да активланган кўмир иштирокида ўзаро таъсири натижасида:

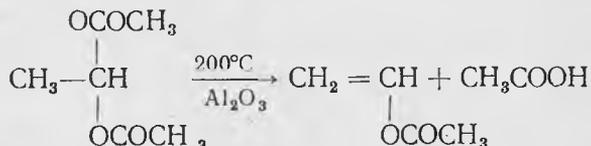


ёки суяқ фазада ацетилен билан сирка кислотасини 50—80°C да ўзаро таъсиридан:

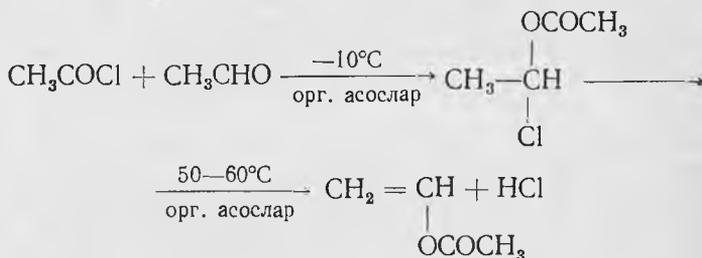


Катализатор сифатида симоб, рух ва кадмий сульфатлар; симоб, рух, кадмий ацетатлар ҳам ишлатилиши мумкин;

2) этилендиацетат (метилмалон ёки янтар дикислотаси диметил эфири)ни юқори катализаторлар (алюминий оксид, органик сульфокислоталар) иштирокида парчалаш йўли билан:



3) ацетил хлорид ва сирка альдегидни ўзаро бириктириб олдин ҳосил бўлган α -хлор этилацетат органик асослар иштирокида дегидрохлорланса, винилацетат ҳосил бўлади:



Катализатор сифатида пиридин, диметиланилин ва ҳоказолар ишлатилади.

Тоза винилацетат оддий шароитда рангсиз, хушбўй суюқлик, 73°C да қайнади ва $-100,2^\circ\text{C}$ да музлайди. Винилацетат кислотасиз муҳитда барқарор, у ҳатто 150°C гача қиздирилганда ҳам полимерланмайди. Винилацетат наркотик ва токсик модда бўлиб, юқори нафас йўллари ҳамда кўз косачаси атрофини яллиғлайди, унинг ҳаводаги рухсат этилган миқдори $0,01 \text{ мг/л}$ га тенг.

Амалда винилацетат массада, эритмада, эмульсия ва суспензияларда полимерланади.

Массада полимерланиш учун уни органик ва аноганик пероксидлар, перкарбонат, перборат, персульфат ёки перфосфатлар иштирокида реакторда $80-110^\circ\text{C}$ да қиздирилади. Полимерланиш муддатининг узайиши, ҳароратнинг кўтарилиши ёки инициатор миқдорининг ортиши ҳосил бўладиган поливинилацетат молекуляр массасининг камайишига сабаб бўлади.

Винилацетат юқори ҳароратда ҳаво кислотаси иштирокида ҳам осон полимерланиб, аввал қовушоқ, кейин қаттиқ, лекин молекуляр массаси кичик полимер ҳосил қилади.

Винилацетатни эритмада полимерлашда эритувчи сифатида турли органик суюқликлар (спиртлар, хлорланган углеводород-

лар, кетонлар, эфирлар ва ҳоказолар) ёки сув (суспензия), инициатор сифатида эса анорганик ва органик пероксидлар, перкислоталар ишлатилади. Винилацетат эритмада босим остида полимерланса, юқори молекуляр массаси катта полимер ҳосил бўлади.

Винилацетатни эмульсияда полимерлаш 30—70°C да турли пероксидлар иштирокида олиб борилади, эмульгатор сифатида со-вунлар, алкил ва арилсульфоқислоталар, натрий стеарат, натрий пальмитат ва шунга ўхшашлар ишлатилади.

Поливинилацетат рангсиз, қаттиқ модда, аморф полимерлар жумласига киради. У ацетонда яхши, бензол ва хлороформда оз эрийди. Унинг шишаланиш ҳарорати $T_{ш}$ 28°C, парчаланиш ҳарорати $T_{дест}$ 170°C, молекуляр массаси 10000 дан 1 600 000 гача бўлади.

Поливинилацетатнинг ишлатилиш соҳалари, асосан, унинг молекуляр массасининг катта-кичиклигига боғлиқ. Ундан кўпинча поливинил спирт ва поливинилацетатлар синтез қилинади.

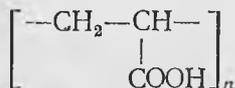
Поливинилацетатнинг юмшаш ҳарорати анча паст бўлгани туфайли у пластмасса сифатида кам ишлатилади. Молекуляр массаси юқори бўлмаган поливинилацетатдан турли елим, лак ва бўёқлар тайёрланади. Ундан олинган елимлар газлама, чинни, шиша, чарм, ёғоч, металл ва пластмассаларни бир-бирига яхши ёпиштиради.

Поливинилацетат лаклари тиниқ, рангсиз, иссиқлик ва сув таъсирига чидамли, турли материаллар сиртига яхши ёпишади. Уларнинг саноатда аҳамияти катта. Шунинг учун ҳозирги вақтда улар кенг масштабда ишлаб чиқарилади ва агофлекс, бексон, ресольвел, лемак, новиль каби номлар билан юритилади.

Поливинилацетат крахмал ўрнида пахта, жун, сунъий ва синтетик толаларни оҳорлашга ҳамда газламаларга гижимланмаслик хусусияти беришда кенг қўлланилади.

Булардан ташқари, поливинилацетат линолеум олиш учун ҳам кўп миқдорда ишлатилади. Чунки у ишқаланиш пайтида кам едирилади ва турли суюқликлар, қуёш нури ва ультрабинафша нурлар таъсирига чидамлидир. Шунинг учун поливинилацетатдан тайёрланган линолеумлар полихлорвинилдан қилинган линолеумларга қараганда сифатли бўлади. Поливинилацетатнинг сувли дисперсияси бўёқ ишлаб чиқаришда, полимербетонлар тайёрлашда ҳамда полиграфия саноатида кенг ишлатилади.

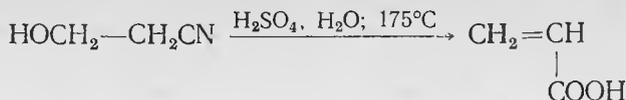
Полиакрил кислота



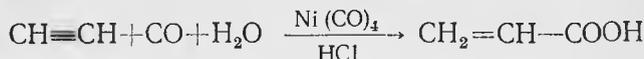
Полиакрил кислота акрил кислотани турли шароитларда полимерлаб олинади. Акрил кислотанинг ўзи амалда қуйидаги усуллар билан олинади:

1) этиленциангидриндан 175°C да оксосинтез усули билан оли-

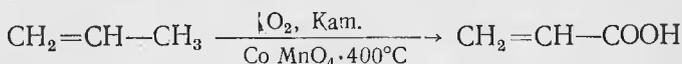
нади. У махсус шароитда бир вақтнинг ўзида ҳам гидролиз, ҳам дегидратланиб, акрил кислота ҳосил қилади:



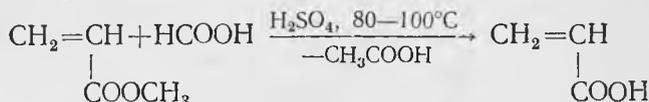
2) Ацетилен, углерод (II)-оксид ва сувнинг ўзаро бирикишидан (Реппе синтези);



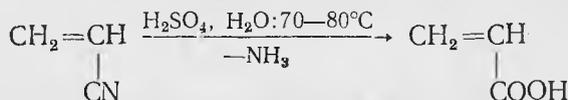
3) Пропилендан, уни ҳаво кислороди билан каталитик оксидлаб:



4) Метилакрилатдан, уни чумоли кислота билан қайта эфирлаб:



5) Акрлонитрилдан, сульфат кислота иштирокида гидролизлаб:



Тоза акрил кислота — рангсиз ва ўткир ҳидли суюқлик. 141°C да қайнайди ва $13,5^\circ\text{C}$ да қотади, зичлиги 20°C да $1047,2 \text{ кг/м}^3$. У оддий шароитда барқарор ва азот атмосферасида ҳатто 180°C да ҳам полимерланмайди. Акрил кислота сувда, спиртда, хлороформда, бензолда ва эфирларда яхши эрийди. Дильс-Альдер реакциясига киришади, металл буюмлар билан таъсирлашиб коррозияга учратади.

Амалда у органик пероксидлар таъсирида массада ёки эритувчилардаги (бензол, толуол, тетрахлорэтан) эритмаси бензоил пероксид иштирокида қиздирилганда мономер осонликча полимерланиб, полиакрил кислотага айланади. Ҳарорат 100°C дан ортса, полимернинг молекуляр массаси пасайиб кетади.

Соф акрил кислота массада бензоил пероксид иштирокида $50-80^\circ\text{C}$ қиздирилганда ҳам полиакрил кислота ҳосил бўлади. Ҳарорат 100°C дан юқори, инициатор миқдори 1% дан ортиқ бўлса, полиакрил кислотанинг хоссалари ёмонлашади.

Акрил кислота қуёш нури ва ультрабинафша нурлар таъсирида ҳам осон полимерланади. У кўпинча эркин радикалли механизм қонуниятлари асосида полимерланади.

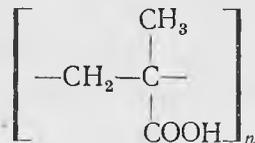
Полиакрил кислота оқ ёки тиниқ, аморф полимер. Сувда, ишқор эритмаларида, формальдегид ва оксибирикмаларда эрийди. Кислоталар таъсирига чидамли. Молекуляр массаси $70\,000-100\,000$ атрофида.

Полиакрил кислота, асосан, турли реакцияларда эмульгатор ва ион алмашгич сифатида ишлатилади.

Акрил кислота турли винил мономерлар билан сополимерлана олади. Унинг винил хлорид, стирол, метилметакрилат ва акрилонитриллар билан олинган сополимерлари саноатда пластмассалар ва тиниқ, синмайдиган органик шиша сифатида ишлатилади.

Полиакрил кислота таркибидаги карбоксил группа турли металл ионлари билан алмашиниш реакциясига киришади. Бундан фойдаланиб, полиакрил кислота сополимерларидан ион алмашгич смолалар ҳам тайёрланади. Одатда, ионалмашгич полимернинг эрувчанлигини йўқотиш учун унинг макромолекулалари тўрсимон тузилишга ўтказилади. Акрил кислотанинг полимери ва сополимерларини сувдаги эритмалари флокулянтлар сифатида, қоғознинг махсус навларининг мустаҳкамлигини оширишда, нефть ва газ қудуқларини бурғулашда бурғулаш эритмалари тайёрлашда кенг ишлатилмоқда.

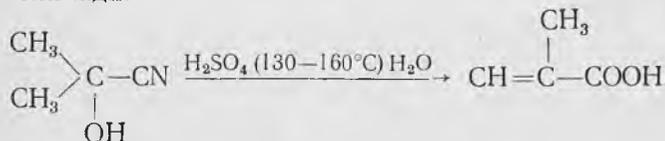
Полиметакрил кислота



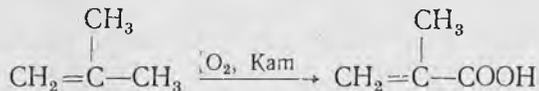
Полиметакрил кислота метакрил (α -метилакрил ёки 2-метилпропен) кислотани турли усуллар билан полимерлаш натижасида ҳосил қилинади.

Метакрил кислота қуйидаги усулларда олинади:

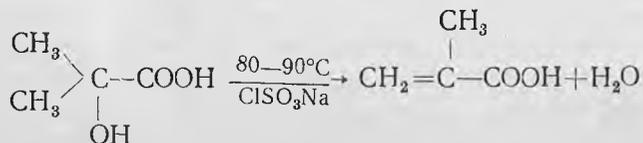
1) α -оксизомой кислота нитрили (ацетонциангидрин)дан, уни махсус шароитда бир вақтнинг ўзида ҳам гидролизлаб, ҳам дегидратлаб олинади:



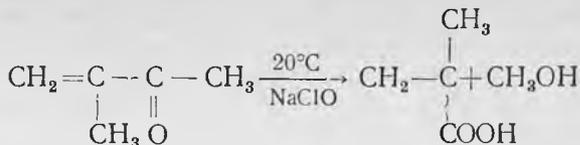
б) Изобутилендан уни кислород билан каталитик оксидлаб:



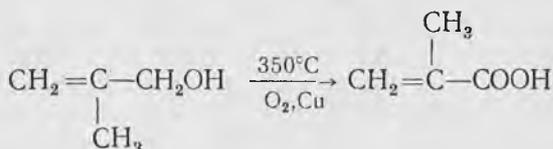
2) α -оксизомой кислотани катализатор иштирокида дегидратлаб олинади. Реакция натрий хлорсульфонат иштирокида боради:



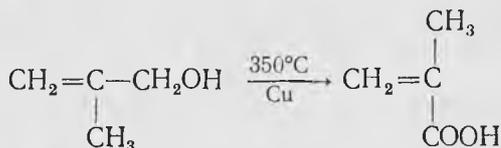
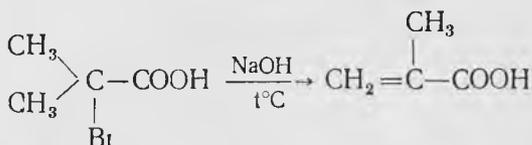
3) Изопропенилметилкетонга натрий гипохлорит таъсир эттириб ҳам олинади:



4) Метакрил спиртни мис катализаторлигида ҳаво кислороди билан оксидлаб олинади:



5) Лабораторияда метакрил кислота ингибиторлар иштирокида α -бромизомойкислотани 25% ишқор эритмаси билан қиздириб олинади.



Метакрил кислота — рангсиз, ўткир ҳидли суюқлик, $160,5^\circ\text{C}$ да қайнайди ва 16°C да қотади, зичлиги 1015 кг/м^3 . Тоза метакрил кислота азот атмосферасида юқори ҳароратда ҳам барқарор, лекин кислород иштирокида осон полимерланади. Полимерланиш иссиқлиги $66,3 \text{ кЖ/моль}$. У иссиқ сув билан ҳар қандай нисбатда аралашади. Спиртда, хлороформда, эфирларда осон эрийди.

Уни массада ёки эритмада полимерланади. Метакрил кислотанинг блокдаги юпқа қатлами $100\text{--}130^\circ\text{C}$ атрофида пероксидлар иштирокида қиздирилса, полиметакрил кислота ҳосил бўлади. Инициатор сифатида кислота ёки кислота табиатли катализаторлардан ҳам фойдаланиш мумкин.

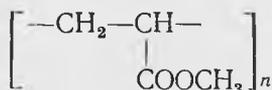
Булардан ташқари, метакрил кислота қуёш нури ёки ультрабинафша нурлар таъсирида ҳам осон полимерланади:



Полиметакрил кислота оқ ёки тиниқ полимер. Сувда ва ишқор эритмаларида яхши эрийди. У турли органик суюқликлар ва концентрланган минерал кислоталар таъсирига чидамли. Полиметакрил кислотанинг молекуляр массаси 80 000—100 000 атрофида. У аморф полимерлар жумласига киради. Молекуляр массаси билан қовушоқлик ҳадди ўртасидаги боғлиқлик $[\eta] = 6,6 \cdot 10^{-4} M^{0,5}$ билан ифодаланади.

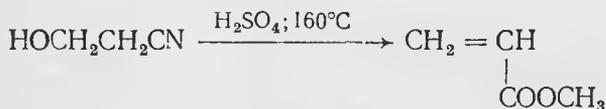
Саноатда полиметакрил кислота, асосан, турли реакциялар учун эмульгатор сифатида ишлатилади. Аммо метакрил кислотанинг турли винил мономерлар билан ҳосил қилган сополимерлари катта саноат аҳамиятига эга. Масалан, унинг акрилонитрил ва стирол билан ҳосил қилган сополимерлари техниканинг турли соҳаларида синмас шишалар сифатида ишлатилади. Бундан ташқари, полиметакрил кислота сополимерларидан ион алмашғич смолалар сифатида ҳам фойдаланилади. Бундай смолалар катион алмашиш қобилиятига эга, кислота ва ишқор таъсирига чидамли, шу сабабли хўжаликнинг кўп тармоқларида ишлатилади.

Полиметилакрилат

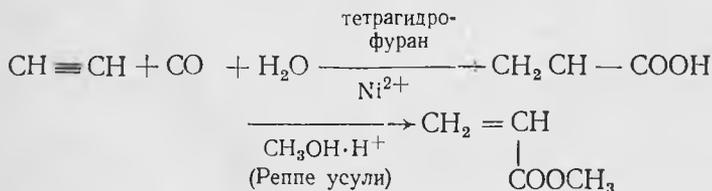
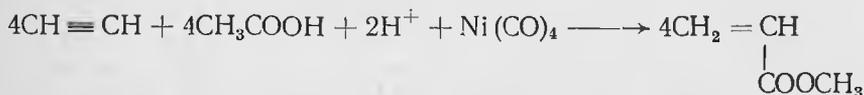


Полиметилакрилат метилакрилат (акрил кислотанинг метил эфири)ни турли усулларда полимерлаб олинади. Метилакрилатнинг ўзи эса амалда қуйидаги усуллардан бири бўйича олинади:

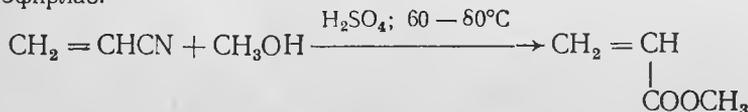
1) Этиленциангидриндан сульфат кислота иштирокида:



2) Ацетилен, метанол ва углерод (II)-оксиддан юқори босим остида, никель тетракарбонил иштирокида:

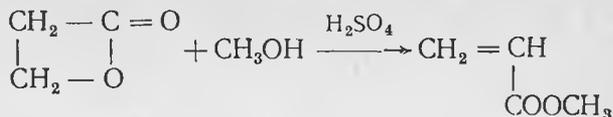


3) Акрилонитридан, катализаторлар иштирокида метил спирт билан эфирлаб:



Реакцияда катализатор сифатида суюлтирилган озгина сульфат кислота ишлатилади;

4) β -капролактамдан, метил спирт бириктириб:



Метилакрилат — ўткир ҳидли, рангсиз суюқлик, $80,2^\circ\text{C}$ да қайнайди. Зичлиги 20°C да $953,5 \text{ кг/м}^3$. Тоза мономер оддий шароитда барқарор, азот атмосферасида 100°C да ҳам жуда секин полимерланади. Полимерланиш кислород иштирокида ва нур таъсирида тезлашади.

Амалда метилакрилат инициатор ва катализаторлар иштирокида массада, эритмада ва эмульсияда полимерланади. Метилакрилат $0,4\text{—}0,5 \text{ МПа}$ босим остида пероксидлар иштирокида $60\text{—}90^\circ\text{C}$ да полимерланиб, блок полиметакрилатга айланади. Унинг полимерланиши экзотермик жараён бўлганлиги сабабли, реакция пайтида реакторни совитиб туришга тўғри келади. Массада полимерланиш тезлиги, олинган инициаторнинг табиатига, миқдорига ҳамда реакция босимига боғлиқ бўлади. Агар метилакрилат металл персульфатлар иштирокида полимерланса, ҳосил бўлган полиметилметакрилатнинг молекуляр массаси юқори ва физик-механикавий хоссалари яхши бўлади.

Эритмада ҳам метилакрилат инициатор ёки катализатор иштирокида $80\text{—}90^\circ\text{C}$ да осон полимерланади. Олинган полимернинг молекуляр массаси блок полиметилакрилатникидан юқори, бинобарин, физик-механик хоссалари ҳам яхши.

Метилакрилатнинг сувдаги эмульсиясини полимерлаш энг қулай усул ҳисобланади. Бунда эмульгатор сифатида совунлар ва катализатор сифатида органик пероксидлар, персульфатлар ишлатилади. Эмульсияда олинган полимер тозаллиги, молекуляр массасининг катталиги ва хоссаларининг ижобийлиги жиҳатидан бошқа усулда синтез қилинган полиметакрилатдан афзал туради.

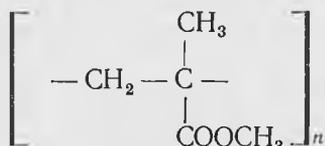
Метилакрилат массада, эритмада ёки эмульсияда ультрабинафша ёки қуёш нури таъсирида ҳам осон полимерланади. Булардан ташқари тажрибада жуда паст ҳароратда $-60, -80^\circ\text{C}$ да катализатор бутиллитий иштирокида полимерлаб изотактик тuzилишга эга бўлган полиметакрилат олинади.

Тоза полиметилакрилат — рангсиз, тиниқ ва қаттиқ полимер. Ташқи кўринишидан оддий шишага ўхшайди, аморф, 110°C да юмшайди ва $200\text{—}280^\circ\text{C}$ да парчланади. Зичлиги 25°C да 1070 кг/м^3 . Полиметилакрилатнинг молекуляр массаси $100\ 000\text{—}200\ 000$ га тенг, у дихлорэтан, тетрачлорэтан, ароматик углеводородлар, сирка кислота каби органик эритувчиларда эрийди.

Полиметилакрилат осон қайта ишланади. У иссиққа чидамлиги, тиниқлиги ва пишиқлиги туфайли саноатнинг кўп тармоғида синмас шиша сифатида кенг ишлатилади. Ундан машиналарга ҳар хил қисмлар, турли рўзгор буюмлари ишланади.

Метилакрилат турли винил мономерлар (стирол ва унинг ҳосилалари, винил хлорид, винулацетат ва ҳоказо) билан осон сополимерланади. Унинг сополимерлари ҳам жуда қимматли техник-механик хоссаларга эга. Шунингдек, полимер ва сополимерлари турли хил елим, қаттиқ пластиклар, сунъий тери, лаклар ҳамда парчаланмайдиган органик шиша (триплекс) ишлаб чиқаришда ишлатилади.

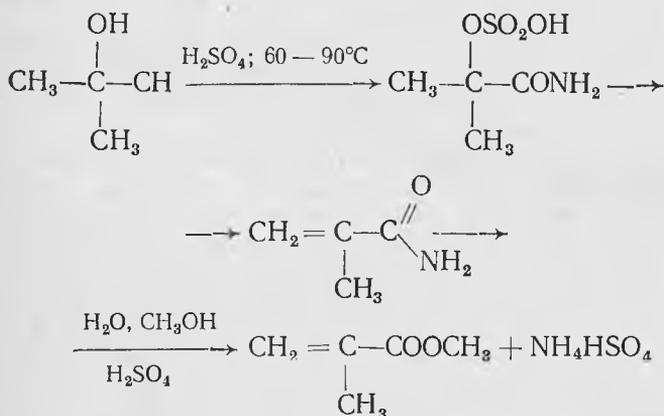
Полиметилметакрилат



Полиметилметакрилат метилметакрилат (метилакрил кислотанинг метил эфири)ни ҳар хил шароитда полимерлаш натижасида ҳосил бўлади.

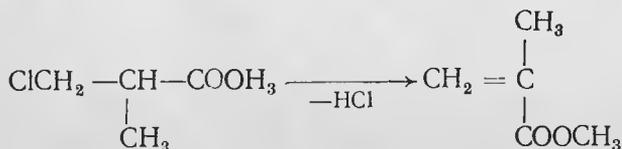
Метилметакрилат қуйидаги усуллар билан олинади:

1) Ацетонциангидрин (α -оксиизомой кислотасининг нитрили) дан; уни бир вақтнинг ўзида гидролизлаш, эфирлаш ва дегидратлаш йўли билан:



Реакциянинг ҳар икки босқичи ҳам сульфат кислота иштирокида олиб борилади. Метилметакрилат саноатда, асосан, шу усулда олинади.

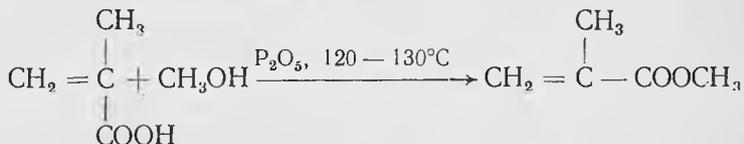
2) α -ёки β -монохлоризобутил кислотанинг метил эфиридан; уларнинг органик асослар иштирокида дегидрохлорлаб олинади, масалан:



3) Полиметилметакрилатдан 300° атрофида қиздириб деполимерлаш билан:



4) Метакрил кислотанинг ўзини метил спирт билан эфирлаб:



Тоza метилметакрилат — ўткир ҳидли, рангсиз суюқлик, —48°С да музлайди ва 101°С да қайнайди. Зичлиги 20°С да 944 кг/м³. Оддий шароитда метилметакрилат анча барқарор, 100°С гача қиздирилгандагина аста-секин полимерлана бошлайди. Лекин кислород атмосферасида ва айниқса, ёруғлик таъсирида унинг полимерланиш тезлиги ортади.

