

Ўзбекистон Республикаси Олий ва ўрта махсус таълим вазирлиги

Бердак номидаги Қорақалпоқ давлат университети

Физикавий ва коллоид кимё кафедраси

Юқори молекулали бирикмалар кимёси

фанидан кимё мутахассислиги учун маъруза матнлари



Тузувчи:

асс. Р. Калимбетова.

НУКУС – 2015

МАВЗУ 1: ЮҚОРИ МОЛЕКУЛАЛИ БИРИКМАЛАРНИНГ АСОСИЙ ТУШУНЧАЛАРИ

РЕЖА:

1. Юқори молекуляр бирикмалар кимёси фани, ахамияти ва ривожланиш тарихи.
2. Асосий тушунчалар ва белгиловчилар.
3. Полимерларнинг тирик табиатдаги роли ва кимёвий материаллар сифатида ахамияти.

ФОЙДАЛАНИЛГАН АДАБИЁТЛАР:

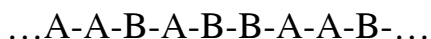
1. М.Аскарлов, О.Ёриев, Н.Ёдгоров "Полимерлар физикаси ва химияси" Тошкент, Ўқитувчи, 1993, 205-232 бетлар
2. А.А. Геллер, В.Э.Геллер "Тола ҳосил қилувчи полимерларнинг физикаси-химиясидан қўлланма», Тошкент, Ўқитувчи 1983, 252, 48-51 бетлар

Полимерлар деб макромолекулалари бир хил атомлар группаси - элементар ҳалқа (звено) лардан ташкил топган моддаларга айтилади (Масалан: полиэтилен).



Полимерларни синтез қилишда ишлатиладиган қуйи молекулали бирикмалар мономерлар дейилади. Формуладаги n индекси макромолекуладаги элементар ҳалқалар сонига тенг бўлиб, одатда, ЮМБнинг полимерланиш даражаси (P) ни ифодалайди.

Таркиби турлича бўлган элементар ҳалқалардан ташкил топган полимерлар ҳам кўплаб ишлатилади:



Табиий полимерлар - оксил, пектин, нуклеин кислота ва баъзи полисахаридлар шундай тузилишга эга. Булар сополимерлардир.

Полимерларнинг хусусиятларини қуйи молекулали бирикмалардан кўплаб фарқи бор.

Масалан, қуйи молекулали каттик бирикмалар мустаҳкам бўлиб, бир озгина қайтар деформацияли бўлади. Суюқ жисмлар эса, аксинча, мустаҳкамликка эга бўлмай чексиз (қайтмас) деформацияланади. Полимерлар каттик ва суюқ жисмларнинг хусусиятларини ўзида намоён қила олади. Бу фарқларнинг асосий сабаби полимер макромолекулаларининг узунлигини энига нисбатан мингла баробар катталиги, яъни

макромолекулаларнинг эгиловчанлигидир. Полимер макромолекулаларининг эгиловчанлиги макромолекулаларнинг молекула группаларининг ўзаро ички ва молекулалараро таъсирига боғлиқдир.

Чизиқсимон полиуглеводородлар макромолекуласи энг катта эгиловчанликка эга, чунки CH_3 - ва $\text{CH}_2=$ группаларида бир-бирига таъсир кучи озлигидан айланиш потенциал тўсиқ кўрсаткичи унча катта бўлмайди. Полиэтилен, полипропилен, табиий дивинил кучуклар, полиизобутилен шулар жумласидандир.

Иккинчи ўринда ён занжиридаги қутбли группалари бир-биридан узоқ турган карбозанжирли полимерлар (полипропилен, нитрил каучуклар) турадилар.

Агар макромолекула таркибида $-\text{Cl}$, $-\text{OH}$, $-\text{CN}$, $-\text{COOH}$ каби қутбли ўринбосарлар ўзаро яқин жойлашган бўлса, бу ўринбосарларнинг ўзаро таъсиридан энергетик тўсиқ кўрсаткичи ошиб кетади. Қутбли ўринбосарлар молекуланинг ички энергетик тўсиғини оширибгина қолмай, қўшни макромолекулалар қутбли группаларининг бир-бирига таъсирини ҳам оширади. Буларнинг ҳаммаси полимер занжири эгиловчанлигини камайтириб, полимернинг қаттиқлигини оширади.

Ўринбосарларни занжир бўйлаб тақсимланиш характери ҳам макромолекула эгиловчанлигига таъсир қилади. Масалан, поливинилхлорид ва полихлоропрен хлорли полимерлар бўлсада, хлоропренда хлор атомлари бир-бирига таъсир эта олмайдиган масофада жойлашганлигидан унда потенциал тўсиқ кичик ва, демак макромолекуланинг эгиловчанлиги катта.

Макромолекуланинг тармоқланганлиги ҳам эгиловчанликка таъсир этади. Ён тармоқ қисқа бўлиб, тез-тез такрорланса, алоҳида ҳалқаларнинг энергетик тўсиғи ортади, натижада макромолекуланинг эгиловчанлиги камаяди. Ён тармоқлар узун бўлиб, кам такрорланса, макромолекуланинг эгиловчанлиги ортади.

Бир полимернинг ўзида макромолекулаларнинг эгиловчанлиги уларнинг молекула массасига қараб ўзгаради. Ҳалқалар (звенолар) сони ортиши билан макромолекулаларнинг конформацион шакл ўзгаришлари ортади. Демак, узун занжирнинг эгиловчанлиги худди шундай химиявий тузилишга эга бўлган қисқа занжир эгиловчанлигидан катта бўлади.

Ўз-ўзидан маълумки, полимернинг молекуласи катта бўлгани учун унинг қайнаш ҳарорати жуда юқори бўлади. Мавжуд полимерларнинг қайнаш ҳарорати парчаланиш ҳароратидан юқори бўлади, шунинг учун уларни буғ ҳолига ўтказиш мумкин эмас. Демак, полимерлар ўз физик агрегат ҳолатининг икки кўринишида - қаттиқ ва суюқ ҳолатда бўлади.

Маълумки, қаттиқ модда кристалл ёки аморф ҳолатда бўлиши мумкин.

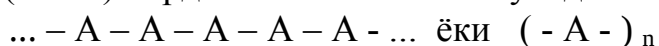
3. ПОЛИМЕРЛАРНИНГ ТИРИК ТАБИАТДАГИ РОЛИ ВА УЛАРНИНГ КИМЁВИЙ МАТЕРИАЛЛАР СИФАТИДА АХАМИЯТИ. ПОЛИМЕРЛАР ХАКИДАГИ ФАННИНГ РИВОЖЛАНИШ ТАРИХИ.

Юкори молекуляр бирикмалар уз хоссалари жихатдан куйи молекуляр бирикмалардан тубдан фарк килади. Бу хол юкори молекуляр бирикмалар молекулаларининг жуда узунлиги ва, бинобарин, молекуляр массасининг катталиги ҳамда полидисперслиги билан тушунтирилади. Одатда, молекуляр массаси 5000 дан бир неча миллионча булган бирикмалар юкори молекуляр бирикмалар хисобланади. Молекуляр массаси 500 дан 5000 гача булган, хоссалари куйи молекуляр бирикмаларга ҳам юкори молекуляр бирикмаларга ҳам ухшайдиган бирикмалар олигомерлар деб аталади.

Юкори молекуляр бирикмаларнинг молекулалари хар бир неча юз, хато минглаб атомлардан тузилгани сабабли купинча, макромолекулалар деб, уларнинг кимёси эса макромолекулалар кимёси деб юритилади. Юкори молекуляр бирикмалар кимё макромолекулаларнинг кимёвий хоссалари, тузилиши, синтези ва анализини, уларда кузатиладиган турли конуниятлари, макромолекулаларнинг узига хос хусусиятлари ва шунга ухшашларни урганадиган фандир.

Юкори молекуляр бирикмаларнинг молекуласи юзта, мингта ва ундан ортик атомларнинг узаро ковалент богланишидан хосил булиб, одатда макромолекула деб аталади.

Полимерларнинг молекуляр массаси 5000 у. б. дан бир неча миллионгача булади. Купчилик табиий ва синтетик полимерларнинг макромолекулалари куп марта такрорланадиган бир хил атомлар группаси-элементар халка(звено)-лардан ташкил топган булади:



Шундай макромолекулага эга бирикмалар юкори полимер бирикмалар ёки полимерлар деб аталади. Уларни синтез килишда ишлатиладиган куйи молекуляр бирикмалар мономерлар дейилади. Формуладаги n индекс макромолекулярдаги элементар халкалар сонига тенг булиб, одатда, юкори молекуляр бирикмаларнинг полимерланиш даражаси(P)ни ифодалайди. Полимерланиш даражаси полимернинг молекуляр массаси (M) ва мономер молекуляр массаси(m) билан узаро куйдаги нисбатда боғланган булади:

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

бундан:

$$M = m P,$$

яъни полимернинг молекуляр массаси(M) унинг элементар халкаси молекуляр массасининг (m) полимерланиш даражаси (P)га купайтмасига тенг. Баъзи холларда макромолекула халкаларининг кимёвий таркиби бир хил булса ҳам улар узларининг фазовий тузилиши билан фаркланади. Масалан: целлюлозанинг поли-В-Д- ангидроглюкозаси пиран халкалари бир-бирига нисбатан 180°C га бурилган булади. Демак, целлюлоза

макромолекуласининг бир-бирига ухшаш (идентик) энг оддий структура тузилиши икки элементар халкадан ташкил топади. Бу, одатда идентик давр дейилади. Полимерларнинг индетик даври уларнинг кристал холати билан боглик, яъни улар кристалланганда макромолекула халкалари маълум улчовда катъий узгармас холатда жойлашиб қолади. Полимернинг занжири ана шундай бир хил фазовий тузилишга эга булган улчамлардан иборат булади. бундай бир хил фазовий тузилишга эга булган улчамлар полимернинг индетик давридир. Масалан: табиий каучук ва гуттаперча бир хил элементар халкалардан иборат булишига карамай, улар бир-биридан халкаларининг фазовий жойланиши билан фаркланади. Табиий каучукнинг идентик даври изопрен халкасидан ташкил топган ва улчами $8,16 \text{ \AA}$ га тенг. Гуттаперчада эса хар идентик давр бир изопрен халкасидан иборат ва $4,8 \text{ \AA}$ улчамга тенг. Кристалл холидаги транс-поли-изопрен структурага эга табиий каучукка утишда идентик давр улчови икки бараввар ортиши, яъни $9,6 \text{ \AA}$ га тенг булиши керак эди. Аммо изомерлардаги углерод-углерод боглар валент бурчаклари ва атомлараро масофанинг узгарганлиги туфайли каучук макромолекуласининг идентик даври $8,16 \text{ \AA}$ га тенг булиб қолади. Юкори молекуляр бирикмалар тирик табиатнинг асосини ташкил килади, чунончи, усимликлар организмнинг асосий таркибий кисми – целлюлоза, крахмал, лигнин, пектин ва хайвон организмдаги оксил, гормон, фермент кабилар юкори молекуляр бирикмалардир. Пахта ва каноп толасининг хусусиятлари уларнинг полисахарид-целлюлозадан ташкил топганлигида булса, сабзавот ва донларнинг озукалилиги улар таркибида табиий полимер – крахмал борлигидандир. Демак, усимликлар табиатда юкори молекуляр бирикмалар хосил килувчи кудратли манбаа экан. Усимликларда полисахарид, пектин моддалар ва лигнин биологик жараёнлар натижасида тухтовсиз хосил булиб туради. Бунда асосий хом-ашё карбонат ангидрид, мураккаб кимёвий жараён – фотосинтез натижасида юкори молекуляр бирикмаларга – полисахаридлар (целлюлоза, крахмал ва хоказо)га айланади.



Фотосинтез жараёнида куёш нури энергияси сарф булади.

Хайвонлар организми хам юкори молекуляр бирикмалардан, асосан, оксиллардан ташкил топган. Мускул, тери, соч, пай, шох, тирнок, ва тиш кабилар аминокислоталардан синтез килинган оксиллар – полимерлардир. Шундай килиб усимлик ва хайвон организмларининг хаёти юкори молекуляр бирикмаларнинг хосил булиши, уларнинг турдан-турга утиши ва парчаланиш жараёнлари билан узвий боглик экан. Техникада куп имкдорда ишлатиладиган табиий полимерлардан яна бири табиий каучукдир. Хозирги замон техника тараккиётини каучук ва резинасиз тасаввур килиб булмайд, бироқ олинadиган барча табиий каучук техника эhtiёжларини каноатлантириш учун етарли эмас. Полимерлар кимёси ва технологияси эса уз хоссалари жихатидан табиий каучукдан қолишмайдиган синтетик каучук ишлаб чиқариш имкониятини яратди. Тирик табиатда органик юкори

молекуляр бирикмалар кай даражада ахамиятли булса, жонсиз табиатда аорганик юкори молекуляр бирикмалар шу даражада кимматлидир. Ер шарининг асосий кисмини кремний, алюминий каби юкори валентли элементларнинг оксидлари ташкил этади. Улар узаро бирикиб макромолекулалар хам хосил килади. Минерал жинслар, асосан ана шу макромолекулалардан ташкил топган. Буларнинг ичида кремний оксиди полимерлари асосий уринни эгаллайди. Унинг микдори ер кобигининг 50-60 фоизини ташкил килади. Маълумки, кремний табиатда асосан, кремний оксиди полимери ва мураккаб юкори молекуляр силикатлар (купинча алюмосиликатлар) холида учрайди, чунончи кварц, тог жинслари ва кум кремний ангидриднинг полимериدير.

