

**ЎЗБЕКСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ ЖОҚАРЫ ҲӘМ ОРТА  
АРНАЎЛЫ БИЛИМ МИНИСТРЛИГИ**

**Бердак атындағы Қаракалпак Мәмлекетлик Университети**

*Физикалык ҳәм коллоидлық химия кафедрасы.*

**Жоқары молекулалы бирикпелер химиясы**  
**пәнинен химия кәнигеликлери ушын лекция текстлери**



*Дүзиўши:*

*асс.Р. Калимбетова.*

**НӨКИС – 2015**

## 1 тема.ЖОҚАРЫ МОЛЕКУЛАЛЫ БИРИКПЕЛЕР ТУҰРАЛЫ УЛЫҰМА ТҮСИНІКЛЕР

Тәбиғатта ұшырасатуғын көп санлы бирикпелер қатарына өзлерінің қасиеттері менен айрықша физикалық қасиеттері, ерітпенің жабысқақлығы, хәм талшық пленка пайда ететуғын х.б. қасиеттері менен ажыралатуғын тиришиликтің тийкарғы функциясын атқаратуғын затлар ұшырасады. Буларға крахмал, целлюлоза, лингин, пентозалар, белок, нуклейн кислоталары, ферментлер х.б. Бундай затлар қатарына каучук, тәбийий смолалар х.б. жатады. Изертлеу нәтийжесінде бул затлар гигант размердеги молекулалардан туратуғынлығы мәлим болып, булар жоқары молекулалы затлар деп аталады.

Бул затлар үлкен практикалық әхмийетке ийе. Сонлықтан оларға ұқсас болған хәр қыйлы физико-химиялық қасиетлерге ийе болған көп сандағы жоқары молекулалы затлар хәр қыйлы шийки затлардан синтезленип алынған хәм алыныу дауам етип атыр. Усыған байланысly санаатта жаңа тарау синтетикалық талшық, жасалма хәм синтетикалық талшық бояулар, лаклар, тери алмастырғыш өндирилери пайда болады.

Дәслепки синтезленген материаллар тәбийий материалларды алмаслау мақсетнде алынған болса, хәзирги уақытта оларға тән емес жудә пайдалы қасиетлерге ийе болған хәр қыйлы затлар синтезленбекте.

Булардың составына С тән басқа Si, Al, Ti, B, Ge х.б. киреди. Хәм электроорганикалық химиясы тарауын дәретти.

Хәзирги уақытта полаттан қалыспайтуғын стеклопластиклер хәм углерод тийкарында талшық алынған.

Улыуа жоқары молекулалы бирикпелер химиясының жетискенлиги санаатты жаңа жоқарғы басқышқа көтерип, оның мүмкиншиликлерин арттырып, жаңа алмастырып болмайтуғын конструкциялық материаллар коррозияға отқа шыдамлы материаллар алынып атыр. Хәзирги уақытта жоқарғы молекулалы бирикпелер класына киретуғын жер қабығының тийкарғы материалы SiO<sub>2</sub> хәм Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> жоқары молекулалы зат екенлиги дәлийленди. Көпшилик материаллар слюда, ылайларда жоқары молекулалы тәбиятқа ийе.

### ЖОҚАРЫ МОЛЕКУЛАЛЫ БИРИКПЕЛЕРДИҢ ТӨМЕН МОЛЕКУЛАЛЫ БИРИКПЕЛЕРДЕН АЙЫРМАШЫЛЫҒЫ

Жоқары молекулалы бирикпелердің айрықша қасиеті барлығынан бурын оның макромолекуласының үлкенлиги менен байланысly болып, олардың басқа қасиетлерин белгилейди. Молекулалық массасы 500 ге дейинги затлар төмен молекулалы затлар деп аталады. 500-5000 полигомер, 5000 нан үлкен полимер.

Мысалы:  $(-CH_2-CH_2-)_n$   $n=1000$   $M=n \cdot 28=28000$   $M_{C_2H_4}=28$ .

Химиялық бирикпе сыпатында ж.м зат пенен төмен молекулалы затлар арасында принципал айырмашылық жок. Мысалы: каучук, углеводород, целлюлоза, крахмал, углевод, поливинил хлорид бул галоген тууынды.

Жоқары молекулалы затлар функциялық қасиеттері менен парқ қылады. 1. Буларға төмен молекулалы затларда болмайтуғын жоқары эластиклик тән. 2. Полимерде айдау, тазалау, қайта кристаллау усуллары болмайды. Жоқары молекулалы затлар кристаллар пайда етеди, көбинесе кристалларды аралас болады. Жоқары молекулалы бирикпеге химиялық таза деген сөзди қолланыу мүмкин емес.

Жоқары молекулалы бирикпелердің жудә суйытылған ерітпелери де өзинің жабысқақлығы бойынша төмен молекулалы затлардың концентрацияланған ерітпелерине салыстырғанда жоқары болады.

Жоқары молекулалы заттың ериуі 2 басқыштан ибарат болады.

I. Исиниу басқышы. Бул исиниу яғный қалеген полимер ериуден алдын исинеди. Бул төмен молекулалы затлардың полимердеги еритпеси деп қаралады. Соң-соң макромолекуладағы затлар әсте еритпеге өте баслайды.

Еритпени пуұландырсақ тутас пленка пайда болады. Пленканың хәм талшықтың қәсийети макромолекуланың ийилгишлигине байланыслы болады. Полимерге күш тәсир еттиргенде оның деформациясы кейин раҳажландырылады. Химиялық бирикпе ретинде жоқары молекулалы бирикпелер, төмен молекулалы затлар менен бирдей болған менен, олардың химиялық реакциясының тезлигинде парқ болады.

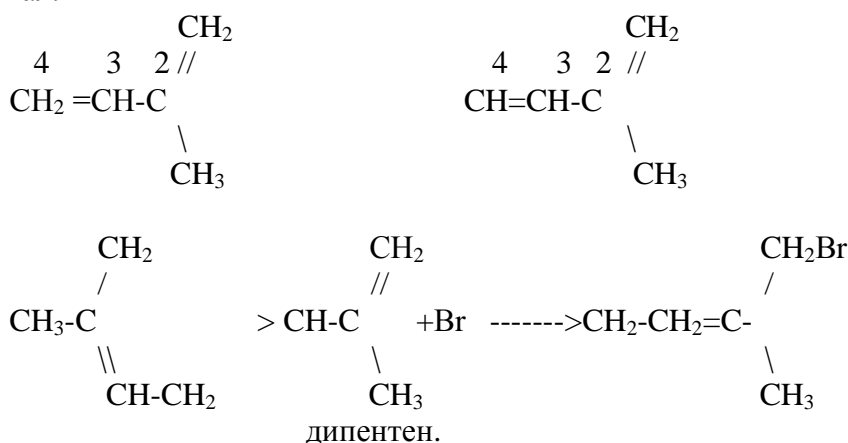
Полимердің жоқары жабысқақлығы себепли диффузияның тезлиги төмен болған айырым жағдайда реакциялар полимерде әсте жүреді.

Соның менен бирге жетерли суйытылған еритпелерде айырым химиялық реакциялар төмен молекулалы анологларына (гамологларына) салыстырғанда анағурлым тез журиуи мүмкин.

Жоқары молекулалы бирикпениң қәсийети жүдә киши муғдардағы төмен молекулалы зат қосыудан бирден өзгериу мүмкин.

### ҮЛКЕН ДИЗБЕКЛИ МОЛЕКУЛАЛАР ХӘМ ОЛАРДЫҢ ҚУРЫЛЫСЫ

Штаудингердің Карлин Липатовтың жұмыслары нәтийжесинде ЖМБ ның еритпелери хақыйқый еритпелери екенлиги анықланды. Молекулалық массаның анықланыуы нәтийжесинде макромолекулалы онлаған мың хәттеки жүз мыңлаған атомлардан туратуғынлығы дәлийлленди. ЖМБ нық химиялық составын анықлау үшін қәдимги элементар анализ методлары қолланылады. Соның менен бирге олардың қурылысын анықлау жүдә қыйын болғанлықтан хәзирге шекем илимпазлар арасында тартыслар дауам етпекте. Бул үшін ең жаңа химиялық хәм физ-химиялық методлар қолланылды. Соған қарамастан макромолекуланың айрықша қәсийетлери себепли олардың қурамалы структурасы толық дәлийлленбеген. Бирақта хәзирги уақытта бир қанша методлар жәрдемінде бираз полимердің қурылысын изертлеуде әдеуир жетискенликлер бар. ЖМБ ның қурылысын изертлеудеги жийи қолланылатуғын методлардың бири диструкция / майдалау / методы болып, оның бир қанша түрлери бар. Гидролизлик термикалық окислеуши х.т.б. Тазаланған каучукты 700° С ка шекем қыздырғанда оннан 22,6 изопрен, 46 дипентен алынған. Дипентеннің пайда болыуы екилемши реакцияның пайда болыуы итимал.



Солай етип, 70% изопреннің пайда болыуы хәм изопренди узақ сақлауда каучукке ұқсас массаның пайда болыуы каучуктың макромолекулалары изопреннен турады деген жуумакқа алып келеді. Соның менен бирге изопрен молекуласының 1-4 жағдайда биригетуғын изопренди бромлау реакциясы нәтийжесинен билиуге болады. Каучук макромолекулада изопрен қалдықлары да 1-4 жағдайда биригетуғын анықлау, оның структурасын толық дәлийллемейді. Себеби макромолекулалар жабық тармақланған





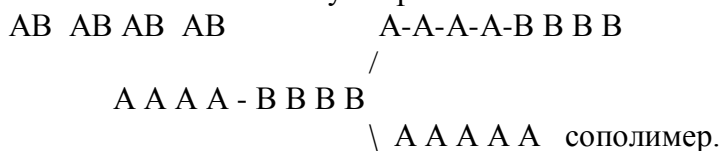
Бундай фракцияларға еритиу, ямаса шөктириу арқалы ажыратып аламыз. Элементар звеноның макромолекулада жайласу тәртіби бойынша регуляр ямаса регуляр емес болып ажыратылады. Регуляр болса:  $-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}-$



Регуляр емес:  $-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}$



Соның менен бирге макромолекуладағы элементар звенолар хәм функционал группалар бир тегисликте емес, ал кенисликте бир қыйлы тәртіпте (стеререгуляр) ямаса тәртіпсиз (стереорегуляр емес) болып жайласуы мүмкин. Практикада полимерлердің регулярлығы 100% бола бермейди, онда белгили дәрежеде регуляр емес участкалар да араласады. Практикада сополимерлер блок сополимерлер, сабық сополимерлер (Графтс сополимерлер) деп аталады. Сополимерлердеги элементар звеноның ямаса блоктың жайласу тәртіби тосыннан болуы хәм сондай-ақ алтернантлық яғный тууры гезеклескен болып жайласуы мүмкин.



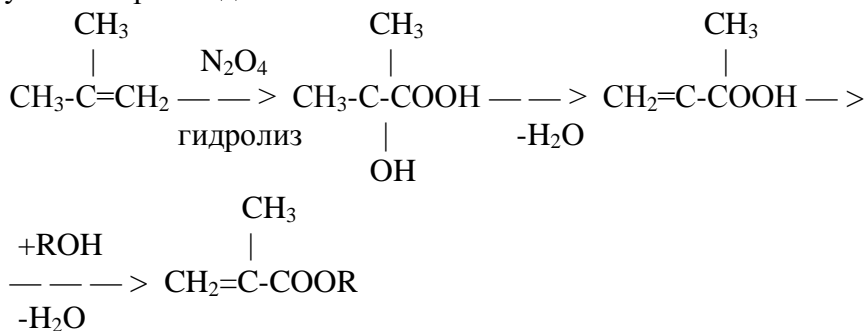
## 6 тема. ЖМБ СИНТЕЗЛЕУ УШЫН МОНОМЕРЛЕР

Хәр қандай полимердің алынуы еки баскыштан: мономерлерди алыу хәм оны полимерге айландырудан турады.

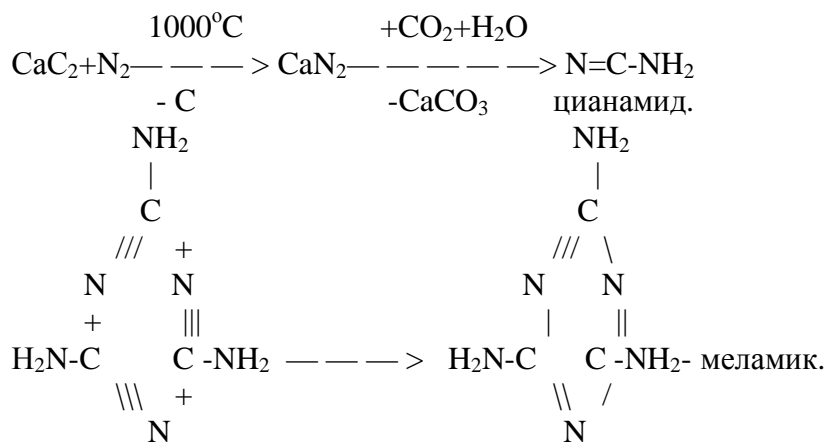
Мономерлер -молекулалары өз-ара биригип макромолекулалар хасыл етиу қабилитетине ийе болған төмен молекулалы затлар. Реакция нәтижелі жүриу ушын мономерлерде қос байланыслар, тұрақсыз сақыйна ямаса екеуден кем болмаған реакцияға уқыплы функционал топарлар болуы шәрт. Айрым жағдайларда үлкен молекулалық массалы полимер алыу ушын олигомерлерден пайдаланыуы мүмкин (блоксополимерлер).

Мономерлерди өндириу ушын әхмийетли шийки затларға нефт, жолаушы газлар, тәбийий газлар киреди соның менен бирге тас көмир хәм басқа қатты отынларды қурғак айдау өнімлери пайдаланылады.

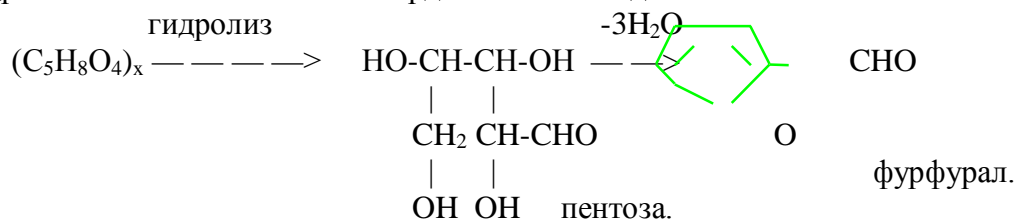
Этилен пропилен, бутиленлер нефт фракциялары ямаса жолаушы газларды крекиңлеу (400-500°C) ямаса котолитик дегидрогенлеу (340-450°C) арқалы алынады. Алынған мономерлер полимер алыу ушын ямаса екінши бир мономерлерди синтезлеу ушын пайдаланылады. Мәселен: изо-бутиленнен метакрил кислотасы хәм оның тууындыларын алыуға тийкар болады.







Мономерлер алыу үшін өсімлик материаллары да пайдаланады. Мәселен: фурфурал ағаш хәм басқа аўыл хожалық шығындыларын суйылтырылған кислоталар менен гидролизлеп алынған пентозанлардан синтезленеди.



фурфурал малеин ангидрине окисленеди, фурфурил спиртине шекем қалпине келеди, декарбонилленип фуран, кетен менен винилфурак береді.

Өсімликлерден алынған глюкозаны сүт қышқыл ашытыудан алынған сүт кислотасы акрилатларға қайта исленеди. Айырым өсімлик майлары еки тийкарлы кислоталар хәм аминокислоталар алыу үшін ислетиледи.

Мәселен: кастор майынан 11-аминоундекан кислотасы алынады  $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$ .  
Хәр қыйлы шийки затлардан мономерлер алыу схемалар түринде көрсетиледи.

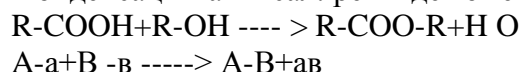
## ПОЛИМЕРЛЕРДИ КИШИ МОЛЕКУЛАЛЫ БИРИКПЕЛЕРДЕН АЛЫУ

ЖМБ дан мономерлерден алыу үшін еки метод қолланылады: полимеризация хәм поликонденсация. Полимеризация бул биригиу реакциясы болып, мономер хәм полимер бирдей составқа ийе.

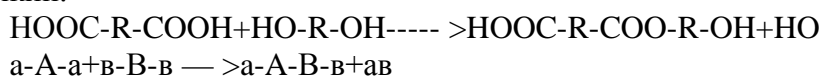
Поликонденсация орын басыу реакциясы болып, мономер кем дегенде еки функционал группаға ийе болыуы шәрт. Бул реакцияда қосымша киши молекулалы бирикпелер бөлинип шығады. Принципінде полимер еки жол менен де алыныуы мүмкин, бирақ та булардан мақсетке муапық метод сайланып алынады мысалы: I. Этиленди полимеризациялау хәм 2. дихлор-этанدى натрий менен поликонденсациялау жолы менен алынады. Соған қарамастан I-метод қолланылады.

### 10 тема.ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ

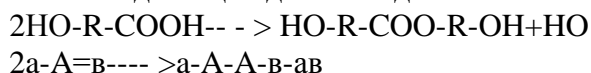
Поликонденсация сол процесс тийкарында турған химиялық реакцияға характери бойынша тең салмақлы хәм тең салмақлы емес деп 2 ге бөлинеди. Қәдимги поликонденсацияға мысал: ретинде төмендегини алсақ болады.



Бул реакциядан мономерди бирме-бир функциональ группа болғанлықтан олар тек ғана бир мәрте биригеди хәм реакция тамамланады. Егер де усындай функциональ группалар киши молекулалық затқа 2 ден болса, онда ол процесс тағы да даўам етиўи мүмкин.

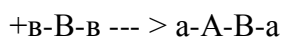
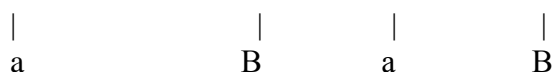
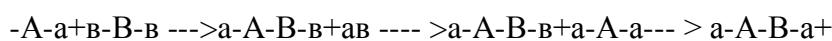
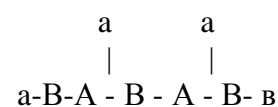
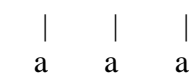
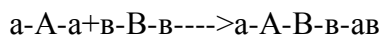


Бундай хәр қыйлы группаларға ийе 2 түрли мономердиң қатнасында жүретуғын гетерополиконденсация деп аталады. Егер де поликонденсация 2 түрли өз-ара реакцияға киресе алатуғын функциональ группалары бар 1 мономерлер тийкарында жургизилсе, ол гомополиконденсация деп аталады.



Гетерополиконденсацияға конкрет мысал:

Өсиуши дизбек мономерге уқсас функциональ группаға ийе болғанлықтан тек мономер менен емес, өз-ара да биригиў мүмкин. Поликанденсация процессин қәлеген басқышта суўытыў арқалы ямаса пайда болған аралық продукцияны ажыратып алыў арқалы толықтырыўға болады. Поликанденсацияда 2 ямаса оннан да көп мономер қатнасса, сополиканденсация деп атайды. Биз қарап өткен мысал туўры дизбекли макромолекула пайда болады. Егер де мономерлер 2 ден көп функциональ группа болса, макромолекула ол хәр қыйлы бағдарда өсиўи мүмкин хәм реакцияның тереңлигине қарай тармақланған ямаса сеткалы полимер пайда болыў мүмкин.



Теориялық көз-қарастан поликанденсацияда макромолекуланың өсиўи мономерлердиң хәм аралық өнімлердиң барлық функциональ группалардың толық реакцияға кирисиўи менен тамамланыўы керек хәм бунда гигант размердеги бир макромолекула пайда болыўы зәрүр. Бирақ бул практикада бундай болмайды. Поликонденсация өними хәр қыйлы узынлықтағы (полидисперс) көп сандағы макромолекулалар пайда болады, буның себеби поликанденсация реакциясы қайтымлы

хәм бунда бир қанша қосымша реакциялар жүреді. Екинши тәрәптен макромолекула размерлери үлкейген сайын оның хәрәкетлениў мүмкиншилиги кемейеди, сонлықтан макромолекуланың өз-ара тутасыўы қыйынласады.

Функциональ группалардын таўсылыў дәрежеси поликанденсация тереңлиги деп аталып, ол ең дәслеп орталықтағы пайда болған киши молекулалы өнимлерди алып шығыў дәрежесинен ғәрезли болады. Поликанденсацияда алынатўғын полимердиң ўәрақтери мономерлердеги функциональ группалардын саны хәм тәбиятынан ғәрезли болады. Мономерлердени бундай группалардын саны функционаллық деп аталып, бифункционал, трифункционал, полифункциональ хәм т.б деп аталады.

Полимерлениў дәрежеси  $p$  хәм реакция тереңлиги  $r$  арасында математикалық ғәрезлилик болып, буны 1936 жылы Коррозерс келтирип шығарды хәм бул реакцияға кирисиўши функциональ группалар эквивалентли қатнаста болғанда ҳақыйкатлыққа сәйкес келеди. Мономердиң бир молекуласына туўра келетуғын реакцияға кирисиўши функционал группалардын мугдары яғный буны орташа функционаллық ( $f$ ) дейди, бул төмендеги формула менен есапланыўы мүмкин.

$p$  - функционаллығы  $f$  болған мономер молекулалардын саны

Реакциялық орталықтағы молекулалардын дәслепки саны  $N_0$  хәм ақырғысы  $N$  деп белгиленсе, дәслепки араласпадағы функциональ группалардын саны  $f N_0$  болады. Хәр бир поликанденсация реакциясында 2 функционал группа хәм 1 мономер молекуласы жумсалады. Улыума  $N_0 - N$  молекула жумсалады. Функциональ группалардын саны  $2(N_0 - N)$ . Реакция тереңлиги  $P$ , реакцияға кирискен функциональ группалардын үлесин билдиреди.

$$P = \frac{2(N_0 - N)}{f N_0} = \frac{2N_0}{f N_0} - \frac{2N}{f N_0} = \frac{2}{f} - \frac{2N}{f N_0}$$

Егер бир полимер молекуласының пайда болыўында  $x$  мономер молекуласы қатнаскан болса, онда  $N$  макромолекула ушын  $N$  мәртебе көп мугдарда мономер молекуласы жумсалады.

$$N_0 = X \cdot N \quad \text{ямаса} \quad N = \frac{N_0}{x}$$

$x$  тың мәнисинен 1-тенлемеге қойыў арқалы Карозерс теңлемеси алынады.

$$P = \frac{2}{f} - \frac{2N}{f N_0} = \frac{2}{f} - \frac{2}{x \cdot f}$$

Бул теңлемени  $x = \frac{2}{2 - P \cdot f}$

2- $P \cdot f$  жазыў арқалы поликанденсация толық болған сайын полимерлениў дәрежеси үлкен болатуғынлығын көрсетеди.  $P$  мугдары поликанденсацияның тамамланыў дәрежеси менен бирге мономер молекулалары арасында реакциянын жүриў мүмкиншилигин көрсетеди. Карозерс теңлемесине сәйкес полимерлениў дәрежеси реакцияға қатнасыўшы мономерлердиң өз-ара қатнасынан ғәрезсиз, ал орташа функционаллықтан ғәрезли. Бул экспериментал мағлыматларға туўра келмейди. Практикада көбирек гетерополиканденсация қолланылғанлықтан ондағы мономерлердиң қатнасы әхмийетли болады, яғный мономерлердиң функционаллық группалары эквивалентлик қатнаста алынса, ең жақсы жағдай туўылады.

Қоршақ хәм Голубевтиң көрсетиўинше әдепин кислотасы менен гексаметилен диаминниң поликанденсация реакциясында бир мономерди 0,09% артықша мугдарда

алсақ, онда молекулалық масса 10 мәртебе кемейеди. Қоршақ полимеринің молекулалық массасы  $M$  хәм бир мономердің муғдарының артықмашылығы 1 (моль%) арасындағы муғдарлық ғәрезликти тапты хәм бул функциональ группаларының эквивалентлик емес қағыйдасы деп аталады.

$$M = \frac{100}{q} (M_a + M_b - 2M_{ab}) + M_B$$

$M$  - артықша алынған компоненттің молекулалық массасы .

$B$

$M$  - екинши компоненттің молекулалық массасы.

$A$

$M_{ab}$  - реакцияның қосымша өниминің молекулалық массасы.

$av$

Флори бул мәселеге басқашарак көз-қараста болып, эквивалентлесек коэффиценти түсинигин киритти.

$$\xi = \frac{N_a N_b}{N_a + N_b} \quad \xi = 1 \text{ жағдайы ушын Корозерс теңлемесине сәйкес келеди.}$$

Поликонденсация циклениу менен журиуи мүмкин. Бундай жағдайда 2 түрдеги теңсалмақлылық болыуы мүмкин:

а) сызықлы, шақаланған хәм үш өлшемли макромолекулалар пайда болыу менен байланыслы теңсалмақлылық.

б) мономерлер ямаса полимерлер хәм циклениу өнимлери арасындағы теңсалмақлылық.

Миниуткин хәм Флори жұмысларының көрсетиуинше бир типтеги теңсалмақлылық хәдимги конденсация теңсалмақлылығынан парқ қылмайды. Теңсалмақлылық константасы реакциялаушы функциональ группа менен байланысқан радикалдың үлкенлигинен ғәрезсиз поликонденсацияны функциональ группаларының тәбияты хәм санына байланыслы болып қалмастан, соның менен бирге молекуладағы атомлар саны менен байланыслылығы нәтижесинде жүзеге келеди. Мысалы: атомлар саны 3 ямаса 4 болса, Вайердің кернеулилик теориясына сәйкес турақлы болған 5 хәм 6 ағзалы цикллер пайда болады. Циклениу реакциясына мүмкинлиги концентрленген хәм суйылтырылған еритпелерде бирдей, оның тезлиги суйылтырылыудан өзгермейди. Ал дизбектиң өсиу реакцияның тезлиги концентрациядан жоқарылайды. Сонлықтан әдетте, практикада проликонденсация ериткишлерсиз ямаса олардың жүдә аз муғдарының катнасында жургизиледи. Температураның жоқарылауы циклениуди тезлетеди. Себеби бунда молекула ишки козгалыс ( хәрекетлер) хәм молекуланың ийилгишлиги артыуы себепли молекула ушындағы функциональ группалардың биригиуи (ушырасыуы) жеңиллеседи. Температураның жоқарылауы хәм мономер концентрациясының артыуы поликонденсация реакциясын тезлеткени менен екинши тәрептен оннан күшлирек деструкция басланады. Сонлықтан хәр бир температурада бул 2 процесс арасында теңсалмақлылық орналады. Деструкцияға биринши гезекте ең узын макромолекула ушырағанлықтан поликонденсацияда пайда болған ммакромолекулалардың узынлықларының бир қанша теңлесуи байқалады. Температураның жоқарылауы керексиз қосымша реакциялардың журиуин тезлетеди. Мысалы: олар нәтижесинде ақырғы функциональ группалар жоғалыуы ямаса олардың химиялық тәбиятының өзгериуи себепли полимер дизбегиниң өсиуи тоқтайды.