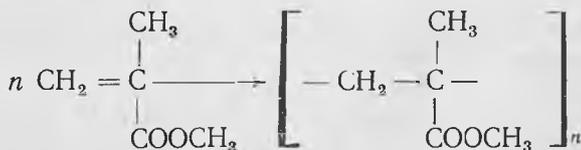
Амалда метилметакрилат инициаторлар иштирокида эритмада ва суспензияда полимерланади.

Мономер органик пероксидлар ёки озонидлар иштирокида, 80—120°С атрофида қиздирилса, блок полимерга айланади. Метилметакрилатнинг массада полимерланиш реакцияси экзотермик бўлгани туфайли, одатда, мономерга турли регуляторлар қўшиб, реакция тезлиги камайтириб турилади.

Метилметакрилатнинг ацетон, диоксан, бензол каби органик эритувчилардаги эритмасини пероксидлар иштирокида 80—90°С да осон полимерлаш мумкин. Саноатда метилметакрилат эритмада узлуксиз полимерланади.

Эмульсияда полимерлашда катализатор сифатида водород пероксид ва темир (III)-хлорид аралашмасидан, эмульгатор, совуцлар, натрий стеарат кабилардан фойдаланилади. Метилметакрилат суспензия ёки эмульсияда полимерланса, олинган полиметилметакрилатнинг молекуляр массаси анча катта ва физик-механик хоссалари ҳам анча яхши бўлади.

Метилметакрилат қуёш нури ва ультрабинафша нурлар таъсирида ҳам осон полимерланади:



Полиметилметакрилат — рангсиз, қаттиқ аморф материал; ташқи кўринишидан оддий шишага ўхшайди. Унинг зичлиги 1190 кг/м³, ароматик ҳамда галогенли углеводородлар, сирка кис-

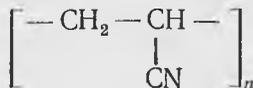
лота каби органик суюқликларда эрийди, 80—120°C да эластик ҳолатга ўтади. Полиметилметакрилат иссиққа чидамли бўлиб, 250—300°C атрофидагина парчланади.

Полиметилметакрилат тиниқ, мустақкам ва иссиққа чидамли бўлгани учун саноатнинг кўп тармоқларида кенг ишлатилади. Ундан, асосан, органик шишалар, лаклар, уй-рўзғор буюмлари ва машиналарнинг айрим қисмлари тайёрланади.

Метилметакрилат турли винил мономерлар (стирол ва унинг ҳосилалари, акрил кислота, винилкетон бутадиең, акрилонитрил ва ҳ. к.) билан осон сополимерланади. Сополимерлар яхши механик хоссаларга эга ва иссиққа чидамли бўлганлиги туфайли саноатда кенг қўламда ишлатилади.

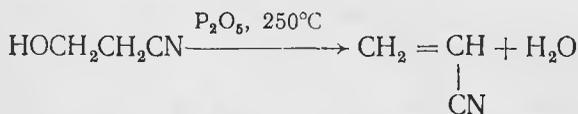
Полиметилметакрилат поливинилхлорид ва полистирол каби материаллар жаҳон миқёсида энг кўп қўлланиладиган материал. Полиметилметакрилат чет мамлакатларда плексиглас, перспекс, кларекс, леофлекс, имплекс ёки органик шиша номлари билан юритилади. У лазер техникасида конструкцион материал сифатида ишлатилади.

Полиакрилонитрил

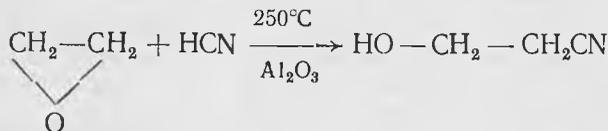


Полиакрилонитрил акрилонитрилни полимерлаш натижасида ҳосил бўлади. Акрилонитрилнинг ўзи эса қуйидаги усулларда синтез қилинади;

1) Этиленциангидринни дегидратлаб:

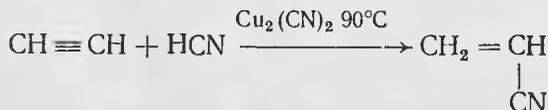


Этиленциангидриннинг ўзи этилен оксиддан синтез қилинади:



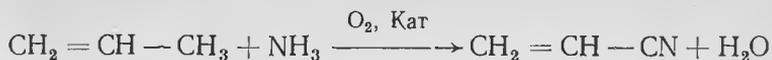
Ҳар иккала жараён саноатда узлуксиз равишда амалга оширилади.

2) Ацетиленга мис (I) цианид катализаторлигида цианид кислота бириктириб олинади:

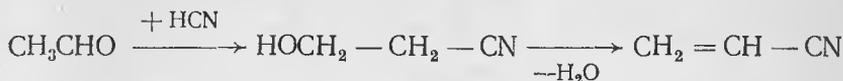


Цианид кислота кучли заҳар бўлгани учун бу усул саноатда кам қўлланилади;

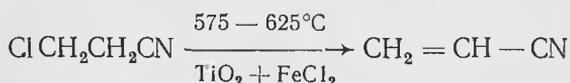
3) Пропилен ва аммиакдан катализатор ва кислород иштирокида:



4) Ацетальдегид ва цианид кислотадан, маълум реакция (а) асосида



5) β-Хлор-пропионитрилдан катализаторлар иштирокида дегидрохлорлаб:



Акрилонитрил — ўткир ҳидли, рангсиз суюқлик, 83°C да музлайди ва 77,3 С да қайнайди. Зичлиги 0,8060 г/см³. Тоза акрилонитрил жуда барқарор, ҳатто кислород иштирокида ҳам 150—200°C да полимерланмайди.

Амалда акрилонитрил эритмада, эмульсияда ва баъзан масада полимерланади.

Акрилонитрилнинг бензол, толуол каби органик эритувчилардаги эритмасига бензоил пероксид қўшиб, 90—100°C атрофида қиздирилса, у жуда тез полимерланади.

Акрилонитрилнинг сувдаги эмульсияси ҳам бензоил пероксид иштирокида 50° атрофида қиздирилганда полиакрилонитрил ҳосил қилинади.

Акрилонитрил пероксидлар иштирокида 70—100°C атрофида массада ҳам жуда тез полимерланади. Реакцияга олинган инициатор миқдори 1% дан ортиқ бўлса, полимерланиш портлаш билан бориши ҳам мумкин.

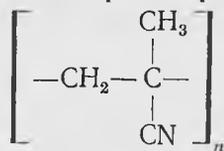
Полиакрилонитрил оқ, қаттиқ полимер. Унинг молекуляр масаси 80 000 билан 250 000 орасида. Зичлиги 1,14—1,15 г/см³. Бу полимер фақат диметилформаид каби эритувчиларда ва рух хлорид, литий бромид, натрий роданид каби тузларнинг концентрланган эритмаларида эрийди. Полиакрилонитрил оддий шароитда аморф ва шишасимон, қиздирилганда ҳам юқори эластик ҳолатга ўтмайди. Чунки полиакрилонитрилнинг юмшаш ҳарорати парчаланиш ҳароратидан анча юқори. У 300—350°C атрофида парчланиб, турли газ моддалар ҳосил қилади.

Полиакрилонитрилдан саноатда, асосан, сунъий толалар олинади. Бундай толалар акрилан, редон, воннель, креслан, кашмилан, акриль, куртель каби номлар билан машҳур. Толалар сифат жиҳатидан табиий жун толасидан қолишмайди.

Акрилонитрил бутадиен, метилметакрилат, акролеин, акрил кислота, стирол каби винил мономерлар билан сополимерланади. Бундай сополимерлар иссиққа, турли органик суюқликлар (айниқса, бензин ва ёғлар) таъсирига чидамли бўлгани учун техникада кенг қўламда ишлатилади. Унинг бутадиен билан олинган

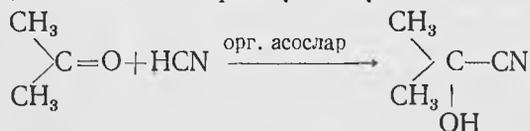
сополимери (буна-н, бутапрен ва ҳ. к.) сунъий каучуклар орасида минерал мойлар таъсирига энг чидамли каучук ҳисобланади. Ҳозирги пайтда полиакрил нитрилни қисман гидролизлаб, ундан тупроқ дондорлигини яхшилаб, ҳосилдорликни оширувчи бирикмалар ҳамда бурғулаш эритмалари хоссаларини яхшилаш учун ишлатилмоқда. Бундай моддаларнинг номи МДХ да К-4, К-9, чет элларда Н-ПАН ёки локсар деб аталади.

Полиметакрилонитрил

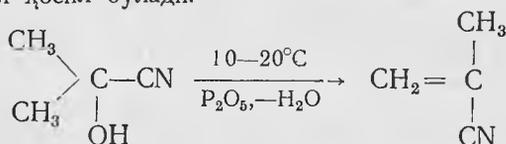


Полиметакрилонитрил метакрилонитрилни турли шароитларда полимерлаб олинади. Метакрилонитрил қуйидаги усуллар билан олинади:

а) Ацетон билан цианид кислотани оксинитриллаш реакциясига киритиб, ацетонциангидрин ҳосил қилинади:

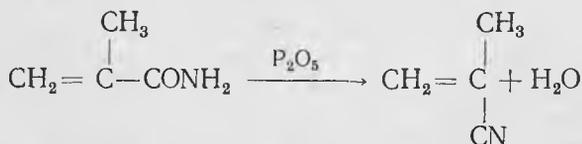


Ацетонциангидрин дегидратланса қуйидаги реакцияга мувофиқ метакрилонитрил ҳосил бўлади:

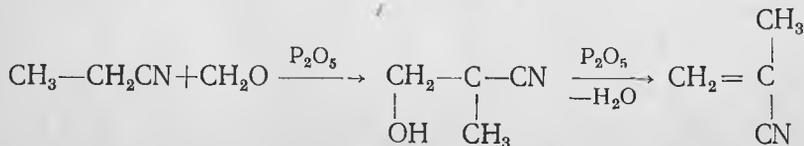


Метакрилонитрил ҳозирги вақтда саноатда ана шу усулда олинади:

б) Метакриламидни фосфор (V)-оксид иштирокида қиздириб:

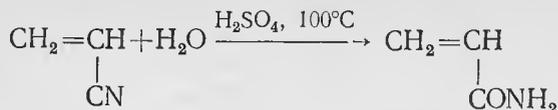


в) Пропионнитрил ва формальдегиднинг ўзаро конденсациясидан:



Метакрилонитрил — рангсиз, ўткир ҳидли суюқлик. 90,3°C да қайнайди ва -35,8°C да музлайди. Тоza метакрилонитрил, акри-

2) акрилонитрилни сульфат кислотанинг моногидрати ва ингибитор иштирокида 80—100° да қисман гидролизлаб олинади. Реакция 30—40 мин. давом этади:



Акриламид — барқарор, ҳидсиз, оқ кристалл модда, 85°С да суюқланади, 60—80°С да узоқ вақтгача полимерланмайди. У сув, ацетон, диоксан, хлороформда яхши эрийди, гексан ва бензолда кам эрийди.

Амалда у эритмада ёки эмульсияда турли хил инициаторлар иштирокида полимерланади.

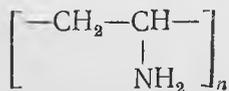
Акриламиднинг сув ёки турли органик эритувчилардаги эритмаси пероксидлар иштирокида 60—80°С да полимерланади, жараён бир неча соат давом этади. Эритмада полимерлаш учун ионли катализаторлардан ҳам фойдаланиш мумкин.

Акриламид сувдаги эмульсияда инициатор ва катализатор иштирокида 50—70°С да осон полимерланади. Эмульгатор сифатида натрий стеарат каби совунлар ишлатилади. Эритмадаги акриламид кислород, қуёш ва ультрабинафша нурлар таъсирида ҳам осон полимерланади. Акриламид γ-нурлар таъсирида, ҳатто уй ҳароратида ҳам кристалл ҳолида полимерланади. Ҳосил бўлган полиакриламид ўзининг кўп хоссалари жиҳатидан эритмада ёки эмульсияда олинган полимердан фарқланади. Унинг молекуляр массаси катта бўлмаса ҳам кристаллиги туфайли мустаҳкамлик ва эластиклик модули юқори.

Полиакриламид қаттиқ, оқ полимер, сувда яхши эрийди. У оддий шароитда шишасимон ҳолатда бўлади ва 100—120°С атрофида юмшайди. Полиакриламид, глицеринда, сут ва сирка кислотада эрийди. Шишаланиш ҳарорати $T_{\text{ш}} = 200^\circ\text{C}$, молекуляр массаси $= 14 \cdot 10^5$ $[\eta] = 3,73 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,66}$.

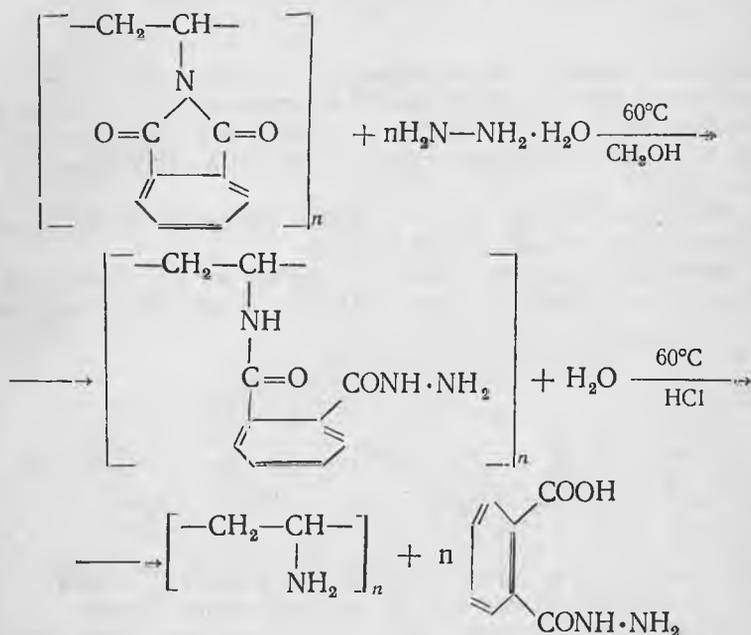
Полиакриламид сувда яхши эрувчан бўлгани учун уни поливинил спирт, карбоксиметилцеллюлоза ва полиакрил кислота ўрнида ишлатиш мумкин. У кўпинча, қишлоқ хўжалигида ернинг структурасини яхшилаш мақсадида, саноатда эса эмульгаторлар сифатида ишлатилади. Шунингдек, полиакриламиднинг сувдаги эритмаси саноат чиқиндисидан оқава сувларни тозалашда, рангли металлургия корхоналарида флокулянт, флотореагент сифатида ишлатилади.

Поливиниламин



Поливиниламин виламиинни полимерлаш йўли билан эмас, балки поливинилфталимидни гидролизлаб олинади. Бунинг учун

поливинилфталимидга гидразингидратнинг спиртдаги эритмаси таъсир эттирилади. Реакция 60°C да содир бўлади. Аввал поливиниламиннинг тузи ҳосил бўлади. У суюлтирилган хлорид кислота билан ишланса, тоза поливиниламин ажралиб чиқади:



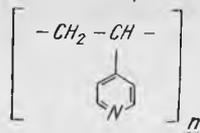
Поливинилфталимид концентрланган минерал кислоталар иштирокида гидролизланиб, у деструкцияланиб тўрсимон тузилишли полимерга айланади.

Поливиниламин оқ, қаттиқ полимер, молекуляр массаси 15000—20000 атрофида. Сувда ва кислота эритмаларида яхши эрийди, эритмалари ишқорий муҳитга эга. Поливиниламин метил ва этил спиртда, диоксан, пиридин каби органик суюқликларда ҳам осон эрийди.

У органик асосларнинг барча хоссаларига эга, кислота ангидридлари ёки хлорангидридлари билан ўзаро таъсири натижасида поливиниламин тузларини ҳосил қилади. Масалан, сирка ангидрид билан реакцияга киришса, полиацетилвиниламин ҳосил бўлади. Бундан ташқари, у турли анионлар билан алмашиниш реакциясига кириша олади. Шунинг учун у анионалмашғич полимер сифатида ҳам ишлатилади.

Поливинилпиридин

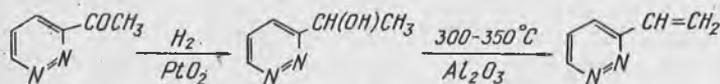
Поливинилпиридин



Поливинилпиридин винилпиридиннинг полимерлаш натижасида ҳосил бўлади. Винилпиридиннинг 3 та изомери-2, 3 ва 4 (α , β , γ) винилпиридинлар бор. Саноатда ва илмий-тажриба ишлари учун асосан ва 4-винилпиридин ҳамда 2-метил 5-винилпиридин ишлатилади.

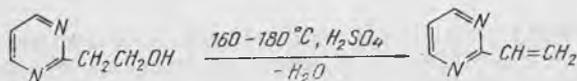
Винилпиридинлар кўпчилик органик эритувчиларда ва кислоталарнинг сувли эритмаларида эрийди.

1) 3-ацетилпиридинни юқори ҳароратда ва босим остида платина оксид катализаторлигида қайтариб, 3-винилпиридин олинади.

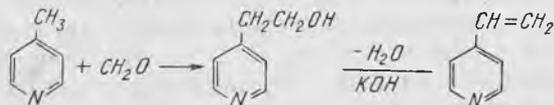


Реакцияга ацетилпиридиннинг қайси изомери олинган бўлса, натижада винилпиридиннинг ўша изомери ҳосил бўлади:

2) 2-оксиэтилпиридинни сульфат кислота таъсирида дегидратлаб, 2-винилпиридин олинади:

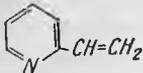
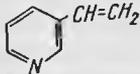
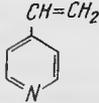
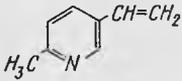


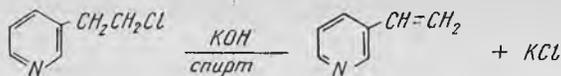
3) Пиколин (α , γ ёки 2-, 4-) ва формальдегиднинг ўзаро конденсациясидан ҳосил бўлган теридинэтил спиртни ўювчи ишқор иштирокида дегидратлаб, 2 ёки 4-винилпиридин олинади;



4) Хлорэтилпиридиннинг турли изомерларини ишқорлар таъсирида дегидрохлорлаб, 4-винилпиридин олиш мумкин:

Винилпиридинларнинг физикавий хоссалари

Винилпиридинлар	Қайнаш ҳарорати, °C/мм смб. уст.	Зичлиги, г/см ³ 20°C да	n_D^{20}
2. Винилпиридин 	36/7 60/16 159—160/760	0,9757	1,5495
3— Винилпиридин 	67—68/18	0,9879	1,5530
4— Винилпиридин 	40—41/1,4 58/5 68/18	0,9836	1,5452
2-Метил — 5-винилпиридин 	46—48/2 62/7 75/15	0,9529 (25°C) 0,9579	1,5454 1,5454



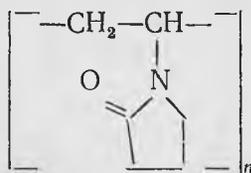
2-метил—5-винилпиридин ўзининг этил ҳосилаларини Cr, Al, Mo оксидлари иштирокида дегидрогенлаб олиш мумкин.

Винилпиридиннинг барча изомерлари осон буғланувчан бўлиб, ўткир ҳидли, буғи кўзни ёшлантиради. Поливинилпиридинлар винилпиридинларни радикалли ёки ионли полимерланиши натижасида олинади. Винилпиридинлар массада, эритмада ва эмульсияда радикалли инициаторлар—пероксидлар иштирокида полимерланади. Барча усуллар билан олинган поливинилпиридин рангсиз, тиниқ ва қаттиқ термопластик полимер. У кўп органик эритувчиларда, минерал кислоталарнинг суюлтирилган эритмаларида яхши эрийди. Кўпинча унинг сополимерлари (стирол, бутадиең ва ҳ.к. билан) ҳам синтез қилинади. Бу сополимерлардан олинган пардалар ўз хусусиятлари билан биологик мембраналарга ўхшаб кетади.

Поливинилпиридинлар техникада кўпинча фотоплёнкаларга эмульсиялар сифатида ишлатилади. Поливинилпиридин асосли хоссага эга бўлгани учун унинг сополимерларидан ионалмашгич смолалар олинади. Бундай анионалмашгич смолаларнинг ионалмашги ҳажми бошқа смолаларникидан анча юқори бўлади. Винилпиридин бутадиең ва изопрен билан сополимерланиб, синтетик каучук ҳосил қилади. Бундай каучукларнинг механикавий хоссалари бошқа каучукларникидан юқори. Шунинг ҳам таъкидлаб ўтиш керакки, ҳозир саноатда 2-метил-5-винилпиридин асосида физик-механик хоссалари юқори ва саноат аҳамиятига эга бўлган синтетик винилпиридин каучуклари саноат миқёсида ишлаб чиқарилмоқда.

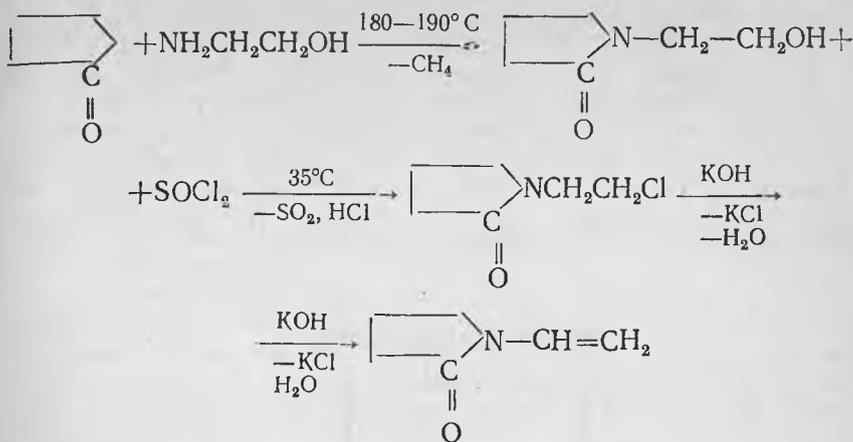
Масалан: СКС=25—МВП—5, СКМВП—15, СКН—15—НВП—15 каби каучуклар резина-техника саноатида асосий хомашё сифатида ишлатилмоқда.

Поливинилпирролидон

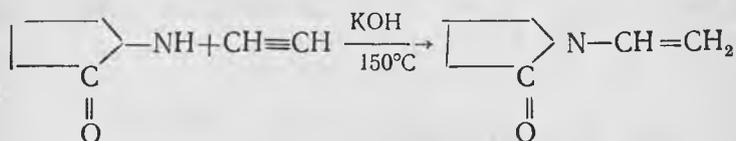


Поливинилпирролидон N — винилпирролидонни катализатор ёки инициатор иштирокида полимерлаш натижасида ҳосил бўлади. N — винилпирролидон қуйидаги усулларда синтез қилинади:

- 1) бутиролактонга β-аминоэтил спирт таъсир эттириб:



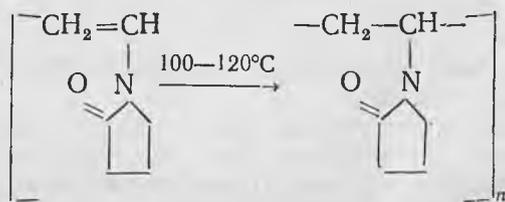
2) α -пирролидонни ацетилен билан виниллаб: бунинг учун реакторга дастлаб ўувчи калий ва пирролидон солиб, устига ацетиленга тўйинтирилган пирролидон қуйилади. Сўнгра эритмага яна ацетилен қўшиб, ҳосил бўлган аралашма 150—170°C босим остида қиздирилади:



N-винилпирролидон ёки 1-винилпирролидон-2 рангсиз суюқлик, 214—215°C да қайнаб парчалана бошлайди. У оксидловчилар таъсирига чидамсиз, ҳаво кислороди таъсирида парчаланади.

N-винилпирролидон эритмада водород пероксид иштирокида 100—120°C атрофида полимерланади. Натижада молекуляр массаси 10000—50000 бўлган полимер ҳосил бўлади.

Винилпирролидонни массада ҳам полимерлаш мумкин. Бу усулда винилпирролидон радикал механизмда полимерланади. Винилпирролидон шунингдек, бор фторид ва алюминий хлорид каби кучли катализаторлар таъсирида ҳам полимерланади:

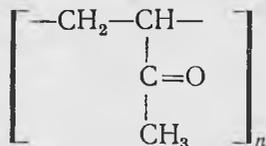


Поливинилпирролидон оқ, аморф полимер, сувда яхши эрийди. Сувдаги эритмаси рангсиз ёки оч-сарик, қовушоқ модда.

Поливинилпирролидон физиологик актив полимер, хоссалари жиҳатидан қон таркибида бўладиган альбуминни эслатади. Шунинг учун поливинилпирролидоннинг сувдаги 3—5% ли эритмаси қон зардоби ўринбосари сифатида тиббиётда ишлатилади.