Тупрок жинслари хам кимёвий таркиби жихатидан турли юкори молекуляр алюмосиликатлардан иборат. Бирок шуни кайд килиш керакки, дисперс холида ажратиб, олинмаган. Бинобарин, Уларнинг молекуляр массасини аниклаш имконияти йук ва шу сабабли, уларнинг физикавий хамда кимёвий хоссалари, шунингдек, тузилиши ва таркибига боглик хусусиятлари хам мукамал текширилмаган.

Органик юкори молекуляр бирикмаларнинг купчилик хоссалари жумладан, мустахкамлик, эластиклик, окувчанлик, ковушкоклик ва бошкалар аорганик полимерлар макромолекулаларининг тузилишига караганда анчагина дуруст урганилган. Органик юкори молекуляр бирикмалар кимёси ютукларини органик ва аорганик моддалар синфи уртасида оралик холатни эгалловчи элемент-органик полимерлар кимёсига татбик этиш анча яхши натижалар берди. Бу сохани чукур ва систематик урганишда олинган хулосалар аорганик юкори молекуляр бирикмалар кимёсида хам катта ютуklar кулга киритилишига сабаб булди. Инсон хаёти ва фаолиятида ишлатиладиган материалларнинг купчилиги полимерлардир. Кийим-кечак, жун, тери, пахта, ёгоч, озик-овкатлар –гушт, сут, дон, оксил хамда крахмал полимерлардан ташкил топган.

Юкори молекуляр бирикмалар макромолекуласининг бир неча юз атомлардан ташкил топиши уларнинг изомерлари беxисоб булишига олиб келади. Масалан таркибида 20 та углероди булган углеводороднинг 366319 та изомери булиши мумкин. Тирик табиатдаги хилма-хил ходисалар хам, асосан табиий полимерларнинг хосил булиши, бир турдан иккинчи турга утиши ва парчаланиши натижасида содир булади. Табиатда куйи ва юкори молекуляр моддалар тухтовсиз бир-бирига айланиб туради. Шуни хам айтиш керакки, юкори молекуляр бирикмаларнинг табиатда хосил булиши ва парчаланишини мавжуд техника воситалари асосида кузатиш жуда кийин. Шуниси кизикки, табиатда полимерларнинг хосил булиши ва парчаланиши оддий босим ва температурада узликсиз равишда аник тартиб билан содир булиб туради. Табиатда содир буладиган бундай ходисаларни урганиш – органик юкори молекуляр бирикмалар синтез килиш, уларнинг хусусиятини текшириш ва полимерлардан халк хужалигида кенг фойдаланиш имконини беради. Синтетик полимерлар пластмасса, кимёвий тола, каучук, лак-буёк саноатида кенг ишлатилмокда. Синтетик полимерларнинг баъзилари кимёвий

жихатдан олтин ва платинадан ҳам барқарор бўлса, баъзилари мустаҳкамлига ва каттиклиги жихатдан олмосга яқинлашади. Улардан конструкцион материаллар, ионалмашгич сорбентлар тайёрланибгина қолмай, балки енгил, чиройли ва мустаҳкам буюмлар, қурилиш асбоблари, кимёвий аппаратлар ва ҳоказолар ҳам ясалмоқда.

Мавзу 2. Юқори молекуляр бирикмалари келиб чиқиши, кимёвий таркиби, элементар халқа ва асосий занжир тузилишига қараб синфланиши. Полимерларни муҳим намундалари.

РЕЖА:

1. Юқори молекуляр бирикмаларнинг келиб чиқишига қараб синфланиши.
2. Асосий занжирнинг таркибига қараб юқори молекуляр бирикмаларнинг синфланиши.
3. Асосий занжирнинг тузилишига қараб юқори молекуляр бирикмаларнинг синфланиши
4. Элементар халқанинг таркибига қараб юқори молекуляр бирикмаларнинг синфланиши.
5. Полимерларни муҳим намундалари

Барча юқори молекуляр бирикмалар асосий занжирнинг таркибига қараб икки синфга бўлинади

1. карбозанжирли полимерлар
2. гетерозанжирли полимерлар

Карбозанжирли полимерларнинг асосий занжир фақат углерод С атомидан иборат бўлади.



углерод атомиининг қолган қисмлари водород, алкил, ва х.к. гуруппалар билан қўшланган бўлиши мумкин. Бундай полимерларга табиий каучук аорганик полимерлардан эса графит, олмос ва бошқалар мисол бўлади.

Синтетик карбозанжирли полимерлар жумладан винил ва дивинил мономерлардан ҳосил бўлган полимерлар қиради

Гетерозанжирли полимер молекуласининг асосий занжирида углероддан ташқари қислород, азот, олтингурут, фосфор, кремний ва бошқа элементларнинг атомлари ҳам бўлади. Гетерозанжирли табиий органик юқори молекуляр бирикмаларга мисол қилиб, оксил, целлюлоза, лигнинларни гетерозанжирли, синтетик юқори молекуляр бирикмаларга оддий ва мураккаб полиэфирлар, поламидлар ва полиуретанларни қўллади мумкин.

Карбозанжирли юқори молекуляр бирикмаларнинг номлари даставвал мономер номининг олдида поли- қўшимчаси қўйиб билан тузилади, масалан винилхлориддан, олиган полимер - поливинилхлорид, пропилендан олигани – полипропилен, стиролдан олигани эса полистирол деб аталади. Таркибида винил радикали ($\text{CH}_2=\text{CH}-$) бўлган

мономерлардан хосил килинган юкори молекуляр бирликмалар винил полимерлари деб аталади.

Полимерлар яна уз келиб чиқишига караб табиий, сунъий, синтетик ва биологик полимер каби гурупаларга булинади. Сунъий полимерларнинг табиий ва синтетик полимерлардан фарқи шундаки, улар табиий полимерлар асосида органик реакциялар воситаси билан янги макрокимёвий бирикмага айлантирилади. Масалан, целлюзадан олинган нитроцеллюза, вискозалар сунъий полимерлардир, чунки табиатда уларнинг аналоглари йук. Полимерлар уз занжирларининг структуравий тузулишига кура ҳам гурупаларга булинади. Чизиксимон, тармокланган ва турсимон структуравий тузулишга эга булган полимерлар алохида ахамиятга эга. Полимерлар иссиқлик таъсирида булган муносабатига караб термопластик ва терморектив полимерларга булинади. Улар эса узининг синтез қилиниш реакцияларига караб полимеризацион ва поликонденсацион турларга ажралади .

Мавазу буйича такрорлаш учун саволлар

1. Юкори молекуляр бирикмалар кандай асосий синфларга булинади?
2. Хар-бир синфга мансуб юкори молекуляр бирикмаларга мисоллар келтиринг
3. Юкори молекуляр бирикмаларнинг муҳим намоёндаларига мисоллар келтиринг

Таянч тушунчалар

Карбозанжирли полимерлар, гетерозанжирли полимерлар, чизиксимон полимерлар, тармокланган полимерлар, турсимон полимерлар, органик полимерлар, анорганик полимерлар, биологик полимерлар, термопластик полимерлар, терморектив полимерлар.

Ушбу мавзу буйича руйхатдаги :1,2,3,5,8 ва 10 адабиётлар тавсия этилади.

Мавзу3: Моноолефинлар ва улар ҳосилаларининг полимерлари ва сополимерлари

РЕЖЕ

1. Моноолефинлар полимерлари.
2. Полиэфирлар ва полиацеталлар.
3. Полиамидлар, полиуретанлар.
4. Оксиллар .
5. Полиоксиланлар
6. Моноолефинлар полимерлари ва сополимерларини намойиш қилиш.

Асосий адабиётлар:

1. Аскарров М.А., Ёриев М., Ёдгоров Н. Полимерлар физикаси ва химияси. Тошкент 1993. 350 б.
2. Шур А.М. Высокомолекулярное соединения. Учебник, М.: Высшая школа. 1981.
3. Кулезнев В.Н., Шершнев В.А. Физика и химия полимеров, М. Высшая школа. 1988. 313 с.
4. Семчиков Ю.Д. Высокомолекулярные соединения. М., Нижний-Новгород. Академия. 2001.

1. Карбозанжирли полимерлар.

Карбозанжирли синтетик полимерлар. Ўзбекистон халқ хўжалигида жуда кўп миқдорда карбозанжирли синтетик полимерлар ишлатилмоқда. Уларнинг баъзи бирларини олиш технологияси ривожланмоқда. Масалан Сурхон вилояти “Шўртан табиий газни қайта ишлаш комплекси”да қишлоқ хўжалиги учун керакли полиэтилен плёнкалар ишлаб чиқариш йўлга қўйилмоқда. Навоий вилоятидаги “Навоиазот” бирлашмасида нитрон толаси ишлаб чиқарилмоқда.

Карбозанжирли синтетик полимерларнинг баъзи вакиллари кўриб чиқамиз.

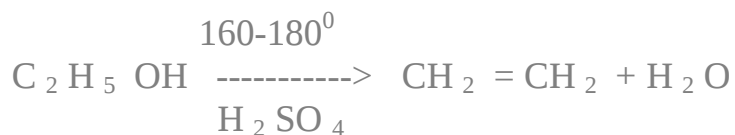
2. Полиэтилен.



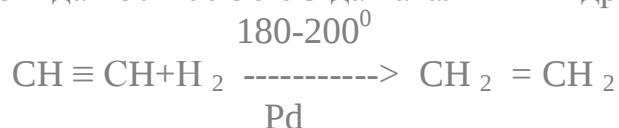
Полиолефин бирикмаларнинг энг оддий вакилларида бири - полиэтилен этиленни полимерлаш йўли билан олинади. Этиленнинг ўзи эса қуйидаги усуллар бўйича олинади:

1. Этиленнинг табиий, газ, нефть ва унинг таркибидаги газлардан олинади. Нефтни қайта ишлаш натижасида олинadиган бирикмалар ва бунда чиқадиган газлар этилен ва унинг ҳосилаларни ҳосил қилишда энг арзон хом ашё ҳисобланади. Шунинг учун ҳам саноатда этилен асосан, ана шу усул билан олинади. Этан, пропан, бутан ва бошқа тўйинган углеводородлардан этилен ҳамда пропилен ҳосил қилиш учун уларни 800 - 900°C, 20-30% хромли пўлат аралашмасидан иборат катализатор иштирокида крекинглаб ажратиб олинади.

2. Этиленнинг этил спиртдан олинади. Бу усул классик усуллардан бири бўлиб, этил спиртни алюминий оксиди билан сульфат кислота иштирокида 160-180 50 0 С да каталитик дигидратлаб олинади.



3. Этиленни ацетилендан олиш. Ацетиленни палладий католлизатор иштирокида 180-200 °C да каталитик гидрогенлаб, этилен ҳосил қилинади:



Ҳозир этилен, бир неча усулда полимерланади. Турли усулларда синтез қилинган полиэтилен макромолекулаларининг тузилиши, катта кичиклиги ва ўзаро жойлашиш тартиби билан фарқланади, шу сабабли уларнинг физик-механик хоссалари ҳам турлича бўлади. Саноатда полиэтилен, асосан қуйидаги уч усулда ишлаб чиқарилади:

1. Юқори босим остида этиленни инициаторлар иштирокида радикал полимерлаш

2. Ўртача босим (4-5 МПа) ва турли метал оксидлари иштирокида этиленни каталитик полимерлаш.

3. Атмосфера босими ёки паст босим (0-0,3 МПа) да этиленни металлорганик комплекс католлизаторлар иштирокида полимерлаш.

Юқори босим остида олинган полиэтиленнинг зичлиги паст (928-930 кг/м³) бўлади, у ўз мустаҳкамлиги суюқланиш ҳарорати ва шунга ўхшаш бошқа физик-химиявий ва механик хоссалари жиҳатидан паст ва ўртача босим шароитида олинган полиэтилендан фарқланади.

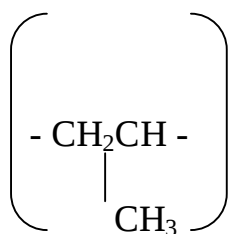
Этиленни ўртача босим остида полимерлаш учун унинг циклогек сандаги (гексан, гептан ёки уайт-спиртдаги) эритмасидан фойдаланилади. Реакторга юборилган эритма 3,5-4 МПа босим остида 140-150°C да (хром оксидлари католлизаторлигида) ёки молибден оксидлари 130-160°C ҳароратда полимерланиб, чўкмага тушади ва уни филтрлаб ажратиб олинади. +олган эритувчи ва этилен қайта реакторга юборилади.

Сўнгги йилларда этиленни ўртача босим остида полимерлаш учун католлизатор сифатида молибден оксидлари ҳам ишлатилмоқда. Бунда ҳосил бўлган полиэтилен макромолекулалари чизиқсимон тузилганлиги учун ўз мустаҳкамлиги, зичлиги, суюқланиш ҳарорати, кристалланиш даражаси -90%, молекуляр массаси 50-800 минг, каби жиҳатлари билан юқори босимда олинган полиэтилендан устун туради.

