

**O'ZBEKISTON RESPUBLIKASI
OLIIY VA O'RTA MAXSUS TA'LIM VAZIRLIGI**

SAMARQAND DAVLAT UNIVERSITETI

Qo'lyozma huquqida
UDK:535:542.7:541.6

USMANOV SOHIBJON ISLOM O'G'LI

**“BINAR ERITUVCHIDA ERITILGAN POLIMERLARNING
XOSSALARINI O'RGANISH”**

5A 140202 – “Fizika yo‘nalishlar bo‘yicha”

Magistr akademik darajasini olish uchun yozilgan

D I S S E R T A T S I Y A

Ish tekshirildi va himoyaga ruxsat etildi.

“Optika” kafedras mudiri

_____ **prof. A.Jumaboyev**
“ _____ ” _____ **2020 yil**

Ilmiy rahbar

_____ **dots. U.Jo'rayev**

SAMARQAND - 2020

O'ZBEKISTON RESPUBLIKASI
OLIY VA O'RTA MAXSUS TA'LIM VAZIRLIGI
SAMARQAND DAVLAT UNIVERSITETI

Fakultet: Fizika

Kafedra: Optika

O'quv yili: 2019-2020

Magistrant: Usmanov S

Ilmiy rahbar: dots.U.Jurayev

Mutaxasslik: 5A140202-Fizika
(yo'nalishlar bo'yicha)

MAGISTRLIK DISSERTATSIYASIGA ANNOTATSIYA

Mavzuning dolzarbligi: binar erituvchilarda eritilgan polimerli eritmalarining xossalari o'rganish alohida ahamiyatga ega. Bu bir tomondan ko'pgina polimerlarni qayta ishlash texnologik jarayonlari ko'p erituvchili sistemalarda olib borilishi bilan amalga oshirilsa, ikkinchidan ikki yoki undan ortiq komponentali erituvchilarda eritilgan polimerlarning xossalari oddiy bir komponentali erituvchilarda eritilgan polimerlarning xossalarida farq qilishi bilan xarakterlidir. Shuning uchun binar erituvchilarda eritilgan polimerlarning xossalari o'rganishga alohida ahamiyat berilmoqda. Ana shu orqali mavzuning dolzarbligi asoslanadi.

Tadqiqot obyekti: ushbu magistrlik dissertatsiyada turli xil sintetik polimerlar: polistirol, polimetilmetakrilat, poli α -metilstirol, poliparaxlorstirol va shu kabi polimerlarning binar erituvchilarda eritilgan eritmalarining xossalari turli xil mualliflar tomonidan o'rganilgan natijalari qiyosiy solishtirilgan va kerakli xulosalar chiqarilgan.

Magistrlik dissertatsiya ishining maqsadi va vazifalari: Polimerli eritmalaridagi molekulalararo ta'sir turlarini adabiyotlarda yoritilishini o'rganish asosida umumiy xulosalar chiqarish va ma'lum to'xtamga kelish hisoblanadi.

Shuningdek binar erituvchilarda eritilgan polimerli eritmalarining xossalari bitta komponentali erituvchida eritilgan polimerdan farq qilishiga ishonch hosil qilishdan iborat.

Tadqiqot predmeti va usuli: tadqiqot predmeti sifatida turli xil sintetik polimerlar olinib, erituvchi sifatida ko'pgina organik erituvchilar (benzol, toluol, metiletilketon, siklogeksan, turli xil spirtlar, uglevodorodlar) dagi va ularning aralashmalaridagi xossalari yorug'likning sochilish usuli, xarakteristik yopishqoqligini o'rganish usullari bilan aniqlangan kattaliklar orasidagi bog'lanishlar.

Tadqiqotning natijalarini nazariy va amaliy ahamiyati: har qanday ilmiy tadqiqotning asosini shu sohada bajarilgan ishlar asosida yangi rejalarini belgilab olish yotadi.

Magistrlik dissertatsiyasining ilmiy yangiligi: ilmiy adabiyotlarda yoritilgan eritmada polimer xossalarini o'rganish orqali ma'lum bir xulosalarga kelish va shu asosda yangi ilmiy izlanishlar uchun asos yaratish.

Magistrlik dissertatsiyasining hajmi va tuzilishi: Dissertatsiya ishi kirish, uchta bob, xulosa va foydalanilgan adabiyotlar ro'yxatidan iborat. Dissertatsiya 75 varaq matn, 10 ta rasm, 2 ta jadval va 73 nomdagi foydalanilgan adabiyotlar ro'yxatidan iborat.

Ilmiy rahbar:

dost.U.Jurayev

Magistrant:

Usmanov S

REPUBLIC OF UZBEKISTAN
MINISTRY OF HIGHER AND SECONDARY SPECIAL EDUCATION
SAMARKAND STATE UNIVERSITY

Faculty: Physics

Master: S.Usmanov

Chair: Optics

Supervisor: docent U.Jo'rayev

Academic year: 2019-2020

Specialty: 5A140202-Physics
(in directions)

ANNOUNCEMENT FOR MASTER'S DISSERTATION

Relevance of the topic: The study of the properties of polymer solutions dissolved in binary solvents is of particular importance. This is due, on the one hand, to the fact that many polymer processing processes are carried out in multi-solvent systems, and on the other hand, the properties of polymers dissolved in two- or more-component solvents differ in the properties of polymers dissolved in simple single-component solvents. Therefore, special attention is paid to the study of the properties of polymers dissolved in binary solvents. It is based on the relevance of the topic through this.

Object of research: In this master's dissertation different synthetic polymers: polystyrene, polymethyl methacrylate, poly α -methylstyrene, polyparachlorostyrene and similar polymers are dissolved in binary solvents, the properties of solutions are studied by different authors, the results are compared and the necessary conclusions are drawn.

Aims and objectives of the master's dissertation: Based on the study of the types of intermolecular interactions in polymeric solutions in the literature, it is necessary to draw general conclusions and come to a definite conclusion. It also involves making sure that the properties of the polymer solutions dissolved in the binary solvents are different from those of the polymer dissolved in the one-component solvent.

Subject and method of research: Various synthetic polymers were obtained as the subject of research. The properties of many organic solvents (benzene, toluene, methyl ethyl ketone, cyclohexane, various alcohols, hydrocarbons) and their mixtures as solvents were determined by light scattering method, methods of studying the characteristic viscosity. Relationships between sizes.

Theoretical and practical significance of the research results: the basis of any scientific research is to determine new plans based on the work done in this area.

Scientific novelty of the master's dissertation: to draw certain conclusions by studying the properties of the polymer in solution, this is covered in the scientific literature, and on this basis to create a basis for new scientific research.

Volume and structure of the master's dissertation: The dissertation consists of an introduction, three chapters, a conclusion and a list of references. The dissertation consists of 75 pages of text, 10 figures, 2 tables and a list of 73 references

Supervisor:

docent. U.Jo'rayev

Master:

S.Usmanov

MUNDARIJA

KIRISH.....	3
I.BOB POLIMERLARNING ERITUVCHILARIDA ERISH JARAYONI ..	7
1.1§. Erkin energiya bilan bog'liq mulohazalar	7
1.2§. Polimerlarning shishishi	11
1.3§. Polimerlarning suyuqliklarda erishi	16
II.BOB. BITTA ERITUVCHIDA ERITILGAN POLIMER MAKROMOLEKULASI XOSSALARI	20
2.1§. Polimer makromolekulasi tuzilishi. Makromolekula zanjiri egiluvchanligi	20
2.2§. Polimerli eritmalarining termodinamik xossalari	26
2.3§. Polimerli eritmalar suyuqligining panjara modeli asosidagi termodinamik nazaryasi	28
2.4§. Polimerli eritmalarda siqib chiqarilgan hajm tushunchasi. Ikkinchi virial koeffitsent va makromolekulaning shishish koeffitsenti	35
III.BOB. BINAR ERITUVCHIDA ERITILGAN POLIMER MAKROMOLEKULASI XOSSALARI	39
3.1§. Polimer - erituvchi - erituvchi sistemasidagi xossalarni o'rganish	39
3.2§. Binar erituvchilarda eritilgan polime makromolekulasi tomonidan yaxshi erituvchi molekulasining so'rilishini yorug'likning sochilish usuli bilan o'rganish	44
3.3§. Binar erituvchilarda eritilgan polimer makromolekulasida tanlab so'rish koeffisiyentini boshqa usullar bilan o'rganish	55
3.4§. Binar erituvchida eritilgan polimerlarning molekulyar va konformasion xossalari	60
3.5§. Binar erituvchida eritilgan polimerlarning boshqa xossalariga erituvchi ta'sirini o'rganish.....	66
Xulosalar.....	72
Foydalanilgan adabiyotlar.....	73

KIRISH

Hozirgi kunda xalq xo'jaligining turli sohalarini polimerlarsiz tasavvur qilish qiyin. Sanoatning eng yirik tarmoqlari: rezinalar, plastik massalar, turli xil kimyoviy suniy tolalar, polimer pardalar, lak-buyoqlar, yelimlar, dielektriklar hamda boshqa tur buyumlar dunyo miqiyosida keng kulamda ishlab chiqariladi. Bularning barchasi bir nom bilan polimer matireallar yoki polimerlar deb ataladi. Odatda polimerlarni fan tilida yuqori molekulali birikmalar deb atashadi. Yuqori molekulyar birikmalar nomining kelib chiqish sababi shundaki, bu moddalar juda kata nisbiy molekulyar massaga ega. Oddiy quyi molekulyar moddalarning nisbiy molekulyar massasi 300-400 lar atrofida bo'lsa, yuqori molekulyar birikmalarning nisbiy molekulyar massasi yuz ming va bazan million, undan ham ortiq bo'lishi mumkin. Masalan suvning nisbiy molekulyar massasi 18 ga teng bo'lsa, tabiiy kauchikning nisbiy massasi 70000 – 2500000 atrofida bo'lishi mumkin.

Polimerlar molekulyar massasi katta bo'lganligi uchun ular makromolekulalar deb ataladi. Yuqori molekulyar birikmalarning makromolekulalari ko'p marta takrorlanadigan bir xir tarkibli atomlar guruxidan iborat bo'lganligi uchun bunday atomlar guruxiga polimerning monomer zvenosi deb ataladi. Polimer zvenosi deganda makromolekulani tashkel etuvchi dastlabki quyi molekulyar moddaning ko'p marta takrorlanadigan qolidig'ini tushunmoq lozim. Demak polimer makromolekulasi shu monomer zvenolarning kimyoviy bog'lanishi asosida sodir bo'ladi. Masalan polietilen makromolekulasi $(-C_2H_4-)_n$ etilen monomer zvenosi $(-C_2H_4-)$ ning kimyoviy bog'lanishlar xosil qilishidan xosil bo'ladi. Bunda n polimer makromolekulasining polimerlanish darajasini ko'rsatadi.

Polimerlar olinishiga qarab tabiiy, suniy va sintetik kabi turlarga bo'linadi. Tabiiy polimerlar o'simliklar (sellyuloza, kraxmal, lignin, pektin), xayvonot olamining (oqsillar, garmonlar, fermentlar) asosini tashkil qiladi. Suniy polimerlar, tabiatda uchraydigan tabiiy polimerlarni kimyoviy o'zgartirishlar (sellyuloza va

kraxmalning turli - tuman xossalari, tabiiy ipak, charim va muyna sanoatining asosiy xom-ashyosi bo'lgan kollagen, keratin) qilib amaliyotda foydalaniladi.

Sintetik polimerlar tabiatda uchramaydi. Ular faqat kimyoviy sintez yo'li bilan hosil qilinadi. Hozirgi zamonda juda ko'p sintetik polimerlar o'zlarining ajoyib xossalari bilan tabiiy polimerlar bilan raqobatlasha oladi, ayrim xossalari bilan ulardan ustun ham turadi. Masalan sintetik kauchik.

Xozirgi kunda O'zbekiston Respublikasida ham sintetik polimerlarni ishlab chiqarish (polietilen) sanoat darajasida katta ahamiyat kasb etmoqda. Shurtan kimyoviy kompleksining ishga tushirilishi bilan, ularga bo'lgan ehtiyoj kundan kunga ortib bormoqda. Shuning uchun ham ularning xossalarini o'rganishga har qachongidan ham kata ahamiyat berilmoqda.

Polimerlarning xossalarini o'rganish ularning barcha sifatleri kimyoviy tuzilishiga, tarkibiga va makromolekulalariga bog'liq ekanligini ko'rsatadi. Shuning uchun ham polimerlar moddalarining molekulyar xossalarini o'rganishga kata ahamiyat berilmoqda. Ularni molekulyar holga olib kelishning yagona yo'li esa erituvchilarda eritib kichik konsentratsiyali eritmalar hosil qilib, eritma va erituvchi xossalarini taqqoslash yo'li bilan amalga oshiriladi.

Polimerli eritmalarining xossalarini o'rganishning dastlabki tajribalaridan ma'lumki, ularning eritmaları suyuq eritmalar uchun o'rinli bo'lgan Vant-Goff qonuniga bo'ysinmas ekan. Shuning uchun polimerli eritmalar termodinamikasi uchun bir qancha nazaryalar yaratildi va erituvchilar tarkibining o'zgarishi bilan polimer makromolekulasi bilan erituvchi molekulalari orasidagi o'zaro ta'sir yanada murakkablashar ekan.

Shunday qilib, erituvchida eritilgan polimerlar xossalarini o'rganish uchun molekulyar parametrlari: molekulyar massasi, makromolekula o'lchami molekulalararo ta'sirlar to'g'risida ma'lumotlar olish imkonini beradi. Bu esa polimerlar molekulyar tuzulishi va strukturasi, molekulalararo ta'sirni o'rganishda juda muhimdir.

Mavzuning dolzarbligi: binar erituvchilarda eritilgan polimerli eritmalarining xossalarini o'rganish alohida ahamiyatga ega. Bu bir tomondan ko'pgina polimerlarni qayta ishlash texnologik jarayonlari ko'p erituvchili sistemalarda olib borilishi bilan amalga oshirilsa, ikkinchidan ikki yoki undan ortiq komponentali erituvchilarda eritilgan polimerlarning xossalari oddiy bir komponentali erituvchilarda eritilgan polimerlarning xossalarida farq qilishi bilan xarakterlidir. Shuning uchun binar erituvchilarda eritilgan polimerlarning xossalarini o'rganishga alohida ahamiyat berilmoqda. Anashu orqali mavzuning dolzarbligi asoslanadi.

Tadqiqot obyekti: ushbu magistrlik dissertatsiyada turli xil sintetik polimerlar: polistirol, polimetilmetakrilat, poli α -metilstirol, poliparaxlorstirol va shu kabi polimerlarning binar erituvchilarda eritilgan eritmalarining xossalarini turli xil mualliflar tomonidan o'rganilgan natijalari qiyosiy solishtirilgan va kerakli xulosalar chiqarilgan.

Tadqiqot predmeti va usuli: tadqiqot predmeti sifatida turli xil sintetik polimerlar olinib, erituvchi sifatida ko'pgina organik erituvchlar (benzol, toluol, metiletilketon, siklogeksan, turli xil spirtlar, uglevodorodlar) lardagi va ularning aralashmalaridagi xossalari yorug'likning sochilish usuli, xarakteristik yopishqoqligini o'rganish usullari bilan aniqlangan kattaliklar orasidagi bog'lanishlar.

Magistrlik dissertatsiya ishining maqsadi va vazifalari: Polimerli eritmalaridagi molekulalararo ta'sir turlarini adabiyotlarda yoritilishini o'rganish asosida umumiy xulosalar chiqarish va ma'lum to'xtamga kelish hisoblanadi. Shuningdek binar erituvchilarda eritilgan polimerli eritmalarining xossalari bitta komponentali erituvchida eritilgan polimerdan farq qilishiga ishonch hosil qilishdan iborat.

Magistrlik dissertatsiyasining ilmiy yangiligi: ilmiy adabiyotlarda yoritilgan eritmadagi polimer xossalarini o'rganish orqali ma'lum bir xulosalarga kelish va shu asosda yangi ilmiy izlanishlar uchun asos yaratish.

Tadqiqotning asosiy masalalari: binar erituvchida eritilgan polimerlarning xossalarini ilmiy adabiyotlar asosida o'rganishdan iborat.

Tadqiqotning natijalarini nazariy va amaliy ahamiyati: har qanday ilmiy tadqiqotning asosini shu sohada bajarilgan ishlar asosida yangi rejalarni belgilab olish yotadi.

Magistrlik dissertatsiyasining hajmi va tuzilishi: Dissertatsiya ishi kirish, uchta bob, xulosa va foydalanilgan adabiyotlar ro'yxatidan iborat. Dissertatsiya 75 varaq matn, 10 ta rasm, 2 ta jadval va 73 nomdagi foydalanilgan adabiyotlar ro'yxatidan iborat.

I BOB POLIMERLARNING ERITUVCHILARIDA ERISH JARAYONI.

§1.1. Erkin energiya bilan bog‘liq mulohazalar.

Polimerlarning erituvchilarda erish jarayoni ularning erkin energiyasi G ning erish davomida o‘zgarishi bilan bog‘liq. Erkin energiya esa entalpiya (H) va entropiya (S) ning o‘zgarishi bilan ro‘y beradi. Polimerli eritmalarida entalpiyaning o‘zgarishi sezilarli bo‘lsa ham uning miqdori kichikdir. Shuning uchun polimerli eritmalarida entropiyaning o‘zgarishi asosiy rolni o‘ynaydi. Aynan entropiyaning o‘zgarishi tufayli polimerli eritmalar ideallik shartidan farq qiladi. Polimerli eritmalarining termodinamik nazaryasi polimerlar erituvchida eritilgan entropiyasining o‘zgarishi zanjirsimon molekulali moddalar uchun oddiy eritmalaridan farqli ravishda ro‘y beradi.

Chiziqli amorf polimerlarning erituvchilarda erishi kristallik polimerlarga nisbatan osonroq. Ularning molekulyar massalarini kattaligi, zanjirsimon monomer zvenolardan tashkil topganligi va zanjirning egiluvchanligi mavjudligi ularning erishi o‘ziga xos bo‘lishini ko‘rsatadi. Polimer erishining birinchi bosqichida amorf polimer makromolekulasi erituvchi molekulasi bilan ta’sirlashib, uning makromolekulasining shishishiga yani polimer zanjiri oralariga erituvchi molekulalari kirib tasirlashuvga olib keladi. Bu vaqtda molekulyar massasi eng kichik bo‘lgan polimer makromolekulasi suyuq eritma holiga o‘tadi va kichik konsentratsiyalieritma hosil qiladi. Bu jarayon davom etib erituvchi malekulasi butun polimer bilan bir jinsli gomogen eritma hosil qilguncha bu jarayon davom etadi. Agar polimer makromolekulasi ko‘ndalang kimyoviy bog‘lanishlar bilan o‘zaro bog‘langan bo‘lsa ularning erituvchida eruvchanligi kam bo‘ladi.

Yuqorida ta’kidlanganidek polimerlarning eruvchanligi ularning molekulyar massasiga ham bog‘liq. Molekulyar massasi kichik bo‘lgan polimerlar hamma vaqt erituvchilarda osonroq eriydi. Erituvchining temperaturasini oshira borib kiyin eriydigan massadagi makromolekulalarni ham erishiga erishish mumkin. Polimer

namunalarini turli xil molekulyar massadagi polimer fraksiyalarga ajratish usullaridan biri ham eritmaning temperaturasi sekin asta pasaytirish orqali polimer eruvchanligining kamayishiga asoslangan. Xuddi shuningdek sintez qilingan polimer namunalarin turli molekulyar massadagi fraksiyalarga ajratishning yana bir usuli bo'laklab cho'ktirishga asoslangan. Buning uchun sintez qilingan namuna erituvchida eritilib, eritma ustiga ma'lum miqdorda cho'ktiruvchi qo'shiladi. U holda molekulyar massasi eng katta bo'lgan makromolekulalar eritmada cho'kmaga tushadi. Cho'kma ustidagi eritma boshqa idishga solinib cho'kma idishdan olinadi. Olingan eritmaga yana ozgina cho'ktiruvchi modda qo'shiladi. Cho'kgan namuna undan olinadi va shu jarayon davom ettiriladi.

Polimerlarning muhim texnologik sifatlaridan biri ularning liofob va liofilligidir. Polimer uchun liofob bo'lgan erituvchilarda ular erimaydi. Hidrofob polimerlar suvda va qutbli erituvchilarda erimaydi. Oleofob polimerlar esa neft uglevodorodlarida erimaydi. Hidrofil polimerlar suvda va molekulari qutbli erituvchilarda eriydi. Polimerning molekulyar massasi qancha kichik bo'lsa ularning eruvchanligi shuncha yuqori bo'ladi. Agar polimer zanjiri qancha qattiq bo'lsa ularning eruvchanligi ham shuncha kam bo'ladi va ularning polimerlanish darajasiga bog'liq.

Polimerli eritmalar erituvchilarga nisbatan ancha katta yopishqoqlikka ega. Undan tashqari ularning molekulyar massasiga va konsentratsiyasiga ham bog'liq.

Temperaturaning o'zgarishi polimerning eruvchanligiga turlicha ta'sir qilishi mumkin. Ko'p hollarda temperaturaning ko'tarilishi bilan ularning eruvchanligi ortadi. Ammo shunday sistema-polimer-erituvchilar ham mavjudki temperaturaning pasayishi bilan eruvchanligi ortadi. Shuning uchun polimerlar yuqori kiritik aralashuv temperaturasi (YKAT) bilan birgalikda pastgi aralashuv kiritik temperaturasi (PKAT) ga ham ega bo'lishi mumkin.

Ko'pgina polimerlar uchun YKAT mavjudligi oddiy hol hisoblanadi. Ya'ni temperaturaning ko'tarilishi bilan eruvchanligi ortadi. Odatda adabiyotlarda

polimerlar uchun yaxshi va yomon erituvchi tushunchasi ko'p ishlatiladi. Yaxshi erituvchi deganda atermik ya'ni eritish uchun isitish talab qilmaydigan erituvchilar tushuniladi. Yomon erituvchi deganda θ -temperaturadan YKAT gacha bo'lgan temperatūra oralig'ida eritadigan erituvchilarni anglatadi. Polimerning ma'lum erituvchida eruvchanligi temperturaning ko'tarilishi bilan ortsa, ozgina qizdirish erishi qiyin bo'lgan zarralarning eritmadan pastga tushishiga sabab bo'lishi mumkin. Shuning uchun qizdirishni o'ta ehtiyotkorlik bilan olib borish tavsiya etiladi. Chunki qizdirish davomida polimer strukturasi o'zgarishi natijasida qo'shimcha hajmiy turlar ham paydo bo'lishi mumkin. Bundan tashqari eritilgan polimerlar destruksiya va okisleniega moyil bo'ladi. Bu esa eritilgan polimerning xossalarini sezilarli o'zgarishlarga olib kelishi mumkin. Shuning uchun polimerli eritmalarining xossalarini o'rganishda ma'lum vaqt rejimiga rioya qilish lozim bo'ladi.