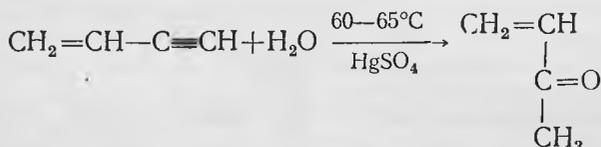
Бундан ташқари, поливинилпирролидондан турли қалинликдаги пардалар тайёрланади. Бундай пардалар хирургияда яраларни даволашда ишлатилади. Шунингдек, винилпирролидон ва унинг сополимерларидан махсус аҳамиятга эга пластмассалар ҳамда ионалмашгич мембраналар тайёрланади.

Поливинилметилкетон



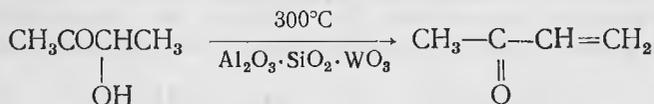
Поливинилметилкетон винилметилкетонни полимерлаш натижасида олинади. Винилметилкетон эса, асосан, қуйидаги икки усулда синтез қилинади:

1) Винацетиленга сирка кислотали муҳитда, симоб тузлари катализаторлигида сув бириктириб олинади.



Муҳитда темир (III)-сульфат оз миқдорда мавжуд бўлса, реакция тезлиги ортади;

2) Метилоксиэтилкетонни металл оксидлари катализаторлиги иштирокида дегидратлаб олинади, бу реакция юқори ҳароратда содир бўлади:



Винилметилкетон оддий шароитда рангсиз, ўткир ҳидли суюқлик, 81,4°C да қайнайди.

Винилметилкетон таркибида қўшбоғ билан бир қаторда карбонил группанинг мавжудлиги унинг полимерлаш хусусиятини орттиради. У оддий шароитда ҳам полимерланади. Бунда тиниқ ва қаттиқ полимер ҳосил бўлади.

Винилметилкетон иссиқлик, қуёш нури ва ультрабинафша нурлар таъсирида айниқса тез полимерланади. Унинг фотополи-

мерланиши инициаторсиз ҳам содир бўлади. Уни саноатда, асосан, эркин радикалларга парчаланувчи турли бирикмалар таъсирида массада, эритмада ва эмульсияда полимерлайдилар.

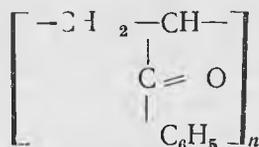
Эритмада полимерланишда эритувчи сифатида спирт, эфир, циклогексан каби эритувчилар, инициатор сифатида эса водород ва органик пероксидлардан фойдаланилади.

Эмульсияда полимерлаш 70—90°C атрофида инициатор ва эмульгатор (метилцеллюлоза, поливинил спирт ва ҳ. к.) иштирокида олиб борилади.

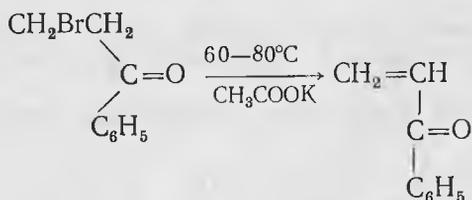
Поливинилметилкетоннинг хоссалари реакция учун қандай мономер олинганига боғлиқ. Агар полимерлаш учун рангсиз мономер олинса, ҳосил бўлган полимер ҳам тиниқ, рангсиз, қаттиқ ва эластик бўлади. У аморф, молекуляр массаси 50000—70000 атрофида, хлорланган углеводородлар, ацетон каби органик суюқликларда эрийди.

Поливинилметилкетон иссиққа чидамли, тиниқ бўлгани сабабли турли оптик асбоблар учун синмайдиган шиша тайёрлашда ишлатилади. Винилмономерлар (стирол, винилхлорид, метилакрилат ва ҳ. к.) билан сополимерлари саноат аҳамиятига эга. Сополимерлардан аъло навли, механикавий хоссалари яхши ва химиявий жиҳатдан барқарор, иссиқлик таъсирига чидамли пластмассалар, тиниқ шишалар тайёрланади.

Поливинилфенилкетон

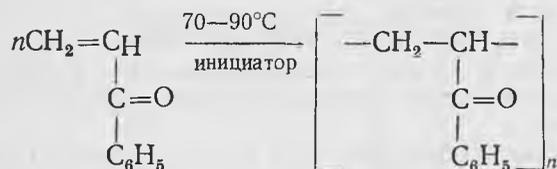


Поливинилфенилкетон винилфенилкетонни полимерланиш натижасида ҳосил бўлади. Мономер бромпропиофенон асосида қуйидагича синтез қилинади. β-бромпропиофенон ўувчи калийнинг спиртдаги эритмасида қайнатилади. Натижада у дегидробромланиб винилфенилкетон ҳосил бўлади:



Винилфенилкетон ўткир ҳидли, рангсиз суюқлик, —11,5°C да музлайди, 115°C (18 мм сим. уст) да қайнайди. Винилфенилкетон бошқа тўйинмаган кетонларга нисбатан тезроқ полимерланади. Молекуласида ароматик ҳалқа борлиги сабабли бу жуда актив

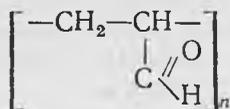
мономердир. Шунинг учун у ҳатто уй температурасида ҳам полимерланиб қаттиқлашади. Лекин ўз-ўзидан ҳосил бўлган бу поливинилфенолкетоннинг молекуляр массаси анча кичик ва механикавий хоссалари яхши бўлмайди. Винилфенилкетон, одатда, инициатор ёки катализатор иштирокида 70—80°C да массада, эритмада ва эмульсияда полимерланади. Инициатор сифатида пероксидлар ва ишқорий катализаторлардан фойдаланилади. Эритувчи ва эмульгатор сифатида спирт, эфир, карбоксиметилцеллюлоза ва алкилнафталин сульфокислоталар ишлатилади;



Поливинилфенилкетон тиниқ, рангсиз, эластик, полимер. Молекуляр массаси 70000—100000 атрофида. У аморф, алифатик спиртлар, кетонлар, тетрахлорэтан, дихлорэтан, метиленхлорид каби суюқликларда эрийди.

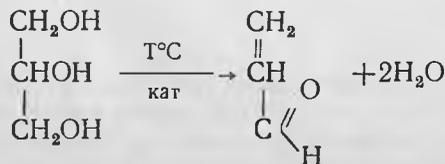
Поливинилфенилкетон таркибида ароматик ҳалқа борлиги сабабли, у иссиққа чидамли ва унинг механикавий хоссалари яхши. У тиниқ бўлгани туфайли, турли асбоблар, синмас тиниқ шиша олишда ишлатилади. Тоза полимер, айниқса, оптик асбоблар яшашда катта аҳамиятга эга. Булардан ташқари, поливинилфенилкетоннинг сополимерлари ҳам хўжаликнинг турли тармоқларида ишлатилмоқда.

Полиакролеин



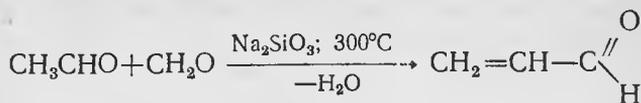
Полиакролеин акролеинни турли шароитда полимерлаб олинади. Акролеин эса амалда қуйидаги усуллар асосида синтез қилинади:

1) Глицеринни катализатор иштирокида дегидратлаб олинади:

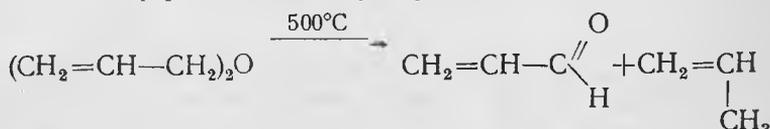


Реакция борат кислота, магний сульфат ва шу каби катализаторлар иштирокида яхши боради;

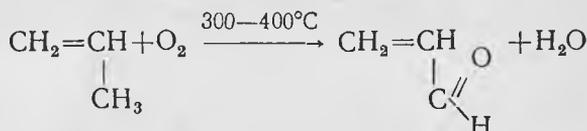
2) Сирка ва чумоли альдегидларни юқори ҳароратда буғ фазасида ўзаро кротон конденсацияга учратиб олинади;



3) диаллил эфирни 500°C да қиздириб олинади;



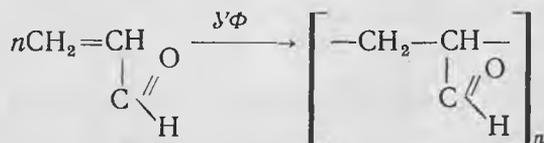
4) пропиленни кислород билан катализаторлар иштирокида оксидаб олинади.



Акролеин — рангсиз, ўткир ҳидли суюқлик, 52,4°C да қайнайди ва -87° С да қотади, зичлиги 0,8389. Акролеин оддий шароитда барқарор кислород иштирокида, айниқса, юқори ҳароратда осон полимерланади. Амалда у тоза ҳолда ёки эритмада турли инициатор ва катализаторлар иштирокида полимерланади.

Эритмада полимерлаш учун акролеин органик эритувчиларда эритилади, бензоил, водород пероксид каби инициаторлар ёки бор фторид, поташ каби катализаторлар иштирокида 30—50°C да қиздирилади. Эмульсияда полимерлаш учун ҳам юқоридаги инициатор ва катализаторлар ишлатилади. Бунда олинган полиакролеиннинг молекуляр массаси юқори ва у органик суюқликларда эрувчан бўлади.

Тоза акролеин юқорида кўрсатиб ўтилган инициатор ёки катализаторлар иштирокида 20—40°C га қадар қиздирилганда тезда блок полиакролеин ҳосил бўлади. Бундан ташқари, акролеин қуёш нури ёки ультрабинафша нурлар таъсирида ҳам полимерланади:



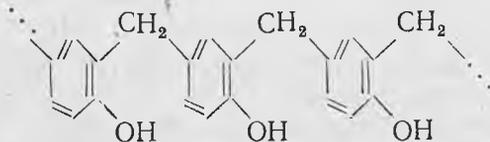
Шуни ҳам айтиб ўтиш керакки, акролеин таркибидаги карбонил группа анча актив, ўзи полимерланишга қобилиятли. Шунинг учун баъзи шароитларда олинган полиакролеин тўрсимон тузилган бўлади ва эримайди. Тоза полиакролеин оддий шароитда оқ,

шишасимон полимер, 150°C дан юқорида юмшайди. Молекуляр массаси 20000—500000 атрофида. Пиридин, диметилформамид, диоксан, анилин, нитробензол ва крезолларда эрийди.

Полиакролеин ўзининг кўп хоссалари жиҳатидан тола олинadиган полимерларга ўхшаб кетади. У яхши сифатли синтетик толалар олиш учун ишлатилади.

Фенолформальдегид смолалари

Фенолларнинг формальдегид билан поликонденсатланиши натижасида ҳосил бўлган олигомерларни фенолформальдегид смолалари дейилади. Поликонденсатланиш жараёнининг шароитига кўра резоль (терморреактив), новолак (термопластик) фенолформальдегид смолалари олинади. Уларни қайта ишлаш даврида қотирувчи моддалар ёрдамида эримайдиган смолалар олинади.

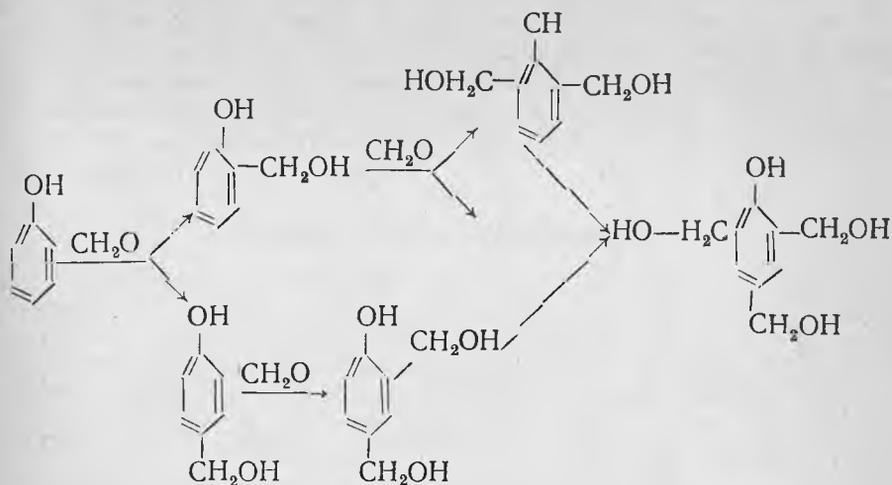


Чизиқсимон тузилишга эга эрувчан смола

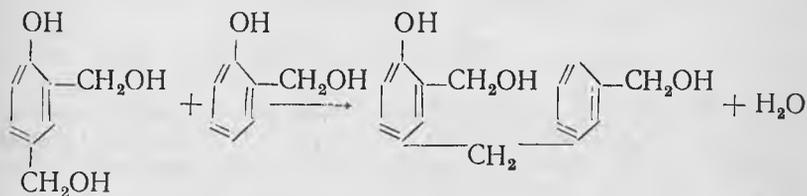
Олиниши. Фенолформальдегид смолаларининг дастлабди мономерлари сифатида фенол, резорцин, *n*-трет-бутилфенол ва бошқа фенолларнинг алкиллари алмашган ҳосилалари ҳамда 37% ли формалиннинг сувдаги ёки 5—10% метил спиртидаги эритмаси ишлатилади.

Фенолнинг формальдегид билан поликонденсатланиши мураккаб жараён бўлиб, унда бир қагор параллел ва кетма-кет босқичли реакциялар бирданига содир бўлиши мумкин. Бундай реакцияларнинг кўп такрорланadиган тури фенолга формальдегиднинг бирикиб фенолспирт ҳосил бўлиш реакцияси бўлса, иккинчи муҳим реакция фенолспиртларнинг фенол билан конденсатланишидир. Умумий ҳолда поликонденсатланиш жараёни икки усул билан олиб борилади:

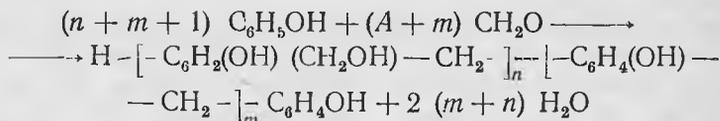
1. а) Ишқорий муҳитда фенолнинг формальдегид билан бирикиш реакцияси;



б) фенолспиртларни ўзаро бир-бири билан ёки фенол билан конденсатланиб димер, тетрамер, олигомер ҳосил қилиши.



Ҳосил бўлган димерлар ва мономерлар олигомер ҳосил бўлгунча поликонденсатланади. Ишқорий муҳитда содир бўладиган поликонденсатланиш жараёни иккинчи тартибли реакциялар турига киради ва қуйидаги тенглама орқали ифодаланиши мумкин.

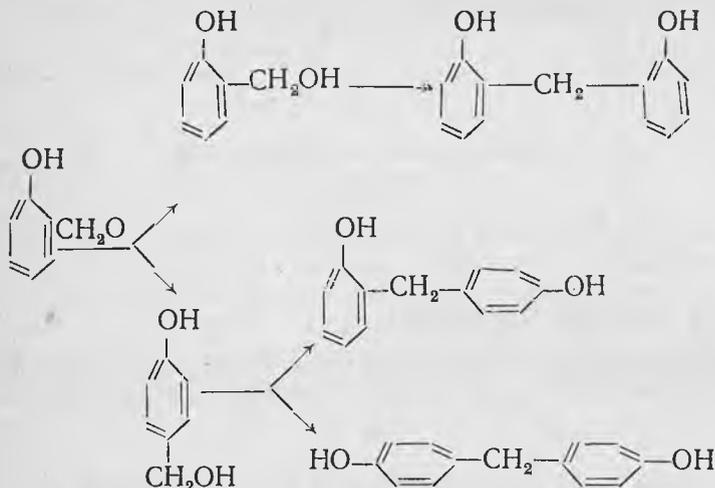


Бунда n — метилол группаси тутган мономерлар бўғинининг ўртача сони; m — метилол группаси тутмаган мономерлар бўғинининг ўртача сони.

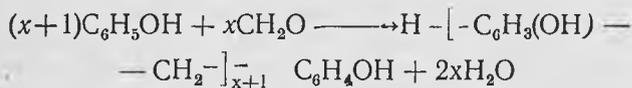
Ҳосил бўлган олигомер таркибий жиҳатдан чизиқли ва тармоқланган полимергомоллаги аралашмасидан иборатдир. Олигомер молекуласидаги фенол ядросининг ўртача сони $(n+m+1)$ 4 дан 10 гача; метилол группаларининг ўртача сони эса 2 дан 5 гача бўлади. Баъзи ҳолларда эса олигомер занжири диметилен эфири кўприкчаларидан иборат тармоқ ҳосил қилиши мумкин. Метилол группаларининг миқдори ва занжирларнинг тармоқланиш даражаси реакция аралашмасидаги формалиннинг ортқича миқдорига қараб ўсади. Бундай смолалар резоллар деб юритилади. Улар узоқ вақт сақланса ёки уларга кислота, ишқор амина-

Бирикмалар таъсир эттирилса, улар суюқланмайдиган ва эримайдиган учламчи ҳолатга ўтади.

2) Фенолларнинг формальдегид билан кислоталар иштирокида поликонденсатланиши натижасида ҳам олдиниға фенолспиртлар ҳосил бўлиб, яна фенол билан конденсатланади:



Ҳосил бўлган димер дйоксидифенилметан формальдегид ёки фенолспирт билан конденсатланиб олигомер ҳосил қилади. Умумий ҳолда кислота иштирокида поликонденсатланиш жараёни қуйидаги тенглама орқали ифодаланади:



Бунда $x=4-8$.

Кислотали муҳитда поликонденсатланиш жараёнида ортиқча моляр миқдорда фенол олигани учун чизиқли тузилишга эга олигомерлар фенолформальдегид смолалари олинади. Бу смолалар техникада новолаклар, яъни термопластиклар деб юритилади. Агар фенол билан CH₂O миқдорини эквимоль миқдорда олинса, у учламчи тузилишга ўтиб, эримайдиган полимер олинади.

Резоль смолаларини қотириш

Резоль смолаларини асосан қиздириш йўли билан қотирилади. Бу жараёни уч босқичда олиб борадилар: дастлабки босқич (А) оралиқ босқич (В) ва охириги босқич (С). А— босқичда фенолформальдегид смолани қиздирганда суюлиб тўлиқ қовушоқ-оқувчан ҳолатга ўтади, ва спиртлар, кетонлар ва бошқа органик эритувчиларда тўлиқ эрийдиган бўлади. Бундай хоссага эга смолани резол деб аталади. В— босқичда смола қиздирилганда қовушоқ оқувчанлик ҳолатдан юқори эластиклик ҳолатига ўтади. Ҳосил бўлган смолани резитол дейилади. У органик эритувчиларда кучли бўлади, бошқаларида эса қисман эрийди.

C — босқичда эса смола қаттиқ ҳолатга ўтади. Қиздирганда озгина юмшайди, эритувчиларда умуман эрмайди. Бу смолани резит деб аталади. Фенолформальдегид смолани 170°C юқори ҳароратда қиздирилганда қизил-қўнғир тусдаги смола, резитга айланади.

Новолак смоласининг хоссалари

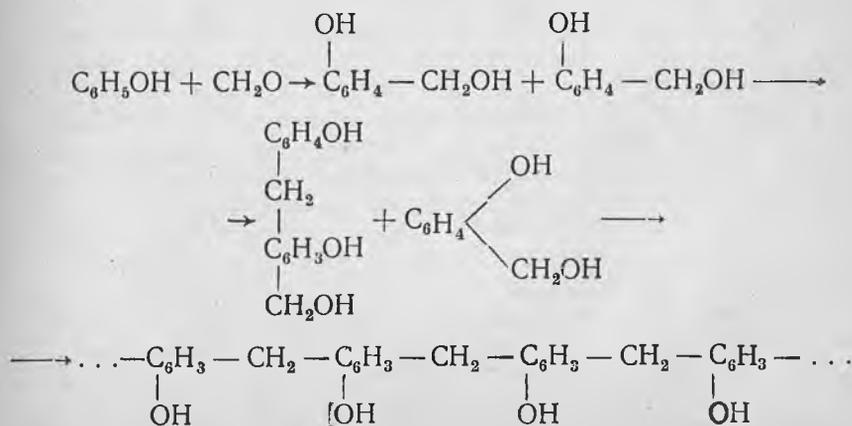
Новолакнинг эрувчанлиги ҳар хил бўлганлигига асосланиб смолани фракцияларга ажратиш мумкин. Новолак смола олишда одатда 7 қисм фенолга 6 қисм формальдегид аралаштирилади. Смоланинг молекуляр массаси ва фракцион таркиби фенол ва формальдегиднинг миқдорий нисбатига боғлиқ. Фенол билан формальдегид 7 : 6 нисбатда олинса, смоланинг молекуляр массаси 500—700, 2:1 нисбатда олинса 230—250 бўлади. Новолак смолалардан асосан турли елимлар тайёрланади.

Новолак смолалар спирт, диоксан, бензол ва бошқа органик эритувчиларда эрийди. Улар 70—80°C да суюқланади. Агар новолак смолага формальдегид қўшиб қиздирилса, у резол смолага айланади.

Резол смолалар. Поликонденсатлаш учун фенолга қараганда формальдегид кўпроқ олинса, резол смола ҳосил бўлади. Реакция фенол ва формальдегиднинг сувдаги эритмасини ишқор ёки кислоталар иштирокида қиздирилганда содир бўлади. Ҳосил бўлган смола сувда эримаслиги туфайли муҳитдан тез ажралиб чиқади. Одатда, поликонденсатланишга 7 моль формальдегид ва 6 моль фенол, катализатор сифатида эса аммиак олинади.

Агар катализатор сифатида ўювчи натрий ёки ўювчи калий олиб, реакция 55—65° да олиб борилса, смола таркибида формальдегид кўпроқ бўлади.

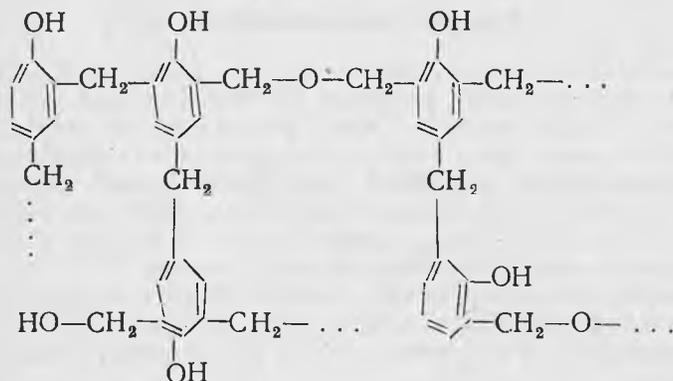
Поликонденсатланишнинг дастлабки босқичида қуйидаги бирикмалар ҳосил бўлади:



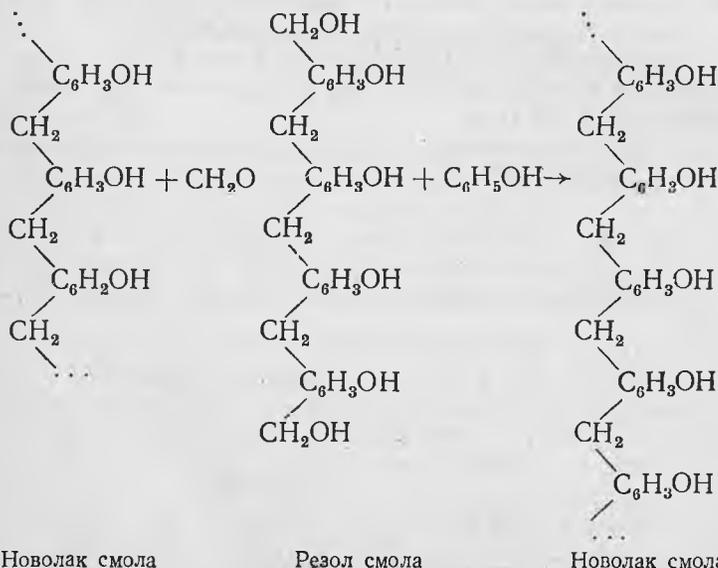
Резол смола

Резол смола таркибида метилен боғлар билан бир қаторда диметилен эфир боғлари, гидроксил ва метиленол группалар ҳамда эркин фенол ҳам бўлади.

Бу смоланинг формуласи қуйидагича:



Резолга фенол аралаштириб қиздирилса, у новолак смоллага айланади ва аксинча, новолакка формальдегид таъсир эттирилса, резол ҳосил бўлади.