Этиленни нормал ёки паст босимда полимерлаш Циглер ва Натта католлизаторлари иштирокида амалга оширилади. Бунда этиленни триэтилалюминий ва титан хлорид ($\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + \text{TiCl}_4$) аралашмасининг алифатик ёки ароматик углеводородлардаги 1%ли эритмасидан ўтказилади. Бундай шароитда этилен 25-30°C да полимерланса ҳам полимерланиш жараёнининг охириги босқичи 70-80°C да босим (1 Мн/м² ёки 10 кгс/см²) остида олиб борилади. Шуни ҳам айтиб ўтиш керакки металл-органик католлизаторлар иштирокида полимерланувчи этилен жуда тоза бўлиши шарт. Полиэтилен пардалардан ясалган қоп ва бошқа буюмлар озиқ овқат

махсулотларини сақлаш ва консервалашда тобора кўпроқ ишлатилмоқда. Полиэтилен пардалар чет элларда аэрофлекс алкотен ва АС номлари билан жуда кенг қўлланилади. Булардан ташқари, ҳозир полиэтилендан ғовак пластлар ҳам олинмоқда. Улар пўлатдан 700 марта, сувдан 100 ва пўкақдан 30 марта енгил.

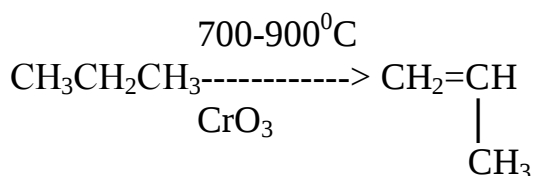
Сўнгги йилларда полиэтилендан синтетик тола олиш усуллари ҳам ишлаб чиқилди. Бундай толалар ўзига намликни деярли ютмайди, шунинг учун фақат техника мақсадларида ишлатилади. Бундай толалар А+Ш да а г и л е н деб аталади.



Полипропилен

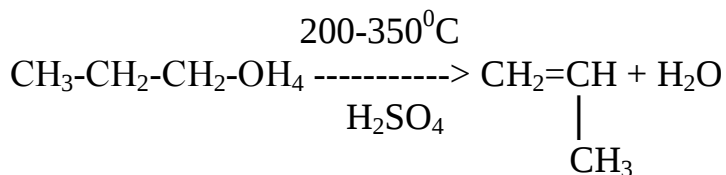
Полипропилен ишлаб чиқариш кейинги йилларда тобора ўсиб бормоқда. Чунки у ўзининг кўпгина хоссалари билан полиэтилендан юқори туради. Пропилен қуйидаги усуллар билан олинади:

1)асосий саноат усули табиий газнинг этан-пропан фракцияси аралашмасининг юқори ҳароратда ва катализаторлар иштирокида крекинглаш билан, аниқроғи керосиндан гидролиз йўли билан олинади.

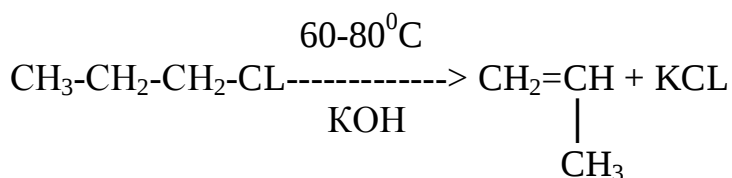


Пропиленни полимерлашдан олдин махсус аппаратларда тозаланади.

2)пропил (ёки изопропил) спиртни сульфат кислота иштирокида каталитик дегидратлаш:



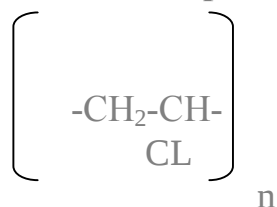
3)пропил хлоридни ишқорлар таъсирида дегидрохлорлаб:



Тоза пропилен оддий шароитда рангсиз газ, $-47, 7^{\circ}\text{C}$ да қайнайди ва $-185, 2^{\circ}\text{C}$ да қотади. Углеводородларда яхши эрийди.

Саноатда полипропиленни Циглер-Натта католлизаторлари иштирокида эритмада 1-3 МПа босим остида $70-90^{\circ}$ да узлуксиз полимерлаб олинади. Изотактик полипропиленнинг молекуляр массаси 300000-700000, зичлиги $920-930 \text{ кг/м}^3$. Суюқланиш ҳарорати 172°C , шишаланиш ҳарорати -10 дан -20 . Атактик полипропилен қуйидаги хоссаларга эга: молекуляр массаси 72000-200 000. Юмшаш ҳарорати $30-80^{\circ}\text{C}$, зичлиги $840-850 \text{ кг/м}^3$. Пропилен паст босимда олинган полиэтилен каби рангсиз ва қаттиқ бўлиб, ўзининг механикавий хоссалари жиҳатидан полиэтилендан юқори туради. Масалан, полипропиленнинг аморфланиш ва юмшаш ҳарорати, мустаҳкамлиги, диэлектрик хоссалари ва кимёвий барқарорлиги полиэтиленникидан юқори. Полипропилен 80% ли сульфат кислотада, 50% ли нитрат кислотада ва концентрланган хлорид кислоталарда ҳам деярли парчаланмайди. У оддий шароитда органик суюқликларда эримайди, 80° атрофида бензол, толуол каби ароматик углеводородларда эрийди. Полипропилен полиэтилен ишлатиладиган барча соҳаларда ишлатилиши мумкин. Улардан электротехника ва радиотехникада кенг қўлланилади. Бундай маҳсулотлар учун зарур полипропиленни даппен ва хостален каби номлари ҳам бор. Сўнги йилларда полипропилендан пишиқ химиявий толалар ишлаб чиқарилмоқда. Полипропилендан пишиқ тола олиш учун унинг молекуляр массаси 40000-50000 ва кристаллик даражаси 80-90 % атрофида бўлиши шарт. Полипропилен толалари енгил ва арзон.

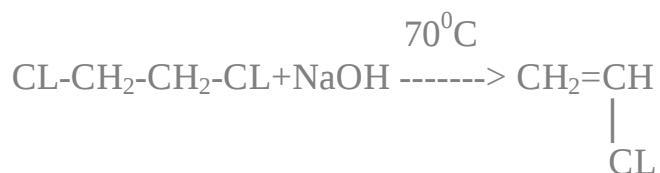
4. Поливинилхлорид



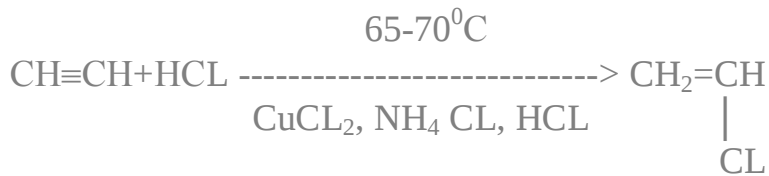
Поливинилхлорид винилхлоридни органик эритувчиларда ёки суспензияда, эмульсияда, массада радикал инициаторлар иштирокида полимерлаб олинади.

Винилхлорид эса амалда қуйидаги усуллар билан олинади:

1. а) амалий тажрибада ишқорий муҳитда (NaOH спиртдаги суспензияси 70°C да дихлорэтанни дегидрохлорлаб олинади:



б) ацетиленни католлизаторлар иштирокида гидрохлорлаб олиш мумкин:



Саноатда ацетиленни газ фазасида контакт усули билан 120-220⁰С да католлизаторлар (HgCL₂; BaCL₂) иштирокида гидрохлорлаб олинади. Тоза мономерни пўлат идишларда -50 дан -30⁰С гача узок вақт ингибаторсиз сақлаш мумкин.

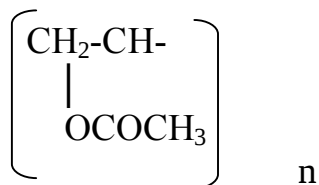
Винилхлорид ўзига хос ёқимли ҳидли, рангсиз газ, зичлиги -15⁰С да 0,973 г/см³, суюлиш ҳарорати -153,8⁰С - 13,8⁰С да қайнайди.

Наркотик модда, жуда оз миқдори бошни айлантиради. Ҳавода энг юқори миқдори 0,5% дан ошмаслиги керак. Полимерланиш шароитига қараб унинг кристаллик даражаси 10 дан 35 % гача бўлиши мумкин.

Техник поливинилхлориднинг молекуляр массаси 16000-30000, зичлиги 1350-1460 кг/м³, шишаланиш ҳарорати 87-95⁰С, 150⁰С да парчаланади; кетонларда, эфирларда хлорли углеводородларда эрийди.

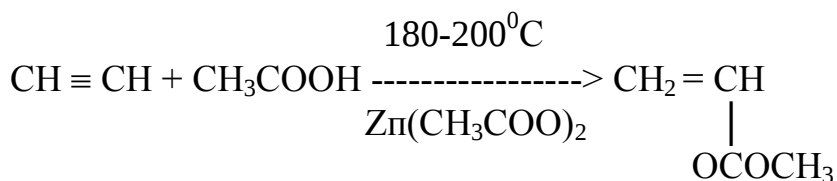
Поливинилхлорид халқ хўжалигининг турли тармоқларида жуда кўп миқдорда ишлатилади. Сунъий чарм, қурилиш материаллари (линолиум) ҳар хил аппаратларнинг эҳтиёт қисмлари, найчалар, маълум миқдорда тола ҳам олинади.

5. Поливинилацетат

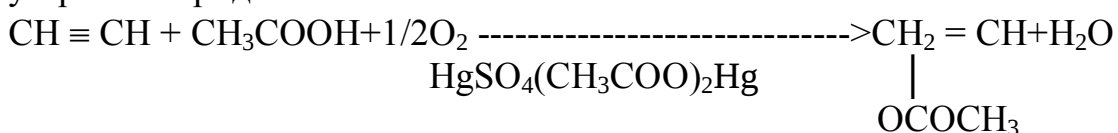


Поливинилацетат винилацетатни турли шароитда полимерлаш натижасида ҳосил қилинади. Винилацетат эса амалда қуйидаги усуллардан бири бўйича синтез қилинади:

1) Сирка кислота буғи билан ацетиленни 180-220 50 0С да активланган кўмир иштирокида ўзаро таъсири натижасида:

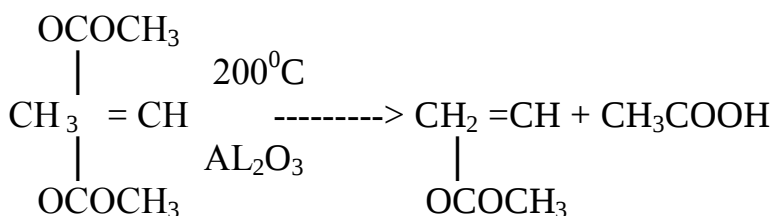


ёки суюқ фазада ацетилен билан сирка кислотасини 50-80⁰ С да ўзаро таъсиридан:

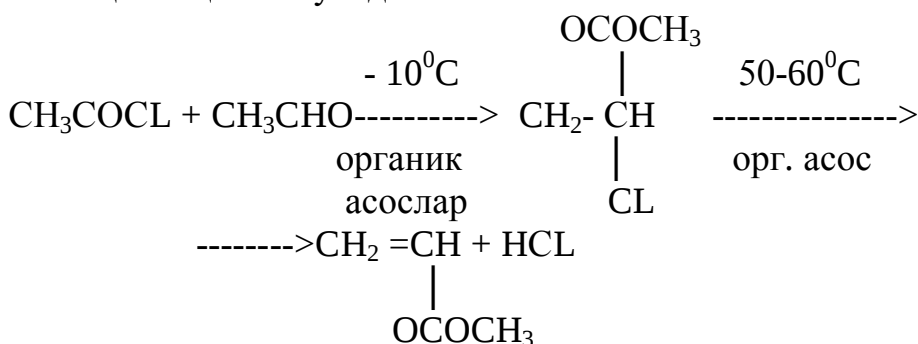


Католизатор сифатида симоб, рух ва кадимий сульфатлар, симоб, рух, кадмий ацетатлар ҳам ишлатилиши мумкин.

2) этилендиацетат (метилмалон ёки янтар дикислотаси диметил эфири) ни юқори католизаторлар (алюминий оксид, органик сульфокислоталар) иштирокида парчалаш йўли билан:



3) ацетил хлорид ва сирка альдегидни ўзаро бириктириб олдин ҳосил бўлган Ф хлор этилацетат органик асослар иштирокида дегидрохлорланса, веилацетат ҳосил бўлади.



Католизатор сифатида пиридин, диметиланилин ва ҳоказолар ишлатилади. Тоza винилацетат оддий шароитда рангсиз, ҳушбўй суюқлик, 73°C да қайнайди ва $-100,2^\circ\text{C}$ да музлайди. Винилацетат кислородсиз муҳитда барқарор, у ҳатто 150°C гача киздирилганда ҳам полимерланмайди. Винилацетат наркотик ва токсик модда бўлиб юқори нафас йўллари ҳамда кўз косачаси атрофини яллиғлайди, унинг ҳаводаги рухсат этилган миқдори $0,01 \text{ мг/л}$ га тенг.

Амалда винилацетат массада, эритмада, эмульсия ва суспензияларда полимерланади.

Поливинилацетат рангсиз қаттиқ модда, аморф полимерлар жумласига қиради. У ацетонда яхши, бензол ва хлороформда оз эрийди. Унинг шишаланиш ҳарорати $T_{\text{ш}} 28^\circ\text{C}$ парчаланиш ҳарорати $T_{\text{дест}} 170^\circ\text{C}$, молекуляр массаси 10000 дан 1600 000 гача бўлади.

Поливинилацетатнинг юмшаш ҳарорати анча паст бўлганлиги туфайли у пластмасса сифатида кам ишлатилади. Молекуляр массаси юқори бўлмаган поливинилацетатдан турли елим, лак ва бўё=лар тайёрланади.