(дикарбоксиллениу, -NH -н окислениуи,  $NH_3$  ямаса  $H_2O$  ның пайда болыуы.)

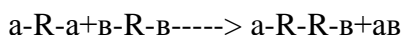
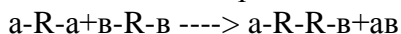
Поликонденсацияда пайда болған қосымша өнимлердің (өомен молекулалы) орталықтың шығарылыуы теңсалмақлылықты оң тәрепке жылжытыуға мүмкиншилик

береди. Бул максетте де температураны жоқарылатыў зэрүрлиги пайда болады (төмен молекулалы затларды пуўландырыу ушын ) Бунда температура инструкциялаўшы тәсирин кемейтиўши реакциялық масса азот пенен үрленеди ямаса вакуум қолланылады. Сондай-ақ бул максетте молекуляр айдаў қолланыў мүмкин.

Поликанденсацияны тезлетиў ушын катализаторлар қолланылады. Минерал кислоталар, органикалық сульфокислоталар, металлогалогенидлер, силтилер х.т.б

### Сополиконденсация

Сополиконденсация реакциясында диаминнің 2 ҳәр қыйлы еки тийкарлы кислоталар менен ямаса 2 тийкарлы кислотаның еки түрли гликол менен реакциясы пайдаланылады.



Бул реакциялардың тезлиги олардың функционал группалардың концентрациясына пропорционал болады.

$$\frac{d[R-a]}{dt} = K_1 [R-a] \cdot [R-v]$$

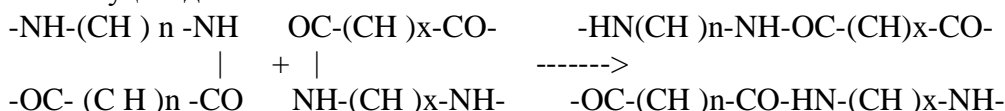
$$\frac{d[R-a]}{dt} = K_2 [R-a] \cdot [Rv]$$

1- тенлемени 2-тенлемеге бөлиў нәтийжесинде төмендегинин аламыз.

$$\frac{d[R-a]}{dt} = \frac{K_1 [R-a] [R-a]}{K_2 [R-a] [R-a]} = a$$

Бул тенлеме бойынша мономерлердің составы, алынған полимердің составына  $a=1$  болған жағдайда ғана уқсайды. Сополиканденсациядан кинетикалық факторлар менен бирге термодинамикалық факторлардың тәсири байқалады.

Қоршақтың көрсетиўинше гексомитилендиаминнің аденин хәм азелаин кислоталары менен сополиканденсациясында 1 кислотаның активлиги нәтийжесинде дәслеп макромолекуладағы оның муғдары көбирек болады. Соң мономердің муғдарының азайыўы менен еки мономердің активлиги күшейеди хәм макромолекулада алмасыў реакциялары жүрип, реакция ақырында өнимнің мономерлик составы дәслепки араласпаға уқсайды.



Биргелкли полиамидлер араласпасын қыздырғанда, олардың ақырғы ушларындағы функционал группалардың тәсир етисиўи нәтийжесинде блоксополимер пайда болып, кейин алмасыныў реакциясы нәтийжесинде қәдимги сополиамин алынады. Полимер макромолекуласында мономер звенолардың гезеклесиўи тосыннан болып алынған мономерлердің муғдарларының қатнастарына хәм олардың усы реакциядағы салыстырмалы активлигине ғәрезли болады. Сополиконденсация арқалы хәр қыйлы типтеги ЖМБ -дің қәсийетлерин бириктиретуғын аралас полимер алыўға болады. Мысалы: дикарбон кислотасы гликол хәм диамин араласпасынан полиэфирамидлер алынады, олардың макромолекуласында эфирлик хәм аминлик звенолар болады. Гликол менен диамин орнына оксиаминлер мысалы: аминофенол, диамин хәм дикарбон кислоталарының орнына аминокислоталар пайдаланыў мүмкин.

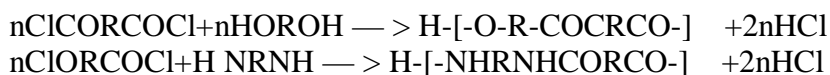
### Үш өлшемлі поликонденсация

Екеуден көп функционал группаға ийе болған маномерлердің поликонденсациясына үш өлшемлі ямаса шақаланған полимер алынады. Бунда алынған поликонденсат үлкен үш өлшемлі молекуладан ибарат болады. Бундай сеткалы бөлшектердің пайда болыуы реакция араласпасының еки бөлекке: еримейтуғын гел хәм ерийтуғын золға бөлинеди. Бунда зол ериткишлер менен экстракциялау аркалы гелден ажыралыу мүмкин. Бул момент гел пайда болыуы точкасы деп аталады хәм Р менен белгиленеди бул реакция тамамланыуының критикалык дәрежесине (Ркр) тура келеди. Гел пайда болыуы точкасынан кейин золдың муғдары тез азайып ол гелге өтеди. Жабысқақ реакциялык орталық дәслеп эластик материалға, кейин балқымайтуғын хәм еримейтуғын материалға айналады.

Поликонденсацияда қаптал функционал группаларының өз-ара тәсир етиуи де мүмкин. Бирақ макромолекула хәрекетиниң қыйынласыуы себепли олардың тәсир етисиуи дәрежеси тууры сызыклы тәсирге қарағанда кемирек болады. Көпшилик жағдайда реакцияны аралык басқышта тоқтатып, соң полимерди қыздырыу, жаңа мономер қосыу ямаса котализатор қосыу аркалы қайтадан дауам етиуи мүмкин. Демек полимерди формалауда дәслеп суйық полимер қәлипке салынып кейин қыздырыу аркалы қатты балқымайтуғын хәм еримейтуғын халға өткериледи. ЖМБ технологиясында полимерлерди терморреактив ямаса реактопластлар яғный қыздырғанда балқымайтуғын, еримейтуғын материал пайда етиуши хәм термопластлар деп яғный қыздырыхдан балқыттуғын, бирақ қәсийетин өзгертпейтуғын термопластлар (полимерлер) деп болады.

### 11 тема. ТЕҢСАЛМАҚЛЫ ЕМЕС ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ

Айырым тен салмақлы емес процеслер мәселен дихлорэтанның натрий металы менен реакциясы әсте жүргени менен бир қанша төмен температураға реакциялар практикалык әхмийетке ийе. Бунда мономерлер әдетте көп тийкарлы кислоталардың хлорангидритлери (арасында ангидридлери) хәм хәрекетшең водород атомына ийе болған полифункционал бирикпелер (гликоллер, диаминлер х.т.б.) болыуы мүмкин. Бул реакциялардың жоқары тезлиги хәм қайтымсызлығы пайда болған HCl ды нитралаушы тийкардың болыуына байланыслы.



Усыған байланыслы реакция диффузия шегарасында жүрип диффузиялык процеслериниң тезлиги реакция тезлигин белгилейди. Реакция тезлиги диффузия тезлигинен үлкен.

Тез жүретугын тен салмақлы емес поликонденсация фазалар шегарасында ямаса хлорангидридти алып журиуши газ бенен қосып екинши мономердің суудағы еритпеси аркалы бул кулдетип өткериу аркалы жүргизиледи. Бул реакция суу менен араласпайтуғын органикалык ериткиштеги хлорагид еритпеси менен тийкар қосылған екинши мономердің суудағы еритпеси шегарасында өткериледи. Фазалар шегарасында жудә тез пайда болған перде орталықтан алып шығылады. Макромолекуланың өсиуи полиомидлерде органикалык фаза тәрепинен ал полиэфирлерде суулы фаза тәрепинен жүреди. Егер реакция органикалык фазадан жүретугын болса, полимерди еритпейтуғын ериткишлер жағсы нәтийже береди. Егер фаза аралық поликонденсацияны араластырыу аркалы алып барса, полимер унтағы, ал бир компонент еритпеси екиншисинин еритпесине жиңишке ағыс (струя) түринде жиберилсе, талшық хасыл болады. Бул тәбиятқа еликлеу болып полимерди алых хәм формалау бир процесс болады.

Эмульсиялык поликонденсацияда реакция еки фазалық системада жүреди, бирақ тийкарғы реакция органикалык фазада жүрип HCl суулы фазада болады хәм араластырых зәрүр. Бул усыл еки мономерде сууда жақсы еримеген хәм хлорангидрид жеңил гидролизленген жағдайда қолланылады. Еритпеде поликонденсациялауда реакция тезлигине хәм молекуляр массаға мономер концентрациясы хәм еритпе тәбияты тәсир

етеди. Әсіресе орталық сыпатында диметиформаид, диметисульфоксид, диметиамин, пиридин х.т.б усаған көп тийкарлы кислота ангидридлери менен реакцияға уқыплы комплекс дүзетуғын хәм хасыл болған HCl ды нейтраллауғын ериткишлер эффективли болады. Мономер менен тәсир етиспейтуғын ериткишлер пайдаланылғанда гомоген система пайда болып, ондағы полимердің функционал топарлары өз активлигин жоғалтпайды хәм кейин блоксополимерлер алыуы ушын қолланылыуы мүмкин. Бул усыл лак, бояу, ийирилиуыши еритпелер, перделер х.т.б алыуы ушын қолайлы.

**Акцепторлық - каталитик поликонденсация** стереорегуляр полимерлер алыуы ушын әхмийетли. Ол органикалық ериткишлер (ацетон, дихлорэтан х.т.б) -20-50 С та үшлемши аминлер (акцептор) қатнасында жүрип, олар ериткиш хызметин де атқарады. Мәселен: пиридин, диметилацетамид. Аминлердин каталитик тәсири, олардың бир ямаса еки мономер менен реакцияға кирисиуинде көринеди.

Бунда ериткиш тәбиятына байланыслы анау ямаса мынау стереорегуляр полимер алыныуы мүмкин.

**Қатты фазадағы поликонденсация** қатты фазалыполимерлениуе ұқсас. Оннан шынжырлы мезанизмнің болыуы менен ажыралып макромолекулаларды тигиу арқалы ыссылыққа шыдамлы полимерлер алыныуы процесслер менен байланыслы.

Қатты фазада поликонденсациялау хәм сополиконденсациялау балқыу процессинде тарқалатуғын мономерлерди қолланыуда әхмийетли, бунда сомономер хәм ериткиш излери реакция температурасын түсириуге мүмкиншилик береді. Катализатор сыпатында бор кислотасы, магний окиси хәм мочевика қолланылып, олар полимер молекуляр массасын ретлеуши де болады.

Бул усыл диамин дузлары хәм дикарбон кислоталарынан полиамидлерди, тийкаргы дизбегинде гетероатомы бар полимерлерди, органикалық емес ЖМБ ларды х.т.б алыуда қолланылады. Мәселен: полиоксидадиазоллар

**Полимерлениу-** бул мономерлердің бир-бири менен избе-из байланысуынан болғанлықтан бул реакцияға составында еселенген байланысы бар ямаса цикли бирикпелер кириседи.

Реакция жағдайына хәм мономер тәбиятына қарай валентли байланыслар гетеролитик үзилиуи / ионларды пайда етиу ямаса гомолитик бөлинуи / еркин радикалларды пайда етиуи мүмкин. Усыған қарай ионлық хәм радикаллық полимерлениу болып бөлинеді. Соның менен бирге поляризациялық процесслер шынжырлы ямаса басқышлы болып бөлинуи мүмкин.

Радикаллық полимеризация - типик шынжырлы реакция. Бул реакцияның еркин радикаллық характерге ийе екенлиги оның еркин радикалларға тез тарқалатуғын затлар-инициаторлар менен тезленетуғынлығынан хәм радикаллар менен тез реакцияға кирисиуши затлар-ингибиторлар менен тоқтайтуғынлығынан көринеди.

Радикаллық полимерлениу 3 стадиядан турады

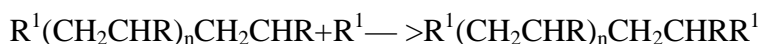
1. иницирование ямаса бирлемши радикалдың пайда болыуы.



2. шынжырдың өсиуи:



3. шынжырдың үзилиуи: / радикаллардың тәсир етисиуи /



Иницированиеи эжелге асырық жолына қарай полимерлениу реакциялары, термикалық, фотополимерлениу, радиациялық полимерлениу, электрохимиялық полимерлениу, инициалланған полимерлениу болып бөлинеді.





### 3. Шынжырды ериткишке өткериу. $R^1 + CCl_4 \rightarrow R-Cl + CCl_3$

Мономерлерди ўақтынан бұрын полимерлеуден сақлау үшін ингибиторлар қолланылады. Полимерлениу процессин ретлеу үшін стабилизаторлар қолланылады. Булар екеуіде шынжырды үзип, полимерлениуді инициалламайтуғын затлар пайда етеди. Ингибиторлардан көбинесе хиноплар, ароматикалық аминлер, феноллар, мыстың, темирдің, цинктің, қорғасынның органик бирикпелери пайдаланылады. Полимерлениу тезлигин пәсейтиу үшін замедлителлер /эстенлетиушілер/. Шынжырдың өткерилиуінен пайда болған радикалларды өмирмеу үшін регуляторлар қолланылады. Регулятор ретинде көбинесе алифатик меркаптанлар қолланылады.

Сополимерлениу. Макромолекуласында тек бир мономер қалдықлары болса, гомополимерлер деп аталады. Еки ямаса бир неше монополимерлердің бирлесип полимерлениуінен алынған полимерлер сополимерлер делинеди. Сополимерлениу курамалы болып, онда шынжырлар хәр қыйлы типте өтиуі мүмкин.

$M_1$  хәм  $M_2$  померлер шынжырдың тарқалыуынан пайда болған Р радикаллары менен реакциясынан ақырғы звеносы  $M_1$  хәм  $M_2$  болған радикаллар алынады.



Буннан радикалдың хәр бири  $M_1$  менен де  $M_2$  менен де реакцияға кирисиуі мүмкин. Усыған байланыслы 4 типтеги элементар реакциялар хәм олардың тезлик константалары ажыратылыуы мүмкин.

Элементар реакция:	тезлик.
1). $M_1 + M_1 \rightarrow M_1$	$K_{1,1} [M_1] [M_1]$
2). $M_1 + M_2 \rightarrow M_2$	$K_{1,2} [M_1] [M_2]$
3). $M_2 + M_2 \rightarrow M_2$	$K_{2,2} [M_2] [M_2]$
4). $M_2 + M_1 \rightarrow M_1$	$K_{2,1} [M_2] [M_1]$

Мономерлердің активлигине қарай байланыслы пайда болған полимерде макромолекуланың полимерлениу дәрежеси хәр қыйлы болады.

$$\frac{K_{1,1}}{K_{1,2}} = 2 \quad \text{хәм} \quad \frac{K_{2,2}}{K_{2,1}} = Z_2 \quad \text{деп алсак}$$

хәм мономерлердің салыстырмалы активлигин көрсетеди. Майо хәм Люнстин сополимеризацияның дифференциал тенлемеси:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1] z_1 [M_1] + [M_2]}{[M_2] z_2 [M_2] + [M_1]}$$

Сополимерлениудің 3 жағдайы болыуы мүмкин.

I. Мономерлер дара полимерленбейди, ал сополимерлер береді./гетерополимерленеди/  $K_{1,1} = K_{2,2} = 0$  яғный  $M_1$  тек  $M_2$  ге ал  $M_2$  тек  $M_1$  ге бериледи. Сонда  $-M_1-M_2-M_1-M_2-$  пайда болады. Бұған мысал: малейн ангидриди -1,2 дифенилэтилен системасы.

2 Мономерлер тек гомополимерлер пайда етеди.  $K_{1,2} = K_{2,1} = 0$

Мысал: п-хлористирол-винилацетат, бутадиен-акрил х.т.б.

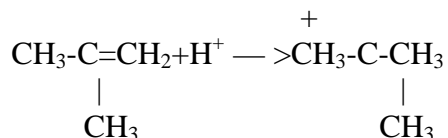
$$3. \text{ Идеал сополимерлениу, } \frac{K_{1,1}}{K_{1,2}} = \frac{K_{2,1}}{K_{2,2}}$$

Бунда монополимердің жалғасыуы тосқыннан болғанлықтан дурыс гезеклесиу байқалмайды. Мысалы: бутадиен-стирол. Булардан басқа аралық характерге ийе болған жағдайларда ушырасыуы мүмкин. Сополимерлеу кең диапозондағы қәсийетлерге ийе болған синтетикалық каучук, пластмасса, синтетикалық талшықлар, ионитлер х.т.б алыуда кеңнен пайдаланылады.

## 8 тема. ИОНЛЫҚ ПОЛИМЕРЛЕНИЎ

Ионлық полимерлениўде өсиўши шынжыр еркин радикал емес, ал катион хәм анион формасында болады. Макроионның белгисине қарай катионлық / карбониллик / хәм анионлық / карбонионлық / полимерлениу болып бөлинеди. Ионлық полимерлениўди жүргизиў ушын инициатор орнына ионларға ажыралатуғын катализаторлар пайдаланғанлығы ушын оны католитик полимерлеў деп те атайды.

**Катионлық полимеризация** Бутлеров 1877 ж. А.М.Бутлеров изобутиленди күкирт кислотасы қатнасында полимерледі. Хәзирги көз-қарас бойынша метил группасының нуклеофильлиги / электронды изертлеў / хәм күкирт кислотасы протонлары тәрәпинен электронлардың тартылыўы нәтийжесинде әуели қос байланыс полярланыўына, ал кейиннен оған водород ионың қосып алыўына хәм карбоний ионының пайда болыўына алып келеди. Бул полимерлениудің орайы болып хызмет етеди.



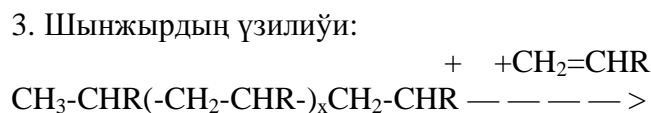
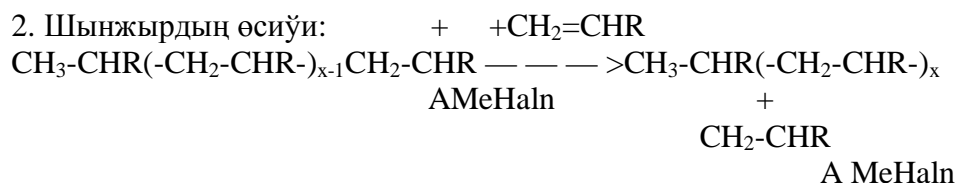
Катионлық полимерлениудің катализаторы ретинде басқа кислоталар: бор, алюминий, титан галогенлери пайдаланыўы мүмкин яғный электронлардың күшли акцепторлары / электрофиль реагентлер / болыўы мүмкин.

Изобутиленди бир неше секундта полимерлейди.  $\text{AlBr}_4$  бир неше минутта ал  $\text{TiCl}_4$  бир неш саатта полимерлейди. Бул реакциялар радикаллық полимерлениўден өзгеше:

1. Полимердің моль салмағы суў ямаса басқа ионлаўшы затлар қатнасында төменлейди.

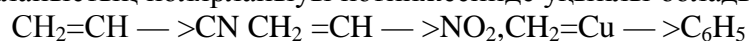
2. Полимерлеўди тезлетиўши сокатализатор ретинде суў кислоталар х.т.б протон донорлары пайдаланыўы мүмкин.

3. Катионлық полимерлеў тезлиги үлкен активация энергиясы 15 ккал/моль рад полимерлеўде буннан үлкен. Катионлық полимерлеў терис температуралық коэффициентке ийе.

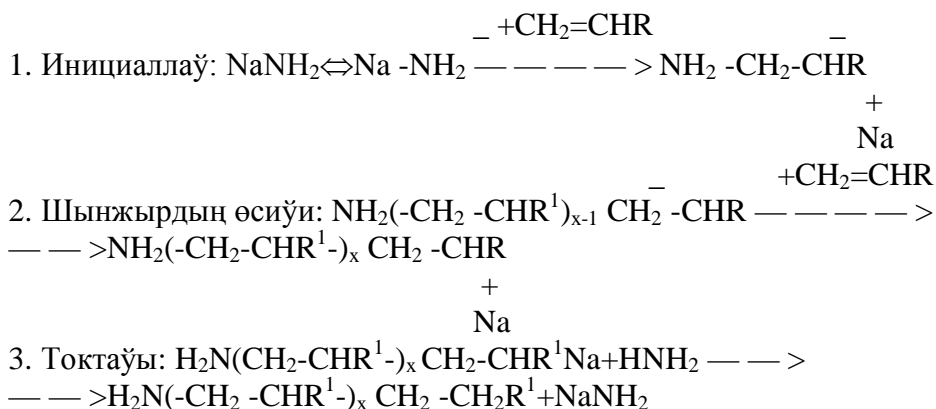


## АНИОНЛЫҚ ПОЛИМЕРЛЕЎ

Анионлық полимерлеўге электрон акцепторлық группасы бар мономерлер қос байланыстың полярланыўы нәтийжесинде уқыплы болады.



Анионлық полимерлениўдің катализаторлары электрон донорлары болып, оларға тийкарлар, силтилик металлар хәм олардың гидридлери, аминлери, металорг бирикпелер х.т.б. Натрий амиди қатнасында / суйық аммиакты / анионлы полимерлениў механизми төмендегише болыўы мүмкин:



Радикал ионлар узақ ўақыт актив ҳалында турғаны ушын “ тири “ полимер шынжырлары деп аталады. Себеби олар узақ ўақыт полимерлеўди болдырыў уқыплылығын сақлайды. Мысалы: Тетрагидрофуранда еритилген стирол еритпесине натрий нафталинди қосыудан пайда болған полимер буған таза мономер қосылса полимерленеди. Анионлық полимерлениўдиң тезлиги ҳәр қыйлы болады.

### КООРДИНАЦИЯЛЫҚ ПОЛИМЕРЛЕНИЎ

Анионокоординациялық полимерлениў жақсы изертленген. Бул еки актив центр қатнасында жүреди. Биреўи өсип атырған радикал ямаса металлоорганик бирикпенин органикалық бөлеги. Екиншиси металл ионы. Бул еки центр мономер и менен биригип 4 ямаса 6 ағзалы кольцоға қусаған аралық комплекс пайда етеди. Сонлықтан полимер кенисликте ориентацияланып стереорегуляр полимер пайда болады. Зигзаг тәризли полимер шынжыры бир тегисликте турған деп қабыл етсек, орын басарлардың жайғасыуының 3 тийкарғы жайласыў усылларын ажыратыўға болады.

1. Барлық орын басарлар тегисликтің бир тәрәпинде хәмме жерде тек бир ғана конфигурация Д ямаса болады. / стереорегулярлық, изотактикалық полимерлер / 2. Орын басарлар тегисликтің үстинде хәм астында гезеклесип жайласқан Д хәм конфигурациялар дурыс гезеклескен. / стереорегулярлық синдиотактикалық полимерлер /

3. Орын басарлар кенисликке салыстырғанда тосыннан жайласқан статистикалық Д хәм конфигурациялардың гезеклесіуи еркин ҳалда.

/ стереорегуляр емес атактикалық полимерлер /

R R R R

| | | | | |

-----

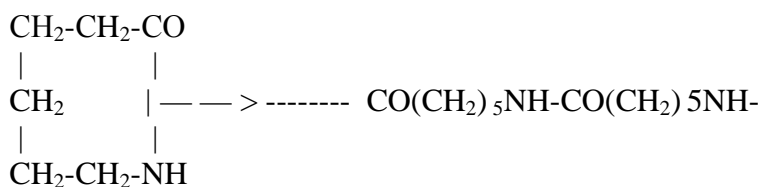
Хәр қыйлы мономерлерден сополимерлер алыўда мономердиң активлиги сополимерлеў усылына байланыслы болады.

1 Радикаллық сополимерлеуде: бутадиең стирол метилметакрилат акролонитрил изобутилен трихлорэтилен.

2 Катоинлық сополимерлеуде: изобутилен, метилстирол изопрен венилацетилен стирол метилметакрилат.

3 Анионлық сополимерлеуде: акрилонитрил метакрилонитрил метил метакрилоат стирол бутадиең.

Цикллерди полимерлеў. Хәр қыйлы карбо хәм гетероцикли бирикпелерден полимер алыў мүмкин. Мс: Е-капролактама, пропилен, этилен окиси, тетрагидрофуран, лактонлар, пиридин, хиолинлер цикли полимерлердиң айырмашылығы, бунда жаңа типтеги химиялық байланыс пайда болмайды. Мс: -СО- Н байланысы капролактонның молекуласында үзиледи хәм полимер макромолекула арасында қайтадан пайда болады.



Буннан тысқары химиялық байланыс саны өзгермегенликтен / ақырғы группаларды есапламағанда / циклдерди полимерлеудің жыллылық эффекти өзгермейди.

Циклдерди полимерлеуде макромолекула дизбегинде С О хәм басқа да элементлер болыуы мүмкин. Хәр қыйлы мономерлер араласпасынан сополимерлер алынады. Цикликалық мономерлердің полимерлениу тезлиги активатор муғдары артқан сайын күшейеди. Этилен окиси ВГ пенен катализленеди. Пропилен окиси диэтилцинк пенен синдирилген алюминий окисинде полимерленеди.

Пиридин хәм хиолин комплекс қалына өткериледи, кейин протон донорлары / НА / менен қосып қыздырылады. Бунда комплекс пайда етиуши С - байланысын полярлап, оның НА молекулалары тәрәпинен гетеролитик үзилиуин жеңиллестиреди.

**Полиенли мономерлерди полимерлеу** мономерлерде 2 ямаса оннанда көп қос байланыстың болыуы тармақлы ямаса сеткалы полимердің пайда болыуына алып келеди. Егер қос байланыслар реакцияға уқыпшылығы жағынан тең болса, хәм жетерли дәрежеде актив болса, ол бир уақытта реакцияға кирисип, тармақлы ямаса сеткалы полимер пайда етеди.

