

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

QARSHI DAVLAT UNIVERSITETI

KIMYO KAFEDRASI

**YUQORI MOLEKULYAR BIRIKMALAR KIMYOSI
fanidan**

Ma'ruzalar matni

Tuzuvchi: dots. E.SH.Yoqubov

Qarshi – 2006

Kirish

Polimerlarga oid ximiya, fizikaviy ximiya va fizika asoslari asrimizning 30-yillaridan boshlab mustaqil fan sifatida jadal sur'atlar bilan rivojlana boshlab, bu sohadagi turli fanlarning yetakchi tarmoqlaridan birga aylandi. Hozirgi kunda halq ho'jaligining turli sohalarini polimerlarsiz tasavvur qilish qiyin. Sanoatning eng yirik tarmoqlari: rezina, plastmassa, ximiyaviy tola, polimer pardalar, lok-bo'yoq, yelim, dielektriklar hamda boshqa tur buyumlar dunyo miqiyosida keng ko'lamda ishlab chiqariladi. Bu sohalarini ham polimerlarsiz tasavvur etib bo'lmaydi. Yuqori molekulyar birikmalar nomining kelib chiqish sababi shundaki, bu moddalar juda katta nisbiy molekulyar massaga ega. Oddiy quyi molekulyar moddalarning nisbiy molekulyar massasi ba'zangina 300-400 lar atrofida bo'ladi, ammo yuqori molekulyar birikmalarning nisbiy molekulyar massasi yuz ming, ba'zan milliondan ortiq bo'ladi. Masalan, tabiiy kauchukning nisbiy massasi 70000-250000 atrofida (vaholanki suvning nisbiy massasi 18 ga teng).

Yuqori molekulyar birikma molekulasiining massasi katta bo'lganligi uchun molekulalarini makromolekullar deb ataladi. Ko'pchilik yuqori molekulyar birikmalarning makromolekulalari ko'p marta takrorlanadigan bir xil tarkibli atomlar gruppasi — oddiy bo'g'inlar — zvenolardan tuzilgan bo'ladi. Masalan, tabiiy kauchukning makromolekulalarini juda ko'p sonidagi — C_5H_8 — tarkibli oddiy zvenolar tashkil etadi. Oddiy zveno deganda makromolekulani tashkil etgan dastlabki quyi molekulyar moddaning ko'p marta takrorlanadigan qoldig'ini tushunmoq kerak. Ular o'zaro ximiyaviy bog'lar bilan birikib polimerlarni hosil qiladi. Elementar (oddiy) bo'g'inlar bir xil yoki boshqa-boshqa tarkibga ega bo'lishi mumkin. Polimer sintezi uchun olingan dastlabki moddalar monomerlar deb ataladi. Masalan, kraxmal makromolekulasiining oddiy bo'g'ini glyukoza qoldig'i $C_6H_{10}O_5$ — bo'lgani uchun kraxmal makromolekulasiining ximiyaviy formulasi $(C_6H_{10}O_5)_n$ ko'rinishga ega. Bu formuladagi n takrorlanadigan oddiy zvenolar sonini ko'rsatadi va polimerlarni sh ko'effitsenti deb ataladi. Masalan, kraxmalning monomeri glyukozadan iborat.

Polimerlar makromolekulasiining shakli jihatidan chiziqsimon (uzunchoq), tarmoqlangan va to'rsimon polimerlarga bo'linadi. Chiziqsimon polimerlarning makromolekulalarini bo'yi juda uzun bo'lib, eni bo'yiga nisbatan juda kichik bo'ladi. Masalan, tsellyuloza (chiziqsimon) makromolekulasiining eni bir nanomerdan kichik bo'lgani holda uning bo'yi yuz nanomerdan uzundir. Tarmoqlangan polimerning makromolekulasi albatta yon zanjirga ega bo'ladi. To'rsimon polimerlar makromolekulasi albatta zanjirga ega bo'ladi. To'rsimon polimerlar bir-birlari bilan ko'ndalang ximiyaviy bog'lar orqali birikkan makromolekulyar zanjirlardan tuziladi.

Polimerlar tarkibida bir xil tarkibga ega bo'lgan turli o'lchamdagi makromolekulalar borligi tufayli ular o'rtacha molekulyar massalar bilan xarakterlanadi.

Ko'pincha molekulyar massasi 5000 dan yuqori bo'lgan moddalarga o'xshash, lekin molekulyar massasi 500 dan 5000 gacha bo'lgan birikmalar oligomerlar deb ataladi.

Polimerlar kelib chiqishi, tabiatda uchrashi, olinishiga qarab tabiiy, sun'iy yoki sintetik polimerlarga bo'linadi. Ma'lumki, tabiiy polimerlar o'simliklar va hayvonot olamida tiriklikning asosini tashkil etadi. O'simliklar organizmining asosiy tarkibiy

qismi tsellyuloza, kraxmal, lignin va pektin kabi tabiiy polimerlardan tashkil topgan bo'lsa, xayvonot olamida tiriklikning asosini oqsil moddalar, gormonlar va pektin kabi tabiiy polimerlarni oqsil moddalar, gormonlar va fermentlar tashkil qiladi. Tsellyuloza to'qimachilik sanoatida asosiy xomashyo xisoblansa, kraxmal oziq-ovqat sanoatining asosidir.

Sun'iy polimerlar, mavjud bo'lgan tabiiy polimerlarni ximiyaviy o'zgarishlarga uchratib hosil qilinadi. Tabiiy polimerlarga tsellyuloza va kraxmalning turli-tuman hosilalari tabiiy ipak, oqsillar, shuningdek, charm va mo'yna sanoatining asosiy xomashyosi bo'lgan kollagen, kertatin va boshqalarini misol tariqasida keltirish mumkin.

Sintetik polimerlar tabiatda uchramaydi. Ular faqat ximiyaviy yo'llar bilan hosil qilinadi. Hozirgi zamonda juda kyp sintetik polimerlar o'zlarining ajoyib xossalari bilan, tabiiy polimerlar bilan raqobatlasha oladi va ba'zida ulardan ustun turadi. Ma'lumki, texnikada ko'p miqdorda ishlatiladigan tabiiy polimerlardan biri-tabiiy kauchukdir; biroq olinadigan barcha tabiiy kauchuk texnika ehtiyojini qanoatlantirish uchun yetarli emas. Polimerlar ximiyasi va texnologiyasi texnologiyasi esa o'z xossalari jihatidan tabiiy kauchukdan qolishmaydigan sintetik kauchuk ishlab chiqarish imkoniyatini yaratadi. Bu kauchuklar haroratning anomal sharoitlariga (o'ta sovuq va o'ta issiq holatlarga), shuningdek turli agressiv muhitlarga chidamliligi bilan kauchuklardan ustun turadi. Tirik tabiatda organik polimerlar qay darajada ahamiyatga ega bo'lsa, jonsiz tabiatda anorganik polimer moddalar shu darajada ahamiyatlidir. Ma'lumki, yer sharining asosiy qismini kremniy, alyuminiy kabi elementlarning oksidlari tashkil etadi. Ular o'zaro birikib makromolekulalar ham hosil qiladi. Mineral jinslar, asosan, ana shu makromolekulalardan tashkil topgan. Bularning ichida kremniy (IV) – oksid polimerlari asosiy o'rinni egallaydi. Uning miqdori yer qobig'ining 50 – 60 % ini tashkil qiladi. Undan tashqari kremniy tabiatda murakkab yuqori molekulyar silikatlar (ko'pincha alyumosilikatlar) holida ham uchraydi: chunonchi, kvarts, tog' jinslari va qum silikat angidridning polimerlaridir. Biroq shuni qayd qilish kerakki, anorganik polimerlar erituvchilarda erimaydi, qizdirilganda yumshamaydi, shu sababli ularni toza holda ajratib olib, molekulyar massasini aniqlashga imkoniyat yo'q. Shuningdek, ularning fizikaviy va ximiyaviy xossalari, tarkibiga bog'liq bo'lgan xususiyatlari ham mukammal o'rganilgan emas.

Yuqorida qayd qilingan xususiyatlar organik polimerlarda yaxshi o'rganilgan. Bunday ma'lumotlarni qo'lga kiritishda ximiya, fizika va mexanika fanlarining nazariy va amaliy yutuqlaridan keng miqyosda foydalanilgan ushbu darslikda polimerlarning hozirgi zamon nuqtai nazaridan tuzilishi, ularning fizikaviy, ximiyaviy xossalarini yoritishga alohida e'tibor berilgan. Shuningdek, sun'iy yuqori molekulyar birikmalarni sintez qilish usullari, polimerlarda sodir bo'ladigan ximiyaviy va fizikaviy o'zgarishlarning mexanizmi, polimerlarning eritmaları va ayrim vakillari to'g'risida zamonaviy ma'lumotlar bayon etilgan. Polimerlarning fizikasi va ximiyasi kursini o'rganuvchi talabalarga va bu fanni mustaqil o'zlashtiruvchilarga oson bo'lsin uchun, materiallar mumkin qadar soddalashtirilgan holda, jonli tilda yoritishga harakat qilindi.

Makromolekula zanjirining tuzilishi.

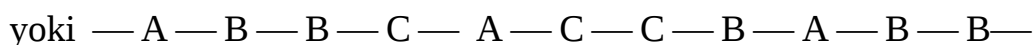
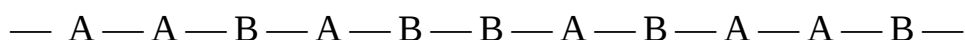
Yuqori molekulyar birikmalar molekulasi oddiy bo'g'inlardan tashkil topgan bo'lib, ular quyidagicha o'zaro bog'langan bo'ladi:



bu yerda, A — takrorlanuvchi zveno; n — bo'g'inlar soni bo'lib, polimerlanish darajasini ifodalaydi. Polimerlanish darajasi polimerning molekulyar massasi (M) va monomer molekula massasi (m), bilan o'zaro; $P = M/m$ nisbatda bog'langan bo'ladi. Bundan $M = P \cdot m$, ya'ni polimerning molekulyar massasi (M), uning oddiy bo'g'in molekulyar massasi (m) ning polimerlanish darajasi (P) ga ko'paytmasiga teng.

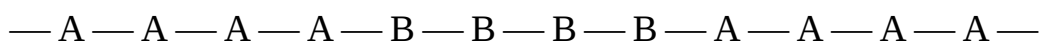
Polimerlarni hosil qiladigan quyi molekulyar moddalarni monomerlar deyiladi (mono – bir demakdir). Agar polimer hosil bo'lishida monomer molekulasi to'liq o'zgarmagan holda makromolekula tarkibiga o'tsa, takrorlanuvchi zvenoni monomer bo'g'in deb ataladi.

Bir xil tarkibli monomerlardan hosil bo'ladigan makromolekulani *gomopolimerlar* deyiladi. Polimer hosil bo'lishida turli xil monomerlar ishtirok etsa, turli tarkibli zvenolar ko'p marta takrorlansa, bunday polimerlarni *sopolimerlar* deyiladi. Masalan, tarkibi turlicha monomer zvenolarni A, B, C deb ifodalasak, ulardan hosil bo'lgan sopolimerlarning tuzilishi quyidagicha bo'ladi:



Sopolimer makromolekulasida ko'p marta qaytariladigan zvenolar joylanishining ketma-ketligi tartibsiz bo'lsa, bunday sopolimer *statik sopolimer* deb ataladi.

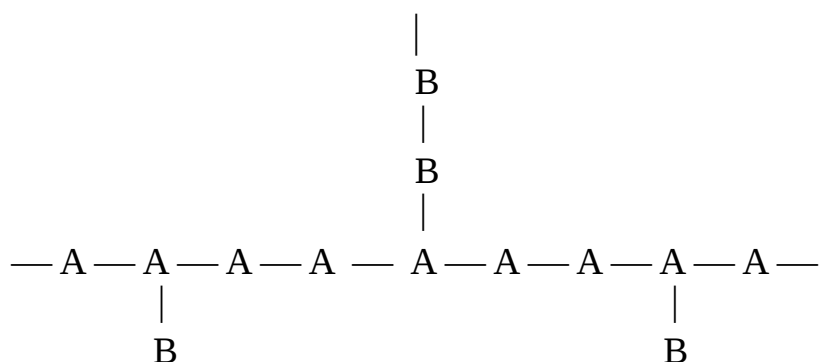
Ba'zi sopolimer makromolekulasida monomer zvenolari batartib joylashgan bo'ladi. Masalan:

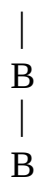
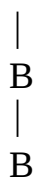


bunday sopolimerlar *blok sopolimerlar* deyiladi.

Makromolekulani asosiy zanjiriga ikkinchi biror – bir monomer zvenolari quyidagicha bog'langan bo'lsa, bunday sopolimerlarga *payvand sopolimerlar* deyiladi.

Endi makromolekulada yonma – yon joylashgan monomer zvenolarini bir – biriga nisbatan turli fazoviy holatlarini (konfiguratsiyalarini) qarab chiqamiz.



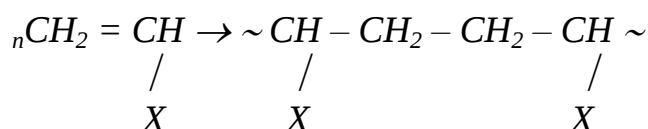


Shuni eslatib o'tish kerakki, bu holatlar « yaqin tartibli » tuzilish deb yuritiladi va o'z navbatida « yaqin tartibli » konfiguratsiyalar sturuktur va fazoviy izomerlarga bo'linadi.

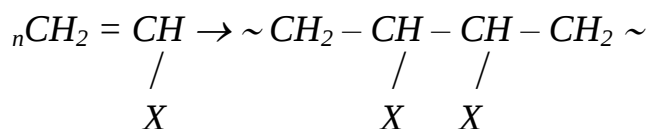
Sturuktur izomerlar polimer makromolekulasida monomer zvenolarining bir-biriga nisbatan qanday xolatda birikkanligini xarakterlaydi. Odatda bunday birikishlar uch xil bo'ladi.

« boshga-bosh »; 2) « boshga-dum »; 3) « dumga-dum ».

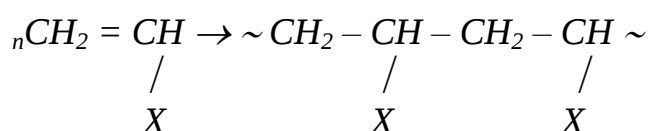
Agar $\text{CH}_2 = \text{CH}$ tipidagi monomerlarning CH_2X gruppasini “ bosh ” va CH gruppasini “ dum ” deb hisoblasak, yuqorida aytilgan uch xil birikish quyidagi shaklni oladi:



“ boshga – bosh ” birikish

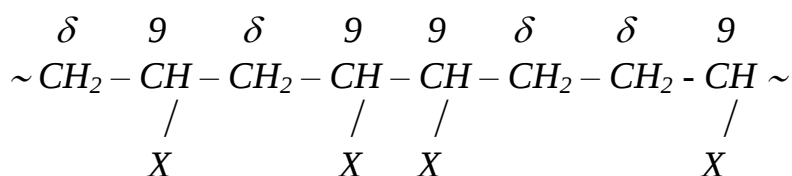


« dumga – dum » birikish

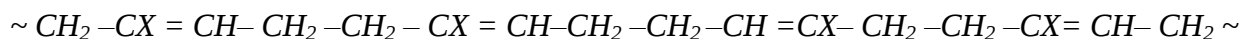


“ boshga – dum ” birikish

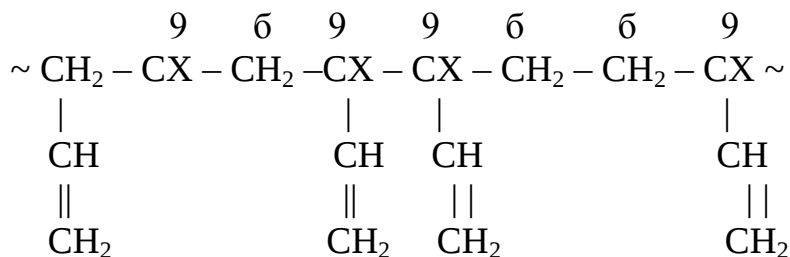
Amalda polimer makromolekulasi zanjirida uch xil birikish kuzatiladi. Bunday birikish aralash holda ro'y beradi:



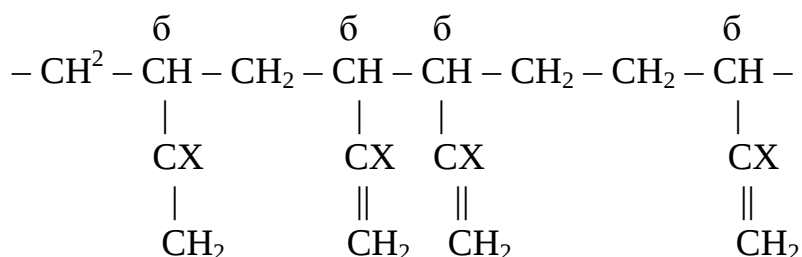
Dien uglevodorodlardan hosil bo'lgan polimerlarda sturuktur izomerlar turlicha bo'ladi. Molekulasi $\text{CH}_2 = \text{CX} - \text{CH} = \text{CH}_2$ ko'rinishiga ega bo'lgan (bu yerda $\text{X} = \text{H}$, CH_3 Cl) monomer bitta yoki ikkala qo'shbog'i bilanreaktsiyaga kirishishi mumkin. Agar reaktsiyaga ikkala qo'shbog' bilan kirishsa, bunday polimerning strukturasi “boshga-dum”, “ boshga-bosh”, “dumga-dum” tuzilishlariga ega bo'lishi mumkin.



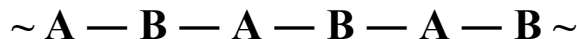
Agar birikish reaksiyasida bitta qo'shbog' ishtirok etsa, 1, 2 (1) yoki 3, 4 (11) tipidagi strukturalarni kuzatish mumkin.



Yoki



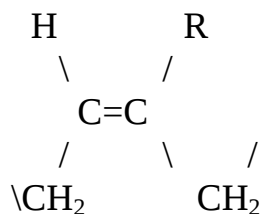
Sopolimerlarda xam sturuktur izomerlarning bir necha turi bo'lishi mumkin. Biroq bunda struktur izomerlar soni gomopolimerlardagiga qaraganda ancha ko'proq bo'ladi. Statik polimer molekulari zanjirida monomer zvenolari ketma-ket;



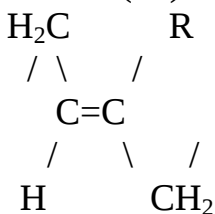
Ko'rinishida birikishi, yoki diada (ikkita zveno); triada (uchta zveno); tetrada (to'rtta zveno) ko'rinishida birikkanda ham, shu diada, triada va tetradalarning ichlarida ham gomopolimerlardagiga o'xshash struktura izomerlar mavjud bo'ladi. Makromolekula zanjiri diada (1), triada ko'rinishidagi halqalarning o'zi ham tartib bilan takrorlanuvchi (1) yoki statik (11) ko'rinishida bo'lishi mumkin:



Makromolekulalarning konfiguratsiyasini xarakterlashda organik ximiya kursidagi tushunchalardan foydalaniladi. Masalan, tarkibida qo'shbog' bor polimerlar makromolekulalarida ikki xil izomer ko'rinishidagi bo'g'inlar joylanishi mumkin: *tsis* — (1) va *trans* — (11).



I

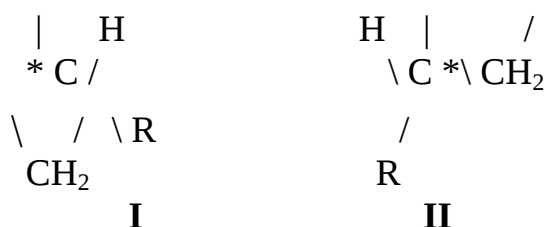


II

Bu zvenolarda qo'shbog' stereoizomerlar markazi hisoblanadi. Tsis shakldagi o'rinbosarlar qo'shbog' tekisligining bir tomoniga joylashsa, trans shaklda tekislikning ikkala tomoniga joylashadi. Polimerlarda bundan tashqari yana l : d optik izomerlar ham mavjud bo'ladi.

Ma'lumki, polimerlanish jarayonida
$$\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{CH}_2 = \text{C} - \text{R} \end{array}$$
 tipidagi monomerlarning uchlamchi
$$\begin{array}{c} | \\ \text{H} \\ \text{C} - \text{R} \end{array}$$
 uglerod atomlari, makromolekula

zanjirida assimmetrik bo'lib qoladi, natijada monomer bo'g'inida optik faollik namoyon bo'ladi va ikki xil optik izomerlarga ega b'yladi: bulardan biri l — izomer, u qutblangan nur tekisligini chapga buradi; (1), ikkinchisi — d izomer, u nurning qutblanish tekisligini o'ngga buradi; (11)



Bir tipdagi monomerlar, ya'ni stereoizomerlar (l va d) birikkanda izotaktik struktura, stereoizomerlar makromolekula zanjirida muntazam navbatma-navbat almashib joylashib bo'lsa, sindiotaktik struktura hosil bo'ladi.

Polimerlarni ataktik strukturasida esa l va d stereoizomerlar tartibsiz joylashgan bo'ladi. Izotaktik va sindiotaktik tuzilishdagi polimerlar umumiy holda stereotartibli polimerlar deb yuritiladi. Stereotartibli polimerlarda monomer zvenolari “ boshga-dum” ko'rinishida birikadi.

Ximiyaviy tarkibi bir xil bo'lgan ataktik va stereotartibli polimerlar o'zlarining fizikaviy xossalari bilan o'zaro tubdan farq qiladi. Polimerlarni fazodagi tartibli tuzilishi ortib borishi bilan uning zichligi ortadi, kristallanishi ortib, mustaxkamligi oshadi, lekin eruvchanligi pasayadi.

Stereotartibli polimerlar $\text{CHX} - \text{CHU}$ ko'rinishidagi monomer bo'g'inlardan ham hosil bo'ladi. Bu holatda ham molekulalar “boshga-dum” ko'rinishida birikadi; ularni disintiotaktik konfiguratsiyali polimer deyiladi. Monomer tarkibidagi ikkala uchlamchi uglerod atomlari polimer tarkibida assimmetrik atomlar bo'lib qoladi.

Polimer makromolekulalarining ximiyaviy tuzilishini o'rganish bilan bir qatorda ularning fazoviy geometrik tuzilishini o'rganishga ham alohida e'tibor berish lozim. Makromolekulalar geometrik shakliga qarab chiziqsimon, tarmoqlangan va to'rsimon tuzilishlarda bo'ladi. O'z navbatida to'rsimon polimerlar narvonsimon, parketsimon va uch o'lchovli fazoviy tuzilishga ega bo'lgan polimerlarga bo'linadi.

Chiziqsimon polimerlarda makromolekulaning uzunligi, uning ko'ndalang o'lchamidan yuz va ming marta katta bo'ladi. Bunday polimerlarga tsellyuloza, tabiiy kauchuk, fibroin, kazein, shuningdek, ko'pgina sintetik polimerlar kiradi.

Tarmoqlangan polimerlarning makromolekulalari yon tomondan shoxchalangan ko'rinishiga ega bo'ladi. Bunday polimerlarga kraxmal, glikogen, shuningdek, sintetik

yo'l bilan olinadigan ko'pgina payvand sopolimerlar misol bo'la oladi. To'rsimon polierlarda makromolekulalar choklangan bo'ladi, bunday polimerlar erituvchilarda erimasligi, issiqlik ta'sirida suyuq holatga o'tmasligi bilan ajralib turadi. Vulkanlangan kauchuk, rezina, divinilsopolimerlari fazoviy tuzilishdagi fenolformaldegid va karbamidformaldegid smolalari bunday polimerlarga misol bo'la oladi.

Tarkibi va tuzilishi jixatidan bir xil, ammo molekula massasi (polimerlanish darajasi) turlicha bo'lgan yuqori molekulyar birikmalar polimergomologik qatorni tashkil qiladi. Amalda har qanday polimer modda o'zining turli o'lchamdagi makromolekulalardan iborat murakkab polimergomologik qatorni hosil qiladi. Hozirgacha ularni bir xil molekulyar massaga ega bo'lgan aniq fraktsiyalarga ajratish imkoniyati topilmagan. Shuning uchun ham odatda, polimerning molekula massasi haqida gap borganda, unga qoi'shimcha ravishda molekulyar massaviy taqsimlanish funktsiyasi degan tushuncha beriladi. Taqsimlanish funktsiyasi 1 g polimerdagi ma'lum molekulyar massaga ega bo'lgan makromolekulalar miqdorini ko'rsatadi va polidisperslikning matematik ifodasidagi ko'rsatkich hisoblanadi. Polimer makromolekulasida molekulyar massa ko'rsatgichi muayyan birikmani xarakterlovchi doimiy qiymat bo'lmay, o'rtacha statistik kattalikdir. Shuning uchun ham polimerlar ximiyasida o'rtacha molekulyar massa degan tushuncha kiritiladi.

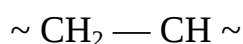
Yuqori molekulali birikmalarning sinflanishi va nomlanishi.

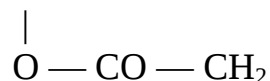
Polimerlar ximiyaviy tuzilishiga ko'ra organik, anorganik va elementorganik polimerlarga ajratiladi.

Organik polimerlarda makromolekulaning asosiy zanjirida uglerod atomlari (shuningdek, kislorod, azot va oltingugurt atomlari ham) bo'lishi mumkin. Yon zanjirda esa vordorod, galogen yoki boshqa element atomlari asosiy zanjirdagi uglerod atomlari bilan bevosita yoki bilvosita birikkan bo'ladi.

Anorganik polimerlar ugleroddan boshqa elementlarning atomlaridan tuzilgan bo'lib, yon zanjirida ham uglevodorod radikallari bo'lmagan yuqori molekulyar birikmalardir.

Elementorganik polimerlarda — makromolekulaning tuzilishini uglerod atomlari bilan birgalikda anorganik element atomlarining gruppalari tashkil qiladi. O'z navbatida elementorganik polimerlar uch gruppaga ajratiladi: 1) Asosiy zanjir anorganik elementlardan tashkil topgan bo'lib, ularning yonida organik element gruppalari joylashadi; 2) Asosiy zanjir uglerod atomlaridan tashkil topgan bo'lib, yon zanjirda azot, kislorod, oltingugurt va galogenlardan boshqa elementlar bevosita uglerod atomlari bilan bog'lanadi; 3) Asosiy zanjir organik va anorganik atomlar gruppalaridan hosil bo'lgan polimerlar. Har qaysi sinflar o'z navbatida gomozanjirli va geterozanjirli polimerlarga ajratiladi. Gomozanjirli polimerlarda asosiy zanjir bir xil element atomlaridan tashkil topgan bo'ladi. Geterozanjirli polimerlarda esa asosiy zanjir turli xil element atomlaridan tashkil topadi. Polimerlarni gomozanjirli va geterozanjirli gruppalarga ajratganda yon gruppaning tarkibi va tuzilishi hisobga olinmaydi. Masalan, polivinilatsetatda — atsetil $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{O}$ - gruppaga yon zanjirda joylashgan.





Asosiy zanjir esa faqat uglerod atomlaridan tashkil topgan; shuning uchun bu polimer to'yingan uglevodorodlarning gomozanjirli hosilasiga kiradi. Polietilenadipinatda esa murakkab efir — CO — O — gruppasi asosiy zanjirda joylashgan bo'ladi:



Shuning uchun bunday polimerlar kislorod saqlagan geterozanjirli polimerlar deyiladi.