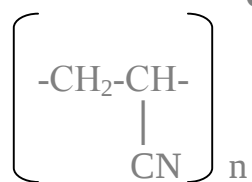
Поливинилацетат лаклари тиниқ, рангсиз, иссиқлик ва сув таъсирига чидамли, турли материаллар сиртига яхши ёпишади. Уларнинг саноатда аҳамияти катта. Шунинг учун ҳозирги вақтда улар кенг масштабда ишлаб

чиқарилади ва агофлекс, бексон, ресольвел, лемак, новиль каби номлар билан юритилади.

Поливинилацетат крахмал ўрнида пахта, жун сунъий ва синтетик толаларни охорлашга ҳамда газламаларга ғижимланмаслик хусусияти беришда кенг қўлланилади.

Булардан ташқари, поливинилацетат линолеум олиш учун ҳам кўп миқдорда ишлатилади. Шунинг учун поливинилацетатдан тайёрланган линолеумлар полихлорвинилдан қилинган линолеумларга қараганда сифатли бўлади. Поливинилацетатнинг сувли дисперсияси бўё= ишлаб чиқаришда, полимербетонлар тайёрлашда ҳамда полиграфия саноатида кенг ишлатилади.

6. Полиакрилонитрил



Акрилонитрил мономерини полимерлаш натижасида олинади. Акрилонитрилнинг олинишнинг бир нечта усули бор. Буларнинг энг қулай ва саноатда кўп ишлатиладиган усулдан бири ва ҳозирги замонда "Навоiazот" бирлашмасида ишлатиладиган усул бўлиб ацетиленда цеанит кислота таъсир этиб олинади. Акрилонитрил барқарор мономер бўлиб, ўткир ҳидли, рангсиз суюқликдир, -83°C да музлайди, $77,3^{\circ}\text{C}$ да қайнайди. Шу сабабли полиакрилонитрил олиш технологияси радикал полимерланишга асосланган бўлиб яхши натижалар беради. "Навоiazот бирлашма"да полимерланишнинг лок усули ишлатилади. Бу учун акрилонитрилнинг радонистий натрий тузида эритадилар ва парафор ёрдамида радикал полимерланиш усулини қўллайдилар. Ҳосил бўлган полимер 51% ли роданли тузга эрийди ва бу эритма жуда қуюқ бўлиб толаларни шакллантиришга тайёрлаш керак. Эритма 3 марта филтрланади, ҳаво пуфакчаларидан озод этилади, бир қисм мономер ваакумда ҳайдалади, натижада ҳосил бўлган тоза эритма тола олиш учун фильераларга юборилади. Фильера платина, олтин ва иридий қотишмасидан тайёрланади. Тола фильерадан кейин 7% ли роданли туз эритмасига чўкма ҳосил қилиб махсус аппаратда 7-8 марта тортилади. Бир неча фильераларда бир жойга йиғилиб арқон ҳосил қилади. Ҳосил бўлган тола ювилади махсус ёғлар билан ишлов берилади. 2 та вал орасида қистирилиб зигзаг ҳосил қилади. Ундан кейин пахта толаси билан аралаштириладиган бўлса 40 мм узунликда, жун билан аралаштириладиган бўлса 110 мм узунликда кестирилади. Полиакрилонитридан олинган тола ҳамдўстлик давлатларида нитрон толаси дейилади. Бошқа давлатларда эса акрил толалари деб юритилади.

7. Синтетик каучуклар

Синтетик каучуклар 20 аснинг 40 йилларида топилган ва ишлаб чиқилган. 1932 йилда химик-олим Лебедев биринчи марта синтетик каучукни ихтиро қилган. Ҳозирги пайтда саноат миқёсида каучуклар асосан синтез асосида олинади. Булар полибутадиен маркаси СКБ, полиизопрен - маркаси СКИ ва ҳ.к. Агар синтетик каучук билан карбо занжирли маномерлар сополимерлари олинса, унда синтетик каучукнинг маркасини ёнида неча фоиз бошқа полимер борлиги белгиланади. Масалан, бутадиен каучуги БСК - 22 охириги пайтларда бутадиен нитрил каучуги БНК - 40 ва бошқалар. Агар каучук хоссаларини яхшиламоқчи бўлса уларни сувга углеводородларга, химиявий моддаларга мустаҳкамлигини оширмоқчи бўлса албатта сополимерларни олиш шарт.

8. Гетерозанжирли синтетик полимерлар.

Тўқимачилик ва енгил саноатда оддий ва мураккаб гетерозанжирли полиэфирлар кўп ишлатилади. Бу оддий полиэфирлардан полиэтилен оксид сирт актив моддаларнинг таркибида кўп мавжуд. Бундан ташқари бу полимерлар сувда эриш хоссасига эга бўлиб, кўп полимерларни модификациялаш учун ишлатилади. Мураккаб гетерозанжирли полиэфирларнинг энг кўп ишлатиладиган вакили бу полиэтилентерефталатдир. Бу полимерни эритмалари билан майда кипикларни ишлов бериб қурилиш материали ДВП, катта чиқиндиларни ишлов бериб, ДСП тахтали қурилиш материали олинади. Бундан ташқари қурилишда лак сифатида ҳамда клей сифатида ҳам кўп ишлатилади. Бу полимердан олинган толалар ташқи давлатларда полиеста, СНГ да лавсан дейилади ва пахта ҳамда жун билан аралашмаси тўқимачилик ва енгил саноатда ишлатилади. Бундан ташқари синтетик гетерозанжирли полимерлардан полиамидлар, капрон ва нейлон тўқимачилик ва енгил саноатда монотолла ҳамда штапель толалар ва корд толаларда ишлатилди. Корд толалари резинатехникада шиналарни мустаҳкамлаш, ленталарнинг яхши ишлаши учун ишлатилади. Фарғонанинг Киргули шаҳрида капрон толаси ишлаб чиқарилади. Полиуретанлар пойафзалнинг таги учун махсус қолипларда қуйилиб ҳозирги пайтда пойафзал фабрикаларида ишлатилади.

Мавзу 4. Полимернинг молекуляр-массавий тавсифлари хакида тушунча. Макромолекула ва унинг молекуляр массаси. Полидисперслик. Полимолекулярлик. Уртача молекуляр масса ва молекуляр массавий тақсимланиш. Фракциялаш.

РЕЖА:

1. Макромолекуляр ва унинг молекуляр массаси.
2. Полидисперслик ва полимолекулярлик.
3. Уртача молекуляр масса ва молекуляр массавий тақсимланиш.

4. Фракциялаш.

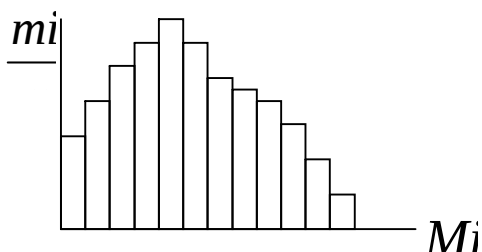
Адабиётлар

1. М.А. Аскарлов, М. Ёриев, Н. Ёдгоров. Полимерлар физикаси ва химияси. Тошкент 1993. 350 б.
2. Шур А.М. Высокомолекулярное соединения. Учебник, М.: Высшая школа. 1981.
3. Стрепихеев А.А. Деревицкая В.А. Основы химии высокомолекулярных соединений. Учебное пособие, М.: 1976. 437 с.
4. www.google.ru

Юкори молекуляр бирикмаларнинг уларнинг куйи молекуляр моддалардан фарк килувчи асосий хусусиятларидан бири катта молекуляр массага эгалигидир. Молекуляр масса полимерлар учун энг мухим доимийлик булиб, хар бир юкори молекуляр бирикмаларга тула характеристика бериш учун зарур курсаткичдир.

Куйи молекуляр бирикмаларга хос молекуляр масса, уларга оид оддий ва аник тушунчалар юкори молекуляр бирикмаларга нисбатан нихоятда мураккаблашади. Чунки улар узларига хос бир канча хусусиятларга, жумладан, факат полимерга хос полидисперсликка эга. Полидисперсликни урганиш катта назарий ва амалий ахамиятга эга. У полимерланиш ёки поликонденсациялаш реакциялари механизмига, реакцияларни тугалланганлигига, полимерларни кайта ишлаш усулига, деструкция ва эскириш жараёнларига боглик.

Полидисперслик тажрибада полимерни фракцияларига ажратиб аникланади. Фракцияларга ажратиш икки хил булади: препаратив фракциялаш, бунда фракциялар ажратиб олиниб, уларнинг хоссалари махсус усуллари билан текширилади; аналитик фракциялаш, бунда фракциялар алохида ажратиб олмай тажрибалар оркали таксимланиши эгри чизиги чизилади. Фракциялаб чуқтириш, фракциялаб эритиш, фракциялаб таксимлаш ва шу кабилар препаратив фракциялаш дейилади. Турбидиметрик титрлаш, ультрацентрифугада седиментацион мувозанатни аниклаш, ёруглик сочилишни урганиш каби усуллар аналитик фракциялашнинг энг мухим омиллари хисобланади. Полимернинг полидисперслиги фракциялаш натижаларини яхши тасвирлайди. Тажрибадан олинган маълумотлар асосида молекуляр массавий таксимланиш графиги чизиш учун ордината укига хар бир фракция массасининг полимер



1-расм. Полимернинг молекуляр массавий таксимланиши.

массасига нисбати m_i / m , абцисса укига эса шу фракциянинг молекуляр массаси M_i куйилади. Бунда алохида фракцияга тугри туртбурчак ифодаси тугри келади. У $M_i - 1$ дан M_i гача булган молекуляр массага эга макромолекулаларнинг нисбий огирлик кисимни билдиради.

Молекуляр массавий таксимланишининг интеграл эгри чизиги айна полимер гомологларининг масса кисмларини ялит полимерда кандай нисбатда таксимланганлигини курсатади. интеграл таксимланиш эгри чизиги дифференциалланса, олинган дифференциал кийматлар билан, M_i ,

$\frac{dm_i}{dm}$ координаталар ёрдамида дифференциал таксимланиши эгри чизиги чизилади. Экспериментал маълумотларга асосланиб тузилган молекуляр массавий таксимланишининг дифференциал эгри чизиги интеграл эгри чизик каби полимерда кайси фракциядан канчадан таксимланганлигини жуда яхши курсатади.

Юкори молекуляр бирикмалар полидисперс булгани туфайли уларнинг молекуляр массаси хакида гап борганда уртача молекуляр масса киймати назарда тутилади. Одатда, икки хил: уртача M_n раками ва уртача массавий M_w молекуляр масса аникланади. Полимернинг маълум концентрацияси эритмадаги макромолекулалар сонини аниклаш билан уртача ракамий молекуляр масса топилади. У куйидагича ифодаланади:

$$\bar{M}_n = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i}$$

Бунда M_i - молекуляр масса, n -молекулалар сони. Осмотик босим ва кимёвий усуллар ёрдамида топилган молекуляр масса уртача ракамий молекуляр масса курсаткичларидир, чунки топилган катталиклар маълум эритма концентрациясидаги макромолекулалар сонига боглик. Ёруглик сочилиши ва седиментация мувозанати ёрдамида аникланган молекуляр масса полимерларининг уртача массавий молекуляр массаси тугрисида маълумот беради ,чунки бу катталиклар факат концентрациягагина боглик булмай ,балки полимер молекулаларнинг массасига хам боглик. Уртача массавий молекуляр масса умумий холда куйидагича ифодаланади:

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

Бунда W_i алохида фракция массаси.

Шундай килиб, кулланилган усулга кура молекуляр массанинг уртача киймати икки хил ифодаланади. Бундай массанинг уртача кийматлар монодисперс махсулот учун узаро тенг $\bar{M}_n = \bar{M}_w$. Аммо полидисперс

махсулотлар учун ҳамма вақт уртача рақамий қиймат уртача массавий қийматдан кичик, чунки уртача массавий молекуляр масса полидисперслик ортиб бориши билан кутарилади.

Алоҳида фракцияларнинг молекуляр массалари бир биридан канча кўп фарқ қилса ва фракцияларнинг узаро нисбатлари канча катта бўлса, уртача рақамий ва уртача массавий молекуляр массалар орасидаги фарқ шунча катта бўлади. Шунинг учун кўпинча юқори молекуляр бирикмаларнинг полидисперслигини ифодлаш учун $\bar{M}_w / \bar{M}_n$ нисбатидан фойдаланилади, бу нисбат полидисперслик даражаси ёки полидисперслик коэффициенти деб аталади. Юқори молекуляр бирикманинг полидисперслиги маълум бўлса, $\bar{M}_w$ ва $\bar{M}_n$ лар аниқланади. $\bar{M}_w$ ва $\bar{M}_n$ қийматлар орасидаги фарқ макромолекулаларнинг тармоқланганлигини кўрсатади.

Юқорида қуриб, утилган $\bar{M}_w$ ва $\bar{M}_n$ лардан ташқари яна уртача ковушқоқлик (визкозиметрик) молекуляр масса кўрсаткичидан ҳам фойдаланилади.

$$M_v = \left[\frac{\sum w_i M_i^2}{\sum w_i} \right]^{\frac{1}{\alpha}}$$

Бунда α - эритмадаги молекула шаклини характерловчи коэффициент. Идеал узгарувчан молекулалар учун $\alpha = 0,5$; чекланган эгилувчанликка эга молекулалар сони учун $\alpha < 0,5$. Кўпчилик полимерлар учун α нинг қиймати 1 ва 0,5 орасида бўлади. Шунинг учун визкозиметрик усулда топилган уртача молекуляр масса $\bar{M}_w$ ва $\bar{M}_n$ уртасидаги ораликда бўлиб, $\bar{M}_w$ яқинроқ туради.