## **Тема. ПОЛИМЕРЛЕНИУ ПРОЦЕССИН ЖҮРГИЗИУДИҢ ӘХМИЙЕТЛИ ПРАКТИКАЛЫҚ МЕТОДЛАРЫ**

Полимерлениуге қойылатуғын талаптарға оны қайта ислеу хәм пайдаланыу жағдайларына байланыслы полимерлениудің хәр қыйлы усуллары қолланылады.

1. Блокта ямаса массада полимерлеу.
  2. Еритпедде полимерлеу.
  3. Эмульсиялық полимерлеу.
  4. Суспензиялық полимерлеу яғный громулярлық полимерлеу.
- Дәслепки екеуи гомоген, кейинги екеуи гетероген процесслер.

### **1. Блокта ямаса массада полимерлеу**

Бунда полимер алынатуғын формада / қәлипте / инициатордың мономердеги еритпеси зәрүр болса, ретлеуши хәм пластификатор қосылып қатан бир температурада усланады. Таяр полимер блок таяқша, түтикше, х.т.б формасын ийелейди. Бундай усул менен органикалық шийше сыпатында пайдаланылатуғын мөлдир материаллар алынады, бул усул эпиуайы хәм патислық материал болмаған полимер алынады. Реакциялық массаның жоқары жабысқақлығы хәм жыллылықты жаман өткизиуи себепли хәм Гелл эффекти нәтижесинде реакция жыллылығының алып шығыуы, қыйынласқанлықтан полимердің айырым орынларында қызып кетиушилик ушырасып дизбектиң полимерге өткерилиу процессин күшейтип өнимнин полимерлениу дәрежесинин төменлеуине алып келеди.

Усыған байланыслы мономердің хәр қыйлы қабатлары бирдей температурада полимерленбегенликтен макромолекуланың тууры дизбеклиги бузылады. Полидисперслиги артады, усынын менен бирге полимерде ишки кернеулиликтиң нәтижесинде оның физико-математикалық қәсийети биргеликли болмайды, жаман жағдайда исиниу хәм жарықлар пайда болады. Бул полимер үлгиси қалың болған сайын күшейеди. Блоктың қалынлығы артқан сайын массаның отырыуы

/ мономерге салыстырғанда полимердің тығызлығы үлкен болғанлықтан / полимер үлгиниң анық форманы ийелеуин болдырмайды. Бул кемшиликлер белгили дәрежеде “ күшсиз “ ингибаторлар қосыу яғный полимерлеуди күшли тезликте жүргизиу, егер полимер ыссылықтан бузылмайтуғын болса, процессти полимердің балқыу температурасынан жоқары температурада өткизиу х.т.б жолы менен кемейтилиуи мүмкин.

Бул усыл менен полиметилметакрилат, полистрол, поливинилацетат, полиэтилен х.т.б лар алынады. Сонғы ўақытлары ўзликсиз полимерлеў усылы кең қолланылып таяр полимер лента, таяқша, түтикше формасында шығарылады.

**2. Еритпедә полимерлеу** Бунда еки вариант болады.

1. Полимер хәм мономерлер ериткиште ерийди.

2. Тек полимер ерийди, мономер шөгеди.

Биринши жағдайда полимер еритпеси пайда болып, ол лак, желин, сиңдирилиўши зат ретинде пайдаланылыўы мүмкин.

II. Молярлық массасы үлкен болған полимерлер алынады. Мысалы: метонол хәм суўдың IYI қатнасында алынған полиметилметакрилаттың молярлық массасы 166000 ды курайды. Сонлықтан бул усыл кең қолланылады. Себеби полимер орталықта жеңил ажыралады. Бул усыл менен көбинесе ионлық полимерлениў жүргизиледи. Бул методтың техникалық әхмийетли түринен бири гетерогенлик полимерлениў болады. Бунда ериген мономер қатты католлизатор бөлекшелери бетинде радикаллық инициатор / циглер-нат католлизаторлары, натрий перокиси а О, Ва О / қатнасында жүргизиледи. Еритпеге қосымша ериткиш қосыў арқалы системаның жабысқақлығы төменлетилип бунда реакциялық массаны араластырылыў жеңиллестириледи хәм артықша пайда болған жыллылықтың орталықтан алып шығарылыўы жақсыланады. Бул алынған полимердиң полидисперслигин кемейтеди.

**Эмульсиялық полимерлениў** Эмульсиялық ямаса латексли полимерлениўде мономер алдын ала мономерди де, полимерди де еритпейтуғын ериткиш пенен / көбинесе суў менен / араластырылады хәм эмульсия түринде полимерленеди. Ақырғы өним полимердиң коллоидлық еритпеси болып, ол қәдимги усыл менен коагуляцияланады.

Бундай каллоидлық еритпе натурал каучуктиң латексине уқсаган синтетикалық латекслер деп атайды. Мономердиң жақсы эмульсияланыуынан пайда болған латекстин агрегатлық турақлығын жоқарылатыў мақсетинде системаға эмульгатор қосылады. Булардан жоқары май кислоталарының дузлары, сабынлар, органикалық сульфат кислоталар дузы, синтетикалық жуўғыш затлар ямаса бетлик актив затлар х.т.б. Олар тийкарынан мономер суў фазасы шегара арасындағы бет керимликти төменлетеди. Эмульгатор қосылмаса тамшылар биригип, / коалуцензия / бир тутас масса пайда етип, система екиге бөлинеди. Ал бетлик актив затлар олардың биригиўин болдырмайды.

Бунда сабын молекуласының гидрофоблык бөлеги мономерге, ал гидрофиллик бөлеги суўға бағдарланған. Эмульсиялық полимерлениў кинетикасына температура инициатор муғдарлық тәбияты менен бирге эмульгатор муғдары хәм қәсийети, фазалар қатнасы, орталықтың рН араластырылыў тезлиги хәм усылы тәсир етеди. Сабынлардың молекулалық еригишлиги киши болғанлықтан ол еритпедә эмульгатордың 50-100 молекуласын бириктиретуғын мицелла түринде болады. Мицеллалар формасы домалақ ямаса пластинка тәризли болыўы мүмкин. Хәзирги көз-қарас бойынша суўда ерийтуғын мономерлер; стерол, винилацетат, винилхлорид, бутадиең, изопрен х.т.б дың персульфат водород перокиси хәм оған уқсас затлар қатнасында эмульсиялық ямаса латекслик полимерлениў мономерди ериткен сабын мицеллаларында жүреди. Бул жерде мономердиң концентрациясы жоқары болғанлықтан молекулалық масса үлкен болады. Реакцияны инициаллаўшы еркин радикаллар суў фазасында пайда болады. Есаплаўға қарағанда еритпедә 1 нл де бир минутта  $10^8$  радикал пайда болады. Пайда болған полимер сабын молекуласының углеводородларында хәкыйқый еритпе пайда етпегенликтен олар әсте сығып шығарылады. Полимерлениў ақырында система қатты каллоидлық бөлекшелер сабын молекулалары менен стабилизацияланған синтетикалық латекске айланады. Суўда ериўшенлиги салыстырмалы жақсы болған мономерлер: мысалы: акрелонитрил қолланылса полимерлениў дәслең хәкыйқый еритпедә жүреди, кейин пайда болған макромолекула агрегатланады хәм еритпеден бөлинеди. Инициатор хәм эмульгаторлардан басқа эмульсиялық полимерлениўде рН -ты ретлеўши бет керимлигин ретлеўши, мысалы: бир атомлы амфотик спиртлер қосылып, булар тамшының размерин

керекли дәрежеде ушлап турыуға жәрдемлеседи. Сондай-ақ стабилизатор хәм пластификатор хызметин атқарады. Латекслик полимерлениўдиң кемшиликлериниң бири алынған өним эмульгатор менен патасланып, оның диэлектрлик қәсийетин жаманлайды. Сонлықтан соңғы жыллары дионлық емес типтеги эмульгаторлар пайдаланылады. Бул жуўғыш затлар төмендеги бирикпеде пайда болып мысалы: полиэток сизтилленген жоқары спиртлер. Полипропиленгликоллар х.т.б латекслик полимерлер резиналық араласпалар таярлаў ушын қолайлы. Себеби олар толықтырғыш хәм ингидрентгиш менен жақсы араласады. Синтетикалық латекслер суўлы бояўлар алыўда химиялық модификациялаў ушын. талшықлар алыў ушын, материалларға синдириў ушын желим хәм жабыстырғышлар алыў ушын х.т.б ушын қолланылады.

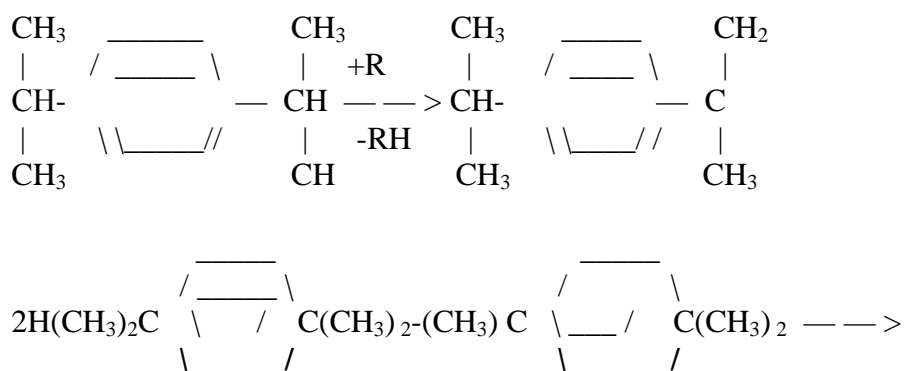
### Суспензиялық полимерлениў

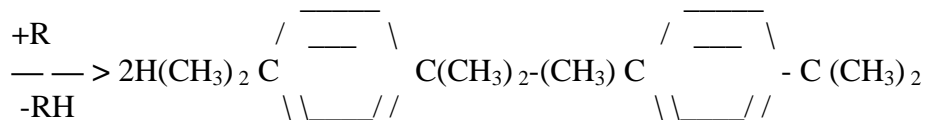
Бул усыл эмульсиялық полимерлениўге уқсас, бирақ эмульгатор орнына гидрофиль полимер затлар қосылады. Мысалы: поливинил спиртти. полиакрилкислотасы, крахмал, алюминий оксиди. талк, жоқары дисперсияланған ылай стабилизатор ретинде қосылады. Полимерлениудиң булт түрин грануралық Бисерлик, маржанлық полимерлениу деп те атайды. Стабилизаторлар көп муғдарда 3-5 процент ш.м қосылып олар суспензия тамшыларының жүзинде адсорбцияланып оларды биригиўден сақлайды. Суспензия талшықларының размери 0,1-5 мм дейин барады. Инициатор қосылған мономер тамшы ишинде полимерленип, шар тәризли бөлешелер өз аўырлығы менен шөгеди. Гранулалар бетинде стабилизаторлар жеңил жуўылады. Сонлықтан таза алынған полимер олардан жақсы тазаланады. Бунда пайда болған полимерден диэлектрлик қәсийетлери жоқары алынған материаллар мөлдир болады. Булардан басқа газ жағдайында полимерлеў мысалы: этиленди басым астында O<sub>2</sub> қатнасында полимерлеў хәм айырым талшық хәм пленкаларда модификациялаў ушын сабын сополимерлеў хәм т.б әхмийетли. Қатты фазада полимерлеў уй температурасында қатты мономерлерди радиохимиялық, фотохимиялық полимерлеў кристаллық мономерлерди мысалы: парацетамидо хәм парабензоамидостеролды полимерлеў мүмкин. Айырым жағдайда полимерлеў нурландырыўды тоқтатқаннан кейин жүрип, буны пост полимерлениў дейди. Айырым полимер 160-100<sup>0</sup>С температурада вакуумда мономер хәм инициатор араласпасының пуўлары ыдыс дийуалында қатып. актив орайлар пайда етип олар қопарылыс пенен полимерленеди.

### Полмерлерди синтезлеудиң басқа методлары

Олигомерлер, Блоксополимерлер, хәм собоксополимерлер.

В. Коршак тәрәпинен ашылған полирекомбинация реакциясында поликонденсация хәм полимерлеудиң айырым тәрәплери бирлескен. Өзиниң радикаллық механизми бойынша ол полимерлениўге, ал алмасыў процесси болғанлықтан поликонденсацияға уқсайды. Бундай полирекомбинация мысалы ретинде породиизопротил бензолдың инициатор тарқалыўынан пайда болған радикал менен өз-ара тәсир етисиў реакциясы қаралыўы мүмкин.





Соңғы жыллары Ж.М.Б синтези хәм технологиясында полимерлик олигомерлер (преполимер) әхмийетке ийе болып, олардың молекуласында тойынбаған ямаса актив функционал группалар болып, олар полимерлениў, поликонденсация хәм полибиригиў реакциясына кириседи.

Олигомерлерге қызыгышылықтың тағы бир себеби, оларға клетка ишиндеги ферментлер гармонлар, антибиотик хәм басқа физиологиялық актив затлар жатады. Олигомердің молекулалық массасы макромолекулалардың сегментлерине туўра келип, олар сол полимер гомолог қатарына жатыўшы жеке бирикпелер сыпатында алыныўы мүмкин. Буларда қоңсылас уәкил, физико-химиялық қәсийетлери бойынша бир-биринен сезилерли ажырылады. Ж М Б ға уқсап мономерлерден ситезленеди, бирак дизбектиң өсиўин шеклеўши арнаўлы илажлар көриледи. Мысалы: дизбекти өткерийўши агентлер, галогенлер, қосыу, поликанденсацияда мономерлердің эквивалентлигин бузыу. Полимерлеўди инициатордың жоқары қатнасында жүргизиу х.т.б турады. Олигомерлер суйықлық ямаса жеңил балқыйтуғын затлар болады. Әдетте олар формаланғанда полимерлеў процесси менен бирге алып барылады. Сонлықтан онда жоқары температурада хәм басым талап етилмейди. Олигомерлер арасындағы элементлер актив саны полимерди мономерден алыўға қарағанда анағурлым аз. Сонлықтан бунда жыллылық эффект хәм полимердің отырыўы кем болады.

Радикал полимерлениў тезлиги хәм оған хәр қыйлы факторлардың тәсири.

Полимерлениў реакциясының тезлигин үйрениу ушын хәр қыйлы методлар қолланылып атыр: реакция барысында тығызлықтың өзгериўин, сыныу көрсеткишин, жабысқақлығын жақтылық жутыўын, полиграфиялық валентлиги х.т.б өлшеўге тийкарланған. Олардың ишинде дилотметрия дәслепки ўақытлары кем болғанлықтан, себеби бақлаў жеңил хәм полимерлеў процессинде системаның көлеми 20-25% ке кемейеди. Бул метод полимерлениудің соңғы басқышында үш өлшемли полимер алыныў процессинде жарамсыз. Егер де мономер тек полимер алыу ушын жумсалатуғын болса, онда полимерлениў тезлиги мономердің жоғалыў тезлигине тен болады. Инсиарлаўда қатнасуғын мономер саны дизбектиң өсиўине қатнасуғын мономер санына қарағанда жудә аз сонлықтан полимерлениў тезлигин төмендегише жазамыз:

$$V = U_p = \frac{d[M]}{dt} = R_p[M] [M]$$

Бунда  $U_p$  - дизбектиң өсиў реакциясының тезлиги.

$K_p$  - оның константасы. Бундағы  $[M]$  полимерлениў процессинде пайда болған радикал.

Буны өлшеў қыйын хәм инициаторларда пайда болып, дизбекли үзилиўинде өледи. Улыўма турақлы шама. Инициаллаў тезлиги инициатор концентрациясына тең. Улыўма полимерлениў тезлиги реакцияның дәслепки басқышында инициатор концентрациясына квадратлы кореннен хәм мономер концентрациясының бир дәрежесине пропорциональ. Полимерлениў тезлигине хәр қыйлы факторлар тәсир етеди. Бул факторлардың инициаллаў дизбектиң өсиў, үзилиў хәм өткерилиў процессине тәсири хәр қыйлы болыўы мүмкин. Температура инициаллаў процессинен дизбектиң өсиў хәм үзилиў процессине қарағанда көбирек тәсир етеди. Улыўма температура хәр бир 10 С да көтерилгенде тезлик 2-3 мәрте аралынғында артады. Кинетикалық дизбектиң орташа узынлығы дизбектиң үзилиў хәм өсиў реакцияларына тезликлериниң қатнасына ғәрезли болады. Дизбектиң

өсиу тезлиги үзилиу тезлигине караганда жокары болган сайын дизбек узынлыгы үлкен болады яғный кинетикалык дизбек узынлыгы өсиу тезлигине туура пропорцианал, ал үзилиу тезлигине кери пропорцианал болады.

$$v = \frac{U_p}{U_0}$$

Стереометрик полимерлениуи 20 С да (инициатор) 1 жыл дауам етип, орташа молекулалык массасы 500000 болады, усы реакция 120 С да 2 саатта тамамланады хэм молекулалык массасы 167000 болады. Ал метакрилат 100 С да орташа молекулалык массасы 10100 -130 С да 1150 ал 150 С та 5100 болган полимер пайда етеди. Демек, температураның жокарылауы орташа кинетикалык үзилиудин кемейуине алып келеди. Сондай-ақ температура полимердин массалык дүзилиуине тәсир етип, төмен молекулалык реакциялардын көбейуине алып келеди. Әсиресе бул ериткишлер суйылтқышлар пайдаланбаган жагдайда күшейеде. Соның менен бирге температура қосымша процесслердин журиуине алып келеди. Олардан полимер хэм мономердин функционал группасынын өз-ара тәсир етиуи. Полимердин химиялык өзгериске ушырауы дистракциялык процесслер хэм басқа орын алып, полимердин дүзилисиниң регулярлыгының бузылыуына алып келеди.

### **ДИЗБЕКТИҢ ӨТИУИНИҢ ТӘСИРИ**

Дизбектин өткерииу процесси материаллык дизбектин өсиуиниң тоқтауына алып келеди. Дизбектин өткерилиу тезлиги температура жокарылау менен өсиу тезлигине салыстырғанда әдеуир жокарылайды, сонлыктан полимердин молекулалык массасы төменлейди.

Инициатордын муғдары хэм тәбияттнн тәсири:

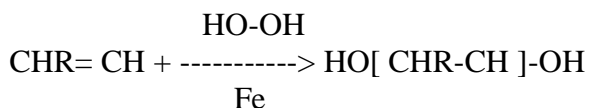
Хәр қыйлы инициаторлар бирдей мономерге хэм бир инициатор хәр қыйлы мономерлерге түрлише тәсир етеди. Мысалы: бутадииенниң, стиролдын хэм акрилонитрильдин 15 бензой перекис қатнасындағы полимерлениу процесси бир-бирине 1:500:100000 бул кубылыс бирлемши радикалларға дизикляцияға ушырауы менен түсиндириледі. Инициатордын муғдарын артыуы температураға уксап полимерлениу тезлениуине хэм орташа полимерлениу дәрежесиниң төменлениуине алып келеди.

### **Мономер концентрациясының тәсири**

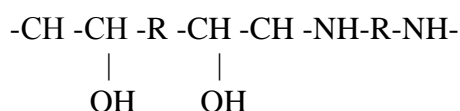
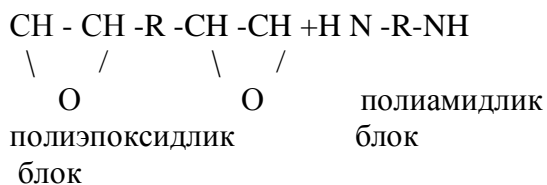
Теориялык көз-қарастан мономер концентрациясының азайуы полимерлеу тезлигиниң хэм орташа полимерлениу дәрежесиниң төменлениуине алып келеди. Әдетте полимерлениу тезлиги менен мономерция концентрациясы арасында тууры сызыклы байланыс болады. Соның менен бирге буннан шетке шығуларда байқалады. Бул мономер концентрациясының азайуы менен дизбектин ериткишке өткерилиуи менен байланыслы болып, орташа полимерлениу дәрежесиниң төменлениуине алып келеди. Бул жагдай айырым ериткишлерде сезилерли болады.

### **БЛОКСОПОЛИМЕРЛЕР**

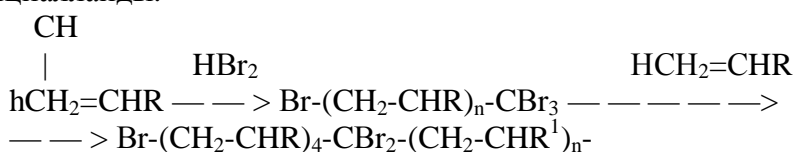
Блоксополимерлеу аркалы функциональ группа есабынан дистракция жәрдемінде радикаллар тарқалуға укыплы группаларды полимерлеу ушын киритиу ямаса жалғау аркалы дизбектин өткерилиуи ямаса х.т.б менен әмелге асырылады. Биринши жагдайда блоксополимерлер поликонденсация ямаса миграциялык полимерлениу аркалы алынады. Мысалы: бифункционал кислоталардын гликонлар менен реакциясында мономердин биреуи артықша болса, макромолекула ушында тек карбоксил ямаса тек гидроксил группалар болган полиэфирлер пайда болады. Блоксополимерлер тойынбаган мономерди суулы орталықта окислеуши-қәлпине келтириуши полимерлеу аркалы да алынады.



Блоксополимерлер бир блоктың ақырғы группасының екіншісін ақырғы группасы менен реакциясы ямаса ол группалардың мономер менен реакциясы нәтижесінде алынады.

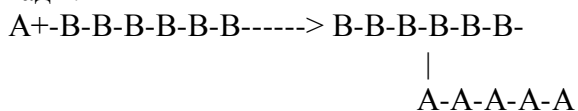


ОН хәм NH х.т.б группалар болған блоксополимерлер дихлорангидридлер жәрдемінде фазалардың бөлиніу шегарасында поликонденсация методы менен тигилиу мүмкин. Сополимерлеу методларын қолланып бир макромолекулада ийилгиш хәм қатты блоklarды бириктируу полимердің гидрофоблығын хәм гидрофилик, жыллылыққа шыдамлығын өзгертиу, кристалланыу дәрежесин хәм балқыу температурасына тәсир етпестен шийшелениу температурасын әдеуир шеклерде өзгертиуге болады. Олигоэфир акрелатларды синтездеуде қосылатуғын акрил кислотасының муғдарын өзгерте отырып, акрилат группасы арасындағы қашықлықты ретлеуге хәм сол арқалы кең алынатугын үш өлшемли полимерлердеги кесе байланысларды (мостик) муғдарын ретлеуге болады. Ол группа аралыған узайтуу нәтижесінде полимерлеуге кең отыратуғын үлкен соқпаға, шыдамлылыққа ийе, қаттылыққа хәм ийе сеткалы полимер алынады. Өзиниң айрықшалы қәсийетлерине байланысly олигоэфир акрилатлар резиналарды вулканизациялауда лак, бояу, материалларын өндириуде, желим, стеклопластик, герметикалар хәм т.б алыуда қолланылады. Блоксополимер алыудың тағы бир методында бир мономер ретлеуши ямаса дизбектин өткерилиуінде қатнасатуғын ериткиш (CCl үшлемши амид) полимерленип, кейин алынған полимер нурландырылады. Бунда ақырғы группадан бром ажыралып шығып макрорадикал пайда болып, ал екінши мономердің полимерлениуин инициаллайды.



“Пиери шынжыр” методынан пайдаланыу айрықша әхмийетке ийе. Бунда составында гомополимер болмаған белоклардың узынлығы гезеклесиуи муғдары алдын-ала белгиленген блоксополимер алыуға болады. Буларды полиоломерлер депте атайды. Мысалы: стиролдың изопреннин оломери. Сондай-ақ өсип атырған тири анион дизбегин тетрогидрофуранның полимерлениу тууындысы болған тири катионлардың полимер менен үзип каучук тәризли блоксополимерлер алыуға болады. Циглар ниат катионларын пайдаланып, стерирегуляр белоклардан турған блоксополимерлер алыуға болады. Аз муғдарда дистракциялау методы менен тәбийий ЖМБ дан блоксополимерлер алыу олардың қәсийетин модификациялау ушын кең мүмкиншилик туудырады. Мысалы: бир макромолекулада синтетикалық хәм натурал каучук қәсийетин полисахарид хәм валентлик полимерлердің қәсийетлерин билдириуге болады х.т.б.

**СОБЫҚ СОПОЛИМЕРЛЕР:** Алыў методлары блоксополимерлерге уқсас бирак бунда пайдаланылатуғын актив группалар ямаса жупласпаған электрон дизбектиң ушында емес ал ортасында болуы керек. Мысал: А мономері полимерлеўде пайда болған еркин радикаллар. В полимериниң дизбегиниң орталарында водородты үзип алып дизбектиң өткерилиўи пайда болған макрорадикаллар реакцияға кириспеген мономер А ның полимерлениўин инициаллайды. Мысалы: поливинил ацетаттың тийкарында қаптал шақалары этиленниң ҳәм акрилонитралдың звеноларынан туратуғын собық сополимерлер алынады.



Бул усыл полистиролды полиметилмакрилатка поливинилхлоридта, поливинилстиролға СО ҳ.т.б ушын пайдаланыў мүмкин.

Собық сополимерлердиң төмендеги схемасы усынылған:

1. Актив орайдың пайда болыўы

а). Инициатордың таркалыўы.  $R-R ----- >R+R$

б). Радикалдың макромолекулаға биригиўи  $R+R_nH --- >RH-R_n$

2. Дизбектиң өсиўи:

$R+M --- >RM$  гомополимер

$R_n+M --- >R_nM$  сабық сополимер.

3. Дизбектиң үзилиўи:

а). Бунда өсиўши гомополимерлер дизбегиниң рекомбинациясы:

$2R-MMM ---- > (R-MMM)$

б). Ҳәр қыйлы радикаллар рекомбинациясы: үш түрли болыўы мүмкин.

1. Тармақланған собық сополимерлер алынады.

$R-MM+R_n --- >R-MMM-R_n$

2. Үш өлшемли сабықсополимерлер.