Polimerli eritmalar asosan polimer makromolekulasining molekulyar massasini va uning o'lchamlarini aniqlash uchun tayyorlanadi.

Polimer makromolekulasi kichik molekulari erituvchilar molekulari bilan ta'sirlashish (erish) jarayonida haqiqiy eritma, kolloid sistema va studni (bo'tqa) hosil bo'lishi mumkin.

Haqiqiy eritma belgilari: 1. Komponentalar orasida o'zaro moyillik mavjudligi; 2. Eritmaning o'z-o'zidan tashkil bo'lishi; 3. Molekulyar yoki ionli desperslik; 4. Termodinamik turg'unlik; 5. Desperslik darajasining orta borishi; 6. Agrigat holatida turg'unligi; 7. Bir fazaviylik; 8. Eritma oralarida bo'linishning yo'qligi; 9. Qaytaruvchanlik.

Kolloid sistemalar esa quyidagi xossalari bilan xarakterlanadi: 1. Komponentalar orasida o'zaro moyillikning bo'lmasligi; 2. O'z-o'zidan hosil bo'lmasligi; 3. Kolloid bo'linishi; 4. Termodinamik turg'unmasligi; 5. Vaqt o'tishi bilan despers xossalarining kamayishi; 6. Agrigat noturg'unligi; 7. Ikki fazaviylik; 8. Kolloid sistemalarda bo'linish chegaralarining mavjudligi; 9. Qaytaolmaslik.

Sanab o'tilgan barcha bilgilar o'zaro bir biri bilan bog'langan. Haqiqatdan ham agar eritilgan modda va erituvchi molekulalari orasida o'zaro moyillik bo'lsa ular o'zaro bir biriga kirishib ketadi va natijada molekulyar holga kelguncha parchalanadi. Bunday moddalarning o'zaro bir-birida erishi erkin energiyaning kamayishi $\Delta G < 0$ hisobiga ro'y beradi. Bunda hosil bo'lgan eritma turg'un bo'lib, bir fazali hisoblanadi va o'rtada sirt chegaralari bo'lmaydi. Har qanday haqiqiy eritmada, agar uning konsentratsiyasi kichik bo'lsa, eritilgan modda molekulalarining o'zaro ta'siri tufayli assotsatsiyasiga moyil bo'ladi, lekin bunday assotsatlar issiqlik harakati tufayli buzulib turadi. Haqiqiy eritmani qizdirish, sovutish mumkin, ammo berilgan tashqi bosim sharoitida uning xossalari keskin o'zgarmaydi. Shuning uchun bunday eritmaga haqiqiy eritma deyiladi.

Haqiqiy eritma hosil bo'lishini suv va etilspirit misolida kuzataylik: agar idishdagi suv ustiga etil spirti qo'shilsa uning molekulalari suv molekulalari bilan aralashib (suv fazasiga spirt, spirt fazasiga suv molekulalari) bir fazali sistemani tashkil qiladi. Ular har ikkalalari molekulalarining harakatlanuvchanligi ham katta bo'lib bir fazali Sistema hosil bo'lishiga asosiy sabab bo'ladi.

Agar idishga qo'yilgan polimer ustiga erituvchi qo'shilsa kichik molekulali erituvchilar polimer fazasiga kirib borib, polimer makromolekulalari esa erituvchi fazasiga kirib borolmaganligi sababli u asta sekin shisha boradi. Shishish davomida kichik molekulali erituvchi molekulalari polimer strukturasi orasiga kira borib, makromolekula segmentlari (bo'laklari) orasiga kirish tufayli uning o'lchamini o'zgarishiga ham sabab bo'ladi. Bunda polimer makromolekulasi zvenolari orasidagi bo'shliq fazo erituvchi molekulalari bilan to'la boradi. Natijada polimer makromolekulalarining hajmi va massasi boshlang'ich o'lchamlarga nisbatan orta boradi. Bunda butun sistemaning hajmi kamayishi-kontraksiya bo'lishi mumkin. Sistemaning kontraksiyasi polimerning shishish jarayonida erituvchi molekulasining makromolekula zanjiri bo'ylab orintatsion joylashuvi hisobiga ro'y beradi. Bundan ko'rinadiki polimerning shishishi-polimer makromolekulasi

tomonidan kichik molekulali erituvchi molekulalarining soʻrilishi orqali uning hajmi-massasi va strukturasining oʻzgarishidir.

§1.2. Polimerlarning shishishi.

Polimerlarning shishishi ikki stadiyada roʻy beradi deb qaraladi.

1. Erituvchi molekulasining polimer fazasiga kirishi, makromolekulaning kichik molekulali erituvchi molekulalari bilan oʻrab olinishi-solvatatsiya boʻladi. Bu holda entalpiya oʻzgarishi $\Delta H < 0$. Entropiya oʻzgarishi esa $\Delta S \approx 0$, yoki $\Delta S < 0$ boʻlishi mumkin. Bunda $\Delta H > T\Delta S$ yoki $\Delta G < 0$ boʻladi.

2. Erituvchi molekulalarining polimer makromolekulasiga kirishishi va polimer makromolekulasi hajmining ortishi kuzatiladi, bunda $\Delta H \approx 0$, $\Delta S < 0$ va $\Delta H \approx -T\Delta S < 0$. Polimerlarning shishishi chegaralangan va chegaralanmagan boʻlishi mumkin.

Polimerlarning shishish darajasi massasini tortish yoki hajmini oʻlchash usuli bilan aniqlanadi. Massani tortish usuli polimer massasini oldin va shishishdan keyin tortish orqali amalga oshiriladi.

$$\alpha = \frac{m-m_0}{m_0} \quad (1.2.1)$$

Polimerlarning shishishgacha V_0 va shishgandan keyingi V hajmlarini oʻlchab

$$\alpha = \frac{V-V_0}{V_0} \quad (1.2.2)$$

aniqlanadi. Odatda chegaralangan shishishga ega boʻlgan polimerlar uchun shishish koeffitsienti aniqlanadi,

Polimerlarning erishini va shishishini aniqlovchi faktorlar sifatida quyidagilarni keltirish mumkin.

» polimer va erituvchining kimyoviy tabiati

» polimerning molekulyar massasi

- » polimer zanjirining egiluvchanligi
- » makromolekulalarning joylashish zichligi
- » polimer kimyoviy zanjirining bir jinslimasligi
- » hajmiy to'rtining mavjudligi va uning takrorlanuvchanligi
- » temperatura
- » polimerning fazaviy holati

Endi shu faktorlar ta'sirini ko'rib chiqaylik.

Polimer va erituvchining kimyoviy tabiati.

Polimer berilgan erituvchida erishi uning kimyoviy tuzilishiga bog'liq. Ilgari davrlardan ma'lumki, o'xshashlar o'ziga o'xshashiga eriydi degan tushuncha mavjud. O'ziga o'xshashlikning asosiy belgisi sifatida molekulalararo ta'sir energiyasining yaqinligi tushuniladi. Eng avvalo Van-der-Vaals ta'sir kuchlari dispersion, induksion va orientatsion ta'sirlar tufayli erish jarayonini qaraylik.

Agar suyuqlik molekulasi qutbsiz (doimiy dipol momentiga ega bo'lmasa) bo'lsa bunday molekulalar orasida faqatgina dispersion kuchlar ta'sir qiladi. Bunday suyuqliklar bir biriga yaxshi eriydi. Shu nuqtai nazardan amorf qutbsiz polimerlar (poliizobutilen, poliizopren, polibutadien va hokazo) to'yingan kichik molekulali uglovodorodlar (gentan, geksan, benzen) da yaxshi erishi lozim. Aslida ham shunday. Bunday polimerlar qutbli suyuqliklar (atseton va shu kabi) da yaxshi erimaydi. Ayniqsa vodorod bog'lanish hosil qiluvchi suyuqliklarda (masalan suv, spirtlar) aksincha, asosiy zanjir yonida osilgan qutbli guruxlari bo'lgan polimerlar uchun (sellyuloza nitratlari, poliakronitril va shunga o'xshash) qutbsiz suyuqliklarda erimaydi. Ular o'ziga o'xshash qutblanuvchanlikka ega bo'lgan erituvchilarda erishga moyil. Erituvchilarning qutblanuvchanligi odatda ularning doimiy dipol momenti bilan aniqlansada, ammo erishning effektiv o'lchovi bo'lmasligi mumkin. Masalan: barcha alifatik spirtlar va ketonlar bir-biriga yaqin

qutblanuvchanlikga ega bo'lsalar ham, ammo polimerlarga nisbatan erituvchanlik darajasi bir-biridan farq qiladi. Bularning barchasi polimerni erituvchanlik xossalari makromolekula formasi, o'lchami, konformatsion o'zgarishlariga moyilligi, molekulyar massasi, eritmada polimer makromolekulasining joylashishi va boshqa faktorlarga ham bog'liqligini ko'rsatadi.

Polimerlarning molekulyar massasi.

Bir xil kimyoviy tuzilishga ega, ammo molekulyar massasi bilan farqlanuvchi polimer fraksiyalariga-polimer gomologlari deyiladi. Polimer gomologlarning molekulyar massasining ortishi bilan ularning berilgan erituvchidagi erish darajasi kamayadi. Bu esa polimer makromolekulasining molekulyar massasining ortishi bilan erituvchi va polimer zanjiri orasidagi mejmolekulyar ta'sir energiyasi kamayishi tufayli ro'y beradi. Polimerlarni turli massadagi fraksiyalarga ajratish aynan polimerlar eruvchanligining massasiga bog'liqligiga asoslangan.

Makromolekula zanjiri egiluvchanligi.

Polimer makromolekulasi erituvchida eriganda uning zanjirlari erituvchi molekulalari orasida diffuziyalanib eritma fazasiga o'tadi. Bunda uning zanjiri egiluvchanlikga ega ekanligi bilan tushuntiriladi. Zanjiri egiluvchan bo'lgan polimer makromolekulasi erituvchi ichida diffuziyalanib bir holatdan boshqa holatga uncha katta bo'lmagan energiya hisobiga issiqlik harakati tufayli o'tib turadi. Shuning uchun egiluvchan zanjirga ega bo'lgan amorf polimerlar erituvchilarda yaxshi eriydi.

Zanjiri qattiq bo'lgan polimerlar bir butun harakatlangani uchun va molekulyar massasi katta bo'lgani uchun ularning eruvchanligi kichik hisoblanadi. Ular kuchli qutblanuvchanlikga ega bo'lgan erituvchilarda biroz shishishi mumkin. Ularni eritish uchun polimer va erituvchi molekulalari orasida kuchli molekulalararo ta'sirni yuzaga keltirish kerak. Masalan: sellyulozalar to'rtlamchi ammoniy asoslarida eritish mumkin.

Makromolekulalarning joylashish zichligi.

Ma'lumki, molekulalararo ta'sir kuchlari orasidagi masofaning oltinchi darajasiga teskari proporsional. Shuning uchun molekulalar orasidagi masofaning ozgina o'zgarishi ya'ni molekulalarning joylashish zichligi molekulalararo ta'sir kuchlariga sezilarli ta'sir ko'rsatadi. Bundan ko'rinadiki, molekulalarning joylashish zichligi kichik bo'lganda ularning erishi osonroq kechadi. Egiluvchan zanjirli yoki qattiq zanjirli polimerlar ham zich holatda joylashishi mumkin. Ammo ularning eruvchanligi har xil bo'ladi. Egiluvchan zanjirli polimerlarda segment harakatlanuvchanligi kattaroq bo'lganligi uchun ular oson eriydi, qattiq zanjirli polimerlarda bunday imkoniyat yo'q.

Polimerlarning fazaviy holati.

Polimerlarning amorf yoki kristallik fazada ekanligiga qarab ularning eruvchanligi o'zgaradi. Kristall holdagi polimerlarning eruvchanligi qiyin bo'ladi. Ularning kristallik tuzilishini buzush uchun ham yetarlicha energiya talab qilinadi. Buning uchun avval ularni erish temperaturasigacha qizdirish talab qilinadi. Ayrim polimerlar borki, masalan politetraftoretlen ular temperaturaning juda katta diapazonida qizdirilganda ham hech qanday erituvchida erimaydi.

Kimyoviy tarkib jihatdan birjinslimaslik.

Ko'pgina polimerlar ularning olinish sharoiti qanday bo'lishidan qat'iy nazar ularning kimyoviy tarkibi bir xil bo'lmasligi mumkin, masalan: sellyuloza asetatlari, ularning asetatlari nitirlanish darajasi bilan bir-biridan farq qilishlari, yoki polivinilatsetat spertlar turli xil asetil guruhlariga ega bo'lishlari mumkin. Bu polimerlar turlicha eruvchanlikka ega bo'ladilar. Masalan: triatsetat sellyuloza metilenxloridda erisa, 54-57% atsetil guruhiga ega bo'lgan atsetat sellyuloza atsetonga eriydi.

Ko'ndalang kimyoviy bog'lanishlarning erishga ta'siri.

Polimer zanjirini bog'lovchi ko'ndalang kimyoviy bog'lanishlarning mavjudligi ularning eruvchanligini sezilarni darajada kamaytiradi. Masalan: 2 mol kauchikda ko'ndalang kimyoviy bog'lanishlar (vulkanizatsiya) hosil qilish uchun 1 mol oltingugutr yitarli ekan.

Temperaturaning ta'siri.

Polimerlarning erituvchilarda eruvchanligi temperaturaning ko'tarilishi bilan yaxshilanishi yoki yomonlashuvi ham mumkin. Bu polimer-erituvchi o'rtasidagi termodinamik moyillikga bog'liq bo'lib sistemaning fazaviy muvozanati orqali aniqlanadi. Polimerning berilgan erituvchida erishi $\Delta G < 0$ shartdan aniqlanganligi uchun va $G = f(H, S)$ bo'lganligi tufayli, polimerning erishi bir necha variantda ro'y berishi mumkin.

1. $\Delta H < 0$ $\Delta S > 0$. Polimerning erishi issiqlik sifatida energiyaning ajralishi va entropiyaning ortishi bilan ro'y beradi. Bu hodisa erituvchi va eritilayotgan modda molekulalari orasidagi ta'sir energiyasi bir komponenta molekulalari orasidagi ta'sir energiyasiga nisbatan katta bo'lganda yuz beradi. Bunday erish istalgan temperaturada bo'lishi mumkin.
2. $\Delta H < 0$ $\Delta S < 0$ ammo $|\Delta H| > |T\Delta S|$. Bunda hali erish ekzotermik ravishda ro'y beradi. Ammo sistema entropiyasi kamayadi. Bunday hodisa qutbli polimerlar qutbli erituvchilarda eriganda ro'y berishi mumkin. Entropiyaning kamayishi erituvchi molekulalarining polimer zanjiri atrofida solvat qobiq qilib tartiblanishi tufayli yuz beradi. Ma'lum temperaturada $|T\Delta S| > |\Delta H|$ ro'y berishi mumkin. Unda $\Delta G > 0$ bo'ladi. Sistema qatlamlarga ajralishi ko'zatiladi. Bunday sistema PKAT ga ega

bo‘ladi. Bu temperaturadan pastda $\Delta G < 0$. Undan yuqori temperaturada $\Delta G > 0$ bo‘ladi.

3. $\Delta H > 0$ $\Delta S > 0$ bo‘lishi mumkin. Agar $|\Delta H| < |T\Delta S|$ shart bajarilsa, bunday hol qutbli bo‘lmagan erituvchilarda ro‘y berishi mumkin. Bunda makromolekulalar ta’sir energiyasi kichik. Bunday sistemalarda qatlamlanish temperaturaning pasayishi bilan yuzaga keladi. Shuning uchun ular YKAT ga ega bo‘ladi.
4. $\Delta H = 0$ va $\Delta S > 0$. Erish jarayoni atermik bo‘lib, entropiyaning ortishi bilan bo‘ladi, bunday erish jarayoni masalan polivinilatsetatni etilatsetatda eritilganda bo‘lishi mumkin.

§1.3. Polimerlarning suyuqliklarda erishi.

Polimerlarning suyuqliklarda erishi Raul qonuniga bo‘ysinmasligi olimlar tomonidan qayt qilingan edi. Hatto $\Delta H = 0$ bo‘lganda ham polimer eritmaları ideallik shartlariga bo‘ysunmaydi. Shuning uchun Flori-Xagginslar polimerli eritmaların ideallikdan chetlanishini inobatga oluvchi qo‘shimcha o‘lchovsiz parametr χ kiritilishini taklif qildilar. Real polimerli eritmalar uchun

$$\Delta G = RT(n_1 \ln \varphi_1 + n_2 \ln \varphi_2 + n_1 \varphi_2 \chi) \quad (1.3.1)$$

Bunda n_1 , n_2 -eritmada erituvchi va polimer mollari soni, φ_1 va φ_2 erituvchi va polimerning eritmada hajmiy ulushi.

Polimerlar uchun yaxshi va yomon erituvchilarni bir-biridan farqlaydilar. Yaxshi erituvchilar molekulalari makromolekulalar bilan intensive tasirlashib, bug‘ bosimi juda kichik bo‘lgan eritma hosil qiladi. Yomon erituvchi bug‘ bosimining kamayishi ancha kichik bo‘ladi. Yaxshi erituvchilarda Flori-Xaggins parametri $\chi < \frac{1}{2}$, yomon erituvchida $\chi > \frac{1}{2}$, ideal erituvchilarda $\chi = \frac{1}{2}$. Masalan tabiiy kauchikning benzoldagi eritmasi uchun $\chi = 0,42$, toluolda $\chi = 0,39$, asetonda esa $\chi = 1,4$. Shunday qilib, χ -parametr erituvchining eritishga moyilligini ko‘rsatuvchi belgilardan hisoblanadi.

Erituvchi va eritilayotgan moddalarning erishga moyilligi ularning o‘zaro tasirlashish tufayli kimyoviy potentsiallarining kamayishi darajasi orqali aniqlash mumkin. Kimyoviy potentsial berilgan komponentaning molyar erkin energiyasini xarakterlaydi. Sof modda uchun $\chi_i = G_i$ eritma uchun berilgan komponentaning miqdori ∂n_i ga o‘zgarganda erkin energiyaning ∂G ga o‘zgarganligi uchun:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{P,T,n_j} \quad (1.3.2)$$

deb yozish mumkin.

Berilgan komponentaning kimyoviy potentsiali eriguncha μ_i^0 bo‘lsa, erigandan keyin μ_i bo‘lsa, ularning farqi $\mu_i - \mu_i^0 < 0$ bo‘lishi kerak. Komponentalar orasida erishga moyillik qancha katta bo‘lsa $\Delta\mu$ shuncha katta va noldan kichik bo‘ladi.

Eritmalar kimyoviy potentsialining o‘zgarishini osmotik bosimni o‘lchash orqali amalga oshirish mumkin. U quyidagicha aniqlanadi:

Agar eritma va erituvchi orasiga yarim o‘tkazgichli (erituvchi molekulalarini o‘tkazadigan, eritilgan modda molekulalarini o‘tkazmaydigan) membrana qo‘yilsa erituvchi molekulalari eritma tomoniga o‘ta boshlaydi va gidrostatik bosim halaqit berib o‘tkazmay qolguncha bu jarayon davom etadi. Bunda hosil bo‘lgan bosimga osmotik bosim deyiladi. Uning miqdori eritmaning konsentratsiyasiga bog‘liq. Osmotik bosim qancha katta bo‘lsa kimyoviy potentsialning o‘zgarishi shuncha katta bo‘ladi. Suyultirilgan eritmalar uchun osmotik bosim Vant-Goff qonuni bilan aniqlanadi:

$$\pi = CRT \quad (1.3.3)$$

bunda C-eritmaning konsentratsiyasi.

Polimerli eritmalarda makromolekulaning har bir segmenti alohida olingan kinitik birlik sifatida harakatlanadi. Shuning uchun polimerli eritmalarda osmotik bosim Vant-Goff qonuniga bo‘ysunmaydi va makromolekulaning egiluvchanligiga

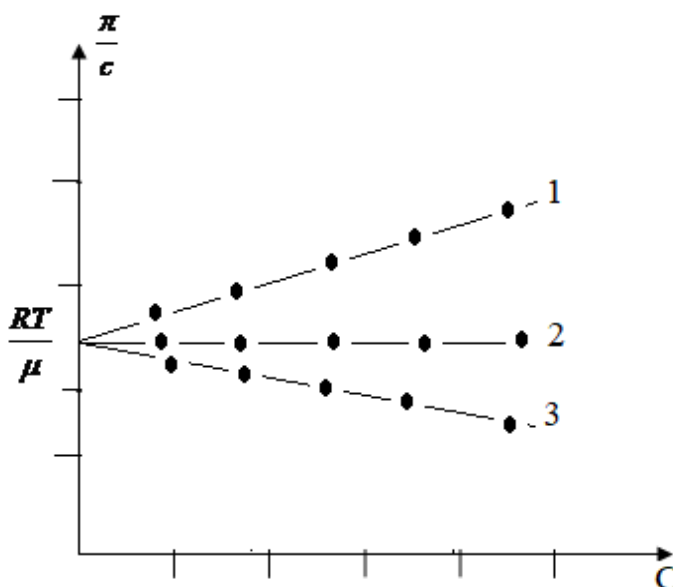
bog‘liq. Segment uzunligi qancha qisqa bo‘lsa, uning makromolekuladagi miqdori shuncha ko‘p bo‘ladi, osmotik bosim ham shuncha katta bo‘ladi va Vant-Goff qonunidan chetlanish ham shuncha katta bo‘ladi. Bundan tashqari osmotik bosim eritmaning konsentratsiyasiga proporsional ravishda ortmasdan odatdagi suyuqliklardagi kabi, undan ko‘ra tezroq ortadi. Shuning uchun polimerli eritmalaridagi osmotik bosimni ifodalash uchun Vant-Goff qonunidan emas ($\pi = CRT$), virial koeffitsentlarga bog‘liq bo‘lgan Van-der-Vaals tenglamasidan foydalaniladi:

$$\pi = RT(A_1C + A_2C^2 + A_3C^3 + \dots) \text{ yoki } \frac{\pi}{C} = RT(A_1 + A_2C + A_3C^2 + \dots)$$

Bunda $A_1, A_2, A_3 \dots$ birinchi, ikkinchi, uchinchi virial koeffitsentlar. Birinchi virial koeffitsent $A_1 = \frac{1}{M}$, uchinchi va undan keying koeffitsentlar diyarli ta’siri sezilmaydi. Shuning uchun uni

$$\frac{\pi}{C} = RT\left(\frac{1}{M} + A_2C + \dots\right) \quad (1.3.4)$$

ko‘rinishida yozilishi mumkin.