Новолак смола

Резол смола

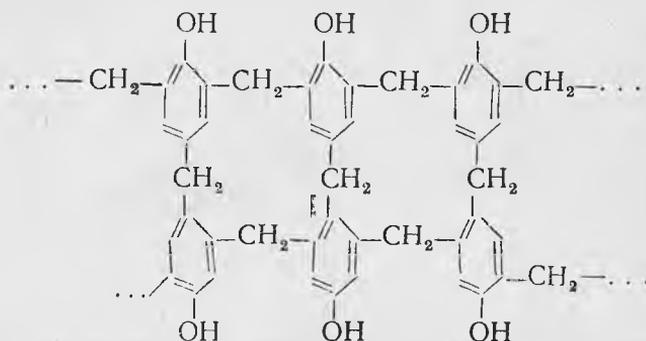
Новолак смола

Резитол смолалар. Резол смола уй ҳароратида қанча узоқ сақланмасин, унинг эрувчанлиги, яъни ундаги метиленол группа-

ларининг миқдори деярли ўзгармайди. Агар смола қиздирилса, метиленол группалар фенол ядросидаги водород атомлари билан ўзаро таъсирлашиб, резол резитолга айланади. Резитол ярим тиниқ, рангли, қовушоқ модда, иссиқ ҳолда толага ўхшаб чўзилади.

Совиган резитол ярим тиниқ, осонлик билан майдаланиб кетади.

Резит смолалар. Резол ёки резитол смолалар 180—200°C да қиздирилса, улар суюқланиш ва эриш хусусиятини йўқотади. Бунда смола таркибидан сув ажралиб чиқади ва метиленол группаларнинг миқдори камаяди. Резит ҳосил бўлади. Унинг таркибида оддий эфир боғлари резитолдагига нисбатан кўпроқ. Резитнинг тузилиши формуласини схематик (ва қисқа) равишда қуйидагича ифодалаш мумкин:



Резит смола қаттиқ, иссиққа чидамли ва механик хоссалари яхши полимерлар жумласига киради.

Резит смола ҳам реакция учун олинган фенол ва формальдегиднинг нисбий миқдорлари, катализаторнинг табиати ва қотиш шароитига қараб турлича бўлади.

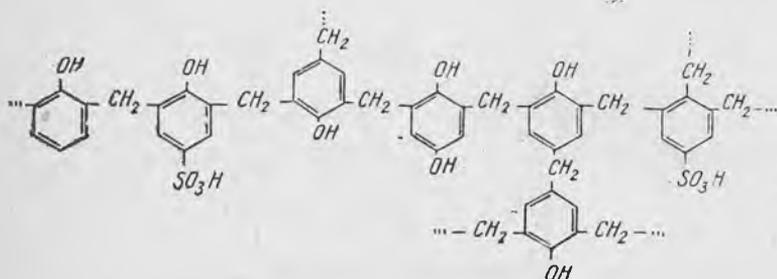
6 қисм фенол ва 7 қисм формальдегиддан 1% аммиак катализаторлигида ҳосил қилинган резит смола бакелит деб аталади. Бакелит қўнғир рангли қаттиқ смолadır.

Карболит деб аталувчи резит смола қуйидагича тайёрланади: 7 моль фенол ва 6 моль формальдегид, 0,5% рух ацетат иштирокида қиздирилади. Сўнгра унга бакелитдаги миқдорга етгунча яна формальдегид қўшилади ва сульфокислоталар таъсирида резитга айлантирилади. Карболит сариқ, бакелитдан энгил, ишқор таъсирида тез ўзгаради.

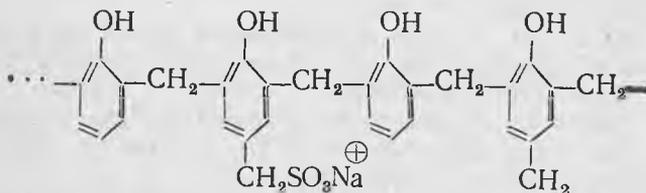
Фенолформальдегид смолалар, одатда, резит ҳолда ишлатилади. Резитлардан, асосан, пластмассалар олиниб, улардан сааноатда ва кундалик турмушда ишлатиладиган турли буюмлар ясалади. Резитлардан машиналарнинг турли қисмлари, идишлар, электр асбоблари ҳам ясалади, чунки резитлар қаттиқ ва мустақкам бўлиб, электр токини деярли ўтказмайди.

Новолак ва резоллардан лак ҳамда елимлар олинади. Бундай лакларни полиэфир, полиуретан лаклар ва табиий лак — шеллак ўрнида ишлатиш мумкин. Шунингдек, фенолформальдегид смолалари асосида турли эски мақсадда ишлатиладиган пластмассалар олиш мумкин. Жумладан, бир қатор ионалмашгич смолалари ҳам фенолларнинг ҳосилаларини фенол ва формальдегид билан поликонденсатлаб катионалмашгич бирикмалар олинади.

Айниқса, *n*-фенолсульфоқислотанинг фенол ва формальдегид билан поликонденсатланиши натижасида олинган катионактив ионалмашгич ишлаб чиқаришда кенг қўлланилмоқда. Бу катионит қўйидаги тузилишга эга:

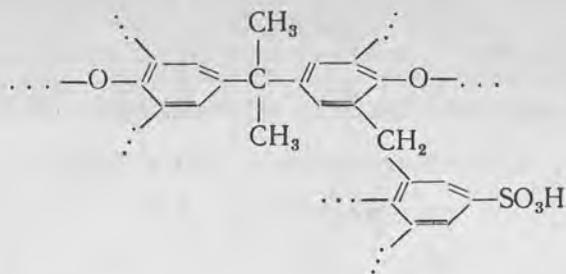


n-крезол- ω -сульфоқислота билан фенол ва формальдегиднинг поликонденсатланишидан катионалмашгич олинади:

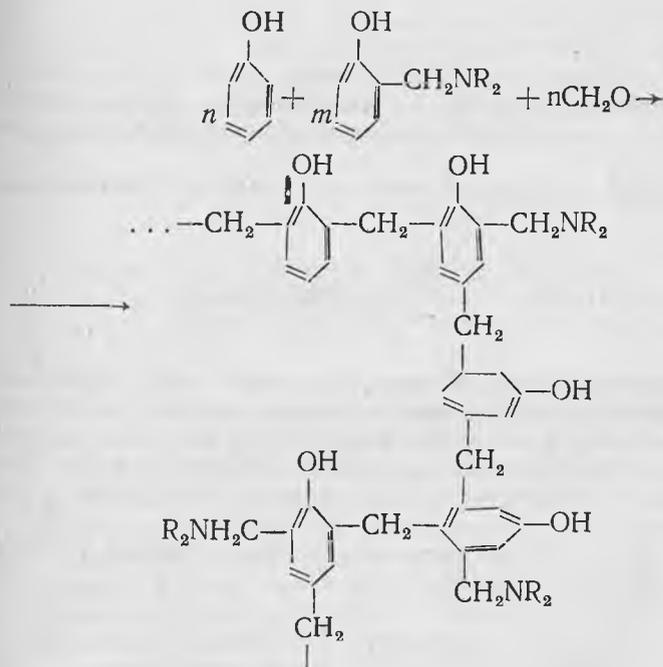


Асқаров ва унинг шогирдлари томонидан яратилган бир қатор ион алмашгич бирикмалар ҳам шу усул билан, яъни госсипол билан фенол ва формальдегидни сульфат кислота иштирокида поликонденсатлаб олинган.

Поликонденсатлаш жараёнида фенолни дифенол ёки бисоксифенолалканлар билан алмаштириш қўйидаги тузилишга эга бўлган полимер ионитлар олиш мумкин.



Анионалмашгич ионитлар олиш учун фенолнинг аминли ҳосилалари ишлатилади. Уларнинг фенол ва формальдегид билан поликонденсатланиш натижасида қуйидаги тузилишга эга бўлган полимер олинади:

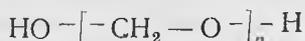


Бундай полимерлар ионалмашгич мембраналар ишлаб чиқаришда кенг қўлланилади.

ГЕТЕРОЗАНЖИРЛИ ЮҚОРИ МОЛЕКУЛЯР БИРИҚМАЛАР

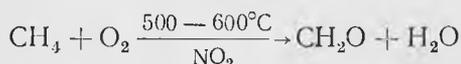
1. ПОЛИЭФИРЛАРНИНГ ВАКИЛЛАРИ

ПОЛИФОРМАЛЬДЕГИД



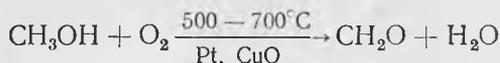
Полиформальдегид формальдегидни турли усуллар билан полимерлаб олинади. Формальдегид амалда қуйидаги усулларда синтез қилинади:

а) метандан юқори ҳароратда турли катализаторлар иштирокида кислород таъсир эттириб, формальдегид олинади:



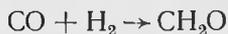
Катализатор сифатида азот (IV)-оксид ишлатилса, жараён 500—600°C да олиб борилади. Бу усулда метаннинг оксидланишини узлуксиз давом эттириш мумкин. Ҳосил бўлган формальдегид ҳам анча тоза бўлади;

б) метил спиртни металл ва металл оксидлари иштирокида оксидлаб:



Реакция босим остида ва юқори ҳароратда олиб борилади. Катализатор сифатида кумуш, мис ва бошқа металл оксидлари ишлатилади. Метил спиртнинг ўзи углерод (II)-оксид ва водород аралашмасидан синтез қилинади. Бу газлар табиатда жуда кўп-лиги туфайли метил спирт ва ундан формальдегид олиш жуда арзонга тушади;

в) углерод (II)-оксид билан водородни ўзаро таъсир эттириб ҳам формальдегид олиш мумкин:



Реакция мураккаб шароитда борганлиги туфайли ҳосил бўлган формальдегидга турли газлар аралашган бўлади. Формальдегидни бу газлардан тозалаш анча қийин. Шунинг учун саноатда формальдегид асосан иккинчи усулда синтез қилинади.

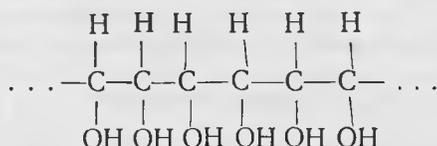
Формальдегид оддий шароитда рангсиз, ўткир ҳидли газ, —118° да суюқланади, +19°C да қайнайди. У газ ҳолатида тез полимерланади. Саноатда формальдегиднинг сувдаги 36—40% ли

эритмаси ишлатилади, бу формалиндир. Формальдегид дастлаб полимерланганда қаттиқ модда — параформальдегид ҳосил бўлган. Параформальдегиднинг полимерланиш даражаси жуда кичик.

Полимерланиш натижасида қуйидаги икки хил тузилишга эга бўлган полимер ҳосил бўлиши мумкин:



ёки



Биринчи типдаги полимер — полиоксиметилен.

Саноатда ва техникада полиоксиметилен типдаги полимерлар катта аҳамиятга эга.

Параформальдегид қаттиқ, кристалл модда бўлиб, унинг формуласини қуйидагича ифодалаш мумкин:



Бу формуладаги $x=8$ дан 100 гача. Параформальдегид иссиқлик таъсирига беқарор, қиздирилганда парчаланadi ва газ ҳолатга ўтади. У юқори молекуляр моддаларга хос хусусиятларга эга эмас.

Молекуляр массаси юқори бўлган полиформальдегид олиш учун мономерни яхшилаб тозалаш керак, айниқса, формальдегид таркибидаги намни бутунлай йўқотиш зарур.

Бошқа газлардан тозаланган ва қуритилган формальдегид қуйидагича полимерланади: дастлаб реакторга инерт органик эритувчилардан бири (бутил ёки уайт спирт, пентан, гексан, бензол, ксилол) солиниб у газ ҳолидаги формальдегид билан тўйинтирилади. Сўнгра реакция муҳитга катализаторлар қўшилади ва тўхтовсиз аралаштириб турган ҳолда -50° билан $+70^\circ$ оралигида полимерланиш олиб борилади.

Формальдегидни қаттиқ параформальдегид ҳолида ҳам, суюқ фазада ҳам полимерлаш мумкин.

Юқори молекуляр полиформальдегид ёки саноатда дельрин деб аталади. У қаттиқ, рангсиз модда бўлиб, кристалланиш хусусиятига эга. Кристаллари юқори температурада қиздирилганда аморфланади.

Формальдегиднинг полимерланишидан ҳосил бўладиган полиметилен оксидни қуйидаги формула билан ифодалаш мумкин:



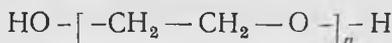
У юқори ҳароратда қайта ишланганда деструкцияга учрамаслиги учун ацетилланади. Шунинг учун сўнгги маҳсулотнинг формуласи қуйидагича:



Полиформальдегиднинг механик хоссалари яхши бўлгани сабабли ундан турли буюмлар, машиналарнинг қисмларини ясаш мумкин. Бу асбобларнинг афзаллиги шундаки, улар ишқаланиш пайтида қизимайди ва едирилмайди. Бундай асбобларнинг сирти - ни мойламасдан ишлатиш мумкин.

Полиформальдегид яхши диэлектрик ҳамдир, шу сабабли ундан электротехникада кенг қўламда фойдаланилади.

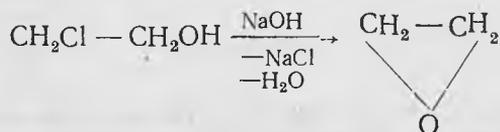
Полиэтиленоксид



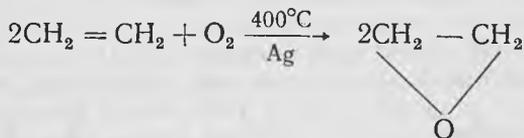
Полиэтиленоксид этиленоксидни полимерлаш натижасида ҳосил бўлади.

Этиленоксид амалда, асосан, икки усулда синтез қилинади:

а) Этиленхлоргидринга концентрланган ишқор таъсир эттириб олинади:



б) Этиленни оксидлаб, бунинг учун этилен билан кислород аралашмаси 375—400°C гача қиздирилган кумуш кукуни орқали ўтказилади:

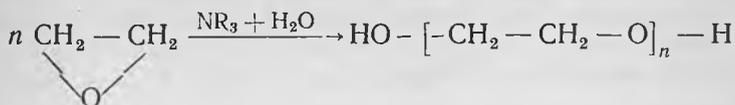


Этиленоксид оддий шароитда газ, —112,5°C да суюқланади, +10,7°C да қайнайди, зичлиги 887 кг/м³ (7°C). Этиленоксид одатда, радикал механизм бўйича полимерланмайди. Шунинг учун полиэтиленоксид этилен оксидни катализатор иштирокида полимерлаб олинади. Катализатор сифатида металлорганик бирикмалар ишлатилади.

Полимерлашни массада, эритмада, суспензия ва эмульсияларда олиб бориш мумкин.

Молекуляр массаси унча юқори бўлмаган полиэтиленоксид этилен гликолга сувни ютувчи моддалар (фосфор (V)-оксид, концентрланган сульфат кислота ва ҳоказо) таъсир эттириб олиниши ҳам мумкин, ёки молекуляр массаси 4000 гача бўлган полиэтил-

оксидни ишқорий катализаторлар (ўювчи калий, учламчи амин ва сув иштирокида) таъсирида олса ҳам бўлади. Молекуляр массаси катта полимер катализатор иштирокида ҳосил бўлади:



Полиэтиленоксид ҳам кристалланидиган полимерлар жумласига киради. Бошқа полимерлар каби унинг ҳам барча хоссалари молекуляр массасининг катта-кичиклигига боғлиқ. Полиэтиленоксиднинг молекуляр массаси 40000—120000 атрофида бўлади.

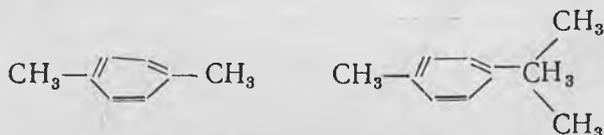
Полиэтиленоксид оқ ва қаттиқ полимер, оддий шароитда шишасимон мўрт. Унинг зичлиги кристалл даражасига қараб 1160 дан 1333 кг/м³ гача бўлади. Кристалларнинг суюқланиш ҳарорати 60—68°. Молекуляр массаси 40000 гача бўлган полиэтиленоксид сувда эрийди. Шунинг учун поливинил спирт, крахмал, карбоксиметил — целлюлоза каби полимерлар ўрнида ҳам ишлатилади. Унинг зичлиги 1120—1200 кг/м³, кўпинча полиэтиленгликоль (АҚШда — карбовакс) номи билан ишлатилади. Ундан химия саноатида полиуретанлар олиш, медицинада, косметикада, тўқимачилик ва фармацевтика саноатларида охорловчилар, антисептика воситалари, пластификатор ва бошқалар олишда фойдаланилади. Юқори молекуляр полиэтиленоксид (АҚШда — полиокс, Японияда — алкокс номи билан) бўёқ ва латекслар таркибида — қуритгич, сополлар ишлаб чиқаришда боғловчи сифатида, суспензияларга чўктиргич сифатида ишлатилади. Ундан, шунингдек, темир қувурлардан суюқлик оқизишда ишқаланишни енгувчи сувда эрувчан пардалар олишда хомашё сифатида ҳам фойдаланилади.

Полиэтилентерефталат

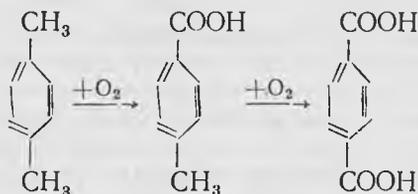


Полиэтилентерефталат биринчи марта 1941 йилда синтез қилинган. Ҳозир у асосан терефталат кислотанинг диметил эфирини этиленгликоль билан қайта эфирлаб олинади. Терефталат кислота ва этиленгликоллар қуйидаги усуллардан бири бўйича синтез қилинади:

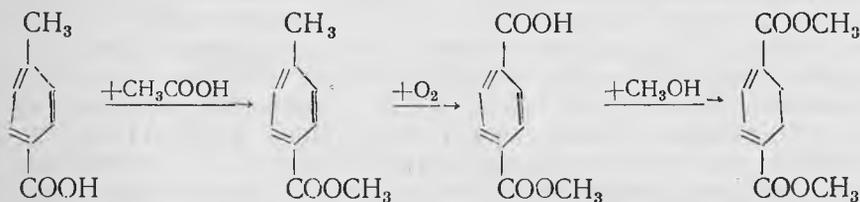
а) терефталат кислота, асосан, алкилбензоллардан олинади. Улардан энг кўп ишлатиладиган ксилол ва цимолнинг *пара* — ҳосилаларидир:



Ксилол ўз навбатида ароматик бирикмаларга бой нефтларни крекиглаб ёки тошкўмир смоласидан ажратиб олинади. *p*-цимол турли эфир мойлар ёки скипидарни оксидлаб олинади. Ксилол ёки цимол оксидловчи моддалар (кислород, нитрат кислота, калий перманганат) таъсирида терефтлат кислотага айланади. Реакциянинг биринчи босқичида *p*-толуол кислота, сўнгра эса терефтлат кислота ҳосил бўлади:

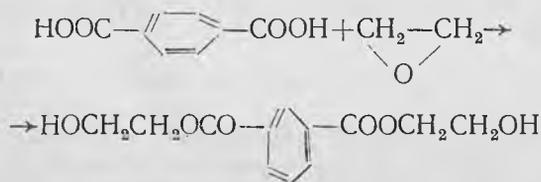
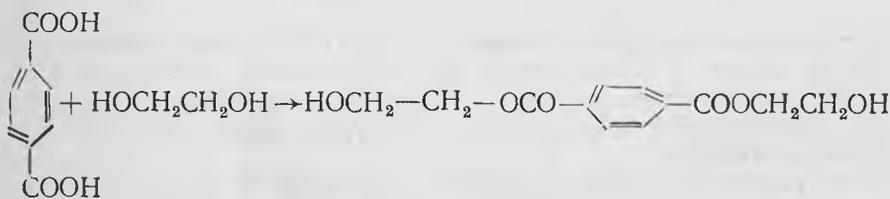


Терефтлат кислотани *p*-диэтилбензол, диизопропилбензоллардан ҳам олиш мумкин. Терефтлат кислота олиш жараёнининг биринчи босқичидаёқ реакция аралашмага метил спирт қўшиб, терефтлат кислотанинг диметил эфирини ҳосил қилиш мумкин:



Терефтлат кислотанинг диметил эфири оқ кристалл модда, -141°C да суюқланади.

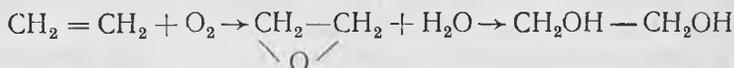
Терефтлат кислотага этиленгликол ёки этиленоксид таъсир эттириш йўли билан ҳам диэтиллол ҳосила олиш мумкин:



б) этиленгликол саноатда, асосан, этилендан синтез қилинади. Бунинг учун этилен олдин хлорли сув билан қиздирилиб, этиленхлоргидрин олинади. Сўнгра у суюлтирилган ишқор эритмасида иситилса, этиленгликол ҳосил бўлади:

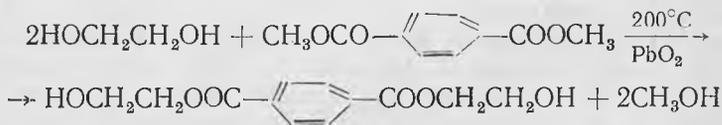


Этиленни катализатор иштирокида оксидлаб, этиленоксидга айлантириш ва унга сув бириктириб ҳам этиленгликол олиш мумкин. Бу реакция юқори ҳароратда ва босим остида боради:

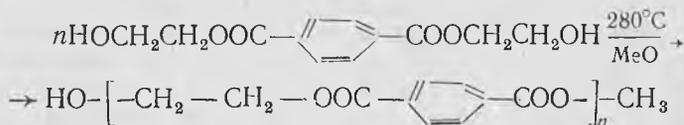


Этиленгликол рангсиз суюқлик, 197°C да қайнайди, —15°C да қотади. Поликонденсация учун ишлатиладиган этиленгликол жуда тоза бўлиши шарт.

Поликонденсациянинг дастлабки босқичида терефталат кислотанинг диэтилол ҳосиласи олинади. Бу реакция 200°C га яқин ҳароратда содир бўлади, катализатор сифатида қўрғошин оксид, натрий алкоголят каби бирикмалар ишлатилади:



Жараён давомида ҳосил бўлган бирикма поликонденсатланади. Бу юқори ҳароратда, вакуумда металл оксидлари катализаторлигида содир бўлади:



Поликонденсатланиш жараёни қуйидагича олиб борилади: реакторга катализатор (рух ацетат), диметилтерефталат ва ундан икки ҳисса ортиқ этиленгликол солинади. Аралашма 200—230°C да 4—6 соат давомида қориштириб турган ҳолда қиздирилади. Бунда ҳосил бўлган метил спирти аралашмадан ажратиб олинади, сўнгра ҳароратни 275—290°C гача кўтариб, реакторда вакуум ҳосил қилинади. (133, 322 н/м², катализатор Sb₂O₃, Ge O₂, n — полуолсульфоқислота.) Бунда реакцияга киришмай қолган этиленгликол ажралиб чиқади. Полимернинг қовушоқлик ҳадди:

$$\bar{\mu} \cong (\eta_{\text{сол}} - 0,05) \cdot 10^5.$$

Реакторда қолган полиэфир суюқ, тиниқ ва сарғиш рангли бўлади. Уни азот атмосферасида лента шаклида сиқиб чиқариб олиनावеради. Суюқ полиэтилентерефтлат лента сувли ваннада аста совитилади. У юмшаш ҳарорати 264°C бўлган сариқ рангли кристалл структурали лентага айланади. Полиэтилентерефтлат биринчи марта Уинафилд ва Диксон томонидан 1941 йилда Англияда олинган.

Полиэтилентерефтлатдан асосан тола олинади. Ундан олинган толалар лавсан (МДХ), терилен (Англия), Дакрон (США), тетерон (Япония), Тревира, диолен (Германия), Элана (НИР), тергаль (Франция), Териталь (Италия), Терленка (Голландия) ва терел (Руминия) деб юритилади.

Полиэтилентерефтлат толаларини олиш учун майдаланган қуруқ полиэфир йигириш машинаси бункерида қиздирилади. Сўнг-ра суюқ полимер азот атмосфераси босими остида фильера тешикларидан чиқарилади. Ҳосил бўлган толалар сирти оҳорланади ва қиздириб чўзилади. Чўзилиш жараёнида толаларнинг узунлиги олти ҳисса ортади, макромолекулалар ориентацияланади, демак, полимернинг механикавий хоссалари яхшиланади. Полиэтилентерефтлат толаларига оддий усуллар билан ранг бериш бўлими биров қийин, бу камчиликдан холис бўлиш учун полиэфир толалари турли органик кислоталар, омиллар билан химиявий модификацияга учратилади.

Полиэфир тола ўзининг баъзи хоссалари ва кўриниши жиҳатидан полиамид толаларга ўхшайди. Лекин унинг эластиклик модули жуда катта. Шунинг учун бундай толадан тўқилган кийим ёғимланмайди. Полиэфир толалар қуёш нури таъсирига чидамли бўлиб, юқори ҳароратда ҳам ўзининг механикавий хоссаларини ўзгартирмайди. Полиэтилентерефтлатнинг бу хусусиятидан фойдаланиб, ундан махсус кийимлар, балиқ овладанган тўр, корд тола ва бошқа буюмлар тайёрланади.

Полиэтилентерефтлат пардалар (диалон, вулкалон) тиниқ ва бошқа пардаларга нисбатан анча мустаҳкам, электр токини ёмон ўтказадиган бўлгани учун турли ленталар, конденсаторлар, фотоплёнкалар ва бошқа буюмлар тайёрлашда ҳам ишлатилади.