Organik gomozanjirli polimerlar, odatda karbozanjirli polimerlar deyiladi. Ularda asosiy zanjir uglerod atomlaridan iborat. Karbozanjirli polimerlarning nomi dastlabki monomer nomining oldiga *poli* — qo'shimchasini qo'shish bilan tuziladi, masalan, etilendan olingan polimer polietilen, propilendan olingan polipropilen, akril kislotadan olingani esa poliakril kislota deb ataladi. Barcha karbozanjirli polimerlar organik ximiyadagi sinflanishga binoan organik birikmalarning yuqori molekulyar vakillari hamda shu birikmalarning hosilalari deb hisoblanadi va quyidagi sinflarga bo'linadi.

Gomozanjirli anorganik polimerlar faqat 111 — V1 grupp elementlaridangina olingan. Anorganik ahamiyatga ega bo'lgan anorganik polimerlar davriy sistemaning 1V va V1 grupp elementlari polimerlaridir. Quyida ba'zi bir gomozanjirli anorganik polimerlarning nomlanishi va tuzilish formulasi keltirilgan:

Karbozanjirli yuqori molekulali birikmalarning sinflanishi.

Nomlanishi

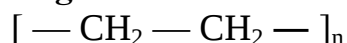
formulasi.

1

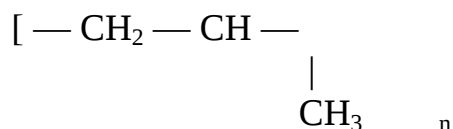
2

To'yingan uglevodorodlar

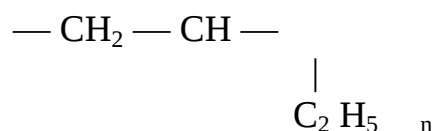
Polietilen



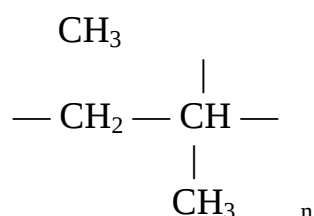
Polipropilen



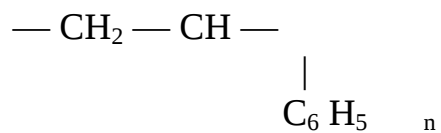
Polibutilen



Polizobutilen

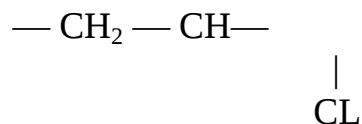


Polistirol

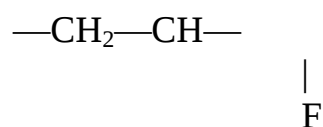


To'yingan uglevodorodlarning galoidli hosilalari

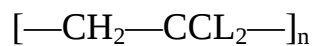
Polivinilxlorid



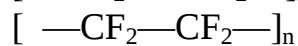
Polivinilftorid



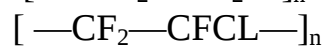
Polivinilidenxlorid



Politetraftoretlen

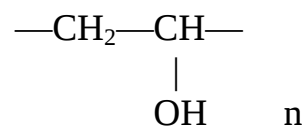


Politriftorxloretilen

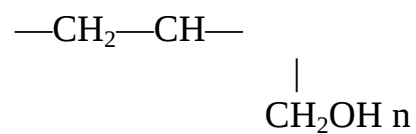


Spirtlar va ularning hosilalari

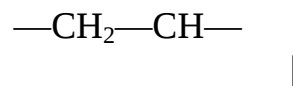
Polivinilspirt



Poliallil spirt

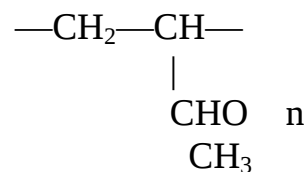


Polivinilatsetat

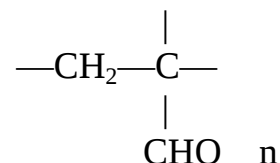


Aldegid va ketonlar

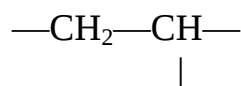
Poliakrolein



Polimetilakrolein



Polivinilmetilketon



Polimerlarning molekulyar massasi.

Quyi molekulyar moddalar uchun molekulyar massa M o'zgarmas qiymatga ega bo'lib, shu moddaning xarakterli kattaligi hisoblanadi.

Polimerlarning quyi molekulyar birikmalardan farq qiluvchi asosiy xususiyatlaridan biri, ularning yuqori molekulyar massaga ega ekanligidir. Polimer makromolekulalari tarkibida zvenolar soni va polimerlanish darajasi bir-biridan farq qiladi, shuning uchun ularning uzunligi va molekulyar massasi turlicha bo'ladi. Polimerlarga xos bu xususiyat *p o l i d i s p e r s l i k* (polimolekulyarlik) deb ataladi. Shu sababdan polimerlar uchun muhim kattalik hisoblangan molekulyar massa doimo o'rtacha qiymatga ega bo'lib, o'rtacha molekulyar massani M bilan ifodalanadi. O'rtacha molekulyar massalari bir xil bo'lgan polimerlarda ham polidisperslik bir-biridan keskin farq qilishi mumkin. Bu farqni miqdoriy jihatdan xarakterlash uchun ikkinchi muhim kattalik – *m o l y e k u l y a r m a s s a v i y t a q s i m l a n i s h* (MMT) tushunchasi kiritilgan. Polimerlarda alohida olingan makromolekulalarni molekulyar massasi bir-biridan qanchalik keskin farq qilsa, polidisperslik shunchalik yuqori va polimerlar keng chegaradagi molekulyar massaviy taqsimlanishga ega bo'ladi. Polimerlarda molekulyar massalar orasida o'rtacha miqdoriy nisbatni aniqlashning bir necha uslubi mavjud. Bu uslubga asoslangan holda o'rtacha molekulyar massa M , molekulyar massaning o'rtacha raqami yoki o'rtacha raqamli molekulyar massa M_n , o'rtacha massaviy M_w yoki o'rtacha vaznli M_z — nomga ega molekulyar

massalarga ajratiladi. Molekulyar massasi katta-kichik bo'lgan makromolekulalarning umumiy massasini shu makromolekulalarning umumiy soniga nisbati o'rtacha raqamli molekulyar massani xarakterlaydi.

Amalda polimerlarni ma'lum kontsentratsiyali eritmasidagi makromolekulalar sonini aniqlash bilan o'rtacha raqamli molekulyar massa topiladi.

$$M_n = \frac{M_1 N_1 + M_2 N_2 + \dots + M_m N_m}{N_1 + N_2 + \dots + N_m} = \frac{\sum M_i N_i}{\sum N_i} = \sum M_i n_i$$

Bu yerda $M_1; M_2; \dots M_m$ (M_j) --- turli uzunlikdagi makromolekulalarning molekulyar massalari; $N_1; N_2; \dots N_m$ (N_j) --- muayyan molekulyar massaga ega bo'lgan makromolekulalar soni,

tipidagi molekulalarning nisbiy miqdori.

Osmotik bosimni o'lchash va ximiyaviy usullar yordamida topilgan molekulyar massa o'rtacha raqamli molekulyar massa hisoblanadi, chunki topilgan kattaliklar ma'lum eritma kontsentratsiyasidagi makromolekulalar soniga bog'liqdir.

Turli molekulyar massaga ega bo'lgan makromolekulalarning umumiy massasini, shu makromolekulalarning massasi yig'indisiga nisbatidan o'rtacha massaviy molekulyar massa topiladi:

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

Bu yerda $G_1; G_2; \dots G_m$ (G_j) — ma'lum massaga ega bo'lgan hamma makromolekulalar masasining yig'indisi $G_j = M_j N_j$, formuladagi N_j ni makromolekulalarning nisbiy miqdori n_j bilan almashtirsak:

$$M_w = \frac{\sum M_i^2 n_i}{\sum M_i n_i} \text{ бўлади.}$$

Yorug'likning sochilishi (yoyilishi) va sedimentatsion muvozanati yordamida aniqlangan molekulyar massa polimerning o'rtacha massaviy molekulyar massasi to'g'risida ma'lumot beradi, chunki bu kattaliklar faqat polimer eritmasining kontsentratsiyagagina bog'liq bo'lmay, balki polimer molekulalarining massasiga, disperslik darajasiga ham bog'liq. — o'rtacha molekulyar massa quyidagi formula bilan ifodalanadi:

$$M_z = \frac{\sum M_i^3 G_i}{\sum M_i G_i} = \frac{\sum M_i^3 N_i}{\sum M_i^2 N_i} = \frac{\sum M_i^3 n_i}{\sum M_i^2 n_i}$$

Polimerlarda raqamiy va vazniy molekulyar massaning taqsimlanishi shu polimerlarni hosil bo'lish kinetik qonuniyatlariga asoslangan holda nazariy jihatdan

hisoblanishi yoki tajriba yo'li bilan topilishi mumkin. Tajriba yo'li bilan polidisperslik aniqlanganda polimerlar fraktsiyalarga ajratiladi. Fraktsiyalarga ajratish ikki xil bo'ladi; p r e p a r a t i v f r a k t s i y a l a s h — bunda fraktsiyalar ajratib olinib, ularning hosilalari maxsus usullar bilan tekshiriladi; a n a l i t i k f r a k t s i y a l a s h — bunda fraktsiyalar alohida ajratib olinmay tajribalar orqali taqsimlanish diagrammasi (egri chizig'i) chiziladi.

Fraktsiyalab cho'ktirish, fraktsiyalab eritish, fraktsiyalab taqsimlash va shu kabilar p r y e p a r a t i v f r a k t s i y a l a s h deyiladi. Turbidimetrik titrlash, ultratsentrifugada sedimentatsion muvozanatni aniqlash, yorug'lik sochilishini o'rganish kabi usullar analitik fraktsiyalashning eng muhim omillari hisoblanadi.

Polimerlarni polidispersligi, odatda, grafik bilan ifodalanadi, bu usul fraktsiyalash natijalarini yaxshi tasvirlaydi.

Fraktsiyalash natijasida tajribadan olingan ma'lumotlar asosida vazniy molekulyar massaning taqsimlanish grafigini chizish uchun ordinatalar o'qiga har fraktsiya massasining polimer massasiga nisbati abstsissalar o'qiga esa shu fraktsiyaning molekulyar massasi M qo'yiladi. Hosil qilingan egri chiziq esa vazniy molekulyar massa taqsimlanishni integral diagrammasi hisoblanadi.

Differentsial egri chiziqlarni hosil qilish uchun fraktsiyalangan namunalarning molekulyar massasi M bilan, tashkil qilgan mollar yoki massa ulushlari orasidagi bog'lanish ko'rsatiladi. Har qaysi fraktsiyaning mollar yoki massa ulushi quyidagi formula bo'yicha hisoblanadi:

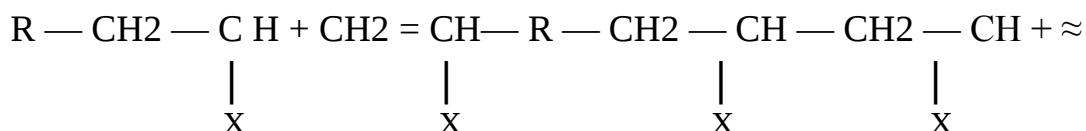
$$\frac{1}{N} \frac{dN_i}{dM}; \quad \frac{1}{m} \frac{dm_i}{dM}$$

Bu yerda N - molekullarining umumiy soni, N_i – molekulyar massasi M ga teng bo'lgan molekullar soni; m_0 - polimerning umumiy massasi; m_i - molekulyar massasi M ga teng bo'lgan polimerni massasi.

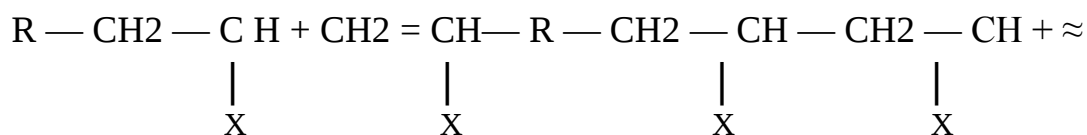
Alohida olingan fraktsiyalarning molekulyar massalari bir-biridan qancha ko'p farq qilsa va fraktsiyalar o'zaro nisbatlari qanchalik katta bo'lsa, o'rtacha raqamiy va o'rtacha vazniy molekulyar massalar orasidagi farq shunchalik katta bo'ladi. Shuning uchun ko'pgina yuqori molekulyar birikmalarning polidispersligini ifodalash uchun M_w / M_n nisbatdan foydalaniladi, bu nisbat p o l i d i s p y e r s l i k d a r a j a s i K_d yoki p o l i d i s p y e r s l i k k o e f f i t s y e n t i deb ataladi. $R - CH_2 - CH - CH_2 - CH + \approx$



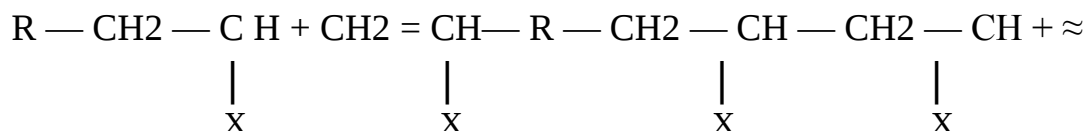
$$\approx 94, 28 \text{ kJ / mol}$$



$$\approx 94, 28 \text{ kJ / mol}$$



$$\approx 94, 28 \text{ kJ / mol}$$



$$\approx 94, 28 \text{ kJ / mol}$$

O'rtacha raqamiy va o'rtacha vazniy molekulyar massalarni solishtirish uchun tekshirilayotgan namunaning polidisperslik darajasi haqida fikr yuritiladi. Yuqori molekulyar birikmaning polidispersligi ma'lum bo'lsa, M_w va M_n lar aniqlanadi.

M_w va M_n qiymatlar orasidagi farq makromolekulalarning tarmoqlanganligini ko'rsatadi.

Yuqorida ko'rib o'tilgan M_w va M_n lardan tashqari o'rtacha gidrodinamik molekulyar massa ko'rsatkichidan ham foydalaniladi.

O'rtachgidrodinamik molekulyar massa topilishi usuliga qarab, o'rtacha qovushoqlik molekulyar massa M_n yoki o'rtacha diffuziyalanish molekulyar massalar (M_g) ga ajratiladi. Umuman o'rtacha molekulyar massa quyidagi formula bilan aniqlanadi:

$$M_g = \frac{\int_0^{\infty} M^g p_n(M) dM}{\int_0^{\infty} M^{g-1} p_n(M) dM}$$

Agar $g=1$ bo'lsa, M_n hosil qilinadi; $g=2$ bo'lganda M_w ; $g=3$ va 4 ga teng bo'lganda esa M_z va M_{z+1} ko'rinishidagi o'rtacha molekulyar massalar topiladi. Odatda o'rtacha molekulyar massalarning bir-biriga nisbatan katta-kichikligi quyidagi tengsizlik nisbatida bo'ladi:

$$M_n < M_w < M_z < M_{z+1}$$

Molekulyar massani eritmaning osmotik bosimi orqali aniqlash.

Polimerlarning suyultirilgan eritmalari osmotik bosimini o'lchash orqali o'rtacha soniy molekulyar massani aniqlash keng tarqalgan usullaridan biridir.

Polimer eritmali osmotik bosimning tenglamasi quyidagicha ifodalanadi:

$$\pi = \frac{RT}{M} C + bc^2 \quad \text{yoki} \quad \frac{\pi}{C} = \frac{RT}{M} + bc$$

Bunda: π — osmotik bosim; C — kontsentratsiya; M — erigan moddaning molekulyar massasi; R — universal gaz doimiyligi; T — absolyut temperatura; b — erituvchining tabiatiga bog'liq bo'lgan doimiylik.

Bu tenglama grafik usulda polimerning molekulyar massasini osonlikcha aniqlashga imkon beruvchi to'g'ri chiziqli tenglamasidan iborat.

Osmotik bosimni o'lchashning bunday usuli odatda dinamik muvozanat usuli deb ataladi. Boshqa bir usulda yarim o'tkazgich membrana orqali erituvchining eritmaga o'tishi bilan naylardagi suyuqlikning balandligi o'zgarishi kuzatiladi. Bu balandliklar orasidagi farqqa to'g'ri keluvchi gidrostatik bosim eritmaning osmotik bosimiga teng. Osmotik bosimni o'lchashning bu usuli **stati muvozanat usuli** deb ataladi.

Osmometriyada ishlatiladigan membranalar to'la ma'nodagi yarim o'tkazgich membranalar emas.

Ular faqat polimerlar makromolekulalarini o'tkazmay, erituvchini kerakli tezlikda o'tkazadi. Ammo bunday membranalarni tanlash nihoyatda qiyin. Polimerning membrana orqali diffuziyalanishi osmometriya usulini chegaralaydi. Bu usul qo'llanishi mumkin bo'lgan molekulyar massaning quyi chegarasi 30 000 atrofida bo'ladi.

Shunday qilib, o'rtacha soniy molekulyar massani topishning osmometrik usuli 40 000 — 1 000 000 gacha intervalda qo'llanilishi mumkin. Molekulyar massani aniqlash usullaridan hozirgacha mavjud bo'lgan eng aniq osmometrik uslubdir.

Polimer tarkibidagi funktsional gruppalarni aniqlash usuli bilan molekulyar massani topish.

Agar chiziqsimon polimer zanjiri uchida miqdoriy ximiyaviy usullar yordamida aniqlanishi mumkin bo'lgan qoldiq funktsional gruppalar bo'lsa, ximiyaviy analiz ma'lumotlari asosida polimerning o'rtacha molekulyar massasini hisoblab chiqarish mumkin:

$$M = \frac{z}{n^2}$$

bunda: z — har makromolekuladagi qoldiq funktsional gruppalar soni;
 n — 1 gramm namunadagi funktsional gruppalarining g/mol

(ekvivalent) miqdori.

Bu usul yordamida molekulyar massasi 20 000 gacha bo'lgan polimerlarning molekulyar massasini aniqlash mumkin. Molekulyar massasi juda yuqori bo'lgan polimerlarda funktsional gruppalar kontsentratsiyasi shunchalik kichikki, uning miqdorini aniq o'lchab bo'lmaydi. Bundan qati nazar, bu usul polikondensatsiya reaksiyalari bilan olingan polimerlarning molekulyar massasini aniqlashda muhim rol o'ynaydi. Polikondensatsiya reaksiyalari bilan olingan polimerlar tarkibida ko'pincha kislota yoki ishqoriy xarakterli yoki reaksiyon xususiyatga ega bo'lgan funktsional gruppalar bo'ladi. Misol tariqasida polieflarning qoldiq karboksil gruppalarini yoki poliamidlarning so'nggi amin gruppalarini keltirish mumkin.

Bunday gruppalar titrlash yo'li bilan oson aniqlanadi. Chiziqli kondensatsion polimerlarning molekulyar massasi odatda 20 000 dan kam bo'ladi. Shuning uchun bunday polimerlarning molekulyar massalarini ushbu usul bilan aniqlash ancha qulay.

Eritmalarning qovushoqligini aniqlash usuli bilan molekulyar massani topish.

Suyultirilgan eritmalarning qovushoqligini o'lchash orqali polimerlarning molekulyar massasini topish oddiy va keng tarqalgan usul hisoblanadi. Shtaudinger polimer molekulyar massasi bilan suyultirilgan eritma qovushoqligi orasidagi bog'lanishni quyidagicha ifodalaydi:

$$\frac{\tau_{\text{col}}}{C} = K_M \cdot M \text{ bundan } M = \frac{\eta_{\text{col}}}{K_M \cdot C}$$

Eritmaning ma'lum kontsentratsiyadagi solishtirma qovushoqligi aniqlanib K_m ning ma'lum qiymati qo'yilsa, bu tenglamadan polimerning molekulyar massasi hisoblab chiqariladi.

Molekulyar massani aniqlash uchun zarur bo'lgan K_m ning qiymatini biror boshqa usul (masalan, osmometrik yoki qoldiq funktsional gruppalar analizi) yordamida aniqlanib polimerning molekulyar massasini topish mumkin.

Bu usul bilan molekulyar massalari 500 dan 100 000 gacha bo'lgan polimerlarning molekulyar massalarini topish mumkin. Yaxshi natija olish uchun qovushoqlik juda suyultirilgan eritmalarda (ya'ni eritmaning kontsentratsiyasi nolga intilgan sharoitda) o'lchanishi kerak. Bunda K_m doimiyligi berilgan erituvchi uchun ma'lum bo'lishi kerak.

Ammo bu shartlarning bajarilishiga qaramay, real holda polimer makromolekulasining tayoqsimon emasligi va uning erituvchi molekulalari ta'sirida bo'lishi natijasida K_m ning qiymati qisman o'zgaradi.

Tajribadan qoniqarli natijalar olish maqsadida Shtaudingertenglamasiga o'zgarishlar kiritish taklif qilingan. Tenglamadagi η_{col} o'rniga qovushoqlik haddi η ishlatiladi:

C

Qovushoqlik haddi quyidagi formuladan topiladi:

$$[\eta]_{\lim C \rightarrow 0} = \frac{\eta_{\text{col}}}{C}$$

Bu eritma cheksiz suyultirilgandagi (ya'ni C nulga intilgandagi) qovushoqlikning haddi (so'nggi chegarasi).

Qovushoqlik haddi polimer cheksiz suyultirilib alohida-alohida makromolekulagacha disperslangan eritmasining qovushoqligini ko'rsatadi. Shuning uchun K_M ning qiymati alohida makromolekulaning oqimga ko'rsatilgan gidrodinamik qarshiligini belgilaydi deb hisoblash mumkin. Makromolekulada qancha uzun bo'lsa, uning oqimga ko'rsatuvchi gidrodinamik qarshiligi shuncha ko'p bo'ladi. Bundan shu narsa kelib chiqadiki, qovushoqlik bilan erigan polimer zanjirining uzunligi orasida bog'liqlik bo'lishi kerak. Haqiqatan ham, bir xil ximiyaviy tuzilishga ega, ammo molekulyar massalari bilan farq qiladigan polimer eritmaları uchun qovushoqlik haddining qiymati turlicha bo'ladi. Agar polimerning molekulyar massasi katta bo'lsa, qovushoqlik ham katta bo'ladi.

Qovushoqlik haddiga erituvchining tabiati ham katta ta'sir ko'rsatadi. Makromolekula zanjirlari turli erituvchilarda turli konformatsiyaga ega bo'lishidan turli erituvchilardagi polimer eritmaların qovushoqligi turlicha bo'ladi. Agar erigan polimer zanjiri bir erituvchida sharsimon, ikkinchi erituvchida chiziqsimon bo'lsa, birinchi holdagi gidrodinamik qarshilik ikkinchi holdagi gidrodinamik qarshilikka nisbatan kichik (ya'ni birinchi erituvchidagi polimer eritmasining qovushoqlik haddi ikkinchisidan kam) bo'ladi.

Molekulyar massani aniqlash uchun tenglamadagi K va D konstantalarini topish zarur. Yuqoridagi tenglama birmuncha aniq natijalar bersa ham, uning kamchiligi unda Shtaudinger tenglamasi uchun xarakterli bo'lgan universal doimiylikning yo'qligidir. Shuning uchun hozirgi vaqtda molekulyar massani topish ko'pchilik hollarda quyidagi umumiy ko'rinishli empirik tenglama orqali amalga oshiriladi:

$$[\eta] = K_M \cdot M^\alpha$$

Bunda: K — polimergomologik qatordagi polimerlarning ma'lum erituvchidagi eritmasi uchun doimiy koeffitsient, uni krioskopik usul bilan tajribadan topish mumkin;

α — eritmadagi makromolekula shaklini xarakterlovchi qiymat bo'lib, polimer zanjirining egiluvchanligiga va erituvchining tabiatiga bog'liq.

Agar $\alpha = 1$ bo'lsa, tenglama Shtaudinger tenglamasi ko'rinishiga o'tadi.

Polimerlar molekulyar massasini $[\eta] = K_M \cdot M^\alpha$ tenglama yordamida aniqlash uchun ham polimerning biror erituvchidagi eritmaları uchun K_m va α ning qiymatini bilish zarur. To'g'ri chiziqli viskozimetrik tenglama tarkibiga kiruvchi bu koeffitsientlarning qiymati ko'pchilik polimerlar uchun ma'lum.

Birinchi kontsentratsiyadagi eritmaning nisbiy qovushoqligini katta rezervuarli Ubbelod viskozimetrida o'lchash qulay. Viskozimetr rezervuarida eritmani istalgan kontsentratsiyagacha suyultirish mumkin. Olingan ma'lumotlar asosida η_{col} va η_{col} / c hisoblab chiqariladi. So'ngra η_{col} / C ning C ga bog'liqlik egri chizig'i chiziladi; chiziq ordinata o'qi bilan kesishguncha ekstrapolyatsiya qilinadi. Shunday qilib, topilgan qovushoqlik haddidan molekulyar massa hisoblab chiqariladi.

Molekulyar massani topishdan avval K_m va α doimiyliklar no'malum bo'lsa, ularni topish kerak.

Bunday hollarda doimiyliklarning qiymatlari polimerlarni bir necha fraktsiyalarga ajratib, uning ayrim fraktsiyalari qovushoqlik haddini topishdan boshlanadi. Fraktsiyalarning molekulyar massasi osmotik bosim yoki yorug'lik sochilishi usullari vositasida aniqlanishi mumkin.

Yuqori molekulyar birikmalar hosil qilishning umumiy qoidalari.

Kirish qismida yuqori molekulyar birikmalar haqida umumiy ma'lumot berilishi bilan bir qatorda, bu birikmalarning tuzilishi va ularning tabiatda uchrashi haqida muhim ma'lumotlar berildi. Yuqori molekulyar birikmalarning olinish jarayonini chuqur o'rganish bilan hosil bo'layotgan yuqori molekulyar birikmalarning xossalarini oldindan aniqlash mumkin. Molekulyar massani ortib borishi bilan makromolekulaning asosiy xossalarini keskin o'zgarishi bu jarayonni nazorat qilib borish imkonini yaratadi. Shu sababli makromolekulaning tarkibi, polidispersligi, tuzilishi, uning molekulyar massasi polimerning asosiy xususiyatlarini belgilaydigan omillaridir. Shunigdek, makromolekula zanjirida monomer zvenosining ketma-ket joylanishi va uning fazoviy tuzilishi, zanjirida bir xil ximiyaviy xossali monomer zvenosining bo'lishligi va joylanish tartibi yuqorida keltirilgan xususiyatlarning asosini belgilaydi. Binobarin, hosil bo'layotgan yoki sintez qilinayotgan yuqori molekulyar birikmalarning o'lchami, polimerning qanday uzunchoq yoki tarmoqlanganligi, molekula massasini katta yoki bo'lishligi polimerlanish jarayonini o'rganish asosida yotadi. Binobarin, yuqori molekulyar birikmalar olishning asosiy usullari va jarayonlarini o'rganib turli tuzilishga ega bo'lgan hamma sanoat uchun qimmatli texnik xossalar namoyon qiladigan polimer materiallarini olish mumkin bo'ladi.

Yuqori molekulyar birikmalar monomerlardan asosan polimerlanish va polikondesatlanish reaksiyalari orqali olinadi.

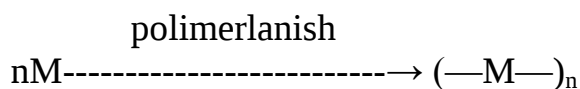
Polimerlanish jarayonlari.