Мавзу 5. Полимерларнинг синтези. Полимерланиш. занжирли реакциялар. Инецирлаш. Ривожланиш. узилиш, занжир узатилиш реакциялари:

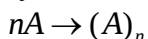
Режа:

1. Полимерланиш реакциялари.
2. Занжирли полимерланиш.
3. Актив марказ ҳосил бўлиш, ривожланиш, узилиш ва занжир узатилиш реакциялари.

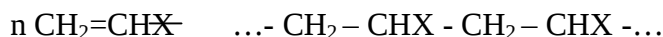
Юқори молекуляр бирикмалар мономерлардан, асосан полимерланиш ва поликонденсатлаш реакциялари орқали олинади. Агар полимер ҳосил қилиш реакцияси

учун бир хил мономер ишлатилса, у холда реакция гомополимерланиш ёки гомополиконденсатлаш реакцияси дейилади, унинг молекулалари бир хил тузилишдаги мономер халкаларидан ташкил топган булади. Бир хил мономердан ташкил топган гомополимерларнинг физик –механикавий хоссалари купинча чекланган булади. Улар техниканинг хамма талабларига жавоб бера олмайди. Турли хоссаларига эга ва турли талабларга жавоб бера оладиган полимер хосил килиш учун, одатда сополимерланиш ва сополиконденсатланиш реакцияларидан фойдаланилади.

Бир неча куйи молекуляр узаро ковалент боғланиб, юкори молекуляр бирикма хосил килиш реакцияси полимерланиш деб аталади. Полимерланиш реакцияси натижасида айни полимерлардан бошка кушимча махсулот хосил булади, яъни реакция нихоясида мономернинг дастлабки таркиби узгармайди. Полимерланиш реакцияни умумий холда куйидагича ифодалаш мумкин.

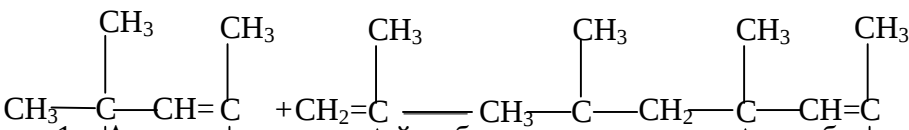
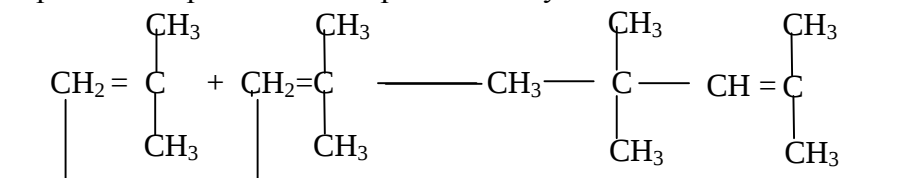


Таркибий кушбоғ булган ёки циклик тузилишдаги купчилик туйинмаган моддалар реакциясига кириша олади. Масалан, таркибида бир кушбоғ тутган олефинлар ва улар хосилаларининг полимернишини курсатиш мумкин:

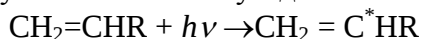


полимерланиш натижасида туйинмаган боғлар камайиб, туйинган боғларга айланади. Туйинмаган углеводородлар ва улар хосилаларини полимерланиш оркали карбозанжирли полимерлар олинади. Булар орасида саноат ахамиятига эга полиэтилен, поливинилхлорид, полиизопрен ва уларни куш полимерланиб хосил килган сополимерлари куплаб тишлаб чиқарилади. Туйинган моддалар ичида таранг, бекарор циклик тузилишига эга булган баъзи бирикмаларгина полимерланиши мумкин. О, N, S атомлари оркали боғланган циклик бирикмалар полимерланганда гетерозанжирли полимерлар хосил булади. Этилен оксиддан полиэтилен оксид олиниси бунга мисол була олади.

Боскичли ёки миграцион полимерланиш процесси содир булиши учун мономер таркибида харакатчан водород атоми булиши лозим.

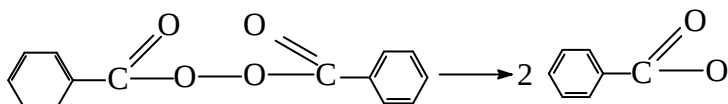


1. Актив марказнинг пайдо булиши катта энергия талаб килади ва кичик тезлик билан боради. Занжирли полимерланиш боғланишида эркин радикаллар ёки ионлар актив марказ хосил килади. Актив марказнинг келиб чиқиши табиатига караб реакциялар радикал ва ионли полимерланиш реакцияларига булинади.
2. Полимер занжирнинг узиши кичик активланиш энергияси талаб килади ва жуда катта тезлик билан боради.
3. Макрорадикал занжирнинг узилиши катта активлаш энергияси талаб килмайди ва нисбатан катта тезликда боради. Дастлабки квант энергия ютилиш билан мономер молекуласи кузгалган холатга утади.

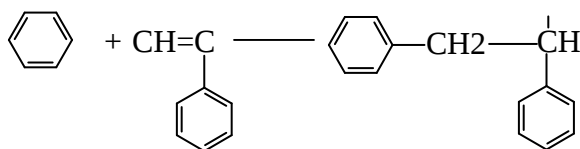


Бу ерда нурнинг бир квант энергияси булиб, у Планк доимийлиги (h)ни тулкин тебраниш буйича (ν)га купайтмасига тенг. Фотополимерланиш процессининг тезлигини ошириш максидида системага нур таъсирида осон парчаланиб, радикал хосил килувчи сенсibiliзатор кушилади. Мономер молекулаларини, шунингдек α , β , γ нурлар рентген

нурлари ва бошқа юкори энергияли заррачалар ёрдами билан билан хам радикалга айлантириб полимерлаш мумкин. Бундай жараён радиацион полимерланиш дейилади. Температура ва нурлар таъсирида полимерланиш жараёнларидан инициаторли полимерланиш узининг осонлиги ва кам энергия талаб килиши билан ажралиб туради. Шу сабабли деярли барча мономерларни полимерлашда реакция махсус инициаторлар иштирокида олиб борилади. Реакцияни бошлаб берган инициатор зарралари полимер малекулаларини таркибида кимёвий бог билан уланиб, қолади. Инициаторларга мисол килиб бензоил пероксид, пероксид, азо-бис-изобутиронитрил ва Na, K ларни курсатиш мумкин. Полимерланиш жараёнини бошлаб юбориш учун реакция мухитга мономер огирлиги 0,1-1 проценти микдорида инициатор кушиш кифоя. Масалан, бензоил пероксид 60 ва ундан юкори температурада киздирилганда иккита бензоат группали эркин радикал хосил булади.



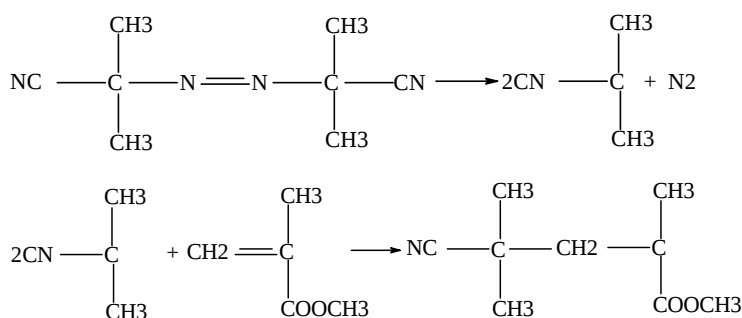
Бензоат радикаллар парчаланишни давом эттириб, фенил группали эркин радикаллар хосил килиши мумкин:



Хар иккала—бензоат ва фенил радикаллар мономер малекулалари билан бирикиб, полимерланишни актив марказларини хосил кила олади. Улар таъсирида масалан, стирол малекуласи куйидагича актив марказ хосил кила олади. улар таъсирида масалан стирол молекуласи куйидагича актив марказ хосил кила олади.

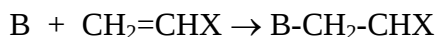
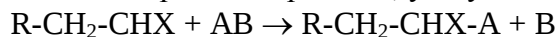


азо-бис-изобутиронитрил хам узидан бир молекула азот ажратиб ички эркин радикал хосил килади ва винил мономерларнинг полимерланиш реакциясини бошлаб беради

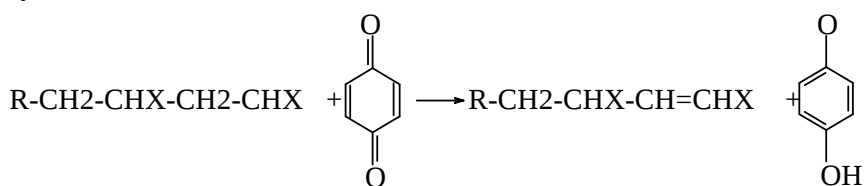


булардан ташкари. саноатда кенг куламда ишлатилувчи инициаторлар каторига кумолгидропероксид $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OOH}$, учамчи бутилпероксид $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{O}-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$, калий персульфат $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ва бошқалар киради. Баъзан полимерланиш реакциясини паст температурада олиб боришнинг мухим ахамияти бор, чунки температура канчалик паст булса полимер сифатини пасайтравчи кушимча реакциялар шунчалик кам содир булади. Бу мақсад учун оксидловчи-кайтарувчи инициаторлардан фойдаланилади, чунки уларнинг активланиш энергияси кичик булиб 40-60 кж/мольга тенгдир. Оксидловчи сифатида H_2O_2 ва персульфатлар олинса, кайтарувчи

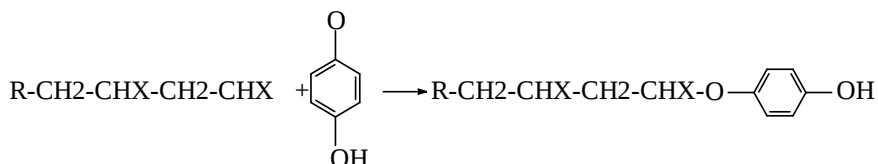
сифатида икки валентли темир тузлари ва тиосульфатлар ишлатилади. Радикал механизмдаги занжирли полимерланишнинг муҳим хоссаларидан бири-актив ёки усаётган полимер радикаларининг реакция муҳитдаги иккиламчи бирикмалар билан тукнашиб, узиш марказининг беҳуда узатиб юборишдан иборат. Масалан, муҳитда туйинган модда молекуласи АВ бўлсин. Агар полимер радикали етарли энергияга эга бўлса-ю АВ билан тукнашса, уни парчалаб юбориш мумкин. Натижада усаётган полимер радикали туйинган модданинг бир қисмини узига бириктириб сунади. Туйинган модданинг қолган қисми эса радикал ҳолига ўтади. У яна мономерга таъсир қилиб, уни узиш марказига айлантиради.



Натижада полимернинг усаётган молекуласи бир неча занжирга бўлинади ва унинг молекуляр массаси камаёди. Температура кутарилган сари бу жараён тез-тез ўраб туради. Полимерланиш реакциясини бутунлай тўхтатувчи моддалар ингибиторлар дейилади. Ингибиторларга гидрохинон мисол бўла олади. У узиб бораётган полимер занжиридан водородни тортиб олиб, семихинонга айланади, занжирда эса қушбоғ ҳосил бўлади.



Ҳосил бўлган семихинон гуруҳа бир микрорадикал ёки актив марказ билан бирикиб, уларни ҳам узишдан тўхтатади, яъни занжир узилади:



Усаётган занжирнинг узилиши умумий реакция тезлигини пасайтиради, натижада молекуларнинг узунлиги ҳам камаёди. Баъзи ингибиторлар реакциянинг бошланғич даврида барча актив марказларни сундиради. Бунда полимерланиш ингибитор тугагандан кейингина бошланади.

Амалда ингибиторлар сифатида қўй атомли феноллар, гидрохинон, пирокатехин, нитробирикмалар, ацетат тузлар, S, I, Cu, Fe, Cr элементларнинг оксидлари қўпроқ ишлатилади. Мономерларни уз-узидан полимерланишидан саклаш мақсадида уларга 0,5-1,5% ингибитор қўшиш қўй.

Мавзу бўйича такрорлаш ўқун саволлар

1. Полимерлар қандай реакциялар ёрдамида олинади?
2. Полимерланиш реакцияси деъ қандай реакцияларга айтилади?
Мисоллар келтиринг.
3. Актив марказ ҳосил қилишнинг қандай усуллари бор?

Таянч тушунчалар

Полимерланиш, занжирли полимерланиш, радикал полимерланиш, актив марказ, занжирнинг узилиши, занжирнинг узилиши, рекомбинация, диспропорция, занжирнинг узатилиши, инициаторлар, ингибиторлар.

Ўшбу мавзу бўйича рўйхатдаги 1, 2, 3, 4, ва 11 адабиётлар тавсия этилади.

Мавзу6. Радикал полимерланиш кинетикаси. Полимерланишга ҳар хил омилларнинг таъсири. Мономер курилишининг полимерланишга таъсири.