Қуйида саноатда полиэтилентерефтлатдан олинган толаларнинг физик, химиявий хоссалари берилган:

Уртача молекуляр массаси	20000—50 000
ёнувчанлик	секин ёнади.
фаза ҳолати	аморф кристалл
зичлиги, 20°C да г/см^3	1,332
суюқланиш ҳарорати, $^{\circ}\text{C}$	255—265
шишаланиш ҳарорати, $^{\circ}\text{C}$	70—80
совуққабардошлик (мўртлик ҳарорати) 0°C	—60
Қаттиқлик, Бринелль усули Мн/м^2	40—50
мустаҳкамлиги, гс/текс	
оддий штапель толаси	30—35

пахта толаси хилига ўхшаш	
юқори мустаҳкамликка эга бўлган,	55 дан кам эмас.
штапель толаси (чўзишда 25—30%)	35—45
тўқимачилик иплари	65—80
техник иплари	
бир жинсли толалар нисбий чўзилув-	
чанлиги, %	
штапель тола	40—60
Тўқимачилик иплари	15—30
Техника иплари	8—15
бир жинсли толалар	10—20
Бошланғич эластиклик модули, Мн/м ² .	
штапель толаси	25
техник иплар	100—140
Нисбий мустаҳкамлиги, %	
нам ҳолатда	100
сиртмоқда	80—90
тугунчада	70
Ўрама корд иплари (1 м ипдаги	
ўрамлар сони 400—450	90—92
Ҳажмий кенгайиши, кенгайишнинг ҳарорат	
доимийлиги, °С—1	
60°С	$1,6 \cdot 10^{-4}$
90°С	$3,7 \cdot 10^{-4}$

Целлюлоза

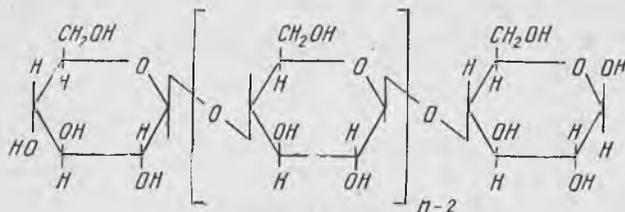
Целлюлоза табиатда энг кўп тарқалган табиий полимер бўлиб, у барча ўсимликлар ҳужайраларининг асосий қисмини ташкил этади. Дарахт ва ўсимликлар оғирлигининг 60% и целлюлозадан иборат. Жумладан пахта чигити толасининг 95—98 фоизи, каноп толасининг (жут, рами) 60—65 фоизи, ёғоч толаси тўқимасининг 40—55 фоизи, ўсимлик япроқлари, танасининг 10—15 фоизи целлюлозадан иборат. Саноатда целлюлоза асосан дарахтдан олинади ва у ёғоч целлюлозаси деб аталади. Уни олиш учун дастлаб дарахт майдаланади ва кальций бисульфит эритмасига солиниб, 0,4—0,5 МПа босим, 125—150°С ҳароратда 10—15 соат қайнатилади. Маълумки, кальций биосульфит таркибида 3—8% гача олтингугурт бор. Қайнатиш натижасида ёғоч таркибидаги лигнин ва осон гидролизланувчи полиозалар эритмага ўтиб, целлюлоза иккиламчи ўзга маҳсулотлардан тозаланади. У сув билан яхшилаб ювилади ва натрий гипохлорит ёки водород пероксид эритмасида оқартирилади. Олинган целлюлоза сульфит целлюлоза деб аталади. Унинг тозаллиги 90—98% атрофида бўлади.

Энг тоза целлюлоза саноатда пахта линтидан олинади. Линт таркибида 96% гача целлюлоза бўлади. Тоза целлюлоза олиш учун линт 1,5% ли ишқор эритмасида 0,3—1 МПа босим остида 3—6

соат қайнатилади ва сўнгра гипохлорит эритмаси ёки водород пероксид билан оқартирилади. Бундай усул билан тозаланган пахта линти таркибида 98—99% целлюлоза бўлади. У тозалаш жараёнидан кейин ҳам ўзининг дастлабки тоза шаклини сақлайди. Қайта ишлаш мақсадлари учун саноатда зарур бўлган целлюлозанинг тозаллиги 94% дан юқори бўлиши шарт. Целлюлозанинг физикавий, химиявий, механикавий ва шунга ўхшаш хоссалари унинг полимерланиш даражаси, макромолекулаларининг ўзаро ва макромолекула ичра элементар бўғинларининг бир-бирига нисбатан жойланишига боғлиқ.

Целлюлозанинг тузилиши ва хоссалари

Целлюлоза макромолекуласи тузилиши — чизиқли тармоқланмаган стереотартибда жойлашган Д-глюкопираноза ангидриди ҳалқаларининг ўзаро 1,4-β-глюкозид (ацеталь) боғлари билан боғланган қисмларидан иборат:



Техник целлюлозанинг макромолекуласи ҳам худди шундай тузилишга эга бўлиб, яъни гексоза, пентоза каби моносахаридлар қолдиқларидан иборат.

Пахта целлюлозасининг полимерланиш даражаси 1400—125000 атрофида бўлади. Очилмаган кўсакдаги пахта толасининг 90 фоизи целлюлозадан иборат бўлиб, унинг полимерланиш даражаси 1400 га тенг бўлади.

Целлюлоза макромолекуласи тузилиши жиҳатидан қуйидаги хусусиятларга эга бўлади:

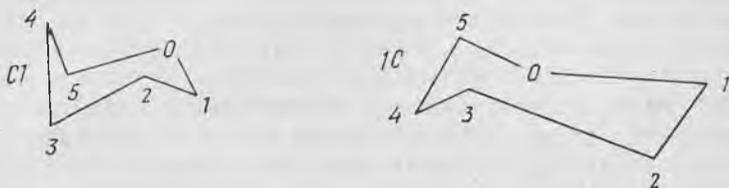
1) целлюлозанинг молекуляр бўғинлари, пираноза ҳалқаларидан иборат бўлиб, у «курси» шаклидаги конформация тарзида молекуляр занжирда жойлашган бўлади (С — конформация);

2) пираноза ҳалқалари ўзаро 1,4-глюкозид боғланиш деб аталувчи полуацетал боғ ҳосил қилиб боғланган;

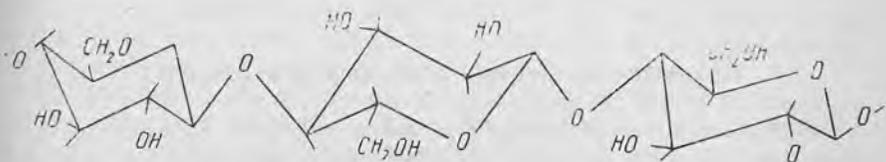
3) ҳар бир молекуляр бўғин таркибида учта гидроксил атомлар гуруҳи мавжуд; биттаси бирламчи бўлиб, олтинчи углерод атомида ва иккитаси иккиламчи бўлиб, иккинчи ва учинчи углерод атомларига мансубдир. Иккиламчи гидроксиллар бир-бири билан узвий боғлиқлигига кўра α-гликолларни эслатади. Иккинчи углероддаги гидроксил ацеталь боғга нисбатан α- ҳолатда жойлашганидан ишқорий муҳитда борадиган реакцияларда сезиларли

кислотали хоссага эга. Учинчи гидроксил реакциялари унга мойиллик кўрсатмайди. Бу ҳол глюкопираноза ҳалқа конформациясининг ишқорий муҳитда ўзгариши эҳтимоллиги билан боғлиқ бўлса керак. Олтинчи углероддаги бирламчи гидроксил бошқаларга қараганда этерификация реакцияларга осон киришади.

Ангидроглюкопираноза гетероатом тутган 6- аъзоли ҳалқа бўлганидан «курси» икки хил конформацион кўринишида бўлиши мумкин (C1 ва 1C).



Шу нарса аниқланганки, целлюлозанинг ангидро-Д-глюкопираноза ҳалқаси C1 кўринишида барқарордир. Бу кўринишда глюкопиранозанинг барча гидроксиллари экваториал жойлашган:



Демак, молекуладаги барча атомлар энергетик жиҳатдан энг мақбул ҳолатда бўлади. Целлюлозанинг молекуляр массаси ўн минглардан бир неча миллионларгача бўлиши мумкин. Макромолекуласининг стереотартибли тузилиши ва элементар ҳалқаси конформацион ҳолатининг барқарорлиги сабабли целлюлоза барча полисахаридлар ичида алоҳида ўринни эгаллайди. У бошқа полисахаридлардан ўзининг ижобий физика-механикавий хоссалари ва турли химиявий таъсирларга чидамлилиги билан ажралиб туради.

Целлюлоза нисбатан қаттиқ занжирли полимер; молекуляр бўғини элементар ҳалқалардан иборат бўлгани учун унинг макромолекуласи юқори асимметрик даражага эга. Макромолекуляр занжирда кучли қутбланган ОН группасининг мавжудлиги туфайли молекулалараро ўзаро таъсирнинг кучлилиги (Вандерваальс кучлари) целлюлоза макромолекуласи қаватма-қават ҳолида жойлашган кристалллардан иборат. Шунинг учун целлюлозанинг макромолекуляр занжири эгилувчан эмас, макромолекула ўта тартибли бўлгани учун у зич жойлашган. Пахта ва канопдан ажратиб олинган целлюлозанинг кристаллик даражаси (рентгенографик усул) 70 фоизни, ёғоч целлюлозаси 60% ни ташкил қилади. Бу, ўз навбатида, целлюлоза ҳар хил эритувчиларда эмас,

балки айрим эритувчилардагина эрийди. Бу эритувчилар мис — аммиак комплекси ва тўрсимон тўртламчи аммоний асосларнинг концентрланган эритмаларидир.

Одатда полимерланиш даражаси 800—2000 бўлган техник целлюлоза α -целлюлоза ва гемицеллюлозага бўлинади. Техник целлюлозани 17,5% ли натрий ишқорининг эритмаси билан ишлаб ажратиб олинadиган, ишқорда эримайдиган тури α -целлюлоза дейилади.

Ишқорнинг 17,5% ли эритмасида қолган целлюлоза гемицеллюлоза дейилади. Унинг полимерланиш даражаси 150 дан кам. Гемицеллюлозани кислота муҳитида чўктириб, ажратилган тури β -целлюлоза, ишқорий эритмадаги эрийдиган қисми эса γ -целлюлоза дейилади. β -целлюлозанинг полимерланиш даражаси 50—150 атрофида бўлса, γ -целлюлозаники эса < 50 дан кам бўлади.

α -целлюлозанинг сульфит целлюлоза таркибидаги миқдори 90% дан кам бўлмаслиги, пахта целлюлозаси таркибида эса 98—99% целлюлоза бўлиши керак.

Целлюлозанинг зичлиги 1,4—1,55 га тенг. Унинг молекуляр массаси ўсимликнинг ўсиш шароити ва турига қараб ҳар хил қийматларга эга бўлади. Жадвалда ҳар хил целлюлозанинг молекуляр массаси келтирилган.

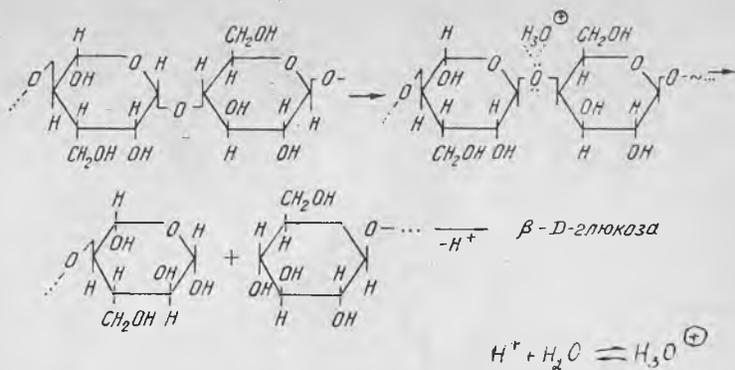
Целлюлозани деструкцияланиш реакциялари

Гидролиз. Целлюлоза турли муҳитда (кислота ёки ишқор) сув билан таъсирлашиб гидролизга учрайди. Бу жараёнда молекуляр бўғинлар ўртасидаги глюкозид боғлар узилиб, узилган қисмлар билан сув молекуласи бирикиб, тегишли сахарид ёки моносахаридлар ҳосил бўлади. Целлюлозани кислота муҳитида гидролизланиш жараёнини қўйидагича ифодалаш мумкин:

14- жа д в а л

Турли ўсимликлардан олинган целлюлозанинг молекуляр массаси

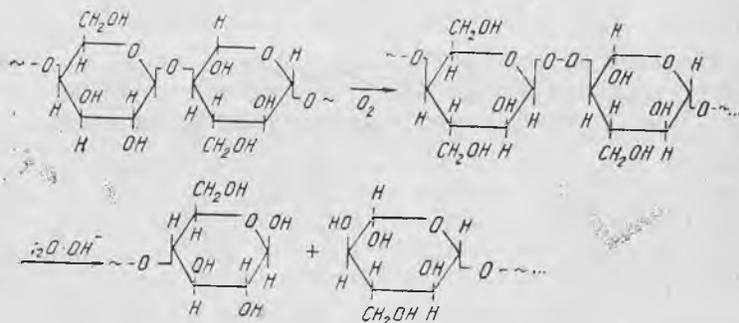
Целлюлозанинг тури	Полимерланиш даражаси	Молекуляр массаси
Қаноп толаси	36 000	5900 000
Рами толаси	12 400	2 000 000
Крапива толаси	11 600	1 900 000
Пахта толаси	10 800	1 750 000
Оқартирилмаган линт	9 300	1 500 000
Оқартирилган линт	4 700	1 200 000
Арча целлюлозаси	4 700	1 200 000
Арча целлюлозасидан олинган вискоза толаси	460	75 000
β -целлюлоза	170	27 000



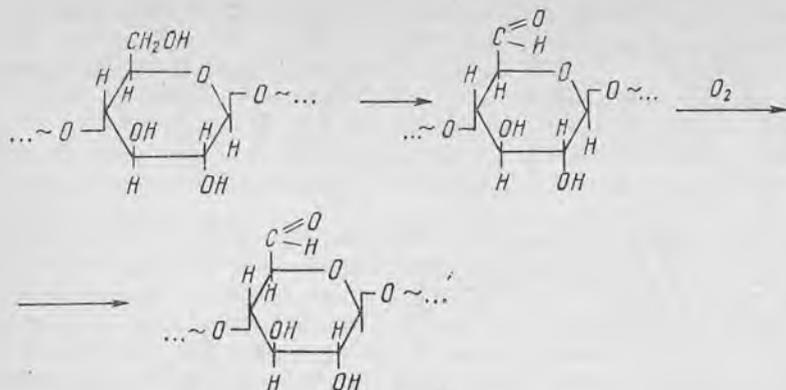
Гидролитик парчаланиш натижасида ҳосил бўлган карбока-
тион сув молекуласи билан бирикади ва яна протон H^+ ажралиб
чиқади. Протон сув билан бирикиб, яна гидроксоний ионини ҳосил
қилади. Гидролиз жараёни аста-секин содир бўлиб, β -D-глюкоза
ҳосил қилади.

Гидролиз натижасида целлюлозанинг молекуляр массаси ка-
майиб боради, молекуляр занжирда глюкозид гидроксиллар сони-
нинг ортиши билан унинг кимёвий хоссаси ҳам ўзгариб боради.
Жараённинг дастлабки босқичида ҳосил бўлган гидроцеллюлоза
асосларда эриш хоссасига эга бўлади.

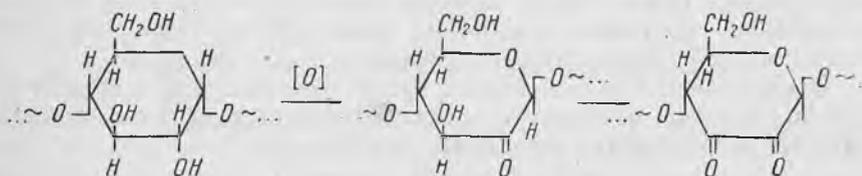
Оксидланиш. Оксидловчилар таъсирида целлюлоза молекула-
сидаги глюкозид боғлар тез узилади. Целлюлозанинг оксидланиш
жараёнини қуйидагича ифодалаш мумкин:



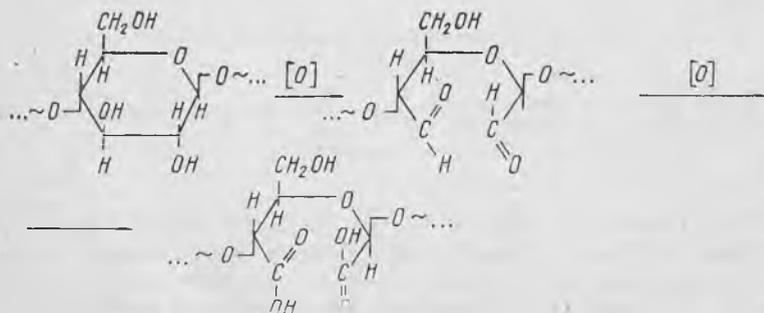
Қислород таъсирида целлюлоза молекуласи таркибидаги глико-
зид боғларида пероксид группаси бўлган бирикмалар ҳосил қи-
лади. Бу бирикмалар ишқорий муҳитда осон парчаланиб, полимер
занжири узилади. Целлюлозанинг оксидланиши натижасида фа-
қат молекуляр занжирнинг парчаланишидан ташқари пираноза
ҳалқасидаги гидроксил группаларининг оксидланиши ҳам кузати-
лади:



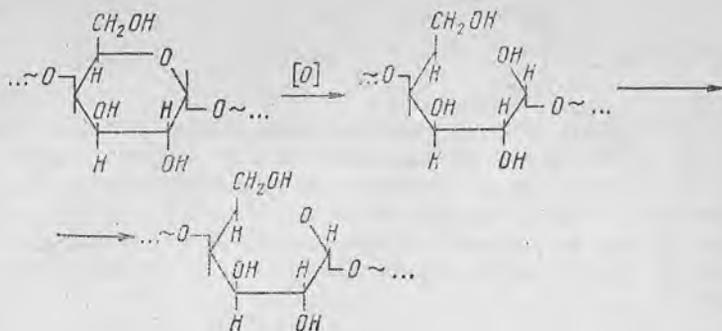
2) Иккинчи ва учинчи С — атомларидаги иккиламчи гидроксил атомлар гуруҳининг пираноза ҳалқаси узилмасдан, битта ёки иккита карбонил (оксо) группасини ҳосил қилиб оксидланиши:



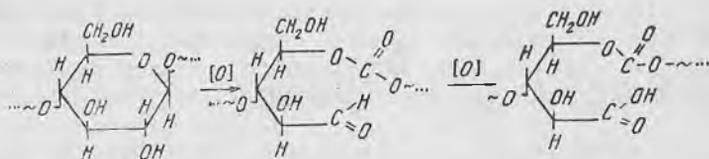
3) Иккинчи ва учинчи С — атомларидаги иккиламчи гидроксил гуруҳларининг оксидланиши натижасида пираноза ҳалқасининг узилиши билан целлюлоза диальдегиди ҳосил қилиб оксидланади:



4) Пираноза ҳалқасининг кислород кўприкчасидан узилиб биринчи С — атомнинг оксидланиши:



5) Биринчи ва иккинчи С — атомлари ўртасида пираноза ҳалқасининг узилиб, мураккаб эфирлар ҳосил қилиб оксидланиши:



Целлюлозанинг оксидланиш маҳсулоти оксицеллюлоза деб аталади. Оксицеллюлоза асосларда эриши билан дастлабки целлюлозадан фарқ қилади. Оксидланиш жараёни муўтадил ёки кислотала муҳитда олиб борилганда, ишқорий муҳитда боришига нисбатан кўпроқ миқдорда бўлган оксицеллюлоза олинади. Целлюлоза оксидловчилар таъсирига жуда сезгир бўлади. Умуман олганда целлюлозанинг ҳамма турлари таркибида маълум миқ-

дорда карбонил ($>C=O$) ва карбоксил ($-C \begin{matrix} \text{=} O \\ \text{=} OH \end{matrix}$) гуруҳлари

мавжуд бўлади. Масалан, пахта момигида (оҳорланган момик) карбонил миқдори 0,0050 ммоль/г бўлса, карбоксил миқдори ҳам 0,0050 ммоль/г, полимерланиш даражаси 1720 ни ташкил этади. Целлюлоза макромолекуласи занжиридаги пираноза ҳалқаларида жойлашган карбонил ва карбоксил атомлар группасининг эфирланиш (этерификация) жараёнига ва олинadиган сунъий толанинг хоссаларига, сифатига катта таъсир этади.

Целлюлоза макромолекуласи таркибига кирувчи бундай функционал актив атомлар группасининг миқдори, уларнинг химиявий хоссалари асосида, тегишли реакциялар олиб бориш натижасида аниқлаб топилади. Масалан, йод ва мис сонларини аниқлаш билан улар ҳақида аниқ маълумот олинади. Мис сонини аниқлаш усули бўйича целлюлозанинг таркибидаги альдегид атомлар группаси билан мис оксиди бирикмаларининг ўзаро оксидланиш-қайтарилиши реакциясига асосланиб, альдегид группанинг миқдори аниқланади:



100 г целлюлоза мис (II) оксид билан ишқор эритмаси ишти-рокида ўзаро таъсирлашиб, ажралиб чиққан мис (I) оксиднинг миқдори мис сони Z_{Cu} деб аталади ва граммларда ифодаланади. Бу усулнинг бир қанча турлари мавжуд бўлиб, кўпинча массивий (Швальге усули) ва ҳажмий (Хеглуна усули) турли амалда кенг қўлланилади ва мис сони қуйидаги тенглама орқали ҳисоблаб топилади:

$$Z_{\text{Cu}} = \frac{g \cdot 100}{Q}$$

бунда g — қайтарилган мис миқдори, г, кг.

g — целлюлоза массаси, г, кг.

Мисол. Намлиги 8% бўлган, бир оз оҳорланган 3,2448- пахта момифига фелинг* суюқлиги таъсир эттирилганда ҳосил бўлган фильтратни электролиз қилганда 0,0184 г мис ажралиб чиққан бўлса, момикнинг мис сони ва альдегиднинг миқдорини ҳисоблаб топинг.

Е ч и ш. Целлюлозанинг камлигини эътиборга олиб, мис сонини ҳисоблаб топамиз:

$$Z_{\text{Cu}} = \frac{0,0184 \cdot 100}{3,2448 \cdot 0,92} = 0,61.$$

Олинган натижага асосан битта альдегид группаси иккита мис атоми катионини қайтаришини назарда тутиб, альдегид миқдори-ни аниқлаймиз:

$$X_{\text{CHO}} = \frac{0,61}{2,63} = 0,005 \text{ моль/100 г ёки } 5 \cdot 10^{-5} \text{ моль/г.}$$

Шунингдек, оксидцеллюлоза таркибидаги карбонил атомлар группаси умумий миқдорини оксидлаш реакцияси асосида ажра-либ чиққан водород хлорид ёки азот миқдорини топиш билан аниқланса, карбоксил группаларини эса бевосита ишқор билан титрлаб ёки кучсиз кислотали тузлар билан алмашиниш реакция-си орқали аниқлаш мумкин. Оксидланган целлюлоза таркибидаги карбоксилнинг миқдори кислота сони билан характерланади, бу эса 1 г целлюлоза таркибидаги карбоксил группаларни нейтрал-лашга сарфланган КОН миқдори билан ўлчанади:

$$Z_a = \frac{V \cdot f \cdot 0,0056 \cdot 1000}{q}$$

* Фелинг суюқлиги мис сульфат, вино кислотасининг Na ва K тузлари аралашма-сидан иборат эритма.

Буца $V = 0,1$ п КОН нинг сарфланган ҳажми, мл.

f — стандарт КОН эритмасининг тузатиш коэффициенти;

M — намуна миқдори, г, кг.

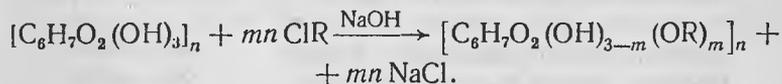
Целлюлоза оддий шароитда шишасимон ҳолатда; юқори эластик ҳолатга ўтиш температураси парчаланиш ҳароратидан юқори. Шунинг учун 200°C гача қиздирилганда юмшашга улгурмай, парчаланиб кетади. Целлюлоза минерал кислоталар, рух, висмут, сурма, титан, симоб ва қўрғошин хлоридларнинг тўйинган эритмаларида ҳам эрийди. Лекин бунда макромолекулалар деструкцияланиб, целлюлозанинг молекуляр массаси анча камаяди. Бу ҳодиса целлюлозадан саноатда янада кенг фойдаланиш имкониятини чеклаб қўяди. Толаларда целлюлоза макромолекулалари ба тартиб жойлашганлиги учун целлюлоза толалари бақувват ва коэффициенти нисбий, чўзилувчанлик кичик бўлади. Бундай пишиқ ва чидамли толалар саноатнинг кўп тармоқларида ва турмушда жуда кенг қўлланилади.