Molekulasida bir yoki bir necha xil aktiv funktsional gruppalari bo'lgan quyi molekulyar moddalar — monomer molekulalarining o'zaro birikib, yuqori molekulyar birikma hosil qilish jarayoniga *polimerlanish* deyiladi.

Polimerlanish jarayonida qatnashayotgan quyi molekulyar moddalarning soniga qarab — gomopolimerlanish (faqat bitta modda qatnashsa) va sopolimerlanish (ikki va undan ortiq modda qatnashsa) jarayoni sodir bo'ladi.

Polimerlanish jarayonida yuqori molekulyar birimlardan boshqa qo'shimcha mahsulot hosil bo'lmaydi, chunki jarayon nihoyasida hosil bo'lgan polimer tarkibi dastlabki

moddaning tarkibiga mos kelishi kerak. Shu sababli polimerlanish jarayonini umumiy holda quyidagicha ifodalash mumkin:

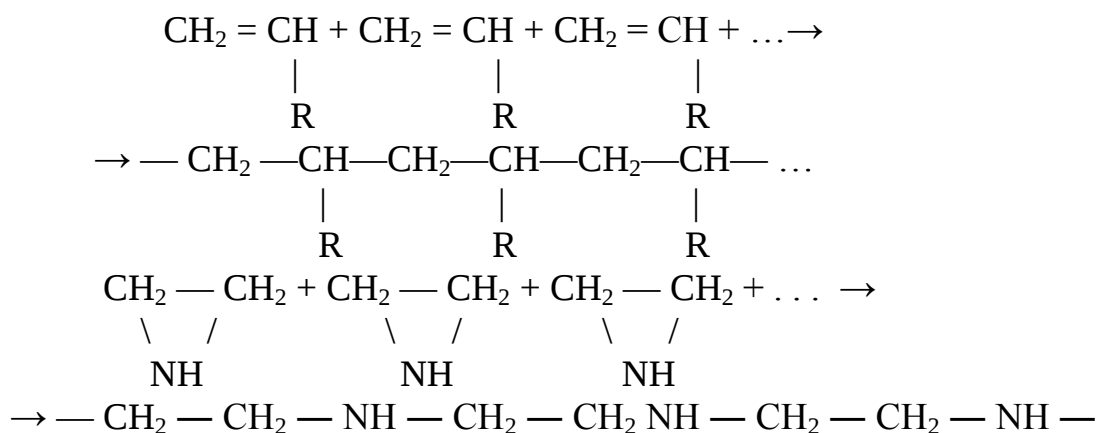


Polimerlanish jarayoniga kirisha oladigan quyi molekulyar moddalar --- monomerlar bo'lib, ular o'zaro birikishidan polimerlar hosil bo'ladi.

Molekulasi tarkibida qo'shbog', uchlamchi bog' bilan bog'langan atomlarga ega bo'lgan, shuningdek yopiq halqali quyi molekulyar moddalar polimerlanish jarayoniga kirisha oladi.

Polimerlanish jarayoni asosan qo'shbog' yoki uchlamchi bog'larning uzilib monomer zvenolari orasida yangi birlamchi bog'lar hosil qilishi orqali amalga oshishi mumkin.

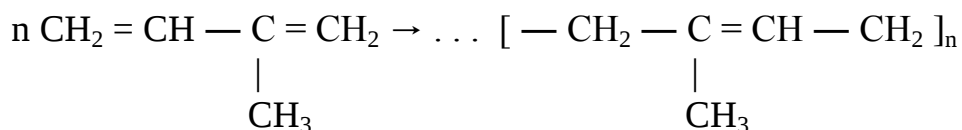
Masalan:



Shu bilan bir qatorda polimerlanish jarayonlari monomerlarning tabiatiga, aktivligiga va jarayon sharoitiga qarab molekulalararo ta'sir natijasida geterologik parchalanish, ya'ni ionlarga ajralish yoki gomolitik parchalanish, ya'ni aktiv erkin radikallar hosil bo'lishi natijasida polimerlanish jarayoni amalga oshadi.

Ba'zi hollarda polimerlanish jarayoni, zaryad uzatuvchi komplekslar (ZUK) ta'sirida sodir bo'ladi. Polimerlanish natijasida monomer molekulasi tuzilishidagi to'yinmagan bog'lar, to'yingan birlamchi valent bog'larga aylanadi: dien uglevodorodlarda esa qo'shbog'lar kamayib boradi.

Masalan:

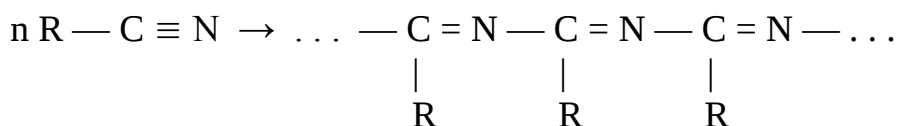
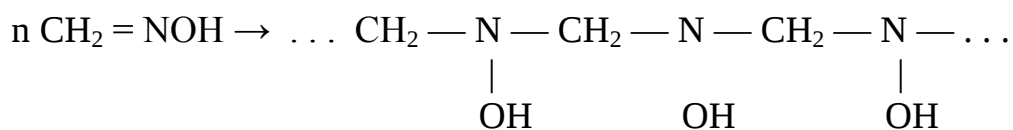
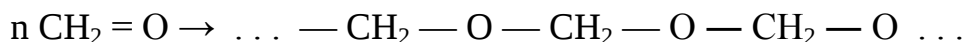


Yuqorida qayd etilgan to'yinmagan uglevodorodlar va ularning bir qator hosilalaridan polimerlanish tufayli sanoat uchun qimmatli xomashyo hisoblangan karbozanjirli yuqori molekulyar birikmalar olinadi. Bular orasida polietilen, polipropilen har xil fazoviy tuzilishga ega bo'lgan polibutilen, polivinilxlorid, poliviniledenxlorid, polivinilftorid, turli xil kauchuklar, teflon, yuqori haroratga chidamli ftoroplastlar, poliakrilatlar, polivinilatsetatlar, poliakrilonitril va ularning o'zaro polimerlanishidan hosil bo'lgan sopolimerlar ko'plab ishlab chiqarilmoqda. Sintetik tola, sun'iy charm va

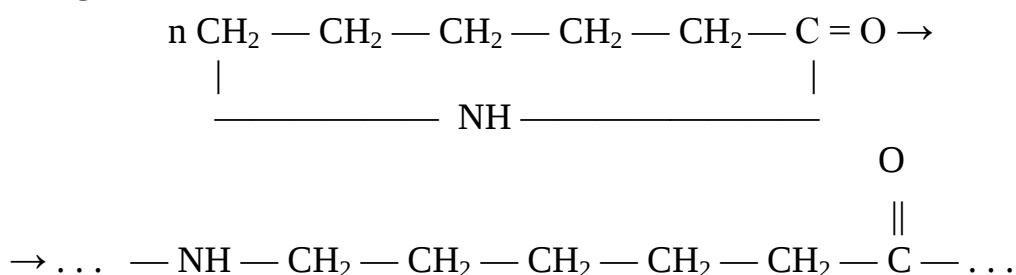
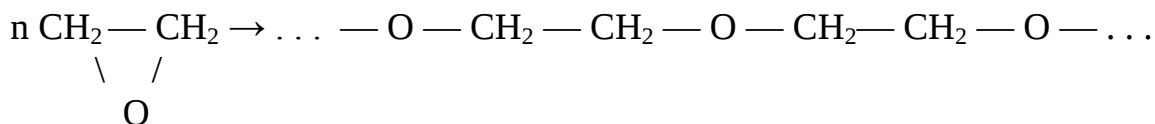
plastmassalarning qator turlarini ishlab chiqarishda, asosan, etilen va uning hosilalari polimerlanadi.

Tarkibida ikki qo'shbog' bo'lgan dien, uchlamchi bog'i bo'lgan atsetilen uglevodorodlarning polimerlari asosida kauchuklar, yuqori temperaturaga chidamli materiallar olinadi.

Polimerlanish jarayoniga molekulasida geteroatomi bo'lgan organik moddalar ham kirisha oladi, natijada geterozanjirli yuqori molekulyar birikmalar hosil bo'ladi. Masalan: formaldegid, formaldotsim va nitrillarning polimerlanishi quyidagicha sodir bo'ladi:



Shuningdek, yopiq halqali tuzilishga ega bo'lgan geteroorganik birikmalarning polimerlanishi natijasida ham geterozanjirli chiziqli tuzilishga ega bo'lgan polimerlar hosil bo'ladi. Masalan: etilenoksiddan polietilenoksid, kaprolaktamdan polikaprolaktam hosil bo'ladi:



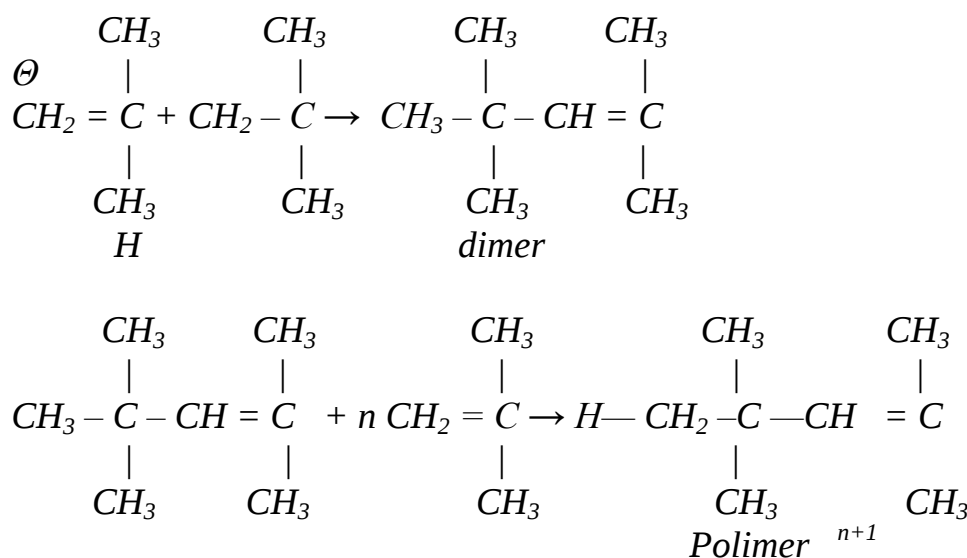
Polimerlanish jarayonida yopiq zanjirli monomerlardan chiziqli polimerlarning olinishi o'ziga xos jarayon bo'lib, uni keyinroq mufassal ko'rib chiqish maqsadga muvofiqdir. O'ttizinchi yillarda N. N. Semyonov tomonidan alohida jarayonlar (zanjir reaksiyalar) nazariyasining asoslari yaratilgandan keyin ko'pgina ximiyaviy reaksiyalar aynan zanjirli mexanizm asosida kechishi har tomonlama ilmiy asoslanib, amaliy tajribalar orqali tasdiqlandi.

Polimerlanish reaksiyasi tezligiga qarab zanjirli va bosqichli bo'ladi. Bosqichli polimerlanishda monomer molekularining birlashishi kichik tezlikda boradi. Bunda migratsion polimerlanish sodir bo'ladi. Bunda reaksiya barqaror oraliq moddalar hosil bo'lishi bilan o'tadi. Agar oraliq mahsulotlar beqaror va umri qisqa bo'lsa, zanjir

mexanizmga ega polimerlanish sodir bo'ladi. Monomerlarning bosqichli polimerlanishida hosil bo'layotgan makromolekulaning molekulyar massasi kichik bo'ladi. Lekin zanjirli polimerlanishda hosil bo'lgan polimerlarning massasi katta, mingdan tortib bir necha o'n millionlarni tashkil qiladi. Bu holda chiziqli makromolekulalar hosil bo'ladi. Zanjirli mexanizmga monomerlarning polimerlanish darajasi yoki molekulyar massasi jarayonning borish tezligiga qarab birdaniga eng yuqori qiymatiga erishadi. Bundan yuqori molekulyar moddalar o'rtacha molekulyar massasi va polidisperslik darajasi, hosil bo'layotgan mahsulotning asosiy xossalari polimerlanish jarayonining xarakteriga va uning kinetikasiga bog'liq bo'ladi. Bosqichli jarayonni reaksiyaning istalgan vaqtida to'xtatish va hosil bo'lgan dimer, trimer, tetramer, oligomer va shu kabi birikmalarni sof holda ajratib olish mumkin. Bunda dastlabki monomerning o'zaro birikish, oraliq mahsulotlarning bir-biri bilan yoki monomer bilan reaksiyaga kirishish xususiyatlari deyarli bir xil bo'ladi, ikkita (yana yangi) monomer molekulasining o'zaro birikish reaksiyasi amalga oshishi uchun talaygina energiya talab qilinadi (chunki monomerlar aktivlanganidagina reaksiyaga kirisha oladi).

Polimerlanish jarayoni monomer molekulalarining o'zaro va oraliq mahsulotlar bilan birikishi uchun reaksiyaga kirishayotgan molekuladan biror atomning tezda boshqa molekulaga ko'chishi, ya'ni "migratsiyasi" natijasida ham sodir bo'la oladi. Polimerlanishning bu turiga bosqichli yoki migratsion polimerlanish deyilib, jarayon monomer molekulasidagi aktiv atomning (yoki ionning) ko'chishi natijasida ro'y beradi.

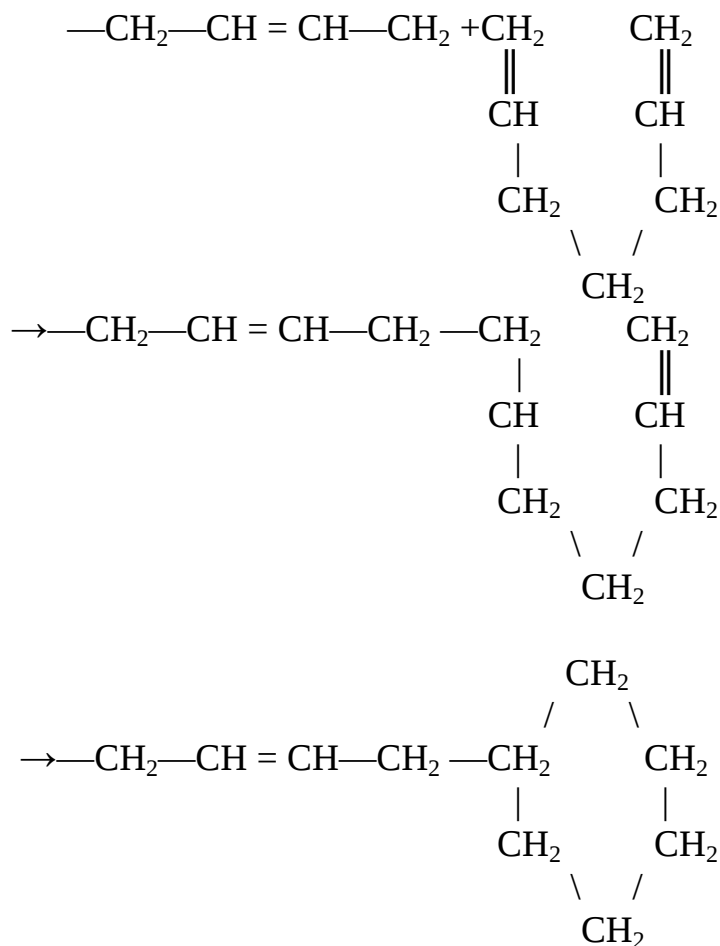
Polimerlanishning bu turiga izobutilenning sulfat kislota ta'sirida polimerlanish misol bo'la oladi.



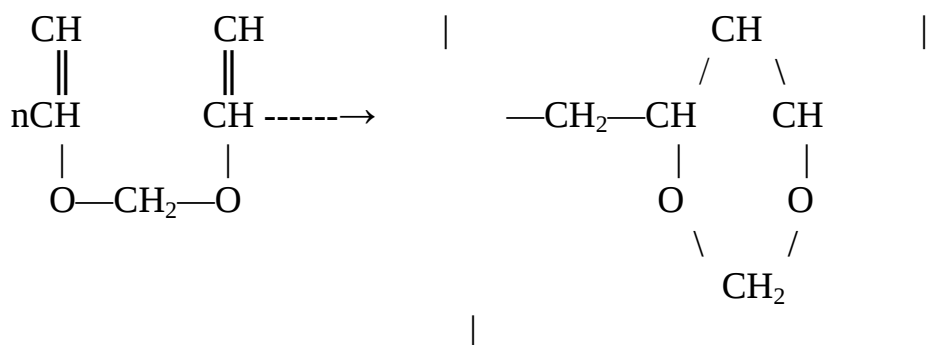
Olifenlar va ularning hosilalari orasida izobutilenga o'xshash bunday talabga javob beradigan monomerlar deyarli kam, shuning uchun polimerlanishning bu turi olifenlarda kam uchraydi. Biroq shunday qator monomerlar mavjudki, ular ma'lum sharoitda, migratsion polimerlanadi, lekin dastlabki monomer zvenosining tarkibi oxirgi mahsulot tarkibi va tuzilishi bilan ham farqli ravishda o'zgaradi. Bunday polimerlanish jarayoni polimer makromolekulasining ichki qismida yangi bog'lanishlarning hosil bo'lishi bilan yoxud bir yoki bir necha atomlar guruhi zanjir

bo'ylab ko'chishi yoki jarayon davomida quyi molekulyar moddalar ajralib chiqishi bilan boshqa jarayonlardan farq qiladi. Ba'zi hollarda dien uglevodorodlarning polimerlanish jarayonida, aniqrog'i zanjirning o'sishi paytida monomer halqasining ichki qismida yangi atomlararo bog'lanishlar hosil bo'lishi natijasida zanjir uchida yopiq halqali monomer qismlari hosil bo'ladi.

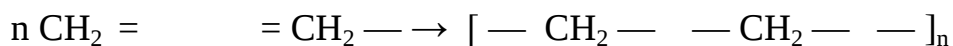
Masalan:



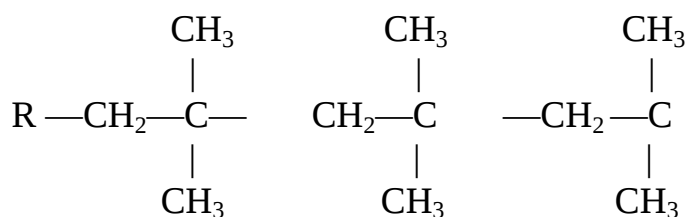
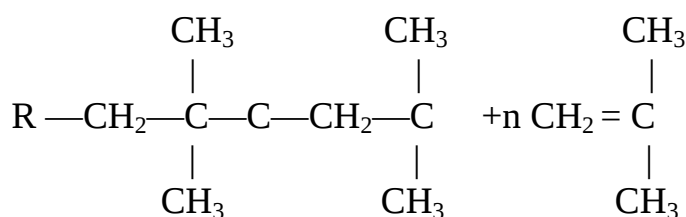
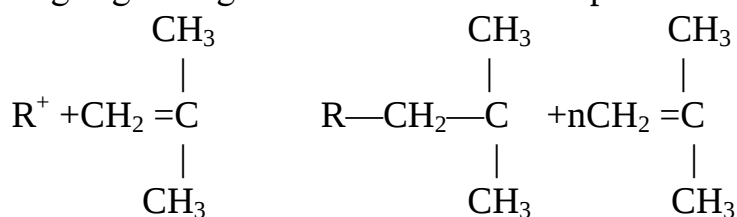
Bunday jarayon paytida nafaqat 5 – 6 a'zoli yopiq halqa hosil bo'lishi kuzatiladi. Ichki va maleulalararo polimilanishda qo'shbog'lar hamda funktsional gruppalar orqali ajratilgan tuzilishdagi monomerlarning polimerlanishi tufayli yopiq geterohalqali yuqori molekulyar moddalar hosil b'yo'lishi kuzatiladi. Bunday monomerlar gruppasiga divinilatsetatlar, diallilefirlar, diallilammoniyli tuzlari va xokazolar kiradi:



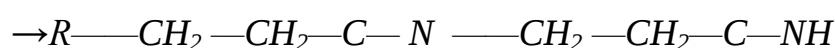
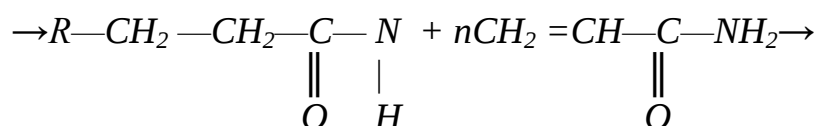
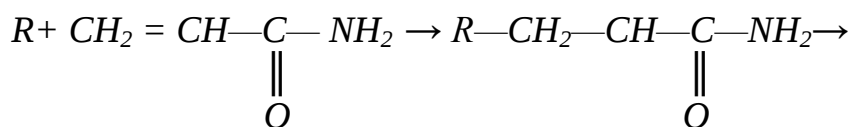
Baʼzi yopiq zanjirli toʻyinmagan monomerlarning polimerlanishi natijasida ham zanjirning ichki qismida qoʻshimcha yangi bogʻlar hosil qilgan yopiq zanjirli polimerlar hosil boʻladi. Masalan: 1,4 – dimetiltsiklogeksanning polimerlanishi natijasida poli 1,4 – dimetiltsiklogeksan, shuningdek, 1,5 – tsiklooktadien polimerlanganda poli 1,5 – tsiklooktadien hosil boʻladi.

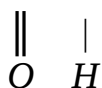


Zanjirning rivojlanish davrida bir yoki bir necha atomlar gruppasining koʻchishi (yoki siljishi) bilan boradigan polimerlanish jarayonida koʻpincha vodorod atomining gidrid yoki proton holida koʻchishi kuzatiladi. Masalan: molekulasida tarmoqlangan tuzilishga ega boʻlgan α - olefinlar kationli polimerlanganda:



Xuddi shuningdek, baʼzi amidlarning polimerlanishi





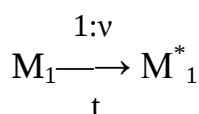
yoki propilenning va boshqa monomerlarning katalizatorlar ishtirokida polimerlanishida ham xuddi shu ahvol kuzatiladi. Bulardan tashqari polimerlanish jarayonida N atomidan og'irroq atomlar yoki atomlar gruppasining migratsiyasi ham ba'zi hollarda kuzatiladi. Masalan, xlor ioni yoki metil gruppasi va boshqa atomlar gruppasining reaksiya natijasida ko'chishi kabi hollar haqida keyinroq izomerizatsion polimerlanish qismida batafsil to'xtalib o'tamiz.

Umumiy holda polimerlanish jarayonini zanjirning o'sishiga olib keladigan aktiv markazning tabiatiga va zanjirning o'sish qonuniyatiga qarab bir-biridan quyidagicha ajratiladi.

1. **R a d i k a l p o l i m y e r l a n i s h** jarayonini boshlovchi aktiv markazi sifatida, monomer molekulasi gromolitik parchalanishi natijasida hosil bo'lgan erkin radikallar muhim rol o'ynaydi.

2. **I o n l i p o l i m y e r l a n i s h** jarayonini boshlovchi aktiv markaz sifatida qo'shbog'ning geterolitik parchalanish natijasida hosil bo'lgan ionlar yoki ion-radikallar asosiy omil hisoblanadi. Demak, polimerlanish jarayonida o'sayotgan makromolekulalarni m a k r o r a d i k a l l a r (radikal polimerlanishda) makroionlar (ionli polimerlanishda) hosil qiladi. Shunday qilib, polimerlanish jarayoni o'ziga xos murakkab sistema bo'lib, boshqa zanjirli ximiyaviy jarayonlar kabi asosan uchta oddiy reaksiyalardan: aktiv markazning paydo bo'lishi, zanjirlarning o'sishi va zanjirlarning uzilishi kabi bosqichlardan iboratdir.

Aktiv markazning hosil bo'lishi uchun katta energiya talab qilinadi. Shu sababdan bu bosqich kichik tezlik bilan boradi. Tashqaridan berilgan energiya (issiqlik, yorug'lik, ultrabinafsha nur, radiatsion, rentgen va lazer nurlari hamda ximiyaviy energiya) yordamida monomer molekulasi ximiyaviy bog'ning uzilishi natijasida monomer aktivlanadi, ya'ni molekula birikish yoki o'sish xususiyatiga ega bo'ladigan aktiv markaz hosil qiladi:



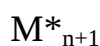
Makromolekula zanjirning o'sishi kam miqdor energiya talab qilsa, bu jarayon juda katta tezlik bilan boradi.



Bu yerda: M₁ (monomer molekulasi

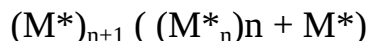


o'sayotgan radikallar



Makromolekulyar zanjirning o'sish jarayoni, ya'ni polimer zanjirning quyi qismidagi monomer bo'g'inining aktivligi yo'qolguncha yoki monomer miqdorining xammasi sarflanib tugaguncha davom etishi mumkin.

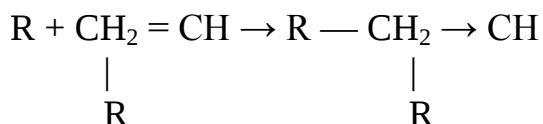
Zanjirning uzilishi ko'p miqdordagi energiyani talab qilmasa polimerlanish nisbatan yuqori tezlikda davom etadi:



Zanjirning uzilish jarayonida makromolekula zanjirining o'sish tezligi, uning uzilish tezligidan qancha katta bo'lsa, hosil bo'layotgan polimer makromolekulasining uzunligi shuncha katta bo'ladi. Demak, makromolekulaning katta yoki kichikligi o'lchami va undan zanjirning uzunligi haqida o'rtacha molekulyar massasi aynan shu ikkala jarayon tezliklarining nisbatiga bog'liqdir. Hozirgi paytda yuqori molekulyar moddalarning keng tarqalgan sintez qilish uslublaridan biri radikal polimerlanishdan iborat.

Radikal polimerlanish jarayonlari.

Radikal polimerlanish jarayonlari erkin radikallarning ta'siri natijasida aktiv markazlar hosil bo'lishi bilan boshlanadi. Erkin radikallarda kimyoviy aktivligi yuqori bo'lgan juftlanmagan elektronning mavjudligi ularning turli xil tuzilishiga ega bo'lgan monomerlar bilan reaksiyaga kirishishiga moyillik yaratadi. Natijada monomer molekulasi o'sish imkoniyatiga ega bo'lgan aktiv markaz hosil bo'ladi. Bu jarayon umumiy holda to'yinmagan organik birikmalar uchun quyidagicha ifodalanadi:

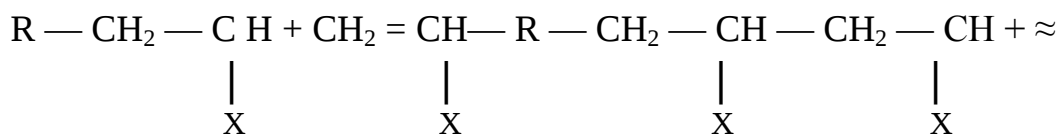


Bu yerda:

Ro — juftlashmagan aktiv elektronga ega bo'lgan atom yoki atomlar gruppasi (radikal).