1.3.1-rasm.

Bitta polimerning turli xil erituvchilarda eritilgan eritmalari uchun $\pi/C = f(C)$ grafigi chizilsa malum burchakli to'g'ri chiziqlar hosil bo'lishini kuzatish mumkin. Bunda $tg\alpha = A_2$ shu sistema uchun ikkinchi virial koefitsientni-erituvchining polimerga nisbatan moyilligini xarakterlovchi kattalikni olish mumkin. $A_2 > 0$ (1) yaxshi erituvchi, $A_2 = 0$ (2) ideal erituvchi, $A_2 < 0$ (3) ga yomon erituvchi deyiladi. A_2 -ning qiymati qancha katta bo'lsa shu erituvchi polimerga nisbatan shuncha yaxshi erituvchi deyiladi (1.3.1-rasm).

Quyidagi jadvalda polimer-erituvchi sistemalari uchun ma'lum temperaturada o'lchangan ikkinchi virial koefitsientning qiymatlari keltirilgan.

Jadval №1				
Polimer	$M \cdot 10^{-3}$	Erituvchi	t^0C	$A_2 10^{-4}$ $m^3 vol/kg$
Polistirol	1600	Toluol	22	3,12
	1600	Dexloreten	22	2,88
	1600	seklogeksan	27	-0,37
Poleizobutilin	720	Seklogeksan	30	5,38
	720	Benzol	40	1,51
Polevinilatsitat	200	Atseton	30	6,00
	200	metiletilketon	40	4,60

Bu jadvaldan ko'rinadiki turli xil sistemalar uchun A_2 ning qiymati turlicha va undan tashqari o'lchash temperaturasiga ham bog'liq.

II BOB. BITTA ERITUVCHIDA ERITILGAN POLIMER MAKROMOLEKULASI XOSSALARI.

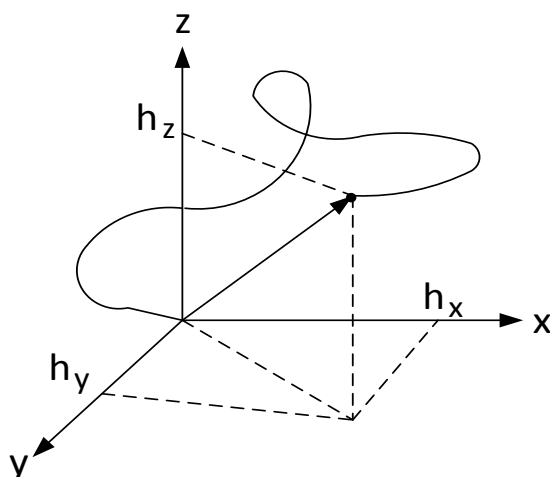
§2.1. Polimer makromolekulasi tuzilishi. Makromolekula zanjiri egiluvchanligi.

Polimer makromolekulasi ko'p sonidagi atomlar guruhining kimyoviy bog'lanishlar asosida hosil qilgan zanjirsimon strukturasi aytiladi. Zanjirsimon struktura hosil qiluvchi atomlar guruhida ichki buralanishlar buzulmasdan yuzaga kelgan tuzulishiga ularning konfiguratsiyalari deyiladi. Issiqlik harakati va qo'shni atomlar o'rtasidagi o'zaro ta'sirlar tufayli valent burchaklar va bog'lanish uzunliklari o'zgarishidan ular fazoda turli tuman holatlarni egallashlari mumkin. Makromolekulaning o'zi egallab turgan fazoda o'zgaruvchan shakllarga ega bo'lishi makromolekula konformatsiyasi deyiladi. Ana shu konformatsiyalar to'plami erituvchida eritilgan makromolekula o'lchamini, inersiya radiusini dipol momentini, optik anizotropiyasini va boshqa parametrlarini aniqlaydi. Erituvchida eritilgan va bir biridan ancha uzoqlashgan makromolekulalar o'zlarining molekulyar strukturasi, tuzilishi bilan farqlanadi va makromolekula zanjirining egiluvchanligi kabi parameter bilan xarakterlanadi. Odatda makromolekula egiluvchanligi statistik Kun [1] segmenti tushunchasi bilan farqlanadi. Kun segmentining xarakterlovchi parametrlar (hajmi, o'lchami, dipol momenti, optik anizotropiya) tajriba yordamida aniqlanadi.

Makromolekula zanjiridagi atomlarning va ular o'rtasidagi kimyoviy bog'lanishlarning ko'pligi komformatsiyalarning o'ta xilma-xilligiga olib keladi. O'tkazilgan statistik tadqiqotlardan ko'rinadiki bunday uzun zanjirli makromolekulalar g'ujanak holatni olishga intiladi. Ana shunday egiluvchan zanjirli polimerlar o'rtacha statistik holatga erishadi. Bunday zanjirli makromolekulalarda biror kimyoviy bog'lanishlarda bo'ladigan ichki buralanishlar o'zidan ikki, uch atom masofadagi atomlar orasidagi ichki buralanishlarga halaqit bermaydi deb qaraladi.

Agar makromolekula zanjirida bunday ichki buralanishlar ro'y bermasa bunday makromolekulalarga qattiq zanjirli makromolekulalar deyiladi.

Makromolekulaning o'rtacha statistik o'lchamini aniqlashda polimer zanjiridagi turli xil ta'sirlarni inobatga olish kerak. Birinchidan qo'shni yon guruppalar o'rtasidagi o'zaro ta'sirlar tufayli zanjirdagi buralanishlarning tormozlanishini ya'ni yaqin tartibdagi ta'sirlar tufayli ro'y beradigan holatlarni, ikkinchidan har xil zvenolarning bir vaqtning o'zida fazoning bir nuqtasida bo'laolmasliklari bilan bog'liq bo'lgan ta'sirlarni ham inobatga olish kerak. Boshqacha aytganda bir zanjirda bo'la turib bir-biridan ancha uzoqda bo'lib ichki buralanishlar tufayli bir-biriga yaqinlashgan guruxlr o'rtasidagi o'zaro ta'sirlarni ya'ni uzoq ta'sirlarni ham hisobga olish kerak. Bu uzoq ta'sirlar yon guruhlarning hajmiy effekti bilan bog'liq. Shunday qilib alohida olingan makromolekula o'lchamini faqatgina polimer makromolekulasini biror erituvchida eritib, kichik konsentratsiyali eritmasini hosil qilib molekulyar holga olib kelganda o'lchash mumkin. Makromolekulaning o'lchami sifatida makromolekula zanjiri uchlari orasidagi masofa $\langle h^2 \rangle^{1/2}$ yoki inersiya radiusini $\langle R^2 \rangle^{1/2}$ keltirish mumkin. (2.1.1-rasm). Makromolekula zanjiri o'lchamini aniqlovchi bu kattaliklar kichik konsentratsiyali polimerli erituvchilarning gedrodinamik xossalarini o'rganish orqali aniqlanadi.



2.1.1-rasm.

Kun tomonidan taklif etilgan statistik segment modilini qaraylik. Bitta monomer zveno uzunligi l bo'lsin. Qo'shni zvenolar orasidagi valent burchak ψ bo'lsin. Zanjirdagi zvenolar 0 dan n gacha nomerlangan deb faraz qilaylik. U holda istalgan i kimyoviy bog'lanishga $(i - 1)$ atomdan i atomgacha bo'lgan masofa I_i vektori bilan xarakterlansin. U holda i va j atomlari orasidagi masofa

$$h_{ij} = \sum_{k=i}^j I_k \quad (2.1.1)$$

yoki

$$h = \sum_{k=0}^n I_k \quad (2.1.2)$$

bo'ladi.

Statistik hisoblasglar makromolekula zanjiri uchlari orasidagi masofa

$$\overline{h^2} = \sum_{i,j=1}^n I_i I_j = nl^2 + 2 \sum_{0 < i < j < n} l^2 \overline{\cos \psi} \quad (2.1.3)$$

ekanligini ko'rsatadi.

Makromolekula o'lchamini xarakterlovchi kattaliklardan yana biri enersiya radiusidir. Enersiya radiusining kvadrati makromolekula og'irlik markazidan uning har bir atomlarigacha bo'lgan masofalar o'rtacha kvadratik masofani ifodalaydi. Bir jinsli polimer zanjiri uchun

$$\overline{R^2} = \frac{1}{(n+1)^2} \sum_{0 < i < j < n} \overline{h_{ij}^2} \quad (2.1.4)$$

(2.1.3) va (2.1.4) formulalardan ko‘rinadiki kimyoviy bog‘lanishlar orasidagi burchak ψ va n , l larni bilish orqali zanjir uchlari orasidagi masofa $\overline{h^2}$ va $\overline{R^2}$ ni hisoblash mumkin. Shuningdek makromolekula dipol momenti va zanjirning optik anizotropiyasini ham aniqlash mumkin.

Agar kun segmenti uzunligini A va zanjirdagi statistic segmentlar soni N ga tengligi malum bo‘lsa, zanjir uchlari orasidagi masofa

$$\overline{h^2} = NA^2 \quad (2.1.5)$$

ekanligini Kun ko‘rsatgan edi. Agar zanjir uchlaridan tortilganda hosil bo‘lgan uzunlik L bilan belgilansa

$$L = NA \quad (2.1.6)$$

bo‘ladi. U holda (2.1.5) ni quyidagicha yozish mumkin.

$$\overline{h^2} = LA \quad (2.1.7)$$

Bu formulalar tajribada aniqlangan $\overline{h^2}$ va L lar orqali Kun segmenti uzunligi A va ular soni N ni aniqlash imkonini beradi.

$$A = \frac{\overline{h^2}}{L} \quad N = \frac{L^2}{\overline{h^2}} \quad (2.1.8)$$

Makromolekula zanjiri uchlari orasidagi masofa bilan enersiya radiusi orasida

$$\overline{R^2} = \frac{\overline{h^2}}{6} = \frac{LA}{6} \quad (2.1.9)$$

bog‘lanish bor. Ko‘p hollarda makromolekula zanjiri modeli sifatida Kun segmenti misolida kimyoviy bog‘lanish uzunligi l olinadi. Bunday modelga erkin tarqalgan zanjir modeli deyiladi. Bunda kimyoviy bog‘lanish uzunligi doimiy qiymatga ega va bog‘lanish valent burchagi doimiy bo‘lib, ichki buralanishlar mavjud deb qaraladi. Ana shunday erkin tarqalgan zanjir modeli uchun zanjir uchlari orasidagi masofa

$$\overline{h_{er}^2} = nl^2 \quad (2.1.10)$$

deb olindi.

Bu modelda bog‘lanish uzunligi l va valent burchagi $(\pi - \theta) = \psi$ qiymatga ega bo‘lib, kimyoviy bog‘lanish atrofida erkin aylana oladi deb hisoblanadi. Ya’ni

$$\overline{\cos \psi} = \cos \theta \quad (2.1.11)$$

$\theta = \frac{\pi}{2}$ bo‘lganligi tufayli zvenolar soni n ning ortishi bilan $\overline{h_{er}^2}$ ham ortadi.

$$\overline{h_{er}^2} = nl^2 \frac{1+\cos \theta}{1-\cos \theta} \quad (2.1.12)$$

θ -burchak tetraedr bo‘lganda $\cos \theta = \frac{1}{3}$ bo‘lganligi uchun

$$\overline{h_{er}^2} = 2nl^2$$

(2.1.13) Ana shunday zanjirli polimerlar uchun Kun segmenti uzunligi $A = 2,45l$ ga teng bo‘ladi.

Takidlash kerakki, (2.1.5) va (2.1.9) formulalar zanjir segmentlari taqsimoti Gaus taqsimotiga bo‘ysunganda o‘rinlidir. Shuning uchun bunday qonuniyatga bo‘ysinuvchi polimer zanjirlariga Gaussimon zanjirlar ham deb aytiladi. Odatda zanjir uzunligi $A \sim (20 \div 40)\text{\AA}$ bo‘lgan zanjirlar eritmada Gaussimon bo‘lib, bunday eritmalarda polimer-polimer, polimer-erituvchi, erituvchi-erituvchi tasirlari o‘zaro bir-birini kompensatsiyalaydi. Agar bu tasirlar o‘zaro kompensatsiyalanmagan bo‘lsa $\overline{h^2}$, $\overline{R^2}$ va L o‘rtasidagi proporsionallik buziladi va zanjirning Gaussimonligi ham buzuladi. $\frac{L}{A} < 10$ bo‘lganda $\overline{h^2} = LA$, $6\overline{R^2} = LA$ shu munosabatlar istalgan erituvchida ham buzuladi va zanjir Gaussimon bo‘lmay qoladi. Ana shunday zanjirlarni xarakterlash uchun persistent zanjir modelidan foydalaniladi [2,3]. Bu model doimiy egrilikga ega bo‘lgan zanjirdan iborat bo‘lib zanjir uchlariga o‘tkazilgan urinmalar orasidagi ψ burchak, quyidagi shartga bo‘ysunadi.

$$\overline{\cos \psi_{iL_i}} = e^{-\frac{L_i}{a}} \quad (2.1.14)$$

Bunda $a = 0,5A$ zanjirning persistent uzunligi deyiladi. Persistent uzunlik doimiy egrilikka ega bo'lgan zanjir uchlariga o'tkazilgan urinma kosinusi e marta kamayishi lozim bo'lgan uzunlikdir. $L = A$ bo'lganda $\overline{\cos \psi} = 0,135$ ga teng bo'ladi. Ana shunday zanjir modeli uchun

$$\overline{h^2} = LA - \frac{A^2}{2} (1 - e^{-\frac{2L}{A}}) \quad (2.1.15)$$

$$\overline{R^2} = \frac{LA}{6} - \frac{A^2}{4} + \frac{A^2}{4L} \left[1 - \frac{A}{2L} (1 - e^{-\frac{2L}{A}}) \right] \quad (2.1.16)$$

o'rinli ekanligi ko'rsatilgan.

Shunday qilib tajribada polimerlarni ma'lum erituvchida eritib aniqlangan $\overline{h^2}(M)$ va $\overline{R^2}(M)$ lar uchun Kun segmenti uzunligi aniqlanib, zanjir egiluvchanligi makromolekula strukturasiga bog'lab o'rganiladi. Makromolekulani tashkel etuvchi monomer zvenolar orasidagi valent burchaklar, monomer zveno uzunligi, ichki buralanishlar hisobga olingan holda turli xil konformatsiyalar haqida va molekulalararo ta'sirlar to'g'risida xulosalar chiqariladi.

§2.2. Polimerli eritmalarning termodinamik xossalari.

Polimerli eritmalarning termodinamik xossalari kerakli adabiyotlarda yaxshi yoritilgan [4-6]. Bu adabiyotlarda asosiy termodinamik munosabatlar, makromolekulalarning eritmadagi o'lchamlari va molekulalari massalarini aniqlash usullari ko'rsatilgan.

Polimerli eritmalarning termodinamik holati odatda shu holatni aks ettiruvchi fizik-ximik kattaliklar orasidagi munosabatni ifodalaydi. Eritmalarning bu xossalarini ifodalash uchun doimiy bosim P va doimiy temperaturagi izobarik-izotermik potensial G dan foydalaniladi. Bu G potensial eritmaning entalpiyasi H va entropiyasi S bilan quyidagicha bog'langan.

$$G = H - TS = U + PV - TS \quad (2.2.1)$$

Bunda U -sistemaning ichki energiyasi, V -sistemaning hajmi. Agar Sistema polimerli eritma bo'lsa, eritish davomida uning izobarik-izotermik potentsiali o'zgaradi.

$$\Delta G = \Delta H - TS \quad (2.2.2)$$

Agar $\Delta G < 0$ bo'lsa, eritmaning holati termodinamik qulay ekanligini bildiradi. Muvozanat holatda ΔG ning qiymati eng kichik bo'ladi.

Sistemaning entalpiyasi $H = U + PV$ bo'lganligi uchun eritmaga uning o'zgarishi (ΔH) ichki energiyaning o'zgarishi (ΔU) va hajmning o'zgarishi (ΔV) tufayli ham ro'y beradi. Eritmadagi (erituvchi va eritilgan) modda molekulalari o'rtasidagi o'zaro ta'sir faqat bir xil tipdagi (erituvchi) molekulalar orasidagi o'zaro ta'sir faqat bir xil tipdagi (erituvchi) molekulalar orasidagi o'zaro ta'sirga nisbatan katta bo'lsa erish davomida issiqlik ajralib chiqadi (ekzotermik aralashuv $\Delta U < 0$). Agar eritmada har xil tipdagi molekulalar orasidagi o'zaro ta'sir energiyasi bir xil tipdagi molekulalar orasidagi o'zaro ta'sirga nisbatan kichik bo'lsa, endotermik aralashuv $\Delta U > 0$ ro'y beradi. Erish davomida issiqlik effekti ro'y bermasa atermik erish ro'y beradi. Sistema entropiyasining o'zgarishi sistemaga elementlarning joylashuvi o'zgarishi tufayli amalga oshadi. Eritmada tartiblanish entropiya o'zgarishi $\Delta S > 0$, tartiblanish ortsa $\Delta S < 0$ bo'ladi.

Odatda ko'p hollarda, eritmaga i -komponentali cheksiz kichik miqdordagi ∂n_i mol moddani qo'shganda termodinamik funksiyaning o'rtacha o'zgarishlari nimaga teng ekanligi aniqlanadi:

$$\bar{G}_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{P,T,n_j}; \quad H_i = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{P,T,n_j}; \quad S_i = \left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{P,T,n_j}; \quad \text{Bunda}$$

$$\mu_i = \bar{G}_i = \bar{H}_i - T\bar{S}_i \quad (2.2.3)$$

ga i komponentaning kimyoviy potentsiali deyiladi.

Eritmaning kimyoviy potentsiali muhimparametrlardan biri bo'lib eritmaning xossasini aniqlovchi muhim kattalik hisoblanadi. Agar eritma uchun $\Delta\mu_i < 0$ bo'lib, $\Delta\mu$ minimal qiymatga ega bo'lsa Sistema termodinamik muvozanat holatda deyiladi.

Polimerli eritmalar uchun erituvchining eritmada kimyoviy potentsialning o'zgarishi μ_1 aniqlanadi. Uning o'zgarishi osmometric o'lchovlarda osongina aniqlanadi [7]. Polimerli eritmalarda osmotik bosim

$$\pi = -\frac{\Delta\mu_1}{\bar{V}_1} = RTC(A_1 + A_2C + A_3C^2 + \dots) \quad (2.2.4)$$

Bu formulada $\bar{V}_1 = \frac{M_1}{p_1}$ –eritmadagi erituvchining molyar hajmi, M_1 -erituvchining molyar massasi, p_1 -erituvchining zichligi, $A_1 = \frac{1}{M_2}$, A_2 , A_3 virial koeffitsientlar, C -eritmaning konsentratsiyasi, M_2 -eritilgan modda (polimer) ning molekulyar massasi.

§2.3. Polimerli eritmalar suyuqligining panjara modeli asosidagi termodinamik nazaryasi.

Polimerli eritmalarining termodinamik nazaryasi o‘z vaqtida flori va Xaggins tomonidan rivojlantirilgan edi [8,9]. Ularning nazaryalarida suyuqliklar panjara asosida tuzilgan bo‘lib uning bir yachiykasida bitta suyuqlik molekulasini joylashadi. Polimer suyuqlikda eritilganda eritmaning hajmi o‘zgarmaydi deb qaraladi. Eritmada bitta makromolekula zanjiri bir necha panjara tugunlarini egallashlari mumkin. Bunda bitta suyuqlik molekulasini faqat bitta panjara tugunini ishg‘ol etadi. Polimer zanjiri esa egiluvchan bo‘lib, qo‘shni tugunlarni ham egallashlari mumkin.

Flori-Xaggins nazariyasiga ko‘ra polimerli eritmalarida izobarik –izotermik potensialning o‘zgarishi asosan entropiyaning o‘zgarishi bilan aniqlanadi. Entropiyaning o‘zgarishi ilgarilanmay, tebranma va aylanma harakatlarda kuzatilmaydi deb hisoblab atermik eritmalar uchun ($\Delta V = 0$) quyidagi qiymatni topishdi.

$$\Delta S = -k(n_1 \ln \varphi_1 + n_2 \ln \varphi_2) \quad (2.3.1).$$

Bunda k -Bolsman doimiysi, n_1 va n_2 –eritmadagi erituvchi va eritilgan polimerning molyar miqdori, φ_1 va φ_2 erituvchi va polimerning eritmadagi hajmiy ulushi. (2.3.1) ifodaning keltirib chiqarilishini [4,10] larda ko‘rish mumkin.

Kichik molekulali eritmalar uchun (2.3.1) ifodadagi φ_1 va φ_2 hajmiy ulushi o‘rtasida molyar ulushlarini kuzatish mumkin. (2.3.1) formuladan ko‘rinadiki, eritmaning bunday modellari uchun egiluvchan zanjirli istalgan polimer istalgan bir jinsli erituvchida erishi mumkin. Chunki eritilgan polimer uchun $\Delta S > 0$, $\Delta H = 0$ ya’ni $\Delta\mu_1 < 0$ bo‘lishi kerak. Amma amaldabunday emas. Bunga sabab polimer eritilganda yuzaga keladigan energitik ta’sirlar ya’ni $\Delta H = 0$ bo‘lmasdan u noldan farq qilar ekan. Energitik ta’sirlarning noldan farq qilishi esa eritmadagi komponentalarning o‘zaro orintatsiyasiga ham ya’ni eritma entropiyasining o‘zgarishiga tasir ko‘rsatar ekan. Shuning uchun ham ΔG ni ya’ni μ_i ni hisoblashda ΔH o‘zgarishini inobatga olish kerak. ΔH ni hisoblashda polimerli eritmani kichik molekulali eritmalar kabi hisoblab

$$\Delta H = n_1 \varphi_2 k_1 kT \quad (2.3.2)$$

deb olinadi. Bunda n_1 -eritmadagi erituvchi molekulalari soni, k_1 -issiqlik parametri, bu parameter zanjir elementining erituvchi molekulasi bilan ta’sirini inobatga oladi ya’ni

$$k_1 = \frac{Z}{kT} \left(\frac{\varepsilon_{11} + \varepsilon_{22}}{2} - \varepsilon_{12} \right) \quad (2.3.3)$$

Z -yaqin qo‘shnilarning koordinatsion soni, ε_{11} , ε_{12} , ε_{22} -eritmadagi elementlar (erituvchi 1, eritilgan modda 2) orasidagi tasir energiyalari.