Режа:

- 1 Полимерланиш реакциясига таъсир етувчи омиллар
- 2 Полимерланишга мономер тузилишининг таъсири
- 3 Полимерланиш термодинамикаси

Радикал полимерланишнинг бориши температурага боғлиқ. Температуранинг муҳитда актив марказларни купайтиради ва бинобарин, улар температура таъсирида серхаракат бўлиб, колганидан полимернинг узиш тезлиги ортади. Температура таъсиридан усаётган занжирнинг бири-бири билан ёки актив марказ билан тукнашиши тезлиги яъни макрорадикалнинг узилиш тезлиги ҳам ортади. Демак бир томонда полимер молекулаларининг узунлиги ортиб борса, иккинчи томондан занжирнинг узунлиги тезлиги ошиб, молекуляр массасининг кискаришига сабаб бўлади.

Ультрабинафша ва радиацион нурлар таъсирида боровчи реакция полимерланиш тезлиги температурага унчалик боғлиқ эмас. Бунда у, асосан, нурларнинг интенсивлик даражасига боғлиқ ва қуйидаги тенглама билан ифодаланади:

$$V = K\sqrt{I}$$

бу тенгламада: V - полимерланиш тезлиги:

K - реакция тезлиги констатаси:

I - нурнинг интенсивлик даражаси:

Радикал полимерланишда инициатор микдорини муҳим аҳмияти бор. Инициатор микдорининг ортиб бориши ва унинг парчаланиши натижасида актив марказлари сони купайиб, полимерланиш тезлиги инициатор концентрациясининг илдиз остидаги қийматига тугри пропорционалдир.

$$V = K\sqrt{i}$$

бу тенгликда: V - полимерланиш тезлиги:

K - реакция тезлиги констатаси:

i - инициаторнинг концентрацияси

Полимерланиш даражаси эса инициатор концентрациясининг остидаги қийматига тесқари пропорционалдир:

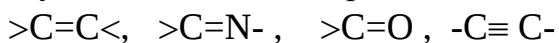
$$P = K \frac{1}{\sqrt{i}}$$

бу ерда: P – полимерланиш даражаси.

Юқори молекуляр моддалар синтез қилиш давомида реакциянинг механизми ва унинг кинетик хусусиятлари айти реакция шароитига таъсир қилиш-қилмаслигини урганиш учун ҳосил бўлаётган полимернинг физик ҳоссалари ва қимёвий тузилишини аниқлаш қабил усулларида фойдаланиш мумкин. Саноатда полимер ишлаб чиқариш жараёнлари шу тарзда олинган маълумотлар ёрдамида такомиллаштирилади. Полимерланиш реакцияси

давомида мономер солиштирма хажмининг узгариб бориши, полимерланиш жараёнининг тезлигини кузатишга имкон беради. Бундай текшириш диламетр аталувчи асбобда бажарилади. Диламетрда ингичка шиша найдаги реакцион модда сатхининг узгариши аникланади, чунки мономер полимерга айланганда хар доим унинг солиштирма хажми камаяди. Чунки полимерланиш процессида мономер куш боглари узилиб, молекула улчами катталашади. Натижада унинг зичлиги ортади. Полимернинг зичлиги мономернинг зичлигидан хар доим катта булади.

Структураси чизиксимон эрувчан полимернинг уртача молекуляр массасини, хамда фракцион таркибини аниклаш, полимерланиш ва поликонденсатланиш реакцияларининг механизмлари тугрисида кушимча маълумотлар беради. Полимерланиш реакциясига кирувчи моддалар таркибида куш бог ёки бошка туйинмаган группалар булиши шарт. Бундай моддалар таркибида бир туйинмаган функционал группа тутганларга барча винил хосилалар, альдегидлар, кетонлар, ацетилен ва унинг хосилалари мисол була олади. Полимерланишга мойил куидаги боглар маълум:



Термодинамик нуктаи назардан караганда полимерланиш жараёнида мономернинг эркин энергияси камаяди:

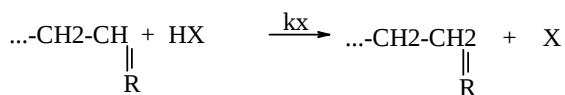
$$\Delta F = \Delta H - T\Delta S$$

Бу формулада: ΔF - система эркин энергиясининг узгариши;

ΔH - система энтальпиясининг узгариши (реакция иссиклик эффектининг тескари ишора билан олинган микдорга тенг); ΔS - система энтропиясининг узгариши.

Полимерланиш жараёнида системанинг энтропияси камаяди. Олефинлар полимерланганда ундаги бир куш бог узилиб, икки оддий бог пайдо булади. Бу богларининг хосил булиш энергиялари орасидаги фарк реакциянинг иссиклик эффектига тенг булади, яъни реакциянинг иссиклик эффекти $350 \cdot 2 - 610 = 90$ Кж/мольга баробар. Баъзан фазавий тускинлин натижасида йуколаётган энергиянинг микдори шунчалик каттаки, термодинамик нуктаи назардан мономер полимерга айланмаслиги хам мумкун. Бундай мономерларга 1,1 – дифенилэтен, 1,1-дибром, 1,1-дихлорэтанлар мисол була олади. Винил ва дивинил бирикмаларнинг полимерланиши махсус инициатор ёки катализаторлар иштирокида бориб, уларнинг тезлиги радикал ёки каталитик полимерланиш механизмларига караб турли даражада булади. Радикал полимерланишнинг характерловчи уч элементар реакциялар, яъни актив марказнинг пайдо булиши, занжирнинг усиши ва узилиши турли тезликка эга.

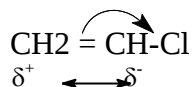
Шунингдек, реакция давомида усиш марказининг узатилиш хам кузатилади.



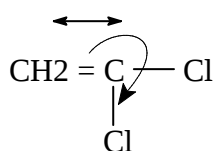
Турли галоген уринбосарли диенларнинг хусусиятлари солиштирилганда таркибида фтор тутган мономерларнинг полимерлаш хусусияти кучли, атоми борларники ундан кучсизрок, атоми бор эса янада кучсизрок эканини кузатиш мумкин. Яъни мономерларнинг реакцион қобилияти - галоген атомларнинг улчамлари ва улар манфийлигининг миқдори даражасига боғлиқ. Агар изопреннинг полимерланиш тезлиги шартли равишда 1 га тенг деб олинса, унда галоген алмашган диенларнинг полимерланиш тезлиги қуйидагича бўлади.

мономерлар	полимерланиш тезлиги (шартли бирлик)
$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	1
$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	700
$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{Br} \end{array}$	1000
$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{I} \end{array}$	1500

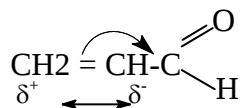
Этилен ва бутилен хосилаларидаги кутбланувчи уринбосарлар мономер куш богларини кутбланиши натижасида уларнинг активлиги ошади. Куш богларнинг кутбланиш даражаси уринбосарлар жойлашувини ассиметриклигига караб кучайиб буради. Молекуладаги куш богни кутблашини натижасида мономер дипол тузилишига эга булиб келади ва унда дипол моменти вужудга келади. Масалан, винилхлориддан электрофил хлор атомининг таъсири остида электронларнинг зичлики куйидаги тартибда узгаради ва молекула маълум микдордаги дипол моментга эга булиб қолади:



Винилхлоридда эса электрон зичлиги галоид атомларига томон купрок силжиган булади. Шунинг учун хам унинг дипол моменти микдори каттарок кийматга эга δ^+ δ^-



Мономерлар кушбоглари кутбланишда нитрокарбонил-, карбоксил-, нитрил-, сульфо- группалар ҳам электрофил группалар хусусиятларини бажаради, яъни улар таъсирида кушбогнинг электрон зичлиги камаяди:

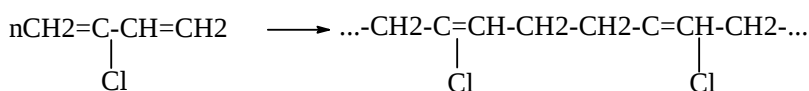


Бундай уринбосарларга карама-карши уларок, арил-, алкил-, алкокси-группалар мономерлар кушбоглари электрон зичлигини оширади. Бундай мономерларга пропилен, изобутилен, оддий винил эфирлар ва бошқалар мисол була олади. Улар кушбогда электрон зичлигини ортиши куйидаги схема билан ифодалаш мумкин:



Одатда, кимёвие моддалар дипол моментлар Дебай бирлигида улчанади. Полимерлар макромолекуласи мономернинг таркибига ундаги боглари хусусиятларига караб, чизиксимон, тарқмокланган ёки турсимон тузилишига эга булади. Таркибида биргина кушбог бор ва барқарор структурали мономерлар чизиксимон полимер молекулалар ҳосил қилади. Агар мономер таркибида бир хил булган икки ва ундан кўп кушбог бўлса, уларнинг ҳаммаси полимерланиш реакциясида қатнашиб, қушимча турсимон тузилишга эга, структураси уч улчамли полимер ҳосил булади. Винилхлорид полимерланганда усаётган макромолекулалардан хлор атомлари ажратиб, янги актив марказ пайдо булади ва унинг ҳисобига полимерланиш жараёнида тарқмокланган макромолекула ҳосил қилади. Турсимон тузилишга эга, структураси уч улчамли полимерлар эритувчида эримайди, температура таъсиридан суюкланмайди. Бу типдаги бирикмалар полимерланганда барча мономерлар реакцияга киришиб, турсимон макромолекулалар ҳосил бўганча давом этади. Дивинил мономерлар ҳам винил мономерлар сингари узининг кимёвий таркиби ва тузилишига караб турли шароитда турлича полимерланади.

Бундай мономерлар полимерланишида занжирнинг узиши фақат битта кушбогнинг очилиши билан ҳам бошланиши мумкин. Бунда дастлаб чизиксимон макромолекула ҳолис бўлиб. Унинг ҳар бир халқасида биттадан кушбог ҳосил қилади. яъни



Кейинчалик полимерланиш шароитини узгартириб. макромолекуладаги қолган кушбоглари ҳам реакцияга киришиш ва турсимон полимер ҳосил қилиш мумкин

Мавзу бўйича такрорлаш учун саволлар

4. Полимерланиш реакциясига қандай омиллар таъсир қилади?
5. Полимерланиш реакциясига мономер тузилиши қандай таъсир қилади?
6. Полимерланиш реакциясида системанинг ички энергияси, энтальпияси ва энтропияси қандай ўзгаради?

7. Кандай ҳолларда полимерланиш реакциясида турсимон тузилишли полимер ҳосил бўлади?

Таянч тушунчалар

Полимерланиш кинетикаси, полимерланиш тезлиги, нурнинг интенсивлик даражаси, инициатор концентрацияси, полимерланишга мойиллак, ички энергия, энтальпия, энтропия.

Ушбу мавзу бўйича руйхатдаги 1, 2, 3, 4, ва 11 адабиётлар тавсия этилади.

МАВЗУ 7: СОПОЛИМЕРЛАНИШ РЕАКЦИЯСИ

РЕЖА

1. Сополимерланиш ҳақида қисқача тушунча
2. Сополимерланиш жараёнида занжирнинг ўсиши
3. Сополимерланиш жараёнида занжирнинг узилиши
4. Сополимерланиш константалари ёки мономерларнинг нисбий реакцион қобиляти

Икки ва ундан ортиқ тур мономерларининг биргаликда полимерланиш реакцияси сополимерланиш реакцияси деб, ҳосил бўлган полимер эса сополимер деб аталади.

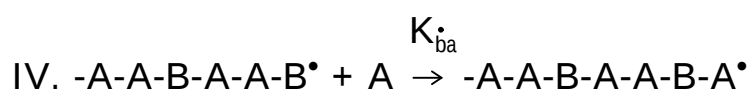
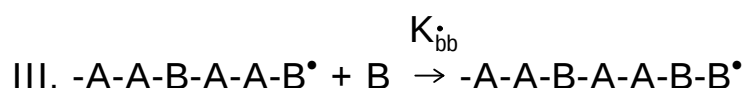
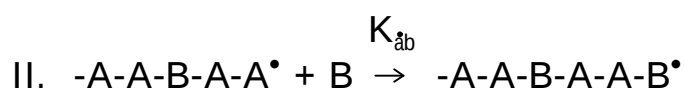
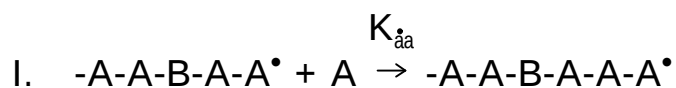
Сополимерланиш реакцияси, керакли талабга жавоб бера олувчи полимерлар синтез қилишнинг асосий усулларида бири ҳисобланади, чунки бунда полимерланувчи мономерларнинг сони ва турларини ҳамда уларнинг ўзаро миқдорий нисбатларини ўзгартириб, турли ҳоссаларга эга бўлган сополимер олиш мумкин.

Полимерланиш қобиляти ҳар хил бўлган икки мономер аралашмасининг сополимерланишидан ҳосил бўлган макромолекулалар таркибида ҳар иккала мономер ҳалқаларини учратиш мумкин, яъни бунда ўсаётган занжир реакцияда иштирок этувчи мономерларнинг ҳар иккаласи билан ҳам реакцияга киришган бўлади. Демак, макрорадикалнинг хоссаси, асосан, унинг учидаги мономер ҳалқаси хусусияти билан характерланади.

Мисол учун сополимерланиш жараёнида А ва В мономерлардан эркин радикал ҳосил бўлиш тезлиги K_a ва K_b билан белгилансин. Уларнинг қиймати

А ва В мономерлардан актив марказ ҳосил бўлиш (V_{iA} ва V_{iB}) тезлигига боғлиқ.