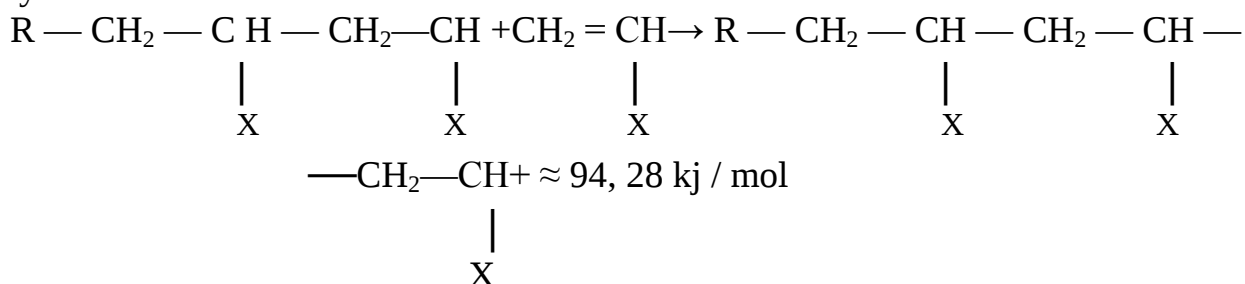
O'tkazilgan amaliy tajribalar tahlili shuni ko'rsatadiki, erkin radikallar reaksiyon muhitda polimerlanish jarayonining boshlanishidan to'xtatilgacha mavjud bo'ladi. Demak, polimerlanish jarayonida erkin radikallarning miqdori makromolekula hosil bo'lishigacha orta boradi, bunda monomer molekulasi o'zining keyingi molekulasi bilan birikib, yangi erkin radikallar hosil qiladi. Zanjirning o'sish jarayoni monomer molekulasi bilan erkin radikallar orasidagi juda ko'p elementar (oddiy) reaksiyalardan iborat bo'lib, polimerlanish davrida makromolekula zanjirining massasini ortishiga olib keladi. Natijada o'sayotgan erkin radikalli zanjirning monomer molekulasi bilan to'qnashishi va birikishi natijasida makromolekulaning uzunligi tobora orta boradi. O'sayotgan radikal bilan monomerlarning o'zaro ta'sir reaksiyasi natijasida monomer molekulasi tarkibidagi qo'shbog'ning (bog'i uzilib, birlamchi, (- bog'ga aylanib, to'yinib boradi. Albatta qo'shbog'ning uzilishi natijasida, reaksiya issiqlik ajralib chiqishi bilan boradi. Ajralib chiqqan issiqlik miqdori (- va (- bog'larning energiya farqiga tengdir.

Masalan:



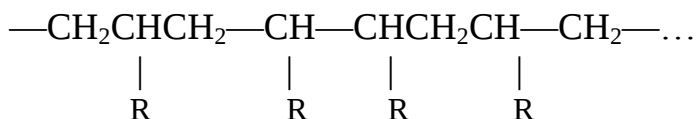
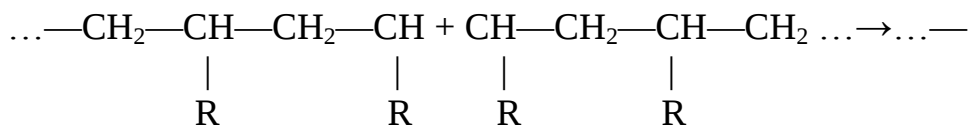
$$\approx 94, 28 \text{ kJ / mol}$$

yoki

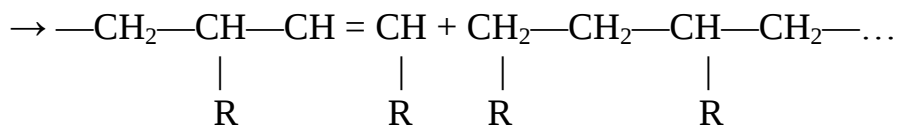
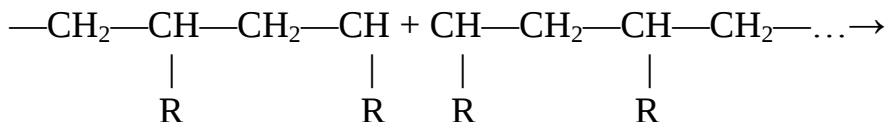


Zanjirning uzilish jarayoni makroradikaldagi mavjud erkin radikallarning reaksion muhitdan yo'qolishi bilan boradi. Reaksiyada zanjirning uzilishi ikkita o'sayotgan makroradikallarining o'zaro birikishi natijasida vujudga keladi. Bu esa radikallarning "o'zaro birikish" (rekombinatsiya) reaksiyasi deyiladi. Rekombinatsiya natijasida reaksion muhitdagi aktiv zarrachalarning soni kamayib, ular yo'q bo'lib ketadi: zanjir uziladi.

Masalan:



Vodorod atomining ajralishi yoki zanjir bo'ylab uzatilishi natijasida o'sayotgan zanjir oxirida qo'shbog' hosil bo'ladi va natijada zanjir uziladi. Bu reaksiyani disproportsiyanlash reaksiyasi deb yuritiladi.



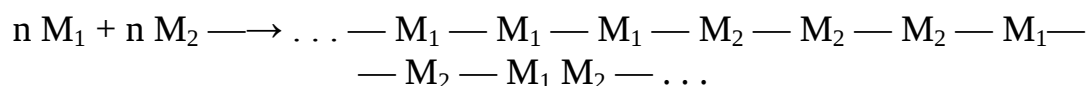
Polimerlanish jarayonida zanjirning uzatilishi muhim reaksiyalardan biri hisoblanadi. Bu reaksiyaning borishi, shart-sharoitlari haqida keyinroq batafsil to'xtalib o'tamiz.

Shunday qilib, radikal polimerlanish zanjirli ko'p bosqichli ximiyaviy reaksiyalardan biri bo'lib, uning tezligiga reaksiya olib boriladigan reaktorning shakli, muhiti, dastlabki moddalarning tozaligi ta'sir etadi. Boshlang'ich davrning mavjudligi va reaksiyaning kinetik egri chizig'ini (s – ko'rinishli ekanligi, bu jarayon radikal jarayon ekanligini ko'rsatadi.

Erkin radikalli polimerlanish jarayoni biror ta'sir natijasida radikallarga tez parchalanadigan moddalar yordamida tezlashadi va bu moddalarni initsiatorlar (r e a k t s i y a n i t e z l a s h t i r u v c h i m o d d a l a r) deyiladi. Polimerlanish jarayoni paytida radikallar bilan tez birikib, bu jarayonni sekinlashtiradigan va uni to'xtatadigan moddalarni i n g i b i t o r l a r deyiladi. Demak, polimerlanish jarayonida bu moddalardan foydalangan holda reaksiyon muhitdagi erkin radikallar miqdorini oshirib yoki kamaytirib, polimerlanish jarayonini boshqarish mumkin. Initsiator ishtirokida polimerlanishda kam energiya sarflanadi va jarayon oson kechadi. Turli moddalarning parchalanib, erkin radikallar hosil qilishi doimo modda molekulasiga ma'lum bir energiya berilishi tufayli vujudga keladi. Demak, erkin radikallarning hosil bo'lish jarayoni ham, uslubiga qarab, termik, fotoximiyaviy, rentgen, lazer va radiatsion nurlar ta'sirida amalga oshadi.

Sopolimerlanish jarayoni.

Ikki yoki undan ortiq tur monomerlarning birgalikda polimerlanish jarayoni s o p o l i m y e r l a n i s h jarayoni deyiladi; hosil bo'lgan yuqori molekulyar birikmalar esa s o p o l i m e r l a r deb ataladi. Sopolimerlar makromolekulasining tarkibi reaksiya uchun olingan monomerlarning molekula qoldiqlaridan bo'g'inlaridan tashkil topdi. Makromolekulaning tarkibi faqat bir xil monomer molekula bo'g'inlaridan tashkil topgan polimerlar g o m o p o l i m e r l a r deyiladi. Gomopolimerlanish jarayonida faqat bir turdagi o'sayotgan zanjirni tashkil etsa, sopolimerlanish esa bir necha xil ko'rinishdagi o'sayotgan zanjirlardan iborat bo'ladi. Hozirgi paytda ikki monomerdan tashkil topgan binar sistemalarning sopolimerlanish quyidagi sxema tarzida ifodalanadi:

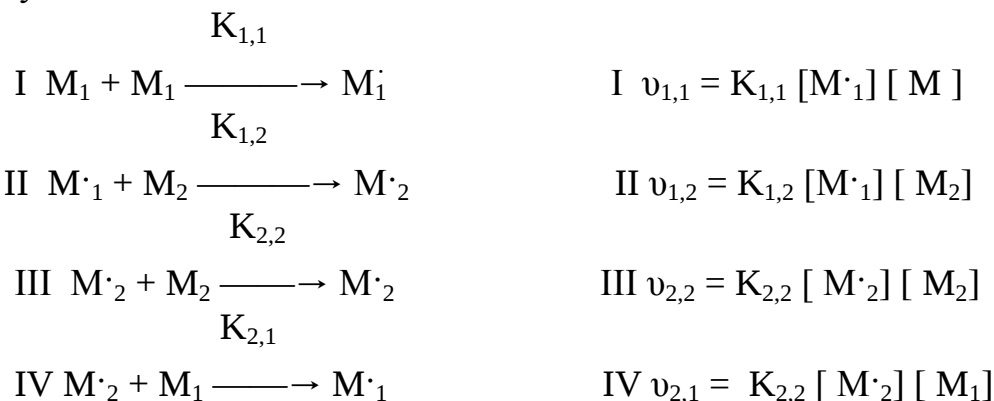


Bu jarayon umumiy holda M_1 va M_2 monomerlarning aktiv radikal ta'sirida o'zaro reaksiyaga kirishishi natijasida yangi aktiv markazlar hosil qilib, ulardan biri M_1 — monomer molekulasi bilan o'zaro birikishi mumkin. Bu reaksiyalarning sodir bo'lish ehtimolligini amaliy tajribalar yordamida aniqlash mumkin.

Demak, polimerlanish xususiyati har xil bo'lgan ikki monomer aralashmasining sopolimerlanishidan hosil makro molekulalar tarkibi har ikkala monomer bo'g'inlaridan iborat bo'ladi. Bu holda o'sayotgan makroradikallar polimerlanishda ishtirok etayotgan monomerlarning har ikkalasi bilan ham reaksiyaga kirishgan bo'ladi. Demak, o'sayotgan makroradikalning xarakteri asosan o'sayotgan zanjir uchidagi monomer bo'g'in xossasiga bog'liq bo'ladi.

Sopolimerlanish jarayonida o'sayotgan radikallar bilan monomerlarning o'zaro ta'sirlashuvi natijasida to'rt turdagi reaksiya sodir bo'ladi.

Agar M_1 va M_2 monomerlardan aktiv markazlar osil bo'lish tezligini $v_{1,1}$, $v_{2,2}$ va tezlik doimiyliklarini $v_{1,1}$, va $v_{2,2}$ bilan, oraliq reaksiyalar tezliklarini $v_{1,2}$, $v_{2,1}$ va $K_{1,2}$, $K_{2,1}$ bilan belgilasak, u holda sopolimerlanish jarayonlar quyidagi elementlar reaksiyalardan iborat bo'ladi.



Keltirilgan reaksiyalardan qaysi birining tezligi kattaroq bo'lsa, hosil bo'layotgan sopolimerlarning tarkibi, o'sha reaksiyaga muvofiq birikayotgan monomer bo'g'inlari bilan boyigan bo'ladi.

Demak, mana shu to'rt xil reaksiyalar yordamida monomerlarning umumiy sarf bo'lish tezligi I va IV reaksiyalarda kuzatilgani uchun bu quyidagi tenglama bilan ifodalanadi.

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

M_2 monomerning sarf bo'lish tezligi II va III reaksiyalarga kuzatilgani uchun:

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

(1) va (2) tenglamani o'zaro bir-biriga bo'lganimizda quyidagi nisbatga ega bo'lamiz.

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{R_{1,1} [M_1^\cdot] [M_1] + R_{1,2} [M_2^\cdot] [M_1]}{R_{2,2} [M_2^\cdot] [M_2] + R_{1,2} [M_1^\cdot] [M_2]}$$

Makroradikal M_2 radikalidan M_1 radikalga uzatilishi, ya'ni II va IV elementar reaksiyalarning takrorlanishi tufayli, bu reaksiyalar orasida muvozanat qaror topadi:

$$R_{1,2} [M_1^\cdot] [M_2] = R_{2,1} [M_2^\cdot] [M_1]$$

Bundan

$$[M_2^\cdot] = \frac{R_{2,1} [M_1^\cdot] [M_2]}{R_{2,1} [M_1]}$$

Haqiqatan ham $M_1 \rightarrow M_2 \rightarrow M_2$ 11 reaksiyaning tezligi $M_2 \rightarrow M_1 \rightarrow M_1$ 1V reaksiyanikiga nisbatan ortiqroq bo'lsa, reaksiya muhitda M_2 radikalning miqdori ortadi. Natijada 11 elementar reaksiya yuqori tezlikda boradi. Ya'ni aktiv markazning M_1 dan M_2 ga M_2 radikaldan M_1 radikalga uzatilish tezligi M_1 va M_2 monomerlardan aktiv markaz hosil bo'lish tezligiga qaraganda ortiq bo'ladi. Natijada 11 va 1V reaksiyalar o'rtasida dinamik muvozanat qaror topadi. Shu sababdan (3) tenglamadan $R_{2,1} [M_2] [M_1]$ ning o'rniga $R_{1,2} [M_2] [M_2]$ ni qo'yib, hosil bo'lgan tenglamani har ikki tomonini $[M_1]$ ga bo'lib, soddalashtiramiz.

$$\frac{d[M]}{d[M_2]} = \frac{R_{1,1} [M_1] [M_1] + R_{1,2} [M_1] [M_2]}{R_{2,2} [M_1] [M_2]^3 + R_{1,2} [M_1] [M_2]} = \frac{[M_1] \frac{R_{1,1}}{R_{1,1}} [M_1] + [M_2]}{[M_2] \frac{R_{2,2}}{R_{2,1}} [M_2] + [M_1]}$$

Bundan monomerlarning nisbiy aktivligini, ularning o'zaro reaksiyaga kirishish tezlik konstantalari orasidagi nisbat orqali ifodalash mumkin bo'ladi. M_1 monomerning nisbiy aktivligini r_1 va M_2 monomernikini esa r_2 bilan ishoralaymiz va bu ifoda sopolimerlanish doimiyligi deb ataladi. Ularning qiymatini (5) tenglamadagi o'rniga qo'ysak, sopolimerlanish jarayoni uchun differentsial tenglamaga ega bo'lamiz:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \frac{r_1 [M_1] + [M_2]}{r_2 [M_2] + [M_1]}$$

Bunda r_1 va r_2 kattaliklar monomerlar molekularlarning bir-biri bilan o'zaro birika olish imkoniyatining tarkibiy qiymatlarini ko'rsatadi. Bu doimiylıklar ba'zi bir sistemalar uchun o'zgarmas qiymatga ega bo'ladi. Bu tenglama Mayo — Lyuisning sopolimer tarkibining differentsial tenglamasi deb yuritiladi. Shunday qilib, yuqoridagi tenglamada juda qisqa vaqt ichida hosil bo'layotgan sopolimerning differentsial tarkibini $d[M_1]$

$$d[M_2]$$

ifodalaydi, ya'ni polimerlanish jarayonining ma'lum paytida hosil bo'layotgan sopolimerning tarkibini aniqlashga imkon yaratadi. Agar keltirib chiqarilgan differentsial tenglama (6) ni integrallasak:

$$\frac{[M_1]}{[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \frac{r_1 [M_1] + [M_2]}{r_2 [M_2] + [M_1]}$$

ifodasiga ega bo'lamiz. Tenglamadan ko'rinib turibdiki, hosil bo'layotgan sopolimerlarning tarkibi monomerlarning dastlabki aralashmasi tarkibidan farq qiladi va monomerlarning reaksiyon aktivliklariga (r_1 va r_2 ga) bog'liq ravishda o'zgaradi.

Sopolimerlanish doimiyliklarining qiymatini aniqlash uchun odatda M_1 va M_2 monomerlar aralashmasidan hosil bo'lgan sopolimer tarkibini bilish kifoya qiladi. Umumiy holda sopolimerning tarkibi monomerlar aralashmasining tarkibidan ancha farq qiladi, ya'ni jarayon davomida aralashmaning tarkibi o'zgarib boradi, chunki sistemada faolroq monomer miqdori kamayib, sustroq monomer miqdori nisbatan ortib boradi. Binobarin, sopolimer tarkibi ham o'zgarib boradi. Polimerlanish darajasining katta qiymatlarida hosil bo'layotgan sopolimerning tarkibini Mayo — Lyuis tenglamasi yordamida aniqlab bo'lmaydi. Shu sababdan Abkin bu tenglamani soddalashtirib, polimerlanish jarayonining katta qiymatlari uchun Mayo (Lyuisning to'liq integral tenglamasini taklif qildi:

bu yerda $[M_{01}]$ va $[M_{02}]$ M_1 va M_2 monomerlarning aralashmasidagi dastlabki molyar miqdorlari. Sopolimer tarkibini miqdoriy hamda grafik usulda aniqlash uchun monomerlarning absolyut molyar miqdorlari o'rniga ularning aralashma tarkibidagi dastlabki molyar miqdorlarini (f_1, f_2 ni) va sopolimer tarkibidagi miqdorlari (F_1 va F_2) bilan ifodalaymiz. Sopolimer tarkibidagi monomerlarning molyar miqdorlari quyidagi tenglamalar yordamida hisoblab topiladi.

Sopolimer tarkibining monomer aralashmasi tarkibiga bog'liqlik diagrammasi — sopolimer tarkibining egri chiziqlari deb yuritiladi.

I. Hol. $r_1 = 1, r_2 = 1$. Bu holda o'sayotgan makroradikal har ikki monomer molekulalarini bir xil tezlik bilan biriktirib oladi. Demak, polimerlanish jarayoni har bir monomerning erkin radikali o'z monomerini ham, “begona” monomerni ham bir xil tezlik bilan biriktiradi. Natijada sopolimerning tarkibi dastlabki monomerlar aralashmasi tarkibidan farq qilmaydi va azeotrop aralashma hosil bo'ladi. Sistemada azeotrop sopolimerlar hosil bo'lishi uchun quyidagi nisbatlar tengligi qaror topishi kerak:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]_n}{[M_2]_n} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \text{ bo'lsa } \frac{r_1 [M_1] + [M_2]}{r_2 [M_2] + [M_1]} = 1.$$

u holda $[M_1] (r_1 - 1) = [M_2] (r_2 - 1)$
bundan

$$\frac{[M_1]}{[M_2]} = \frac{r_2 - 1}{r_1 - 1}$$

Agar $[M_1]$ nisbat (12) tenglamadagi holni qanoatlantirsa, monomer

$[M_2]$

tarkibi sopolimerlanish jarayoni davrida o'zgarmasdan qolib, dastlabki monomerlar aralashmasining tarkibiga mos keladi. U holda (12) tenglamaning o'ng tomonining fizikaviy ma'nosi:

$$r_2 - 1$$

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

nisbatan noldan katta qiymatlari uchun azeotrop sopolimerlar hosil bo'lishini ko'rsatadi. Chunki monomerlar miqdorlarining o'zaro nisbati manfiy qiymatga ega bo'lmasligi kerak. Demak, $r_1 < 1$, $r_2 < 1$ yoki $r_1 > 1$, $r_2 > 1$ holatda ham o'sayotgan makroradikal "o'z" monomerini ham ($R_{1,1} > R_{1,2}$ va $R_{2,2} > R_{2,1}$) "begona" monomerni ham ($R_{1,1} < R_{1,2}$ va $R_{2,2} < R_{2,1}$) bir xil tartibda biriktiradi.

II. Hol. $r_1 < 1$, $r_2 < 1$, $r_1 \cdot r_2 < 1$ bo'lganda har ikkala monomer faqat "begona" monomer molekulasini oson biriktiradi. Chunki bu holatda sopolimer zanjirida M_1 va M_2 monomer bo'g'inlarning soni bir xil bo'ladi. Sopolimerning tarkibi monomerlarning dastlabki aralashmasi tarkibiga bog'liq bo'lmaydi. Natijada monomerlarning molekulalari sopolimer zanjirida ketma-ket takrorlanuvchi qatorni tashkil etadi.

III. Hol. $r_1 > 1$, $r_2 < 1$, ya'ni M_1 va M_2 monomerlar bo'g'ini bilan tugovchi o'sayotgan makroradikallar faqatgina M_1 monomer molekulalarini biriktiradi. Bu holda monomerlar (dastlabki aralashmasi tarkibidan qat'i nazar) sopolimer zanjiri M_1 monomer bo'g'inlari bilan boyigan bo'ladi.

IV. Hol. $r_1 > 1$, $r_2 > 1$, ya'ni har ikkala turdagi o'sayotgan makroradikal "begona" monomer molekulasiga qaraganda "o'z" molekulasini tezroq biriktirib oladi. Bunday tarkibli sopolimerlar amalda kam uchraydi. Shuningdek, $r_1 \approx 0$, $r_2 \approx 0$ bo'lganda ham regular ketma-ket joylashgan monomer bo'g'inlaridan iborat ekvimolekulyar tarkibli azeotrop sopolimerlar hosil bo'ladi. Bunday sopolimerlarning tarkibi monomerlarning dastlabki aralashmasi tarkibiga bog'liq bo'lmaydi.

r_1 va r_2 kattaliklarning qiymati 1 dan yuqori bo'lganda har ikkala monomer o'zining gomopolimerlarini hosil qiladi va sopolimer ikkala gomopolimerning oddiy aralashmasidan iborat bo'lib qoladi. Sopolimerlanish jarayonida ham monomerlarning reaksiyaga kirishish moyilligi gomopolimerlanish jarayonidagi kabi monomerlarning ximiyaviy tuzilishiga va uning molekulasini tarkibidagi o'rinbosarlar hamda qo'shbog'larning faolligiga bog'liq bo'ladi.

Ba'zi monomerlar oddiy sharoitda o'z-o'zicha polimerlanmasa ham, sopolimerlanish reaksiyasiga kirisha oladi. Misol uchun, shu vaqtga qadar malein anhidridning oddiy usulda olingan gomopolimeri ma'lum emas, ammo u stiroil bilan sopolimer hosil qila oladi.

1. Tanlangan egri chiziqlar usuli.

Bu usul yordamida sopolimerlarning dastlabki tarkibini ifodalovchi nazariy va tajribaviy egri chiziqlarni o'zaro bir – biriga taqqoslab, r_1 va r_2 eng yaxshi qiymatlari aniqlab topiladi.

2. Mayo — Lyuisning egri chiziqlarning o'zaro kyesish shuviga asoslangan usuli. Sopolimer tarkibining differentsial tenglamasi asosida r_1 va r_2 kattaliklar aniqlanadi.

Yuqorida keltirilgan usullar sopolimerlanish jarayonining uncha chuqur bo'lmagan bosqichlari uchun qo'llaniladi. To'liq sopolimerlanish jarayoni uchun Mayo — Lyuis — Abkinning integral tenglamasidan foydalanib, hosil bo'lgan sopolimer tarkibini va sopolimerlanish kattaliklarini aniqlash mumkin. Keyingi vaqtlarda r_1 va r_2 kattaliklar qiymatini aniq hisoblab topish uchun yangi mukammallashgan usullar taklif qilinadi. Bunday usullardan biri mavjud usullardan EHM yordamida foydalanishdir. Shuningdek, r_1 va r_2 kattaliklarni aniqlash paytida shu narsani takidlash lozimki, ba'zi

monomer sistemalariga Mayo-Lyuis tenglamasi muvofiq kelmaydi. Natijada sopolimerning tarkibi ham, r_1 va r_2 kattaliklarning qiymatlari ham sopolimerlanish vaqtida o'zgarib turadi va ishning unumi nazariy hisobga to'g'ri kelmaydi. Bundan chetlanishlar quyidagi hollarda yuz beradi:

1) Monomerlarning reaksiyaga moyilligi zanjir uchidagi monomer bo'g'iniga bog'liq bo'ladi; (stiról-fumaronitril sistemasida).

2) Jarayon davrida sistemaning bir jinsligi (gomogenligi) buzilganda (emulsion va suspenszion hamda geterofazali polimerlanish jarayonlarida).

3) Monomerlar aralashmasining elektirik xossalarini o'zgartira oladigan ionogen guruhlar tutgan monomerlar sistemasi sopolimerlanganda yuqoridan cheklanishlar kuzatiladi.

Sopolimerning muhim xossalaridan biri shundan iboratki, sopolimer makromolekulasining tarkibi xilma-xil bo'ladi. Mayo — Lyuis tenglamasini qanoatlantiradigan sopolimer tarkibiy jihatdan juda qisqa taqsimlanish egari chizig'iga ega bo'ladi. Monomerlarning to'liq polimerlanishidan hosil bo'layotgan sopolimerlarning tarkibi bundan mustasno bo'lib, uning makromolekulasi taqsimlanish jihatidan xilma-xil tarkibga egadir. Shuning uchun sopolimer makromolekulasining tarkibiy xilma-xilligini aniqlash uchun, sopolimerlanish jarayoni yuqori qiymatlargacha olib boriladi. Ayni bir vaqtdagi hosil bo'lgan sopolimerning tarkibini sopolimerlanish darajasiga nisbati hisoblab topiladi. Ya'ni $[M]$ bu yerda $[M_0]$ va $[M]$ — sopolimerlarning

$$1 - \frac{[M]}{[M_0]},$$

boshlang'ich va keyingi summa miqdorlari.

Agar M_0 va M monomerning dastlabki va oxirgi miqdorlarini qiymati orqali ifodalab, $F_2 > f_2$ uchun Skeyst tenglamasi.

Bu tenglamani (15) tenglama yordamida integrallansa, May er tenglamasi kelib chiqadi:

$$1 - \frac{[M]}{[M_0]} = 1 - \frac{f_1}{f_{01}} - \frac{f_2}{f_{02}} - \frac{f_{01} - \delta}{f_1 - \delta}$$

Bu tenglamaning chap tomonidagi ayirma $\frac{[M]}{[M_0]}$ monomerlarning

sopolimerga aylanish darajasini ko'rsatadi.

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

α , β , γ va δ darajalarning qiymatlari, ularni sopolimerlanish kattaliklarini aniqlagandan so'ng hisoblab topiladi.

Monomerlar bo'g'inlarini sopolimerning molekulyar zanjirida ketma – ket taqsimlanishini va joylashish tartibini r_1 va r_2 kattaliklar qiymatini aniqlash yordamida hisoblab topishimiz mumkin.

Agar n ta monomer (M_1) bo'g'inining sopolimer zanjirida ketma – ket joylashishini Q_n bilan belgilasak, u holda: $P_{1,1}$ — M_1 monomerning polimerlanish darajasi.

$$Q_{n-1} = P_{1,1}^{n-1} \cdot P_{1,2}$$

bunda

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

bundan

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

bo'lgani uchun Q_n , qiymati zanjir uzunligi bo'ylab M_1 bo'g'inlarining ketma – ket taqsimlangan qismlariga son jihatdan teng bo'ladi. U holda sopolimer zanjirida M_1 monomer bo'g'inlarining ketma – ket taqsimlanishi:

$$\frac{\sum_{n=1}^{\infty} n Q_n}{\sum_{n=1}^{\infty} Q_n} = n P_{1,1}^{n-1} \cdot P_{1,2}^2 \text{ ga teng bo'ladi}$$

Zanjirning ketma – ketlik qismidan M_1 monomerning o'rtacha molyar miqdorini topamiz.

$$\bar{n}_1 = \frac{\sum_{n=1}^{\infty} n Q_n}{\sum_{n=1}^{\infty} Q_n} = \frac{1}{P_{1,2}}; \bar{n}_1 = \frac{1}{P_{1,2}}$$

Sopolimer zanjiridagi M_2 monomerning ketma – ketligi uchun.

$$\bar{n}_1 = \frac{1}{P_{2,1}}$$

bilan ifodalanadi.