Qutblanish darajasi past bo‘lgan suyuqliklar uchun (2.3.3) ifodani erituvchining eritish darajasi parametri (δ_1) va polimerning erish darajasi parametri (δ_2) bilan quyidagicha yozish mumkin.

$$\Delta H = n_1 \varphi_2 \bar{V}_1 (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (2.3.4)$$

(2.3.4) formuladan $\Delta H > 0$ bo‘lishi uchun eritmada bir tipdagi elementlar orasidagi ta’sir, har doim to‘g‘ri tipdagi elementlar orasidagi ta’sirdan katta bo‘lmog‘i lozim. Boshqacha aytganda $\Delta H > 0$ eritmalarda polimerning erishi endotermik bo‘ladi.

Erituvchining 1 mol partsial entalpiyasi uchun

$$\Delta H_1 = RT\varphi_2^2 k_1 \quad (2.3.5)$$

deb olish mumkin.

Eritmadagi erituvchining kimyoviy potinsialining o'zgarishi

$$\Delta\mu_1 = \Delta H_1 - T\Delta S_1 \quad (2.3.6)$$

ga teng bo'ladi. Kichik konsentratsiyali ($\varphi_2 \rightarrow 0$) polimerli eritmalar uchun

$$\Delta\mu_1 = -RT\left[\frac{\varphi_2}{x} + \varphi_2^2\left(\frac{1}{2} - k_1\right) + \frac{\varphi_2^3}{3} + \dots\right] \quad (2.3.7)$$

Bunda x -makromolekulaning termodinamik segmenti. (2.3.7) ifodani (2.2.4) ifoda bilan taqqoslansa

$$A_2 = \frac{\bar{v}^2}{\bar{V}_1}\left(\frac{1}{2} - k_1\right) \quad (2.3.8)$$

ekamligi ko'rinadi. Bunda $\bar{v}$ -polimerning eritmadagi partsial hajmi ($\bar{v} = \frac{\varphi_2}{c}$). Agar polimerli eritmada polimer-polimer, erituvchi-erituvchi o'rtalaridagi ta'sir polimer-erituvchi o'rtasidagi ta'sirga nisbatan katta bo'lsa bu holdagi ikkinchi virial koeffitsent, atermik eritmadagi ikkinchi virial koeffitsentga nisbatan kichik bo'ladi.

$\Delta\mu_1$ uchun olingan (2.3.7) ifoda juda ko'p yaqinlashtirishlar orqali erishilganligiga qaramasdan egiluvchan zanjirli polimerli eritmalar termodinamikasining asosiy qonuniyatlarini tushuntirish imkonini beradi. Haqiqatdan ham $k_1 \neq 0$ bo'lganda (2.3.7) tenglama uchun $\Delta\mu_1 = f(\varphi_2)$ bog'lanish murakkab maksimum va minimumlar orqali ikki fazaga ajralishini kuzatish mumkin. Bunday ikki fazaga ajralish

$$\frac{\partial \Delta\mu_1}{\partial \varphi_2} = 0 \quad (2.3.9)$$

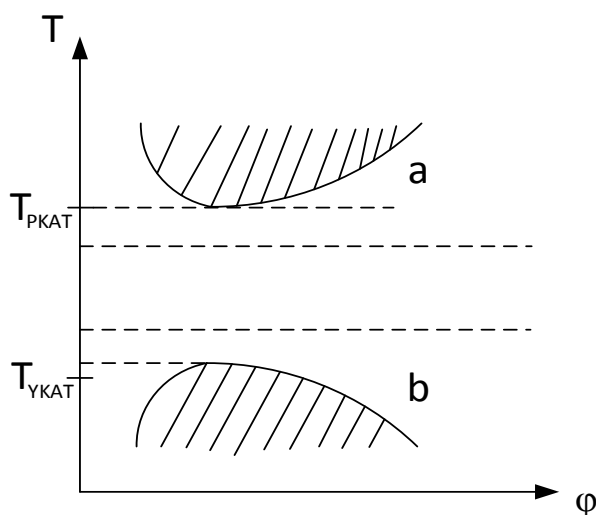
shartdan topiladi.

Temperaturaning ortishi bilan komponentalarning konsentratsiya qiymatlari ikki fazada ham o'zgara boradi va bir-biriga yaqinlashadi. Aralashishning kiritik temperaturasiga yitganda ikki faza tarkibi bir-biriga yaqinlashadi, o'rtadagi chegara yo'qoladi va eritma gomogen eritmaga aylanadi. Shunday qilib, berilgan nazaryadan ko'rinadiki temperaturaning ortishi bilan polimerning erish xossasi orta

boradi va kiritik aralashuv temperaturasidan yuqori temperaturada u bir fazali istalgan konsentratsiyali eritmaga aylanadi. Bunday sistema yuqori kiritik aralashuv temperaturasiga ega bo'ladi.(2.3.1-rasm). Bu nuqtaning holati erish diagrammasida quyidagi parametrlar bilan aniqlanadi

$$\varphi_{2kr} = \frac{1}{1+x^{1/2}} \quad (2.3.10)$$

$$T_{YuKaT} = \frac{k_1 T_x}{(1+x^{1/2})^2} \quad (2.3.11)$$



2.3.1 – rasm. $T = f(\varphi_2)$ – grafigi polistirol – seklogeksan eritmasi uchun

Bu munosabatlardan ko‘rinadiki, polimer molekulyar massasining ortishi bilan φ_{2kr} ning qiymati pasayadi, T_{YuKaT} ning qiymati ortadi va yuqori aralashuv temperaturasida $T_{YuKaT} = \theta$ bo‘ladi.

Termodinamik funksiyalarni nazariy hisoblashlar polimerli eritmalarining ko‘pgina xossalarini yaxshi tushuntira oladi. Shunga qaramasdan ko‘pgina qarashlar ancha haqiqatga yaqin bo‘lmasa ham eritmalar xossalarini yaxshi tushuntira olganliklari uchun quyidagi formal parametrlar kiritilgan edi: $\delta\mu$, δS , δH . Bu parametrlar ($\delta\mu_1$, δS_1 , δH_1) juft ta’sirlarni ifodalovchi $\Delta\mu_1$, ΔS_1 , ΔH_1 parametrlar bilan quyidagicha bog‘langan deb qaraladi: O‘zaro ta’sir Flori-Xaggins parametric

$$\chi_1 = \left(\frac{\delta\mu_1}{RT\varphi_2}\right)_{\varphi_2 \rightarrow 0} = \left(\frac{\delta\mu_1}{RT\varphi_2^2} + \frac{\Delta\overline{S}_1}{R\varphi_2^2}\right)_{\varphi_2 \rightarrow 0}$$

(2.3.12) Bunda χ_1 Flori-Xaggins parametric eritmada $\Delta\mu_1^2$ -ni xarakterlab kT birligidagi erkin energiyaning o'zgarishini bildiradi. Ya'ni sof erituvchi molekulasiining polimerli eritmaga o'tganda energiya o'zgarishini ifodalaydi. Erituvchi entropiyasining eritmaga o'tganda o'zgarishini qayd qilish uchun entropiya parametric ψ_1 kiritiladi.

$$\psi_1 = \left(\frac{\delta S_1}{R\varphi_2^2}\right) = \frac{1}{2} - \chi_1 \quad (2.3.13)$$

Bunda ψ_1 -erituvchi entropiyasining eritmaga (polimerli) o'tganda o'zgarishini ifodalaydi. (2.3.13) dagi $1/2$ had entropiya o'zgarishi δS_1 ning Sistema elementi o'rni almashgandagi ulushini ifodalaydi. U holda

$$\chi_1 = k_1 + \chi_{13} = k_1 + \frac{1}{2} - \chi_1 \quad (2.3.14) \text{ deb}$$

yo'zish mumkin. Bunda χ_1 ham energetik, ham entropiyalik o'zgarishlarni (real polimer erituvchi sistemalari uchun) ifodalaydi. Polimerli eritmalar uchun

$$\Delta\mu_1 = -RT \left[\frac{\varphi_2}{x} + \varphi_2^2 \left(\frac{1}{2} - \chi_1 \right) + \dots \right] = -RT \left[\frac{\varphi_2}{x} + \varphi_2^2 (\psi_1 - k_1) + \dots \right]$$

(3.15) deb yo'zish mumkin.

Shunday qilib, χ_1 parametri muhim termodinamik kattaliklardan biri hisoblanadi va uning qiymati $0,2 \div 0,5$ oralig'ida o'zgaradi. Yaxshi erituvchilarda $\chi_1 \approx 0,2 \div 0,3$. θ -temperaturada $\chi_1 \approx 0,5$. Ayrim adabiyotlarda [10] uning qiymati eritilgan polimerning molekulyar massasi va temperaturaga bog'liq ekanligi ko'rsatilgan.

Polimerli eritmalarining muhim termodinamik xarakteristikalaridan biri ular uchun θ -temperaturaning mavjudligidir. Bu temperaturaga $M \rightarrow \infty$ bo'lganda kritik aralashuv-erish temperaturasi ham deb aytiladi. Bu temperaturada $\delta\mu_1 = 0$. Bu holdagi erituvchiga ideal erituvchi deyiladi. Chunki bunday eritmalar uchun polimer-erituvchi o'rtasidagi o'zaro ta'sir eritmaning konsentratsiyasiga bog'liq bo'lmaydi (kichik konsentratsiyali eritmalar uchun). Polimerli eritmalar uchun yuqori va pastki erish temperaturalari mavjud bo'lganliklari uchun θ -

temperaturaning ham yuqori va pastki qiymatlari to'g'risida gapirish mumkin. Ammo biz θ -temperatura deganda yuqori θ -temperaturani tushunamiz.

Eritmaning kimyoviy potentsiali uchun ya'ni juft ta'sirlar uchun

$$\delta\mu_1 = -(\psi_1 - k_1)RT\varphi_2^2 = \Delta\mu_1 + \frac{RTC\bar{V}_1}{M_2} \quad (2.3.16)$$

θ -temperaturada ($\delta\mu_1 = 0$) $\psi_1(\theta) = k_1(\theta)$ bo'ladi. ψ_1 parametr temperaturaga diyarli bog'liq bo'lmaganligi uchun

$$k_1 = \psi_1 \frac{\theta}{T} \text{ yoki } \delta\mu_1 = -\psi_1(1 - \frac{\theta}{T})RT\varphi_2^2 \quad (2.3.17) \text{ deb}$$

yo'zish mumkin. (2.3.17) ifoda $T = \theta$ bo'lganda o'rinlidir. Bundan ko'rinadiki $\delta\mu_1$ ning temperaturaga bog'lanishini o'rganib $T = \theta$ shartni ya'ni $\delta\mu_1 = 0$ shartni toppish mumkin. (2.3.17) ifodani bilgan holda (2.3.7) uchun o'rinli bo'lgan A_2 ni aniqlash mumkin.

$$A_2 = \frac{\bar{v}^2\psi_1}{2\bar{V}_1}(1 - \frac{\theta}{T}) \quad (2.3.18)$$

Temperaturaning o'zgarishi bilan ikkinchi virial koeffitsientning o'zgarishini kuzatish orqali, $A_2 = 0$ bo'lgan ya'ni $T = \theta$ temperaturani aniqlash mumkin. Buning uchun osmotik bosimning yoki sochilgan yorug'lik intensivligining konsentratsion bog'lanishini temperaturaga qarab o'zgarishini o'rganish lozim.

Adamski [11] θ -temperaturani aniqlashni polimerli eritma zichligi va sindirish ko'rsatkichini temperaturaga qarab o'zgarishidan aniqlashni taklif etgan edi. Shu usul bilan turli xil sistemalar uchun topilgan θ temperatura adabiyotlarda keltirilgan qiymatlarga mos keladi.

θ -temperaturani aniqlashning boshqa usullari turli xil mualliflar tomonidan taklif etilgan. Masalan: makromolekulaning g'alayonlanmagan o'lchamini aniqlovchi Flori formulasi $k_\theta = \frac{[\eta]\theta}{M^{1/2}}$ bilan Kun-Mark-Xaunk ifodasi $[\eta] = k_\eta M^a$ dagi k_η o'rtasidagi nisbat $\frac{k_\theta}{k_\eta} = \frac{M^{a-\frac{1}{2}}}{\alpha^3}$ ni topib (α -Flori tenglamasidagi shishish koeffitsienti) θ temperaturada $\frac{k_\theta}{k_\eta} = 1$ ekanligi aniqlangan [12]. Polivinilspirt-suv

sistemi uchun k_θ va k_η ning 15° , 25° , 40°C dagi qiymatlari aniqlangan. Shu Sistemada uchun θ temperaturada 42°C ekanligi ko'rsatilgan va boshqa mualliflar tomonidan aniqlangan qiymatga mos ekanligi qayd etilgan [13].

Boshqa mualliflar [14] θ -temperaturani aniqlashning boshqacha usulini taklif etadilar. Ular temperaturaning teskari qiymati bilan eritmadagi polimer hajmiy ulushi orasidagi bog'lanish grafigini chizib eritmadagi polimer hajmiy ulushi 1 ga teng bo'lgan temperaturani topish orqali θ -temperaturani aniqlash mumkinligini ko'rsatishdi $\frac{1}{T} = f(\lg \varphi_2)$.

θ -temperaturani aniqlashning yana boshqa usullaridan biri turli xil erituvchilarni tanlab olish orqali amalga oshirilsa, yana biri berilgan polimer-erituvchi uchun cho'ktiruvchi moddalarni qo'shish yoki aralashtirish orqali amalga oshiriladi. U holda polimer-erituvchi sistemasiga cho'ktiruvchi moddadan qo'sha borib $A_2 = 0$ holatni qayd etish mumkin. Erituvchi-cho'ktiruvchi moddalarning ana shu tarkibi θ -tarkibini yoki θ -temperaturani anglatadi.

θ -tarkibli erituvchi topishning yana bir usuli Bianki [15] va boshqalar tomonidan o'z vaqtida taklif etilgan edi. Buning uchun $[\eta] = kM^a$ tenglamasidagi a -ko'rsatgich bilan erituvchi-chuktitiruvchi aralashmasining turli xil tarkibi va turli xil temperaturadagi bog'lanish grafigi chiziladi va $a = 0,5$ ga ekstrapolyatsiya qilinadi. Shu tarkibdagi abscissa o'qidagi erituvchining tarkibi (va temperaturasi) θ -erituvchini beradi.

Ellas [16] va Nappi [17] lar θ -temperaturani aniqlashning quyidagi usulini ko'rsatgan edilar. Buning uchun cho'ktiruvchi modda hajmiy ulushi logarifmasi bilan eritma konsentratsiyasi logarifmasi orasidagi bog'lanish grafigi chiziladi va $c_2 = 0$ holatga ekstratsiya qilinadi. Olingan natijaga qarab θ -tarkib (berilgan temperature uchun) aniqlanadi.

Yuqorida keltirilganlardan ko'rinadiki θ -temperatura va tarkibini aniqlashning bir necha usullari turli xil mualliflar tomonidan taklif etilgan bo'lib, ularning barchasi ham polimer erituvchi temperaturasi yoki polimer-erituvchi-chuktitiruvchi tarkibini o'zgartirish orqali erishilishi mumkin. Ammo bu usullardan

qaysi birini berilgan Sistema uchun qo'llash qulayligini tanlash tajriba o'tkazayotgan kishining imkoniyati, fikr doirasi va boshqa faktorlarga bog'liq.

§2.4. Polimerli eritmalarda siqib chiqarilgan hajm tushunchasi. Ikkinchi virial koeffitsent va makromolekulaning shishish koeffitsenti.

Polimerli eritmalarda siqib chiqarilgan hajm tushunchasi alohida ahamiyatga ega. Chunki siqib chiqarilgan hajm tushunchasi bilan ikkinchi virial koeffitsent, yaxshi erituvchilarda eritilgan polimer makromolekulasining shishish koeffitsenti kabi parametrlar ham bog'liq. Bu tushuncha polimerli eritmalarning gidrodinamik konsentratsiya bilan bog'liq xossalarini ham qamrab oladi.

Makromolekula segmentining siqib chiqarilgan hajmi tushunchasi (β^*) ya'ni makromolekulaning bir segmenti joylashgan hajmda boshqa segmentning bo'laolmasligi quyidagicha aniqlanadi:

$$\beta^* = 4\pi \int_0^\infty (1 - e^{-\frac{U(r)}{kT}}) r^2 dr \quad (2.4.1)$$

Bunda r o'zaro ta'sirlashuvchi element (segment) lar orasidagi masofa $U(r)$ -eritmada ta'sirlashuvchi segmentlarning ta'sir potentsiali. Bu potentsial polimer-polimer, polimer-erituvchi, erituvchi-erituvchi orasidagi o'zaro ta'sirga bog'liq. r ning kichik qiymatlarida ta'sir potentsiali $U(r) > 0$ (o'zaro itarishish), r ning katta qiymatlarida $U(r) < 0$ (o'zaro tortishish). Effiktev siqib chiqarilgan hajm makromolekulaning eritmada egallagan real hajmini aniqlamasdan, Sistema

elementlari orasidagi oʻzaro tortishish va itarishish umumiy natejasini ifodalaydi. θ -erituvchida $\beta^* = 0$ boʻlsa, yaxshi erituvchilarda $\beta^* > 0$.

Siqib chiqarilgan hajm nazariyasida zanjirsimon makromolekulalar uchun Z parametr tushunchasi ham muhim rol oʻynaydi. Z parameter siqib chiqarilgan hajm β^* ga toʻgʻri proporsional boʻlib, makromolekulaning geometrik hajmiga teskari proporsionaldir.

Gaussimon zanjirli polimerlar uchun

$$Z = \left(\frac{3}{2\pi}\right)^{3/2} N^{1/2} \frac{\beta^*}{A^3} \quad (2.4.2)$$

Polimerli eritmalarning panjara modeli uchun Flori-Xaggins tomonidan quyidagicha munosabat olingan edi.

$$Z = \left(\frac{3}{2\pi}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{2\overline{v^2}}{\overline{V}_1 N_A} \psi_1 \left(1 - \frac{\theta}{T}\right) \left(\frac{M}{h_\theta^2}\right)^{\frac{3}{2}} M^{\frac{1}{2}} = C_m \psi_1 \left(1 - \frac{\theta}{T}\right) M^{\frac{1}{2}} \quad (2.4.3)$$

(2.4.3) ifoda bilan (2.3.18) ni taqqoslab, ikkinchi virial koeffitsent uchun

$$A_2 = \frac{\overline{v^2}}{\overline{V}_1} \psi_1 \left(1 - \frac{\theta}{T}\right) F(z) \quad (2.4.4)$$

ni olish mumkin. Bunda $F(z)$ funksiya z ga bogʻliq funksiyadan iborat boʻlib, Z ning ortishi bilan sekin-asta kamaya boradi va $Z=0$ boʻlganda $F(z) = 1$. Yaxshi erituvchilarda $F(z)$ ning birdan farq qilish segmentlarining zanjirsimon oʻzaro bogʻlanganligi bilan tushuntiriladi. Umuman aytganda (2.4.4) munosabat θ -temperaturaga yaqin boʻlganda oʻrinlidir. Yaxshi erituvchilarda $F(z)$ ning koʻrinishi ancha murakkab boʻladi.

Siqib chiqarilgan hajm tushunchasi polimer monomer zvenosining qutblanish darajasiga ham bogʻliq [18]. Masalan poli- α metiletirolning toluoldagi eritmasi uchun 40,4, polietirolning toluoldagi eritmasi uchun 23,7, poli-n-xlorstrolning toluoldagi eritmasi uchun 9,90 ekanligi tajribada aniqlangan.

Aniqlanganlardan koʻrinadiki, siqib chiqarilgan hajm polimerli eritmalaridagi termodinamik oʻzaro taʼsirlar bilan bogʻliq boʻlib ikkinchi virial koeffitsentning noldan farqlanishiga sabab boʻlar ekan. Yuqorida aytilganlardan koʻrinadiki bir segment tomonidan siqqib chiqarilgan hajm unga yaqinlashgan boshqa segment

bitta makromolekulaga tegishlimi yoki boshqa-boshqa makromolekulalarga tegishlimi ekanligiga bog'liq emas. Makromolekula zanjiri segmentlari orasidagi o'zaro tasir tufayli zanjir uchlari orasidagi masofa $\overline{h^2}$ zanjir sklet to'g'rilangandagi L uzunlik bilan $\overline{h^2} \sim L^{1,18-1,37}$ bog'lanishga ega ekanligini ko'rsatdi. Segmentlari hajmga ega bo'lmagan zanjirlar uchun esa $\overline{h^2} \sim L$ ekanligi malum. θ -sharoitda $\overline{h^2}_\theta = AL$. θ -erituvchidan yomon bo'lgan erituvchilarda esa zanjirning siqilishi yani gauss chulg'ami globulyar holatga o'tishi ko'zatiladi.

Yaxshi erituvchilarda esa $\overline{h^2} > \overline{h^2}_\theta$ yani makromolekula zanjiri uchlari orasidagi masofa θ -erituvchidagidan katta bo'ladi. Makromolekulalarning yaxshi erituvchilarda ulchamining bunday ortishiga makromolekulaning shishishi deyiladi va bu effekt shishish koeffitsienti bilan aniqlanadi.

$$\frac{\overline{h^2}}{\overline{h^2}_\theta} = \alpha_h^2 \text{ yoki } \frac{\overline{R^2}}{\overline{R^2}_\theta} = \alpha^2 \quad (2.4.5)$$

α_h^2 va α^2 bir biridan farq qiladi. Chunki makromolekul anizotrop ravishda shishadi. Zanjir uchlari orasidagi masofa buylab ko'proq kengayadi. Nazariy hisoblashlar $\overline{\alpha_h^2}$ va $\overline{\alpha^2}$ lar z parametrغا bog'liq ekanligini ko'rsatdi

$$\alpha_h^2 = 1 + \frac{4}{3}z - 2,075z^2 + 6,459z^3 + \dots \quad (2.4.6)$$

$$\alpha^2 = 1 + \frac{134}{105}z - 2,082z^2 + \dots \quad (2.4.7)$$

Zanjirsimon tuzilgan makromolekulalarning shishish nazariyasi Flori [19] tomonidan qarab chiqilgan edi. Unga ko'ra agar effektiv siqib chiqrilgan hajm musbat bo'lsa, zanjir shunday joylashishga harakat qiladiki segmentlar orasidagi tasirlar kamayadi. Ikkinchi tomondan zanjir segmentlari orasidagi bunday tasir uning bunday chuzilishiga qarshilik ko'rsatadi yani entropiyaviy siqilish ruy beradi. Anashu ikki effektlar natijasida zanjir shunday holatni egallashga harakat qiladiki

$$\alpha^5 - \alpha^3 = 1,276z \quad (2.4.8)$$

munosabat o'rinli bo'ladi. $Z \sim \overline{V}_1^{-1}$ bo'lganligi uchun makromolekula eritilgan

erituvchili molekulasining hajmi ortishi bilan z ning qiymati kamayishi kuzatiladi. Ushbu natija tajribada tasdiqlandi.