Сополимерланиш жараёнида занжирнинг ўсиши оддий полимерланишдагидан фарқ қилади. У ҳар бири ўзига ҳос тезлик константасига эга тўртта реакция билан характерланади. Бу реакциялар қуйидагича ифодаланади.



Бу реакцияларда системада содир бўлаётган ҳар бир реакциянинг тезлик константаси K билан белгиланган, жумладан:

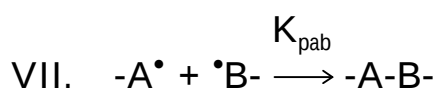
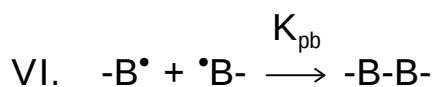
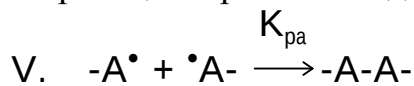
$K_{a\bullet a}$ - учиди А мономерли актив маркази бўлган, ўсаётган макрорадикал билан А мономер молекуласи орасидаги реакциянинг тезлик константаси;

$K_{a\bullet b}$ - учиди А мономерли актив маркази бўлган, ўсаётган макрорадикал билан В мономер молекуласи орасидаги реакциянинг тезлик константаси;

$K_{b\bullet b}$ ва $K_{b\bullet a}$ - учиди актив В мономерли макрорадикалнинг В ва А мономер молекулалари билан реакциялари тезлиги константалари.

Реакциялардан қайси бирининг тезлиги каттароқ бўлса, ҳосил бўлаётган сополимернинг таркиби, ўша реакцияга мувофиқ тез бирикаётган мономер ҳалқаси билан бойиган бўлади.

Сополимерланишда ҳам занжирнинг узилиши гомополимерланишдаги каби қуйидаги реакциялар билан содир бўлади.



Буларда:

K_{pa} - учиди А мономерли актив маркази бўлган, ўсаётган икки макрорадикал ўзаро учрашганида занжирнинг узилиши тезлигининг константаси;

K_{pb} - учиди В мономерли актив маркази бўлган, ўсаётган икки макрорадикал ўзаро учрашганида занжирнинг узилиши тезлигининг константаси;

K_{pab} - учиди актив А ва В мономерлар бўлган икки хил макро-радикалнинг ўзаро учрашиб, ўсаётган занжирни узиш тезлиги константаси.

Сополимерланишнинг бошланғич даврида V, VI, VII узилиш реакциялари ўсиш реакцияларига қараганда шунчалик сустр борадики, улар макромолекуланинг ҳосил бўлишига шартли равишжа таъсир кўрсатмайди дейиш мумкин.

Шунинг учун ҳам А ва В мономерларнинг макрорадикалга бирикиш тезлигини қуйидаги тенгламалар билан ифодалаш мумкин:

$$d(A)/dt = K_{aa}(A^{\bullet})(A) + K_{ba}(B^{\bullet})(A) \quad (1)$$

$$d(B)/dt = K_{bb}(B^{\bullet})(B) + K_{ab}(A^{\bullet})(B) \quad (2)$$

Агар системада вақт бирлиги ичида пайдо бўлаётган ва сарфланаётган А радикаллар миқдори ўзаро тенг бўлса, яъни А радикаллар сони муайян вақт ичида ўзгармаса, бу радикал учун стационарлик тенгламаси қуйидагича ёзилади:

$$V_{iA} + K_{ba}(B^{\bullet})(A) = K_{ab}(A^{\bullet})(B) + K_{pa}(A^{\bullet})(A^{\bullet}) + K_{pab}(A^{\bullet})(B^{\bullet}) \quad (3)$$

Худди шундай шарт билан В радикалнинг стационарлик тенгламаси тузилади:

$$V_{iB} + K_{ab}(A^{\bullet})(B) = K_{ba}(B^{\bullet})(A) + K_{pb}(B^{\bullet})(B^{\bullet}) + K_{pba}(A^{\bullet})(B^{\bullet}) \quad (4)$$

Бу тенгламаларда:

V_{iA} , V_{iB} - А ва В мономерлардан актив марказ ҳосил бўлиш тезлиги

Макрорадикал ўсаётганда актив марказнинг А радикалдан В радикалга ва В радикалдан А радикалга ўтиши эҳтимоллиги (II ва IV реакцияларга биноан), шу занжирларнинг узилиши эҳтимоллигидан анча устун. Шунинг учун ҳам стационарлик тенгламалари (3) ва (4) даги занжирнинг узилишини ифодаловчи қисмларни тушириб қолдириш мумкин.

Шунингдек, актив А радикалдан В га ва В радикалдан А га ўтиш тезлиги А ва В мономерлардан актив марказ пайдо бўлиши тезлигига қараганда анча устун; бошқача айтганда А мономернинг В радикалга, В мономернинг А радикалга бирикиши тезлиги ташаббусланиш реакцияси (инициатор парчаланиши натижасида ҳосил бўлган актив радикаллар таъсирида мономердан актив марказ ҳосил бўлиши реакциясини ташаббусланиш реакцияси дейилади) тезлигидан анча ортиқдир.

$$V_{iA} \ll K_{ba}(B^{\bullet})(A) \text{ ва } V_{iB} \ll K_{ab}(A^{\bullet})(B)$$

Шу мулоҳазалардан кейин (3) ва (4) тенгламалардан ташаббусланиш тезликлари V_{iA} ва V_{iB} ни тушириб қолдирсак, қуйидаги тенглама ҳосил бўлади:

$$K_{ab}(A^\bullet)(B) = K_{ba}(B^\bullet)(A) \quad (5)$$

Бу тенгламада $A^\bullet \rightarrow B^\bullet$ га ва $B \rightarrow A^\bullet$ га ўтиши тезликлари ўзаро тенг деб қабул қилинган ва бу тенглик сополимерланиш реакциясининг асосий шартларидан биридир. Агар бу шарт сақланмаса, яъни (3) в (4) тенгламалар (5) тенглама ҳолига келтирилмаса, унда физик маънода, сополимерланиш реакцияси содир бўлмай, балки полимерланувчи бир мономер иккинчисига ингибитор бўлиб хизмат қилади, яъни полимерланиш тўхтайди.

Шундай қилиб, (5) тенгламадаги ўзаро тенгликни назарда тутган ҳолда (1) ва (2) тенгламаларни ўзаро нисбатини топсак, ҳосил бўлган сополимерлар таркибини аниқлаш имкониятини берувчи янги тенгламага эга бўламиз:

$$\begin{aligned} d(A)/dt &= K_{aa}(A^\bullet)(A) + K_{ba}(B^\bullet)(A) \\ d(B)/dt &= K_{bb}(B^\bullet)(B) + K_{ab}(A^\bullet)(B) \end{aligned} \quad \text{бундан}$$

$$\frac{d(A)}{d(B)} = \frac{[A] \cdot ([A^\bullet] + [B^\bullet]) K_{aa}/K_{ba}}{[B] \cdot ([B^\bullet] + [A^\bullet]) K_{bb}/K_{ba}} \quad (6)$$

Демак мономерларнинг нисбий реакцион қобилятини уларнинг ўзаро реакцияга киришиш тезлиги константалари нисбати орқали ифодалаш мумкин. Масалан, А мономернинг нисбий реакцион қобилятини қуйидаги нисбатдан:

$$r_1 = K_{a\bullet a} / K_{a\bullet b}$$

В мономерники эса: $r_2 = K_{b\bullet b} / K_{b\bullet a}$ нисбатдан топилади ва бу ифода сополимерланиш константаси деб аталади.

Сополимерланиш константалари ёки мономерларнинг нисбий реакцион қобиляти r_1 ва r_2 лар ҳар ўсаётган радикалнинг қандай тезликда "ўз" мономер ва "бегона" мономер билан бирика олишини характерлайди. Бу константалар бир хил системалар учун ўзгармас қийматга эга.

Қуйида r_1 ва r_2 ларнинг турли қийматларига боғлиқ 4 хусусий ҳолни кўриб чиқамиз.

1-ҳол. $r_1=1$; $r_2=1$; бунда учида иккала мономердан тўғри келган бирини тутган, ўсаётган макрорадикал ҳар икки мономер молекулаларини бир хил тезлик билан бириктириб ола олади. Демак, реакция давомида ҳар бир мономернинг эркин радикали "ўз" мономерини ҳам "бегона" мономерни ҳам бир хил тезлик билан бириктиради. Сополимернинг таркиби дастлабки мономерлар аралашмаси таркибидан фарқ қилмайди.

-ABBAABABAABBA-

2-ҳол. $r_1 < 1$; $r_2 < 1$; иккала сополимерланиш константаси бирдан кичик бўлганда ҳар иккала мономер радикали фақатгина "бегона" мономер

молекуласини осон бириктиради. Сополимер занжирида А ва В мономерлар ҳалқаларининг сони бир хил бўлади. Бунда сополимернинг таркиби мономерлар дастлабки аралашмасининг таркибига боғлиқ бўлмайди, мономерлар ҳалқаларининг макромолекула таркибидаги такрорлануви куйидаги тартибда бўлади:

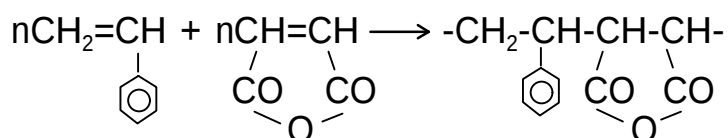


3-ҳол. $r_1 > 1$; $r_2 > 0$; яъни $A^\bullet$ ва $B^\bullet$ билан тувовчи макрорадикаллар фақатгина А мономер молекулаларини бириктиришга ишлатилади. Бу ҳода мономерларнинг дастлабки аралашмасида В мономернинг миқдори ортиқ бўлса ҳам сополимер занжири А мономер ҳалқалари билан бойиган бўлади.

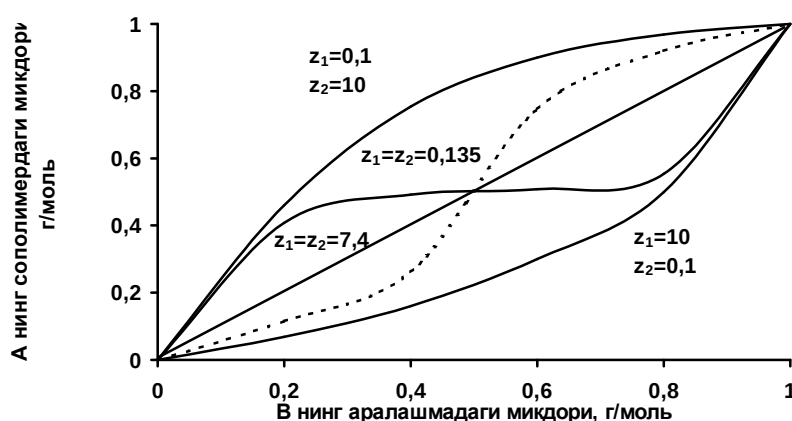


4-ҳол. $r_1 > 1$; $r_2 > 1$; яъни ҳар иккала хил макрорадикал "бегона" мономер молекуласига қараганда "ўз" молекуласини тезроқ бириктириб олади. Бунда ҳар иккала мономер ўзининг гомополимерини ҳосил қилади ва система иккала гомополимернинг оддий аралашмасидан иборат бўлади.

Баъзи моддалар оддий шароитда полимерланмаса ҳам сополимерланиш реакциясига кириша олади. Жумладан, шу вақтгача малеин ангидридининг оддий усулда олинган гомополимери маълум эмс, аммо у стирол билан куйидагича сополимер ҳосил қилади:



Куйидаги расмда r_1 ва r_2 қийматлари ҳар хил бўлган бир неча полимер системаларининг таркиби ифодаланган.



Шуни ҳам таъкидлаб ўтиш керакки бир хил мономерни ўзи ҳар хил сомономерлар билан сополимерланганда турли катталиқдаги сополимерланиш константасига эга бўлади, яъни ҳар хил сомономерлар билан турлича тезликда сополимерланади.

Сополимерланувчи мономерлар ва уларнинг сополимерланиш константалари

A	B	r_1	r_2
Стирол	Бутадиен	0.78	1.39
Акрилонитрил	Бутадиен	0.05	0.35
Винилхлорид	Винпилацетат	1.68	0.23
Стирол	Метилметакрилат	0.52	0.46
Винилиденхлорид	Винилхлоид	4.5	0.2

Мавзу8. Ионли ёки каталитик полимерланиш.

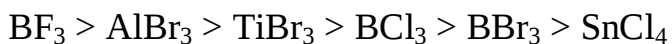
Режа

1. Катионли полимерланиш
2. Анионли полимерланиш
3. Координацион-ионли полимерланиш

Мономерларнинг каталитик ёки ионли полимерланиш процесси катализаторлар иштирокида боради. Каталитик полимерланишда усаётган занжир учиди катион ёки анион булади. Улар узининг мусбат ёки манфий зарядларини занжир буйлаб узатиши оркали молекуланинг усишига имконият тугдиради. Каталитик полимерланиш занжир учиди катализаторнинг кандай ион хосил килишига караб катионли ва анионли полимерланишга булинади.

Катионли полимерланиш.