Xuddi shu usul bilan sopolimer makromolekulasi zanjirining har qanday uzunlikdagi xohlagan qismi tarkibidagi ketma – ketlikni aniqlash mumkin. Xarvud yuqoridagi usulni birmuncha soddalashtirib, zanjirning xar 100 monomer bo'g'inidan iborat qismi uchun quyidagi ifodani taklif etdi (har xil bog'lanishlar uchun).

$$\% (M_1 - M_2) = R/2; \quad \% (M_1 - M_2) = R/2;$$

$$\% (M_1 - M_1) = \% (M_1 - R/2); \quad \% (M_1 - M_2) = \% (M_2 - R/2)$$

Bu yerda $\% M_1$ va $\% M_2$ sopolimer tarkibidagi M_1 va M_2 monomererlarning massa miqdori. R — sopolimerning tuzilishi son jihatdan bir xil tarkibli monomer bo'g'irlarning ketma – ketlik soni.

Zanjir ketma – ketligining o'rtacha uzunligi M_1 va M_2 uchun:

$$n_1 = \% \frac{2 M_1}{R}; \quad n_2 = \% \frac{2 M_2}{R}$$

Diadalarining ketma – ketlik ehtimolligi

$$P_{1,2} = \frac{R}{\% 2 M_1}; \quad P_{1,1} = \left(\% M_1 - \frac{R}{2} \right) / \% M_1$$

$$P_{2,2} = \left(\% M_2 - \frac{R}{2} \right) / \% M_2; \quad P_{2,1} = \frac{R}{\% 2 M_2}$$

$$P_{2,2} + P_{2,1} = 1 \text{ bo'ladi.}$$

Xuddi shu usulda M_2 monomer bo'g'ini uchun zanjirning xohlagan qismidagi ketma – ketlik ehtimolligi hisoblab topiladi. Shunday qilib, sopolimer tarkibi r_1 va r_2 kattaliklarining monomerlar va o'sayotgan makroradikallarning xususiyatlariga bog'liq ekanligini ko'ramiz. 1917 yilda T. Alfrey va K. Prays sopolimerlanish doimiyliklarini reaksiyaga kirishayotgan monomerlarning tuzilishiga bog'liqligini o'zlari ishlab chiqqan Q — e sxemasida ko'rsatib berdilar. Bu sxemada har bir o'suvchi zanjirning doimiyliqi 4 ta kattalik orqali ifodalanadi.

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

$$R_{1,1} = P_1 \cdot Q_1 \cdot \exp [-e_1 \cdot e_2]$$

Bu yerda P — o'sayotgan radikalning reaksiyaga kirishish qobiliyati; Q — molekuladagi qo'shbo'g' quvvatini ko'rsatuvchi kattalik (umuman P va Q monomer va radikalning kuchlanganligini ko'rsatuvchi kattaliklardir).

Monomer molekulasi va o'sayotgan M_1 radikalning o'rinbosarlar ta'sirida qutblanishini ko'rsatuvchi kattaliklar e_1 va e_2 bilan ishoralanadi. Ularning qiymati musbat va manfiy bo'lishi mumkin. $R_{1,1}$ va $R_{1,2}$ nisbiy qiymatlarini r_1 kattalik orqali ifodalab, (24) tenglamani quyidagi ko'rinishga keltiramiz:

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

shuningdek,

$$r_2 = \frac{1}{2} \exp [- e_2 (e_2 - e_1)]$$

bu ikkala tenglamaning o'zaro ko'paytmasidan $r_1 r_2 = \exp [- (e_1 - e_2)^2]$ hosil bo'ladi (27). Yuqorida keltirilgan empirik tenglamalar asosida monomerlarning ($Q - e$ sxemasi yordamida) reaksiyaga kirishish qobiliyatlarini tajriba yo'li bilan aniqlash mumkin.

Preys va boshqa tadqiqotchilar stirolning nisbiy reaksiyon faolligini etalon sifatida $Q = 1$ va qutblanishini $e = -0,8$ ga teng deb qabul qilib, qator monomerlar uchun yuqoridagi empirik tenglama yordamida Q va e ning qiymatlarini hisoblab chiqdilar.

Bu sxemaning nazariy asoslarini qoniqarli bo'lmaydi, chunki ($Q - e$) sxemasi asosan empirik va taxminiy xarakterga ega bo'lgani uchun nazariy asosga ega emas. Shunga qaramay, amaliy tajribalar asosida bu sxemadan foydalanib sopolimerlanish kattaliklarining qiymatlarini izohlab berish mumkin. Keyingi vaqtlarda Q va e ning qiymatlarini monomerlarning fizikaviy xossalari o'rganish yordamida aniqlashga urinishlar bo'ldi. Natijada bu usul yordamida monomerlar tarkibidagi qo'shbog'ning $UF - \text{nur}$ yutishini o'rganish bilan monomerning nur yutish maksimumi λ_{n-1} bilan Q orasidagi chiziqli korrelyativ bog'lanish aniqlandi. Bundan tashqari YaMR usuli yordamida ham qo'shbog'ning qutblanishi e bilan ^{13}C atomining ximiyaviy siljishi o'rtasidagi bog'lanish aniqlandi. Shunday qilib, Q va e ning qiymatlarini aniqlash bilan hali o'rganilmagan monomerlar sistemasi uchun r_1 va r_2 qiymatlarini hisoblab chiqib, ularning nisbiy reaksiyaga faolligi haqida mulohaza yuritish mumkin bo'ldi.

Sopolimerlanish jarayoniga haroratning ta'siri yaqqol ko'zga tashlanadi. Bunday holatda sopolimerlanish reaksiyasining mexanizmi ham o'zgaradi. Radikal sopolimerlanish jarayonining xarakterli asoslaridan biri r_1 va r_2 qiymatlariga erituvchi tabiatining amalda ta'sir qilmasligidir. Sopolimerlanish davrida polimer fazasining ajralishi geterofazali sopolimerlanishga olib keladi. Natijada hosil bo'layotgan sopolimerning tarkibi bir jinsli fazada hosil bo'lgan sopolimer tarkibidan farq qiladi. Bu cheklanishlar sopolimerlanish jarayonini biror muhitda, cho'ktiruvchi moddalar ishtirokida yoki inert erituvchilarda olib borilganda deyarli kuzatilmaydi. Sopolimer qutbsiz muhitda qo'shimcha ravishda qutblangan monomer molekulasini bilan, qutbli muhitda esa kam qutblangan monomer bilan boyiydi. Geterofazali sopolimerlanishda har xil fazada bir vaqtda turli xil reaksiyalarning borishi natijasida sopolimer har xil kompozitsiyalardan tarkib topgan bo'ladi. Sopolimerlanish jarayonini suspenziyada yoki emulsiyada olib borilganda, monomerlarning suv fazasidagi eruvchanligi va mitsellada monomer molekulasining har xil tezliklarda diffuziylanishidan hosil bo'layotgan polimer zarrachalarini tanlab yutishi natijasida sopolimerlarning tarkibi har xil bo'ladi. Ayniqsa radikal sopolimerlanish jarayoniga reaksiyon muhitning tabiati ham katta ta'sir ko'rsatadi. Bu ta'sir monomerlarning funktsional aktiv gruppalarini bilan aktiv markazlar o'rtasida donor - akseptor bog'lanishlar hosil bo'lishi natijasida ro'y beradi. Bu bog'lanishlar asosida reaksiyaga kirishayotgan monomerlarning funktsional gruppasi bilan aktiv markazlar kuchlangan bog'li ichki molekulyar komplekslar hosil qiladi. Bu komplekslarning monomer molekulari bilan birikishi natijasida sopolimer tarkibi o'zgaradi.

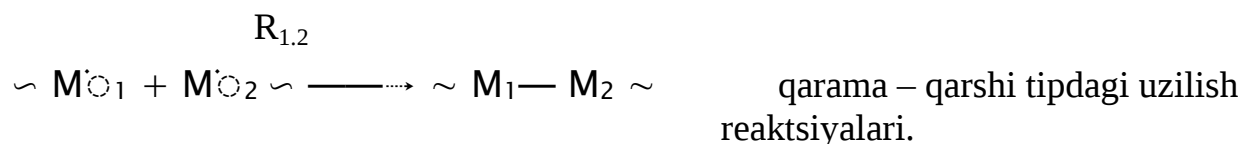
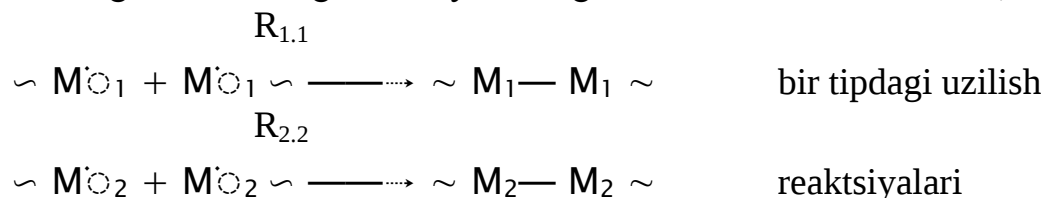
Masalan, sopolimer tarkibining hamda r_1 va r_2 kattaliklari qiymatlarining o'zgarishi akril yoki metakril kislotalarining, akril yoki metakrilamid, vinilpiridin, N —

vinilpirrolidon, N — vinilkarbazol kabi monomerlarning erituvchi molekulari bilan vodorod bog'lar hosil bo'lishi sababli yuzaga chiqadi.

Molekulasi tarkibida asosli xossasi bo'lgan funktsional gruppalariga ega monomerlardan hosil bo'lgan sopolimerlar tarkibiga Lyuis kislotalari katta rol ko'rsatadi. Radikal sopolimerlanish jarayoniga muhitning ta'sirini o'rganish ham katta ahamiyatga ega. Sopolimerlarning kompozitsion bir xillik tarkibini oshirish va zanjirdagi monomer bo'g'inlarning qat'iy tartibda joylashish ketma – ket darajasini boshqarish va aktiv monomerlar bilan passiv monomerlar asosida maqsadga muvofiq sopolimerlar olish uchun sopolimerlanish jarayoni o'ziga xos xususiyatga ega bo'lgan maxsus aktiv muhitlar ta'sirida olib boriladi.

Radikal sopolimerlanish jarayonining kinetik qonuniyatlari ifodasini keltirib chiqarish uchun, faqat zanjirning o'sish reaksiyalari asosida emas, balki zanjirning uzilishi va initsirlanish, aktiv markaz hosil bo'lish tezliklarini hisobga olishga to'g'ri keladi.

Erkin radikallarning umumiy miqdorini o'zgarmas deb, zanjirning uzilishi quyida keltirilgan uch turdagi reaksiyalarning tezliklaridan iborat bo'ladi, deb faraz qilamiz:



$v_{\text{HH}} = v_{y3} = R [M\cdot]^2$ Statsionar holat uchun aktiv markaz hosil bo'lish reaksiyasining tezligi:

$$v_{\text{HH}} = (R_{y3})_{1.1} [M_1\cdot]^2 + (R_{y3})_{1.2} [M_1\cdot] [M_2\cdot] + (R_{y3})_{2.2} [M_2\cdot]^2$$

Zanjir o'sishining umumiy tezligi esa quyidagiga teng bo'ladi:

$$\frac{d[M_1] + d[M_2]}{dt} = R_{1.1} [M_1\cdot] [M_1] + R_{2.1} [M_2\cdot] [M_1] + R_{2.2} [M_2\cdot] [M_2] + R_{1.2} [M_1\cdot] [M_2]$$

$(R_{y3})_{1,1}$ — zanjirning uzilish tezliklarining doimiyliklari.

Qarama –qarshi zanjirning uzilish kattaligining qiymati $\phi \geq 1$ bo'ladi. Demak, monomer bo'g'inlarining sopolimer zanjirida ketma – ketligi ortishi bilan, ya'ni $r_1, r_2 < 1$ ning kamayishi bilan ϕ qiymati ortib boradi. Demak, zanjirning uzilishida qutblanish effekti e donor – aktseptor o'zaro ta'sir ko'rinishida (xuddi zanjirning o'sishi davridagidek) kerakli omil hisoblanadi. Masalan, vinilatsetat — stirol sistemasida passiv

monomerning aktiv monomer bilan sopolimerlanish jarayonida mo'l miqdor stirol ta'sirida vinilatsetatning polimerlanishi to'xtaydi. Ya'ni "aktiv" stirol vinilatsetat radikali bilan birikib, uning aktivligini susaytiradi. Natijada makromolekula zanjiri vinilatsetat va stirol bo'g'inlaridan iborat sopolimer hosil bo'ladi.

Shunday qilib, turli xil aktivlikka ega bo'lgan monomerlarning o'zaro sopolimerlanishidan sanoat talablariga javob beradigan yuqori texnikaviy va amaliy xossalarga ega bo'lgan polimerlar yaratish mumkin.

Ma'lum maqsadli xususiyatlarga ega bo'lgan yuqori molekulyar birikmalar yaratishda, ximiya sanoatida sintetik kauchuklar, plastmassalar, ionitlar, sintetik tolalar ishlab chiqarishda sopolimerlanish jarayonidan keng foydalaniladi.

Ionli polimerlanish.

Monomerlarning ionli polimerlanish jarayoni katalizatorlar ishtirokida boradi. Ionli polimerlanish ham radikal polimerlanishga o'xshash zanjir reaksiyalardan iborat bo'lib, faqat o'sayotgan zanjir uchidagi radikal o'rnida kation yoki anion bo'ladi. O'sayotgan makromolekula o'zining musbat yoki manfiy zaryadlarini zanjir bo'ylab uzatishi orqali polimer zanjirining o'sishiga imkoniyat tug'iladi. Shu sababdan o'sayotgan makroionning zanjir uchida hosil qilgan ionning zaryadiga qarab kationli va anionli polimerlanish sodir bo'ladi.

Shunday qilib, ionli initsiatorlar yoki jarayon tezligini ionlar yordamida tezlashtiruvchi moddalar ishtirokida sodir bo'ladigan polimerlanish jarayoni **ionli polimerlanish** deyiladi.

Organik modda molekulasida tarkibidagi uglerod atomining zaryadlangan zarracha (ion) hoida mavjud bo'lishini Valden 1903, Tang 1921 yillarda ba'zi organik moddalarning eritmalarini elektr o'tkazuvchanlik xossalari o'rganish natijasida aniqlagan edilar. Keyinchalik N. Berrum 1926 yilda ximiya faniga juft zaryadli ionlar tushunchasini kiritdi. Faynman naftalinning natriyli tuzining EPR spektrini o'rganib, organik anionlarning metall atomlari bilan ion jufti hoidatmavjud bo'lishini fizikaviy usullar yordamida isbotladi. Shunday qilib, fanda yuqori reaksiya aktivlikka ega bo'lgan ionlar ta'sirida yuqori molekulyar birikmalar olish usuli ishlab chiqildi va uning asosida ko'p miqdorda sanoat ahamiyatiga ega bo'lgan polimerlar ishlab chiqarilmoqda. Shuningdek, ionli polimerlanish jarayonida faqat vinil monomerlari asosidagina emas, balki tarkibida aldegid, nitril, oksid gruppalari bo'lgan monomerlar asosida ham yuqori molekulyar birikmalar olish mumkin bo'ldi.

Ionli polimerlanishning qulayliklaridan biri polimerlanish jarayonini nihoyatda past haroratda olib borish imkonini (— 50 dan — 130° C) beradi.

Ion – koordinatsion polimerlanish. Stereoregulyar polimerlar.

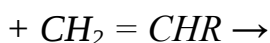
Ikki yoki uch komponentli ion komplekslar ta'sirida monomerlarning polimerlanib stereoregulyar tuzilishga ega bo'lgan yuqori molekulyar birikmalar hosil qilish jarayoni *i o n k o o r d i n a t s i o n p o l i m y e r l a n i s h* deyiladi. Ion – koordinatsion komplekslarining monomer molekulasi bilan o'zaro ta'sirlashuvi natijasida qutblangan monomer geterolitik parchalanib aktiv markaz, qutblangan — monomer kompleksini hosil qiladi. Ion — koordinatsiyasi tuzilishga ega bo'lgan yuqori darajada faol maxsus katalizatorlarni Tsigler va Natta katalizatorlari deyiladi. Ular davriy sistemadagi 1 — 111 gruppada metallarining alkil hosilalari 1V — V111 gruppalaridagi d – metallarning hosilalari bilan hosil qilgan kompleks birikmalardir.

Bunday maxsus fazoviy tuzilishga ega bo'lgan katalizator ta'sirida dien uglevodorodlar va olifenlar past haroratda ham katta tezlikda polimerlanib, makromolekula zanjiri qat'iy tartibli fazoviy tuzilishga ega bo'lgan polimerlar hosil qiladi.

Sanoatda qo'llaniladigan bunday katalizatorlardan eng ko'p tarqalgan alyuminiy organik birikmasining titan xlorid bilan hosil qilgan kompleksidir; bu kompleks hosil bo'lishini quyidagi sxema bilan ifodalash mumkin:



Olifenlarni polimerlanish jarayonida monomer titan atomi bilan koordinatsion bog' hosil qilib aktiv (markazga aylanadi va bu kompleks polimerlanishni boshlab beradi.

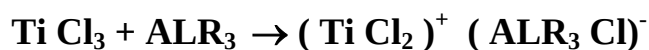


Monomer qo'shbog'idagi π - bog'ning uzilishi bilan katalizatorning etil gruppasining uglerodi σ - bog' hosil qilib bog'lanishi natijasida Al — S orasida yangi koordinatsion metall — monomer kompleks hosil bo'ladi.

Bunday kompleks polimerlanish jarayonini boshlab beruvchi aktiv markaz hisoblanadi. Katalitik kompleks ionlar taʼsirida sodir boʻlayotgan polimerlanishda monomer molekulalari katalizator sirtiga maʼlum tartibda fazoviy yoʻnalgan holda joylashadi. Natijada oʻsayotgan zanjirning fazoviy yoʻnalishi, oʻzidan oldingi birikkan monomer boʻgʻinlar holatiga oʻxshash holatda boʻladi:

Bu mexanizm boʻyicha, polimerlanish tezligi oʻsayotgan zanjirning fazoviy tuzilishiga, katalizator tarkibidagi $TiCl_3$ ning miqdoriga va katalizator sirtining fizikaviy va ximiyaviy xossalariga bogʻliq boʻladi.

Aktiv metall komplekslar hosil boʻlishi uchun avval trialkil alyuminiy bilan titan (IV) xlorid oʻzaro reaksiyaga kirishib, uglevodorodlarda eriydigan kompleks birikmalar hosil qiladi. Bunda titan (IV) ionlari qisman titan (III) va titan (II) qadar qaytariladi:



Yuqoridagi reaksiyalar natijasida hosil boʻlgan titan kationlari oʻzlarining oʻzlarining elektron konfiguratsiyasi va reaksiyon faolligi, monomer moleklasining π - elektornlariga nisbatan akseptorlik xossasi bilan bir – biridan farq qiladi. Bundan tashqari, titanning quyi valentli tuzlari erimasligi tufayli katalitik kompleks qattiq kristall fazodan iborat boʻladi.

Titan kationlarning aktivligi uning valentligi ortib borishi bilan kuchayib boradi. Chunki, metall ioni orbitalining birikmada oktet hosil qilib, elektronga toʻyinish ehtimolligi ortib boradi. Demak, $(TiCl)^+$ ioni uchun ikkita elektron, $(TiCl_2)^+$ va $(TiCl)^+$ ionlari uchun uchtdan va toʻrttdan elektron yetishmaydi. Reaksiyon faolligi kam boʻlgan kation taʼsirida polimerlanish tezligi sust boradi.

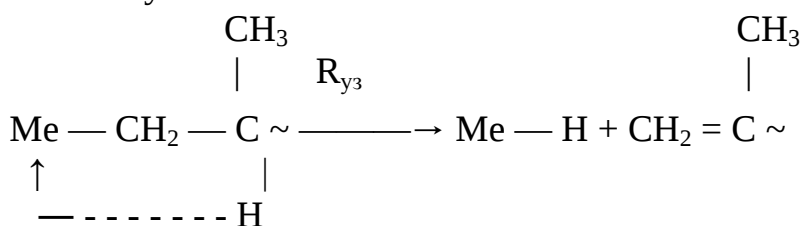
Shunday polimer zanjirining tuzilishi katalizatorning tarkibiga va fazoviy tuzilishiga bogʻliq boʻladi. Dien uglevodorodlarning $[Al(C_2H_5)_3]^+ [TiCl_4]$ kompleksi ishtirokida polimerlanishida katalizator monomerning birinchi molekulasini bilan reaksiyaga kirishib π - allil tipidagi aktiv markaz — addukt hosil qiladi va u zanjir oʻsishini boshlab beradi:

π — allil kompleks

Zanjirning o'sishi hosil bo'lgan aktiv markaz π - kompleks ta'sirida monomer molekulalarining ko'p martalab takroriy ravishda qayta koordinatsiyalanishi tufayli o'zaro birikishi natijasida sodir bo'ladi:

Zanjirning uzilishi shu o'sayotgan aktiv markazning π - kompleksdan ajralishi yoki zanjirning monomer orqali uzatilishi natijasida sodir bo'ladi. Zanjirning uzatilishi $TiCl_4$ yoki koordinatsion birikma hosil qilishga ulgurmay qolgan alyuminiy alkil bilan o'sayotgan zanjirning aktiv π - kompleksining o'zaro ta'siri tufayli ham sodir bo'ladi:

a) O' sayotgan zanjirdan aktiv metall kompleksning o'z – o'zidan birdaniga ajralishi reaksiyasi:


$$\text{MeH} + \text{CH}_2 = \text{CHR} \longrightarrow \text{Me}^+ + \bar{\text{CHR}} - \text{CH}_3$$
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{Me} - \text{CH}_2 - \text{C} \sim \xrightarrow{\text{R}_{y3}} \text{Me} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 + \text{CH}_2 = \text{C} \sim \\ | \qquad \qquad | \\ \text{CH}_3 \qquad \qquad \text{CH}_3 \\ \uparrow \\ -\text{CH}_2 = \text{CH} - - \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$$
$$\text{v) Me} - \text{CH}_2 - \overset{\text{CH}_2}{\underset{|}{\text{CH}}} \sim \xrightarrow{\text{R}_{\text{y}_3}} \text{Me} - \text{C}_2\text{H}_5 (\text{C}_2\text{H}_5)_2 - \text{Al} - \text{CH}_2 - \overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}}} \sim$$
$$V = R_{\check{y}c} \delta_M [C_o]$$

δ_M — Katalitik sirt kattaligi Lengmyur tenglamasiga binoan quyidagicha topiladi:

$$\delta_M = \frac{R_M [M]}{1 + R_M [M] + R_a [A]}$$

Bunda $[A]$ — metalalkilning miqdori, R_M — monomer sirtiga yutilish doimiyligi, R_a — metalalkil sirtining yutish doimiyligi.

Yuqorida keltirilgan o'sayotgan zanjirning uzilish reaksiyalari polimerlanishning aktiv markazlarini parchalanishiga olib kelmasdan, balki molekulyar zanjir o'sishini chegaralaydi, xolos.

Shuning uchun ham polimerlanish darajasining o'rtacha qiymati statsionarlik holati uchun quyidagi tenglamaga ega bo'ladi.

$$\frac{1}{P} \frac{R_1 + R_2 + R_3 [Al (C_2H_5)_3]^{0.5}}{R_{yc} [M]}$$

Ko'pchilik tadqiqotchilarning fikriga ko'ra, zanjirning o'sishi (monomerga va aktiv kompleksga nisbatan) birinchi tartibli reaksiya bo'lib, uning aktivlanish energiyasi 48 — 60 kJ/mol atrofida bo'ladi. Zanjirning o'sish tezligini doimiyligi, 30° C da (Al — Ti ning o'zaro nisbati o'zgarmas bo'lganda) $R_{yc} = 13,6 + 4 l/mol.s.$ ga teng bo'ladi. R_{yc} — ning qiymati $Al : Ti$ o'zaro nisbatining ortishi bilan kamayadi. Shuningdek, zanjirning uzilishi aktiv — kompleksning miqdoriga nisbatan ikkinchi tartibli reaksiya bo'lib, uning aktivlanish energiyasining qiymati 65, 5 kJ/mol ga teng bo'ladi.

Shunday qilib, Tsigler — Natta katalizatorlari ishtirokida olingan yuqori molekulyar birikmalar juda keng molekulyar massaviy taqsimlanish doirasiga ega bo'ladi.

Yuqorida keltirilgan polimerlanish jarayonining ifodasi to'g'ridan – to'g'ri qat'iy tartibli polimerlar hosil bo'lish sabablarini tushuntirib bera olmaydi. Shu sababdan dien uglevodorodlarining titan va alyuminiy birikmalari ishtirokida n - katalitik polimerlanishi, dien uglevodorodlarining oraliq metallar bilan hosil qiladigan π - allil komplekslari ta'siridagi polimerlanish qonuniyatlariga o'xshash bo'ladi. Barcha d – metallarning (ayniqsa nikel, xrom va kobaltning) π - allil komplekslari katalitik faollikka ega ekanligini aytib o'tamiz. Kompleks birikmalarining molekulyar tuzilishiga qarab, dien birikmalar polimerlanganda hosil bo'ladigan polimerlardagi monomerlar 1,4 – tsis, 1,4 – trans yoki 1,2 fazoviy izomerlar holatida bo'ladi.

Ko'pgina ilmiy – tadqiqot ishlarining natijalariga ko'ra, hozirgi paytda Mendeleev davriy sistemasidagi VIII gruppada metallari (Co , Ni , Fe , Rh) ning (shuningdek, titan va vanadiy) ishtirokida dien birikmalarining polimerlanish jarayoni davrida ko'pgina hollarda 1,4 – tsis holatda birikkan bo'g'inlaridan iborat polidienlar, V va VI gruppada metallari (xrom, molibden, volfram, niobiy) ishtirokida esa 1,2 tartibda joylashgan monomer bo'g'inlaridan iborat polimerlar hosil bo'lishi qayd etilgan. Monomerlarning turli izomerlariga nisbatan, katalizator tanlash xususiyatini (aktivlik doirasini) shu katalitik kompleks birikma tarkibiga har xil ligandlar kiritish yo'li bilan o'zgartirish mumkin.

Katalitik kompleks birikmalarni chuqurroq, batafsil o'rganilganlari — nikel galogenidlari bilan allil birikmalarining o'zaro ta'siridan hosil bo'lgan π - komplekslardir. π – allilmetallkomplekslarining dimerlari beqaror bo'lib, tezda monomer π - metallkomplekslarga aylanadi. Asosan ana shu hosil bo'lgan monomer

komplekslar katalitik faollikka ega bo'lib, polimerlanish jarayonini boshlab beradigan aktiv markaz bo'lib xizmat qiladi:

(Bunda $R-H$, $-CH_3$; $X-Cl, Br$). Shunday qilib, o'sayotgan polimer zanjiridagi o'rinbosarlarning oraliq metallga nisbatan joylanishiga qarab, π - kompleksni *sin* va *anti* tarzga ajratiladi:

Sin – tarzi

Anti - tarzi
(qarama – qarshi tarzi)

O'suvchi zanjir uchida monomer bo'g'inlarining hosil bo'lishi aktiv markaz, π - kompleksining fazoviy tuzilishiga bog'liq bo'ladi. Masalan, monomer (butadien – 1,3) ning molekulasida aktiv markaz tarkibida ikki xil yo'l bilan joylashishi mumkin. (Birinchisi $Me \dots CH_2$ – bog'i bilan. Ikkinchisida esa $Me \dots SH$ – bog'i bilan). Birinchi yo'l bilan monomer molekulalarini kelib joylashishidan 1,4 – *tsis* fazoviy tuzilishga ega bo'lgan polimer zanjiri hosil bo'ladi.