Bayon etilgan natijalardan ko‘rinadiki siqib chiqarilgan hajm β^* makromolekulaning shishish koefitsienti bilan bog‘liq ekan. Ikkinchi tomondan siqib chiqirilgan hajm ikkinchi virial koefitsient bilan ham bog‘liq. Bulardan ko‘rinadiki ikkinchi virial koefitsient makromolekulaning shishish koefitsienti bilan ham bog‘liq bo‘lish kerak. Anashu bog‘lanish Zimm va Flori [20,21] lar tomonidan qayd etilgan edi. Ularga ko‘ra

$$A_2 = 4\pi^{\frac{3}{2}} N_A \left(\frac{\overline{R^2}}{M} \right)^{\frac{3}{2}} M^{-\frac{1}{2}} \psi(\alpha) \quad (2.4.9) \text{ bunda}$$

$\psi(\alpha)$ quyidagicha aniqlanadi.

$$\psi(\alpha) = \frac{z}{\alpha^3} F(z) = 0,75 \cdot 10^{-25} A_2 M^{\frac{1}{2}} \left(\frac{\overline{R^2}}{M} \right)^{-\frac{3}{2}} \quad (2.4.10)$$

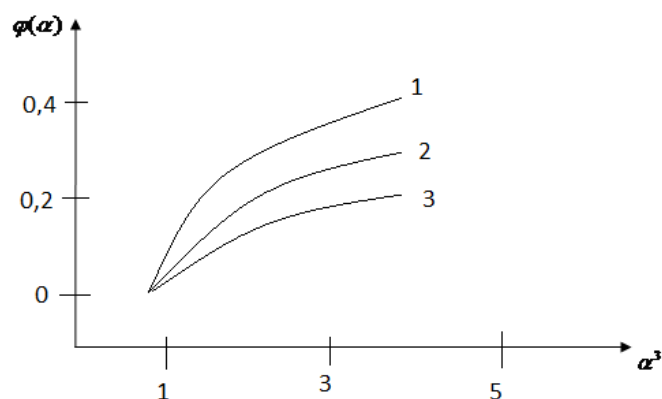
Bu formuladan ko‘rinadiki , yaxshi erituvchida eritilgan polimerli eritmalarda aniqlangan $\overline{R^2}$, M va A_2 ning qiymatlari orqali α ni yani zanjir egiluvchanligini aniqlash mumkin ekan. Bu juda muhim hisoblanadi, chunki ko‘pgina polimerlar uchun ulchash mumkin bo‘lgan temperaturalar intervalida θ -erituvchining o‘zini topish ancha mushkul. Shuning uchun ham yaxshi erituvchilarda eritilgan polimerlar uchun $\overline{R^2}$ yoki $\overline{h^2}$ ni aniqlab, shu erituvchilarda eritilgan polimer makromolekulalari uchu $\alpha^2(z)$ ni bilgan holda $\overline{R_\theta^2}$ yoki $\overline{h_\theta^2}$ ni aniqlash mumkin.

Birinchi marta $\psi(\alpha)$ funksiya uchun nazariy munosabatlar Flori [19] tomonidan aniqlangan edi.

$$\psi(\alpha) = \frac{\ln(1+5,73 \frac{z}{\alpha^2})}{5,73} \quad (2.4.11)$$

Flori aniqlashicha α ning ortishi bilan $\psi(\alpha)$ ning miqdori ham orta boradi. Ammo $\alpha > 1,5$ qiymatlarida uning o‘sishi ancha sustlashadi. Bunday holatni polestrol (1) pole- α -metelstirol (2) va plexloroprem (3) misolida ko‘zatish mumkin.(2.4.1-rasm).

Shunday qilib, olingan tajribaviy natijalar nazariy hisoblashlar birinchi yaqinlashishda to'g'ri ekanligini ko'rsatdi.



2.4.1-rasm.

III BOB. BINAR ERITUVCHIDA ERITILGAN POLIMER MAKROMOLEKULASI XOSSALARI.

§3.1. Polimer - erituvchi - erituvchi sistemasidagi xossalarni o'rganish.

Polimer – erituvchi - erituvchi sistemalardagi makromolekula xossalarini o'rganish ham amaliy, ham nazariy ahamiyatga ega. Chunki polimerlarni qayta ishlash, ularning sintez jarayonlari bitta erituvchida eritilgan eritmalarda emas, balki ikki yoki undan ko'p sistemali erituvchida eritilgan eritmalarda olib boriladi. Undan tashqari ikki yoki undan ortiq komponentali erituvchilarda eritilgan polimerlar molekulyar xossalari bir komponentali erituvchida eritilgan polimer makromolekulasi xossalaridan farq qiladi. Chunki bu vaqtda makromolekula zanjiriga ta'sir qiluvchi kuchlar ko'p komponentalar ta'sirida ancha murakkablashadi. Shuning uchun bunday sistemalarda molekulararo ta'sirning eng sodda ko'rinishlari haqida fikr yuritiladi.

Ana shunday uchlamchi sistemalar holatini o'rgangan olimlardan eng avvalgilaridan biri Jin [22] hisoblanadi. U polimer - erituvchi - erituvchi sistemalarini o'rganib polimerning eruvchanglik barometri δ_3 dan katta $\delta_2 > \delta_3$ va kichik bo'lgan $\delta_3 < \delta_3$ erituvchilarni tanlab olib, ularni muayyan bir tarkibga ega bo'lganda berilgan polimerning yaxshi erishini kuzatdi. Bunday tarkibdagi

erituvchi aralashma polimerni yaxshi eritadigan muhit erituvchi hisoblanadi. Ammo ularning alohida olingan komponentalarida polimer erimaydi.

Agar bitta erituvchida eritilgan polimerni eritmaga boshqa har qanday kichik molekulali erituvchilar qo'shilganda, eritmaning solishtirma yopishqoqligiga ta'sirini o'z vaqtida Fuks [23] o'rgangan edi. Olingan tajriba natijalariga qarab u quyidagi xulosalarga kelgan edi:

1. Erituvchida eritilgan polimerli eritmaga erituvchi bo'lmagan suyuqlik quyilsa eritmaning solvat qobig'i kamayadi, natijada polimer makromolekulasi zanjiri ko'proq o'ralib qoladi. Natijada o'lchangan solishtirma qovushqoqlik kamayadi.

2. Erituvchi bo'lmagan suyuqlik eritmaga qo'shilganda erituvchi molekulalarining assotsiyasini qiyinlashtiradi natijada assotsiyalashmagan erituvchi yaxshi erituvchiga aylanib makromolekula o'lchamini oshiradi. Natijada eritmaning solishtirma yopishqoqligi yanada ortadi. Ammo assotsiyatlarni buzish effektiga eritilgan polimerga erituvchi bo'lmagan suyuqlikning ta'sirida cho'ktirish effekti ham ro'y beradi. Shuning uchun ozgina erituvchi bo'lmagan suyuqlik qo'shilganda yopishqoqlik ortadi, cho'ktiruvchi modda miqdorining ortishi bilan yopishqoqlik kamayadi.

Polimer erituvchi - cho'ktiruvchi sistemalarida kuzatilgan ushbu holat Fuks tomonidan polistrol benzol - nonon, Polistrol etilasetat - holda misolida tekshirib ko'rildi. Polistrol benzol - nonon sistemasida assosiatlarning buzilish effekti kuzatildi. Polistrol etilasetat - nonon sistemasida esa etilasetat molekulalarining assosiyasi nonon qo'shilishi bilan buziladi, natijada u yaxshi erituvchiga aylanadi, ammo nononning yanada ko'proq qo'shilishi solishtirma yopishqoqlikning maksimumdan o'tib yana kamayishiga olib keladi. Polistrol - etilasetat - suv sistemasida suv miqdorining ortishi bilan solishtirma yopishqoqlik kamayadi. Bu esa etilasetatga suv qo'shganda uning molekulalari suv molekulalari bilan vodorod

bog'lanish hosil qilib, etilasetatning erituvchanglik qobiliyatini pasaytiradi, natijada solvat qobiq kamayadi polimer solishtirma yopishqoqligi kamayadi.

Polistrol - benzol - etanol sistemasi Utrachki [24] tomonidan o'rganilgan edi. Uning aniqlashicha 10 % gacha etanol polistrol - benzol sistemasiga qo'shilganda xarakteristik yopishqoqlik chiziqli ravishda kamayib beradi. Undan keyin etanol miqdorining oshirilishi bilan xarakteristik yopishqoqlik birdan kamayadi. Ayni vaqtda xaggins doimiysi birdaniga oshib ketadi. Bu esa eritmadagi etanol miqdori 15 % dan oshganda polimer agregat holatiga o'tib, uning xarakteristik yopishqoqligi tezda kamayadi.

Pelovinil pirrolidonning xloroform - trifteretanol va dixloretantriflor etanoldagi eruvchanligi ma'lum mualliflar tomonidan o'rganilgan. [25]. Xloroform - etanol sistemasida spirt miqdorining ortishi bilan polivinipirrolidinning eruvchanligi orta borsa dixlor etan - triftoretanol aralashmasida esa polimerning eruvchanligi kamaya boradi. Bu natijalar etanol va triftoretanol spirtlarining protonodolar qobiliyati bir xil emasligi bilan tushuntirilgan. Buning natijasida bu erituvchilarda eritilgan polimer solvat qobig'i turlicha bo'lib, ularda eritilgan polimerning eruvchanligiga ta'sir qilish to'g'risida xulosa chiqarilgan. Xloroform - dixloruksus kislota aralashmasida eritilgan polivinil pirrolidan eritmasining xarakteristik yopishqoqligi eritma konsenrtasiyasining kamayishi bilan orta borishi aniqlangan.

Umuman aytganda quyidagi polimer (1) - erituvchi (2) - erituvchi (3) sistemalarni bir - biridan farqlash lozim.

a) polimer (1) - erituvchi (2) - erituvchi (3);

b) polimer (1) - erituvchi (2) - cho'ktiruvchi (3);

v) polimer (1) - erituvchi (2) - polielektrolit (3);

g) polimer cho'ktiruvchi (2) - cho'ktiruvchi (3);

d) polimer (1) - polimer (2) - erituvchi (3);

Aralashmali erituvchi sistemalar eksperiment va amaliy jihatdan ko'p qo'llaniladi. Masalan a tipdagi sistemalarda polimer ikki erituvchi aralashmasida eritilganda maxsus effektlar paydo bo'lishi mumkin. Ikkinchi tipdagi erituvchilar (cho'ktiruvchilar) aralashmasida eritilganda esa ular alohida olingan erituvchida orilmasalar ham ikki cho'ktiruvchi aralashmasida eriydi, bunda maxsus ta'sirlar paydo bo'lishi tufayli eruvchanlikka ega bo'ladi. b tipdagi sistemalar polimer namunalarini turli xil molekulyar massadagi fraksiyalarga ajratishda amalda keng foydalaniladi. Bundan tashqari bunday tarkibdagi erituvchilar θ - erituvchilar hosil qilishda ham amalda keng foydalaniladi. v tipdagi sistemalar sintetik va tabiiy polielektromitlarda zaryad effektlarini kamaytirish maqsadida amalda qo'llaniladi.

Shuls va Florilar [26] polimerli eritmalarda makromolekulaning shishish nazariyasini binar erituvchida eritilgan polimerlar uchun ham qo'llab, shishish koeffesiyenti α uchun quyidagi bog'lanishni olgan edilar

$$\alpha^5 - \alpha^3 = 2G_m M^{0,5} y(V_1) \quad (3.1.1)$$

Bunda $y(V_1)$ funksiya binar erituvchining tarkibiga bog'liq bo'lgan koeffesiyent bo'lib, polimer - binar erituvchi o'zaro ta'sirini aks ettiruvchi funksiyadir. Ushbu nazariyani $[\eta] = k m^{0,5} \alpha^2$ tenglamasi asosida polistrol - metiletilketol - metanol, polistrol - benzol - siklogeksan sistemalari uchun tekshirish bu sistemalarning bachalari uchun birday bajarilmasligini ko'rsatdi. Xarakteristik yopishqoqlikning aniqlangan qiymatlari birinchi va uchunchi sistemalarda o'zaro bir - biriga yaqin bo'lsa, ikkinchi sistemada ularni sezilarli farq qiladi. Bundan esa bunday sistemalardagi makromolekula erituvchi - cho'ktiruvchi o'rtasidan o'zaro ta'sirlar sistemalar tarkibiga bog'liq ekanligini ko'rsatadi.

Yamomota va Vott [29] lar binar erituvchilarda eritilgan polimer makromolekulasining kichik konseptrasiyali eritmaları xossalarini tahlil qilib va ularni suyuqlikning panjara modeliga bo'ysunadi deb hisoblab, polimer

makromolekulasining zanjiri erituvchi molekulasini bilan o'ralgan soha, hamda solvat qobiqdan iborat deb faraz qildi. Shu asosda polimer makromolekulasini segmenti bilan eruvchi molekulalarning o'zaro ta'sir funksiyasining ko'rinishini aniqladilar va binar erituvchilardagi shishish koeffitsiyentini keltirib chiqardilar. Faqat θ temperatura va tarkibga ega bo'lgan erituvchilarda Flori munosabatlari o'rinli ekanligiga ishonch hosil qildilar.

Sux va Klarklar [30] binar erituvchida eritilgan polimerni "klaster" modelini taklif etdilar. Ularning taklif etgan modeliga ko'ra yaxshi va yomon erituvchilar aralashmasida eritilgan polimer makromolekulasini asossan erituvchi molekulasini bilan olingan bo'lib, ular "klaster" ni tashkil qiladi deb qaraladi. Bu "klaster"lar erituvchi - cho'ktiruvchi aralashmasida geyokki xuddi o'zini yaxshi erituvchida bo'lgandek tutadi. Boshqacha aytganda erituvchi - cho'ktiruvchi aralashmasida polimer molekulasini yaxshi erituvchi molekulalari bilan o'ralgan sifatida bo'ladi. Bu model erituvchi va cho'ktiruvchi molekulalarining o'zaro aralashuviga, hamda polimer makromolekulasining yaxshi erituvchilarda o'zini "tutish" darajasiga ham bog'liq. Ana shunday sistemalardagi fazoviy muvozanatlar Yomino [31] tomonidan o'z vaqtida o'rganilgan edi.

§3.2. Binar erituvchilarda eritilgan polimer makromolekulasi tomonidan yaxshi erituvchi molekulasining so'rilishini yorug'likning sochilish usuli bilan o'rganish.

Binar erituvchilarda eritilgan polimerli eritmalaridan sochilgan yorug'likning intensivligini o'lchash orqali o'tkazilgan tajribalar, binar erituvchining tarkibining o'zgarishiga qarab bir xil eritilgan polimer namunalari uchun ularning molekulyar massasi ham turlicha ekanligi aniqlangan. Bunday natija ayrim hollarda polimer makromolekulasining agregasiyasi tufayli bo'lsa [32] boshqa hollarda [33] boshqa sabablarga bunday natija olinishi ko'zatilgan. Debay va uning xodimlari [33] bu masalani jiddiy ravishda o'rganilib uning sabablarini aniqlashgan edi va tajriba natijalariga asoslanib, yarim fekomonologik nazariyasi taklif etgan edilar. Ularga ko'ra polimer makromolekulasi ikki tarkibli erituvchilar eritilganda qaysi erituvchi polimer uchun "yaxshi" bo'lsa, shu erituvchi molekulalarini so'rib oladi va bu zanjirining yaqin atrofdagi erituvchi tarkibi asosiy tarkibdan (o'rtacha tarkibdan) farq qiladi. Natijada bunday erituvchilarda eritilib, yorug'likning sochilish usulida aniqlangan polimerning molekulyar massasidan farq qiladi. Bunga sabab, eritma

uchun aniqlangan sindirish ko'rsatkichi inkrementi tajribada aniqlanganidan farq qilishidir. Agar binar erituvchilarning sindirish ko'rsatkichi n_2 , n_3 polimer sindirish ko'rsatkichi n_1 dan farq qilgandagina yorug'likning polimerli eritmalaridan sochilgan intensivligini o'lchash orqali eritilgan polimerning molekulyar massasini aniqlash mumkin. n_1 , n_2 , n_3 o'rtasidagi munosabatga qarab binar erituvchida eritilib aniqlangan polimer molekulyar massasi haqiqiy massasidan katta ham kichik ham bo'lishi mumkin. Agar $n_1 > n_2 > n_3$ bo'lsa binar erituvchida eritilgan polimerning molekulyar massasi komponentali erituvchida eritilgan polimer molekulyar massasidan (M haqiqiy) katta bo'ladi. ($M_{ar} > M_{haq}$) va agar $n_1 > n_2 > n_3$ bo'lsa, unda ($M_{ar} < M_{haq}$) bo'lishi mumkin.

Polimerli eritmalaridan sochilgan yorug'likning intensivligi nazariy hisoblashlarga ko'ra [33]

$$\frac{CK}{2R_{90}} = \frac{1}{M_{haq}} + 2A_2 C + 3A_3 C^2 + \dots \quad (3.2.1)$$

Bunda C - eritmaning konsentrasiyasi, $K = \frac{4\pi^2 n_0^2}{\lambda_0^4 N_A} \left(\frac{dn}{dc}\right)^2$ eritmaning optik

doimiysi, $R_{90} = \frac{I_i r^2}{I_0 V} = R_{erit} - R_{erituv} - 90^\circ$ burchak ostida sochilgan eritma - erituvchi sochilish doimiylari orasidagi farq, M - eritilgan polimer molekulyar massasi, A_2 va A_3 ikkinchi va uchinchi virial koeffitsiyentlar.

Binar erituvchida eritilgan eritmada sochilgan yorug'liklar uchun (3.2.1) ifoda

$$R_{90} = \frac{2\pi^2 n_0^2}{\lambda^4 N_A} \left(\frac{dn}{dc} + \lambda^* \frac{dn}{dv_1} \right) CM \quad (3.2.2)$$

ko'rinishda bo'lar ekan. Bunda $\lambda^* = \frac{\partial v_1}{\partial c}$ erituvchining binar eritiladigan polimer tomonidan tanlab so'rish koeffitsiyenti. (3.2.2) ni tahlil qilish quyidagi natijalarni beradi.

1. Binar erituvchilarning sindirish ko'rsatkichlari teng bo'lsa, ($n_2 = n_3$) $\frac{dn}{dv_1} = 0$. U holda (3.2.2) ifoda (3.2.1) bilan mos keladi va bunda aniqlangan polimer molekulyar massasi haqiqiy bo'ladi.

2. Erituvchilarning sindirish ko'rsatkichlari o'zaro teng emas ($n_1 \neq n_2$) U holda ($n_2 - n_3$) = Δn va $\lambda^* \frac{\partial n}{\partial v_1} \neq 0$ Bu holda quyidagi variantlar bo'lishi mumkin.

1. $\frac{dn}{dc_1} > 0$ $\frac{\partial n}{\partial v_1} > 0$ yoki $\frac{dn}{dc_1} < 0$ $\frac{\partial n}{\partial v_1} < 0$. Bunday hollarda $\frac{dn}{dc}$ va $\frac{dn}{dv_1}$ bir xil ishoraga va $(R_{90})_{\text{binary}} > (R_{90})_{\text{bir kom}}$ bo'lganligi uchun $M_{\text{binar}} > M_{\text{bir kom}}$ bo'ladi.

2. $\frac{dn}{dc} > 0$ $\frac{dn}{dv_1} < 0$ yoki $\frac{dn}{dc} < 0$ $\frac{dn}{dv_1} > 0$

Bu holda $M_{\text{binar}} < M_{\text{bir kom}}$ bo'ladi.