Ёғоч ва пахта линтидан ажратиб олинган целлюлозадан саноатда ҳар хил янги пластмассалар олинади. Масалан, ишқорда эриган целлюлозани (ишқорий целлюлоза) углерод сульфид билан ишлаб целлюлоза ксантогенати олинади. Целлюлоза ксантогенати сунъий тола ва тиниқ плёнка олиш учун ишлатилади. Ёғоч целлюлозасидан олинган бундай толалар — гидрат целлюлоза толаси ёки вискоза деб юритилади. Ундан тайёрланган плёнка целлофан дейилади.

Целлюлоза рух хлорид эритмаси билан ишланиб юқори босимда прессланса, фибрага айланади. Бундай фибралар пишиқ ва мустаҳкам, сувда ёмон бўкади, улардан турли буюмлар тайёрланади.

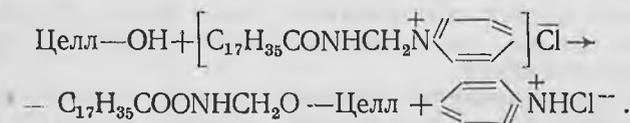
Целлюлозанинг оддий ва мураккаб эфирлари

Целлюлозага ишқорий муҳитда галоген алкиллар, галогенариллар, алкил ва арилсульфатлар ҳамда алкиленоксидлар таъсир эттириб целлюлозанинг оддий эфирлари олинади. Кўпчилик целлюлозани о — алкиллаш реакциялари турли хил асослар хусусиятига эга бўлган катализаторлар иштирокида олиб борилади:



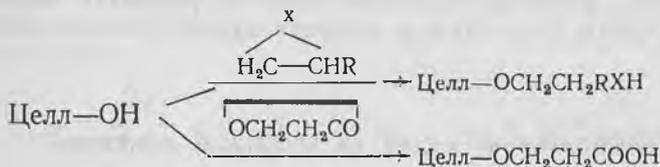
Жараёни олиб бориш шарт-шароитларига кўра целлюлозанинг бир нечта гидроксил атомлар гуруҳини эфирлаш мумкин. Саноатда метил- ва этилцеллюлоза олиш учун кўпинча метил- ва этилхлоридлар ишлатилади. Реакцияга киришиш хусусиятига кўра алкилйодидлар алкилхлоридларга қараганда фаол бўлади. Молекуласининг тузилишида тўйинмаган қўшбоғ, учламчи боғ

бор алкилловчи бирикмаларнинг целлюлоза билан реакцияга киришиши натижасида целлюлозанинг таркибида қўшбоғ, учламчи боғ бор оддий эфирлари олинади. Гидратцеллюлозанинг моноклор сирка кислота билан ўзаро таъсири натижасида сувда эрийдиган эфири карбоксиметил целлюлозанинг натрийли тузи олинади. Шунингдек, целлюлозанинг диаминоэтилхлорид $[ClCH_2-CH_2N(C_2H_5)_2]$ билан реакцияси натижасида кучсиз асосли ҳоссага эга бўлган ионалмашгич бирикма олинади. Шунингдек, гидратцеллюлоза билан акрилонитрилнинг ўзаро таъсир реакцияси натижасида цианэтилцеллюлоза, этиленамин билан аминоэтилцеллюлоза, турли хил асосли тузлар таъсирида эса, целлюлозанинг сувда эрийдиган тегишли аммонийли тузлари ҳосил бўлади.



Целлюлозани 3 ёки 4 аъзоли гетероҳалқали бирикмалар таъсирида алкиллаганда қуйидаги этерефикация реакцияси содир бўлади:

бунда $x = 0$; NH; R = H; CH₃



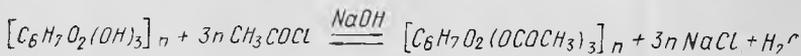
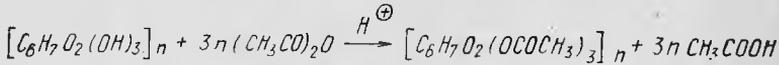
Қуйида целлюлозанинг баъзи оддий эфирларини полимерланиш даражасини ўртача миқдори келтирилган:

Пахта	5000 ва ундан ортиқ.
Охорланган пахта толаси (линт) —	3000—5000
Охорланган ёғоч целлюлоза толаси	600—2000
Вискоза толаси	200—600
Нитроцеллюлоза:	
пироксилин	3000—3500
коллоксилин	550—760
ацетатцеллюлоза	250—360
этилцеллюлоза	450—600
карбоксиметилцеллюлоза	300—800

Целлюлоза оддий эфирларининг баъзи хоссалари
(полимерланиш даражаси 400—450)

Эфирнинг номи	Юмшаш ҳарорати °С	Нам ютиши 20°С ва ҳавонинг нисбий намлиги 70% бўлганда	Диэлектрик ўтказувчанлик 50 гц да
Метилцеллюлоза	320—340	8,0—0,9	3,6
Этилцеллюлоза	190—200	2,0—3,0	3,3
Пропилцеллюлоза	140—150	0,8—1,1	3,0
Бутилцеллюлоза	160—170	0,3—0,5	2,7
Гексилцеллюлоза	55—65	0,2—0,3	2,3
Бензилцеллюлоза	125—135	0,5—0,6	3,1

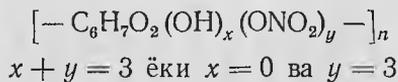
Целлюлозанинг мураккаб эфирлари ҳам минерал ва органик кислоталарнинг ангидридлари ва галогенангидридлари целлюлозага таъсир эттирилганда ҳосил бўлади. Этерификация жараёни ацелловчи бирикмага боғлиқ бўлиб, кислотали ва ишқорий муҳитларда бориши мумкин. Масалан, ацетилцеллюлозани кислотали муҳитда целлюлозага сирка ангидрид ёки ишқорий муҳитда сирка хлорангидрид таъсир эттириб олиш мумкин:



Целлюлозанинг мураккаб эфирларини олиш жараёнлари, кўпчилиги қайтар жараёндир. Эфирланиш жараёни эритмада (гомоген), қаттиқ фазада (гетероген) бошланиб эритмада тугалланиши мумкин. Целлюлоза оддий эфирларининг хоссалари қайси омилларга боғлиқ бўлса, мураккаб эфирларининг хоссалари ҳам шуларга боғлиқ бўлади.

Целлюлозанинг оддий ва мураккаб эфирлари асосида саноатда синтетик толалар, плёнкалар, турли пластмассалар олинади. Улардан газламалар тўқилади ва буюмлар тайёрланади. Қуйида целлюлозанинг айрим мураккаб эфирларини алоҳида кўриб ўтамиз.

Нитроцеллюлоза



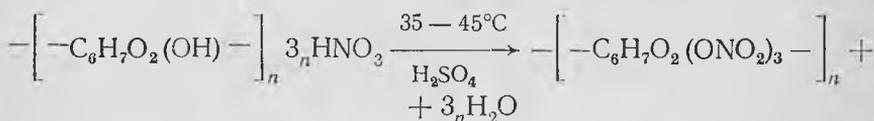
Нитроцеллюлоза целлюлозанинг нитрат кислота билан берган мураккаб эфири — энг биринчи пластмассадири. У биринчи марта

Целлюлоза мураккаб эфирларнинг физик-химиявий хоссалари

Мураккаб эфирнинг номи	Кислота қол- диғида °С атомлар сони	Ҳарорат °С		Нам ютиши				Зичлиги, г/см ³	Мустаҳкамли- ги чуқурли- да, МВ/М ² (кгс/мм ²)
		суяқла- ниш	қайнаш	55%	50%	75%	95%		
Целлюлоза	0	—	—	5,4	10,8	15,5	30,5	1,52	—
Ацетатцеллюлоза	2	306	>315	0,6	2,0	3,8	7,8	1,08	73 (7,3)
Пропионатцеллюлоза	3	234	>315	0,1	0,5	1,5	2,4	1,23	49 (4,9)
Бутиратцеллюлоза	4	183	>315	0,1	0,2	0,7	1,0	1,17	31 (3,1)
Валератцеллюлоза	5	122	>315	0	0,2	0,3	0,6	1,13	19 (1,9)
Капроатцеллюлоза	6	94	>318	0	0,1	0,2	0,4	1,10	14 (1,4)
Гептилатцеллюлоза	7	88	290	0	0,1	0,2	0,4	1,07	11 (1,1)
Каприлатцеллюлоза	8	86	315	0	0,1	0,1	0,2	1,05	9,0 (0,9)
Каприлатцеллюлоза	10	88	310	0	0,1	0,2	0,5	1,02	7,0 (0,7)
Лауратцеллюлоза	12	91	>315	0	0,1	0,1	0,3	1,00	6,0 (0,6)
Мирилатцеллюлоза	14	105	315	0	0,1	0,1	0,2	0,99	6,0 (0,6)
Гальметатцеллюлоза	16	105	315	0	0,1	0,1	0,2	0,99	5,0 (0,5)

1832 йилда пахта толасини концентрланган нитрат кислотада эри-тиш билан олинган.

Целлюлозани нитратлашдан олдин активлаш лозим. Активлаш толалардаги чигалларни ёзиш ва целлюлозани таркибида 1,5% нам қолгунча қуритишдан иборат. Одатда, толанинг чигали турли машиналарда ёзилади. Нитролаш учун дастлабки хомашё сифатида пахта линти олинади. Унга нитроловчи аралашма, яъни нитрат кислота, азот оксидлари ва сульфат кислота аралашмаси таъсир эттирилади. Реагентларнинг ўзаро нисбати олинadиган нитроцеллюлоза олдига қўйиладиган талабга мувофиқ бўлади. Агар нитроцеллюлоза пластмасса, лок, плёнка (целлюлоидлар) тайёрлаш учун мўлжалланган (коллоксилин) бўлса, аралашма қуйидаги нисбатда тайёрланади: нитрат кислота 18—21%, азот оксидлари 5% дан кам, сульфат кислота 55—60% атрофида ва сув 16,5—20%. Тутунсиз порох олишда ишлатиладиган нитроцеллюлоза (*пироксилин*) ҳосил қилиш учун ишлатиладиган аралашманинг таркиби: нитрат кислота 20—30%, сульфат кислота 60—70% ва сув 5—10%. Реакция амалга оширилган шароитга қараб, нитроцеллюлоза таркибидаги нитрогруппалар миқдори турлича бўлади (азот миқдори кўпи билан 14,14%). Коллоксилин таркибида азот 11—12%, пироксилин таркибида 11,5—14% бўлади. Реакция натижасида целлюлозанинг сульфозэфирлари ҳам ҳосил бўлади, бироқ улар беқарорлиги туфайли парчаланиб кетади — сульфат кислота тикланади. Целлюлоза таркибида қолган сульфат кислота целлюлоза ва унинг эфирларини деструкцияга учратиши мумкин. Шунинг учун нитроцеллюлозани стабиллаш мақсадида аввал қайноқ сув билан (сульфозэфирлар парчаланади), сўнг совуқ сув билан (нитроловчи аралашмадан қутулиш учун) яхшилаб ювилади. Нитроцеллюлозанинг ҳосил бўлиш реакцияси қуйидагича:



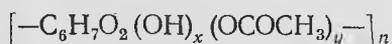
Қуруқ нитроцеллюлоза шиддатли ёниш ва портлаш хусусиятига эга бўлиб, уни сақлаш ва ишлатиш қийин. Одатда нитроцеллюлозанинг намлиги 30% гача бўлади. Нитроцеллюлозани сақлаш ва ишлатишда хавфсизлик техникаси қоидаларига риоя қилиш зарур.

Саноатнинг турли тармоқларида ишлатиладиган нитроцеллюлоза азот миқдори ва эфирланиш даражасига қараб бир неча хилга бўлинади. Масалан, тутунсиз порох олиш учун таркибида 11,5—14,0% азот бўлган нитроцеллюлоза, сунъий тола ва киноплёнка тайёрлаш учун эса таркибида 11,0—12,0% азот бўлган нитроцеллюлоза, эфирланиш даражаси 200—400, пластмассалар тайёрлаш учун эса, таркибида 10,5—11% азот бўлган нитроцеллюлоза, эфирланиш даражаси 180—200 ишлатилади.

Нитроцеллюлоза оқ толасимон енгил полимер бўлиб, ацетон, спирт, этилацетат каби эритувчиларда яхши эрийди. У механикавий хоссалари ва сувни шиммаслиги жиҳатидан целлюлозанинг бошқа эфирларидан анча устун туради. Нитроцеллюлозанинг асосий камчилиги унинг ёнувчанлигидир. Шунинг учун нитроцеллюлоза қўлланиладиган кўп соҳаларда, жумладан, кинолента, тола, лок тайёрлаш саноатида ҳозир, иложи борича, целлюлозанинг бошқа эфирлари ишлатилмоқда.

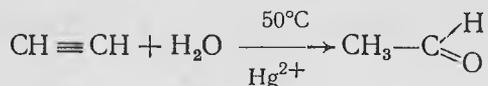
Нитроцеллюлозадан асосан, тутунсиз порох ва пластмассалар тайёрланади. Целлюлоид бошқа пластмассаларга нисбатан анча арзон ва ташқи кўриниши жиҳатидан чиройли. Целлюлоиддан турли шакл ва ҳажмдаги листлар, турли диаметр ва узунликдаги найлар (трубалар), ўлчов асбоблари яшаш учун ишлатиладиган синмас ойналар, ҳисоблаш машиналарининг механизмлари, шкалалар, ўйинчоқлар, атторлик буюмлари ва хоказолар тайёрланади. Нитроцеллюлозадан аъло сифатли локлар ва эмаллар ҳам тайёрланади.

Ацетилцеллюлоза

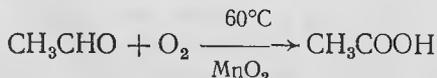


$$x + y = 3 \text{ ёки } x = 0 \text{ ва } y = 3$$

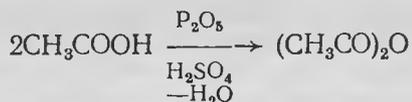
Ацетилцеллюлоза целлюлозанинг сирка кислота билан ҳосил қилган мураккаб эфиридир. Целлюлозани ацетиллаш учун зарур бўлган сирка кислота саноатда асосан ацетилендан олинади. Ацетиленга Кучеров реакциясига мувофиқ сув таъсир эттириб, сирка альдегид олинади:



Ацетилен 60° да симоб оксид эритилган сульфат кислота орқали ўтказилса, сирка альдегид ҳосил бўлади. Сирка альдегид турли металл (марганец, темир, кумуш, ванадий ва бошқалар) оксидлари катализаторлигида 60° да ҳаво кислороди билан оксидланиб, сирка кислотага айлантиради:



Сирка кислотадан ангидридловчи моддалар (фосфор (V)-оксид, сульфат кислота ва бошқалар) таъсирида сирка ангидрид олинади:



Сирка кислота оддий шароитда ўткир ҳидли рангсиз суюқлик, 16,7°С да музлайди ва 118,2°С да қайнайди. Сирка ангидрид ҳам оддий шароитда ўткир ҳидли рангсиз суюқлик, — 73°С да музлайди ва +139°С да қайнайди.

Целлюлозани сирка ангидрид билан ацетиллашдан олдин у активланади. Бунинг учун целлюлоза алоҳида-алоҳида толаларгача титилади. Сўнгра 40—50°С да сирка кислотада бўктирилади. Активловчи муз сирка кислота миқдори ацетилланувчи кислоталар массасидан 10—14 баравар кўп бўлиши мумкин. Активлаш учун олинган сирка кислотанинг деярли ҳаммаси центрифуга ёрдамида ажратиб олинадилар ва қайтадан активлаш жараёни учун ишлатилади. Ацетиллаш гомоген ёки гетероген шароитда олиб борилади. Ацетилцеллюлозани гомоген шароитда синтез қилишда ацетиллашни метиленхлорид иштирокида олиб борилади. Реакция ниҳоясида ҳосил бўлган ацетатцеллюлоза реакцион аралашмада эриган ҳолда бўлади. Бу усулдан кўпинча диацетат целлюлоза олиш учун фойдаланилади.

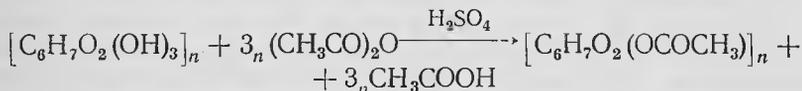
Гетероген усулда ацетилцеллюлозани реакцион муҳитда эритмай, ўзининг дастлабки тола шаклини сақлаб қоладиган шароит яратилади. Бунинг учун реакцион муҳитда эришга халақит берувчи суюқликлар (бензол, толуол, ксилол) қўшилади.

Целлюлоза қуйидагича ацетилланади: ацетилторга активланган целлюлоза солиниб, устига ацетилловчи аралашма қуйилади ва яхшилаб аралаштирилади. Ацетилловчи аралашманинг таркиби: 3 қисм сирка ангидрид, 4 ёки 6 қисм сирка кислота ва 0,01 қисм сульфат кислотадан иборат. Целлюлоза билан ацетилловчи аралашма ўзаро 1:10 нисбатда бўлиб, ацетиллаш жараёни 35—40°С да ва 4—7 соат давом этади. Реакция охирида триацетилцеллюлоза ҳосил бўлади. Гомоген ацетиллаш усулида триацетилцеллюлоза аралашмада қуюқ қиёмсимон ҳолатда бўлади. 8—10% ли қуюқ сирка кислота қуйилса, триацетилцеллюлоза чўкмага тушади, у филтрлаб ажратиб олинадилар. Сирка ва сульфат кислота қолдиқларидан ювиб тозаланади. Бундай триацетилцеллюлоза қисман гидролизланиб, диацетилцеллюлозага айлантирилади. Бунинг учун реакция охирида олинган триацетилцеллюлоза қиёмига сув ва сульфат кислота қўшса ҳам бўлади. Сувни шундай миқдорда қўшиш керакки, натижада эритмадаги сирка кислота концентрацияси 92—95% гача камайсин. Сульфат кислота эса дастлабки целлюлоза массасига нисбатан 15% миқдорда қўшилади. Реакция 40—45°С атрофида 12—14 соат давом этади. Бунда триацетилцеллюлоза таркибидаги ацетил группаларнинг бир қисми гидролизланиб, диацетилцеллюлоза ҳосил бўлади. Ҳосил бўлган диацетилцеллюлоза ҳам реакцион муҳитда эриган ҳолда бўлиб, унга 8—15% ли сирка кислота эритмаси қуйилса, чўкмага тушади. У сув билан ювилади ва қурилади.

Ацетиллашда эритувчи сифатида метиленхлорид ишлатилса, 100 г целлюлозага 300 мл сирка ангидрид, 500—600 мл метиленхлорид ва 1 г сульфат кислотадан иборат аралашма қўшилади. Бу реакция ҳам пўлат реакторда 40—50°С да 5—6 соат давом этади. Бу хилдаги ацетиллашда сирка ангидрид ва метиленхлорид аралашмаси уч марта бўлиб-бўлиб қўшилади. Ҳосил бўлган триацетилцеллюлоза реакция охирида қиёмсимон ҳолатга ўтади. Ундан диацетилцеллюлоза олиш учун муҳитдаги сирка кислотанинг концентрацияси 87% га келгунча сув қўшилади ва сульфат кислота иштирокида 0,12 МПа босим остида 57—58°С да қиздирилади. Орадан 3—5 соат вақт ўтгач эритма совитилади ва сирка кислотанинг концентрацияси 82% гача камайтирилади. Сўнгра эритма атмосфера босимида 50°С да яна 6—7 соат қиздирилади, натижада диацетилцеллюлоза ҳосил бўлади. Ҳосил бўлган диацетилцеллюлозани ажратиб олиш мақсадида метиленхлорид ҳайдаб олинади, қолган эритма сирка кислотанинг 10—12% ли эритмасига қўйилади. Ҳосил бўлган чўкма диацетилцеллюлоза сув билан яхшилаб ювилади ва қуритилади.

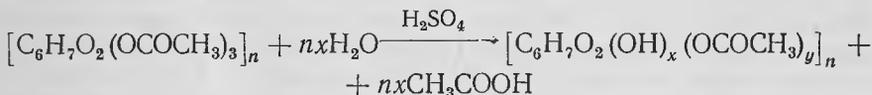
Гетероген усул билан диацетилцеллюлоза олишда активланган целлюлозани реакторга солиб, унинг устига таркибида 62% сирка ангидрид, 18% сирка кислота ва 20% бензол бўлган аралашма қўйилади. Ацетиллаш учун бир қисм целлюлозага 10 қисм ана шу аралашмадан ва уч қисм бензол қўшилади. Катализатор сифатида 0,73% ли перхлорат кислота ишлатилади. Реакция 35—38°С ҳароратда 4—6 соат давом этади. Ҳосил бўлган триацетилцеллюлоза бензол билан ювилади ва центрифугада ажратиб олинади. Тоза ҳолдаги триацетилцеллюлоза 11—12% ли нитрат кислота эритмасида қисман гидролизга учратилади. Гидролиз 30—36°С да 4—6 соат давом этади. Ҳосил бўлган тола ҳолидаги диацетилцеллюлоза сув билан ювилади ва қуритилади.

Целлюлозани ацетиллаш реакцияси қуйидагича ифодаланади:

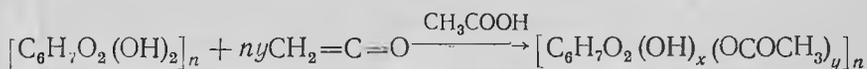


Ҳосил бўлган ацетилцеллюлозада эфирланиш даражаси $\gamma=300$.

Триацетилцеллюлозанинг гидролизланиб, диацетилцеллюлозага айланиши қуйидагича ифодаланади:



Формулада $x+y=3$ бўлиб, саноатда ишлаб чиқариладиган диацетил целлюлоза ($\gamma=240—260$) учун $x=0,6—0,4$ ва $y=2,4—2,6$ га тенг. Целлюлозани кетен билан ацетиллаш усули ҳам маълум. Бу усулга мувофиқ сирка кислота билан активланган целлюлозага кетен таъсир эттирилади:



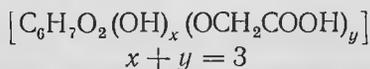
Бунда кетен сирка кислота билан бирикиб, сирка ангидридга айланади. Ҳосил бўлган сирка ангидрид целлюлозани ацетиллайди. Гомоген шароитда олинган триацетилцеллюлоза ва ди-ацетилцеллюлоза оқ рангли кукун. Гетероген шароитда олинган эфир эса оқ тола кўринишидаги сунъий полимер. Полимернинг барча хоссалари молекуладаги сирка кислота қолдигининг миқдорига ва унинг макромолекула бўйлаб қай тартибда жойлашишига боғлиқ.

Триацетилцеллюлоза физик-механикавий хоссалари жиҳатидан ди-ацетилцеллюлозадан устун туради. Триацетилцеллюлоза сув таъсирига чидамли, яхши диэлектрик хоссаларга эга. Шунинг учун ҳам у электротехника саноатида кенг ишлатилади. Ундан олинган толалар саноат аҳамиятига эга. Бундай толалар арнель, триацель, крупленг деб ҳам аталади. Кино ва фотоплёнкалар учун зарур бўлган, таркибида 60% атрофида сирка кислота қолдиги бор триацетилцеллюлоза эса геофан, бексориль дейилади.

Одатда тола, $\gamma=240-260$, пластмассалар, киноплёнкалар олишда ацетилцеллюлоза $\gamma=220-250$, $\gamma=250-270$ эфирлари ишлатилади. Бундай ацетилцеллюлоза целлюлозанинг энг кўп қўлланиладиган эфири бўлиб, унда олинган толалар рекасацаль, ацета, ацитоль, глазон, лаксил каби номлари билан маълум.

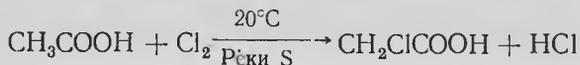
Шуни ҳам айтиш керакки, ацетилцеллюлозанинг хоссалари унинг олиниш усулига боғлиқ. Триацетилцеллюлозани гидролизлаб олинган ацетилцеллюлоза ($\gamma=220-250$) ацетонда яхши эрийди. Гетероген усулида олинган ацетилцеллюлоза ($\gamma=220-250$ га тенг) эса ацетонда эримайди. Гомоген усулда олинган ди-ацетилцеллюлоза макромолекуласи таркибида ацетил группаларнинг тақсимланиши ва жойлашиши бир текисда бўлади; гетероген усулда олинган эфирда эса ацетил группаларнинг полимер занжири бўйлаб тақсимланиши бутунлай бошқача. Бунда баъзи қисмлардаги гидроксил группалар ацетил группаларга ўрин алмашгач, баъзи қисмдагилари эса деярли алмашмай қолган бўлади.

Карбоксиметилцеллюлоза



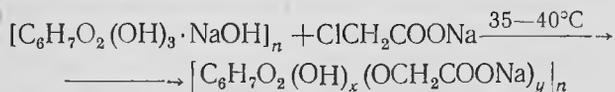
Карбоксиметилцеллюлоза назарий жиҳатдан целлюлоза билан гликол кислотанинг оддий эфири. Ишқорий муҳитда целлюлозага монохлорсирка кислота таъсир эттириб олинади.