$2R_n ---- > R_n-R_n$

3. Үш өлшемли сабықсополимерлер:

$2R_n-MMM --- > (R-MMM)_2$

Бунда дизбектиң үзилиўи диспропорция жолы менен де болыўы мүмкин. Гомополимерлеў тезлигине салыстырғанда дизбектиң өткерилиў тезлиги үлкен болған сайын полимердиң шақаланыў дәрежеси үлкен болады. Дизбектиң өткерилиў тезлиги полимердиң концентрациясына сабылатуғын полирадикалдың концентрациясы ҳәм реакцияға уқыпшылығына макромолекуладан бөлінген атом ямаса группалардан хәрекетшенлигине ҳәм температураға байланыслы болады. Сабықсополимер алыўда реакциялық метод кеңнен қолланылады. Нурландырыў полимер моноер араласпасы ямаса дәслеп полимерди нурландырып, кейин мономерди қосыў түринде алып барылыўы мүмкин. Бул радиациялық сополимерлениў тезлиги нурландырудың дозасына, интенсивлигине, температураға, орталыққа, тәбиятына, ҳаўаның сексбилизатор ямаса ингибатор ҳ.т.б дың болыўына байланыслы болады. Полиэтилен перделерин винилкарбизол қатнасында нурландырып ыссыға шыдамлылығы полиэтиленнен жақсы мортлығы, поливинил карбизолдан жақсы сабықсополимер алынады. Стиролға батырылған политетрафторэтилен нурландырыў арқалы алынған сополимерлер теплонның химиялық ҳәм техникалық турақшылығы менен бирге оған тән болмаған металға жақсы адгезиялық қәсийетине ийе болады. Поливинилфторидти целлюлозаға, жипекке, жүнге радиациялық салыў олардағы пептидлик ҳәм глюкозидлик байланысларды экранлаў нәтийжесинде ыссылыққа, жақтылыққа ҳәм химиялық шыдамлығын асырады.

## **2 тема. Полимерлердің классификациясы хәм әхмийетли уәкиллери**

Тәбийғый хәм синтетикалық полимерлер

Органикалық хәм неорганикалық полимерлер

Туўры дизбекли шақаланған

Гомополимерлер, сополимерлер, блоксополимерлер, сабық сополимерлер

Гемоцеплик хәм гетероцеплик полимерлер.

Полимерлердің ең әхмийетли характерлеринен бири олардың полимерлениў дәрежеси болады. Полимер үлгисиндеги макромолекула дизбегиниң узынлығының парқына қарай (моно) дисперс хәм полидисперс болып бөлинеди. Монодисперс макромолекула узынлығы жақын. Полидисперс хәр қыйлы узынлықтағы макромолекуладан дүзилген. Макромолекладан дүзилген болса, полимер туўры дизбекли (сызықлы) шақаланған, сеткалы болып бөлинеди. Соның менен бирге полимер ийешлик дизбеги, қатты дизбеги деп те аталады.

Ийешлик дизбеги полимерлерге көбинесе поляр емес углеводородлық туратуғын полимерлер жатады, макромолекулалы поляр функционал группада болған қатты дизбекке киреди. 1. макромолекула бир неше мыңлаған биполяр группалардың болыўы макромолекуланың 1 дизбегинен 2ши дизбегиниң бөлегиниң молеклалық аралық тәсир етисиўди күшейтеди хәм макромолекуланың хәрекетин тормозлайды. Макромолекулада кеңислик изомери орын алып орын басарлардың макромолекуласы дизбегине салыстырғанда жайласыў тәртибине қарай бир неше түрге бөлинеди.

1. Орынбасарлар 1 тәртипте жайласқан:

Бунда тек D хәм тек L комбинация бар. Бундай полимерлери стерео регуляр изотактика болып есапланады.

2. Орынбасарлар дизбеклердің үстинде хәм астында жайласқан.

Бундай стереорегуляр синдиотактиклер деп аталады.

3. Орынбасарлардың жайласыўы тәртипсиз.

Стереорегуляр емес атактик деп аталады.

Полимер макромолекуласында хәр қыйлы мономерлер болыўы мүмкин. Бул бойынша полимер, монополимер, сополимерлер болып бөлинеди. Макромолекула тек 1 мономер полимерлерден турса, бул донор полимер делинеди. 2 ямаса оннан көп мономерлерди дүзсе сополимерлер делинеди.

Егер де 2 ямаса бир неше мономер дәслеп дара полимер. Олардан пайда болған блоklar өз-ара биригип үлкен дузилиў аминлерин пайда етеди. Булар блоксополимерлер болып есапланады. Егер бир мономер дара полимерлер пайда болады. Дизбеклердің хәр қыйлы точкалардан 2 ши мономер қалдықларының пайда болыўы дизбек процесслерге бирикпе сабықсополимерлер деп аталады. Егер де полимер дизбегиниң тийкарғы стел-и бир қыйлы атомнан турған болса, C, Si атомынан турса, бундай полимерлерди гемоцеплик полимерлер деп аталады. Буннан басқа көп сандағы полимерлер дизбегине C атомынан қатар басқа элементлери C, N, Si х.т.б атомлар болыўы мүмкин. Бундай полимерлер гетероцептик полимерлер деп аталады.

### **Моноальфиллер хәм олардың дүзилиси**

#### **Диолифильер. Полиэтилен**

Полимерлеў усылына қарай полиэтилен 3 ке бөлинеди.

1. Жоқары басым полиэтилен (киши тығызлығы) 1000-3000 атмосфера басымда 180 C температурада кислород инициаторларда алынады. Полимерлениў процессинде 1. иницинирование 2. дизбекли өсиў. 3. дизбектиң үзилиўи

Мнициатор полимерлениў баслаў ушын мономерге қосылатуғын молекуласы жеңил тартылатуғын зат.

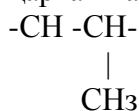
Ингибитор-мономерлердің полимерлениўинен тартылатуғын затлар. Ретлеўшилер полимерлеў тезлигин өзгертетўғын зат.

Пластификатор -қатты дүзилестеги полимерлердің жумсарыуы, ийилгишлігін жоқарылатыу балқыу температурасын төменлетіу үшін қолланылатұғын затлар. Егер де инициатор перекислер болса, температурада 45-60 қа түсірилиуі мүмкін. Полимерлердің шақаланыуы мүмкін. Бул жағдайда алынған полимердің молекулалық массалық бөлістирилиуі тар болады. 2. Орташа басым полимерінен 35-40 атмосферада суйылтырылған қатламда 125-150 температурада металл окисинің катализаторы қатнасында жүреді. 3. Төмен басым полиэтиленнің жоқарылауы тығызлықта полимерленіу органикалық ериткиште 5 атм. төмен 90 температурада төмен жағдайда Циглер-Натт лат-р қатнасында алынады. Санаатта булардан басқа полиэтилен радиациялық полимерленіу усылы менен катионлық механизмді нурының тәсирінде 13-20 атм. басымда үй температурасында алынатуғын дерлік барлық полиэтиленлерге макромолекуланың шақаланыуы тән. Олар бир-бирине шақаланыу дәрежесі бойынша парқ қылады.

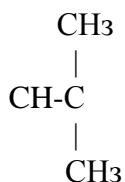
Жоқары басым полиэтилен жумсақ ал орташа басым хәм төмен басым қатты суйықлыққа шыдамлы. Полиэтилен сууыққа шыдамлы -170 қа шекем пайдаланыуға болады. Полиэтиленлер агрессив орталыққа шыдамлы хәм органикалық суйылтырыуға еримейді. Біраз исиніуі мүмкін. (70-90 ) да бензол, фенол, хлор, бензолда.

Төмендегі хәм орта полиэтилен хәр қыйлы газларды от-и кем. полиэтилен хлораты кирисіу реакциясына киреди. Полиэтиленлер ұксаган. Блок, лист формасында шығарылады. Тийкарынан басым астында қуйыу арқалы болады. Экструкция үрлеу. Полиэтиленде коррозияға шыдамсыз, трубалар электропроводлардан изоляцияланыуы каб-ы, кленкалар алынады. Полиэтиленлер сваркалау мүмкін. Оны механикалық обработка ислеуге болады. Ол тез карт-ы. Буны карт-н сақлау үшін феноллар, аминлер, газ күйесі пайдаланылады.

Полипропилен: полиэтиленге ұксап алынады. Полипрополинге СН<sub>3</sub> группасының жайласуы тәртібине қарай изотактикалық хәм атактикалық болады. Изотактикалық жеңил кристалланады. Балкыу температурасы төмен 170. Атактикалық полимер аморф, ол каучукке ұксас болады. Кишкене стереорегулярлы катализатор жәрдемінде әмелге асырылады. Пропилен дизбегине изотопик болған көб-и менен қәсіyeti өзгереді. Кристалланыуы төмен болса вулканланған каучукке жоқары болса кат-ы артады. Кристаллық пропилен жудә жеңил тығызлығы эфирге, үзіуге шыдамлы. Өзлеринің формаларының хәм механикалық қәсіyetлерін жақсы сақлайды. Сууыққа шыдамлығы төмен (-5-15) Мысалы: балқыу температурасы бир. Полипропиленнің төмен тығызлығы морф-н төменлеу үшін оған аз сандағы этилен полипропилен полиэтиленди диэлектрикалық қәсіyetке ийе. Бірақ жоқары процессте температура химиялық шыдамлы. Полипропиленнен талшық алынуы мүмкін. Полипропилен менен полиэтиленнің арасынан эрактик алынады. Олар қәдимгі каучуктен химиялық шыдамлы хәм қартай-ға төмендегі менен айырылады.



## ПОЛИИЗОБУТИЛЕН



Vf3 хәм TiCl қатарында катализатордың механизми менен

Температура 80-70. Бул тез жүреді.

Изобутилен полимеринің жарылғышлығын сақлау үшін процесс ериткіш қатнасында болады. Бұған этилен жумсалады. Полиизобутилен регуляр полимер. Полиизобутилен молекулалық массасы 100000 -н 500000 ға ийе каучукке ийе материалы техникалық әхмийетке ийе.

Бұлардың каучуктен парқы -55 ке шекем эластиклигин сақлайды. Ол жақсы диэлектрик созылғышларда анод созылғышларда кристалланады (ориентацияланады).

Полиизобутилен күн нурының тәсирінде О пенен окисленеди. Бул кемшилигин жойытуу үшін оған тол-р күйе, графин басқа полимерлер қосылады. Полиизобутилен ароматик углеводородқа ерийди. Ол полиэтилен коррозиялық шыдамлығы болған реакциялық ишки тәрептен қаплау, теңіз жол цистеналарының кислотасын сақлайтуғын хәр қыйлы труба хәр түрлі лента х.т.б затлар алыу үшін қолланылады. Полиизобутилен балқыған халда қайта исленеди. Полиизобутиленге узақ ұақыт күш тәсир етилсе қайтымсыз деформацияланады. Оны болдырмау үшін басқа полимерлер менен араластырылады. Изобутилен этилен менен акрионитрил менен диенли углеводород пенен стирол менен әпиуайы хәм құрамалы винилли эфирлер менен х.т.б полимерлери. Оның изопрен пенен сапа-н бутил каучук деп аталады. Бул басқа каучуклерден химиялық қурылысы хәм диэлектрик қәсийети менен ажыралады.

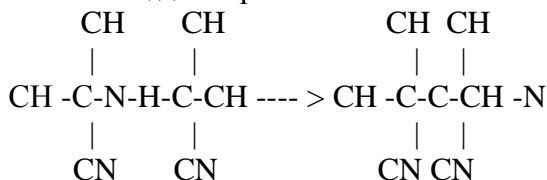
## ПОЛИСТИРОЛ

Полистирол инициаторлар қатнасында белокты суспензия белокта суспензияда поликонденсациялау усыллары менен полимерленеди.

Техникалық оның молекулалық массасы 50-3000 арасында полистирол реңсиз қатты шийшеге ұсап жақтылық нурларын 90 % өткерген зат. 80°C да 300°C да полистиролға тарқалады. Бул кислота тийкарлар балқыуы кислотаға шыдамлы. Бул радиотехникада кең қолланылады. Бунда ароматикалық сақыйна болған нитраллау сульфоллеу реакциясына кириседи.

Бундай реакциялардың тийкарғы ионидлери.

Сабық полимерлер, бояулар алынады. Температурада полистирол ағыушанлыққа ийе. Сонлықтан басым астында куйуу, экструкция усыллары менен қатнақан еди. Полистирол талшығы эластик болғаны менен олардың қаттылығы хәм молдирлиги себепли ариентура. Стиролдың тийкарында фенол-т алыу үшін ағын көбик пайда етиуши мысалы: диизомай кислотасының динитрини



қосып қыздыруу арқалы алынады. Бунда пайда болған азот көбик пайда ететуғын суйықлықлар мысалы: изоф қосып қыз-к алыу мүмкин. Ыссыға шыдамлы полимерлер алыу үшін стирол, винилкарбоксил, дивинилстирол, дивинилбензол. Стиролға 5-20 % каучук қосып алынған полимерлер созылыуға шыдамлы болады.

## БУТАДИЕН ХӘМ ОНЫҢ ТУҰЫНДЫЛАРЫНЫҢ ПОЛИМЕРЛЕРИ

Буны биринши рет Лебедев тәрәпинен алынған. Буны полимерлеуде окислеуши кәлпине келиуши инициаторлар жәрдемінде энергиялық метод пенен төмен температурада полимерленеди. Полиизопреннің арттырууы үшін оған Li металы, Циглер Нотт катализатор қатнасында полимерленеди. Бутадиен менен стиролдың сополимерлениуи СК. С .

Нит-и каучуклер составында 181 акрионитрил қалынлығы болады. Бензинге хәм майға шыдамлы материаллар хәр қандай тығызлат-р транспорт ленталары, майлы орталықларда, майлы жерлерде исленетуғын затлар алынады.

Диенлердің 15 % 2 метил 5 пиридин менен имуляциялық сополимерлер менен химиялық тұрақлылығы сууыққа шыдамлы -65 С +200 С аралығында тарқалады. Бул авиотехникада 200 С температурада пайдаланатуғын майға шыдамлы материаллар алыуда пайдаланылады. Хлороформ стирол, изопрен акриоизопрен менен катализ жоқары бирикпелерге ийе жанбайтуғын, газ өткізюуши азонға кислотаға жаққа кисл-а тий-ка шыдамлы материал алыуға болады.

Диеннің 1-3% метакрил кислотасы менен сополимерлеу окислик хәм гидритлер қатнасында вулканизациялау үшін олардан алынған латекслик эмульсиялар алыуда тери өнімлерде синдирилиуши зат ретінде пайдаланылады. Электроизоллық коррозияға қарсы еримейтуғын материаллар, желимлеуши, полға төселетуғын материаллар.

Егер полимер CF-COON ямаса HFорталығында электрохимиялық инициаллау жолы менен басымсыз O C тан төмен температурада алып барылыуы мүмкин. Политетрафторэтилен тууры сызықлы қурылысқа ийе, кристалланады. Балкыу температурасы 120-327 С соның менен бирге сууыққа шыдамлы -120 С. Бул полимерлердің ишиндеги ауыры, ыссылыққа шыдамлығы химиялық тұрақлылығы бойынша биринши орынды тутады. Әдеттеги ауырлығы созылғанда 1000-1200 км/ см кетеди.

Буннан листлер таярлау үшін унтақ полимер, сууық преслеу арқалы соң қыздыруу арқалы бир-бирине тутасады. Фторопласттың химиялық машина қурылысында пластиналар исленип булар жоқары температурада концентрленген кислота орталығында қолланылады. Тұрақлы болғанлығы үшін агрессив орталықта ислейтуғын подчивниклер исленеди.

Политрихлорэтилен қайта ислеу мүмкин жұмыс ислеу интервалы қысқарақ -80-120 аралығында хәзирги уақытта фторлы мономерлер тийкарында көп сополимерлер алынады. Мысалы: трифторнитрометанның тетрофторэтилен менен сополимери

CF

||

(N-O-CF-CF-)n фторнитроза каучук деген ат пенен өндирилип жанбайды, мөлдир агрессив орталыққа шыдамлы, радиация үйкеліске шыдамлы. -60-300 С хәм оннан жоқары температурада пайдаланыу мүмкин.

Поливинилацетат (CH-CH

|

OSOCH )n тийкарғы алыныу ысылы эмульсиялық.

Соның менен бирге суспензияда еритпеді полимерлеуге болады. Полимер еритпеді түрінде пайдаланыу мүмкин болса, ериткиште жургизиледи. Ериткиш ретінде бензол, метилацетат, метил спирти қолланылады. Полимердің шақаланыуың, молекулалық массалық бөлистириуин регуляторлар қосыу арқалы басқарады.

Поливинилацетат мөлдир реңсиз материал сууда аздап исинеди. Кислота, тийкарларға шыдамсыз. Уй температурасынан жоқары температурада формасын өзгертеді, жабысқақ түрге айландырылады. Бул көбинесе лаклардың, клейлердің составына қосылады.

Қатты ракета отын пайдаланыуда таярланатуғын суйықлық каучуклер кең қолланылады.

## 12 тема. ПОЛИМЕРЛЕРДИҢ ФИЗИКО-МЕХАНИКАЛЫҚ ҚӘСИЙЕТТЕРИ ПОЛИМЕРЛЕРДИҢ ДЕФОРМАЦИЯСЫ

Полимердің халық хожалығында кеңнен пайдаланылуының баслы себепшиси оларға тән болған бақалы қәсийетлер болып табылады. Бул қәсийетлердің ишинде әқмийетлиси полимерлик материаллардың деформацияға қатнасы.

Деформация қайтымлы хәм қайтымсыз болып бөлинеди. Қайтымлы деформацияда материаллар тәсир етиўши күш алынғаннан кейин толық дәслепки халына келеди хәм олар серппели яғный эластик деп аталады. Бул деформация серппели який эластик делинеди. Қайтымлы яғный қалдықлы деформацияда сыртқы тәсир алынғаннан кейин жаңадан ийелеген форма сақланып қалады. Бул материаллар пластик деп аталып, олардың деформациясында пластик делинеди. Айрым жағдайларда бул деформация түрлери аралас болыуы мүмкин. Бунда материал дәслепки халынан толық емес қайтыуы мүмкин.

Үлкен күш ямаса температура тәсиринде сериппели деформация пластик деформацияға өтиўи мүмкин.

Сырттан тәсир етилген күштиң пайда еткен әффекти тек оның муғдарынан ғәрезли болмастан анық бағдарына хәм материалдың кесе-кесиминен байланыслы болыуы мүмкин. Сонлықтан сыртқы тәсир тек күши менен емес ал куштиң кесе-кесими  $A$  ға қатнасынан ибарат болған кернеулилик  $\sigma$  менен байланыстырылады:

$$\sigma = \frac{F}{A}; \quad (1)$$

Күшлер хәм кернеуликлер нормаллық перпендикулярлық хәм тангенциялық яғный урынбалық болып бөлинеди.

Материалдың сыртқы тәсирге көрсеткен ишки реакциясын хәм ондағы деформация нызамлықларын үйренетуғын механиканың бир бөлими реология деп аталады. (Zheos-aғыс)

Басқа материалларға уксап полимерлердің де механикалық (реологиялық) қәсийетлери жағдайдың реологиялық теңлемеси деп аталатуғын деформацияның кернеулиликте хәм оның тезлигине ғәрезлилиги менен белгиленеди.

Идеал серппели материаллар Гук нызамына бағынады, бул бойынша салыстырмалы деформация  $\gamma$  яғный деформация муғдарының үлги размерине қатнасы кернеулиликке туўра пропорцианал.

$$\sigma = E\gamma \quad \text{ямаса} \quad \gamma = \frac{\sigma}{E}; \quad (2)$$

Серппелилик модули  $E$  салыстырмал деформация  $1$ ге тең болыуы ушын денеге берилетуғын кернеулилик болып, ол көп болған сайын деформация аз болады. Оған карама-қарсы муғдар берилгишлик деп аталады.

$$D = \frac{1}{E};$$

$E$  -нин муғдары дене тәбиятынан, температурадан хәм басқа параметрлерден ғәрезли болады.

## ПЛАСТИК ДЕФОРМАЦИЯ ҲӘМ ЖАБЫСҚАҚЛЫ АҒЫС

Сұйықтың ағысы қалдықлы деформацияның бір тури деп қаралуы мүмкін. Полимерлерде әдетте ламинар ағыс байқалады.

Ньютон нызамына сәйкес идеал жабысқак сұйықлык ушын сұйык кабат тезлиги

$$U = \frac{F}{\eta A} \quad (3)$$

Бунда  $F$  хәрәкеттеги қабатларға тангенциял түсірілген күш мұғдары,  $U$ - қозғалмайтуғын қабаттан қашықлық,  $A$  - қабатлардың тийісиу бети.  $\eta$ -ишки сүйкели коэффициенті ямаса жабысқақлық. Сұйықтық қабатлары хәр қыйлы тезлик пенен хәрәкет етеди. Сонлықтан бундағы кернеулилик қозғалыс кернеулилиги болады.

$$\sigma = \frac{F}{A};$$

Тезлик айырмаларын  $\Delta v$  аралықты  $\Delta U$  деп белгилеп хәм оны Ньютон тенлемесине Зойып

$$\left( \sigma = \frac{F}{A} \right) \text{ мына тенлемени аламыз}$$

$$\Delta v = \frac{\sigma_K}{\eta} \Delta y \quad \text{ямаса} \quad \frac{\Delta v}{\Delta y} = \frac{\sigma_K}{\eta};$$

Бул мұғдарлардың жүдә киши мәнислерінде Ньютон теңлемесин былай дифференциялау мүмкін.

$$\frac{dv}{dy} = \frac{\sigma_K}{\eta}; \quad (4)$$

Бунда  $dv/dy$  тезлик градиенти яғный сұйықтық деформациясының тезлиги болады. Бір сұйықтық қабатының тезлигин қозғалыс деформациясының артыуы бойынша да белгилеуге болады. Ол ушын тезлик  $I$  ды  $dx/dt$  менен алмастырамыз  $dx$ - сұйык қабаттың жылысыуы  $dt$ - уақыт,  $dx/y$  шексиз киши салыстырмалы жылысыу  $dy$  болғанлықтан:

$$\frac{dv}{dt} = \frac{\sigma_K}{\eta} \frac{dx}{dy}; \quad (5) \text{ яғный } \frac{dv}{dx} \text{ мұғдары қозғалыс кернеулилигине}$$

тууры хәм сұйықтық жабысқақлығына кері пропорцианал.

Егер де ағыс уақтында сұйықтықтың дәслепки структурасы бузылса, псевдопластик, ал керисинше беккемленип хәм ириленсе дилатантлық делинеди.

Пластик ямаса серппели жабысқак денелер хәм сұйықтықлар белгили шектеги қозғалыс кернеулигинде  $f$  аға баслайды.

$$\frac{dv}{dt} = \frac{1}{\eta} (\sigma_K - f).$$

$f$  тиң мәниси әдеуир шеклерде өзгериу мүмкін болғанлықтан жабысқак сұйықтық пенен серппели жабысқак (пластик) денелер арасындағы парықты айырыу қыйын.

Қозғалыс тезлиги  $dv/dx$  хәм кернеулилик  $\sigma$  фрезилилиги

а). идеал Ньютонлық сұйықтық. б). Ньютонлық емес сұйықтық.

(ә псевдопластик 2 дилатант). в). балқыған  $\eta$ -диң толық иймеклиги.

### 13 тема ДИЗБЕКЛИ МОЛЕКУЛАЛАРДЫҢ ИЙИЛГИШЛИГИ ХӘМ ОНЫҢ ПОЛИМЕРДИҢ ФИЗИКО-МЕХАНИКАЛЫҚ ҚӘСИЙЕТИ МЕНЕН БАЙЛАНЫСЛЫ

Полимер молекуласының кесе-кесимине қарағанда ұзынлығының жүзлеген мың мәрте үлкенлиги оның осимметриясы оғада үлкен болыуы керек деген ой тууғызады. Бірақта экспериментал изертлеулер олардың әмелде ұзынлығы кесе- кесиминен тек онлаған мәрте үлкенлигин дәлиллейди. Демек макромолекулалар ийилгишлиги себепли топланыу қабилетине ийе. Сабақтың жыйналыуын еслеп көриң.

Сырттан тәсир етиуши күш болмаған жағдайда полимер дизбегиниң ийилгишлиги ишки тауланыу яғни атомлардың жеке тақ байланыслар дөгерегинде айланыс жасау мүмкинлигине байланысly болады.

Бул нәрсе оларда цис-, транс изомердиң болмауын (Вант-Гофф) хәм ациклик бирикпелердиң циклер пайда етиуин түсindirеди. Бул жағдайда хәр қыйлы тауланыу мүйешине ийе болған конформациялар пайда болады. Бул конформацияларды ийелеу мүмкиншилигине орынбасарлардың тәбияты, жайласыу тәртиби тәсир етип, белгили энергетикалық барьер дузеди. Демек барлық жағдай толық 180 лық тауланыу мүмкин болсайды. Бунда әсиресе поляр орынбасарлардың тәсири үлкен.

Ишки тауланыу болмаған молекула: еркинлик дәрежесине ийе болады. (3 избе-излик хәм 3 тауланбалы) хәм турақлы көлемде молярлық жыллылық сыйымлылық

$$\frac{R}{2} - 6 = 3 R \quad \text{болады.}$$

Еркин тауланса тағы бир еркинлик дәрежеси пайда болғанлықтан жыллылық сыйымлылық  $7R/2$  ге өтеди. Улыума ишки тауланыу жыллылық сыйымлылыққа тәсир етеди. Бунда диополлық момент өзгергенликтен электрлик қәсийети де өзгереди.

Ишки тауланыу хәм тауланбалы тербелислер нәтийжесинде келип шығатуғын макромолекуланың ийилгишлиги хәм оның үлкен молекулалық массасы Ж М Б ге тән комплекс қәсийетлерди береди. Макромолекула толық хәрекет етиуи мүмкин емес. Бірақ оның айырым бөлеклери басқа узақ бөлеклерге байланыссыз хәрекет жасай алады хәм бул хәрекетлер нәтийжесинде макромолекула топланыу яки жаздырылыуы мүмкин.

Идеал жағдайда барлық байланыслар бирдей. Валентлилик мүйешлер фиксацияланбаған, ишки тауланыу пүткиллей еркин болғанда (идеал еркин бууынланған дизбек) хәр бир звеноның хәрекеті қонсылардан ғәрезсиз болады.

Реал макромолекула бир өлшемли кооператив система болып (әпиуайы суйықлық үш өлшемли кооператив система) ондағы звенолардың ориентациясы тек қоңсы емес ол бираз муғдардағы звенолардан ғәрезли болады. Яғный пүткиллей еркин тауланыу жоқ. Деген менен бир қанша аралықтан кейин сол звеноға салыстырған екінши звено толық тауланыуы мүмкин. Мәселен хәр бир валентли байланыс дөгерегинде тауланыу 16 болса, 3-звено 72 қа 408 қа ал 11-звено 360 қа тауланады.