Agar π - ligand kompleksi *anti* tarzda bo'lsa, u holda monomer molekulasida o'suvchi zanjirga *tsis* – 1,4 bo'g'inlar hosil qilib birikadi, *sin* — tarzida esa π - kompleksda monomer molekulasida 1,4 – *trans* holatdagi bo'g'inlar hosil qilib birikadi:

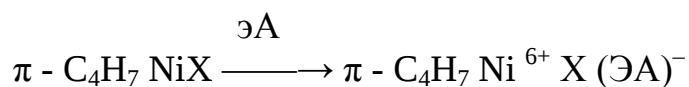
π - kattalik aktiv kompleks tarkibidagi metall atomining musbat zaryadining ortib borish bilan 1,4 – *tsis* tuzilishga ega bo'lgan monomer halsalarning hosil bo'lish

ehtimolligi kuchayadi. Chunki bunday holatda (π -tuzilishga ega bo'lgan π -kompleks hosil bo'lish jarayonida monomer molekulasining har ikkala qo'shbog'i ham qatnashadi. Natijada o'suvchi zanjirda monomer halqalari π -tuzilishga ega bo'lgan izomer hosil qilib bir – biri bilan birikadi:



Haqiqatan X o'rnida elektromanfiyligi kuchliroq bo'lgan atomlar joylashgan bo'lsa, (shuningdek, katalitik sistemaga Lyuis kislotalari yoki elektronaktseptorlik xossalari kuchli bo'lgan qutblangan moddalar qo'shilsa) butadiendan 1,4 – halqali π -tuzilishga ega bo'lgan polibutadien hosil bo'ladi.

Katalitik sistemaga qo'shilgan elektron – aktseptorlik (EA) xossasiga ega bo'lgan moddalar π -kompleksidagi metall atomida musbat zaryadning miqdorini ortishiga olib keladi.



1,4 – π -tuzilish monomer bo'g'inlarining hosil bo'lishiga, katalizatorning samaradorligi, π -komplekslarning oksidlanishi tufayli ham ortib boradi. Katalitik sistemaga bir qator moddalar (masalan, suv, oddiy efirlar, sulfidlar, fosfitlar, aminlar va h.k.) qo'shganda oraliq metall atomidagi musbat zaryad miqdori kamayadi. Metall atomidagi musbat zaryadning kamayishi bilan monomerning mavjud ikki qo'shbog'i orasida koordinatsion bog'ning hosil bo'lish ehtimolligi ham kamayib, faqat qo'shbog'ning bittasi bilan koordinatsiyalanishi ehtimolligi ortadi va monomer molekulasida — *trans* holdagi fazoviy tuzilishga ega bo'lgan bo'g'inlardan iborat bo'ladi. Hosil bo'lgan kompleks bu holda — sin shaklga ega bo'ladi.

Anti — shaklga nisbatan π - kompleksning *sin* — shakli termodinamik jihatdan barqarorroq bo'lganligi uchun zanjirning o'sish reaksiyasi bilan bir qatorda *anti* — shakldan *sin* — shaklga o'tish (izomerlanish) ham kuzatilishi mumkin. Bunday izomerlanish reaksiyalari, ayniqsa, sistemada monomer miqdori kamaygankan sari yaqqolroq namoyon bo'ladi. Chunki sistemada monomer miqdori kamayishi bilan zanjirning o'sish reaksiyasining tezligi ham kamayadi. Biroq *sin* — *anti* izomerlanish reaksiyasining tezligi o'zgarmay qoladi. Masalan, sistemada butadienning miqdori 4 dan 0,04 mol/l ga kamayishi natijasida hosil bo'layotgan polibutadien tarkibida 1,4 – *tsis* bo'g'inli tuzilishga ega bo'lgan zanjirning miqdori 94 — 95% dan 74 % gacha kamayadi. Monomer molekulasi π - allil kompleksidagi metall bilan CH bo'ri orasida birikishi natijasida, asosan 1,2 tuzilishga ega bo'lgan qat'iy tartibda joylashgan monomer bo'g'inlaridan iborat polimer hosil bo'ladi.

Bunday holda, aktiv markaz π - kompleks asosan *sin* — shakldagi tuzilishda bo'ladi.

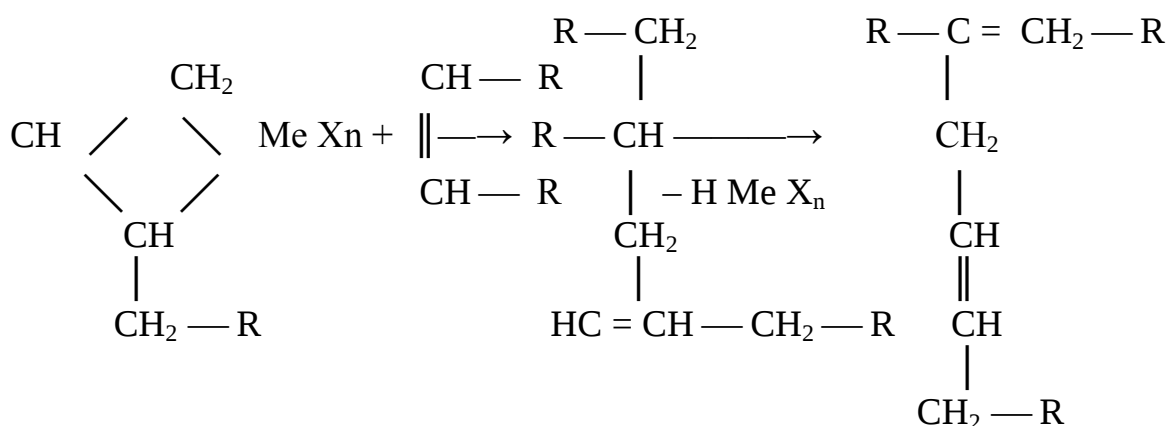
Zanjirning uzilishi — polimerlanish jarayonida monomer molekulasi o'sayotgan zanjirga vodorod atomining uzatilishi natijasida (ya'ni monomer molekulasida bilan birikkan oraliq metallning π - allil kompleksidagi gidrit ionining uzatilishi bilan boradigan reaksiya tufayli) sodir bo'ladi.

Olefin uglevodorodlarining aktiv markaz π - komplekslar ta'siridan polimerlanishida monomer molekulasi vodorod atomining zanjirga uzatilish reaksiyasi osonlik bilan sodir bo'ladi. Chunki o'sayotgan zanjir uchidagi monomer tutgan bo'g'inida π - elektronlarning yo'qligi sababli aktiv markaz, monomerning

keyingi molekulasi bilan birikish natijasida π - kompleks parchalanadi, hosil bo'lgan metall (organik birikma zanjir uchida monomer bo'g'ini bilan birlamchi σ - bog' hosil qilib bog'lanib qoladi:

Demak, etilen va uning gomologlarini ion — koordinatsion polimerlanishni tartibga tushiruvchi moddalar (regulyatorlar) sifatida ishlatish mumkinligini ko'ramiz.

Darhaqiqat, 3 % li etilen qo'shib 5° C haroratda butadienni [CoCl — AlCl (izo — C₄ H₉)₂] katalizator ishtirokida polimerlanganda hosil bo'lgan polibutadienning molekulyar massasi 440 mingdan 208 minggacha kamayadi. Polimerlanish tezligi esa butun jarayon davrida deyarli o'zgarmaydi. Shuningdek, dien kauchugining monomer bo'g'ini zanjirida etilenga o'xshash qo'shbog' tutganligi tufayli π - allil kompleks bilan reaksiyaga kirishib, tarmoqlangan zanjirli polimer hosil qiladi:



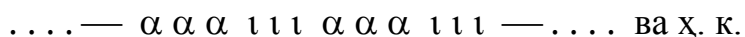
Monomerning polimerga aylanish darajasi ortib borgan sari bunday reaksiyalarning sodir bo'lish ehtimolligi ham ortadi. O'z navbatida tarmoqlangan zanjirning kattaligi ham ortadi. Shu bilan bir qatorda hosil bo'lgan kauchukning molekulyar massasining taqsimlanish darajasi kengayadi. Ba'zi hollarda molekulyar massaning taqsimlanish diagrammasida ikkita maksimum qiymatlardan iborat egri chiziqlar hosil bo'lib, bimodel xarakterga ega bo'lgan kauchuklar hosil bo'ladi. Shuningdek, Tsigler — Natta katalizatorlari ishtirokida ham izopren kauchugidan tashqari texnikaviy ahamiyatga ega bo'lgan muntazam tartibli — *tsis* – butadien kauchuklari olinmoqda.

Molekulasi tarkibidagi qo'shbog' da o'rinbosarlar tutgan monomerlarning Tsigler — Natta katalizatorlari ishtirokida polimerlanishidan muntazam taritbli (stereoregulyar) polimerlar olish mumkin. monomer qo'shbog'idagi uglerod atomi o'rinbosar tutganligi sababli, u assimetrik atomga aylanadi. Shu sababdan ham hosil bo'layotgan polimer makromolekulasi uch xil fazoviy izomerga ega bo'ladi.

Agar molekulada monomer halqalari α va ι shaklda polimer va o'rinbosarlar zanjirining faqat bir tomonida takrorlanib kelsa, bunday polimer *izotaktik* polimer deyiladi.

Agar molekulada monomer bo'g'inlar α va ι shaklda ketma – ket birikib, uning o'rinbosarlari polimer zanjirining har tomonida joylashgan bo'lsa, bunday polimerlar — *sindiotaktik tuzilishli polimyerlar* deyiladi. Agar polimer zanjirida monomer bo'g'in o'rinbosarlari tartibsiz joylashgan bo'lsa, bunday polimerlar *ataktik polimyerlar* deyiladi. (*izos* — bir xil, *taktik* — tartib).

Bundan tashqari molekulada monomer halqalari α va ι shaklda polimer zanjirining alohida qismlarida ketma – ket takroriy ravishda (ya'ni blok shaklida) joylashgan polimerlar hosil bo'lishi mumkin. bunday polimerlar *muntaзам blok polimyerlar* deyiladi va quyidagicha tuzilishga ega bo'ladi:



Polimerlar tuzilishidagi bunday xilma – xilliklar ularning xossalriga katta ta'sir ko'rsatadi.

Ataktik polimerlar boshqa tuzilishga ega polimerlarga qaraganda molekulari zich joylashgan bo'lib, ular ktistall fazalarga ega bo'lmaganligi sababli, cho'zitlganda mo'rt bo'lganligi uchun tezda uziladi.

Ular izotaktik polimerlarga qaraganda yaxshi eruvchan bo'ladi. Izotaktik va sindiotaktik polimerlar ataktik polimerlarga qaraganda nisbatan molekulari zichroq joylashgan hamda cho'zilish mustahkamligi kuchliroq va tez kristallanish xususiyatiga ega bo'ladi. Quyida har xil tuzilishga ega bo'lgan polibutadienning suyuqlanish va shishalanish harorati berilgan.

Stereoizomer	Suyuqlanish harorati; T_c , °C	Shishalanish harorati; T_{sh} , °C
Izotaktik — 1,2 polibutadien	— — — 120 —	— — (—) 10
Sindiotaktik polibutadien 1,2	— — — 154	— — — —
Trans — 1,4 polibutadien	— — — 135 —	— (—) 83
Tsis — 1,4 — polibutadien	— — — 10 dan + 1 gacha	— — (—) 110

Keyingi paytlarda polimerlanish jarayonini faollashtirish uchun bir qator katalitik sistemalar topilgan bo'lib, ularning polimerlanishiga ta'sir mexanizmi ham Tsigler — Natta katalizaktori mexanizmi kabi bo'ladi. Bular nikel, kobalt, vanadiy, molibden oksidlarining alyuminiy oksidiga qo'shib tayyorlangan katalizatorlardir. Katalizatorlar tarkibiga ularni aktivlash uchun har xil promotorlar (metall alkallari) ham qo'shiladi.

Katalizatorlar tarkibidagi faol birikmalar Tsigler — Natta katalizatorlariga o'xshash aktiv markazlar, komplekslar hosil qiladi. Katalizatorlar ishtirokida polimerlanish jarayonlari 100 — 200° C harorat va ma'lum bosim ostida (3,0 — 3,5 MPa) eritmalarda olib boriladi.

Tarkibi oksidli birikmalardan iborat katalizatorlar ta'sirida *trans* – 1,4 tuzilishga ega bo'lgan stereoregulyar dien polimerlar olish mumkin. Ko'pchilik hollarda katalizator sifatida xromoksidlari ishlatiladi. Masalan, α - olefinlarning bunday katalizatorlar ishtirokida polimerlanishdan stereoregulyar tuzilishga ega bo'lgan polimerlar — poliolfenlar olinadi. Katalizatorlarning katalitik ta'sirining samaradorligi xrom atomining valentlik holatini o'zgarishiga bog'liqdir. Shunday qilib, polimerizatsiya

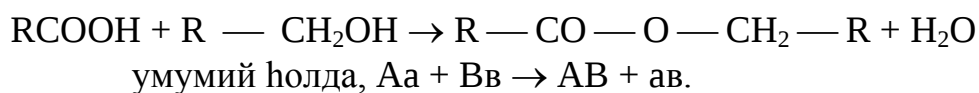
jarayonining dastlabki bosqichi xrom (VI) valentli birikmasi ta'sirida borsa, makromolekulaning o'sish jarayoni esa xrom (II) va xrom (III) birikmalari ta'sirida boradi. Masalan, xromli katalizatorlar ta'sirida etilenni polimerlanish jarayoni tezligi, katalizator tarkibidagi xrom atomining qaytarilish tezligiga bog'liq ekanligi amaliy tajribalar natijasida aniqlandi. Polimerlanish jarayonining dastlabki bosqichida monomer bilan katalizator (xrom (VI) birikmasi) o'zaro birikib oraliq birikmani hosil qiladi va monomerning molekulasini ta'sirida oksidlanish – qaytarilish reaksiyasi sodir bo'lib xromning quyi valentli birikmasi hosil bo'ladi. Sodir bo'lgan o'zaro ta'sir natijasida xrommonomer kompleksi asosida o'suvchi markaz hosil bo'lib, polimerlanish jarayoni sodir bo'ladi.

Polikondensatlanish reaksiyalari.

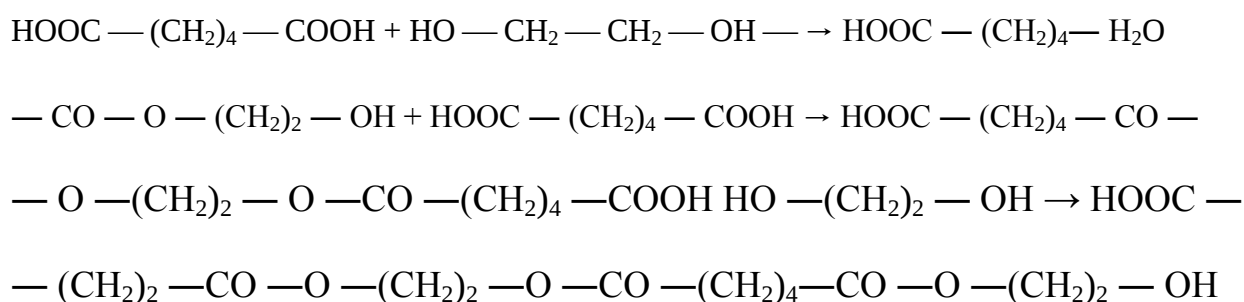
Molekulasining tarkibida bir necha funktsional atomlar guruxi tutgan moddalarning o'zaro bir-biri bilan bosqichma- bosqich birikishi natijasida yuqori hamda quyi molekulyar birikmalar hosil bo'lishi bilan boradigan jarayonlarga polikondensatlanish jarayonlari deb ataladi.

Bunday tipdagi jarayonlarga misol qilib dikarbon kislotalarning ikki atomli spirtlar-glikollar bilan o'zaro birikib poliefirlar hosil bo'lish jarayonini keltirish mumkin.

Organik kimyo kursidan ma'lumki, karbon kislotalarining spirtal bilan o'zaro ta'siri natijasida murakkab efirlar hosil bo'ladi.

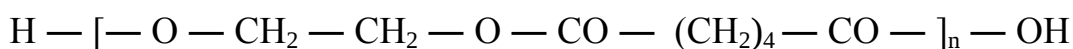


Bu yerda A va B o'zaro ta'sirlashayotgan molekularning qoldiqlar; a va b — funktsional atomlar guruhi; ab — jarayonda hosil bo'ladigan quyi molekulyar modda. Keltirilgan misolda yuqori molekulyar birikmalar hosil bo'lmaydi, kondensatlanish jarayoni davom etishi uchun hosil bo'lgan reaksiya mahsulotida — COON va — OH funktsional gruppalar yetishmaydi. Demak, zanjirli kondensatlanish jarayonini davom etishi uchun dastlabki moddalar molekulasining tarkibida ikki yoki undan ortiq funktsional atomlar guruhi mavjud bo'lishi kerak va ularning o'zaro kondensatlanishi (birikishi) natijasida jarayonning keyingi har bir bosqichida dastlabki moddalar kabi funktsional guruhlari tutgan oraliq birikmalar hosil qilib, zanjir borgan sayin rivojlana borishi kerak. Misol sifatida adipin kislotasining etilenglikol bilan ko'p martalab kondensatlanish natijasida yuqori molekulyar birikm poliefir hosil bo'lishini ko'rish mumkin:

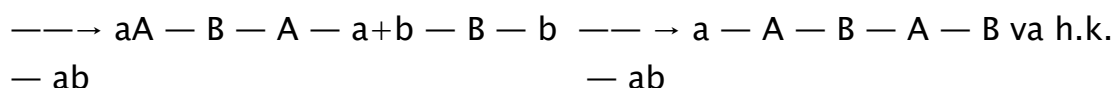
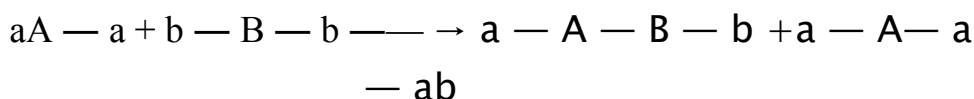


va h. k.

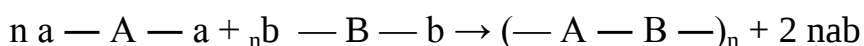
bunday o'zaro ta'sir natijasida chiziqsimon poliefir hosil bo'ladi;



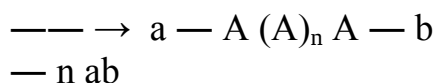
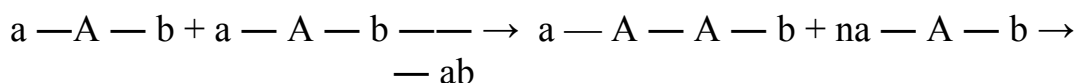
Umumiy holda polikondensatlanish reaksiyalari:



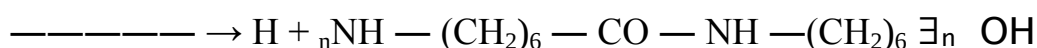
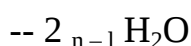
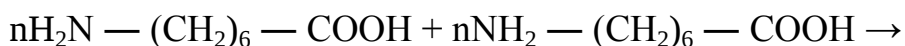
shaklida tafsiflanadi. Agar polikondensatlanish reaksiyasida ikki turdagi bir xil funktsional atomlar guruhi tutgan birikmalar qatnashsa, bunday jarayon **g e t e r o p o l i k o n d e n s a t l a n i s h** deyiladi va umumiy holda quyidagicha ifodalanadi:



Agar bir moddaning o'zida har xil funktsional atomlar guruhi bo'lsa-yu, ular o'zaro ta'sirlashib yuqori molekulyar birikma hosil qilsa, bunday jarayon **g o m o p o l i k o n d e n s a t l a n i s h** deyiladi. Bu jarayonni quyidagi umumiy tenglama bilan ifodalash mumkin.



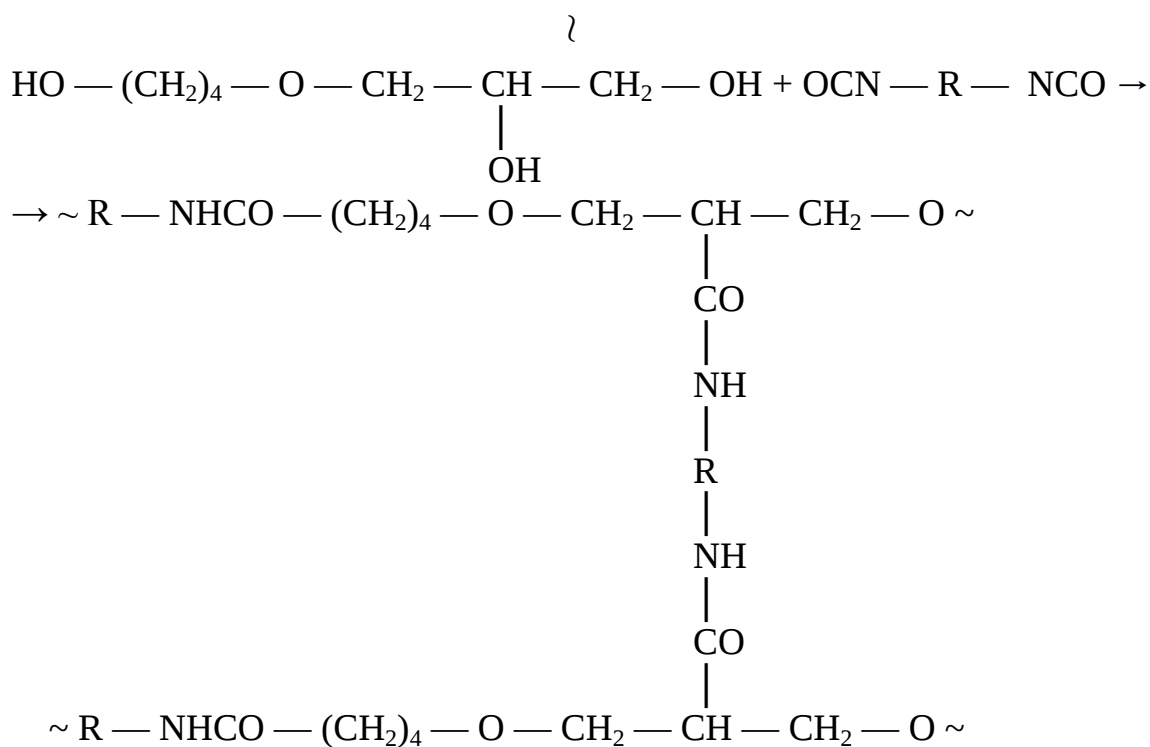
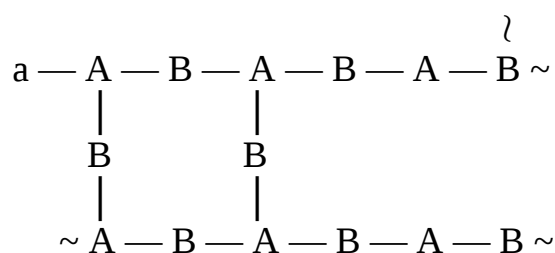
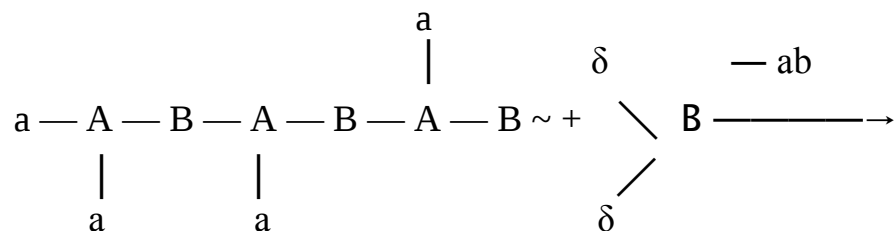
Bunday reaksiyaga aminokislotalardan poliamidlarning olinish jarayoni misol bo'la oladi. Aminoenant kislotasidan polienant hosil bo'lish jarayoni bunga misol bo'la oladi:



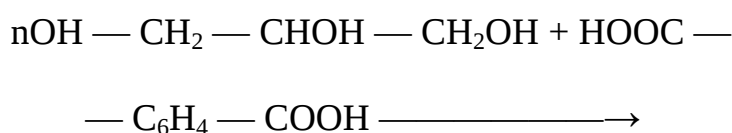
Bifunktsional birkmalarining polikondensatlanishi natijasida faqat chiziqsimon polimer hosil bo'lsa, bunday jarayon chiziqsimon polikondensatlanish jarayoni deyiladi.

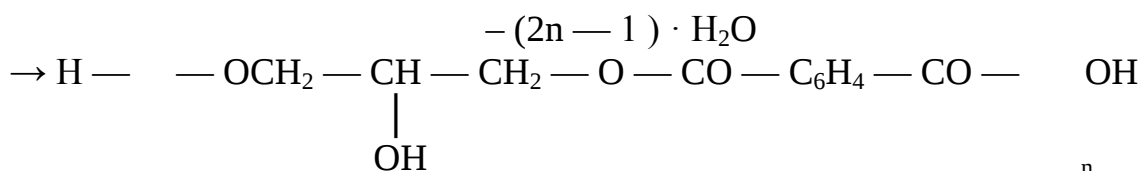
Polikondensatlanish jarayonida ikkitadan ortiq funktsional atomlar guruhi tutgan monomerlar qatnashsa, fazoviy to'rsimon tuzilishga ega bo'lgan polimerlar hosil bo'ladi. Bunday jarayonni uchlamchi fazoviy polikondensatlanish deyiladi. Misol tariqasida butandiol va glitserin aralashmasini izotsionatlar bilan polikondensatlanish jarayonini ko'rsatish mumkin. Bu jarayonda o'sayotgan zanjirlar tarkibidagi funktsional

atomlar guruhlari glitserin molekulasinin qoldiqlari bilan o'zaro ta'siri tufayli ular bir-biri bilan tiqilib, fazoviy to'rsimon tuzilishga ega bo'lgan polimerlarni hosil qiladi:



Uch atomli spirtal bilan dikarbon kislotalarining polikondensatlanishidan chiziqsimon tuzilishga ega bo'lgan polierlar ham hosil bo'ladi. Bu yerda Rm — zanjirning chiziqsimon qismi. Glitserin bilan para - ftal kislotasining polikondensatlanish jarayonining birinchi bosqichida glitserin bifunksional monomer sifatida qatnashib, chiziqsimon tuzilishga ega gliftal polimerlarni hosil qiladi.





Jarayon davomida harorat ko'tarilishi bilan zanjirning glitserin molekulasida qoldiqlari mavjud bo'lgan qismida (ya'ni uning uchida) funktsional guruh bilan o'sayotgan zanjir o'zaro ta'sirlanib, to'rsimon tuzilishga ega bo'lgan polimer hosil qiladi.