3. $\frac{dn}{dc} = 0$ va $\lambda^* \frac{dn}{dv_1} \neq 0$

Bu holda R_{90} kattalik aniq qiymatga ega bo'ladi, chunki tanlab so'rish effekti mavjud. Agar shuni inobatga olinmasa $M = \infty$ natija bo'lar edi. Debay va uning xodimlari tomonidan o'tkazilgan nefelometrik va refraktometrik tajribalar polistrol metiletiketona va boshqa erituvchida eritilgan eritmalar uchun bu fikrlarning to'la bajarilishini ko'rsatdi. (3.2.2) formulani quyidagicha yozish mumkin.

$$R_{90} = \frac{2\pi^2 n^2}{\lambda_0^4 N_a} \left(\frac{dn}{dc} \right)^2 \left(1 + \lambda^* \frac{dn/dv_1}{dn/dc} \right) C M_k \quad (3.2.3)$$

bundan esa

$$M_K = \left[\frac{ck}{2R_{90}} \right]^{-1} = M \left(1 + \lambda^* \frac{dn/dv_1}{dn/dc} \right)^2 \quad (3.2.4)$$

Bu formula M bir komponentali erituvchida topilgan polimerning molekulyar massasi ya'ni

$$M_k = \left[\frac{CK}{2R_{90}} \right]^{-1} \quad (3.2.5)$$

U holda

$$\frac{[\frac{CK}{2R_{90}}]^{-1}_{aralash}}{[\frac{CK}{2R_{90}}]^{-1}} = (1 + \lambda^* \frac{dn/dv_1}{dn/dc})^2 \quad (3.2.6)$$

$$\lambda^* = \left(\frac{M_k^{\frac{1}{2}}}{M^{\frac{1}{2}}} - 1 \right) \frac{dn/dc}{dn/dv_1} \quad (3.2.7)$$

Bu formuladan ko'rinadiki, bitta erituvchida eritilgan polimer molekulyar massasini bilgan holda binar erituvchining ma'lum tarkibli aralashmasida topilgan M_k - ni aniqlab M_c va M o'rtasidagi farqni bilgan holda dn/dc va dn/dv_1 larni o'lchab, binar erituvchida eritilgan polimer makromolekulasida tanlab so'rish ko'effisiyentini aniqlash mumkin. Tanlab so'rish ko'effiseyentining fizik ma'nosi shundan iboratki, polimer makromolekulasi ichidagi erituvchilar tarkibi undan tashqaridagi erituvchi tarkibidan farq qilishini ko'rsatadi. Ana shu farqni

$$\Delta v_1 = v_{12} - v_{11}$$

deb belgilansa, uni binar erituvchida eritilgan xarakteristik yopishqoqlikni o'lchash orqali aniqlash mumkinligini Debay [34] ko'rsatgan edi.

$$\Delta v_1 = \lambda^* \left(\frac{[\eta]}{2,5} - \bar{v} \right)^{-1} \quad (3.2.8)$$

Bu formuladan $[\eta]$ ko'rinadiki λ^* , $[\eta]$ va $\bar{v}$ ni o'lchab $\Delta v_1 = v_{12} - v_{11}$ ni aniqlash mumkin ekan. Polistirol - benzol - metanol aralashmasida aniqlangan o'lchamlar $v_{12} - v_{11} = 0,01$ yoki $\frac{\Delta v_1}{v_1} = 1\%$ ekanligini ko'rsatdi. Benzol molekulasi polistrol makromolekulasi tomonidan tanlab so'rish tufayli uning molekulyar massasi bir komponentali erituvchida eritilgan polimer molekulyar massasidan sezilarli darajada farq qiladi. Agar binar erituvchida termodinamik yaxshi erituvchining hajm birligidagi molekulalari soni N_1 va uning molyar hajmi V_1 bo'lsa, u holda $V_1 = \frac{N_1 V_1}{N_A}$ bo'ladi N_1 - Avagadro soni. Eritmaning konsentrasiyasi $C = \frac{M}{N_A} N$ (N -

1sm³ eritmasidagi polimer molekulalari soni) ekanligini bilgan holda λ^* ni aniqlash mumkin.

$$\lambda^* = - \frac{\partial v_1}{\partial c} = - \frac{v_1}{M_n} \frac{\partial N_1}{\partial N_n} = \frac{V_1}{M_n} \kappa \quad (3.2.9)$$

Bunda $\kappa = \frac{\partial N_1}{\partial N_A}$ polimer makromolekulasi soniga to'g'ri keluvchi so'rilgan yaxshi erituvchi molekulalari soni κ ni polimerning polimerlanish darajasi $\frac{M_n}{M_0}$ ga bo'lib (M_0 - monomer zveno molekulyar massasi) bitta monomer zvenoda so'rilgan o'rtacha yaxshi erituvchi molekulalari sonini N_{13} aniqlash mumkin.

$$N_{13} = \frac{\lambda^* M_0}{V_1} \quad (3.2.10)$$

O'lchamlar polistrol - benzol - metanol sistemasida ikkita monomer zveno hisobiga bitta benzol molekulasi so'rilish aniqlangan. Aralashmani erituvchida metanol miqdorining orta borishi bilan λ^* va κ ning miqdori orta boradi. Shunday qilib aralashmali erituvchida eritilgan polimer zanjiri termodinamik yaxshi erituvchi molekulasi o'z atrofida so'rib olib yomon erituvchi molekulasidan qutilish uchun harakat qilar ekan.

Polistrol - tolual - proponal sistemasida toluol - proponol (V_{10} - V_{11}) o'rtasidagi farq aniq refraktometrik o'lchashlar orqali amalga oshirilgan edi. [36] . Olingan natijalar λ^* ning eritilgan polimer molekulyar massasiga ($M = 1 \cdot 10^5 \div 1,2 \cdot 10^6$ oralig'ida) bog'liq emasligini ko'rsatdi. Ana shu usul bilan eritmaning sindirish ko'rsatkichi iksrerementini o'lchash orqali tanalab so'rish koeffesiyentini ham aniqlash mumkinligi ko'rsatilgan edi. Ana shu usul bilan aniqlangan sindirish ko'rsatkichi iksramenti $(dn/dc)_\mu$ dializsiz aniqlangan sindirish ko'rsatkichi inkrementi bilan quyidagicha bog'langanligi aniqlangan.

$$\left(\frac{dn}{dc}\right)_\mu = \left(\frac{dn}{dc}\right)_{v_1} + \lambda^* \left(\frac{\partial n}{\partial c}\right) \quad (3.2.11)$$

Tanlab so'rish ko'effitsiyenti binar erituvchida eritilgan polimerning molekulyar massasiga ham bog'liq ekanligi ko'rsatilgan. [37] Bu bog'lanishning matematik ifodasi

$$\lambda^* = \lambda_{\infty}^* + \frac{C}{M^{1/2}} \quad (3.2.12)$$

Bunda λ_{∞}^* eritilgan polimer molekulyar massasi $M \rightarrow \infty$ holga to'g'ri keluvchi ko'effitsiyent C esa binar erituvchi tarkibiga bog'liq bo'lgan doimiy ko'effitsiyent. O'tkazilgan tajribalar $M > 1 \cdot 10^5$ polimer molekulyar massalarida λ^* ning qiymatiga diyarli ta'sir qilmaydi.

Lande [38] ikkinchi erituvchi sifatida ma'lum gomologik qatorda yotuvchi molekulyar massasi so'rib boruvchi spirtlar yoki uglevodorodlarni tanlab olib, shunday binar erituvchida eritilgan polimer makromolekulasida so'rib olingan erituvchi molekulasi aniqlab va olingan natijalarni ikkinchi erituvchi sifatida tanlangan suyuqliklar molekulyar massasi $M_2 \rightarrow \infty$ ga ekstropolyasiya qilib sof birinchi erituvchida eritilgan monimer zvenosida so'rib olingan yaxshi erituvchi molekulalari sonini aniqlagan

$$N_{1S} = \frac{M_0}{V_1} \left(\frac{\partial \lambda^*}{\partial m_2} \right)_{m_2=0, M_2 \rightarrow \infty} \quad (3.2.13)$$

Bunda m_2 binar erituvchidagi 2 - termodinamik yomon erituvchining molyar ulushi. Shu usul bilan polistrolning touldagi eritmasi uchun temperaturaning ortishi bilan N_{1S} ning kamayishi kuzatilgan. Temperaturaga bog'liq bo'lgan o'lchashlardan erituvchi molekulalarini so'rish energiyasini baholash mumkin. Berilgan tajribada 1 mol so'riluvchi erituvchi molekulalarining so'rilish energiyasi 1 kkal energiyaga teng ekanligini aniqlagan. Bu energiya Van - Der - Vaals ta'siri energiyasi tartibida ekanligini anglatadi.

Eritmalarning foto elastikligi va ikkilanib sinishda optika anizotropiyasini o'rganish natijalari polimer zanjiriga yaqin bo'lgan erituvchi molekulalari o'z ulushini qo'shishi mumkinligini ko'rsatdi.

Binar erituvchilarida eritilgan polimer makromolekulalarining gidrodinamik xossalari o'rganish muhim ahamiyatga ega. Shunday o'lchashlar Aanre [38] tomonidan amalga oshirilgan edi. $[\eta]$ ning o'zgarish binar erituvchi tarkibining o'zgarishi bilan kuzatildi. Benzol - butanon aralashmasida eritilgan polistrol uchun $(\overline{h^2})$ ning qiymati butanon aralashmasidagi ulushi 40% ga etguncha o'zgarishsiz qolib undan keyin sekin - asta kamayishi aniqlandi.

Binar erituvchida eritilgan polimetilmetakrilatning g'alayonlanmagan o'lchami erituvchi tarkibining o'zgarishi bilan kuzatilgan. Vunderlix [39] tomonidan polimetilmetakrilat uchun binar erituvchida o'tkazilgan tajribalar gidrodinamik o'lchashlar makromolekula strukturasining o'zgarishiga olib kelmasligini ko'rsatdi.

Ma'lum komponentaning polimer zanjiri tomonidan tanab so'rilish natijasi ideallikning ikki marta ya'ni ikkinchi virial ko'effitsiyentining nolga tenglik sharti ($A_2 = 0$) va $[\eta] = k M^a$ tenglamadagi $a = 0,5$ shartlarining aynan bir vaqtda bajarilmasligiga ham sabab bo'lishi mumkin ekan. Masalan: polistrol, polimetilmetakrilat va poli - 2 - viniltiridinlarning binar erituvchidagi eritmalari uchun $\lambda^* \neq 0$ bo'lgab hamda $A_2 = 0$ ammo $a > 0,5$ bo'lishi mumkin. Agar temperaturani pasaytirish orqali $a = 0,5$ vaziyatga erishilsa $A_2 < 0$ bo'lib qolishi mumkin. Faqatgina $\lambda^* = 0$ bo'lgandagina bir vaqtning o'zida ham $A_2 = 0$, ham $a = 0,5$ bo'lgan holatga erishish mumkin. Shu munosabat bilan Dopdos va Benua [40] lar, ikkita θ nuqta to'g'risida fikr yuritgan edilar.

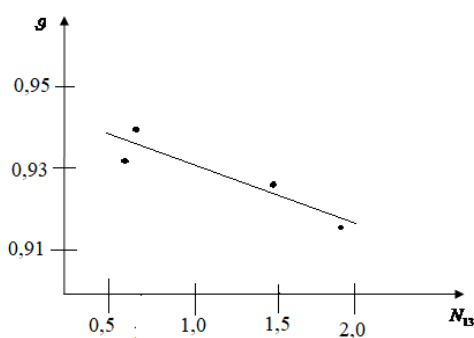
1. θ - inter molekulararo o'zaro ta'sirkuchlari bir -birini kompensatsiyalagan holat ($A_2 = 0$)

2. θ - interga ichki molekulyar kuchlar o'zaro bir - birini kompensatsiyalagan holat ($a = 0,5$)

Bu ikki θ - nuqta faqat tanlab so'rish bo'lmaganda ($\lambda^* = 0$) o'zaro bir - biri bilan mos tushadi. Keyinchalik polibutadionning siklogeksan va naropia spirti

aralashmasida o'tkazilgan tajribalar orqali ham yuqoridagi fikrlar o'rinli ekanligini tasdiqladi.

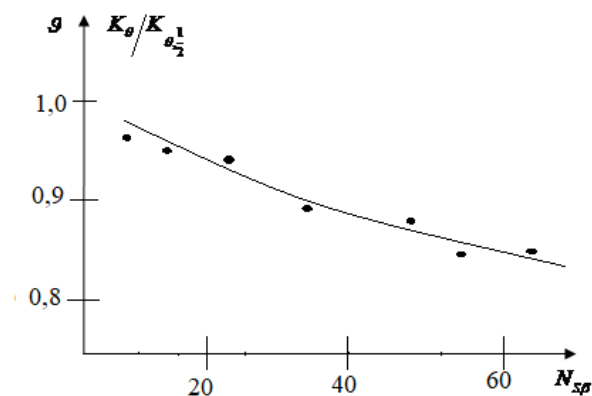
Polimerlarning binar erituvchida eritilgan xossalarini o'rganish orqali tanlab so'rish ko'effitsiyentining ta'sirini polimerning eritmadagi molekulyar joylashuviga aloqador ekanligini bir necha olimlar [41 - 42] tomonidan o'rganilgan. Buning uchun polimerni erituvchi cho'ktiruvchi aralashmasida eritib, bunda cho'ktiruvchi sifatida spirtlarning gomologik qatoridan N_{1S} ni aniqlab shu eritmadagi polimerning parsial egallagan hajmi $\bar{v}$ ni topib ular o'rtasida bog'lanish grafigi chizilganda ko'rinadiki, N_{1S} ni ortishi bilan $\bar{v}$ ning kamayishi kuzatildi (3.2.1-rasm).



3.2.1-rasm

Ya'ni makromolekula zanjiri tomonidan so'rilgan erituvchi molekulalar sonining ortishi bilan eritmadagi makromolekulaning joylashuvi zachlashuvi ro'y beradi. Xuddi shunday bog'lanishlar boshqa polimer - erituvchi - cho'ktiruvchi sistemalari uchun ham o'rinli ekanligi ham kuzatildi.

Poli 2-4 dimetilstrol qator erituvchilarda eritilgan eritmalari uchun g'alayonlanmagan o'lcham $(K_0/K_{0,1/2})^{1/3}$ bilan $N_s \beta$ (β - siqib chiqarilgan hajm) o'rtasidagi bog'lanishni o'rganib, bu bog'lanish chiziqli ekanligi ko'rsatilgan. (3.2.2-rasm).



3.2.2-rasm.

N_{1S} bilan erituvchining erituvchanlik parametri (erituvchining eruvchanlik parametri - kocheziya parametri) δ orasida ham ma'lum bog'lanish borligi [42] ko'rsatilgan.

Kovi [43] ko'rsatishicha binar erituvchida polimer zanjiri tomonidan erituvchi molekulasi so'rilish makromolekula o'lchamining o'zgarishga olib keluvchi asosiy sabab bo'lmasligi mumkin. Bunda asosiy sabab polimer makromolekulasi monomer zvenosining qutblangan bo'lishi mumkin.

Ayrim polimer - erituvchi - erituvchi sistemalarida makromolekula zanjirida tanlab so'rish inversiyasi ham kuzatilishi mumkin. Boshqacha aytganda binar erituvchida erituvchining ma'lum tarkibigacha ma'lum bir erituvchi molekulasi so'rilsa, tarkibining yanada o'zgarishi bilan ikkinchi erituvchi molekulasi so'rilishi mumkin. Bunga misol qilib Kovi va Mayllol [44 - 45] tomonidan bajarilgan ishlarni keltirish mumkin. Ammo turli xil sistemalar uchun bu inversiya sabablari turlicha bo'lishi mumkin. Bunga asosiy sabab qilib komponentalarning qutblanish va erituvchi molekulalarining o'zaro assosiatziyaga moyilligini keltirish mumkin. Shuningdek bu ishlarda tanlab so'rish koeffitsiyenti polimer makromolekulasi hamisha strukturasi ya'ni uning tarmoqlanganligiga bog'liq bo'lmasdan, zanjirning ximiyaviy tabiatiga bo'g'liq ekanligi aniqlangan.

Polimer chulg'amidagi segmentlar zichligining polimer tanlab so'rish koeffitsiyentiga ta'siri Benua va uning xodimlari [46] tomonidan o'rganilgan. Ularning aniqlashicha so'rish koeffitsiyenti polimer chulg'amidagi segmentlarning hajmiy ϑ_{32} chiziqli bo'lmagan funksiyasidan iborat

$$\lambda^* = \lambda_{\infty}^* - f_1(v_{32}) + f_2(v_{32})^2 \quad (3.2.14)$$

bunda λ_{∞}^* $M \rightarrow \infty$ bo'lgan vaqtdagi tanlab so'rish koeffitsiyenti.

Binar erituvchilarda eritilgan polimer makromolekulasida tanlab so'rish koeffitsiyenti polimerning fazoviy strukturasi ham bog'liq ekanligi izotaktik va sindotaktik uchun dioksan - metanol aralashmasidan o'rganilgan. Izotaktik namuna uchun makromolekula o'lchami $(\overline{R^2})^{1/2} v_2$ - ning ortishi bilan keskin kamayganligi kuzatilgan. Sindotaktik namuna uchun esa unday bo'lmagan.

Binar erituvchilarda eritilgan polimerli eritmalarida tanlab so'rish hodisasining eng sodda termodinamik nazariyasi va uning eritmadagi xarakteristik yopishqoqligiga ta'sir Flori va Shulslar [47] ning shishish koeffitsiyenti

$$\alpha^5 - \alpha^3 = 2G_m M^{0.5} y(v_1) \quad (3.2.15)$$

edi.

Binar erituvchilarda α erituvchilarning tarkibiga ham bog'liq bo'lganligi (v_1/v_2) va tarkib o'zgarishi bilan molekulalararo tasir parametri χ_{ij} ham o'zgarganligi tufayli

$$\alpha^5 - \alpha^3 = 2G_m M^{\frac{1}{2}} y(v_1/v_2 \chi_{ij}) \quad (3.2.16)$$

bo'ladi.

Aralashma erituvchilarda yuzaga keladigan molekulalararo shunday ta'sirlarni inobatga olgan holda polistrolning benzol - siklogeksan aralashmasida $v_{12} - v_{11} = 10^{-3}$ bo'lganda $v_{10} = 0,5$ ga teng ekanligi olingan boshqa tajriba natijalari bilan mos keladi.

Ko'p komponentali sistemalardan yorug'likning umumiy sochilish nazariyasi Yamakova [48] tomonidan ichki va molekulalararo ta'sirlarni inobatga olgan holda rivojlantirilgan edi. Polimer (3) - erituvchi (2) - erituvchi (1) sistemalardan sochilgan yorug'likning keltirilgan intensivligi ancha murakkab ko'rinishga ega bo'lib,

$$k = \frac{2\pi^2 n_0^2}{\lambda_0^4 N_A} \left(\frac{\partial n}{\partial C_3} \right)^2, \quad \gamma = \frac{\partial n / \partial C_1}{\partial n / \partial C_3}, \quad P_3(v_1 C_1 C_3)$$

faktorlarga bog'liq. Agar $\gamma = 0$ bo'lsa Yamakova topgan ifodaning ko'rinishi yanada soddalashdi:

$$\left[\frac{C_3 K_3}{R_\theta} \right] = \frac{1}{M_3} P_3^{-1}(\theta_1 C_3)$$

ko'rinishga keladi. Bu formula bitta komponentali erituvchida eritilgan polimer eritmalari natijalari bilan mos keladi.

Ta'kidlash kerakki, binar erituvchida eritilib topilgan polimer makromolekulasining massasi M_3 ham, ikkinchi virial koeffitsiyent A_2 ham haqiqiy kattaliklar bo'lmasdan, ularga yaqin ammo ulardan farq qiluvchi (tanlab so'rish tufayli) kattaliklardir. Yamakavaning ko'rsatishicha

$$0,8 < \frac{M_{3,aralash}}{M_{3,haqiqiy}} < 1,2$$

shart bajarilgandagina (3.2.18) formulani aniq bajariladi deb hisoblash mumkin. Agar $M_{3,aralash} / M_{3,haqiqiy}$ dan undan ortig'icha farq qilsa (3.2.18) ifoda o'rinli bo'lmay qoladi. Undan tashqari bitta erituvchida eritilgan polimerli eritmalarida aniqlangan ikkinchi virial koeffitsiyent A_2 bilan binar erituvchida eritilgan polimerli eritmalarida aniqlangan ikkinchi virial koeffitsiyent $A_{2,ar}$ bilan quyidagicha bog'langan ekanligi ham Yamakava tomonidan uqtirilgan:

$$A_2 = \frac{M_{3,ar}}{M_3} A_{2,ar}$$

Yuqorida bayon etilganlardan ko'rinadiki, polimerlarni binar erituvchida eritilganda bir komponentali erituvchilarda eritilgandagina nisbatan farq qiluvchi qo'shimcha effektlar kuzatilar ekan.

§3.3. Binar erituvchilarda eritilgan polimer makromolekulasida tanlab so'rish koeffitsiyentini boshqa usullar bilan o'rganish.

Binar erituvchida eritilgan polimer makromolekulasining xossalari o'rganishi boshqa olimlar tomonidan boshqa usullarni qo'llab o'rganilgan. Tuzar va Krotexvillar [49] refraktometriya usul bilan tanlab so'rish koeffitsiyentini aniqlash usulini ko'rsatdilar. Buning uchun ular polimerli eritma va erituvchilar aralashmasi

orasida dializ muvozanatiga ya'ni ximiyaviy potensialning tengligiga erishib $(\frac{\partial n}{\partial c})_M, (\frac{\partial n}{\partial c})_{v_1}, \frac{dn}{dv_1}$ larni o'lchab λ^* ni aniqladilar.

$$\lambda^* = \frac{(\frac{\partial n}{\partial c})_M - (\frac{\partial n}{\partial c})_{v_1}}{\frac{dn}{dv_1}} \quad (3.3.1)$$

Shu usul bilan aniqlangan λ^* ning qiymati polimetilmetakrilat - tetra ftorpropanol - suv, polietilenglikolmonometilmetakrilat - propokol - suv sistemalari uchun yorug'likning sochilish usuli bilan aniqlangan λ^* qiymati bilan taqqoslaganda ularning natijalari bir - biriga yaqin ekanligi ko'rsatilgan. Ana shunday taqqoslashlar poli α metilstirolning binar erituvchida eritilgan eritmalari uchun ham amalga oshirilgan va natijalar bir - biriga mosligi qaye etilgan.

Ma'lumki erituvchi bo'lmagan ikkita suyuqlikning aralashmasi polimerlar uchun yaxshi erituvchi bo'lishi mumkin. Bunda binar erituvchining tarkibiga qarab u yoki bu suyuqlik tanlab yutilishi ya'ni invers yutilish bo'lishi mumkin. O'lchamlar ikkinchi virial koeffisiyent A_2 yoki xarakteristik yopishqoqlik $[\eta]$ erituvchining tarkibi o'zgarishiga qarab maksimumdan o'tishi mumkin. Bunday sistema A_2 $[\eta]$ maksimumdan o'tganda $\lambda^* = 0$ bo'lishi aniqlangan. Bunday holda polimer makromolekulasi har ikkala erituvchi molekulalariga nisbatan bir xil termodinamik ta'sirda bo'ladi. Shuning uchun tanlab so'rish ro'y bermaydi.

Nachi va boshqalar [50] polivinilspirt - suv - propanol sistemasini refraktometrik va "gel - sorbsiya" usuli bilan o'rganishgan. Polimer va binar erituvchilarda so'rish koeffisiyenti

$$\lambda^* = \frac{(w_i - w_e)m_{ar}}{100m_n} \quad (3.3.2)$$

Bunda w_i, w_e polivinilspirtining boshlang'ich va muvozanat o'rnatilgandan keyingi prosent hisobidagi og'irligi, m_{ar} va m_n aralashma erituvchi va polimerning massasi "Gel - sorbsiya" va dializ usullari orqali aniqlangan λ^* ning qiymatlari bir - biriga mos keladi.

Krotochvil va Pauxli [51] lar λ^* ni aniqlashning yangi usulini taklif etdilar. Buning uchun ular zichlik inkrementini polimerning binar erituvchida eritilgan eritmasi va dializ asosida ximiyaviy potentsiali μ bo'lgan binar erituvchi uchun o'lchab:

$$\lambda^* = \left(\frac{\partial v}{\partial c}\right)_n = \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial c}\right)_m - \left(\frac{\partial p}{\partial c}\right)_{v_2}}{\left(\frac{\partial p}{\partial v_2}\right)_{i=0}} \quad (3.3.3)$$

$\left(\frac{\partial p}{\partial c}\right)_m, \left(\frac{\partial p}{\partial c}\right)_{v_2}$ o'rtasidagi farqni bilgan holda λ^* ni aniqlashni taklif etdilar. Bu formulalarda p - eritma zichligi, C - polimer konsentrasiyasi, $\left(\frac{\partial p}{\partial c}\right)_{v_2}$ erituvchi zichligining uning tarkibiga qarab o'zgarishi. Shu asosida o'lchangan λ^* ning polimetilmetakrilat - tetroftorproponol - benzol sistemasi uchun qiymatlari refraktometrik o'lchash natijalariga mos keladi.