Усындай еркинлик тауланыу әмелге асатуғын полимер дизбегиниң кесиндиси сегмент деп аталады. Тауланыу амплитудасы киши болған сайын яғный дизбектиң ийилгишлиги кем болған сайын сегмент узынырақ болады. Ийилгиш каучук макромолекуласының сегменти 15-20 звенодан, қатты дизбекли целлюлозада бир неше жуз звенодан турады, ал орташа ийилгиш поливинилхлоридте ол шама менен 100 звенодан ибарат. Сегмент ұзынлығы орташа мәниске ийе, ол шәртли түсиник хәм реал жасамайды. Сегментлер бир көз-қарастан ғәрезсиз дара молекула деп те қаралыуы мүмкин. Соның менен бирге ол ұзын макромолекула қурамына киреди. Сонлықтан полимердиң қәсийети бул екеуине де байланысly болады.

## Эластиктин кинетикалык теориясы

Температура жокарылауы менен жыллылык хәрекетти хәм таулануу амплитудасы артады, ол макромолекулануң ийилгишлигине хәм полимер кәсийетине тәсир етеди. Полимерди практикалык қолланыуда оның механикалык кәсийетлериниң температураға байланыслы өзгериуин үйрениу әхмийетли.

Полимердиң әхмийетли характеристикаларынан бири деформацияның температурадан ғәрезлилигин сәўлелендириуши термомеханикалык қыйсық сызық болып саналады. Бул қыйсық сызықлар консистометр деп аталатугын әспаб арқалы ямаса Каргин тәрезиси, Журков әспабы, Александров әспабы х.т.б арқалы анықланады. Термомеханикалык иймеклик үш бөлимнен яғный полимердиң үш жағдайынан ибарат болады.

1. Тш - шийшелениу температурасына дейинги бөлим. Деформация киши хәм ол температураға пропорцианал, полимер қатты дене кәсийетин берип көпшилиги мөлдир, морт х.т.б силикат шийшесине усағанлықтан шийше тәризли жағдай деп аталған.

2. Т менен Т ағыс температурасы аралыгындағы бөлим, деформация қайтымлы, температураға байланыслы өзгереди. Серппелилик модули киши мәниске ийе. Бул жағдай жокары эластик жағдайы деп аталады. Бул интервал полимерлерде 150 С қа жетиуи мүмкин. Бул жағдай тек полимерлерге тән.

3. Т -ағыс температурасынан жокары бөлим болып бунда полимер жабысқақлығы ағыс жағдайында болады. Т -температурасына шекем қыздыруу деформацияның бирден өтиуине алып келип, ол қайтымсыз халға өтеди яғный пластик деформация байқалады.

Жумсақ резинаға тән жокары эластиклик бул жағдай ушын мысал бола алады. Серппелилик модули бойынша полимерлер металлар хәм газлар арасын ийелейди. Металлар созыулаң сууып, қысыудан қызса полимерде керисинше. Кристалл денелерде созылыудан салыстырмалы көлем үлкейеди. Полимерлерде өзгермейди. Серппели деформация сезтезлиги менен тез жүрсе, жокары эластик деформация бир қанша уақытта рауажланады. Кристалл денелерде қайтымлы деформация бир нешше процентти кураса, резина 1000% хәм оннан көп деформацияға уқыплы. Бир қанша көринислер бойынша ЖМБ деформациясы металларға қарағанда газларға жақын болады.

Полимерлерди деформациялау уақтында биз оның макромолекулаларының қатланыу дәрежесин өзгертемиз, кейин ол өзиниң дәслепки халына келиуге умтылады. Бунда деформацияға қарсы күш пайда болады. Температураның жокарылауы дәслепки халға қайтыу мүмкиншилигин арттырғанлықтан резинаны

Кунның есаплаына қарағанда макромолекулануң ең жокары мүмкин жағдайы (вероятность) созылған эллипсоид болып оның көшерлериниң қатнасы 6: 2,3 :1 ге тең болады хәм ол экспериментке сәйкес келеди. Күн белгили көлемдеги полимердиң энтропиясы ондағы макромолекулалардың энтропияларының жыйындысынан ибарат деп есаплап, серппелилик модули ушын мына теңлемени алды:

$$E = \frac{7RT}{M}$$

Бунда Р- тығызлық, Т - абсолют температура , М - полимердиң молекулалық шамасы. E= 0,05 хәм р=1 болғандағы усы формула менен есапланған молекулалық масса 35000 га тең болады, яғный туурыға келеди.

## Реал эластомерлердиң деформациясы

Идеал жағдай ушын исленген эластикликтин кинетик теорияларында реал полимер системаларда потенциаллық (инергетикалык) барьердиң барлығы яғный таза энтропиялык келип шыққан серппелилик болмайтугынлығы есапқа алынбаған.

П.Флорий реал каучукти статистик теориядан өзгешелигин сеткада дефекттин болыуы менен түсіндіреді. Бул дефектте ол тек бір тәрәптен бекитилгенликтен сыртқы тәсірге қарсылық көрсетпейтуғынлығын көрсетеді. Олардың концентрациясын есаплап, ал  $\sigma$  үшін төмендегі формуланы келтиріп шығарды.

$$G = \frac{PRT}{M_c} \left( 1 - \frac{2M_c}{M} \right)$$

Бунда  $M_c$  - екі түйін арасындағы кесіндині молекуляр массасы,  $M$  - орташа санлық молекуляр масса. Табылған  $G$  - мәнінің  $\sigma = G(\lambda - 1/\lambda)$  теңлемесіне қойып, басқа дефектлер үшін П.Флори  $\sigma$  ның  $\lambda$  дадан ғәрезлилигин келтиріп шығарды.

$$\sigma = \frac{PRT}{M_c} \left( 1 - \frac{2M_c}{M} \right) (\lambda - 1/\lambda)$$

бул бір қатар сеткалы полимерлер үшін дурыс.

Бул теңлемеді  $G = NKT$  бунда  $N$  сеткалы теңлери арасындағы дизбек кесіндилерінің саны.  $K$ - константа  $\sigma$  - созыу кернеулілігі.  $\lambda$ - созылуы дәрежесі.

Бул теорияда полимерлерден жүдә үлкен болған молекула аралық тәсір етисіу есапқа алынбаған. Макромолекула дизбеклери қатлама құрымлар (пачки) пайда етип, ондағы макромолекула еркин халдағыдан өзгеше хәрекет етеді. Полиэтилен кристалланыу себебли онда молекула аралық тәсір күшли сонлықтан қатты, ол оның пропилен менен сополимери эластомер.

М.В.Волькенштейн хәр қыйлы конформацияларды тауланба изомерлер деп қарап, жоқары эластик жағдайға басқаша қарайды. Дизбектиң ийилгишлигі ишки таулануы барьердің жеңіу дәрежесін звенолардың қайта бөлистириу себебли әмелге асады деп есаплайды. Температура жоқарылауда бул тауланулар күшейгенликтен ийилгишлик артады. Жоқары эластик жағдайда тұрған полимер деформацияланғанда белгили дәрежеде ағыс байқалуы мүмкин, бирақ та оның тезлігі макромолекуланың дүзиуленіу ямаса топланыу тезлігінен әдеуир киши болғанлықтан ол есапқа алынбайды. Температура жоқарылап, ағыс температурасына жақынлауы менен молекула аралық тәсір етисіу кемейип, ағыс сезиле баслайды.

Жоқары эластик жағдай тек үлкен молекулалы затларда болады. Ол молекулалық масса белгили бір шекке жеткенде байқала баслайды. Бул шектен төменде шийшелініу жағдайынан бірден ағыс жағдайына өтеді. Бул шектен жоқарыда  $X$  тек баслап  $T$  дан  $T$  ажырала баслайды хәм олар аралығындағы айырма полимергологлардың молекулалық массасы артқан сайын көбейип барады.

## АМОРФ ПОЛИМЕРДИҢ ПОЛИМЕРГОМОЛОГЛАРЫ УШЫН ТЕРМОМЕХАНИКАЛЫҚ ИЙМЕКЛЕР

Егер де полимер макромолекуласында көп санлы поляр топарлар болса,  $T$  полимердин тарқалуы температурасынан жоқары болыуы мүмкин (сеткалы полимерлер, целлюлоза х.т.б) Егер  $T$  тарқалуы температурасынан жоқары ал  $T_m$  төмен болса, полимерде шийшелініу хәм жоқары эластик жағдайы байқалып, ағыс болмайды.  $T_m$  хәм  $T$  плафикация жәрдемінде бираз төменлетіліуі мүмкин. Бул оны формалауды жеңилестіреді хәм кәсіетлеріне тәсір етеді. ЖМБ ағыс уактында суйыктықларға уқсайды, айырмасы ағыста толық макромолекула емес, ал олардын болеклери катнасуы мүмкин.

## 14 тема Релаксациялык кубылыстар

Полимерлерде журетугын процесслердин озине тэн озгешеликлеринен бири олардын бирден емес, ал белгили уакыт аралыгында журиуи болып табылады хэм ол кунлеп, айлап дауам етиуи мумкин. Бундай тен салмаклы жагдайда екиншисине уакыт ишинде журетугын процесслер релаксациялык деп аталады. Мэселен полимер улгиси созылып жиберилгеннен кейин дэслепки халына белгили уакыт ишинде кайтыуын релаксацияланып атыр деп атайды.

Егер полимер улгисине % жукти илдирип койсак, онын созылыуы узак дауам етеди ( хэттеки жыллап) .

Температуранын жокарылауы бул процессти тезлетеди хэм керисинше. Сонлыктан сериппели кейин тэсир етиу тезленеди.

Сызыклы полимерлерде кернеуилик тэсиринде улгинин созылыуы  $\epsilon$  нэрседен куралады. Бириншиси шынжырдын дузиулениуи, ал екиншиси бир-бирине салыстырганда жылысыуы. Дэслеп бириншиси, кейин ала екиншиси рауажланады. Макромолекуланын жылысыуы пластик деформацияга алып келеди хэм бундай узайуу дэслепки халына кайта алмайды.

Полимер шынжырынын дузиулениуи менен байланыслы деформация белгили бир тураклы мэниске ийе болады. Мэселен уш олшемлик полимердегидей бул деформация кайтымлы болады.

Релаксациялык процесслердин екинши бир кориниси сериппели гистерезис болып табылады. Улгиге кем-кемнен артып барыушы кернеуилик тэсир еттирилсе хэм ол кейин сол тезлик пенен томенлетилсе, кернеуиликтин осуине тийисли.

Агыс болмайтугын тигилген полимерлерде бул циклдин узаклагынан бийгэрез эмелге асады.

Агыс байкалмайтугын системаларда кейин калыу дэрежеси, сонын менен бирге гистерезис илмегинин форма хэм майданы куштин тэсир етиу тезлигинен деформациянын рауажланыуу тезлиги арасындагы катнауска байланыслы болады. Кернеуилик тез осип хэм кемесе деформация рауажланып улгермегенликтен полимер катты материлга уксап калады хэм гистерезис илмеги бир-бирине жакын болып, онын майданы киши болады. Температуранын жокарылауы деформациялык рауажланыуын тезлеткенликтен онын кернеуиликтен кейин калыуы кемейеди хэм бул кернеуиликтин кемейуу тезлигинин томенлениуине сэйкес тэсир етеди. Температура томенлесе кернеуиликтин жокары тезлигине сэйкес болады. Демек бул еки жагдайда да гистерезис иймегинин майданы киши. Ал аралык жагдайларда максимал майданга ийе болады.

Гистерезис илмегинин майданынын улкенлигинин температурадан хэм куштин тэсир етиу тезлигинен грезилигин уйрениу хэр кыйлы жагдайларда полимерлердин деформациясында жузеге келетугын механикалык жойытыу хэм жыллылык пайда болыуу тууралы маглыуматлар алыуга мумкиншилик береди.

### ПОЛИМЕРЛЕРДИН ЖАБЫСКАКЛЫ АГЫС ЖАГДАЙЫ

Хэр кандай агыс молекулалардын орнын озгертиуи менен хэм сонлыктан олардын арасындагы суйкелис пенен байланыслы. Ягный жабыскаклык томен болган сайын молекулалар женил хэрекет ете алады. Сонлыктан суйыклыктын агыуу мумкиншилиги жабыскаклыкка керипропорционал.

Богинский агыс  $\epsilon/\eta$  пенен кристалл заттын суйыклыкка айлангандагы колеминин озгертиуи арасында мынадай грезиликти корсетеди:

$$\epsilon/\eta = K(V_c - V_k)$$

$V_c$  - хэм  $V_k$  - дененин суйык хэм катты халындагы моляр колемлери.  $K$  - константа. Бул тенлеме суйыклыктын агысы, онда “бослык” лардын пайда

болууы менен байланыссыз екенлигин көрсөтөт. Суюктыктар газларга караганда хаотиклиги кемирек, молекулалар бир аз тыгыз жайгашкан жана бир канча физикалык касиеттери бойынша катты денелерге жакыныраак. Кристаллдарда узак аралыктагы тәртиптүү жайгашуу болса, суюктыкты жакынтәртип бар жана бул “тәртиптүү орайлар” өз орнын өзгөртүп турат. Бул өзгөрүшүлөр онда “босдук” жана “тесиктер” болганда гана эмелге ашуу мүмкүн. Бундай босдуктарга молекула “секирип” өтүү жана босдук пайда өтүү мүмкүн. Бунда молекула өз консыларын ийтергишлеп өзүнө жол ашуу үчүн бир канча энергия сарпталат. (активлениу энергиясы).

Сырттан күш тәсир өтпөсө бундай секириулер хэр тәрөплөмө болууы мүмкүн. Ол күш тәсиринде белгиле багытта кернеуликте кемейтүү тәрөпине карай болат. Ягный химиялык реакцияга уксап молекула бир тенсалмакты жагдайдан екншисине өтөт. Агыс тезлиги багдарланган секириулер мугдары менен белгиле уакыт ишинде аныкланат.

Диффузиялык жана агыстын киши молекулалы суюктыктарда бул механизми ЖМБ га өткенде курамаласат. Себеби улкен молекуланы сыйдыратугын “тесик” болмайды жана макромолекулалардын агрегатланыуу полимердин агысын кыйынлаштырат.

Сонын менен бирге өгер макромолекула ийилгиш болса, онын айырым болеклери баска болиминен бийгөрез хэрөкетлениуи мүмкүн. Айырым сигментлердин избе-из хэрөкети курттын хэрөктин өслөтөт. Бунда бир конформация екншиси менен алмасат. Макромолекула ийилгиш болган сайын агыс тезлиги улкен болат.

Толкыган полимердин өхмийетли корсеткишлеринен бир агыс иймеклиги болып табылат. Ол  $\lg \sigma$  тин  $\lg \eta$  тан графикалык гөрезлиги (өкинши суурет) Ньютон суюктыгында ол тууры сызыкты жана мына формулага сөйкөс

$$\lg \sigma = \lg \left( \frac{\eta}{d^5} \right) + \lg \eta$$

Реал полимерлерде бундай гөрезлилик тек киши кернеуликте  $\sigma$  байкалып бунда  $\eta$  тураклы. Бул баслангаш Ньютонлык жабыскаклык делинед.  $\eta$  -кернеулик улкейгенде флукуациялык торлар (молекуладан улкен структуралар) бузылууу жүзөгө келет. Жабыскаклык өзгөред, өн сонында  $\eta$  өн киши Ньютонлык жабыскаклык байкалат.  $\eta$  - жана  $\eta$  аралыгы өффективлик жана жабыскаклык делинед.

Агыстын толык иймеклиги полимер өритпелеринде жана киши молекула полимерлерде алынууы мүмкүн

$\eta$ - суурет. Балкыган полимерлердин касиеттери.

а)  $\lg \eta$  тын  $\lg M$  дан толык гөрезлиги б) Жокары басым полиэтиленнин агыс иймеклиги . в) Жабыскаклыктын деформация тезлигинен гөрезлиги (полипропилен үшүн)

полимерлик молекулада сегментлер саны арткан сайын хэр кыйлы багыттагы хэрөктелердин өз-ара конформацияланыуу улкейет жана макромолекуланын избе-из хэрөктин өсөт. Жабыскаклыктын полимерлениу дөрежесинен гөрезлиги (микроскопиялык жабыскаклык) үсүнүн менен тусиндирелет.

$$\eta_0 = KM \quad \lg \eta = \lg K + \alpha \lg M$$

Полимерлениу дөрежеси томен болган  $a \approx 0$  көплеген полимерлер үшүн  $\lg \eta$  жана  $M$  арасындагы тууры сызыкты гөрезлилик табылган. Молекулалык масса жокарылау менен критик молекулалык масса  $M_{кр}$  де флукуациялык тор хасыл болып  $a$   $0,5$  - $0,8$  ке өкем артады. Ол хэр кыйлы полимерде хэр турли мәселе полиизобутилен жана полистирол үшүн  $M_{кр}$   $10^4$  жана  $10^5$  болат.

Сонын менен бирге дара сегментлердин хэрөктин микроскопиялык жабыскаклыкты билдирет. Ол полимердин газ өткизгишлиги менен байланыссыз. Ол полимердин

химиялык хэм молекуладан устин структурасынан гэрэзли болады. Ол автомобиль камералары, жабкыш материаллы, ораушы материал мембрана х.т.б таярлауда эхмийетли.

Полимерлердин агысында жокары эластик деформация орын алады. Эластомерлерде ол эдеуир мугдарда макромолекула дузелениунде онын ийелейтугын коп формациялар саны азаяды хэм дифузиясы кемейеди. Сонлыктан жабыскаклык артады. Сонын менен бир уакытта суйык полимерлерге тэн кернеулилик артыуы менен эластиклик модулинде жокарылайды.

Полимерлик талшык хэм перделерде изотермик созыу мумкинлиги де усынын менен тусиндириледі.

### **ПОЛИМЕРДИН ШИЙШЕ ТЭРИЗЛИ ЖАҒДАЫ**

Кристаллык денелерди балкытканда онын кэсийетлери секирмели озгерип, фазалык отиу байкалады. Бундай бирден озгериу кристалл туйинлеринде энергиянын бирдейлиги менен тусиндириледі. Аморф хэм шийше тэризли денелерде бундай озгерис болмайды. Себеби структуралык озгерислер системанын хэр бир точкасында хэр кыйлы температурада журеди.

Хэр кыйлы денелердин кэсийетлеринин  $T$  дан гэрэзлилиги.

а) Кристаллык дене б) Аморф ямаса шийше тэризли дене.

$T_{ш} - T_{а}$  интервалында колем, жыллылк сыйымлылыгы, диэлектрлик тураклылыгы х.т.б кэсийетлери озгереди.

Балкыган затларды сууытканда кристалл ямаса шийше пайда болууы мумкин. Молекулалардын (атом, ионлардын) кристалл туйинлери де жайласууы ушын олар хэрекетлениу мумкиншилигине ийе болууы керек. Жабыскаклыктын артыуы буган тоскынлык жасайды.

Томен молекулалы затлар нормал шийшелер пайда етип, олардын жумсарыу интервалы 30-50 курайды. Буларга томен молекулалы глобуляр полимерлер канифоль, куйик, кобиклер (пеки), новолаклар жатады.  $T_{ш}$  дан томенде олар морт, ал жокарыда сериппели жабыскак. Та дан жокарыда кэдимги суйыктыклардай.

Аномаллык шийшелер ЖМБ бирикпелерде болып, жумсарыу интервалы  $\theta_0 - \theta_0$  Бул интервалдын копшилик болеги жокары эластик жагдайга туура келеди.

Шийше пайда етиу ЖМБ ушын макромолекулалардын кем хэрекет-лениуи себепли тэн болады. Полимер макромолекулалары тыгыз такланбайды. Сонлыктан звенолардын хэрекетлери  $T_{ш}$  дан томен температурада сакланган жумсак, сес шыгармайтугын сериппеллик модули киши шийше пайда болады.

Полимер шийшелеринин кэсийетлери макромолекуланын ийилгишлиги менен байланыслы. Катты дизбекли полимерлер тыгыз жайласууы томен шийше пайда етеди. Бул макромолекула узынлыгы артыуы менен асады. Молекуладан устин курамалар шийшенин узликсизлигин жогалтады. Бундай шийшелер деформацияланады хэм мортлыгы томен. Шийше дизбекли полимерлерде керисинше. Мэселен жудэ томен температурада каучук сынады. Агрегатлык жагдайынын гэрэзсиз аморф полимер бир фазалык жагдайда турады-ягный суйык фазада.

Полимер шийшелеринин характерли озгешелиги олардын дизбеги катты болса, мэжбурий эластикликке ийе болады. Олар  $\theta_0 - \theta_0$  деформацияланууы мумкин. Бунда “ мойын ” пайда болып, ол кыздырган кэлпине келеди. Бул релансация менен байланыслы.

### **ПОЛИМЕРЛЕРДИН МЕХАНИКАЛЫК БЕККЕМЛИГИ**

Полимердин беккемлиги химиялык байланыслар куши хэм молекула аралык тэсир етисиу дэрежеси менен белгиленеди.

Тен салмаклы жагдайда турган полимерлерде потенциал энергия  $W$  менен болекшелер узаклыгы 4 арасындагы гэрэзлилик Морзенин ярым эмпирик тенлемеси менен корсетиледи  $W = E \epsilon^3 - E \epsilon^3$  (э)

Бунда  $E_g$ - байланыстың диссоциация энергиясы.  $v$  - усы байланыс ушын тураклы.

Созыу кернеулигинен келип шыккан хэм оган карсы куш  $W$  ны  $V$  бойынша дифференсациялау аркалы табылады.

$$\sigma = \frac{dW}{dV} = -\gamma v E_g + \gamma v E_g^3 \quad (f).$$

бул тенлемеге сэйкес  $\sigma$   $\gamma$  улкейиуи менен артады.

С.Н.Журков полимерлерди бир кошер бойлап созыуды уйренип узакка шыдамлылык ушын томендегини алды  $Y$

$$\ln Y = \ln Y_0 - \frac{U_0 - \gamma \sigma}{RT} \quad (k).$$

бунда  $U_0$ - кернеуилик жоктагы бузылыудың активлениу энергиясы  $5 \cdot 10^{-21} - 10^{-20}$  с ка тен константа (атомлардың катты денелердеги тербелес дәуирине сэйкес)  $Y$ - материалдың структурасының озгерисин сезгиш константа ( $k$ ) ти логарифмлесек

$$\ln Y = \ln Y_0 + \frac{U_0 - \gamma \sigma}{RT} \quad \text{э}$$

$$Y_0 = Y \exp\left(\frac{U_0 - \gamma \sigma}{RT}\right) \quad \text{Т}$$

ординаталарында турының еңкейиуи бойынша, ал  $U_0$  хэм  $v$  ны  $U$  дың  $\sigma$  дан туры сызыклы гэрезлилиги бойынша табыуга болады. Есаплаулар улкен молекулаларда  $U_0$  дың мәниси баслы дизбектеги химиялык байланыс энергиясына жакын екенлигин корсетти. Бул тенлеме  $5g$  ны тураклы кернеуиликте аныклауга мумкинлик береди.

эҒғэ ж А.Гриффит кристал беккемлигинин томен болыуы ондагы микрожарыкларга байланыслы екенлигин корсетти. Бул гипотеза А.Ф.Иоффе тэрэпинен рауажландырылды. Микрожарыкларды кристал, талшык бетин еритиу аркалы питеу олардың беккемлигин жокарылатады.

С.Н.Журков тэжирийбелери шийше хэм кварц талшыклардың диаметри киши болган сайын беккемлигинин артатугынлығын корсетти. Бунын себеби киши диаметрдеги талшыкларда микрожарыклар кем болады. Александров хэм Журковтын морт беккемликтин статистик теориясы бойынша узилиу бирден барлык жузде болмай эсте избе-из пайда болады ал ен кэуипли жарыктан басланып ол екиншиси менен косылып дауам етеди. Жарыктын рауажланыуы релаксация менен байланыслы. Релаксация менен байланыслы мэжбурий эластиклик жарык ушының кенейиуине алып келеди. Жокары температураларда морт узилиу орнын мэжбурий эластиклик узилиу басады.

Полимерлердин беккемлилик асырыу ушын ориентация эхмийетли болып талшык хэм пластмассалар ондирисинде кен колланылады. Созыуды  $T_{sh}$  га жакын температураларда откизиу максетке муапык, себеби бунда материалдың путинлигин бузбастан максимал ориентациялау мумкин.

Полимерлер олшенетугын механикалык беккемликке полимерлениу дәрежеси  $n_0$ -х0 болганда ийе болып шама менен  $100$  ден откеннен кейинги осию беккемликке сезилерли тэсир етпейди. Полиэфир хэм полиамидлер томенирек ал углеводородлар жокарырак полимерлениу дәрежесинде беккемликке ийе болады.

Томен хэм орта полимерлениу дәрежелеринде молекула-массалык болистирилиу беккемликке тэсир етеди. Беккемликке тыгыз жайласыуы кемейтиуши макромолекуланың шакаланыуы, тигиу, регулярлык, кристаллык фазаның болыуы (стереорегуляр полпропиленде талшыктын жокары узилиу кернеуилиги) тэсир етеди.

Сондай-ак оган куштин тэсир етиу уакты, ориентация, химиялык курылысы, бетлик актив орталыктын болыуы х.т.б. тэсир етеди. Уакыт ишинде беккемликтин кемейиуи статикалык шаршау деп аталып теориялык беккемликтен киши кернеуликтерде

жарыклардын пайда болып рауажланыуы менен байланыслы. Полимердин бузылыуы механикалык куштен баска тэсирлерден де келип шыгыуы мумкинҮ жактылык, электр энергиясы х.т.б.

## 15 тема. ПОЛИМЕРЛЕРДИН КРИСТАЛЛЫК ЖАҒДАЙЫ

Шийше тэризли жагдайга откенде фазалык отиудин жоклыгы поли-мерлер кристалланбайды дегенди билдирмейди. Хэзирги уакытта регуляр дузилске ийе орынбасары симметриялы жайласкан барлык полимерлер колайлы жагдай болса кристалланатугынлыгы белгили. Конденсациялык полимерлер винилли мономерлерден алынган полимерлерге караганда кристалланыуга бейимирек.