Хлорсирка кислота саноатда тоза сирка кислотани хлорлаб олинади:



Реакция фосфор ёки олтингугурт иштирокида уй ҳароратида боради. Хлорсирка кислота оддий шароитда рангсиз кристалл, 61,3°C да суоқланади ва 189°C да қайнайди.

Карбоксиметилцеллюлоза олиш учун хомашё сифатида натрий ацетат ва сульфат целлюлоза ишлатилади. Саноатда карбоксиметилцеллюлоза олиш учун целлюлоза 20—25% ли ишқор эритмасида одатдаги ҳароратда (целлюлозани паст молекуляр полимерлардан тозаланади) майдаланади ва толаларга ажратилади. Кейин унга 35—40°C да натрий хлорацетат тузи таъсир этирилса, карбоксиметилцеллюлоза ҳосил бўлади:



Саноатда ишлатиладиган эфирда $y = 0,5-1,2$, яъни $\gamma = 50-120$ бўлади. Карбоксиметилцеллюлозанинг натрийли тузи оқ ёки сарғиш рангли қаттиқ модда. Карбоксиметилцеллюлоза целлюлозага нисбатан гигроскопик оддий шароитда 12% гача сув шимади. Умуман, карбоксиметилцеллюлозанинг хоссалари унинг эфирланиш даражасига боғлиқ. Масалан, эфирланиш даражаси 50 ва ундан ортиқ бўлса, карбоксиметилцеллюлоза ишқорларнинг суюлтирилган эритмасида эрийди.

Карбоксиметилцеллюлоза нефть қудуқларини қазишда ишлатиладиган эритмалар учун стабилизатор сифатида қўлланади. Эфирнинг тузи сувда эрувчан бўлгани учун техника мақсадларида крахмал ўрнида ҳам ишлатилади. Эфир тузининг эритмалари тўқимачилик саноатида йигирилган ипларни оҳорлашда, рудалардан қимматбаҳо металлларни олишда, уларни бойитишда ва елим ишлаб чиқаришда кенг ишлатилади. Бундан ташқари, карбоксиметилцеллюлоза сунъий совун олиш ва қоғозларнинг сифатини яхшилаш мақсадида кенг қўлланилади.

ПОЛИАМИДЛАР

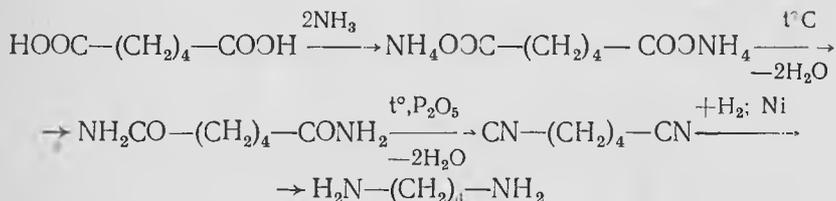
Полиамидлар — макромолекуласининг асосий занжирида амид — $\text{CO}-\text{NH}$ — атомлар гуруҳи тутган гетерозанжирли полимерларга айтилади. Бундай гетерозанжирли полимерлар молекуляр занжири тузилишига қараб алифатик ва ароматик полиамидларга бўлинади. Бундан ташқари, полипептидлар, оқсиллар, полимочевиналар ва полиуретанлар ҳам полиамидларга киради. Полиамидларнинг асосий гуруҳини гомополиамидлар ташкил қилади. Улар диаминлар билан дикарбон кислоталарнинг поли-

Полигексаметиленадипинамид
 $\text{H}-[\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NHCO}(\text{CH}_2)_4\text{CO}]_n-\text{OH}$

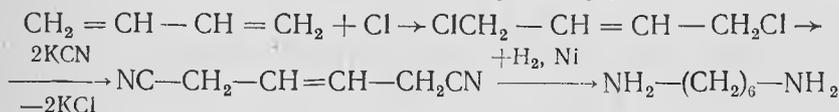
Полигексаметиленадипинамид гексаметилендиамин билан адипин кислотанинг ўзаро таъсирлашуvidан ҳосил қилинади. Уни биринчи марта 1936 йилда Карозерс олган.

Гексаметилендиамин амалда қуйидаги усуллар билан олинади:

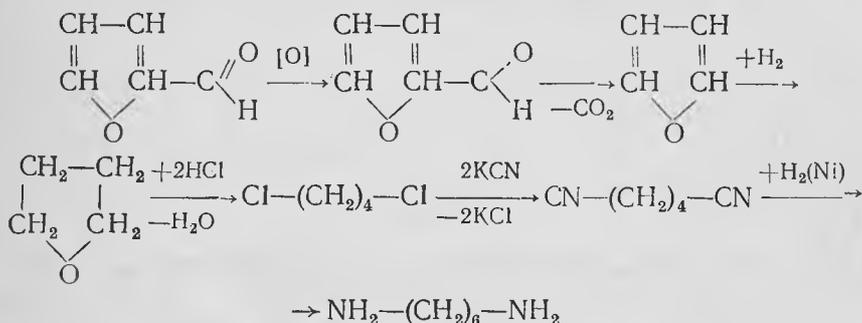
а) Адипин кислотанинг динитрилини (аммиак иштирокида) водород билан қайтариб:



б) Бутадиендан адипин кислота динитрили орқали:



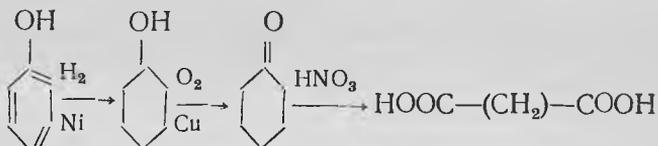
в) Фурфуролдан босқичма-босқич 2-фуранкарбон кислота, фурантетрагидрофуран, 1,4-дихлорбутан ҳосил қилиб; 1,4-дихлорбутан юқоридаги усуллар билан адипин кислота динитрилига ва сўнгра гексаметилендиаминга айлантиради:



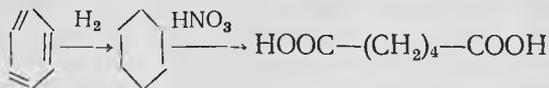
Гексаметилендиамин оддий шароитда оч бинафша рангли кристалл, 40° да суюқланади ва 205°С да қайнайди.

Адипин кислота қуйидаги усуллар билан синтез қилинади:

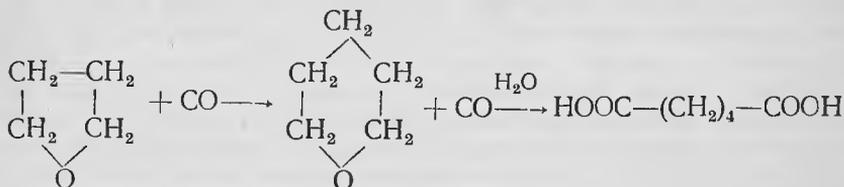
1) Фенолдан босқичма-босқич циклогексанол, циклогексанон ва ниҳоят, уни адипин кислотагача оксидлаб:



б) Бензолдан, циклогексан орқали, уни нитрат кислота билан оксидлаб:



2) Тетрагидрофурандан углерод (II)-оксид ёрдамида:



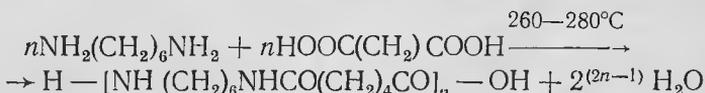
Адипин кислота оддий шароитда рангсиз кристалл, 150°C да суюқланади.

Гексаметилендиамин билан адипин кислотанинг ўзаро поликонденсатланиши натижасида полигексаметиленадипинамид ҳосил бўлади. Бунинг учун олдин кислота ва диаминдан туз олинади. Бу туз АГ — туз ҳам дейилади.

АГ — туз адипин кислота ва гексаметилендиаминнинг эквимолекуляр нисбатидаги аралашмасини метил спиртда қайнатиш билан ҳосил қилинади.

АГ — туз асосида полимер олиш учун дастлаб унинг сувдаги 50—60% ли эритмаси тайёрланади. Эритмага стабилизатор сифатида 0,2—0,5% сирка кислота ёки адипин кислота ҳам қўшиш зарур. Бу аралашма босим остида 250—280°C гача қиздирилади, реакция вақтида ҳосил бўлган сув буғлари ҳайдаб турилади. Сув буғлари тамом бўлгач, система олдин оддий босимда, сўнгра эса вакуумда қиздирилади.

Реакциянинг биринчи босқичида АГ — тузнинг поликонденсатланишидан қуйи молекуляр полиамид ҳосил бўлади. У вакуумда қиздирилганда эса юқори молекуляр полимер ҳосил бўлади:



Полигексаметиленадипинамид рангсиз тиниқ модда. Органик эритувчилар ва ишқор эритмаси таъсирига чидамли. Аммо кучли кислоталарда оддий шароитда эриб, ҳарорат ортиши билан гидролизга учрайди. Полигексаметиленадипинамиддан олинган

толалар жуда пишиқ, диэлектрик хоссага эга. У осон кристалланиши, иссиққа чидамлилиги ва суюқланиш температураси юқорилиги билан бошқа полиамидлардан устун туради.

Полигексаметиленадипинамид ишқаланиш, чиритувчи бактериялар ва куч таъсирига ҳам чидамли. Унинг бу хусусияти сув таъсирида ҳам йўқолмайди.

Полигексаметиленадипинамиддан саноатда асосан тола олинади. Ундан олинган тола турли мамлакатларда ҳар хил ном билан юритилади. Масалан, найлон-66, найлон-10, анид, перлон, игамид-А, арабельта, брайлон, акилон ва ҳоказо.

Полиамиддан тола олиш учун олдин у юқори ҳароратда суюқлантирилади ва босим остида турли диаметрли тешикчалардан ўтказилади. Ҳосил бўлган тола ҳали изотроп ҳолда бўлади, уни чўзиб, анизотроп ҳолатга ўтказилади. Бунда макромолекулалар тартибланиб, толанинг пишиқлиги ортади. Полиамид толалар саноатнинг барча тармоқларида, техникада ва турмушда кўп ишлатилади. Полигексаметиленадипинамиддан ҳар хил қалинликдаги плёнкалар ҳам олинади. Улар ультрабинафша нурни яхши ўтказганлиги сабабли бу полимердан парникларга ойна, сунъий чарм, кинолента ва шунга ўхшаш бошқа буюмлар тайёрланади.

Полигексаметиленадипинамиддан тайёрланган лок, елим ва плёнка металлларга яхши ёпишади, микроблар таъсирига чидамли. Шунинг учун улардан электр симлар, кабеллар, сунъий тери ва қувурларни чиришдан сақлашда қоплама сифатида фойдаланилади.

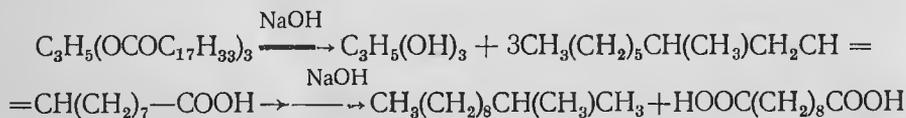
Полигексаметиленадипинамиддан машиналарнинг турли деталлари, медицина асбоблари, самолёт ва автомашиналарнинг баъзи қисмлари каби техникада зарур буюмлар ҳам ишлаб чиқарилади.

Полигексаметиленсебацинамид

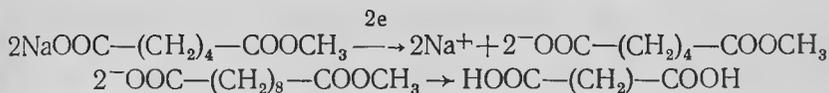


Полигексаметиленсебацинамидни ҳам биринчи марта 1936 йилда Карозерс гексаметилендиамин билан себацин кислотани поликонденсатлаб ҳосил қилган.

Себацин кислота саноатда, асосан, канақунжут мойидан олинади. Бунинг учун канақунжут мойи дастлаб концентранган ишқор билан ишланади, натижада тўйинмаган рационал мой кислота ҳосил бўлади. У натрий гидроксид иштирокида себацин кислота билан октанол-2 га парчланади:

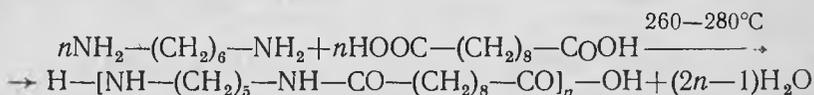


Себацин кислота олишнинг яна бир усули адипин кислота монометил ёки моноэтил эфири натрийли тузининг 20% ли эритмасини электролиз қилишдан иборат:



Себацин кислота 134,5°C да суюқланади, 254°C (13,3 кПа) да қайнайди. Полигексаметиленсебацинамид олиш учун дастлаб гексаметилендамин билан себацин кислотанинг эквимолекуляр нисбатдаги аралашмасини метил спиртда қайнатиб, туз ҳосил қилинади. Бу туз СГ — туз дейилади.

Полигексаметиленсебацинамид олиш учун СГ — туз юқори ҳароратда поликонденсатланади. Унинг поликонденсатланиш шароити худди АГ — тузнинг поликонденсатланиш шароити каби дир. Бунда молекуляр массаси кичик бирикмадан реакция охирида молекуляр массаси 15000 дан ортиқ полиамид ҳосил бўлади:



Реакция натижасида рангсиз ёки оч қўнғир рангли донадор полиамид ҳосил бўлади. У органик эритувчилар ва ишқор эритмалари таъсирига барқарор, кучли кислоталар ва фенолларда эрийди. Полигексаметилсебацинамид механикавий хоссалари, кристалланиш хусусияти жиҳатидан бошқа полиамидларга ўхшайди.

Полигексаметиленсебацинамид саноатда ва турмушда асосан тола сифатида ишлатилади. Ундан олинган тола турли мамлакатларда турлича номлар билан аталади, масалан, найлон — 610, перлон — Н, полиамид — 68 ва ҳоказо. Бундай толалар пишиқ, бактериялар таъсирига чидамли ҳамда тезда кир бўлмайди. Шунинг учун улар хўжаликнинг кўп тармоқларида кенг кўламда ишлатилади. Полиамиддан ҳар хил қалинликдаги плёнка, лок ва машиналарнинг турли деталлари ҳам тайёрланади. Бундай деталларни мойламай ҳам ишлатиш мумкин.

Поли — ε- капролактam

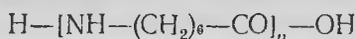


Поли — ε- капролактamни биринчи марта 1889 йилда Габриэл ва Меос ε- аминокaпрон кислотадан синтез қилганлар.

Полиамиднинг мономерини ε- капролактam қуйидаги усуллар билан олинади:

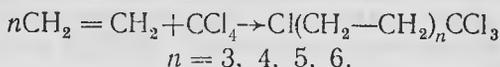
а) фенолдан: уни гидрогенлаб циклогексанол, циклогексанолни оксидлаб циклогексанон, унга гидроксилaмин бириктириб, циклогексанонноксим ҳосил қилинади. Циклогексанонноксим эса сульфат кислота таъсирида қайта гуруҳланиб ε- капролактamга айланади:

Поли- ω -энантоамид

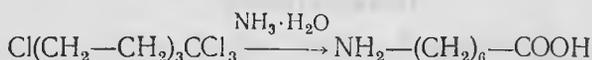


Поли- ω -энантоамидни биринчи марта 1902 йилда аминоксантикислотадан Мунассе синтез қилган. Лекин ω -аминоксантикислотанинг миқдори кам бўлганлиги учун у кенг ишлатилмайди.

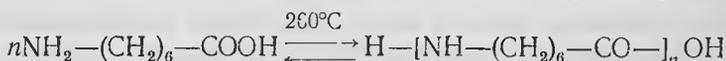
Ҳозирги вақтда бу аминокислота қуйидагича синтез қилинади: этиленнинг тетрахлорметан иштирокида теломерланиши¹ патижасида олигомер маҳсулот — теломер олинади:



ҳосил бўлган теломер — тетрахлоргептандан ω -аминоксантикислота қуйидагича олинади:

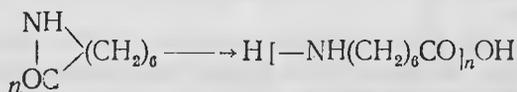


ω -аминоксантикислота катализаторлар иштирокида юқори ҳароратда 260°C да поликонденсатланишидан, полиэнантоамид ҳосил бўлади:



Реакция шароити ϵ -капролактамининг поликонденсацияланиш жараёни шароитига ўхшайди.

2) Энантолактамининг гидролитик полимерланишидан ҳам полимер синтез қилиш мумкин.



Полиэнантоамид тиниқ ва рангсиз. У кўпинча энант деб аталади. Механикавий хоссалари жиҳатидан найлон ва капрондан юқори туради. Қуйида полиэнантоамиднинг баъзи хоссалари келтирилган:

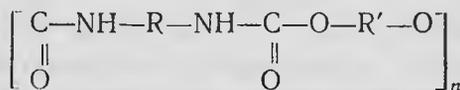
Ўртача молекуляр массаси	15000—25000
зичлиги 20°C, г/см ³	1,13
суюқланиш ҳарорати, °C	223
Иссиққа бардошлилиги (Вика бўйича), °C	200
Мустаҳкамлиги, Мн/м ² (кгс/мм ²)	
чўзишда	60(600)
статик эгилишда	75(750)
Нисбий чўзилувчанлик, %	100—200

¹ Теломеризация — тетрахлорметан иштирокида таркибида қўшбоғ тутган бирикмаларнинг ўзаро бирикиб димер, тример, тетрамер олигомерлар ҳосил қилиш жараёнига айтилади.

Зарбий қовушоқлик, Mn/m^2 (кгс/мм ²)	1,4—1,5
Совуққа бардошлилиги (мўртлик ҳарорати), °C	—60
Сув ютувчанлик (1 соат қайнатганда), %	1,65

Полиэнантоамид ҳам бошқа полиамидлар каби тола сифатида ишлатилади. У ёруғлик ва иссиқлик таъсирига чидамлилиги ҳамда ишқаланиш натижасида кам едирилиши билан капрондан устун туради. Бундан ҳар хил қалинликдаги плёнка, машиналарнинг турли қисмлари, лок ва елимлар тайёрланади. Бундай буюмлар қуёш нури, иссиқлик, турли бактериялар ва сув таъсирига чидамли бўлганлиги туфайли халқ хўжалигининг барча тармоқларида кенг ишлатилади. Полиэнантоамид қуйидаги номларда ишлаб чиқарилади: полиамид-7 (МДХ), найлон-7 ва энант (тола) (АҚШ).

Полиуретанлар



Полиуретанлар биринчи марта 1947 йилда диизоцианатлар билан гликоллارни поликонденсатлаш натижасида синтез қилинган. Диаминлар ва гликолларнинг дихлоркарбонат эфирлари билан ўзаро таъсирлашувидан ҳам полиуретанлар ҳосил бўлади. Полиуретанлар дикарбаминкислоталар $R(NHCOOH)_2$ ва гликолларнинг полиэфирлари ҳисобланади. Мисол учун 1,6-гексаметилендиизоцианат билан 1,4-бутандиолдан олинган полиуретанни кўриб чиқамиз.

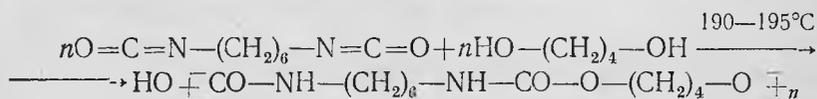
Бу реакцияда гексаметилендиамин ўрнига унинг карбонатини ҳам ишлатиш мумкин, 1,6-гексаметилендиизоцианат 40° да суюқланади ва 205° да қайнайди.

1,4-бутандиол ацетилен ва чумоли альдегид асосида синтез қилинади. Бунда ацетилен молекуласига чумоли альдегид бириктирилади. Реакцияда никель, мис ва хромнинг 90:9:1 нисбатдаги аралашмаси катализатор сифатида хизмат қилади. Натижада 1,4-бутандиол ҳосил бўлади. У никель катализаторлигида водород билан тўйинтирилса, 1,4-бутандиолга айланади.

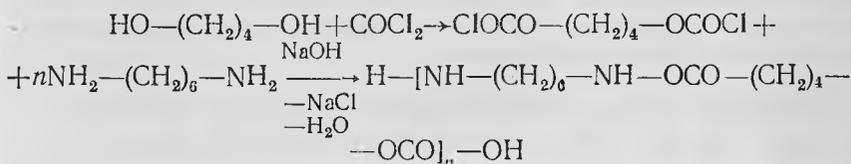


Бутандиол оддий шароитда рангсиз ва қовушоқ суюқлик, 16° да қотади ва 230° да қайнайди. Полиэфир, полиуретан ва шунга ўхшаш бошқа полимерларни олиш учун ишлатиладиган бутандиол жуда тоза бўлиши керак, айниқса, унинг таркибида сув, чумоли альдегид ёки кислоталар юқи бўлмаслиги лозим. Полиуретанлар гексаметилендиизоцианат билан 1,4-бутандиолдан қуйидаги усуллар ёрдамида олинади.

Реакторга бутандиол солиб, 85—90°C да азот атмосферасида 30—60 минут аралаштирилади, сўнгра унинг устига эквимоляр миқдорда гексаметилендинизоцианат қўшилади. Реакция экзотермик бўлгани туфайли аралашманинг температураси ўз-ўзидан 190—195°C гача кўтарилади. Маълум вақт ўтгандан кейин реакция ниҳоясига етсин учун ва ҳосил бўлган полиуретан таркибидаги газларни ҳайдаш мақсадида реакция ҳарорати 210°C гача кўтарилади. Сўнг 1,3—4 кПа босимли азот атмосферасида реактордан лента ҳолида полиуретан сиқиб чиқарилади. Реакция тенгламаси қуйидагича:



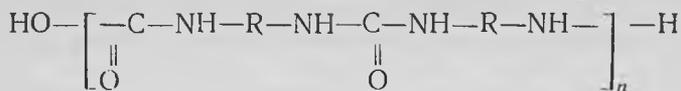
Органик эригувчида борувчи поликонденсатланиш реакцияси натижасида ажралиб чиқадиган водород хлорид натрий гидроксид воситасида нейтралланади:



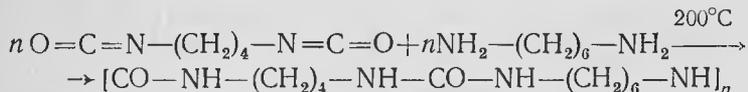
Иккинчи усулда олинган полиуретан биринчи усулда олинган полиуретандан анча фарқ қилади. Улар кристалланувчи полимердир. Полиуретанлар кимёвий таркиби жиҳатидан полиамидларга ўхшайди. Макромолекулалари чизиқсимон бўлгани туфайли ундан тола олинади. Бу толалар кўп хоссалари жиҳатидан полигексаметиленадипинамид толаларига ўхшайди. Полиуретанлар каучуклар сифатида ҳам ишлатилади. Ундан тайёрланган резина буюмлар ишқаланишга чидамлилиги билан ҳамма полимерлардан афзал туради. Полиуретан эритмаларидан олинган лак ва елим ҳам яхши хусусиятга эга. Бу елимлар металлларни ёғоч, каучук, пластмассаларга; каучукларни шиша, чинни, пахта толасига маҳкам ёпиштиради.

Булардан ташқари полиуретанлар булутсимон ғовак полимерлар олишда ҳам катта аҳамиятга эга. Бундай полимерлар жуда енгил ҳамда юқори ҳароратда ҳам ўз шаклини сақлай олади. Улар мустақамлиги, товуш ва иссиқликни ўтказмаслиги туфайли саноатнинг барча тармоқларида (қурилишда, автомобилсозлик, самолётсозлик, кемасозлик ва бошқа соҳаларда) кенг ишлатилади.

Поликарбамидлар (полимочевиналар)



Поликарбамидлар диизоцианат билан диаминларни ёки диуретанлар билан диаминларни поликонденсатлаш натижасида олинади. Уларни, шунингдек, карбонат кислота эфирларини диаминлар билан конденсатлаб олиш ҳам мумкин. Агар поликарбамид синтез қилиш учун этилендиамин ва тетраметилендиизоцианат ишлатилса, реакция схемасини қуйидагича ифодалаш мумкин:



Поликарбамид олиш учун диизоцианат органик эритувчида эритилади ва унга диамин қўшилади. Реакция экзотермик бўлгани учун аралашма қаттиқ қизиб кетади. Ҳосил бўлган поликарбамиднинг молекуляр массаси юқори бўлиши учун реакциянинг охирида аралашма бир неча соат яна қиздирилади. Поликарбамиднинг диуретан билан диаминнинг поликонденсациялашидан ҳосил бўлиши қуйидагича:



Поликарбамид оқ, қаттиқ полимер, кристалл ҳолга ўтиш хусусиятига эга. Химиявий таркиби ва тузилиши билан улар карбонат кислота полиамиди эканлиги кўриниб туради. Поликарбамиднинг тузилиши, шунингдек, полиамид ва уретанга ҳам ўхшайди. Лекин поликарбамиднинг юмшаш ҳарорати юқори бўлади. Поликарбамид полиамид ва полиуретанга нисбатан ҳарорат таъсирига чидамсиз.