Dopros [52] tomonidan λ^* ni xarakteristik yopishqoqlikni o'lchash orqali aniqlash usuli taklif etildi. Unga ko'ra $[\eta]$ - polimerning binar erituvchidagi, $[\eta]$, - bir komponentali erituvchidagi xarakteristik yopishqoqligi bo'lsa

$$\lambda^* = C \left(\frac{1}{[\eta]} - \frac{1}{[\eta]_1} \right) \quad (3.3.4)$$

Bunda C proporsionallik koeffisiyenti. Agar polimer zanjirida yaxshi erituvchi tanlab so'rilsa $[\eta] - [\eta]_1 > 0$, yomon erituvchi so'rilsa $[\eta] - [\eta]_1 < 0$ invers nuqtada $[\eta] = [\eta]_1$. Dondos tomonidan taklif erilgan bu usul poli - 2 - vinilpiridin - etanol - siklogeksan, polistrol - benzol - metinol misollarida tekshirib ko'rilgan va ijobiy natijalar qayd etilgan. λ^* bilan polimer makromolekulasining shishish koeffisiyenti α o'rtasida ham bog'lanish mavjudligi aniqlangan. Dondis aniqlashicha:

$$\lambda^* = \frac{K^1}{M^{1/2}} \left(\frac{1}{\alpha^3} - \frac{1}{\alpha_1^3} \right) \quad (3.3.5)$$

Bunda K^1 - proporsionollik koeffisiyenti, α binar erituvchidagi α_1 - bitta erituvchidagi shishish koeffisiyentlari.

Polimetilmetakrilat - benzol - metanol sistemi Sato [54] tomonidan YaMP usulida o'rganilgan. Uning aniqlashicha benzol molekulasini uchun spinpanjara relaksatsiya vaqt o'zgarmaydi, ammo spirtning CH_3 va OH guruhlarini uchun spinpanjara relaksatsiya vaqt kamayadi. Bu esa spirt molekulasining eritmada assosiyasiyalanishdan darak beradi. Relaksatsiya vaqtini tahlil qilish polimetilmetakrilat zanjirida spirt molekulasining so'rilishiga ishora qiladi.

Tuzar va Bogdaneskiylar [54] polietilenglikol polimetakrilatning sinergetik aralashmali erituvchilaridagi xossalarni muvozanatli dializ va viskozimetrik usulda o'rganishni edilar. Ushbu polimerning suv - diaksan suv - spirt aralashmalarida o'lchangan xarakteristik yopishqoqliklari ma'lum bir tartibda maksimumga erishadi. Aynan ana shu tarkibda tashlab so'rish koeffitsiyenti eng minimal bo'lishi ko'rsatilgan. Erituvchining ana shu tarkibi polimerni yaxshi eritish qobiliyatiga ega bo'ladi. Erituvchi tarkibining undan keyingi o'zgarishi bilan tanlab so'rish yuzaga keladi, natijada xarakteristik yopishqoqlik yanada ortadi. Ko'zatilgan hodisalarni polimer makromolekulasidagi gidrofil, gidrosil va karbonil guruhlarining madjudligi bilan tushuntirdilar. Xuddi shunday natija polimetilmetakrilatning benzol - metanol aralashmasida, poliuretanning dimetilformamid - aseton aralashmalarida ham kuzatilgan edi.

Pomometilmetakrilat (1) - benzol (2) - metanol (3) sistemasida benzolning hajmiy ulushi 0,8 - 1,0 bo'lganda metanol molekulasining polimetil - metakrilat zanjirida so'rilish, metanol miqdorining ortishi bilan tezda benzol molekulasini polimer zanjirida so'rilish Pouxli [55] tomonidan qayd qilingan edi. Bu natijalar binar erituvchida eritilgan polimerlarning "klaster" modeliga mos keladi.

Bu modelga ko'ra polimer makromolekulasini yaxshi erituvchi va kuchli cho'ktiruvchi aralashmasida eritilganda u asosan yaxshi erituvchi molekulasini bilan o'rab olingan bo'lib, o'zini "klaster" sifatida namoyon qiladi. Bunda polimer zanjiri o'zini o'rab olgan yaxshi erituvchi molekulasini bilan himoyalangandek

ko'rinadi. Bundan tashqari molekula cho'lg'ami - binar erituvchida eritilganda 2 ta bir - biridan farq qiluvchi holatni ta'kidlash mumkin.

1. Erituvchi molekulasini tanlab so'rish tufayli makromolekula cho'lg'aming ichki va tashqarisida erituvchilar farqli yuzaga kelishini;

2. Makromolekula cho'lg'aming umumiy yutilish tufayli shishishi yuzaga kelishini.

Pouxli va boshqalar [56] polimer - binar erituvchi sistemalari uchun erituvchi molekulalaridan biri somoassosiasiyalangan holat uchun tanlab so'rish qanday bo'lishini o'rgandilar. Ular shunday sistemalarda polimerlar tomonidan umumiy va tanlab yutilish uchun tenglamarni konsentrlangan va kichik konsentrasiyali eritmalar uchun keltirib chiqardilar. Ularning aniqlashicha umumiy va tanlab so'rilishiga assosiatlarning o'lchami ham ma'lum ma'noda ta'sir qilar ekan. Erituvchilardan biri o'z - o'zi bilan agregasiya hosil qilib assosiyalashganda boshqa erituvchi molekulalarining tanlab yutilish ro'y berishi mumkin. Agar har ikkala erituvchi molekulalari ham assosiyaga moyil bo'lsa u halda musbat yoki manfiy effektlar ham kuzatilishi ehtimoli bor. Eritmaning konsentrasiyasi ortishi bilan assosiatlar o'lchamining ta'siri kuchayishi mumkin. Bu esa o'z navbatida turli xil maxsus effektlarga sabab bo'ladi.

Juvni va Pouxli [57] lar polimer - binar erituvchi sistemalaridagi erituvchi molekulasining polimer zanjirida so'rilishini nazariy ravishda tahlil qilib, λ^* koeffitsiyent ishorasining o'zgarishi ya'ni so'rilishning invers o'zgarishi polimer erituvchilar o'rtasidagi uch tomonlama ta'sir parametri χ ga bog'liq ekanligi ko'rsatildi. Eritmadagi polimer faza ulushi φ_3 va binar erituvchi faza ulushi φ_1 orasidagi $\varphi_3 - \varphi_1$ farqqa qarab ularning tanlab yutishga qo'shgan hissasi bir tomondan aralashmali erituvchi molekulalari orasidagi o'zaro ta'sirga, ikkinchi tomondan erituvchilarning molyar hajmlari o'rtasidagi farq va ularning polimer makromolekulasi bilan ta'siri turlicha ekanligiga bog'liq ekanligi ta'kidlanadi. Bu

ta'sirda erituvchi molekulalarining molyar hajmi bilan bog'liq ulushi kattaroq ekanligi va χ parametrning ishorasiga ham bog'liqligi qayd etiladi.

§3.4. Binar erituvchida eritilgan polimerlarning molekulyar va konformasion xossalari.

Ko'pgina olimlar tomonidan binar erituvchida eritilgan polimer makromolekulalarining molekulyar va konformasion xossalari ham o'rganilgan. Ot

va boshqalar [58] polistolning turli xil binar erituvchilardagi va qiymatini aniqladilar va o'zaro taqqosladilar. Ularning aynan natijalari keltirilgan jadvalda qayd etilgan

Jadval №2

Toluol metanol			Xloroform – methanol		
φ_3	A	$k_0 - 10^4$	φ_2	A	$c_0 - 10^4$
0	0,75	6,0	0	0,76	5,5
0,10	0,71	7,0	0,10	0,75	5,8
0,20	0,61	7,6	0,20	0,68	6,3
0,25	-	-	0,25	0,54	7,2

Jadvalda ko'rinadiki K_0 ning qiymati sof xloroformda kichik bo'lib toluol yoki xloroformga metanol qo'shilishi bilan uning miqdori orta boradi. a ning qiymati esa spirtning qo'shilishi bilan kamaya boradi, ya'ni spirt miqdorining erituvchida orta borishi bilan aralashma erituvchining polimeriga nisbatan termodinamik sifati yomonlasha boradi.

Poli - oxlorstirolni benzol - siklogeklon aralashmasidan iborat θ - erituvchi tayyorlab 31° , 38° , 45° temperaturalardagi g'alayonlanmagan o'lchami aniqlangan, tajribaning ko'rsatishicha erituvchining tarkibi uning g'alayonlanmagan o'lchamiga ta'sir qilmas ekan.

Bekturov [60] tomonidan polimetilmetakrilatning xloroform - nonon aralashmasidagi molekulyar xarakteristiklari o'rganilgan. Eritmaga nononning qo'shilishi bilan erituvchining termodinamik sifat pasayishi (hajmiy effektlarning kamayishi), makromolekula egiluvchangligiga ta'sir qilmasligi haqida xulosa

chiqarilgan. Aralashma erituvchi sifatining kamayishi xarakteristik yopishqoqlik qiymatining kamayishiga olib keladi.

Polibutodien va polistrolning qator binar erituvchilardagi xossalari Abe va Fujita [61] tomonidan o'rganilgan edi. Ularning aniqlashicha har ikkala polimer uchun K_θ ning miqdori θ - temperaturaga chiziqli bog'langanligi aniqlandi. Shuningdek har xil sperearegulyarlikka ega bo'lgan polimetilmetakrilatning toluol - geksan aralashmasidagi g'alayonlanmagan o'lchami (K_θ) o'rganilib, sindotaktik va izotaktik polimer namunalari uchun ular ular bir - biridan farqlanishi qayd etilgan. Toluol - geksanning ma'lum bir tarkibida izotaktik va sindotaktik namunalari uchun θ - temperatura aniqlanib shu temperatura va tarkibda har ikkala namuna bir xil K_θ ga ega bo'lishi ko'rsatilgan. Shu usul bilan θ - tarkibni aniqlashning amaliy ahamiyati muhimligi uqtirilgan.

adamiskiy va Karnoevich [62] polivanilxloridning siklogeksanon - tetragidrofuron aralashmasida eritilgan eritmalari uchun θ - tarkibni aniqladilar. Buning uchun ular viskazimetrik o'lchamlar o'tkazishda eritma zichligining, sindirish ko'rsatkichi va dielektrik singdiruvchanliklarini temperaturaga qarab o'zgarish qiyaliklaridan makromolekula o'lchamining o'zgarishi θ - tarkib va temperaturadan o'tganda qayd etdilar.

Poli - 3 - vinelpiren uchun 25°S temperaturadagi getragidrofuran va metanolning 92: 8 hajmiy ulushi θ - tarkib ekanligi tajribada aniqlangan [63]. Ana shu polimerning shu temperaturadagi eritmasi uchun xarakteristik yopishqoqlik bilan molekulyar massa orasidagi bog'lanish $[\eta] = 5,2 \cdot 10^{-4} \text{ M}^{0,435}$ munosabatdaligi uchun $\sigma = \frac{(\overline{h^2})^{-1/2}}{(h_0^2)^{1/2}} = 2,2$ ekanligi aniqlangan.

Polistirolning siklogeksandagi ($T=\theta=35^\circ \text{C}$) va o'nta binar erituvchidagi xossalari Kovi [43] tomonidan o'rganilgan. O'nta binar erituvchi shunday tanlab olinganki, θ - temperatura va tarkib polistrolning siklogeksandagi θ - erituvchi bo'lgan holi uchun olingan temperaturaga (15) teng bo'lgan. Erituvchilar

qutblanuvchangligi va erituvchining parametri $\delta_{\text{aralashma}}$ 8,1 dan tortib 11,4 oralig'ida o'zgargan. Ularning tarkibi yorug'likning polimerli eritmalaridan sochilishi usuli yordamida ikkinchi virial koeffitsiyent $A_2 = 0$ ya'ni molekulalararo ta'sir nolga teng bo'lgan shartdan topilgan. Polimer makromolekulasi o'lchami erituvchi molekulalarining qutblanuvchangligiga deyarli bog'liq emasligi ko'rsatilgan.

Poliizobutilen 21 binar erituvchida, polimetilmetakrilat 11 aralashma erituvchilardagi xossalari ya'ni xarakteristik yopishqoqligi, inersiya radiusi o'lchangan. O'lchangan qiymatlar erituvchilar tarkibiga bog'liq ekanligi qayd etilgan. Makromolekulasining g'alayonlanmagan o'lchami va erituvchining dielektrik xossalari orasida korrelasiya mavjudligi ko'rsatilgan. Makromolekulasining g'alayonlanmagan o'lchamiga binar erituvchida eritilgan polimer solvat qobig'ining ta'siri bo'lishi mumkinligi e'tirof etilgan.

Turli xil binar erituvchida eritilgan poli - geksen - 1 - sulfon molekulalarining o'lchamini, Kun - Mark - Xaunk parametrlarini va g'alayonlanmagan o'lchamlarini aniqlash [64], a ning qiymati dioksan - geksan aralashmasida 0,75, sof dioksanda 0,5 gacha ekanligini ko'rsatdi. Shu sistemalardagi g'alayonlanmagan o'lchamlari har ikkala aralashmalarda bir xil bo'lib metiletilketon - izoproponol va metiletilketon - geksan aralashmasidagiga nisbatan 15% ga katta ekanligi aniqlangan.

Benda va Dondaslar [40] polistolning turli xil binar erituvchilardagi g'alayonlanmagan o'lchamlari K_θ - ni aniqlab, $K_{\theta \text{ aral}} > K_{\theta \text{ bitta komp}}$ agar $\chi_{12} > 0$ bo'lsa $K_{\theta \text{ aral}} < K_{\theta \text{ bitta komp}}$ agar $\chi_{12} < 0$ bo'lsa ekanligini ko'rsatishdi. K_θ miqdorining o'zgarishi 10% atrofida ekanligi qayd qilingan. Erituvchi molekulasining qutblanuvchangligi ortishi bilan g'alayonlanmagan o'lchamning ortishi dipol - dipol ta'sirlar tufayli ko'rsatilgan me'yorlardan farq qilishi ham mumkin.

Poliakril kislotaning dioksan - 0,1 n NaCl - suv, polivinilpirromidinining dixloreten - metanol aralashmalaridagi xarakteristik yopishqoqligi erituvchilar

tarkibining o'zgarishi bilan eritilib, turli xil fraksiyalar uchun o'rganilgan [65]. Erituvchi tarkibining o'zgarishi bilan makromolekula o'lchami o'zgarganligi tufayli ularning xarakteristik yopishqoqliklari ham o'zgara boradi va ma'lum bir erituvchi tarkibida maksimal qiymatga erishadi, so'ng yanada tarkibning o'zgarishi bilan yana boshlang'ich qiymatga erishadi. $[\eta]=f(\text{diaksan} - \text{suv})$ grafigida maksimumga erishish makromolekula o'lchamining erituvchi tarkibi o'zgarishi bilan $[\eta]$ ning o'zgarishi orqali tushuntiriladi. a , k_θ va τ larning o'zgarishi to'g'risida ham xuddi shunday fikrlarni aytish mumkin.

Polimetakril kislota binar erituvchilardagi xossalari ko'pgina olimlar tomonidan o'rganilgan. [66 - 67]. Bu polimer binar erituvchi tarkibining o'zgarishi bilan o'rganish ularning makromolekulalarida konformasion o'zgarishlar ro'y berishini ko'rsatdi. Poliakrilat kislota zanjiridagi auramin flurressensiya intensivligining erituvchi tarkibining o'zgarishi bilan so'na borishi eritmaga metanolning qo'shilishi bilan ro'y beradi. Qo'shilayotgan metanol miqdorining juda kichikligi auramin molekulasini bog'lovchi strukturaning kooperativ buzilishi bilan tushuntiriladi.

Anufrieva va boshqalarning izlanishlari polimetakril kislota molekulasini relaksatsiya vaqti erituvchi tarkibining o'ta kichik miqdorga o'zgarishini qayd etish imkonini beradi. Bu esa uning makromolekulasi kompakt strukturadan erituvchi tarkibining o'zgarishi bilan keng yoyilgan holatga o'tishini ko'rsatadi. Poliakril kislota binar erituvchida aniqlangan xarakteristik yopishqoqligi o'rganish orqali aytilgan fikrlar tasdiqlandi. Suvda eritilgan PMAK eritmasiga ozgina spirt (metanol) qo'shilishi bilan ikkilamchi struktura buzilib, makromolekulaning kooperativ yoyilishini ko'rsatadi.

PMAK ning turli aralashmalaridagi g'alayonlanmagan o'lchami K_θ ni o'lchamlar ko'rsatadiki, ularning qiymati faqatgina sof metanolda katta bo'lib qolmasdan uning 50% aralashmalarida ham katta ekanligini olingan bu natijalar Kun - Mark - Xaunk $[\eta] = KM^a$ tenglamasida a ning o'lchangan qiymatlarida ham

ko'rish mumkin ya'ni $a = 0,5$ ga tengligi faqat metanolning o'zigagina emas, metanol suv aralashmasining 30, 70 % metanol qo'shganda aralashmalari ham θ - erituvchi hisoblanishini ko'rsatdi. PMAK g'alayonlanmagan o'lchamining metanol va aralashmalarida kattaligi uning makromolekulasi ikkilamchi strukturalar ham mavjudligiga ishora qiladi. Bunday ikkilamchi strukturalar stabillashgan vodorod bog'lanishlar tufayli ro'y berishi mumkin. Undan tashqari uning makromolekulasida ichki buralanishlarning juda ham tormozlanganligi ham g'alayonlanmagan o'lchamning katta bo'lishiga olib kelishi mumkin, degan farazlar ham mavjud. Metanolda eritilgan PMAK makromolekulasining strukturasining infraqizil nurlar (IQ) yordamida o'rganish haqiqatan ham makromolekula ichida H - bog'lanishlar mavjudligini tasdiqladi. Metanolda eritilgan PMAK eritmasiga dixloruksus kislotaning qo'shilishi bu H - bog'lanishlarning bo'zilishini, natijada dixloruksus kislota qo'shilgan eritmaning xarakteristik yopishqoqligi, qo'shilmaganiga nisbatan 20% ga kamayganligi yuqoridagi fikrni tasdiqlaydi.

Dondos va Benua [68] lar polimetilmetakrilat va poliviniltridinning g'alayonlanmagan o'lchamini Shtoklayr - Fiksmen taklif etgan usul bilan assosiyalashadigan va assosiyalashmaydigan suyuqlik - eritmalarda aniqlab assosiyalashadigan suyuqliklarda g'alayonlanmagan o'lcham, assosiyalashadigan suyuqliklardagiga nisbatan kichik ekanligini aniqladilar. Normal g'alayonlanmagan o'lcham topilgan K_0 - ning qiymatini erituvchining assosiyasiyasi yo'qoladigan temperatura - qaynash temperaturasiiga ekstropolyasiya qilganda olinishi ko'rsatib o'tilgan.

Bu natijalardan ko'rinadiki, g'alayonlanmagan o'lcham K_0 - bilan erituvchi molekulalarining assosiyasiyaga moyilligi o'rtasida ma'lum korrelasiya mavjud. Tajriba xulosalariga ko'ra o'zaro assosiyalashadigan erituvchilarda eritilgan polimer xossalari o'rtasida ma'lum analogiya borligiga ishora qilingan. Chunki ana shunday binar erituvchida eritilgan polimerlar uchun ham g'alayonlanmagan o'lcham K_θ - bo'lishi aniqlangan. Bu esa polimerli eritmalarning klassik termodinamik nazariyalariga ko'ra ularning g'alayonlanmagan o'lchami

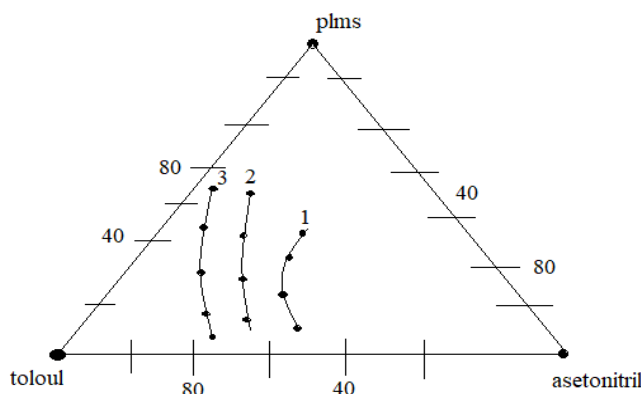
temperaturaga ham, erituvchining turiga ham bog'liq emas degan fikr molekulari doimiy dipol momentiga ega bo'lmagan (qutbsiz) va o'zaro assosiyasiyalashmaydigan erituvchilar uchun o'rinli ekanligini tasdiqlaydi.

Shunday qilib, binar erituvchida eritilgan polimerlarning molekulyar va konformasion xossalarini turli xil erituvchilarda o'rganishi ular juda xilma - xil va rang - barang ekanligini ko'rsatadi. Ular polimer makromolekulasi tuzilishi, strukturasi binar erituvchi komponentalari orasidagi o'zaro ta'sirga bog'liq bo'ladi.

§3.5. Binar erituvchida eritilgan polimerlarning boshqa xossalariga erituvchi ta'sirini o'rganish.

Polimer turlarining hosil bo'lishiga shu polimer eritilgan erituvchilarning ta'siri mavjudligi qator olimlar tomonidan o'z vaqtida ko'rsatilgan edi [68-70]. Ammo bunday turlarning hosil bo'lishiga erituvchining tabiati va uning miqdorini ta'siri yaxshi o'rganilmagan. Shu munosabat bilan polidimetilsiloksan polimerida to'rlarning hosil bo'lishiga erituvchining tabiati va polimer konsentrasiyasining ta'siri toluol (erituvchi) asetonitril (cho'ktiruvchi) binar erituvchilarning tarkibini o'zgartirish asosida Rogovina va boshqalar [71] tomonidan o'rganilgan.

Dimetilsiloksanning chiziqli oligomerlari va polimerlari uchun Alekseyevning eritmalarning xiralanishi asosida uchlamchi fazoviy diagrammalari ushbu rasmda keltirilgan (3.5.1 - rasm).



3.5.1 – rasm.

Bu rasmdan ko'rinadiki, eritmaning fazoviy holati erituvchining tarkibining o'zgarishi bilan sezilarli o'zgaradi, shuningdek eritmaning konsentrasiyasiga va undan tashqari eritilgan polimerning molekulyar massasiga ham bog'liq.