**Кристаллдын пайда болууы** тек катгы фазада мумкин. Бунда молекулалардын ауырлык орайы фиксацияланган кристалл туйинлери догерегинде узликсиз тербеледи. Бул кристалл тутинлери бири-екиншисине гидентивлик периоды деп аталатугын кашыклыкта жайласады. Рещетканын кайталанатугын”ен киши гербиши” молекулалардын жайласуун белгилеп, ол элементар ячейка деп аталады. Молекулалар сайланды точкаларда биригетугын болганлыктан кристаллдын кэсийети барлык точкаларда бирдей болганлыктан кристалл фаза анизотрон болады.

Кристалланыу системанын тэртиплесиуинин артыуы ( $\Delta S < 0$ ) хэм жыллылык болиниуи ( $\Delta H < 0$ ) менен журип, егер  $[\Delta H] > [T\Delta S]$  ягный  $\Delta\% = \Delta H - T\Delta S < 0$  болса гана мумкин. Кристалланыу ушын кинетикалык факторлар да эхмийетли. Полимерлениудин кристалланыу да томен молекулалы затлардагыдай еки баскыштан зордыштын пайда болууы хэм осииуинен ибарат. Ассоциатлар зордышларга тийкар салып, олар эдеуир улкен болганда гана бир узыйпаны аткара алады.

**Кристаллык дэлийлеу.** Дифракцияда улгиден шагылыскан нурлар бири-бирин кушейтип, Брегг шэрти орынланган жагдайда фотографиялык пленкада интерференциялык даklar пайда етеди.

$$2d \sin \varphi = n\lambda$$

Бунда  $d$  жакын жайласкан параллель кристалл тегисликлери арасындагы аралык. (идентивлик периоды)  $\varphi$  - тускен хэм шашыралган нурлар арасындагы муйеш.  $\lambda$  - жактылык толкын узынлыгы.  $n = 1, 2, 3, \dots$  х.т.б

Электронграфиялык изертлеуде толкын узынлыгы де-Браиль катнасынан алынады.

$$\lambda = \frac{h}{mv}$$

Бунда  $m$ -электрон массасы,  $v$ -онын тезлиги,  $h$  - планк тураклысы. Тезлетиуши электр майданынын кернеулилин  $U$  озгерте отырып, электронлар тезлигин хэм толкын узынлыгын гэрезлилигине сэйкес ретлеу мумкин.

Полимерлер структурасын уйрениуде кобинесе Дебай хэм Шеррер методы колланылады. Бунда монохроматик нур пайдаланылып кристалл унтагында кристаллар хэр кыйлы муйеш пенен жайласкан уакытта дифференцияланган нурлар кошерлери дэслепки нурдын багдарына сэйкес келетугын конуслар системасын пайда етеди. Усы кошерге перпендикуляр жайласкан фотопленкада конценрлик сакыйналар пайда болып, олардын диаметри дифракцияланган хэм жиберилген нурлар арасындагы муйеш пенен белгиленеди. Солай етип сакыйналар радиусына карай Брегг шэрти бойынша кристалдын идентивлик периоды есапланады.

Егер кристаллар белгили тэртипте жайласкан болса, фотопленкада сакыйнанын хэр кыйлы точкаларынын карамытыуы байкалып, бул текстур-диграмма делинеди. Бул карамытыу интенсивлигинин жайласуу тэртибине карай кристаллык областлардын болистирилиуин билиуге болады. Егер кристаллар бир багытка арентацияланган болса, (галшыклар) сакыйналар орак тэризли ямаса нукта (точка) га усап фазер диграмма пайда болады. Дифракциялык сакыйнанын еинине (диаметрине емес) карап кристалл размери аныкланады.  $Y$  размер киши болган сайын сакыйна улкен болады. Суйык фазада

кен анык емес сакыйналар пайда болады. Солай етип рентгенография электропография жәрдеминде полимерлердин кристаллыгы аныкланыуы мумкин.

### ПОЛИМЕРЛЕРДЕГИ СТРУКТУРА ТИПЛЕРИ

Макромолекуладагы атомлардын химиялык жайласууы бирлешти структура пайда етеди. Физикалык структура ягный макромолекуланын формасы екилешти структура пайда етеди. Бул кенисликте макромолекуланын айырым болеклери сегментлерден ибарат структуралык элементлер. Макромолекула спирал пайда етиуи мумкин. Буны ишки молекуляр кристалланыу деп те атайды. Улкенирек структуралык элементлер макромолекулардан турган катламалар (пачки), олардан баска структуралар дузилиуи мумкин. Булар молекуладан устин структуралар делинеди.

Молекуладан устин курылмалар ң топарга болинеди

ә. Глобулярлык, эдетте поликонденсациялык полимерлерде гезлеседи.

ғ. Фибриллярлык, полимерлениуден алынган жаксы тәртиплескен аморф полимерлердин кристалланыуынын дэслепки баскышы.

қ. Улкен кристаллык, кристалланыудын сонгы баскышында байкалатугын сферолитлер, монокристаллар.

ң. Аламыш, жокары эластик жагдайында турган полимерлерге тэн.

(каучук х.т.б эластомерлер)

Глобулалар ийилгиш макромолекулардын араласууынан (домалакланыуынан) пайда болып, суйыклыкка уксап жакын тәртипке ийе, сфералык формага ийе. Булар механикалык беккемликти кемейтеди, себеби глобулалар арасында тэсир етисиу киши. Олар тири организмлерде аукаат х.т.б затларды тасыушы полимерлерге тэн. (кан денешелери, глюкоген, осимлик белогы) глобуляр полимер еритпелеринин жабыскаклыгы томенирек, лак ийирилиуши еритпелер таярлауда кол келеди. Эсиресе глобулалар жаздырылатугын болса, беккем жабыстырады. Мэселен, агаш жеминен глобуляр. Егер макромолекулар бирдей узынлыкта болса (тэбийгый белоклар) бирдей шарлар кристаллга биригиуи мумкин, хэр кыйлы болса (синтетикалык полимерлер) бирикпейди. Жагдайга байланыслы глобулалар жаздырылып фибрилаларга айналыуы мумкин. Мэселен полианрил кислотасын кушли силти менен нейтраллаудан анык макромолекулары бир кыйлы- СОО ионларынын тебисиуи нэтийжесинде дузиуленеди. Еритпе концентрленгенде де фибрилалар пайда болууы мумкин. Бундай фибрилалар катламларга (пачки) биригиу мумкин. Гейде, бир уакытта глобула хэм катламлар аралас пайда болады. Бирак аралык структура дузилмейди. Катламлар макромолекуладан улкен болады. Полимерлердин механикалык хэм баска кэсийетлери молекуладан устин структуралардан гэрезли. Катламлар томен молекулалы суйыклыктардагы флукутациялык бирикпелерге (ассоциатлар) усайды бирак олардын релаксация уакты узак (ай, жыл) болганлыктан бираз уакыт сакланады.

Тм дан томен температурада катты дизбекли полимерлерди катламлар аморф фибрилаларга ямаса дендридлерге биригеди, эластомерлерде катламалар хэркетшен болып, аламыш структураларга биригеди. Катламлар кристалланганда бет керимлиги пайда болып, коп мэрте 180 ка ийилиуи аркалы бет колеми киши болган лентага, ламеллерге айланады. Ламеллердин кабатласууынан дурыс кристалл дузиледи. Хэркетлениудин кыйынлыгы кристалланыудын лента лемаель баскышында токтауына алып келеди. Ишки кернеуиликтин кемейиуи тенденциясы сферолитлердин пайда болууына себепши болады. айырым жагдайларда монокристалл хэм сферолит аралыгындагы аксиолит хэм гидридлерде дузиледи. Сферолитлер микроскопта коринеди. Макросферолитлер диаметри 1,2 см ге шекем болып, жай коз бенен коринеди.

Катламлар менен бирге полимерлерде глобулалар ушырасып, аморф болекти пайда етип, кристаллардан ажыратылады. Кристалланыу толык болмаганлыктан кристалланыудын жасырын жыллылыгы томен молекулалы затларга салыстырганда киши болады. Сферолитлер сақыйна тэрзили хэм радиал формада болууы мумкин. Сақыйна

тәризли сферолитлер мортлык берсе, радиосфералитлер жокары деформациялану мумкиншилигин береді. Сферолитлердин размерин киширейтиу аркалы узилиу беккемлигин хэм созылгышлык бериледи. Бул ушын жасалма зородыш пайда етиушилер косылады. (мысалы индиго)

Бир полимерден хэр кыйлы кристаллык формалар алыуга болады.

Балкыган полимерлерде домиллер пайда болып, анык размери катламалардан бир неше мәрте улкен хэм олар кристалланыу зородыши хызметин аткарады. Каргин школасынын электро микроскопиялык изертлеуери элостомерлер хэм олардын вулканизатлары структуралык система емес оларда аламыш структуралар болып, олар тийкарында кристаллык фибриллалар дузилетугынлыгын дәллийлейди. Солай етип, кристаллык структуранын болуы полимердин жокары эластиклигин жогалтпайды.

Полимерлер кристалланыу ушын бир канша жагдайлар зэрур.

ә. Макромолекула стереорегуляр структурага ийе болуы керек.

ғ. Тыгыз жайласууга мумкиншилик беретугын дизбектин белгили конформациясы болуы керек.

қ. полимер жокары эластик жагдайда (ямаса еритпедіе) болуы керек.

Микрокристаллык полимерлер анык балкыу хэм кристалланыу температурасына ийе емес. Балкыу температурасы молекулалык массага салыстырганда томен хэм макромолекуланын шакаланыу дәрежесине байланыслы болады (полиэтилен) Балкыу температурасын катламларда аныклау жаксы нэтийже бере бермейди. Себеби барлык полимер балкыганда акпайды. Сонлыктан салыстырмалы колем хэм жыллылык сыйымлылык, рентгенлик интерференция интенсивлиги, сериппелик модули х.т.б тийкарында аныкланады.

## **ЖОҚАРЫ МОЛЕКУЛАЛЫ БИРИКПЕЛЕРДИҢ ЕРИТПЕЛЕРИ Ж М Б ЕРИТПЕЛЕРИНИҢ ТӘБИЯТЫ**

Полимер еритпелери хэм лиофаб золлар мынадай улымалык кэсийетке ийеҮ

1. Ериген болекшелерди диффузия тезлигинин кишилиги хэм ярымоткизгиш мембранадан оте алмауы.

2. Еритпедіеги процесслердин эсте жүриуі.

3. Еритпе қэсийетине оз қосымталық тэсир етиуі.

Дэслепки ўақытлары полимерлер ериткишлери менен жаксы тэсир етиседи деген коз-карастан олар лиофиллик коллоидлар топарына киритилди. Штаудингер полимер еритпелеринде мицеллалар емес, ал макромолекулалар хэрекет етеди деп корсетти, бирак ол макромолекулаларды таякша формасында деп санады.

Полимер еритпелери термодинамикалык тураклы хэм оз-озинен пайда болады, стабилизатор талап етпейди. Бул пикирлер ягный ЖМБ еритпелери хакыйкый еритпе екенлиги Каргин В.А хызметкерлери тэреплеринен дәллийленди. Сонын менен бирге полимерлер коллоид еритпелерди де пайда етеди. Мэселен латекслер. Полимер еритпелерине фазалар кагыйдасы колланыу мумкин.

Полимер еритпелери хакыйкый еритпе болган менен олар барлык жагдайда тенсалмаклыкта бола бермейди ягный полимер еритпелери ассоциатларга ямаса агрегатларга ийе болады. Ассоциатта коп ушырасатугын молекула саны орташа ассоциат дәрежеси менен белгиленеди. Ассоциатлар санына температура тэсир етеди олар ницелла емес, себеби озгерип турады. ЖМБ еритпелеринде бир макромолекула бир неше ассциатка кириуи мумкин хэм олардын жасау уакты узак. Макромолекулалардын диффузиясы жудэ киши болганлыктан дәслеп ериткиш молекулалары полимер макромолекулалар арасына кирип, полимер улгисинин ийелениуине алып келеди. ягный бул бир тэреплеме журетугын процесс. Кейин ала макромолекулалар эсте ажыралыу ягный ериу процесси басланады. Демек полимердин ериуи еки баскышан ибарат болады. Улыума полимердин ериу процессин ң баскышка болады.

1. Система гетероген - полимер хэм томен молекулалы суйыклык фазалары бар

2. Система гетероген-э фаза томен молекулалы суйыклыктын полимердеги еритпеси (исинген полимер) екиншиси -томен молекулалы суйыклык.

3. Система гетероген-бир фаза ериткиштин полимердеги еритпеси-екиншиси - полимер еритпеси.

4. Система гологен-макромолекулалардын еритпеге отиуи нэтийжесинде еки фаза бирдей.

Алдын ала ислениу менен ериу жетерли дэрежеде улкен молекулалы массага ийе болган затларга тэн. Ислениуден алдын контракция ягный система колеми киширейиуи байкалады. Бул суйыклыктын полимерге отиуи менен байланыслы.

Исиниу шекли хэм шексиз болады.Шексиз исиниу натурал каучуктин бензинде, полимерли метакрилаттын бензолда исиниуи бунда полимер сол температурада эсте ериуге отеди. Шекли исиниу биринши баскышта токтайды. Мысалы хлоропрен каучугинин бензинде,целлюлозанын сууда исиниуи. Айырым полимерлер кыздырганда ериуге отеди.Вулканланган каучук,сеткалы полимер шекли исинеди.Максимал исиниу тек шекли исиниуде байкалады. Исиниу ериткиш пууында да байкалады.Ериу жыллылыгы полимерлерде тек мономолекуляр кабат пайда болганда байкалады.Ериу жыллылыгы концентрациядан хэм молекулалык массадан гэрели болмай,тэсир етисиуге (ериткиш пенен) укпылы топарларсанына байланыслы.

### **ЖМБ КОНЦЕНТРЛЕНГЕН ЕРИТПЕЛЕРИ, СТРУКТУРА ХАСЫЛ БОЛЫУ ХЭМ УЙЫСПАЛАР (СТУДЕНЛЕР)**

Концентрирленген еритпелерге макромолекулалар жакын жайласкан оз-ара тэсир етисиу орын алган еритпелер жатады. Бундай еритпелер проценттин улесинен баслап ( узын катты дизбеклер )  $\approx 0$  ке шекем ( ийилгиш томен молекулалы полимерлер). Суйылтырылган хэм концентрирленген еритпелер тек концентрациясы бойынша емес,ал макромолекула улкенлиги, ондагы оз- ара тэсир етисиуши топарлар, ериткиш пенен тэсирлесиу, релаксациялык касийети х.т.б. менен айырылады.

Концентрация жокарылауыменен жабыскаклык бирнеше дэрежеге артады. Хэм киши концентрацияларда-ак полимер жабыскаклыгына ( $\sim 0$  жакынлайды. Еритпе тэбияты температура улкен роль ойнайды. Системада полимер улесинин артыуыменен макромолекулалар арасындагы кашыклык кемейип олар ассоциатлар пайда ете баслайды. Хэм структураланган жокары жабыскаклы еритпе хасыл болып, онда макромолекулалардын хэрекети кыйынласады. Бул еритпелер Ньютон хэм Пуазейль нызамларына мойынсынбайды, жабыскаклыгы уакытта озгереди, еритпенин алыныу “ тарийхынан “ хэм механикалык тэсирден (тиксотропия) гарезли болады, жабыскаклыктын температурадан гарезлилиги аномалиялык (гистерезис) характерге ийе болады.

Ньютон нызамына багынбау жабыскаклыктын (  $\eta$  ) кернеулилик артыуыменен томенлеуи менен ягни кернеулилик хэм тезлик градиенти арасындагы гарезлилик тууры сызыклы емес. Пуазейль нызамынан шетке шыгыу капеллиярдан агып атырган концентрирленген еритпенин мугдары басымга пропорционал емес , ал тезирек . Бул жокары басымда еритпе структурасынын бузылыуыменен байланыслы. Сонын менен бирге жокары тезлик градиентлеринде дизбеклер хэм структуралар ориентацияланады. Бул эсиресе полипептидлерде коринеди.

Косымша сеткалы структуранын дузилиу себепли келип шыккан жабыскаклык структуралык жабыскаклык (  $\eta$ -стр ) делинеди. Концентрирленген еритпенин жабыскаклыгы нормал жабыскаклык (  $\eta$  ) хэм структуралык жабыскаклыктан турады  $\eta = \eta_0 + \eta_{\text{стр}}$  . Жабыскаклыктын температурадан хэм суйылтырыудан томенлеуи онын структуралык болегинин кемейуименен байланыслы.

Структуранын бузылыуы температурадан хэм механикалык тэсирден ( шайкау, былгау ) жузеге келиуи мумкин. Структуранын механикалык тэсирден кайтымлы изотермик бузылыуы хэм тэсир токтаганнан кейин дэслепки халындагы структуралардын пайда болыуы тиксотропия деп аталады.

Структура пайда болуудын кейинги балкыуы уйыспа хасыл болуу (застудневание) барлык дисперс системанын бир путин структурага ийе болууынан ибарат. Уйысыуда жыллылык эффекти, колемнин озгериуи байкалмайды. Бул дизбеклер ара байланыслар сайын жудэ коп екенлигинен дерек бередит. Макромолекулалык каркас хэм онын аралыгындагы ериткиштин имобилизацияланыуы агыстын токтауына алып келеди хэм уйыспа белгили, сериппелиликке хэм механикалык беккемликке ийе болады.

## **ПОЛИМЕРЛИ КОМПОЗИЦИЯЛАР ХЭМ ОЛАРДЫН ТИЙКАРГЫ КОМПОНЕНТЛЕРИ**

Полимерлерден перделер, резина, клей, пластмасса, герметиклер, толықтыргышлар, лаклар, суспензиялар, эмульсиялар.

Бундай онимлерди алыу ушын полимерлер композиция туринде баска материаллар менен бириктириледит. (ПР) техникалык ПР материаллардын составына олардын тийкарлы болеги болган полимерден баска толықтыргышлар, каттылаушылар, пластификаторлар, жумсарткышлар, стабилизаторлар, болулар. ПР-ге жанбайтугын хэм баска кэсийетлер бериуши турли косымшалар ислетиледит. ПР-ли композициялар тийкарынан тийкаргы бириктириушинин химикалык составы менен ажыратылады. МысУ пресс-порошок буларда тийкарынан х.т.б. смолалар колланылады ПР-ге косымталар онын физико-механикалык кэсийетлерин озгертеди. МысУ тыгызлыгы откизгишлиги беккемлиги композициянын составын танлау бириншиден материалга койылатугын талап хэм ПР-н косымта менен бирлесиуи есапка алынады. Араласпалар кобинесе балкытылган. еритилген, эмульсия ямаса суспензия жагдайында косылады.

### **Каттыландарыушы косымталар**

Каттыландарыушылар ретинде полимерлерди тезлетиушилер менен инициаторлар хэм сеткалы структура пайда етиушилер. Бириншилери полиэфирокрилатлык, полиэфир молеинатлык смолалар, стирол ямаса баска полимерлениуши мономерлер болады. Ангидридлер, аминлер хэм баска да сызыклы полимерлер менен реакцияга кирисип мысалыУ эпоксит смолаларынын катыуы оган полиэтилен, полиамн, фтол ангидриди х.б. косылады. Сондай-ак катык орталыктын рН-ын озгертиу резоллык смолаларга кислота косыу жолы менен жолы менен новалак смолаларына формальдегид гексометилен. тетрамин кыздырыудан катады.

### **Полмерди классификациялау**

Полимерлик материаллардан буйымлар алыу процессин томенирек температурада жургизиу. жокары эластикликке хэм киши мортлыкка ийе болган материалл алыу ушын арнаулы косымталар - пластификаторлар колланылады. Пластификаторлар полимердин пластиклигин жокарылатыушы кэлеген косымта бола алады. Олардан кобинесе полимерлер менен бирге алатугын жокары температурада кайнаушы томен молекулалы суйыктыклар колланылады. Пластификатордан баска жумсаркышлар косылып олар полимердин механикалык кэсийетине улкен тэсир корсетпейди. Онын уазыйпасы пластификаторды инерт суйылтырыудан ибарат. Пластификатордын тэсири макромолекулалардын молекула аралык тэсир етисиуи кемейтиуден ибарат. Пластификаторлар менен косылган полимер онда исинедит. Пластификатор шийшелениу температурасын хэм материалдын жабыскаклыгын кемейтиредит хэм полимерди кайта ислеу уактында термикалык деструкциялаудан саклайды. Айырым пластификаторлар полимерге специфик кэсийет бередит. МысалыУ хлорланган затлар жангышлыгын кемейтеди.

Угледороддык пластификаторлар диэлектрик кэсийетин жаксылайды. Полимер пластификаторларды колланыу олардын миграциясын кемейтеди.

Пластификаторга томендеги талаптар койылады. Полимер менен биригүү, аз агуушанлык пластификаторлауушу тэсирин миграцияланбауу ямаса терлемеуи, химиялык сууыкка шыдамлы жокары диэлектрик кэсийет. ийиси хэм зэхэрлигинин жоклыгы. Булар сырткы пластикацияга киреди. Ишки пластикацияга макромолекулауы симметриялыгын томенлетиууши группалар макромолекулага киритиледи ямаса хэр кыйлы кэсийеттеги мономерлерди сополимерлеу аркалы иске асырылады. Ишки пластификатордын артыкмашылыгы олар материалда тураклы сакланады. Пластикациялауушу тэсир сол полимердин озин томен молекулалы фракциялар тэрепинен берилиуи мумкин.

### **Толыктыргышлар**

Полимерлик композициялар еки турли болууы мумкин. а). микроскопиялык бирдей, тек полимер затлардан туратугын . б). микроскопиялык бирдей емес, полимер менен бирге толықтыргыштын болекшелери ямаса кабатлары менен бирге турган. Егерде толықтыргыш полимерге уксап поляр болса, бунда полимер толықтыргышка жугады хэм бул полимерлик материалдын беккемлигин арттырады. Егер полимер хэм толықтыргыш хэр кыйлы полярлыкта болса полимерлердин беккемлиги кемейеди. Жугуу эффекти бетлик актив затларды косуу менен жугууы мумкин. Соган карамастан еки жагдайда да косылады. Бунда техникалык хэм экономикалык коз-карастан толықтыргыштын косылууы полимердин бахасын кемейтеди, онын сырткы коринисин, ренин жаксылайды. Физико-механикалык хэм химиялык характеристикасын жокарылатады. Толыктыргыш мысалында: каолин, металллардын окислери, агаш уны хэм т.б. арзан болганлыктан кобирек косууга умтылады. Егер полимер толықтыргышка жукса, композициянын беккемлигинин артууы белгили мугдарга жокарылап, кейин пэсейеди. Полимер поляр болмаса, жука пленкалардын ориентациясы кен болады. Бунда коп мугдардагы толықтыргыш косуу мумкин болмайды. Мысалы: полипропиленге  $\text{TiO}_2$  титан окиси косылганда онын беккемлиги созылгышылыгы  $\text{TiO}_2$  есе кемейеди серпелилик модули  $\text{TiO}_2$  есе артады. Егерде талшыкты ориентацияланган толықтыргыш косылса, композициянын беккемлиги толықтырыушынын беккемлигине байланыслы артууы мумкин. Термопластик полимерлер унтак ямаса балкыган туринде толықтыргыш пенен араластырылады. Полимердин толықтыргышы катты, суйык хэм газ затлары болады. Кобинесе катты хэм газ затлары косылады. Олар минерал ямаса органикалык затлар болууы мумкин. Органикалык затлардан пахта, линти целлюлоза, картон, лигник. Полимерлик затлар.

### **Кушейткишлер**

Улым толықтыргышлар тийкарынан кушейтиууши тэсир корсетеди. Полимердин бийимлиги толықтыргыштын актив бети арткан сайын олар полимер бириктириушинин ориентацияланган жука перделер пайда этиуи себепли жокарылайды. Толыктыргышлардын кушейтириууши тэсири кабатланган пластиклер, пресленген унтаклар, резиналар таярлауда колланылады. Бунда олардын соккыга беккемлиги соккыга, суйкелиуге беккемлиги, каттылыгы х.т.б артады. Кушейткишлер сыпатында ылай, углекислый магний, барий сульфаты, алюмосиликат, титан кос окиси. Жумсарткышлар: булар шекленген классикалык тэсирге ийе полмерди аз мугдарда исиндиреди, булардын классификациялауушу эффекти киши, бирок материалдын салыстырмалы узайууын серпелилик моделинин томенлеуун, материалды кайта ислеудин жениллигин, ийилиуге карсылыгынын кемейиуун тэмийнлейди. Булар полимердин жумсаклыгын ийилгишлигин, эластиклигин жокарылатады. Жумсарткышлар ретинде майлар. смолалар, мазут, нефт бетумлары, вазелин. парафин х.т.б. Жумсарткышлар ретинде баска полимерлер ямаса томен молекулалы фракциялар пайдаланыуы мумкин.

Майлауушылар полимерди кайта ислеуде олардын металл формаларына хэм аппаратурага жабысып калмауун тэмийнлейди. Мысалы: новолак хэм резол

смоаларынын тийкарында преслениуши унтак хэм пресс массалар составынаУ стеорин, олеин кислотасы дузлары косылады. Булар таяр куйинде формадан женил ажыратыуга мумкиншилик береди.

### **СТАБИЛИЗАТОРЛАР**

Стабилизатор - булар термикалык деструбцияны пэсейтириушилер термостабилизаторлар хэм жактылык тэсиринен коргаушылар цветостабилизаторлар болып болинеди. Стабилизаторлар косылмаган полимерлер температуранын кун нурынын тэсиринен тез картаяды.

Полиолефинлердин картайыуы кислородты жутыу менен хэм томен молекулалы затлардын шыгыуы менен журеди. Картайыу нэтийжесинде буйымлардын физико-механикалык кэсийетлери томенлеп, пайдаланыуга жарамсыз халга келеди.

Фотокартайыудан саклаушы стабилизаторлар ретинде кобинесе куйе колланылады. Куйе 0,0 - 1,0 Ө шамасында.

Аминлер, фенол тууындыларды полиолефинлерди термикалык деструбциядан саклайды. Поливинилхлорид ушын калций стеораты ямаса коргасыннын, барийдин жокары май кислоталарынын дузлары, целлюлоза этронлары, термостабилизатор ушын дифениламин косылады.

Полимерлерди жаныудан саклау ушын антипиренлер колланылады. олар тийкарынан хлорланган парафинлер. сурьма қ окиси, фосфор кышкыл аммоний х.т.б затлар косылады.