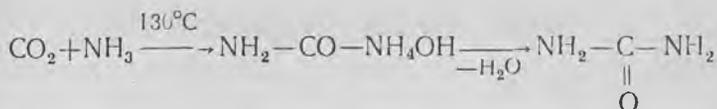
Поликарбамидлар асосан тола ҳолида ишлатилади. Поликарбамидларнинг турли сополимерлари ҳам маълум. Бундай сополимерлар поликарбамидга нисбатан эластик ва ҳарорат таъсирига чидамлироқ бўлгани учун улар кенг қўламда ишлатилади.

Карбамид-формальдегид (мочевинаформальдегид) смола

Карбамид-формальдегид смола формальдегид билан карбамиднинг сувдаги аралашмасини кислотали ёки ишқорий муҳитда конденсатлаш натижасида ҳосил бўлади.

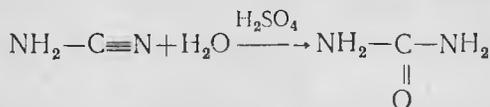
Карбамид қуйидаги усуллар билан олинади:

а) Саноатда аммиакка карбонат ангидрид бириктириш билан:

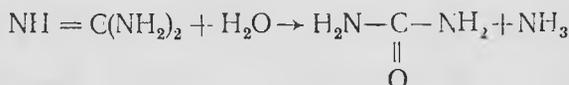


Реакция автоклавда 130° босим остида олиб борилади.

б) цианамидга кислота иштирокида сув бириктириб:



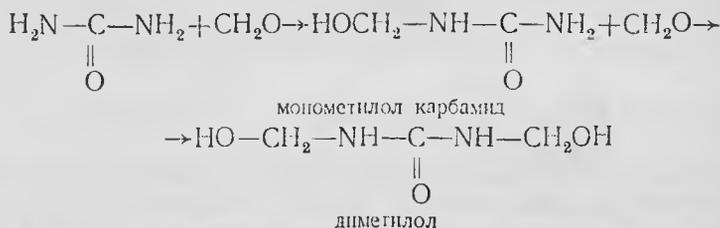
в) гуанидиннинг сув билан реакциясидан:



Мочевина карбонат кислотанинг диамидидир. У оддий шароитда рангсиз кристалл, 133° да суюқланади.

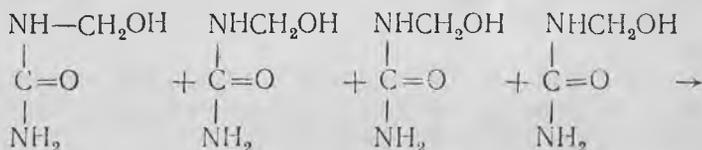
Смола олиш учун иккинчи компонент — формальдегид оддий ҳароратда газ, —92°С да суюқланади ва 12°С да қайнайди. Ҳосил бўлган смоланинг таркиби, хоссалари реакция учун олинган формальдегид ва карбамиднинг миқдорий нисбат ҳамда конденсатланиш шароитига боғлиқ.

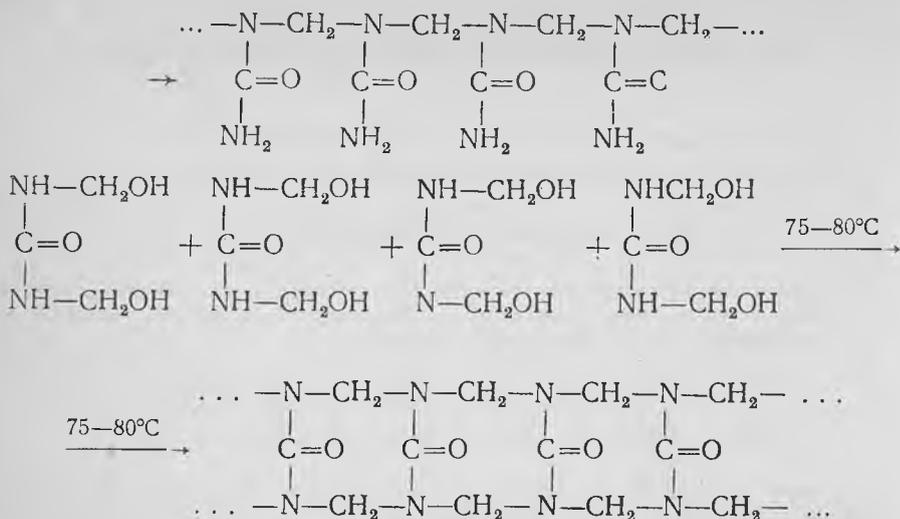
Одатда смола уч босқичда ҳосил бўлади:



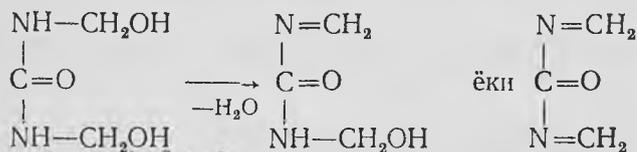
Конденсатлаш нейтрал ёки кучсиз ишқорий муҳитда 40°С да бошланиб, биринчи босқичда сув ва спиртда эрийдиган кристалл метил карбамидлар ҳосил бўлади. Реакция учун 1 моль карбамидга 2 моль формальдегид олинади.

Реакциянинг иккинчи босқичида рН=5,5, ҳарорат 75—80°С дан паст бўлмаслиги шарт. Бундай шароитда ҳосил бўлган моно- ва диметилкарбамид ўзаро конденсацияланиб, сувда эрийдиган, терморреактив смола ҳосил қилади:





Амалда молекуляр массаси 1000 дан кам бўлган турли хил бирикмалар ҳосил бўлади. Поликонденсатланиш жараёнида метилолкарбамиддан сув, моно- ва диметиленкарбамид ҳосил бўлиши мумкин:



Бундай тўйинмаган бирикмаларнинг ўзаро полимерланиши натижасида смола тўрсимон ҳолатга ўтади. Реакциянинг биринчи босқичида ҳосил бўлган смола сувда, спиртда яхши эрийди. Тегишли шароитда у тўрсимон ҳолатга ўтиб, суюқланмайдиган ва эримайдиган бўлиб қолади.

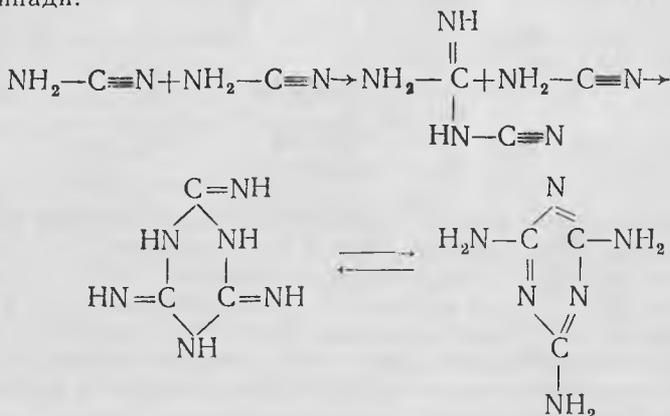
Карбамид формальдегид смола тиниқ ва сифатли бўлиши учун реакциянинг биринчи босқичида ҳосил бўлган терморреактив смола конденсатланишнинг охириги босқичида катализаторлар (аммоний хлорид, оксалат кислота, аммиак ва ҳоказолар) иштирокида суюқланмайдиган ва эримайдиган қаттиқ ҳолатга ҳароратсиз ишлов билан ўтказилади. У тиниқ, ультрабинафша нурларни яхши ўтказидади. Лекин қуёш нури, кислород ва сув буғи таъсирига чидамли. Юқори ҳарорат (130—150°C) ва катта босимда (300—400 МПа) олинган смолада бундай камчиликлар бўлмайди.

Карбамид формальдегид смоладан асосан турли елимлар тайёрланади. Уни қипиқ ва пайраҳаларга аралаштириб, ёғоч пластиклар олишда ҳам ишлатилмоқда.

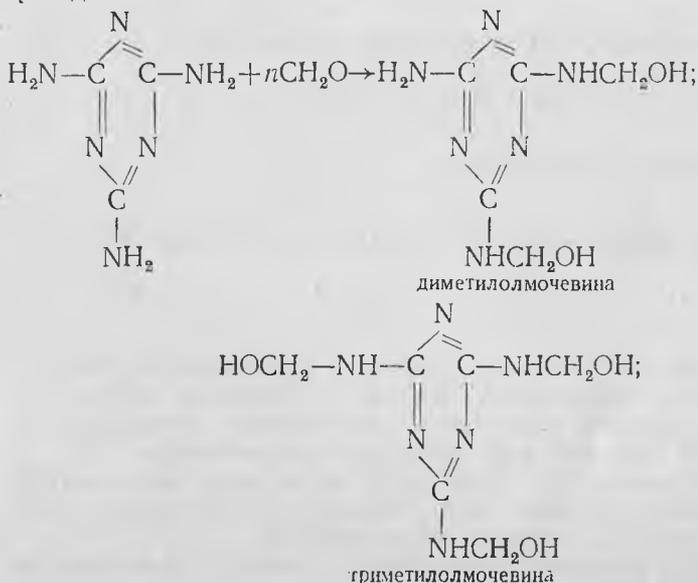
Меламинформальдегид смола

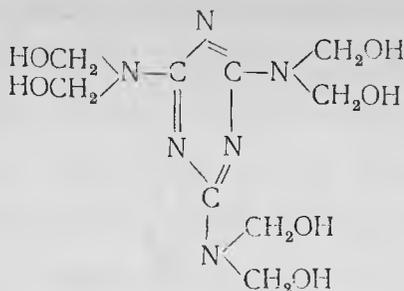
Бу смола меламин ёки цианамид тримери билан формальдегиднинг конденсатланиши натижасида ҳосил бўлади.

Меламин цианамидни тримерга ўтказиш натижасида ҳосил қилинади:



Меламин оддий шароитда қаттиқ модда, 350—355°C да суюқлашиб, парчаланadi. Меламинформальдегид смола олиш учун дастлаб меламиннинг метилол ҳосилалари синтез қилинади. Бунинг учун хона ҳароратида кучсиз ишқорий ёки нейтрал муҳитда формальдегиднинг 20—30% ли эритмаси билан меламин аралаштирилади. Формальдегид меламинформальдегид билан реакцияга киришиб, меламиннинг қуйидаги метилол ҳосилаларини пайдо қилади:

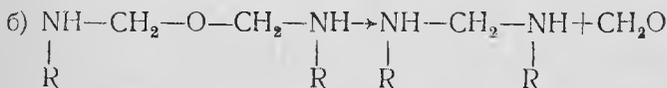
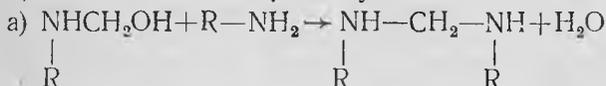




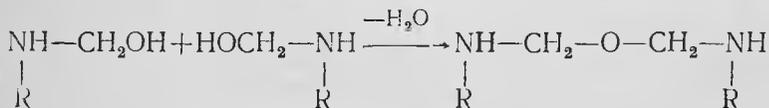
ге саметилолмочевина

Смола синтези учун асосан ди- ва триметилолмеламин бўлиши яхши. Шунинг учун реакция учун 1 моль меламина ва 3 моль формальдегид олинади. Гексаметилолмеламинни ҳосил қилиш қийин. Бунинг учун 1 моль меламинага 12 моль формальдегид қўшиб, аралашмани 90°C гача қиздириш керак. Смола олиш учун ди-, три- ёки гексаметилолмеламин 100° атрофида қиздирилади. 1 моль триметилолмеламиндан бундай шароитда сув ва 0,1 моль формальдегид ажралиб чиқиб, суюқланмайдиган смола ҳосил бўлади. Демак, триметилолмеламин молекулалари ўзаро метилен ва эфир боғлари орқали бирикади:

1) метилен боғнинг ҳосил бўлиши:



2) эфир боғининг ҳосил бўлиши:



Реакция схемасидаги R- метилол группага бирлашмаган триазин бўғини қолдиғини ифодалайди. Одатда шишасимон, қаттиқ ва суюқланмайдиган смола олиш учун меламинанинг метилол ҳосилалари 100—130°C да яна бир неча соат қиздирилади.

Ҳосил бўлган смола сув, қуёш нури ва иссиққа чидамлилиги жиҳатидан карбамид формальдегид смоладан афзал туради. Смола тиниқ ва яхши механикавий хоссаларга эга.

Бу смола ҳам карбамид формальдегид смола каби асосан

елим, ёғоч пластиклар тайёрлашда ишлатилади. У электр токини ўтказмаганлиги учун электр асбобларга зарур пластмассалар ва лаклар сифатида кенг ишлатилади.

Еу смоланинг баъзи хоссалари қуйида келтирилган:

Ўртача молекуляр массаси	2000—5000
зичлиги, г/см^3	1,45—1,56
Эластиклик модули, Мп/м^2	50—55
Иссиққа бардошлиги, Мартенс бўйича, $^{\circ}\text{C}$	160—240
Қаттиқлиги (Роквелл усули)	130—140
Мустаҳкамлиги, Мп/м^2 (кгс/мм^2) 10^{-2}	
чўзишда	35—50
эгиловчанликда	60—90
сиқилишда	120—150
Зарбий қовушоқлик кж/м^2	6—8
Сув ютувчанлик, %	1,5—2,0
Совуққа бардошлиги, (мўртлиги) $^{\circ}\text{C}$	—30

ХОТИМА

Ушбу китобда ҳозирги замон полимерлар химияси ва физикаси ҳамда юқори молекуляр бирикмаларнинг назарий асослари ва амалий муаммолари батафсил кўрсатиб ўтилди.

Полимерлар химияси ва физикаси фани республикамиз фан ва техникаси тараққиётида энг муҳим ўринлардан бирини эгаллайди ва бу соҳада катта-катта ютуқларга эришилган. Ўзбекистон Фанлар академияси қошида бир неча йиллардан буён фаолият кўрсатиб келаётган илмий-тадқиқот институтлари: Пахта целлюлозаси илмий-текшириш институти, Полимерлар физикаси ва химияси институти, шунингдек, бир қатор институтлар қошида ишлаб турган полимерлар илмий-тадқиқот муаммолик тажрибахоналарида ўнлаб академиклар, профессорлар, фан докторлари, фан номзодлари илмий муаммоларни ҳал этишда фаолият кўрсатмоқдалар.

Республикамизда полимерлар химияси ва физикаси фанининг ривожланиши академик Ҳамдам Усмонович Усмоновнинг номи билан боғлиқдир. У кишининг ташаббуси билан республикамизда табиий ва синтетик юқори молекуляр моддалар ўрганиладиган бир қатор илмий-тадқиқот институтлари, илмий тажрибахоналар таркиб топди, ўзига хос илмий мактаб яратилди. Полимерлар химияси ва физикаси фанининг айрим соҳаларини таркиб топиш ва ривожланишида атоқли ўзбек кимёгарларининг ҳиссалари жуда каттадир.

Ўзбекистон фанлар академиясининг мухбир аъзоси Мирҳожӣ Асқаров раҳбарлик қилаётган полимерлар физикаси ва химияси институтида қимматбаҳо металл — помашёлар ўрнини боса оладиган, техникавий ва термик жиҳатдан мустаҳкам ва пишиқ полимерлар яратиш ва уларни қайта ишлаш ҳамда халқ хўжалигида ишлатиш каби муаммолар устида илмий-тадқиқот ишлари олиб борилмоқда. Профессор Абдулаҳат Жалилов раҳбарлигидаги полимерлар (ТКТИ) илмий-тадқиқот тажрибахонасида янги йўналиш халқ хўжалигининг кўп тармоқли соҳаларида кенг ишлатиш мумкин бўладиган махсус ўзига хос хоссаларга эга ионоген полимерларни яратишда ва уни кенг миқёсда амалда қўллаш ишлари билан машғул бўлсалар, профессор Ўткир Мусаев бошлиқлик қилаётган илмий ходимлар (ТошДУ) физиологик-актив полимерларни яратиш устида самарали иш олиб бормоқдалар.

Фанлар Академиясининг пахта целлюлозасини илмий тадқиқот институтида табиий полимерларни хоссалари ва уларнинг янги турларини яратиш борасида Академиянинг мухбир аъзоси профессор Юнус Тошпўлатов раҳбарлигида катта илмий ишлар қилинмоқда. Полимерлар ва саноат чиқиндилари асосида турли хусусиятларга эга бўлган композицион материаллар олиш масалалари билан Академиянинг мухбир аъзоси Соибжон Неъматов раҳбарлигидаги ходимлар шуғулланишмоқда. Жумҳуриятимизда полимерлар химияси ва физикаси соҳасида олиб борилаётган илмий-тадқиқотлар жаҳон илмий жамоатчилиги томонидан юксак баҳоланмоқда. 1978 йилда полимерлар химияси ва физикасига бағишланган Тошкент-78, Макро-78 Халқаро симпозиум бунга ёрқин мисолдир. Ушбу анжуманда жаҳоннинг 50 дан ортиқ мамлакатидан қатнашган вакиллар ўзбек олимларининг полимерлар химияси ва физикаси фанига қўшган ҳиссаларини юқори баҳоладилар.

ФОИДАЛНИЛГАН АДАБИЁТЛАР

1. Андрианов К. А., Хананашвили Л. М. Технология элементарных мономеров и полимеров М., Химия, 1983, 416 с.
2. Асқаров М. А., Ойхўжаев Б. И., Авловиддинов А. Б. «Полимерлар химияси». «Ўқитувчи» 1981, 470-б.
3. Аскадский А. А. Деформация полимеров. М., Химия, 1973, 448 с.
4. Аскадский А. А., Матвеев Ю. И. Химическое строение и физические свойства полимеров. М., Химия, 1983, 248 с.
5. Барамбойм А. К. Механохимия высокомолекулярных соединений. М., Химия, 1979, 288 с.
7. Бартенев Г. М., Зеленев Ю. В. Физика и механика полимеров. М., 1976. 288 с.
7. Бартенев Г. М., Зеленев Ю. В. Физика и механика полимеров М., Высшая школа, 1983, 391 с.
8. Берлан Ал. Ал., Вольфсон С. А., Ениколонян Н. С. Кинетика полимеризационных процессов. М., Химия, 1978, 320 с.
9. Ван Кревелен Д. В. Свойства и химическое строение полимеров. Пер. с англ./Под ред. А. Я. Малкина М., Химия, 1976. 414 с.
10. Виноградов Г. В., Малкин А. Я. Реология полимеров. М., Химия, 1977, 438 с.
11. Годовский Ю. К. Теплофизика полимеров. М., Химия, 1982, 280 с.
12. Гуль В. Е. Структура и прочность полимеров. М., Химия, 1978, 350 с.
13. Кулезнев В. Н., Шершнев В. А. Физика и химия полимеров. М., Высшая школа, 1988, 313 с.
14. Оудиан Дж. Основы химии полимеров. Перевод с англ./Под ред. В. В. Коршака М., Мир. 1974, 614 с.
15. Практикум по высокомолекулярным соединениям / Под ред. В. А. Кабанова. М., Химия, 1985, 224 с.
16. Стренихеев А. А., Деревицкая В. А. Основы высокомолекулярных соединений. Из. з. е. М., Химия, 1976, 437 с.
17. Тагер А. А. Физико-химия полимеров. Изд. 3-е М., Химия, 1978, 544 с.
18. Кузов И. И., Костыркина Г. И. Химия и физика полимеров. М., Химия 1989, 432 с.
19. Хэм Д. Сополимеризация. Пер. с англ./Под ред. В. А. Кабанова М., Химия, 1971, 616 с.
20. Шур А. М. Высокомолекулярные соединения. М., Высшая школа, 1981, 656 с.

МУНДАРИЖА

Кириш
I б о б. Макромолекула занжирининг тузилиши
1. Полимер химиясининг асосий тушунчалари
2. Полимерларнинг помланиши ва синфларга ажратилиши
3. Полимерларнинг молекуляр массаси
II б о б. Юқори молекуляр бирикмалар ҳосил қилишнинг умумий қоидалари
1. Полимерланиш жараёнлари
2. Радикал полимерланиш жараёнлари
3. Радиацион полимерланиш
III б о б. Сополимерланиш жараёни
1. Найвид ва блок сополимерлар олиш
2. Циклик полимерланиш (ёпиқ занжирли полимерланиш)
IV б о б. Ўнли полимерланиш
1. Катнонли полимерланиш
2. Анионли полимерланиш
3. Ўн координацион полимерланиш. Стереорегуляр полимерлар
V б о б. Поликонденсатланиш реакциялари
1. Поликонденсатланиш жараёнининг кинетикаси
2. Миграцион (босқичли) полимерланиш
3. Поликонденсатланиш жараёнининг технологик усуллари
VI б о б. Полимерларнинг физик-механикавий хоссалари
1. Полимер молекуласининг қайишқоқлиги
2. Чинқисмон аморф полимерларнинг физикавий ҳолати ва хусусиятлари
3. Аморф полимерларнинг шишасимон ҳолати
4. Аморф полимерларнинг юқори эластик ҳолати
5. Полимерларнинг қовушоқ — оқувчан ҳолати
6. Юқори молекуляр бирикмаларда релаксацион ҳодисалар
7. Қуя таъсиридаги релаксацияси
8. Полимерларнинг кристалл ҳолати
9. Кристалл полимерларнинг хусусиятлари
VII б о б. Полимерларнинг химиявий ўзгаришлари
1. Полимераналогик ўзгаришлар
2. Макромолекулаларнинг ичида борадиган реакциялар
3. Макромолекулалараро реакциялар
4. Вулканизация реакциялари
5. Ҳарорат таъсирида полимерларни қотириш
6. Оқенг моддаларни ошлаш

VIII б о б. Полимерларда деструкция	181
1. Химиявий деструкцияланиш жараёнлари	182
2. Оксидланиш деструкцияси	187
3. Физикавий деструкция жараёнлари	191

III қисм

IX б о б. Юқори молекуляр бирикмалар эритмаларининг хоссалари	205
1. Юқори молекуляр бирикмалар эритмасига фазалар ҳоидасини татиқ этиш	207
2. Юқори молекуляр бирикмаларнинг бўқиши ва эриши	210
3. Юқори молекуляр бирикмалар эришининг термодинамик қондалари	213
4. Полимер эрувчанлигига молекуляр масса, эритувчи табиати ва ҳароратнинг таъсири	216
5. Юқори молекуляр бирикмалар суюлтирилган эритмасининг баъзи хоссалари	217
6. Юқори молекуляр бирикмалар эритмаларининг осмотик босими	220
7. Полимер эритмаларининг қовушоқлиги	223
8. Полимерларнинг тўйинган эритмалари	232
9. Ивиқлар	233
X б о б. Юқори молекуляр бирикмаларнинг молекуляр массаларини аниқлаш усуллари	238
1. Молекуляр массани эритманинг осмотик босими орқали аниқлаш	238
2. Полимер таркибидаги функционал группаларни аниқлаш усули билан молекуляр массани топиш	240
3. Молекуляр массани седиментация усулида аниқлаш	240
4. Молекуляр массани эритмаларда ёруғлик нурини сочилиши усули билан аниқлаш	242
5. Эритмаларнинг қовушоқлигини аниқлаш усули билан молекуляр массани топиш (вискозиметрия усули)	244
6. Полимерларнинг шишаланиш ва оқиш ҳароратига асосланиб молекуляр массани топиш	248
XI б о б. Юқори молекуляр бирикмаларнинг муҳим вакиллари	248
XII б о б. Гетерозанжирли юқори молекуляр бирикмалар	306
1. Полиэфирларнинг вакиллари	306
2. Полиамидлар	330



АСҚАРОВ МИРХОЖИ
ЕРИЕВ ОЛТИН
ЕДГОРОВ НОРМУҲАММАД

ПОЛИМЕРЛАР ФИЗИКАСИ ВА ХИМИЯСИ

Тошкент «Ўқитувчи» 1993

Редакция мудири *А. Раҳимов*
Махсус муҳаррир *Х. Раҳимов*
Муҳаррир *М. Одилова*
Бадний муҳаррир *С. Гиленко*
Техник муҳаррир *Д. Габбраҳманова*
Мусахҳиқлар *М. Маҳмудхўжаева, М. Минаҳмедова*

ИБ № 5855

Теришга берилди. 26.08.92. Босишга рухсат этилди 12.04.93. Формати 60×90¹/₁₆. Тип. қоғози
Кегли 10 шпонсиз. Литерат. гарнитураси. Юқори босма усулида босилди. Шартли б. л. 22,0.
Шартли кр.-от 22,19. Нашр л. 19,58. Тиражи 3000. Заказ № 2552.

«Ўқитувчи» нашриёти. Тошкент, Навоий кўчаси, 30. Шартнома 19-194-91.

Ўзбекистон Республикаси Давлат матбуот қўмитасининг Ташполиграфкомбинати. Тошкент,
Навоий кўчаси, 30. 1993.