Eritmada polimer hajmiy ulushining ortishi bilan (ν) fazoviy qatlamlanishi eritmadagi cho'ktiruvchi (AH) moddasining uncha katta bo'lmagan qiymatidan boshlab nomoyon bo'la boshlaydi.

Bundan xulosa qilish mumkinki, eritmaning qatlamlanishi faqatgina erituvchining tarkibiga bog'liq bo'lib qolmasdan, eritilgan polimerning konsentrasiyasiga ham bog'liq. Bu esa o'z navbatida polimer to'rlarining hosil bo'lishi erituvchining tarkibiga bog'liq ekanligidan tashqari polimerning konsentrasiyasiga ham bog'liq ekanligini ko'rsatadi.

Polimer konsentrasiyasining o'zgarishi bir xil tarkibdagi erituvchi – cho'ktiruvchi sistemalari uchun ham uning polimerga nisbatan sifati turlicha bo'lishini ko'rsatadi. Agar bu sifatni Flori – Xaggins parametri orqali ifodalaydigan bo'lsak

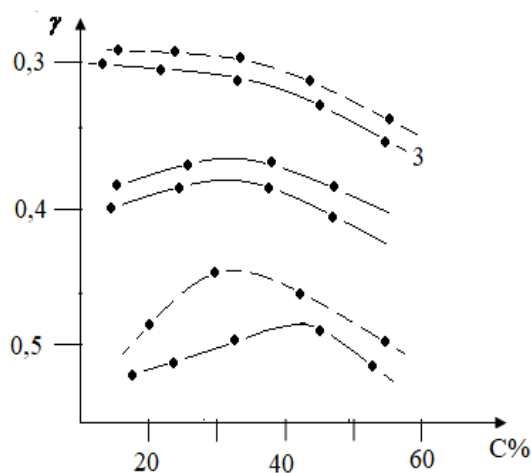
$$\chi_1 = \chi_{12}\gamma^2 + (\chi_{23} - \chi_{12} - \chi_{13})\gamma + \gamma_{13} \quad (3.5.1)$$

deb yozish mumkin. Bunda χ_{12} - cho'ktiruvchi – erituvchi, χ_{13} - cho'ktiruvchi – polimer χ_{23} - erituvchi polimer orasidagi ta'sir parametri, γ - binar erituvchidagi cho'ktiruvchi moddaning hajmiy ulushi. Cho'ktiruvchi va erituvchi molekulalari orasidagi o'zaro ta'sir ularning tarkibiga ham bog'liq. Ammo χ_1 parametr barcha χ_{12} , χ_{13} , χ_{23} parametrlari o'zgarishiga qarab o'zgaradi. Shuning uchun turli xil sistemalar uchun χ_1 binar erituvchilar tarkibining o'zgarishiga qarab, maksimumga, yoki minimumga yoki monoton o'zgaruvchi egri ko'rinishiga ham ega bo'lishi mumkin.

Kichik molekulali erituvchilar uchun molekulalararo ta'sir faqatgina χ_{12} parametr bilan xarakterlanib qolmasdan, aralashma issiqligi (entalpiya) ning o'zgarishiga ham bog'liq. Oriv [72] ning aniqlashicha toluolning asetonitril (an) bilan aralashishi eltonpiyasining binar erituvchi tarkibiga bog'liq ravishda o'zgarishi maksimumga ega egrisi bilan xarakterlanadi. Xuddi shunga o'xshash egrilar toluolning nitroetan va aseton bilan bo'lgan aralashmalarida ham ko'zatiladi. Toluolning asetonitril bilan aralashmalarida $\Delta H = 526 - 630 \frac{J}{mol}$ atrofida o'zgaradi.

Qutbli molekulaga ega bo'lgan asetonitrilning aromatik uglevodorod hisoblangan toluol bilan aralashmasi mualliflar tomonidan zaryad ko'chishi bilan ro'y beradigan komplekslar hosil bo'lishi bilan tushuntiriladi. ΔH ning maksimum qiymati asetonitrilning 55,5 % li qiymatiga mos keladi. Ammo asetonitrilning bunday qiymatida polimer – polidimetilsiloksan eritmada cho'kmaga tushib qoladi. Ammo polimer makromolekulasining molekulyar massasi kamayishi bilan bir xil tarkibdagi erituvchining polimerga nisbatan termodinamik sifati yaxshilana boradi. Bu esa kichik molekulyar massaga ega bo'lgan polimerlar uchun eritma bir

fazali diagrammaga ega ekanligi bilan izohlanadi, vaholanki erituvchining shu tarkibiga ega bo'lgan yuqori cho'kmaga tushadi deb tushuntiriladi. (3.5.2-rasm)



3.5.2-rasm.

Cho'kmaga tushgan polimer makromolekulalari tikilgandek bo'lib qoladi. Ammo bunday sistemalarda qarama – qarshi vaziyat ham ro'y berishi mumkin. Polimer molekulyar massasi (MM) qancha kichik bo'lsa, ularning oxiri shuncha ko'p bo'ladi va shuning uchun tugunlar soni (tikiluvchi nuqtalar soni) ham shuncha ko'p bo'ladi. Olingan to'rsimon polimerlarning xossalari bir va ikki fazali sistemalar uchun o'rganilganda turlar elastiklik modulning (G) o'zgarishi kuzatilgan. Uning o'zgarishi juda murakkab ko'rinishga ega.

$M = 1,4 \cdot 10^4$ ga ega bo'lgan oligomerlar uchun AH ning 20% bo'lgan tarkibi sohasida G ning kamayishi ko'zatiladi. Shu sohada tarkibli eritmalarining xarakteristik yopishqoqligi o'lchanganda uning kamayishi kuzatiladi. Bu esa bu tarkibda makromolekulaning konformasiyasi yanada zichroq bo'lgan holatga o'tishi kuzatiladi. Bu kattaliklarning o'zgarishi moyilligi ichki molekulyar tikilishlar tufayli siklik jarayonlarning faollashuvi hisobiga elastiklik modulining kamayishiga olib keladi, deb tushuntiriladi. AH miqdorining yanada oshirilishi bilan fazaviy qotlamlanishiga olib keladi, natijada xiralangan holat yuzaga keladi.

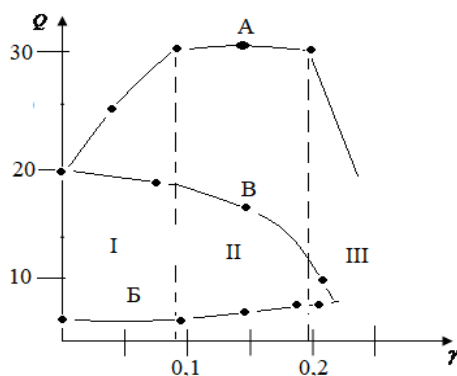
Shunday qilib o'tkazilgan tajribalar berilgan sistemalarda ikki xil qotlamlanishi: χ - ta'sir yoki γ - ta'sir tufayli ro'y berishi mumkin. Bunday

qatlamlanishlar turli xil to'rlar hosil bo'lishiga olib keladi. Erituvchi tarkibining o'zgarishi to'rlar bo'lishida elastik moduli qiymatining 2 – 3 barobar o'zgarishiga olib kelishi mumkin. Erituvchi sifatining o'zgarishi G ning murakkab o'zgarishiga sabab bo'ladi.

Polidimetilsiloksan geli konsentrasiyasining kamayishi bilan shakllanish jarayoni va fazoviy qatlanishi ham kuchayadi, natijada G ning quymati tezda o'zgaradi. Gel konsentrasiyasining ortishi bilan bu ikkala jarayon ham sekinlashadi va shuning uchun ham erituvchi sifatining yomonlashuvi bilan G ning qiymati deyarli o'zgarmaydi.

To'ring muvozanatli shishish darajasining erituvchi sifatining o'zgarishiga qarab kuzatish amaliy ahamiyatga ega. Chunki, polimerni qayta ishlash ana shunday jarayonlarda oshiriladi. Bu vaqtda polimer erituvchida ma'lum darajada shishadi. Uning shishish darajasi erituvchining sifatiga bog'liq.

Navbatdagi 3.5.3–rasmda polimer to'ri (polidimetilsiloksan) ning shishish koeffitsiyentining erituvchi sifatiga qarab o'zgarishi ko'rsatilgan.



3.5.3-rasm. Polidimetilsiloksan uchun to'r miqdori Q ning erituvchining termodinamik sifati γ ga bog'liqligi.

Q – to'r miqdorining eruvchi sifati γ ga qarab o'zgarishi (10% polimer geli uchun) keltirilgan. A – egrisi sof toluolda eritilgan gel uchun. Bunda to'ring miqdori I – sohada ortib boradi. II – sohada deyarli o'zgarmaydi. III – sohada birdan kamayadi.

B-egrisida yomon erituvchidagi (25% AH) polimerda deyarli shishish kuzatilmaydi.

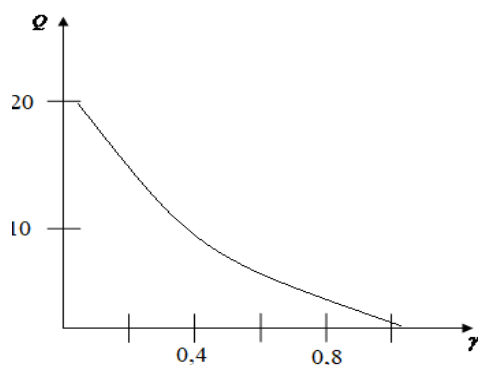
Erituvchi sifatining yomonlashuvi bilan muvozanatli shishish koeffitsiyenti kamayadi (B-egrisi). Shunday qilib to'ring hosil bo'lishi polimer eritilgan erituvchining termodinamik sifatiga bog'liq.

Polimer makromolekulaning shishi bilan birgalikda polimer makromolekulasi hajmining kamayishi tushunchasi ham ilmiy ishlarda uchraydi. Bu polimer makromolekulasining shishishiga teskari bo'lgan jarayondan iborat bo'lib, polimerli geldan erituvchi molekulalarining ajralishi bilan ro'y beradi. Natijada namunaning hajmi kamayadi. Polimer hajmining kichrayishi umumiy holda polimer – erituvchi egallagan hajmidan erituvchi molekulalarining ajralishidan iborat bo'lib, polimerning fazaviy holati o'zgarmasdan ro'y beradi. "Sinerizis" termini ham ishlatilib, bu so'z ham makromolekula hajmining kamayishiga ekvivalent so'zdir. Erituvchida eritilib shishgan polimer makromolekulasida to'r hosil bo'lib, undan erituvchi molekulasining ajralish termodinamik sharoit tufayli ro'y beradi. Xakoun [73] ning ko'rsatishicha har qanday makrosineruzislar ro'y berishidan oldin shu sistemalarda makrosinerezuslar yuzaga keladi, ya'ni to'r hosil qiluvchi polimer erituvchi sistemasidan erituvchi tomchi – molekulalari ajralib chiqadi va bu esa sistemadan chiqarilishi g'ovvak strukturaning hosil bo'lishiga olib keladi. Bundan ko'rinadiki, tikilgan polimerlarda g'ovvak struktura polimerli eritmalardan gel sifatida hosil bo'luvchi erituvchi molekulalarining chiqarilishi – sinerizisi tufayli hosil bo'lishi mumkin.

Ana shunday to'rlangan sistema yomon erituvchida hosil qilinsa struktura yuzaga kelmas ekan. Shu munosabat bilan erish polimerga nisbatan sifatini temperaturani o'zgartirish orqali ta'sirini o'rganish alohida ahamiyat kasb etadi. Agar 10% erituvchidagi polimer eritmasi tarkibida 35% asetonitril (AH) bo'lsayu, hali qatlamlanish ro'y bermagan bo'lsa va bu eritmani 60°C gacha qizdirilsa eritmaning polimerga nisbatan sifati ancha yaxshilanadi va eritma tiniqlashadi. Bu holda to'ring hosil bo'lishi sinerizissiz ro'y beradi. Agar shu eritma xona

temperaturasi (20%) gacha sovitilsa eritmaning xiralashuvi kuzatiladi, ammo sistema avvaliga qizdirilmasdan oldingi tarkibga o'tmaydi va g'ovvak tizim yuzaga kelmaydi. Shunday qilib bu sistema polimerni yaxshi erituvchida toluolda erishidan farq qiladi.

Navbatdagi 3.5.4-rasmda erituvchida eritilgan gel hajmining erituvchining termodinamik sifati yomonlashuvi (binar erituvchi toluol – AH dagi asetonitril miqdorining ortishi) bilan o'zgarish grafigi keltirilgan.



3.5.4-rasm.

Rasmdan ko'rinadiki, erituvchi sifatining yomonlashuvi bilan gel hajmining o'zgarishi sezilarli darajada ro'y beradi.

Shunday qilib o'tkazilgan tajribalar PAMS toluol – AH sistemasida to'r hosil bo'lishi o'ziga xos xususiyatlarga ega ekanligini ko'rsatdi.

Xulosalar

1. Binar erituvchida eritilgan polimerlarning xossalari bir komponentali erituvchida eritilgan polimerlarning xossalaridan ham sezilarli farq qilishiga ilmiy adabiyotlarni o'rganish orqali ishonch hosil qilindi.
2. Yorug'likning polimerli eritmalardan sochilish intensivligini o'rganish orqali o'tkazilgan tajribalar binar erituvchida eritilgan polimerlar uchun bir komponentali erituvchida eritilganidan farq qilishiga olib kelishi ko'rsatildi. Faqatgina binar erituvchining sindirish ko'rsatkichlari bir biriga teng yoki yaqin bo'lganda har ikkala tajriba bir xil natija berishi aniqlangan.
3. Binar erituvchida eritilgan polimer makromolekulasi erituvchilardan termodinamik yaxshi yaxshi komponentani so'rib olishi va shu tufayli aniqlangan molekulyar massa bitta erituvchida aniqlanganidan farq qilishi tajribalar asosida tasdiqlangan.
4. Polimerlar binar erituvchida eritilganda ularning erituvchilarni tanlab so'rib olishini refraktometrik, gel-sorbsiya, zichlik inkrementini o'lchash usullari orqali ham o'rganish mumkinligi ko'rsatilgan.
5. Binar erituvchida eritilgan polimerlarning molekulyar va konformatsion xossalarini turli xil erituvchilarda o'rganish ular juda xilma xil va rang barang ekanligini ko'rsatdi. Ular polimer makromolekulasi tuzilishi, strukturasi va binar erituvchi komponentalari orasidagi o'zaro ta'sirga bog'liq bo'ladi.
6. Polidimetilsiloksan toluol-atsetonitril aralashmasida o'tkazilgan tajribalar erituvchi tarkibining o'zgaishi bilan polimerga nisbatan binary erituvchining termodinamik sifati o'zgarishini ortishi bilan polimerga nisbatan erituvchining termodinamik sifati yomonlasha boradi.

Adabiyotlar

1. Kohn W. Kolloid z. 76, 258 (1936), 87, 3 (1939)
2. Porod G. Monatsh. chem. 80 251 (1949)
3. Kratky O, Porod G. Rec. trav chim. 68 251 (1949)
4. Тачер А.А Физика - химия полимеров. "Химия" (1968)
5. Flory P.J. Amer. chem. Soc. 87, 1833 (1965). Disc. Faraday Soc. N 497 (1970)
6. Френкель С.Я. Ельшевич Г.К Панов Ю.П. в книге Успехи химии и физики полимеров "Химия" (1970)
7. С.Р.Рафиков, В.П.Будтов, Ю.Б.Моноков. Введение в физика - химию растворов полимеров. "Наука" (1978)
8. Flory P.J. J. Chem. Phys 10, 51 (1942)
9. Huggins M. J.Phys Chem. 46, 151, (1942)
10. Цветков В.Н. Эскин В.Е. Френкель С.Я. Структура макромолекул в растворе "Наука" (1964)
- 11.Адамски П. Высокомолек соедин. А 12, 2770 (1970)
- 12.Похваленский Е.Д, Дмитриева Г.С. В книге Процессы структураобразования в растворах и гелях полимеров. Изд. Саратов Унивр. 1971. ст. 55
- 13.Болотникова Л.С. ва бошқалар. В книге Синтез, структура и свойства полимеров "Наука" 1970. с 188
- 14.Cornet C.F. Ballegooijen H. Van. Polymer 7, 293 (1966)
- 15.Bianchi U. Magnasco V, Rossi G. Ric sci 28, 1412 (1958)
- 16.Ellas H.G. Makromol. Chem. 33, 140 (1959). Ellas A.G et all. J.Polymer Sei 46,264
- 17.Napper D.R. Polymer 10, 181 (1969)
- 18.Yamakowa H at all . J.Chem Phys 38, 1759 (1969)
- 19.Flory P. J.Chem Phys 17, 303 (1949)
- 20.Zimm B. J.Chem Phys 14, 164 (1946)
- 21.Orofino T. Flory P. J.Chem Phys. 48, 1067 (1957)
- 22.Gee G. "Trans Faraday Soc" 40, 468 (1944)
- 23.Фукс О, "Хим. и технология полимеров" N2, 3 (1957)
- 24.Utracki L. "Polymery tworaywa wielkoczasteczkowe" 2, 50 (1974)

25. Lety - Sittel G, Sebrille B. Audenbert R. Quivo rop G. "C. r Acad Sei" S274, 256
26. Shultz A.R. Flory P.J. "J. Polymer Sei" 15, 231 (1955)
27. Flory P.J. Principles of Polymer Chemistry, Cornell Univ press Jthaca N.Y (1953)
28. Yamomota M, White J.L. "Makromolecules" 5, 58 (1972)
29. Suh K. W. Clarke D.H. "J polymer sei" A1 5 1671 (1967)
30. Yaghino T, Fujisawa K. J polymer Sei A2 2, 965 (1967)
31. Friedberd F, Brown W, Henley D. Ohman I. "Makromolecules Chem" 66, 168
32. В.Е. Эскин. Расеяние света растворами полимеров и свойства макромолекул
"Наука" 1986, стр 16
33. Ewart R.H, Roe C.P Devaye P. J.Chem Phys vol 14 №11, 687-695 (1946)
34. Strazielle G. Benoit A. J.Chem Phys №7 678 (1961)
35. Yashino T. Tanzawa H.J.Chem phys. vol 32, p 2382 - 2385 (1962)
36. Casassa E.F. Polymer J. vols, p 517 - 525 (1972)
37. Lange H. Kolloid - Ztschez. Bd, 199, №2,8. 128 - 135 (1964)
38. Lange H. Kolloid - Ztschez. Bd, 209, №1, s 26 - 33 (1966)
39. Wunderlih W. Makromolek Chem. №9 2465 - 2477 (1981)
40. Dondos A, Benoit H. "J. Polym. Sei" vol 7, №5, 335 - 341 (1969)
41. Эскин В.Е. Некрасова Т.Н. Жураев У. ДАН СССР. Т 211. №4. 908 - 910
(1973)
42. Eskin Y. E. Neprasova T.N. Zhuraev U. Enrop Polimer J. vol 11, 341 - 345 (1975)
43. Cowie J.M.G. "J Polymer Sei" pt C. №23. 267 - 276 (1968)
44. Cowie J.M.G. Medridle J.T. "Europ Polymer J" vol 8, p 1325 - 1331 (1972)
45. Maillols H. Bardet L. Groml S. "Europ Polymer J" vol 15, p 307 - 310 (1979)
46. Shultz A.R. Ilory P.J. J Polymer Sci vol 15, p 231 - 247 (1955)
47. Yamakowa H. J.chem Phys. vol. 46, p 973 - 981 (1967)
48. Tuzar Z, Kratochvil P. "Coll Grech chen Comm" 32, 3358 (1967)
49. Nagy M, Wulfram E. Gyorti - Szemersi A. "J.Polymer Sci" C39, 169 (1972)
50. Kratochvil P, Pouchly J. Sedlacek B. "J.Polymer Sci" 10, 2057 (1972)
51. Dondos A. "G.r.Acad Sei" c272, 1449 (1971)
52. Sato K. Nishioka A. "Polymer J" 3, 244 (1972)

53. Tuzar Z, Bohdanecky M. "Coll. Czech chem Comm" 34, 289 (1969)
54. Poushly J, Zivny A. Solc K. "J Polymer Sei" C23, 245 (1968)
55. Poushly J, Zivny A. Solc K. "Coll Crech Chem Comm", 37, 988 (1972)
56. Zivny A. Pouchly J. "J Polymer Sei" A - 2, 10 1467 - 1481 (1972)
57. Oth L, Deskeux V. "Bull Soc chem Belges" 63, 285 (1974)
58. Flory P. Fox T. "J Amer chem Soc" 73, 1904 (1951)
59. Бектуров Е.А, Берёза С.В "Изв АН ССР, серия химия" №1, 55 (1970)
60. Abe M, Fujita H. "J Phys chem" 69, 3263 (1965)
61. Adamski P, Karniewicz I. "IUPAC Internet Symp. Macronid chem" Aelsinki prepr. 3, I. (1972)
62. Sifaramich G, Jacobs D. "Makromolek Chem" 164, 237 (1973)
63. Bates T.W. Ivin K.K. "Polymer" 8, 263 (1967)
64. Бектуров Е.А. Лечкунец И.Е. Бакаева З.Х. "Изв. АН. Каз ССР. серия химия" №6, 20 (1971), "Изв. АН. Каз ССР. серия химия" №10, 72 (1973)
65. Бирштейн Т.М. Ануфриева Е.В. Некрасова Т.Н. Птицын О.Б, Шевелева Т.В. "Высокопол соедин" 7, 372 (1965)
66. Anufrieva att all. "J Polymer Sei" C 35, 19 (1968)
67. Dondos A. Benoit H. "Macromolek Chem" 129, 35 (1969)
68. Vasiliyev V.G, Rogovina L.Z. Slonimsky G.L. Polymer 1985. v 26 №10, P1667
69. Dusek K. Hurskiy M. Biological and Synthetic Polymer Networks // Ed.by. Kramer O.L. N.Y. 1986, P 548
70. Кучалов С.Н. Процессы студнеобразования в полимерных системах часть 1. Саратов 1985. С 152
71. Роговина Л.З. Васильев В.Г. Слонимский Г.Л. Влияние природы и концентрации растворителя на формирование и свойства полидиметилсилоксановых сеток. Высокомолекул соедин. Том (А)32, №10, 1990, стр. 2086 – 2092
72. Oryl R.V. Praushitz J.M. Trans Faraday Soc Том (А)32, V 61, № 7 P.1338. (1965)
73. Horkay F, Nagy M. Acta Chim. Acad Sci. Hung. V 107, P 321 (1981)