Полимерлерди бояу хэр кыйлы усыллар менен эмелге асырылады. Бунда косылган бояулар полимерли пайдаланыу хэм кайта ислеу дэуиринде ренин озгертпеуи хэм шыгып кетпеуи зэрур. Хэр кыйлы полимерлер боялыу укыплылыгы бойынша ажыралады. Полистирол, метилметафелат хэм олардын сополимерлери жаксы боялады хэм молдир халында алыныуы мумкин.

### **ПОЛИМЕРЛЕРДИН МОЛЕКУЛАЛЫК МАССАСЫ.**

#### **МАКРОМОЛЕКУЛА ФОРМАСЫ.**

#### **Ж М Б МОЛЕКУЛАЛЫК МАССАСЫН АНЫКЛАУ МЕТОДЛАРЫ**

Полимерлердин молекулалык массасын аныклау ЖМБ еритпелеринин термодинамикасын уйрениу хэм поллигативлик кэсийетлерин изертлеу менен байланыслы. Полигативлик (экспериментал аныкланатугын) кэсийетлери ериткиш пуу басымынын томенлеуи, балкыу температура-сынын депрессиясы, осмослык басым х.т.б.

Полимерлердин молекулалык массасын аныклау ушын хэр кыйлы методлар колланыладыУ

орташа санлык - осмометриялык ,акыргы топарлар методы.

орташа массалык - жактылык шашыратыу методы.

орташа жабыскаклы - визкозиметриялык метод.

орташа седиментациялык - ультрацентридууга методы.

#### **ОСМОМЕТРИЯЛЫК МЕТОД**

Бул метод Вант-Гофф тенлемесине тийкарланган.

$$PV = nRT = \frac{g}{M} RT$$

g - ериген зат массасы, M - онын молекулалык массасы, Бул тенлемени кайта ислеп хэм  $g / V = C$  деп алып

$$\frac{P}{C} = \frac{RT}{M}$$

тенлемени аламыз. Бунда P / C концентрациядан бийгэрез болыуы керек, бирок полимер еритпелеринде P / C концентрация менен артады.

Флорий хэм Хаггинс тин суйылтырылган еритпелердин статистик теориясы бойыншаУ

$$\frac{P}{C} = RT(A + A_2 C + A_3 C^2 + \dots) \quad (\text{э})$$

Бунда  $A, A_2, A_3$  осмотик басымнын коэффициентлери. Олрадын мэнислерин койып мына тенлеме алынадыУ

$$\frac{P}{C} = \frac{RT}{M} + \frac{RTP}{MP} \left( \frac{P}{C} - X \right) \quad (\text{ф})$$

Бул  $\frac{P}{C} - C$  координаталарындагы тууры сызык тенлемеси болады.

Бунда  $M$  хэм  $P$  ериткиштин молекуляр массасы хэм тыгызлыгы  $M$  хэм  $P$  полимердики.  $X$  - Флорий-Хаггинстин тэсир етисиу параметри.  $O$  - температурада,  $X = \frac{P}{C}$  болганда, хэм  $C \rightarrow O$  де (ф) тенлемеден Вант-Гофф тенлемеси дорейди.

$$\frac{P}{C} = \frac{RT}{M}$$

Хэр кыйлы еритпелер ушын  $P/C$  нын  $C$  дан гэрэзлилиик катнасларыУ

а) Целлюлоза ацетатынын хэр кыйлы фракцияларынын ацетондагы еритпелери б) нитроцеллюлозанын еритпелери в) ацетонда г) метанолда қ) нитробензолда д) Вант-Гофф тенлемесине жууап беретугын идеал еритпе.

$C$  ны  $O$  ге шекем экстрациялау аркалы табылган туурылардын  $P/C$  кошери менен кесисиу точкалары полимер молекулалык массасын есаплау ушын пайдаланылады.

$\frac{RTP}{MP} \left( \frac{P}{C} - X \right)$  енкейтиуши  $X$  коэффиценти есаплау ушын пайдаланылады. Кесисиу точкаларындагы  $P/C$  хэм  $M$  ериткиш тэбиятынан гэрэзсиз болады.

Осмометриялык метод пенен молекулалык масса аныклау ушын полимердин бир ериткиштен, 0,00 мл га 0,0 г хэм оннан томен концентрациядагы бир неше еритпелеринин осмослык басымын олшейди хэм  $P/C$  нын  $C$  дан гэрэзлилиги  $C=0$  ге шекем экстропотенциаллайды. Олшеу арнаулы осмометрлерде алып барылады. Онда целлофаннан исленгенярым откизгиш мембрана ислетиледи. Осмослык басым температурадан озгергенликтен жаксылап термостатлау зэрур.

Осмометриялык олшеуден алдын препаратлар жаксы фракцияланган болыуы керек. Полидисперс болса, томен маглыумат алынады. Бул метод молекулалык масса 000-1000 аралыгында пайдаланылыуы мумкин. Киши молекулалы полимер мембранадан отип кетиуи мумкин.

### МОЛЕКУЛАЛЫК МАССАНЫ ВИСКОЗИМЕТРИЯЛЫК АНЫКЛАУ

Тууры дизбекли макромолекулалар таякша формасында болады деп есаплап Штаудингер мына формуланы усындаУ

$$\eta = K_m C^M \quad (\text{э})$$

Бунда  $\eta$  - тийисли жабыскаклык (ериген заттын ериткиштин жабыскаклыгына салыстырганда жабыскаклыктын арттырыуы)

$$\eta = \eta_0 - \frac{\eta_0}{C} = \frac{\eta_0}{C} - \frac{\eta_0}{C} \quad \text{У Бунда } \eta_0 - \text{ еритпе жабыскаклыгы } \eta - \text{ ериткиш жабыскаклыгы. } \eta - \text{ салыстырмалы}$$

жабыскаклык)  $K_m$  - константа  $C$  - еритпелердеги полимердин концентрациясы. Бул

тенлеме бойынша тийисли жабыскаклык концентрация хэм молекулалык массага пропорционал.

$$\frac{\eta}{C} = K M$$

Демек,  $\eta / c$  концентрациядан озгермеуи хэм онын  $C$  дан графикалык гэрэзлилиги  $C$  кошерине параллель тууры сызык болууы керек.

Хакыйкатта  $\eta / c$  (келтирилген жабыскаклык) концентрациядан гэрэзли. Сонлыктан практикада бир неше концентрациялар ушын жабыскаклык аныкланып  $C=0$  ге экстракцияланып “характерлеуши жабыскаклык” (жабыскаклык саны) табылады.

$$[\eta] = \frac{\eta_T}{C_{c \rightarrow 0}} = K m M.$$

хэм молекулалык масса аныкларда пайдаланылады. Макромолекула таякша емес ол ийилгишли хэм топланатугын болганлыктан барлык полимерлер ушын дурыс маглумат алынбайды.

М. Хаггинс жабыскаклыктын концентрация деп гэрэзлилигинин аныгырак коринисин алды.

$$\frac{\eta_T}{C} = [\eta] + K^{\circ} [\eta]^f C$$

бунда  $K^{\circ}$ - Хаггинс константасы ол ериткиш тэбиятынан (полимер менен тэсир етисиуинен) гэрэзли болып молекулалык массадан гэрэзли емес. Бул

$$\frac{\eta_T}{C} - C \text{ координаталарындагы туры сызык тенлемеси. } \frac{\eta_T}{C} \text{ кошеринде-}$$

ги  $[\eta]$  кесиндисин кесип отиуши турынын енкейиуи  $[K^{\circ} \eta]^f$  ка тен, молекулалык массадан гэрэзли, бул эксперимент пенен тастыйыкланады.

Штаудингер тенлемесинин кемшиликлерин толықтырыуга коп авторлар урынган. Хэзир кен колланылатугыны Штаудингердин улыгумаластырылган тенлемеси ( Марк-Куч-Хувинк тенлемеси).  $[\eta] = K M^a$

а-макромолекуланын топланыуын корсетиуши мугдар.  $K$ - хэм полимергомолог катары хэм мэлим ериткиш ушын константа. Катты макромолекула ушын  $a \approx 0,5$ , ийилгиш молекулалар ушын  $a \approx 0,75$ , полиэлектролитлер (кушли зарядланган) ушын  $a \approx 1$ .

Жабыскаклык  $\eta$  капиллярлык вискозиметрлерде  $V$  колемли суйыклыкты агыс уакты  $t$  бойынша аныкланады. Пуазейл теоремасы бойынша.

$$\eta = \frac{\pi r^4 \Delta p}{8 \nu l}$$

бунда  $r$  хэм  $l$  - капилляр радиусы хэм узунлыгы.

$$\eta_{\text{сал}} = \frac{5 \nu \rho}{8 r^3}$$

бунда  $\nu$ , хэм  $\rho$ , - еритпенин агыу уакты хэм тыгызлыгы.  $\nu_0$  хэм  $\rho_0$ - ериткиш ушын.

$$\frac{\eta_T}{C} = \frac{\eta_{\text{сел}}}{C} + \frac{\eta_{\text{сал}}}{C} \text{ гэрэзлилигин } C=0 \text{ ге экстраполяциялау аркалы } [\eta] \text{ табылады. Термостатлау } 0,01^{\circ} \text{C} \text{ интервалда сакланыуы тийис.}$$

Молекуляр масса аныклар ушын  $[\eta]$  дан баска  $K$  хэм  $a$  есапланыуы зэрур. Булар полимергомолог катары ушын гэрэзсиз екинши бир метод пенен мэселен осмометриялык паралел аныкланады.

Штаудингер тенлемесин логарифмлесек  $\lg[\eta] = \lg K + a \lg[M]$ .

бул  $\lg[\eta] - \lg[M]$  кординаталарында туры сызыктын математикалык кориниси. К.  $\lg[\eta]$  кошеринен алынган кесинди бойынша, а- турынын енкейиуи бойынша есапланады. Бул табылган К хэм а мәнислерин пайдаланып вискозиметриялык олшеу нәтийжеси тийкарында молекулалык масса аныкланады.

Каучук тәризли полимерлер ушын  $a=0, \eta=0, \gamma$  катты целлюлоза ушын  $a \approx 0, \eta$ , нитроцеллюлоза ацетонда  $a \approx 0, \eta$ .

Молекулалык масса киширейген сайын онын топланыуы кемейеди хэм а бирге жакынлайды. К константасы  $\propto \eta$  дәрежесинде болады, демек вискозиметриялык олшеулер макромолекуланын топланыу дәрежеси хэм формасы туралы маглумат алыуга мумкиншилик береді.

## ПОЛИМЕРЛЕРДИН ЭЛЕКТРЛИК КӘСИЙЕТЛЕРИ

Электрлик кәсийетлери бойынша полимерлер ушке болинеди  $\epsilon$  диэлектрликлер, ярым откизгишлер хэм полиэлектролитлер.

### Полимерлик диэлектрликлер

Полимерлер менен суйыктыклар арасында бираз уксаслыклар бар. Олардын биринин электрлик кәсийетлериндеги уксаслык  $\epsilon$  суйык диэлек-триклер ушын табылган нызамлылыклар полимерлергеде колланылыуы мумкин.

Суйык диэлектрик кәдимги конденсаторга уксайды. Зарядтын тәсиринде диэлектрик полярланады. Ток багдары озгергенде палярланыу багдары да озгереди, озгермели токта бул коп мәрте болады (жийиликке байланыслы). Молекуланын полярланыуы хэм тураклы дипольяр мугдары коп болган сайын сырткы майдан тәсиринде диэлектрик тез полярланады.

Электроннын жылысыуы (электронлык полярланыу) хэм атом ядрола-рынын жылысыуы (атомлык полярланыу) озгермели токтын кәлеген жийилигинде жузеге келеди.

Диэлектрик полярланыуы диэлектрик тураклылык мугдары менен тиккелей байланыслы. Кульон нызамы бойынша орталык диэлектрик тураклылыгы жокары болган сайын хэр кыйлы зарядланган денелер арасында тартылыс азаяды. Бул орталыкта дене зарядына карама - карсы заряд пайда болыуы менен байланыслы. Суммалык полярланыу  $n$  хэм диэлектрлик тураклылык  $E$  арасындагы гәрезлилик болады (Клаузиус хэм Мосатти).  $(E - \epsilon) M$

$$n = \frac{N}{(E + \epsilon) P}$$

бунда  $M$  - молекуляр масса (суйыктыктын) ,  $P$  -онын тыгызлыгы ол тураклы токты откизбейди. Озгермели ток отиу ушын козгалмас точка догерегиндеги зарядларды тербелиси жетерли. Сол себепли “жаласыу” тогы (ток смещания) пайда болып, центи косады. Диэлектриктин электр тогын откизиушенлиги диэлектрик тураклылыгы тийкарында аныкланганлыктан ол диэлектрик отимлилик деп те аталады.

Дипольдин потенциал энергиясы орташа кинетик энергиянын бир болегин курайды. Сонлыктан диполлардын ориентациясы толык болмайды. Майдан алынганда Броун хәрекетти ориентацияны жокка шыгарарады. Молекулалар дәслепки халына дәрхал кайтады. Дизоориентация, релаксация уактына , температурага , орталык жабыскаклыгына байланыслы.

Реал диэлектрик биринши период ярымында алынган топты айланыска толык кайтып бере алмайды (релаксация) хэм максимал ток куши кейинирек орнайды.  $\sigma$  муйеши фазалардын хақыкый жайласыу муйеши  $\phi$  90 ка толтырады хэм диэлектрик жогалтыу муйеши деп аталады.

Поляр емес диэлектриклердеги диэлектрик жогалтыу диэлектриктин кәсийети менен емес ол ондагы поляр араласпалар менен байланыслы.

Дебайдын диэлектрик жогалтыу жогалтыу теориясы поляр емес суйыктыктагы поляр суйыктыктын еритпеси ушын диэлектрик отимлилик хэм жогалтыу коэффициенттери  $E = E_0 \sigma$  арасындагы катнасты береди.

$$E = \frac{(E_0 - E_\infty) \tau}{\epsilon + 2\tau} = \frac{E_0 - E_\infty}{\frac{\epsilon}{2\tau} + 24}$$

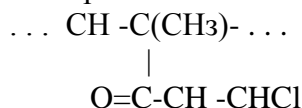
Бунда  $E_0$  хэм  $E_\infty$   $\tau = 0$  хэм  $\tau = \infty$  жийликтери ушын диэлектрик отимлиликтер. Максимум жогалтыу  $2\tau = \epsilon$  де байкалады. Бунда тенлеме былай озгередити

$$E_{\text{макс}} = \frac{E_0 - E_\infty}{\epsilon} \quad \text{Демек максимал жогалтыу коэффициенттери}$$

$\tau = 0$  хэм  $\tau = \infty$  ушын диэлектрик отимлиликтеринин айырмасынын ярымына тен.

Поляр полимерде диполлар химиялык байланыс аркалы тутасканлыктан кинетик гэресизлиги жогалтады. Максимум жогалтыу мына тенлемеге сэйкес болууы мумкин.  $2\tau = \epsilon$  ягный поляр полимердин озгермели электр майданындагы хэрекети ЖМБ физикалык хэм химиялык дузилесинен оз-ара ориентациядан гэресли болган макромолекула ийилгишлиги хэм конформациясына байланыслы болады.

Макромолекуланын каптал дизбегинде хэр кыйлы релаксация уактына ийе, бир-биринен гэресиз ориентациялана алатугын орынбасарлардын болууы. Мысалы  $\text{Y}$  поли- $\beta$ -хлор этилметакрилатта  $C = 0$  хэм  $\text{CHCl}$  калдыкларынын болууы.



Себеппи  $5\sigma - \tau$  хэм  $5\sigma - 2$  кыйсык сызыгында максимумлар саны кобейеди.

Жокары кернеулилик хэм жийликте ислейтуугын кушли кыска толкынлы радиоустановкаларда коп жыллылык болинип шыгып шийше фарфор усаган ыссыга шыдамлы материалларда бузылууы мумкин. Сонлыктан хэзир радиотехникада  $5\sigma - \epsilon_0$  шамасында ягный жудэ аз болган диэлектриктер колланылады. Бул талапка таяр емес полистирол, полиэтилен х.т.б жууап береди.

Полимерлик диэлектриктер ушын  $E$  хэм  $5\sigma$  баска эхмийетли характеристикаларынан салыстырмалы карсылык ямаса оган карама-карсы мугдар - салыстырмалы электрлик отимлилик хэм электрлик беккемлик (тесип отиуге беккемлик) есапланады.

Макромолекулалардын ози электр зарядын алып журиуде катнаспайды. Ол бир аз дэрежеде араласпаларга эсиресе электролиттерге байланыслы (кислоталар, силтилер, дузлар, суу, эмульгатор, катализатор, мономер х.т.б калдыклары) олар хэлсиз байланыскан ямаса еркин ионлардын пайда болууына алып келеди.

Салыстырмалы электр откизиушилик  $\gamma$  ионлар концентрациясы хэм зарядынан баска олардын хэрекетшенлигине байланыслы. Сонлыктан  $\gamma$  жабыскалыкка уксап  $T$  дан экспоненциал гэресиликте болады.

$$\gamma = A e^{-E/RT}$$

Бунда  $A$  - температурада аз озгеретугын коэффициент  $E$  - активлилик энергиясы (барьер бийиклиги) Демек полимер диэлектриктин электр откизгишлиги ионлардын мэнги заряд хэм мугдарында олардын хэрекетшенлиги, потенциаллык барьерден отиуге байланыслы.

Диэлектриктерде шийше тэрисли жагдайда  $\gamma$   $\epsilon_0$  -  $\epsilon_0$  Ом, см этирапында болады. Полимер жокары эластик жагдайга откенде, плактификатор косылганда  $\gamma$  артады. Кристалланыу кемейтеди. Электр откизиушиликти олшеу аркалы тигилиу, диструкция, ериткиш пенен тэсир етисиу кыздырыудагы физико-химиялык

озгерислер хаккында маглыуматлар алыу молекулалык массаны аныклау мумкин.

Ү    Ў

Жудэ кушли электр майданларында  $\epsilon_0$  - $\epsilon_0$  В /см диэлектрик тесилиуи ягный откизгичке айналыу мумкин.Егер полимерге  $\kappa_0\Theta$  шамасында куйе( ) ямаса графит, ямаса металл унтагы киритилсе электр откизгичлик артады.Бундай полимерлер электр кыздыргыш х.т.б ислеуге , гумис ямаса баска металл киритилген желимлер радиотехникада томен температурада контактлар ислеуге колайлы.

Антистатиклер колланганда да усындай принципке тийкарланады. Бул полимерди кайта ислеуде бетлик зарядтын топланыуын болдырмайды,жарылыу хэм алысып кетиу(жаныу) кэупинен саклайды.

**ЯРЫМ ОТКИЗГИШЛИК КЭСИЙЕТЛЕРИ** - нин полигениген, полифинилен ,полиакрионитлер ди кыздырыу кориниси х.т.б ларда байкалыуы макромолекулада дизбеклескен кос байланыслардын болыуы менен байланыстырылады.

$\pi$  - электронларды козыу хэм откизиу зонасына отиу энергиясы ( $\Delta W$ ) улкен емес хэм дизбеклесиу шынжыры узайган сайын (макромолекула узайыуы менен )томенлейди.

$$\Delta W = \frac{h \cdot N + \epsilon}{x \cdot ml \cdot N}$$

Бунда h-планк тураклысы, M - N электроннын массасы хэм саны,L-полимерлик дизбегинин бир звеносынын узынлыгы.Ток бир макромолекулада екиншисине активациялык секириулер есабынан отеди.Сонлыктан температуранын жокарылауы хэм структуранын тэртиплесиуи (кристалланыу) электр откизиушенликти арттырады.

Ярымоткизгич полимерди электр кэсийетлери зарядлары гезеклескен ион радикалларды турган заряд откериуши комплекслерден пайда болыуы менен белгиленеди.Бунда  $\Delta W$ - киши болган узын дизбек электрон доноры (Д ) ал кишилери акцептор(А) хызметин аткарады.АДАД . . . ----> АД+А-Д, . . . Бунда ток электронлар жэрдемине отеди.

Стабилизацияланган радикаллардын болыуы ярымоткизгич полимерлерге ыссыга шыдамлылык,каталитик активлилик береди,айырымлары полимерлеудин ингибиторлары болады.

## ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТЛЕР

Тиришиликте баслы физиологиялык функцияларды аткаратугын бир катар огада улкен эхмийетке ийе болган тэбийгый полимерлердин макромолекуласында ионоген топарлардын болыуы менен айырылады.МысалыУ фосфор кислотасынын калдыклары, азотлы топарлар х.т.б .Буларга белок, нуклейн кислоталары,пектин х.т.б жатадаы. Улкен практикалык эхмийетке , тигилген, еримейтугын,ионоген топарлары бар полимерге ийе болады.МэселенУ (Шур өў0-өўэ бетлер)

Бундай полимерлер поляр ериткишлери ериу ямаса исиниу уактына диэлектрolitik диссоацияга ушыраганлыктан полиэлектролитлер делинеди. Олар кушли ,кушсиз кислоталар, тийкарлар,дузлар болып болинеди.Дизбегинде кислоталык хэм тийкарлык топарлар гезеклесетугын амфотер полиэлектролитлер,полиамфолитлер деп аталады.

Бул тэбийгый бирикпелердин курылысынын курамалылыгы хэм оларды изертлеудин кыйынлыгы себепли белгили дузилiske ийе болган синтетикалык моделлик затлар алып уйрениледи.Хэр кыйлы мономерлерди сополимерлеу аркалы кэлеген ионоген топарларды жэмлеген полимер алыу мумкин. Мэселен У (өўэ- бет)

Томен молекулалы кушсиз кислоталардын суудагы суйылтырылган еритпесиндеги Н+А- типиндеги бир ионоген топарлы системада  $a = \sqrt{K_a / C}$  (Ка - ионланыу константалы, С - концентрация), еритпенин ионлык куши Ка га кушсиз тэсир етеди хэм булар ушын

$$pH = pK_a + \lg \frac{a}{1-a} \quad (э).$$

э-а

Кушсиз полимерлик электролиттин типик уэкили - хэр мономер колдагы бир - COOH туткан полиметакрил кислотасына откенде жагдай эдеуир озгериске ушырайды. Бул кислота диссоциацияланганда жокары молекулалы анион хэм водород ионлары пайда болады, диссоциация дэрежеси  $a=Z/n$ , бунда n- полимерлениу дэрежесине тен болган ионоген топарлар саны, Z - макроионнын улыума заряды бул жагдайда n хэм Z орташа мэниске ийе диссоциацияланбаган хэм толык диссоциациялап (ионланган) болекшелердин барлык аралык халын оз ишине алады. Сонын менен бирге хэр бир ионоген топардын диссоциациясына калган барлык топарлар тэсир етеди. Хэр бир COOH топары оз константасына ийе болады. Еритпе канша суйылтырылса да зарядтын болистирилиуи бирдей болмайды хэм жокары заряд тыгызлыгына ийе орынлар хасыл болады, макроионда полиэлектролиттин спецификасын корсетиуши электростатик потенциал  $\phi$  келип шыгады.

$$(\text{э}) \text{ тенлемерге } \Delta pK(a) + \lg \frac{a}{\text{э}-a} \text{ Н } \quad (\text{ф}).$$

бунда  $K_0$  - биринши протоннын болиниуи менен байланыслы, COOH топарынын характерлеуши константасы.

Егер зарядлардын болистирилиуи хэм  $\phi$  потенциал белгили болса макроионлык еркин энергиясынын электростатик болегин %эл, полиэлектролиттин диссоциация константасын болекше формасын х.т.б есаплауга болады. %эл - есаплау ушын алдын ала белгиленген конформацияга хэм зарядтын дизбек бойлап жайласыуына ийе болган ийилгиш дизбектен турган моделлер колланылып олар %эл ди жупласкан оз-ара тэсирлесиулер жыйындысы сыпатында есаплауга мумкинлик береди хэм %эл дин томенлеуи ушын макроионлар жаздырылыуга урыныуы керек, ягный моделлер дизбектин зарядланыуы онын конформациясын озгертетугынлыгын билдиреди.

Хакыйкаттада полиметакрил кислотасынын сулы еритпесине NaOH косылса, пайда болган дуздын диссоциация дэрежеси улкен хэм ол кобейген сайын макроион заряды pH артыу менен жокарылайды. а нын осииуи полиэлектролит еритпесинин жабыскаклыкын жокарылатады.  $a \approx 0$  ден (NaOH косканга шекем)  $a=0, \text{х}$  ге шекем артса  $\eta$  /C бир неше мэрте артады. Жабыскаклыктын бундай артыуы ериген болекшелердин формасынын озгериуи менен байланыслы. Полиметакрил кислотасынын диссоциацияланбаган дизбеги тек ишки кушлер тэсиринде емес ал водородлык байланыслар себепли де топланыуга талпынады. Ал натрийли дуздын диссоциациясында пайда болган - COO - топарлары оз-ара тебисип макромолекуланын жаздырылыуына себепши болады. Солай етип pH жокарыласа макромолекула дузиуленеди ал томенлесе топланады. Бул характерлеуши жабыскаклык маглуматлары менен де дэлийллениди.  $pH=\text{ф}, \text{у}$  да  $a \approx 0$  бунда  $[\eta] = KM^{0,6}$  шарти ( $a=0, \text{э}$ ) орынланады. Бул макромолекуланын толык топланыуына жуап береди. Егер  $pH=\text{у}$  ( $a=0, \text{н}$ ) макромолекула зарядланган таякшаны еслетеди. Томен концентрацияда  $a \approx 0,9$ , аралык жагдайда  $a=0, \text{э}$  K нын а корсеткиши э ге жакын.

$\eta$  / C нын а дан гэрэзилигин уйрениу. Келтирилген жабыскаклыктын жокарылауы  $a=0, \text{0э} - 0, \text{н}$  шешимде байкалады.  $a=0, \text{н}$  болганда макромолекула толык дузиуленеди. Сонлыктан а нын кейинги осииуи жабыскаклыкты жокарылатпайды хэттеки томенлеуи байкалады

$\eta$  ул

----- а кыйсык сызыгында максимум байкалады. Келтирилген жабыс-

С каклык концентрация осииу менен пэсейеди.

Бул бир караганда тусиниксиз хэркет Дебай-Хюнkelдин хэр бир ион карсы ионлар менен коршалган деп тусиндириуши теориясы менен тусиндириледи. Диссоциациядан пайда болган  $H^+$ ,  $Na^+$  х.т.б ионлар макроион бетине тартылыуы себепли экранлаушы эффект пайда болып сегментлер бир-биринен кашады. Кыйсык сызыктагы максимум

косымша косылган силти еритпедегі  $\text{Na}^+$  ионларынын санын кобейтеди бул -  $\text{COO}^-$  ионларын каплап оз-ара тебисиуин кемейтеди себепли жузеге келеди. Сонлыктан баска ионлар косылганда макромолекуланын топланыуы байкалады.