Polikondensatlanish jarayonida ko'p funktsionallikka ega bo'lgan monomerlar bilan turli xil funktsional guruhlar tutgan dimer, trimer, tetramer oligomerlar bilan o'zaro ta'sirlashuvi bosqichma – bosqich tartibda boradi. Fazoviy polikondensatlanish davrida erituvchilarda eritmaydigan polimerlar hosil bo'ladi. Chunki, chiziqsimon tuzilishga ega o'sayotgan zanjirning funktsional guruhlar ta'sirida makromolekulaning mustahkam kimyoviy bog' hosil qilib tikilishi tufayli unga erituvchi molekulalarini ta'siri juda kam bo'ladi. Aralashmada saqichsimon birikmaning hosil bo'lishi sistema qovushoqligining ortib borishi bilan sodir bo'ladi. Shu sababli o'sayotgan zanjirning funktsional guruhlarini dimer, trimer, oligomer bilan o'zaro ta'sirlanish reaksiyasi susayadi va bu bosqichda polikondensatsiyalanish jarayoni to'xtaydi, faqat ayrim hollardagina oxirigacha boradi. Shu bilan bir qatorda reaksiya aralashma birdanlik ikki qismga ajraladi; eritmaydigan saqichsimon modda va eriydigan mahsulotdan iborat bo'ladi. Saqichsimon moddadan eriydigan mahsulotni erituvchilar yordamida ekstraksiya qilish yo'li bilan ajratib olinadi.

Reaksiya aralashmaning qismlarga (fazalarga) ajralish nuqtasini xarakterlaydigan kattalik (R) bilan ishoralanadi va uni reaksiya tugallanishining kritik darajasi (R_{kr}) deyiladi. Saqichsimon moddaning erimasligi, uning tarkibidagi makrozanjirlarning o'zaro kimyoviy mustahkam bog' hosil qilib bir – biri bilan tikilgan birlamchi molekulyar to'rdan iborat bo'lganligi uchun erituvchi molekulalari ularni bir – biridan ajrata olmaydi. Saqichsimon moddaning hosil bo'lish nuqtasida molekulyar massaning o'rtacha soniy qiymati unchalik katta bo'lmay, o'rtacha vazniy qiymati cheksizlikka intiladi, ya'ni yuqori molekulyar massaga ega bo'lmaydi.

Eriydigan mahsulotning miqdori saqichsimon modda hosil qilish nuqtasiga erishilgandan keyin keskin kamayadi; qovushoq reaksiya aralashma oldiniga elastik yumshoq, keyin esa suyuqlanmaydigan va eritmaydigan mahsulotlarga-qatronga aylanadi. Pirovardida, reaksiyaga faolligi kuchliroq funktsional guruhlarining makromolekula to'ri ichida bir-biridan uzoq joylashganni uchun ularning ko'pchiligi jarayon davrida saqlanib qoladi, ya'ni chiziqsimon polikondensatsiyalanish jarayoniga nisbatan uchlamchi polikondensatlanish jarayonida qatnashayotgan monomerlarning funktsional aktiv guruhlaridan foydalanish darajasi kam bo'ladi. Uchlamchi polikondensatlanish va polimerlanish jarayonlarini amaliyotda qo'llanilganda ayrim hollarda uchta muhim bosqichlarga e'tibor beriladi.

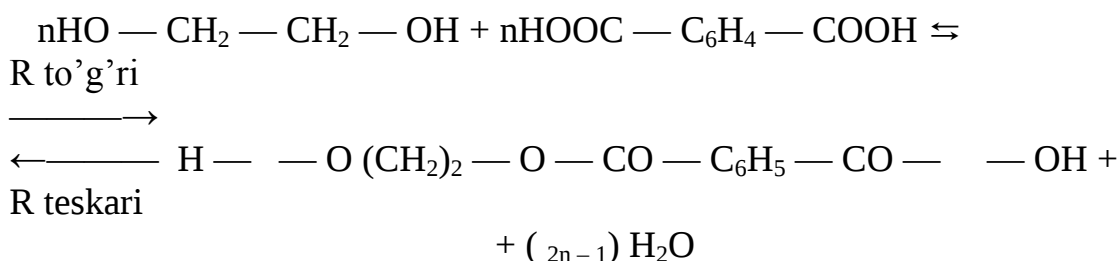
Birinchi bosqich: $P < P_{kp}$ bo'lganda reaksiya massada ko'proq chiziqsimon makromolekulyar zanjirning o'sish tezligi ustun bo'lganligi tufayli hosil bo'ladigan polimer eruvchan va harorat ta'siri suyuqlanuvchan bo'ladi.

Ikkinchi bosqich: $P \approx P_{kp}$ reaksiya muhitda o'sayotgan zanjirda to'rsimon tuzilish boshlanib, eritmaydigan polimer hosil bo'ldi, ammo u elastik va yumshoq holatda bo'ladi, bu bosqich hamma vaqt ham kuzatib bo'lavermaydi.

Uchinchi bosqichda ($P > P_{kp}$) hosil bo'lgan polimer suyuqlanmaydi va erituvchilarda erimaydi.

Ko'pchilik hollarda jarayonni ma'lum sharoitlarda o'tar holat to'xtatib, reaksiya massani qizdirib yoki katalizatorlar qo'shish bilan reaksiyani qaytadan davom ettirish mumkin. bu o'tar holat bosqichini polimerlarni qayta ishlash (shakillantirish) davrida to'g'ridan-to'g'ri olib borib haroratga, agressiv muhit ta'siriga chidamli mahsulotlar olinadi. Shu sababdan ham yuqori molekulyar birikmalar ishlab chiqarish jarayonida polimerlarni termoreaktiv, (harorat ta'siriga chidamli-reaktoplast) harorat ta'sirida suyuqlanmaydigan va erimaydigan holatga o'tadigan polimerlarga va termoplastik harorat ta'sirida ishlaganda plastiklik xossasini yo'qotmaydigan polimerga bo'linadi. Shu sababdan ham hozirgi kunda yuqori molekulyar birikmalar (poliamidlar, poliefirlar, fenol-formaldegid, mochevinaformaldegid, melamino-formaldegid, ditsian-diamid, kremniy-organik polimerlar) olishda polekondensatsiyalanish jarayonlaridan keng foydalaniladi.

Polikondensatlanish jarayoni dastlabki reaksiyaga kirishayotgan monomerlarning tuzilishiga, tabiatiga va reaksiya muhitning sharoitiga bog'liq bo'lib, muvozanatli (qaytar) va muvozanatsiz (qaytmas) polikondensatlanish jarayonlariga bo'linadi. Muvozanatli polikondensatlanish jarayonining asosiy belgilaridan biri, sistemada boradigan o'zaro ta'sir reaksiyasining qaytarligidir. Jarayon davrida polimer zanjirining o'sish reaksiyasi bilan bir qatorda, sistemada hosil bo'layotgan quyi molekulyar mahsulot ta'sirida o'sayotgan zanjirning parchalanish reaksiyalar ham sodir bo'ladi. Bunday jarayon uchun misol tariqasida, murakkab poliefirlarning hosil bo'lishini keltirish mumkin (etilenglikol bilan tereftalat kislotasining polikondensatlanish reaksiyasi):



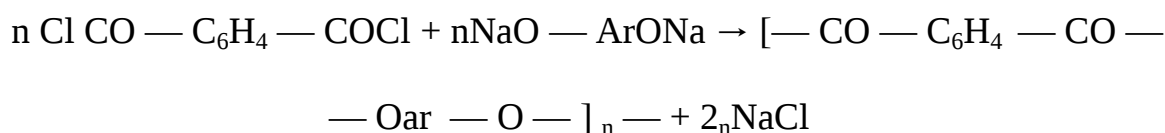
To'g'ri reaksiya tezligining doimiyligi bilan teskari reaksiya tezligini doimiyligini o'zaro nisbati-p o l i k o n d y e n s a t l a n i s h m u v o z a n a t i n i g d o i m i y l i g i deyiladi va quyidagicha ifodalanadi:

Muvozanatni polikondensatlanish jarayoni uchun K ning qiymati unchalik katta emas ($K_m \leq 10^2$). Poliefirlar olish uchun esa muvozanat doimiyligining qiymati $K_m < 4 \cdot 10$ bo'lishi kerak. Shuning uchun ham hosil bo'layotgan polimerlarning miqdorini oshirish uchun reaksiya muhitidan hosil bo'layotgan quyi molekulyar moddani chiqarib turish kerak bo'ladi. Buning uchun jarayonni havosiz muhitda (vakumda) olib boriladi. Sistema haroratini oshirib, quyi molekulyar mahsulot reaksiya muhitidan chiqarib turiladi. Ba'zi hollarda katalizator (masalan, natriy alyuminat) qo'shiladi; reaksiya muhitning qovushoqligini kamaytirish uchun sistemaga inert erituvchilar qo'shib turiladi. Agar muvozanat doimiyligining qiymati $K_n \geq 10^3$ dan katta bo'lsa, u holda polikondensatlanish jarayoni amaliy jihatdan qaytmas xarakterga ega bo'ladi.

Bunday jarayonda quyidagi hollardagina zanjir parchalanishining oldini olish mumkin.

1. Qaytar reaksiyalarning tezligi kichik bo'lganida polikondensatlanish jarayoni uncha yuqori bo'lmagan haroratda ham tezgina boradi. Masalan, poliefir olish uchun glikol bilan dikarbon kislotaning xlor angidridi bilan glikolyatlar olinsa, polikondensatlanish jarayoni oddiy laboratoriya sharoitida bir necha daqiqalar ichida sodir bo'ladi.

2. Polikondensatlanish jarayonida hosil bo'layotgan polimer makromolikulyasi ajralib chiqayotgan quyi mole kulyar moddalar bilan o'zaro ta'sirlashmasligi tufayli va jarayon davomida qaytar reaksiyalar kuzatilmaydi. Masalan, polikarbonatlar olishda dikarbon kislotalarni xlor angidridi bilan natriy fenolyatlarining o'zaro ta'siri natijasida ajralib chiqadigan osh tuzi hosil bo'layotgan polimer makromolikulyasi bilan o'zaro reaksiyaga kirishmaydi:



Xuddi shuningdek, amaliy jihatdan qaytmas polikondensatlanish jarayonlariga polifenolformaldegid, polisiloksan, polialkilenglikol, poliuretanlarning polirekombinatlanish jarayonlarini va boshqa bir qator reaksiyalarni kiritish mumkin.

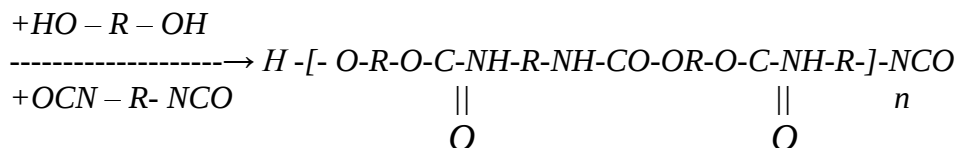
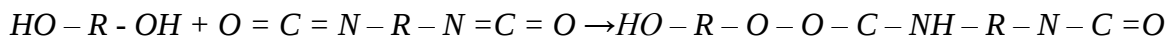
Polikondensatlanish jarayonlarining dastlabki bosqichida monomer molekulasi asosiy miqdorni bir-biri bilan reaksiyaga kirishib, dimer, trimer va oligomerlar hosil qiladi va ular zaro birikib polimerlanish zanjirini yaratadi. Demak, jarayonning keyingi polimer hosil bo'lish bosqichida reaksion sistemada zanjirning o'sishi dastlabki monomerlar qatnashmaydi.

MIGRATSION (BOSQICHLI) POLIMYERLANISH.

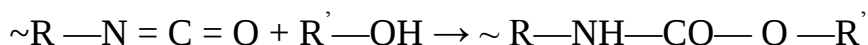
Poliuretanlar olish usullaridan biri migratsion (bosqichli) polimerlanishdir. Bu jarayonda o'sayotgan zanjir har bir monomerni biriktirib olish jarayonidan keyin ham reaksion aralashmada barqaror faolligini yo'qotmaydigan aktiv markaz bo'lib qoladi. Birikish jarayoni o'sayotgan molekula zanjiriga monomer molekulasi dan vodorod atomining ko'chishi natijasida sodir bo'ladi.

Bosqichma-bosqich jarayonda va asta-sekinlik bilan hosil bo'layotgan polimerning molekulyar massasining ortib borishi migratsion polimerlanish qonuniyatlarini polikondensatlanish jarayoniga o'xshash va yaqin ekanligini ko'rsatadi. Faqat migratsion polimerlanish davrida zanjir o'sish jarayonida quyi molekulyar moddalarning hosil bo'lmasligi bilan polikondensatlanishdan farq qiladi. Monomerlarning bir-biri bilan va o'sayotgan zanjir bilan birikish mexanizmi haligacha chuqur o'rganilmagan. Odatda birikish reaksiyalarida ikkita polifunksional monomerlar

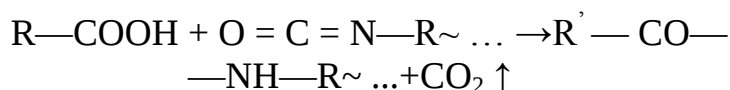
qatnashadi va albatta ulardan birining molekulasida faol harakatchan vodorod atomi, ikkinchisida esa uni biriktirib olish xususiyatiga ega bo'lgan guruh bor bo'lishi kerak. Ba'zi xollarda jarayonni tezlatish maqsadida uchlamchi aminlar qo'shiladi. Migratsion polimerlanishga misol sifatida glikollar bilan izotsionatlardan poliuretanlar hosil bo'lish jarayonini keltirish mumkin.



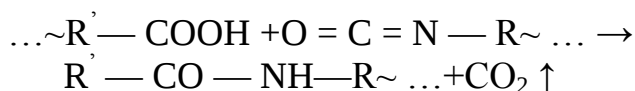
Ko'p atomli spirtlar bilan trizotsionatlarning migratsion polimerlanishi natijasida uchlamchi tuzilishga ega bo'lgan (yoki tarmoqlangan) polimerlar olinadi. Aromatik izotsionatlar bilan dikarbon kislotalarning ikki atomli spirtlari alifatik izotsionatlar bilan fenollarga qaraganda polimerlanish reaksiyasiga faolligi kuchliroq bo'ladi. Chunki dikarbon kislota tarkibidagi karboksil guruhi guruhining reaksiya faolligi, ikki atomli spirtal tarkibidagi gidroksil gruppasiga nisbatan yuqori bo'ladi. Shu sababdan ham polimerlanish jarayoni dikarbon kislotalari ishtirokida qisqa vaqt oralig'ida hamda ko'p miqdorda issiqlik ajralib chiqishi bilan boradi. Poliuretanlarning hosil bo'lish jarayoni ekzotermik reaksiyadir. Masalan, 1,6 – geksametilen – dinzotsionat va 1,4 – butandiolning o'zaro ta'siri natijasida 217 kJ/ mol issiqlik ajralib chiqadi. Bu funktsional monomerlarning migratsion polimerlanish jarayoni, polikondensatlanish kabi, ikkinchi tartibli reaksiyalar kinetikasi asosida boradi. Zanjirning uzilish reaksiyasi polimer zanjiri uchidagi funktsional guruhlarning boshqa atomlar guruhi bilan o'zaro ta'siri tufayli sodir bo'ladi. Polimerlanish davrida hosil bo'layotgan poliuretanlar eritmasining qovushoqligining ortib borishi, reaksiya vaqtining ortishi bilan poliuretanning o'rtacha molekulyar massasining ortib borishidan dalolat beradi.



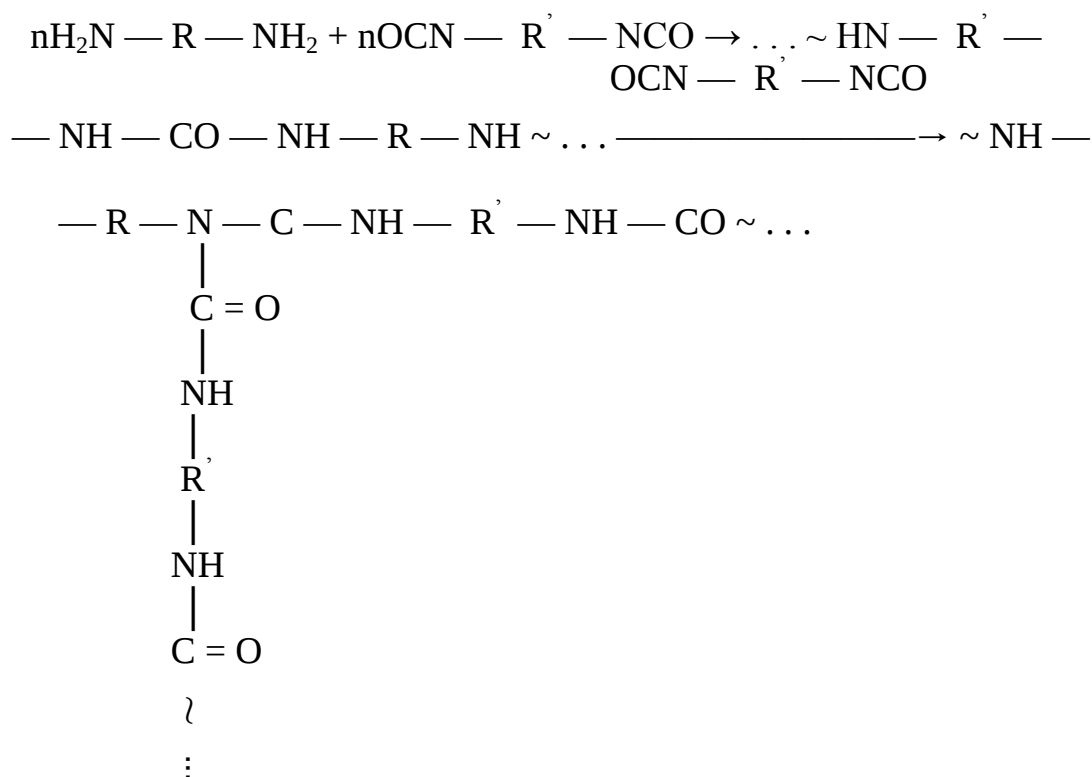
Migratsion polimerlanish jarayonida hosil bo'layotgan poliuretanning molekulyar massasini nazorat qilish mumkin. Buning uchun reaksiya muhitga bir atomli spirtlar yoki birlamchi aminlar qo'shish bilan zanjirni to'xtatish yoki sekinlashtirish kerak:



Kislotalar ishtirokida izotsionat guruhining bir qismi ular bilan ta'sirlashib, natijada SO₂ ajralib chiqadi. Bu jarayon ishlab chiqarishda penoplastlar olish uchun ishlatiladi:

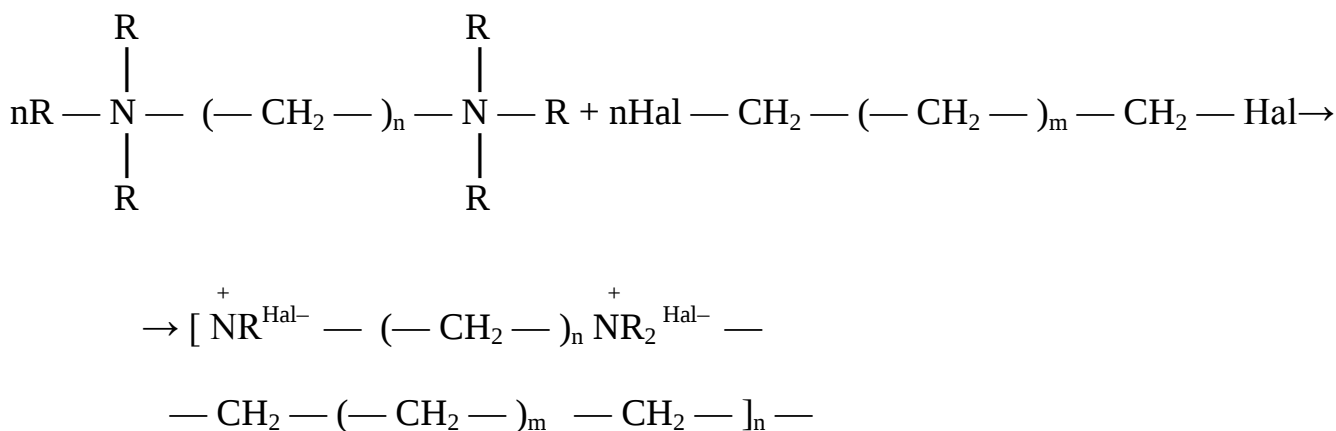


Shuningdek migratsion polimerlanish jarayoni dizotsionatlar bilan poliaminlar, alifatik aminlarning o'zaro ta'siri natijasida ham sodir bo'ladi. Bunday hollarda ko'pincha erimaydigan va suyuqlanmaydigan gidrofil yoki uchlamchi tikilgan tuzilishga ega bo'lgan polimerlar hosil bo'ladi.



Migratsion polimerlanishga o'xshash polimerlanish jarayonlaridan biri ionogen polimerlarning hosil bo'lish reaksiyalaridir. Bu reaksiyalar asosan polifunksional diaminlar bilan digalogenid birikmalarning o'zaro ta'siri natijasida ro'y beradi.

Masalan:



Bu jarayon ham bosqichli xarakterga ega bo'lib, oldiniga dimerlar, trimerlar, tetromer va oligomerlar hosil bo'lib, ularning o'zaro birikishi natijasida asosiy zanjirda ionlashgan atomlar tutgan ionnogen polimerlarini hosil qiladi. Ionogen polimerlari suvda eruvchan, barqaror moddalar bo'lib, bir qator qimmatli xossalarga ega. Masalan, ular bakteriotsidlik, fungitsidlik va shuningdek fiziologik aktivlikka ega bo'ladi. Keyingi

paytlarda bu usulda (oniy) polimerlanish, ya'ni monomer molekulasi­dagi geteroatomning aktiv galogen atomlar ta'sirida ionga, keyin zanjirning o'sishi bilan makroionga aylanish reaksiyalari deb qaralmoqda.

Polimer molekulasi­ning qayishqoqligi

Molekuladagi qayishqoqlik mohiyatini tushunish oson bo'lsin uchun, avvalo etan va dixloretan molekulalarini ko'rib chiqaylik.

Molekula o'z o'qi atrofida erkin aylanadi, deb faraz qiladigan bo'lsak, bunda vodorod atomlarining fazodagi o'rni $C - C$ bog' o'qi atrofida o'zgarib, etan molekulasi turli konformatsion shaklga ega bo'lishi mumkin. Bir holatda birinchi metil gruppada­gi vodorod atomlari ikkinchi metil gruppada­gi vodorod atomlari ustiga aniq tushsa (trans – holat, boshqa bir holatda vodorod atomlarining fazoda joylanishi biri ikkinchisiga nisbatan 60° siljigan — *trans* – holat bo'lib, uglerod atomlarining orni o'zaro o'zgarmay qoladi.

Molekula bir xolatdan ikkinchi holatga o'tganda, uning potentsial energiyasi U burilish burchagi φ ga mos ravishda o'zgaradi, ya'ni $U = f(\varphi)$ bo'ladi. Agar etan molekulasi­ni (a) holatdagi potentsial energiyasini U_1 , (b) holatdagi potentsial energiyasini U_2 desak, ular bir – biriga teng bo'lmaydi: $U_1 \neq U_2$. Etan molekulasi­ning potentsial energiyasini burilish burchagiga bog'liq holda o'zgarishi mumkin.

Dixloretan molekulasi­ning simmetrik darajasi etan molekulasi­nikidan kam bo'lganligi uchun, atomlar gruppalarining bir – biriga nisbatan fazoda erkin aylanishi natijasida bir xil ehtimollikka ega bo'lgan 4 xil shakl o'zgarishi sodir bo'lishi mumkin. Qolgan shakl holatlari shu shakl o'zgarishining ko'zgudagi aksidir. Bunda molekulaning potentsial energiyasi­ning burilish burchagiga bog'liq holda o'zgarishi, etan molekulasi­dagiga qaraganda ancha murakkab bo'lib φ burchakning $0^\circ, 120^\circ, 240^\circ$ qiymatlarida minimumga ega bo'ladi. Energiyaning maksimum va minimum holati orasidagi farq energetik yoki potentsial g'ov (to'siq) deb ataladi.

Etan molekulasi uchun energetik g'ov $11,7 \text{ k/mol}$ ga teng. Demak, etan molekulasi­da ham ichki aylanish chegaralangan bo'lib, u potentsial g'ov tufayli erkin bo'lolmaydi. Muvozanat holat atrofida esa metil gruppalar minimum potentsial energiya bilan tebranishi mumkin.

Uglevodlar va ularning hosilalarida uglerod atomlarining sonini ortib borishi, ular molekulasi­ning fazoda turli xil holatlarda joylanish imkoniyatini yana ham oshiradi.

Issiqlik harakati natijasida uzunligi yetarlicha katta bo'lgan makromolekula fazoda asta – sekin har xil shakllarni, ya'ni cho'zinchoq yoki chigal tartibsiz g'ujanak shakllarni olishi mumkin.

Polimer zanjirlarining issiqlik harakati tufayli hosil bo'lgan bunday aylanish izomerylari makromolekulalarning konformatsiyalari deb ataladi.

Makromolekulada konformatsiyalar soni shu molekulaning fazoda joylashgan uchlari orasidagi masofa uzunligiga bog'liq. Masofa uzunligi qancha kichik bo'lsa, makromolekulaning shakl o'zgarishi shuncha ko'p va alohida olingan har qaysi konformatsion holat barqaror bo'ladi. Demak, makromolekula uchlari orasidagi masofa uzaygan sari konformatsiyalar soni kamayib boraveradi va bu masofa molekulaning

xususiyl uzunligiga teng bo'lganda, konformatsiya soni birga teng bo'ladi. Bunday holat tashqi energiya hisobiga molekulani uchlaridan cho'zib, atomlarni bir chiziqqa tizilganda sodir bo'lishi mumkin. Amalda u kamdan – kam hollarda ro'yobga chiqadi. Aksincha, makromolekulaning chigal, tartibsiz g'ujanak holati ko'proq uchraydi.

Bir vaqtning o'zida makromolekulalar elementar bo'g'inining tuzilishi, ximiyaviy tarkibi bir xil bo'lishiga qaramay, atomlarning o'zaro fazoviy joylanishi bilan farq qilishi mumkin. makromolekula strukturasidagi fazoviy farqning bunday turi konfiguratsiya deb ataladi. Odatda makromolekulaning tuzilishi yaqin tartibli yoki uzoq tartibli konfiguratsiyalardan iborat bo'lishi mumkin.

Makromolekulalarning har xil konformatsiyalarga o'tish xussiyati makromolekula qayishqoqligini xarakterlaydi. Makromolekula qayishqoqligini statik buralgan zanjir uchlarining kvadrat masofasi bilan belgilash mumkin. Zanjir qanchalik qayishqoq bo'lsa, shuncha kichik bo'ladi. Aksincha bo'lganda esa, ya'ni zanjir qanchalik qattiq bo'lsa, ning qiymati shunchalik katta bo'ladi.

Makromolekula qayishqoqligini miqdoriy xarakterlash uchun segment tushunchasi kiritiladi. Bu tushunchaning mohiyati quyidagicha. Chegaralangan aylanma xarakat tufayli makromolekula zanjiridagi ayrim guruhlar va bo'g'inlarning aylanishi erkin bo'lmaydi. Ularning aylanishiga har xil energetik to'siqlar qarshilik qiladi. Biroq makromolekula zanjirining shunday modelini ko'zimiz oldiga keltirish mumkinki, unda zanjirning ayrim qismlari erkin aylana olsun. Ammo bunday uchastkaning kattaligi haqiqiy bo'g'inining o'lchamidan katta bo'ladi. Bunda makromolekuladan paydo bo'ladigan konformatsiyalar soni har ikki qism uchun ham bir xil bo'ladi.

Boshqacha aytganda, makromolekulada bir bo'g'inining tebranish kengligi (amplitudasi) 10^0 qiymatga teng deb faraz qilganimizda ikkinchi bo'g'in birinchi nisbatan 20^0 kenglik bilan, uchinchi halqa esa 30^0 li kenglik bilan tebranadi va hokazo. Bo'g'inlar soni ortishi bilan bir – biridan uzoqlashayotgan bo'g'inlar orasidagi bog'liqlik yo'qola boradi va nihoyat, 36 – bo'g'in birinchiga nisbatan erkin aylana oladi. Demak, bo'g'inlar butunligicha erkin aylanish o'rniga makromolekulaning qandaydir bir qismi (segmenti) erkin aylana oladi. Ana shu segmentlarning erkin aylana olishi makromolekuladagi qayishqoqlikni xarakterlaydi. Shunday qilib, segment makromolekula qayishqoqligining o'lchovi bo'lib, u polimerlarning fizikaviy xossalarini ideal sistemalar qonunlari bilan ifodalash uchun kiritilgan matematik abstraktsiyadir. Agar ideal holda faraz qilinganidek makromolekula zanjiridagi har bir alohida bo'g'in bir – biriga nisbatan erkin aylanma harakat qilsa, unda segmentning uzunligi bir bo'g'in uzunligiga teng bo'lar edi. Real molekulalarda bunday bo'lmaydi. Shuning uchun polimerlarning qayishqoqligi segmentning uzun – qisqaligiga bog'liq. Segment qancha qisqa bo'lsa, makromolekula shuncha egiluvchan bo'ladi.

Makromolekulalar faqat issiqlik harakatida bo'lib, polimer materialga hech qanday tashqi kuchlar ta'sir etmasa, makromolekula qayishqoqligi statistik segment o'lchami bilan xarakterlanadi. Statistik segment o'lchovi makromolekulaning kimyoviy tuzilish xususiyatlari asosiy polimer zanjirning tuzilishiga, yon gruppalarining qutbligiga va ularning katta – kichikligiga bog'liq bo'ladi.

Makromolekula o'z konformatsiyasini faqat issiqlik ta'sirida o'zgartirmay, balki turli tashqi kuchlar ta'sirida ham o'zgartira oladi. Bu holda makromolekulaning qayishqoqligi kinetik segmentning o'lchamlari bilan xarakterlanadi.

Endi qayishqoqlikka makromolekula tarkibidagi atomlar tabiati, makromolekulalararo ta'sir kuch, zanjir uzunligi, tashqi harorat kabi omillarning ta'sirini ko'rib chiqamiz.

Chiziqsimon poliuglevodorodlarning makromolekulalari eng katta egiluvchanlikka ega, chunki CH_3 — va CH_2 — gruppalarda o'zaro ta'sir kuch kamligidan energetik to'siq qiymati uncha katta bo'lmaydi. Bunday polimerlarga polietilen, polipropilen, tabiiy va divinil kauchuklar hamda polizobutilenlar misol bo'la oladi.

Agar makromolekula tarkibida — Cl, OH, — CN, COOH kabi qutbli gruppalar o'zaro yaqin joylashgan bo'lsa, ularning o'zaro ta'siridan energetik to'siq ko'rsatgichi oshib ketadi. Bu o'rinbosarlar makromolekulaning ichki energetik to'sig'ini oshiribgina qo'ymay, qo'shni makromolekulalar qutbli gruppalarining bir – biriga ta'sirini ham oshiradi, goho vodgorod bog' vujudga keladi (masalan, poliakril kislotadagi karboksil gruppalar orasidagi vodgorod bog'). Bularning hammasi makromolekula qayishqoqligini kamaytirib, polimerning dag'alligini oshiradi.

O'rinbosarlarning zanjir bo'ylab qay holatda taqsimlanishi ham makromolekula qayishqoqligiga ta'sir qiladi. Masalan, polivinilxlorid va polixlorpropen xlorli polimerlar bo'lsa – da, xlorprenda xlor atomlar bir – biriga ta'sir eta olmaydigan masofada joylashganligi uchun unda potentsial g'ov energiyasi kichik, demak, polixlorpren makromolekulasining qayishqoqligi polivinilxloriddagidan kattadir.

Makromolekulaning zanjir bo'ylab qay holatda tarmoqlanganligi ham uning qayishqoqligiga ta'sir qiladi. Yon tarmoq qisqa bo'lib, tez – tez takrorlansa, alohida halqalarning energetik to'sig'i oshadi, natijada makromolekula dag'allashadi. Yon tarmoqlar uzun bo'lsa, kam takrorlansa, molekulalararo ta'sir kamligidan makromolekulaning qayishqoqligi ortadi.

Qayishqoqlikka erituvchi molekulalari ham ta'sir etadi. Juda oz miqdorda erituvchilar (plastifikatorlar qo'shib molekulalararo ta'sir kuchini kamaytirish hisobiga polimer qayishqoqligini oshirish mumkin. Bu tadbir polimerlarni p l a s t i f i k a t s i y a l a s h deyiladi.

Potentsial to'siq kattaligi bir xil bo'lgan zanjirlarning qayishqoqligi molekulyar massasiga qarab o'zgaradi. Masalan, 10 — 30 bo'g'indan iborat zanjirni olaylik. Bo'g'inlar soni ortishi bilan molekuladagi konformatsion shakl — o'zgarishlar soni ham ortadi. Demak, uzun zanjirning qayishqoqligi xuddi shunday ximiyaviy tuzilishiga ega bo'lgan qisqa zanjir qayishqoqligidan katta bo'ladi.

Harorat past bo'lsa, makromolekulaning potentsial energiyasi qiymati energetik to'siq ko'rsatgichidan ancha kichik bo'ladi, bunda bo'g'inlar muvozanat holat atrofida faqatgina tebranma harakat qila oladi. Harorat ortishi bilan issiqlik harakat energiyasi oshadi, bunda tebranma harakat kuchayib, alohida bo'g'inlarning aylanishiga imkoniyat yaratiladi. Shu sababdan zanjir qayishqoq bo'lib, materialning elastikligi oshadi. Masalan, polistirol yoki polimetilmetakrilat uy temperaturasida dag'al bo'lib, 80⁰ da esa elastiklikka ega bo'ladi. Shuningdek, xona temperaturasida cho'ziluvchan bo'lgan elastik tabiiy kauchuk harorat pasaygach, dag'al va mo'rt bo'lib qoladi.

Polimerlarda desturktsiya.

Polimer makromolekulalarida polimerlanish darajasining kamayishi bilan boradigan reaksiyalarni $destruktsiya reaksiyalari$ deyiladi. Polimerlardan foydalanish, ularni saqlash va qayta ishlashda, shuningdek ximiyaviy o'zgarishlarga uchratish vaqtida destruktiv jarayonlari sodir bo'ladi. destruksiya natijasid

a polimerlarning ko'pgina fizik – ximiyaviy va mexanikaviy xossalari o'zgaradi (ya'ni yomonlashadi). Bunga asosiy sabab destruktsiya vaqtida polimer makromolekulasida boradigan parchalanish reaksiyalaridir. Demak, destruktiv jarayonlar ko'p hollarda maqsadga muvofiq kelmaydigan zararli oqibatlarga olib keladi. Bundan destruktsiya jarayonlarining hammasi zararli deb xulosa chiqarish xato bo'lur edi. Ko'p hollarda tabiiy va sintetik polimerlardan destruktsiya yordamida qimmatbaho past molekulyar moddalar hosil qilish mumkin. Masalan, kraxmal va tsellyulozani gidrolizlab glyukoza olinadi yoki tabiiy oqsil kollagenin gidrolizlanganda meditsinada va oziq – ovqat sanoatida ishlatiladigan har xil aminokislotalarning aralashmalarini hosil qilishi mumkin. Yoki biror bir polimerning strukturasi o'rganish uchun ko'p hollarda uni destruktsiyaga uchratish va analiz qilish foydadan xoli emas. Sintetik polimer polimetilmetakrilat destruktsiyaga uchratilganda monomer metilmetakrilat olinadi. Demak, destruktsiya jarayonlari sharoitga qarab foydali yoki zararli bo'lishi mumkin.

Destruksiya jarayonlari ikki qonuniyatga: — tasodifiy yoki depolimerlanish qonuniyatlariga bo'y so'ngan holda boradi. Depolimerlanish — polimerlanishning teskari jarayoni bo'lib, makromolekula tarkibidan monomer molekulasini ketma – ket ajralib chiqishi bilan boradigan reaksiyalardir. Bu ikkinchi holatda polimerning molekulyar massasi tasodifiy qonuniyatga bo'ysunuvchi holatdagiga nisbatan sekin o'zgaradi. Polimerlarning destruktsiya jarayoni tasodifiy qonuniyat bo'yicha o'zgarsa, τ vaqt oralig'ida hosil bo'layotgan makromolekulaning o'rtacha statistik uzunligi shu makromolekulaning yrtacha polimerlanish darajasi P_τ va shu polimerning dastlabki polimerlanish darajasi P_0 hamda bog'larning o'rtacha soni S bilan quyidagi tenglama bilan ifodalanadi:

$$P_\tau = P_0 / (S + 1)$$

Bu holda destruktsiya reaksiyasining tezligi quyidagi formula bo'yicha aniqlanadi:

$$V = \ln \left(1 - \frac{1}{P_0} \right) - \ln \left(1 - \frac{1}{P_\tau} \right) = k\tau$$

Bu yerda k — parchalanish tezligi konstantasi.

τ — parchalanish vaqti.

Destruksiya jarayonlari qanday tashqi ta'sir ostida borishligiga qarab bir nechta turga ajratiladi.

Destruksiya mexanik kuchlar ta'sirida borsa, bunga mexanodestruklanish, nur ta'sirida — fotodestruktsiya, issiqlik ta'sirida — termodestruklanish, radiatsiya ta'sirida — radiatsion destruktisiya, oksidlovchilar ishtirokida borsa — oksidlanish destruktisiyasi; bakteriya va zamburug'lar ta'sirida borsa — biologik destruktisiya deyiladi.

Geterozanjirli polimerlarning ximiyaviy destruksiya yaxshi o'rganilgan. Bunday polimerlarning ximiyaviy destruksiya zanjirdagi uglerod – geteroatom orasidagi bog'dan boshlanadi. Agar destruksiya to'liq borsa, dastlabki monomer ham hosil bo'lishi mumkin. bunday reaksiyalar, xuddi organik ximiyadagidek, gidroliz, alkogoliz, atsidoliz, ammonoliz deb ataladi.

Ximiyaviy destruksiyaning jarayonlari.

Polimerlarning ximiyaviy destruksiya, amalda katalizatorlar ishtirokida olib boriladi. Bunda muhit sifatida suv ishlatilsa, gidrolitik destruksiya yoki gidroliz deb ataladi. Gidroliz jarayonida uglerod-geteroatom bog'ining uzilgan joyiga suv molekulasini birikib oladi.

Agar destruksiya reaksiyalari spirt ishtirokida borsa, jarayon alkogoliz, muhit sifatida kislota ishlatilsa atsidoliz deb ataladi. Bu jarayonlar ichida katta amaliy ahamiyatga ega bo'lgani gidroliz reaksiyasidir.

Gidroliz. Ko'p tarqalgan ximiyaviy destruksiya reaksiyalari bo'lib, jarayon vodorod yoki gidroksil ionlar ishtirokida tezlashadi. Shuning uchun ham gidroliz reaksiyalarida katalizator sifatida ko'pincha kislota va ishqorlar ishlatiladi.

Gidrolitik jarayon polimerdagi yon gruppalar, shuningdek asosiy zanjirdagi bog'lar hisobiga ketishi mumkin. Masalan, polivinilatsetat va atsitelsellyulozaning gidrolizida reaksiya faqat yon gruppalar hisobiga ketadi. Geterozanjirli polimer asosan zanjirining gidrolitik destruksiyasida hosil bo'ladigan funktsional gruppalar polimerdagi dastlabki funktsional gruppalaridan farq qilmaydi. Makromolekulalar elementar bo'g'inlari orasidagi bog'larning uzilishi natijasida hosil bo'lgan zanjir oxiridagi gruppalar sonini ximiyaviy usul bilan aniq topish mumkin. Karboksil gruppalarining ko'payib borishiga qarab poliamidlarning destruktlanish darajasini, aldegid gruppalarining ortib borishiga qarab polisaxaridlarning gidrolizlanish darajasini hisoblash qiyin emas. Poliamid va poliefirlarning gidrolizi ko'p hollarda nazariy ahamiyatga ega, polisaxaridlar gidrolizi esa sanoat miqyosida ahamiyatga ega bo'lganligi uchun uning ustida mukammalroq to'xtalib o'tamiz.

O'simlik moddalarida tsellyuloza bilan bir qatorda katta amaliy ahamiyatga ega bo'lgan boshqa polisaxaridlar; pentozanlar (ksilan va arabanlar) uchraydi. Tsellyuloza to'la gidrolizlanganda — faqat glyukoza, ksilan gidrolizidan esa — ksiloza, besh atomli spirtlar, furfurol va boshqalar; araban to'la gidrolizlanganda arabinoza hosil bo'ladi.

Polisaxariddagi yarim atsetal, ya'ni glyukozid bog'larning gidrolitik uzilishi natijasida birinchi uglerod atomida aldegid (yarim atsetal — tsikl shaklida) va to'rtinchi uglerod atomida esa gidroksil gruppasi hosil bo'ladi:

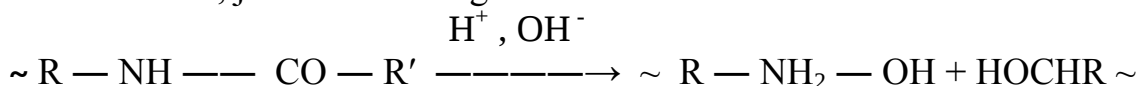
Polisaxaridlar mineral kislotalar ishtirokida oson gidrolizlanadi. Sanoatda katalizator sifatida ko'pincha sulfat va xlorid kislota ishlatiladi. Polisaxaridlarda gidroliz jarayonining tezligi kislota kontsentratsiyasiga bog'liq bo'ladi. Polisaxaridlar suyuq kislota ishtirokida juda sekin gidrolizlanadi, uni tezlatish uchun jarayon yuqori harorat va katta bosimda olib boriladi.

Polisaxaridlar gidrolizida kontsentrlangan mineral kislotalar ishlatilsa, reaksiya tezlashadi. Bunda kislota faqatgina katalizator bo'lib qolmay, balki oligosaxaridlar uchun yaxshigina erituvchi bo'lib ham xizmat qiladi.

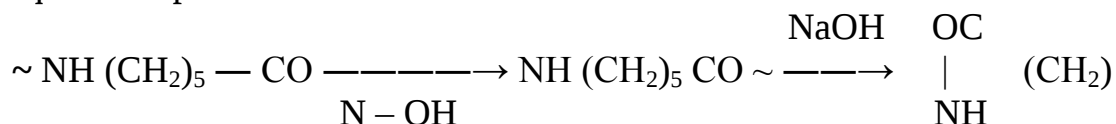
Sanoatda ko'pincha 80 — 100 % vodorod florid, kontsentrlangan vodorod xlorid, 60 — 80 % sulfat kislota va kontsentrlangan fosfat kislotalar katalizator sifatida qo'llaniladi.

Molekulasida amid bog'lari bo'lgan polimerlar ham kislota va ishqorlar ishtirokida oson gidrolizlanadi. Bunda gidroliz mahsulotlari strukturasi karboksil va amin gruppalar hosil bo'ladi.

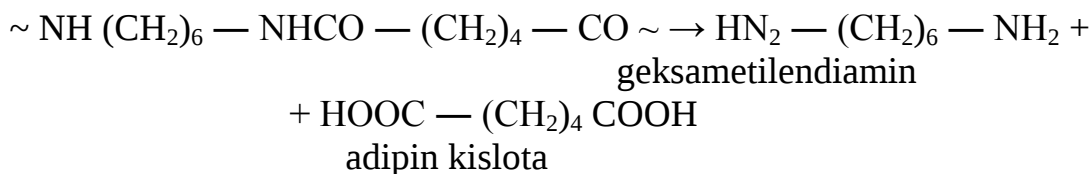
Ma'lumki, oksil moddalarining tarkibida amid (peptid) gruppalar mavjud bo'lib, bu gruppalar kislota, ishqor va fermentlar ta'sirida gidrolizlanadi. Buning natijasida 22 xil α - aminokislota, jelatina va shunga o'xshash moddalar hosil bo'ladi.



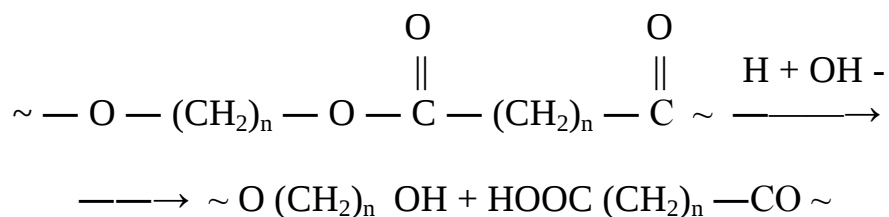
Polikaprolaktamin ishqoriy muhitda qizdirib gidrolizga uchratganda 75 — 85 foiz miqdorda kaprolaktam olinadi:



Neylon gidrolizlanishi natijasida ikki dastlabki monomer geksametilendiamin va adipin kislota hosil bo'ladi.

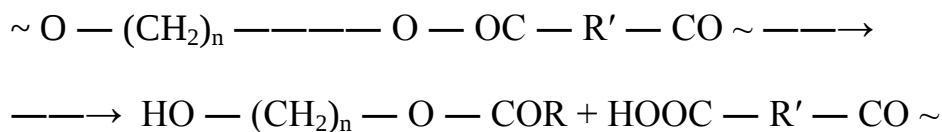


Odatda, murakkab efirlar gidrolizga uchratilganda karbon kislota va spirtlar hosil bo'ladi. Poliefirlar gidrolizidan ham shunday birikmalar hosil bo'ladi:

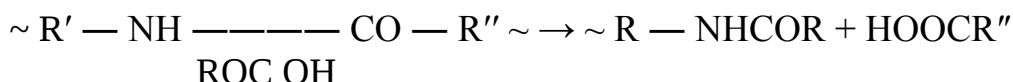


Poliefirlar gidrolizlanishida kislota va ishqorlar katalizator sifatida ishlatilishi mumkin.

Atsidoliz jarayonlari suvsiz kislotalar ishtirokida boradi. Murakkab poliefirlar karbon kislotalar ta'sirida parchalanganda asosan quyidagicha reaksiya boradi.



Poliamidlar atsidolizi quyidagicha reaksiya bo'yicha sodir bo'ladi:



Hosil bo'lgan aminogruppaning miqdoriga yoki eritma qovushoqligining o'zgarishiga qarab, atsidoliz reaksiyasini to'liq borgan yoki bormaganligini aniqlash mumkin. atsidoliz reaksiyasining tezligi kislotalarning tabiatiga ham bog'liq bo'ladi. Masalan, poliakrilatlar adipin kislotalarning ta'sirida izoftal kislotalariga qaraganda bir necha marta tez destruktiviyaga uchraydi. Agar polimerning molekulyar massasi juda yuqori bo'lsa, uning molekulyar massasi atsidoliz jarayonida nisbatan kichik molekulyar massaga ega bo'lgan analogiga qaraganda tez pasayadi.

Ko'pincha, atsidoliz yaxshi borishi uchun suvsiz sirka kislota va kislotali katalizatorlar ishlatiladi.

Polisaxaridlarni atsidolizga uchratish yo'li bilan tetramer, trimer, dimer va monomerlarni kristall holda ajratib olish mumkin. Agar tsellyuloza yuqori temperaturada mo'l sulfat kislota ishtirokida sirka anhidrid bilan ishlansa, atsetillash reaksiyasi bilan bir qatorda makromolekula elementar bo'g'inlari orasidagi glyukozid bog'lar uzilib atsidoliz jarayoni ham sodir bo'ladi. Reaksiya nihoyasida esa aksosan dimer — oktaattsetat tsellobioza va pentaattsetat glyukoza hosil bo'ladi.

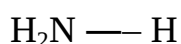
Tsellyulozaning to'la atsidoliz jarayonidan, asosan, oktaattsetat tsellyuloza, so'ngra esa uni gidroliz qilib tsellobioza olinadi.

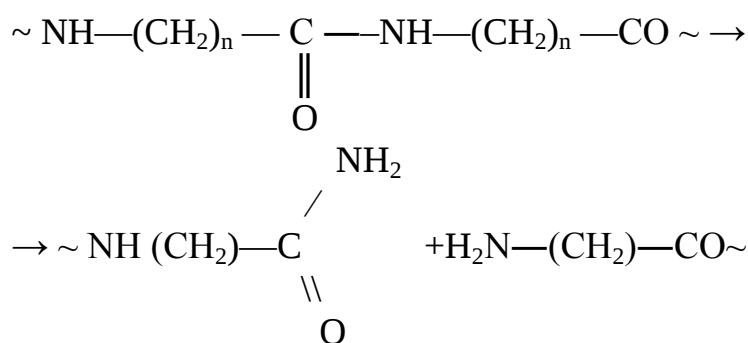
Alkogoliz — bu polimerlarning spirtlar ta'sirida parchalanish reaksiyasi bo'lib, ko'pgina polisaxaridlar, murakkab poliefirlar va poliamidlar spirtlar ta'sirida parchalanadi. Alkogoliz jarayonlarida ham gidroliz reaksiyalariga o'xshash kislota va ishqorlar katalizator sifatida ishlatilishi mumkin. Polikarbonatlar alkogoliz reaksiyalariga tez uchraydi. Odatda alifatik poliefirlarning alkogoliz reaksiyasi tezligi aromatik poliefirlarnikiga qaraganda yuqoriroq bo'ladi.

Polietilentereftalatni qaynoq etilenglikol ta'sirida qizdirsak tereftal kislotalarning diglikol efiri yoki oligomer ko'rinishida poliefir hosil bo'lib, uning oxirgi bo'g'inida glykol molekulasi o'tirgan bo'ladi.

Bu reaksiya natijasida makromolekulaning uchlarida hosil bo'lgan murakkab efir va amin gruppalari qaytadan bir – birlari bilan ta'sirlashib amid bog'ini hosil qilishi mumkin.

Aminoliz va ammonoliz reaksiyalarida poliamidlar, anilinformaldegid va karbomid formaldegid smolalari, shuningdek poliamidlar uchraydi. Bu reaksiyalar sistemada polimerlarning hosil bo'lishi jarayonida bevosita ishtirok etayotgan monomerlar diaminlar, aminokislotalar va anilin ishtirokida borishi mumkin.





Odatda ammonoliz reaksiyalari poliamidlarni hosil qilish jarayonida ammiak ajralib chiqishi bilan boradi.

Fizikaviy destruktsiya jarayonlari.

Polimerlar faqat oksidlovchilar, kislotalar, ishqorlar taʼsirida emas, balki turli fizikaviy omillar taʼsirida ham parchalanishi mumkin. Asosan yorugʻlik, radiatsiya, mexanik, issiqlik va ultratovush kabi fizikaviy omillar polimerlarni parchalanishiga sabab boʻladi. Koʻp hollarda polimerlarning olinishi, qayta ishlanishi va ulardan foydalanish jarayonlarida destruktsiya boradi. Umuman aytganda fizikaviy destruktsiya — koʻngilsiz hodisa, chunki buning oqibatida polimerlarning dastlabki fizika – mexanikaviy xossalari yomonlashib, polimer polimer buyumlarning tezda ishdan chiqishi va eskirishiga olib keladi.

Fizikaviy destruktsiya mexanizmini har tomonlama mukammal oʻrganish destruktiv jarayonlarning oldini olish, sintez sharoitlarini toʻgʻri tanlash, polimerlarni qayta ishlash jarayonini ilmiy asosda tashkil etish va ulardan toʻgʻri foydalanish yoʻllarini topishga imkon yaratadi. Polimerlarda boradigan fizikaviy destruktsiya jarayonini uch bosqichda boruvchi zanjirli jarayon deb qarash mumkin. Birinchi bosqichda aktiv markazlar hosil boʻladi, ikkinchi bosqichda zanjir oʻsadi va uchinchi bosqichda uziladi. Natijada destruktsiyalanuvchi polimerlarda molekulyar massa kamayibgina qolmay, balki yangi bogʻlar va yangi funktsional gruppalar hosil boʻladi. Bu esa polimer moddasining rangini oʻzgarishiga ham olib keladi.

Foydalanilgan adabiyotlar ro'yxati.

Andrianov K. A., Xananashlili L. M. Texnologiya elementorganicheskix monomerov i polimerov M., Ximiya, 1983 g.

Asqarov M. A., Oyxo'jaev B. I., Avloviddinov A. B., "Polimerlar ximiyasi", "O'qituvchi" 1981 y.

Askadskiy A. A., Daformatsiya polimerov. M., Ximiya, 1973 g.

Askadskiy A. A., Matveev Yu. I. Ximicheskoe stroenie i fizicheskie svoystva polimerov. M., Ximiya, 1983 g.

Baramboym A. K., Mexanoximiya vsokomolekulyarnx soedineniy. M., Ximiya. 1979 g.

Bartenev G. M., Zelenev Yu. V., Fixika i mexanika polimerov. M., Vsshaya shkola, 1983 g.

Bartenev G. M., Zelenev Yu. V., Fixika i mexanika polimerov. M., Vsshaya shkola, 1983 g.

Berlan Al. Al., Volfson S. A., Yenikolonyan N. S., Kinetika polimerizatsionnx protstsessov., M., Ximiya. 1978 g.

Van Krevelen D. V. Svoystva i ximicheskoe stroenie polimerov. Per. S ang./ Pod. Red. A. Ya. Malkina. M., Ximiya. 1976 g.

Vinogradov G. V., Malkin A. Ya., Reologiya polimerov.

M., Ximiya. 1977 g.

Godovskiy Yu. K. Teplofizika polimerov. M., Ximiya, 1982, 280 s.

Gul V.Ye. Struktura i prochnost polimerov. M., Ximiya, 1978, 350 s.

Ma'ruza rejasi

Kirish

1-Bo'lim

- 1.Asosiy tushunchalar va tavsiflar.
- 2.Makromolekula zanjirining tuzilishi.
- 3.Yuqori molekulali birikmalarning sinflanishi va nomlanishi.

2-Bo'lim. Polimerlarning molekulyar- massaviy tavsiflari xaqida tushuncha.

- Polimerlarning molekulyar massasi va polidespersligi.
Molekulyar massani osmotik bosim orqali aniqlash.
Funktsional gruppalarni aniqlash usuli bilan molekulyar massani topish.
Vishozometrik usul bilan molekulyar massani aniqlash.

3-Bo'lim. Polimerlar sintezi.

- 1.Polimerlanish jarayonlari.
- 2.Radikal polimerlanish.
- 3.Sopolimerlanish jarayoni.
- 4.Jonli polimerlanish.
- 5.Jon- kordinatsion polimerlanish.
- 6.Polikondensatlanish reaksiyasi.
- 7.Migratsion polimerlanish.

4-Bo'lim. Polimerlarning fizikaviy kimyosi va yeritmalari.

- 1.Polimer molekulasining qayishqoqligi.
- 2.Polimerlar eritmaları nazariyasi.
- 3.Polimerlarni pastifikatsiyalash.

5-Bo'lim. Polimerlarninsh kimyoviy xossalari.

- 1.Polimerlar kimyoviy xossalarining turlari.
- 2.Kimyoviy destruksiya
- 3.Fizikaviy va biologik destruksiya.