Бирдей зарядланган полимер дизбегинин тебисиуи себепли онын дузиулениуи электролитлик исиниу делинеди хэм томен молекулалы электролит косылганда еритпенин ионлык куши артыуы себепли бул исиниу кемейеди. Реал системаларда эксперименталл методлар жэрде-минде мэселен потенциометриялык титрлеу аркалы водород ионынын концентрациясын хэм онын полимер молекуласынын ионланыу дэрежесинен гэрезлилигин аныклау эхмийетли.

Полиметакрилат кислотасында терис зарядлы макроион пайда болса поливинилпиридинде он зарядланады. Винилпиридинлик метакрил кислотасы менен сополимери орталыктын рН-ына байланыслы он ямаса терис зарядка ийе болып макромолекуланын дузиулениуи ямаса еритпе жабыскаклыгынын жокарылауына себепши болады. Ен киши жабыскаклык изоэлектрлик точкада байкалып бул жагдайда макромолекула ен жокары топланган халында болып  $\eta$  ул / С нольге шекем томенлейди.

рН тын изоэлектрлик мэнисі эдетте электрофорез бенен аныкланады  $\vartheta = 7E$ . (7-электрофоретикалык хэрекетшенлик. E-майданнын кернеули-лиги). Ериткиш ретинде буфер еритпелер пайдаланып  $I = \vartheta / E = 0$  ягный изоэлектрлик точка ушын рН аныкланады. Егер еритпеді баска ионлар болмаса ямаса полиэмфолит еритпеден тендей мугдарда он хэм терис ионларды адсорбциялаган болса  $\text{pH} = Z$  болады.

Толык емес гидролизленген полиакриламид  $\text{COOH}$  хэм  $\text{NH}_2$  топарлары жэрдемінде еритпедегі ионларды адсорбциялайды хэм тигеди онын бул укыпшылыгы суулы суспензияларды флокуляциялау (коагуляциялау) ушын колланылады.

Белок молекуласынын хэрекети уш турли кушлер менен баскарылады.

э). Ионланган карбоксил хэм тийкарлык топарлардын электростатик тэсирлесиуи. Бунда заряд мугдары хэм белгиси ионланыу дэрежесине байланыслы, ол рН тан гэрезли. Хэр кыйлы электролитлердин экранлаушы тэсирде буган жатады.

ғ). Гидрофоб капталлык углеводород топарлары арасындагы Вандерваолслык услау кушлери. Олар бетлик еркин энергиясы киши болган тамшы пайда етиуге урынады.

к). Пептидлик топарлар арасындагы водородлык копирлер.

Бул тэсирлердин энергиясы бир сыбайласболады. Бул кушлер арасында тенсалмакшылык жузеге келсе макромолекула  $\beta$ -формада ягный дузиуле-неди. Ал дизбек топланса, (жыйналса)  $\alpha$  форма ягный спирал туринде болады. Бул еки форма бирге де болады Мысалы  $\gamma$  фибриар белокларда (талшык) .

Керотиннин тэбийий формасы (жуп)  $\alpha$  модификацияда, ал ол сызылса  $\beta$ - формага отеди.  $\alpha$ - дузилисте водородлык байланыслар макромолекула кошерине параллель, ал  $\beta$ - дузилисте перпендикуляр жайласкан.

Глобуляр белокларда макромолекула шарга уксас орамлар (клубок) изоэлектрлик нокатта пайда болатугынлагын сардам бундай белоклардын еритпелериндеги жактылык шашырату диффузия хэм жабыскаклыкты уйрениу аркалы дэллилейди. Бул нокаттан (точкадан) еки тэрпке озгергенде макромолекула он я терис зарядланып эллипсоидка созылады хэм гидротация кушейеди, бул дизбекти топлаушы кушлердин хэлсизлениуи себепли болыуы итимал. бул процесслер рН қ, ө нан э0,0 га шекемги аралыкта кайтымлы болады. Белок еритпесине нейтрал дузларды косу (ионлык кушинин артыуы) синтетик полиэлектролитлердегидей созылыу эффекин кушейтеди. Бундай жагдай полипептидлерде де байкалады.

Бундай озгерислер рН тын тар интервалында ериткиш курамы ямаса температура озгергенде жузеге келип кооперативлик характерге ийе ягный бир водоролык байланыстын узилиуи улкен тэсир корсетпейди, бул ушын коп санлы байланыслар узилиуи зэрур.

Бул изертлеулер булшык еттин жумысын ягный химиялык энергиянын механикалык энергияга отиун тусиндириуге мумкиншилик береди(бунда жыллылык энергиясына айналмайды).

э9ң жылы В.А.Энгельгардт хэм М.Н Любимова булшык еттин жумысы миодиннин кэсийетлеринен байланыслы болып К Y ямаса KSCN косыудан орталык кислоталауынын озгериуне карай миодиннин кыскарыуы яки созылыу мумкинлигин корсетти.В .Кун акрил кислотасынын виниль спирти менен сополимери тийкарында булшык ет моделин дузди.

### **ИОН АЛМАСТЫРЫУШЫ Ж М Б (ИОНИТЛЕР)**

Ион алмасыныушы жокары молекулалы бирикпелер сууда хэм баска ериткишлерде еримейди,ол тек исинеди. Бул оларды коллоналарда пайдаланыу мумкинлигин береди.Полимердеги кесе байланысларды озгертиу аркалы иониттин исиниу укпылылыгы хэм ионлардын диффузиясын ретлеу мумкин.Демек,улкен ионлар оте алмайтугын торлар дузиуге болады.

Ионитлер катионит хэи анионитлерге болинеди.Катионитлер жокары молекулалы анион хэм алмасыуга укпылы хэрекетшен катионга таркалады. (кобинесе  $H^+$ ,) ал анионитлер жокары молекулалы катион хэм женил козгалыушы анион (мысалы  $OH^-$ ) береди.Копшилик катионитлер еримейтугын полифункционал кислоталар - оларда  $-COOH$  ,  $-SO_3H$  ,  $-OH$  ,  $-SH$  фосфор ,мышьяк кислоталары калдыклары хэм т.б болады.Анионитлер жокары молекулалы тийкарлар  $-NH_2$  ,  $-NH_2OH$  ,  $-NHR-NR$  тортлемши сульфоний хэм фосфоний тийкарлар х.т.б ларга ийе болады.Бир ионит курамына хэр кыйлы тийкарлык хэм кислоталыкка ийе болган топарлар кириу мумкин.

Катиониттин куши ондагы кислота топарына байланыслы болады. Мэселен,  $-SO_3H$  кушли ,  $-COOH$  кушсиз. Анионитлерде анилин калдыгы (ароматик амин) метиламинге караганда кушсиз.

Ионлык алмасыу журиу ушын ионлык жубайлар диссоцияланып хэрекетшен карсы ионлар пайда болыуы зэрур. Бул оксифиниль топарларында  $pH > 9$  ,карбонилде  $pH > 6$  те болса,  $-SO_3H$  топары кышкыл орталыкта ол  $-NR_2OH$  топары нейтрал ямаса кушсиз силтилик орталыкта толык диссоцияланады.

Ионген топарлар мономер менен бирге (сополимерлеу),полимердин химиялык реакциясы(полимерди сульфатлау,нейтраллау х.т.б) полимерге ионоген топары бар мономер косып полимерлеу х.т.б аркалы киритиледи.

Ионоген топарларды топлау иониттин колланыу орнына байланыслы болады.Мэселен  $Na^+$ хэм  $H^+$  ларды  $NaCl$  ямаса  $Na_2SO_4$  усаган дузлар менен ислегенде алмастырыу ушын  $-SO_3H$  кушли кислотасы топары зэрур. $NaCl$  хэм  $NaHCO_3$  араласпасын, $NaCl$ хэм  $CO_2$  араласпасына айналдырыу ушын  $-COOH$  топарынан пайдаланыу максетке мууапык болады.

Зэрур болса белгили ионга жокары сайландылыкка ийе болган ионитлер дузиуге болады.Мэселен тениз сууынан калийди ажыратып алыу ушын ( $NH_4^+$ топарынын водороды  $K^+$  менен алмасынады) Томендеги курылыстагы полимер дузиледи.

Полимер структурасына болшеклеп анализлеу реактивлерин киргизиу аркалы селективлик ионитлер алыу мумкин.Кобинесе ионитлер сфералык болекшелер туринде суспензиялык полимерлеу ямаса балкытылган еле тигилмеген полимерди инерт ериткиш пенен араластырып эсте сууытыу хэм былгау жолы менен алады. Бундай ионитлер колонкада тыгыз жайласады хэм суйыклыктын хэрекетти ушын колайлы болады.

Полимердеги  $H^+$  хэм  $OH^-$  ионларынын хэрекетти ионоген топарлардын хэрекетлерине байланыслы болады. Мысалы,  $H^+$  ионлары толык диссоцияланган  $-SO_3H$  топары бар катионитти  $pH$  тин тен диапазонында еркин хэрекет етеди.Катионитти сууга батырганда ол исинип кенислик торы кенейеди. Полимер жузинде кос электр кабаты пайда болады хэм  $H^+$  ионлары жакын аралыкларда жайласады.Анионитлердеги  $OH^-$  ионлары да усыган усап хэрекет етеди.Орталыкта баска ионлар пайда болса олар  $H^+$  хэм  $OH^-$  ионларынын

орнын ийелеп оларга еркин хэрекет мумкиншилик жаратады. Амфотер ионитлерде бул еки процесс бирге журеди.

Иониттин ион алмасыу укпылыгы ион алмастырыу сыйымлыгы менен белгиленеди. Бул полимердин белгили массасынын жуткан ямаса сыгып шыгарган миллиграмм - эквивалент санына тен. Сыйымлылык толык хэм жумыс ислейтугын (пайдалы болып болинеди)

Толык сыйымлылык кушли ионитлерде карсы ион тэбиятынан гэресиз хэм ол томендеги реакция бойынша титрлеу (потенциометриялык) аркалы аныклау мумкин.



Бунда ион устиндеги сызык онын полимер фазасында екенлигин билдиреди. Кен таркалган сульфокатионитлер ушын сыйымлылык  $\text{н, х мг - экв/ г}$  га жетеди.

Егер улкен ионларды кишилеринен ажыратыу керек болса кесе байланыслары коп аз исинетугын ионитлер колланылады. Бундай молекулалык елеклер киши ионларды адсорбциялап улкенлерин кабылламайды хэм жокары селектив болады.

$(\text{RM})_x$  типиндеги катиониттин  $\text{M}^+ \text{A}^-$  кушли электролиттин суйылтырылган еритпеси менен тэсирлесиунде иониттеги  $[\text{M}^+]$  мугдары еритпедеге  $[\text{M}^+]$  тен эдеуир коп болады, ал  $[\text{A}^-]$  мугдары  $[\text{A}^-]$  тен кем болады. Усынын салдарынан еритпеден он заряд, ионитте терис заряд пайда болады. Буннан келип шыккан тен салмакылык - Доннан тен салмакыгы, ал пайда болган потенциаллар айырмасы - донан потенциалы делинеди.

Эдетте еритпедеге ионлык реакциялар жудэ тез жургени менен ионитлердин ион алмасыу процесси олшеуге болатугын уакыт ишинде журеди. Буган хэр кыйлы факторлардын тэсирин бахалауда бес баскышты дыккатка алыу зэрур

э. Куып шыгарылатугын ионынын еритпеден ионит жузине отиуи.

г. Бул ионнын дэнешеси ишинде алмасынуу орнына жылжыуы.

к. Жана ионнын бурынгы ионнын орын ийелеуи бул кэдимги кос ион алмасыудын химиялык реакциясы болып табылады.

ң. Сыгып шыгарылган ионнын иштен дэнеше жузине отиуи.

ө. Бул ионнын дэнеше бетинен еритпе колемине отиуи.

Эмелий байкалатугын ион алмасыу тезлиги, ион алмасыудын ен эсте баскышы болган диффузия тезлиги менен белгиленеди. Колонкадан ион алмасыудын улыума тезлиги ионид дэнешесинин размери улкейген сайын томенлейди. Ал ярым алмасынуу уакты онын радиусына пропорцианал. Бул сонын менен бирге ион алмасыудын баска да факторлардан - еритпедеге ионлардын концентрациясы тэбиятынан, температурадан, еритпенин агыу тезлигинен х.т.б гэресизлиги менен сэйкес келеди. Ионлардын еритпеден ионитке хэм керисинше отиунде дэнешени каплаган суйык перде аркалы отиу - сырткы диффузия хэм дэнеше торине диффузияланыу-ишки диффузия деп ажыралады.

Сырткы диффузиялык (перделик) кинетика суйыстырылган еритпеден хэм улкен сыймлыкка ийе кушли исинген ионитлерде, ал ишки диффузиялык (геллик) кинетика жийи молекулалык торга ийе полимерлердин хэм концентренген еритпелерде коринеди.

Структурасы бойынша пенопластларды активленген комирди еслетиуши ири геуикли ионитлерде диффузия тезлиги улкен болып, ионитти исиндирмейтугын (мэслен, суудан баска) орталыклардан ионларды киргизиу мумкинлигин береди. Суулы органикалык хэм суусыз ериткишлерде ион алмасыу бираз эсте журеди.

Сонгы уакытлары аралас кабаттагы ионитлер (монобеда, монобанк) деп аталатугын катионит хэм аниониттин карама-карсы ионы бар мономер менен араластырылып полимерлениуинен алынатугын ионитлер, целлюлоза ионитлер х.т.б исленбекте. Ионитлер ткань ямаса кагаз, мембрана, талшык, таякша, тутикше х.т.б хэм суйык туринде болыуы мумкин.

Ионитлик мембраналар кеннен колланылады. Олардан ион силиктивлик электродлар таярланып, еритпедеге белгили ионлы концентрациясын аныклау, хэр кыйлы хэрекетлениуши ионлардан ажыратыу, органикалык кислоталарда ажыратыу, акаба

суулардан радиоактив араласпалардан ажыратыу, электр тогын химиялык дерегин ажыратыу х.т.б ушын колланыу мумкин.

Сонын менен бирге ион алмасыушы полимерлер, хроматография-да, аналитик химияда, кымбат металлдарда ажыратыу ушын, катализатор сыпатында, анколоитларды айырып алыу, рацематларды ажыратыу, витаминлерди, антибиотиклерди х.т.б тазалау ушын пайдаланылады. Медицинада каннан кальций ионын шыгарыу, асказан жарасын емлеу, асказан ширесинин рН олшеу, организмнен зэхэрли затлар шыгарыу х.т.б ушын колланылады.

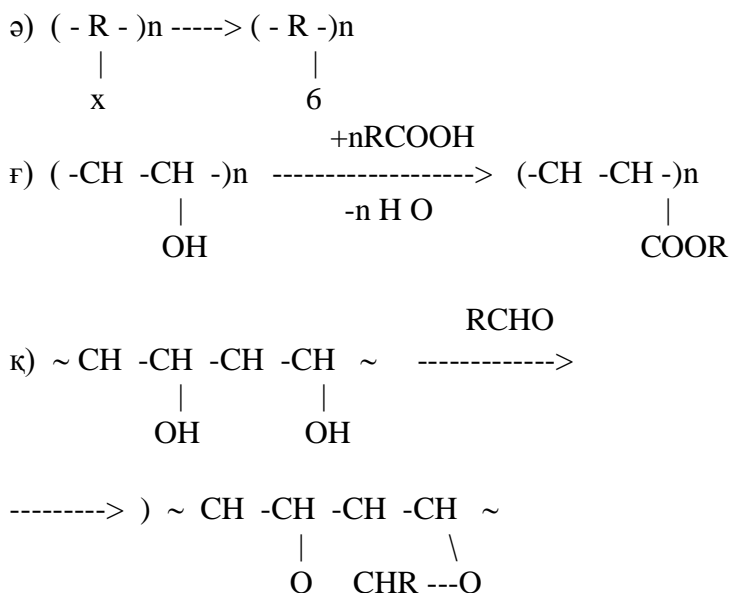
### ПОЛИМЕРЛЕРДИН ХИМИЯЛЫК ОЗГЕРИСЛЕРИ

Полимерлерди химиялык кайта ислеу жолы менен макромолекулага фтор, аминлик, нитриллик, оксидлик, сульфохлоридлик х.т.б топарларды киргизиу, полимер молекуласынын узунлыгын, формасын ретлеу, блок-сополимер, сабык сополимер алыу, сызыклы макромолекулаларды тигиу аркалы уш олшемли полимер алыу х.т.б эмелге асырыу мумкин. Копшилик керекли функционал топарларга ийе полимерлер кыйын полимерленеди хэм олардан керекли полимерлер алыуды полимерлеу аркалы эмелге асырганнан горе технологиялык жагдайда полимерди химиялык кайта ислеу макул болады. Мэселен поливинил спиртин туурыдан туры алыу мумкин емес. Сонлыктан ол поливинилацетатты гидролизге ушыратыу жолы менен алынады. Тэбийгый полимерлердин тууындылары да химиялык жол менен алынады.

Томен молекулалы ямаса полимерлердин химиялык озгерислери принципиал айырмашылыкка ийе емес. Бирак полимерлердеги химиялык реакциянын журиуи макромолекуланын улкен размерине, коп функционал-лыгына байланыслы озине тэн айырмашылыкка ийе.

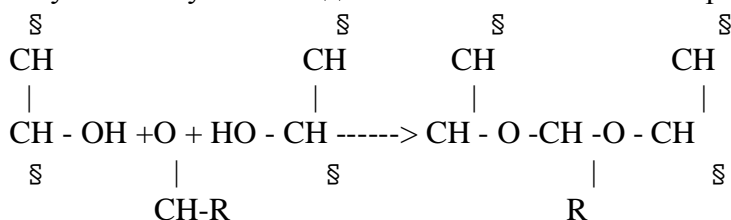
Тийкаргы дизбек структурасы хэм полимерлениу дэрежеси озгерместен журетугын химиялык озгерислер полимераналогиялык деп аталады, ал алынган полимер-полимераналог деп аталады.

Бундай озгерислерге полимердин функционал топарынын, атомлары-нын томен молекулалы затлар менен (хлорлау, нейтраллау, ацетиллеу х.т.б) реакциялар жатады. Бул жагдайда полимер толыгы менен емес, ал онын болек звенолары реакцияга кириседи



Екинши типтеги реакциялар полимер структурасы хэм полимерлениу дэрежеси озгериу менен журеди. Буларга деградация, сеткалы полимерди, сызыклы полимерден алыу х.т.б. Бундай болуу шэртли болады, себеби полимераналогиялык озгерислерде де

структура өзгөрсө орун алыуы мүмкүн. Бул температура, басмы хэм концентрациянын осии себепли макромолекулалардын соклыгысып шакаланыу хэм тигиу реакцияларына кирисиу менен жузеге келеди. Мэселен поливинил спиртин ацеталлаудаҮ



структуранын өзгөриуи циклизация, макромолекулалар арасындагы тэсирлесиу х.т.б себепли болууы мүмкүн.

Полимерлердин кэлеген химиялык өзгөрислеринде окислеуши, термикалык (айрым жагдайда термикалык) деструкциянын женил журиуи себепли молекулалык масса томенлеуи, жана Функционал топарлар пайда болууы, дизбектеги айырым звенолар структурасы өзгөриуи мүмкүн. Бундай деструкцияга араластыруу, температура, хауа кислороды болууы мүмкүн. Сонлыктан химиялык өзгөрис реакциялары инерт орталыкта хэм мүмкүн болганынша томен температурада откизилгени макул.

Химиялык өзгөрислердин баска айырмашылыгы улкен макромолекула-лардын томен хэрекетшенлиги менен байланыслы бул деструкцияга себепши болады.

Регуляр емес полимерлерде функционал топарлардын жайласыу орнына карай реакцияга укыплылыгы өзгөреді ягный конфигурациялык эффект хасыл болады. Бундай жагдайда огада коп санлы изомерлер пайда болады. Бул реакциялар онимлерин ажыратыу мүмкүн емес, сонлыктан полимер композициялык бирдей емес, ал сополимерлер араласпасы болады.

Егер полимерде бир неше функционал топарлар болса олардын реакцияга кирисиу мүмкүншилиги бирдей болмайды. Сонлыктан алмасынуу дэрежеси полимер макромолекуласы ушын орташа мэниске ийе болады. МэселенҮ уш ацетатты сабынлаудан алынган диацетаттагы ацетил топарларынын алмасыу дэрежеси орташа мэниске ийе.

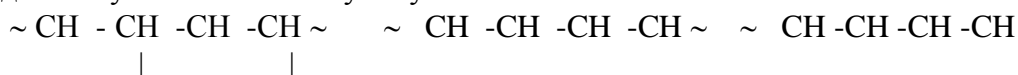
Полимерлердин химиялык кайта ислениуинде диффузиянын орны улкен. МэселенҮ ион алмасыу катиониттин дэнешелеринин размерине кери пропорционал болады. Температура э С га котерилгенде химиялык процесслер тезлиги шама менен э0 Э ке артады, ал диффузия коэффиценти барлыгы болып э-к Э ке оседи.

Исинбеген полимерлер ушын полимер жузинин характери, геуеклиги, тесикшелер размери, молекуляр сеткарлар жийилиги хэм реакцияластырыушы топарлардын кесе байланыслардан узаклыгы эхмийетли. Реакциядан пайда болган томен молекулалы бирикпелердин алып шыгылыуу тезлиги тэсир етеди. Кристалл полимерлерде диффузия кем болганлыктан аморф полимерлерге караганда реакция тезлиги аз. Дизбеги жудэ ийилгиш болмаган исинген полимерлерде диффузия еритпелерге салыстырганда диффузия эдеуир томен.

Копшилик реакциялар еритпелерде сакланып калатугын молекуладан устин курылмалар жузинде журеди.

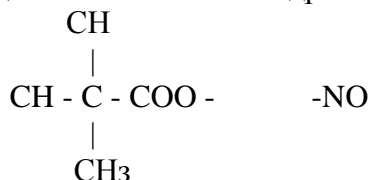
П.Флори коз-карасы бойынша функционал топарлардын реакцияга укыплыгы онын улкен ямаса киши болекшеге биригиуинен гэрэссиз. Бирак экспериментал тэжирийбелерде полимер макромолекуланын улкен размери себепли бир канша озгешеликке ийе болады. Бунда бир факторлар иркинишсиз жасаса екиншилери тезлетиуши тэсир етеди.

Жокары молекулалы бирикпелердин реакциялары жокары диэлектрик отимлиликке ийе орталыкта жургизилгенде эле озгермеген функционал топарлары жанында зарядлары пайда болууы ямаса жогалыуы мүмкүн.



Зарядланган азот атомларынын зарядланбаган азот атомы менен тэсир етисиу нэтийжесинде олардын электрофиль болекше R лерди бириктириу кэсийети реакция ө0Ө ке жургенде хэм бунда хэр бир реакцияга кирискен топар касында орташа еки зарядланган топар пайда болганда тезлик константасы дэслепкисинен 0,э0 Ө ке шекем томенлейди.

“ Консы “ эффекти жокары молекулалы бирикпелердин реакция тезлигинен бирден кушейиуи мумкин- анхимирлик тезлениу, мысалыУ акрил кислотасынын п-нитрофинилметакрилат пенен сополимерли моделлик бирикпеге (томендеги) салыстырганда миллион есе тез гидролизленеди.



Бунда ферментлердин хэрекетин еслететугын молекуляр ишки катализ журиуи итималь.

Реакциялык укпылылыкка функционал топарлардын жакынласыуы ямаса узакласып баратугын стереорегулярлыктын (тактикалык эффекти) хэм конформациянын (конформациялык эффект) озгериуи де тэсир етеди. Сондай-ак химиялык активликке, концентрациялык, конфигура-циялык хэм молекуладан устинлик эффектлеринин тэсири эхмийетли.

### ПОЛИМЕРАНАЛОГИЯЛЫК ОЗГЕРИСЛЕР

Целлюлозанын полимераналогиялык озгерислери кобирек уйренилген. Гидроксил топарларынын водородын дейтерий менен алмас-тырып жургизилген орын басыу реакцияларынын нэтийжеси реакция уакты канша созылса да бул топарлардын эдеуир болеги реакцияга кириспей калатугынлыгын корсетеди. Звенлардын бир болеги алмасканнан кейин реакциянын пэсейиуи ямаса токтауынын себеби былай тусиндириледи.

э) Талшыктын айырым болекшелериндеги диффузия тезлиги хэр кыйлы, тэртипли жайласкан, ориентацияланган ОН топарлары водородлык байланыс пенен тутаскан болеклерге реагент улыума оте алмайды.

ғ) Бирлемши хэм екилемши гидроксил топарларынын реакциялык укпылылыгы хэр кыйлы , актив топарлар реакцияга кирискеннен сон процесс токтайды.

к) Алмасыудын дэслепки тезлигинин жокарылыгы тек биринши баскышта байкалатугын полимердин еригишлилигин асыратугын деструкция менен байланыслы болыуы мумкин..

Этерификация реакциясынын тезлиги диффузия тезлигинен улкен ( топохимиялык реакция) Алынатуугын эфирдин биргеликлигин тэмийнлеу ушын олардын паркын азайтыу зэрур. Сонлыктан диффузияны кобейтип реакция тезлигин пэсейтириуге умтылады. Бул ушын агент концентрациясы кобейтиледди ямаса целлюлоза алдын ала исиндириледи.

Гомоген жагдайда диффузия лимитлеуши фактор болмаганлыктан химиялык курамы биргелки эфир алынады.

Нитраллау реакциясынын температурасы жокарылаганда окислениу хэм гидролиз журип макромолекула келтереди хэм жаксы ерийди.

Поливинил спирттин хэм целлюлозанын полимераналогиялык озгериси талшык, медициналык сабак, бактериоцидлик хэм окислеу-кэлпине келтириушилик кэсийети бар токылмаган материаллар, сууга шыдамлы полимер (цианэтил эфири) алыу ушын пайдаланылады. Полимерлик п-амино кислотасы емлеуши тэсири бойынша ПАСК тан калыспайды хэм организмде узак уакыт сакланып тэсир етеди ( пролонгирование). Бундай жол менен баска дэрилик затлар да алынады. (новоналин , витамин С, антибиотиклер, радиоактив изотоплар х.т.б) Бул усыл инсектицид, гербицид алыуда колланылады. Полифункционал мономерлерди ферментлер катнасында