Катионли полимерланиш кучли кислоталар ва Фридель-Крафтс катализатори иштирокида боради, бундай катализаторлар электронларнинг кучли акцепторлари хисобланади. Фридель-Крафтс катализаторларининг полимерланиш процессидаги нисбий активлигини куйидагича ифодалаш мумкин:



Минерал кислоталар ва уларнинг электрон-акцептор тузлари иштирокида содир булувчи катионли полимерланиш реакциясини куйидаги умумий формула билан ифодалаш мумкин:

Бунда ҳосил булган катион мономер молекуласи билан бирикиб, занжирни узунлаштиради ва узининг мусбат зарядини кейинги бириккан мономер молекуласига узатади:

Бу реакцияда катализаторнинг ажралиб чиқиши натижасида занжир узилади:

Демак, ионли полимерланишда занжирнинг узилиши радикал полимерланишдагидан фарк қилиб, бир водород атомининг ажралиши натижасида содир бўлади. Катионли полимерланиш паст температурада амалга ошириш учун баъзан мономернинг активланиш энергиясини камайтирувчи моддалар – сокатализаторлар ишлатилади. Сокатализатор сифатида сув ва минерал кислоталар ишлатилиши яхши натижалар беради. Бунда катализатор билан сокатализатор узаро реакцияга киришиб, водород протони ажралиб чиқади ва бу протон мономер молекуласи билан бирикиб, катионли полимерланишнинг актив марказини, яъни карбоний ионини ҳосил қилади. Бун қуйидаги мисолда қуриш мумкин:

Карбоний ионини анион билан тукнаши натижасида реакция занжир узилади ва қуйидаги реакция асосида катализатор ажралиб чиқади:

Катион полимерланиш жараёнининг механизмини қуйидаги схема билан ифодалаш мумкин:

1. Реакциянинг бошланғич даврида катализатор ва мономердан ҳосил булган комплекс кейинги мономер молекуласи билан бирга бирикиб, қуйидаги шаклни олади (актив марказ пайдо бўлиши):
2. Макромолекуланинг узилиши:
3. Занжирнинг узилиши:

Анионли полимерланиш

Анионли полимерланиш катализаторлари сифатида ишқорий металллар ва уларнинг амидлари, металлорганик бирикмалар, юқори валентли металл оксидлар ва электронодонор ҳоссага эга моддалар ишлатилади. Актив марказ ҳосил бўлишида катализатор ва мономер молекулалари узаро реакцияга киришиб, анион комплексини ҳосил қилади:

Бу комплекс янги мономер билан бирикиб, узининг манфий зарядини шу мономер молекуласига узатади:

Бу реакцияда занжирнинг узилиши бирор водород атомининг макроионга бирикиши натижасида содир бўлади. Анионли полимерланишнинг узига хос хусусияти шундаки, у паст температурада ҳам катта тезлик билан давом этади. Температуранинг пасайиши билан анионли

полимерланиш реакциясининг тезлиги ортиб боради. Мисол тариқасида акрилонитрилнинг натрий амид таъсирида аммиакли муҳитда полимерланишини куриб чиқамиз.

Катализатор:

Актив марказнинг пайдо бўлиши:

Занжирнинг узилиши:

Занжирнинг узилиши:

Мономер ва катализатор концентрацияларининг ортиши билан полимерланиш тезлиги ҳам ортади.

Координацион-ионли полимерланиш

Циглер ва Натта томонидан комплекс катализаторларининг кашф этилиши сунгги йилларда анионли полимерланиш соҳасида кулга киритилган энг катта ютуқларидан бири бўлди. Кристалл тузилишидаги ва уринбосарлари фазода тартибли жойлашган полипропилен ҳамда бошқа полиолефинлар худди шундай комплекс катализатор иштирокида олинган бўлиб, улар изотактик ёки синдиотактик полимерлар, катализаторлар эса стереоспецифик катализаторлар дейилади.

Стереоспецифик катализаторлар Менделеев даврий системасининг II ва III группасидаги металлларнинг органик бирикмалари ҳамда IV, V ва VI группа металлларининг галогенли тузлари аралашмасидан иборат. Бундай катализаторлар орасида энг кўп тарқалгани триалкилалюминий ва титан хлориднинг ҳар хил моляр нисбатдаги аралашмаларидир. Алюминий ва унинг органик бирикмалари электрон етишмовчи моддалар ҳисобланиб, улар титан хлорид билан комплекс бирикмалар ҳосил қилади. Полимерланувчи мономер бу комплексдаги Al-C боғи билан бирикиб, занжирнинг узиш реакциясини бошлайди.

Комплексдаги актив ҳисобланган Al-C боғи каттик катализаторнинг сиртида бўлади ва шу сиртда хемосорбция қилинган мономер молекулалари билан учрашади. Мономер қўш боғидаги π - электронлар билан катализатор сиртининг узаро таъсири натижасида содир бўладиган хемосорбция процесси натижасида мономер қўш боғининг электрон булутлари қайта тақсимланади ва унинг барқарорлиги камаёди. Полимерланишни ташаббуслантирувчи Al-C боғи ва мономер молекуласи бир-бирига нисбатан катализатор сиртида муайян ҳолатда жойлашган бўлади. Усувчи занжирга бирикиш учун яқинлашаётган мономер молекуласининг фазовий ҳолати пайдо бўлаётган полимер занжирининг конфигурацион тузилишига, катализаторнинг таркиби ва сиртининг физик-кимёвий хоссаларига боғлиқ бўлади.

Усувчи занжирга келиб бирикаётган янгидан-янги мономер молекулаларининг ҳолати узидан илгари бириккан мономерларнинг ҳолатига ухшаш бўлади. Бу ҳодиса изо- ёки синдиотактик тузилишдаги макромолекулалар ҳосил бўлишида катта роль уйнайди. Агар катализаторнинг стереоспецифик хоссалари кучсиз бўлса, у ҳолда у

системада атактик ва изотактик полимер макромолекулаларнинг аралашмаси ҳосил бўлади.

Актив комплекс катализаторлар ҳосил бўлишида аввал триалкилалюминий ва титан хлоридлар узаро реакцияга киришади, бунда металл ионлари қисман қайтарилади. Масалан: эквивалент миқдордаги триизобутилалюминий ва тетрахлортитан узаро реакцияга киришганда титан хлорид ҳосил бўлади.

Агар комплекс катализатор ҳосил қилишда олдиндан қайтарилган титантрихлорид ишлатилса, ҳосил бўлган полимернинг тузилиши бошқача бўлади. Демак, комплекс металлоорганик катализаторларнинг активлиги уларнинг таркибигагина эмас, балки олиниш усуларига ҳам боғлиқдир. Этилен полимерланишининг кинетик хоссаларини текшириш натижасида, бу реакцияда катализаторнинг энг актив таркибий қисми титантрихлорид эканлиги, пропиленнинг полимерланишида эса титантетрахлорид эканлиги аниқланган. Стереоспецифик полимерланиш процессининг мукаммал текшириш натижасида, унинг анионли механизм бўйича ва комплекс катализаторлар сиртида бориши аниқланган.

Мавзу9: Координацион полимерланиш

1. координацион полимерланиш реакцияларининг моҳиятини тушунтириш
2. Ион- координацион полимерланиш.
3. Циглер-Натта катализатори.
4. Стереорегуляр (мунтазам тартибли) полимерлар олиш.
5. Изотактик, синдиотактик ва атактик полимерлар тузилиши.
6. Полимерланиш жараёнларининг технологик усуллари

Асосий адабиётлар:

1. Аскарров М.А., Ёриев М., Ёдгоров Н. Полимерлар физикаси ва химияси. Тошкент 1993. 350 б.
2. Шур А.М. Высокомолекулярное соединения. Учебник, М.: Высшая школа. 1981.
3. Кулезнев В.Н., Шершнев В.А. Физика и химия полимеров, М. Высшая школа. 1988. 313 с.
4. Семчиков Ю.Д. Высокомолекулярные соединения. М., Нижний-Новгород. Академия. 2001.

Ион-координацион полимерланиш. Стереорегуляр полимерлар

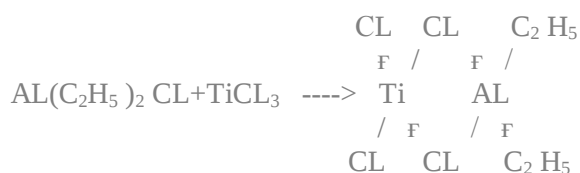
Икки ёки уч компонентли ион комплекслар таъсирида мономерларнинг полимерланиб стереорегуляр тузилишга эга бўлган юқоримолекуляр бирикмалар

ҳосил қилиш жараёни ион координацион полимерланиш дейилади. Ион координацион комплексларининг мономер молекуласи билан ўзаро таъсирлашуви натижасида қутбланган мономер гетеролитик парчаланиб актив марказ, қутбланган-мономер комплексни ҳосил қилади. Ион-координацияси тузилишга эга бўлган юқори даражада фаол махсус катализаторларни Циглер ва Натта катализаторлари дейилади. Улар даврий системадаги I-III группа металлларининг алкил ҳосилалари IV-VIII группаларидаги d-металларнинг ҳосилалари билан ҳосил қилган комплекс бирикмалардир.

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

Буларга мисол қилиб ҳозирги пайтда углеводородлардан олинадиган ва кўп қўлланилаётган изопрен, бутадиен каучукларини келтириш мумкин. Олефинлардан олинадиган полимерларга мисол қилиб полипропилен полимерини олиш мумкин. Полипропилен стереорегуляр полимерида махсус ленталар мустаҳкамликга эга. Булардан денгиз кемалари учун канатлар олинади.

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



ТАЯНЧ ИБОРАЛАР: полимерланиш, инициаторлар, радикал полимерланиш, ионли полимерланиш,

Полимерланиш жараёнларининг технологик усуллари

Техникада полимерланиш жараёнларининг асосан уч хил усули бор.

- 1) Блок полимерланиш
- 2) Эритувчи модда иштирокида полимерланиш (лок усули)
- 3) Эмульсион полимерланиш

1) Блок полимерланиш.

Суюқ ҳолдаги мономерларнинг ҳеч қандай эритувчисиз яхлит ҳолда полимерланиш усули блок полимерланиш дейилади. Бу усулда каттиқ яхлит полимер ҳосил бўлади. Унинг шакли эса реакция олиб борилган идишнинг шаклига ўхшайди. Одатда блок полимерланиш реакцияси кўпинча органик К-

оксидлар иштирокида, қисман эса нур таъсирида олиб борилади. Бу усулнинг асосий камчилиги шундаки унда реакция муҳитнинг ҳароратини барқарорлаштириш ва реакцияда ажралган иссиқликни ўз вақтида йўқотиш қийин бўлади. Ҳароратни ҳаддан ташқари ортиб кетиши идишнинг ўрта қисмида полимер занжирларни деструкциялайди ва уларни полимерларни ўртача молекуласини камайтиради. Шу сабабли реакцияни паст ҳароратда олиб боришда ва реактивни ҳажмини камайтиришга ҳаракат қилинади. Бу усулда олинган яхлит полимерни қайта ишлаш қийин, шунинг учун ҳам блок усули полимерга қайта ишлаш талаб қилинмайдиган ҳоллардагина кўпроқ фойдаланилади. Жумладан метилметакрилатдан полиметилметакрилат олишда стиролни полистиролга айлантиришда бу усулни қўллаш мумкин. Масалан, самолётсозликда кўп ишлатиладиган материал органик шиша блок полимерланиш усули билан ҳосил қилинади.

2) Полимерланишнинг лок усули.

Эритмада полимерланиш ёки лок усули икки хил бўлиши мумкин. 1-усулга биноан дастлаб олинган эритувчилар мономер ҳам ва ундан олинган полимер ҳам яхши эриши керак. Ҳосил бўлган полимерни эритмада ажратиб олиш учун эритувчи буғлатиб юборилади ёки полимерни эритмада чўктирилади. Эритмада полимерланишнинг 2-усулига биноан олинган эритувчида мономер эрийди, аммо ҳосил бўлган полимер эрмайди ва полимер кукунсимон чўкма ҳолида олинади. Эритмада полимерланишнинг асосий афзаллиги, ҳосил бўлган тайёр эритмани лок сифатида ишлатиш мумкин. Камчилиги шундаки полимерни эритувчидан ажратиш керак бўлса, анча қийинчиликларга дуч келади. Шу сабабли эритувчига эриган полимерни тўғридан тўғри саноат ва қурилишда ишлатилади. Шунинг учун лок усули дейилади. Эриган полимердан тола ва пардалар олиш мумкин. Бу усул "Навои азот" бирлашмасида тола олиш учун ишлатилади.

3) Эмульсион полимерланиш.

Бу усул саноатда синтетик полимерлар олишда энг кўп қўлланиладиган усулдир. Унинг афзаллиги шундаки эмульсион полимерланиш реакцияси паст ҳароратда ҳам катта тезлик билан боради ва ҳосил бўлган полимер молекуласи бошқа усуллар билан олинган полимерларга қараганда кўпроқ монодисперслик хусусиятига эга бўлади.

Мономернинг сувдаги эмульсиясини барқарор қилиш учун унга, одатда, эмульгаторлар қўшилади.

Эмульгаторлар сифатида деярли барча совунлар жумладан ишқорий металлларнинг олеат, пальмитат, лаурат тузлари, ароматик сульфокислоталарнинг натрийли тузи, айниқса натрийизобутилнафталин моносулфат (Некаль) кўп ишлатилади.

Эмульгатор модда молекулаларига биринчидан, узун ва қутбланмаган углеводород занжири бўлса, иккинчидан бу молекулалар таркибида қутбланувчи карбоксил ва сульфогруппалар бўлади. Улар углеводород билан сув чегарасидаги сирт таранглик кучини камайтиради ва мономернинг сувда эмульсияланишини осонлаштиради. Мономер томчиларининг юпқа эмульгатор пардалар билан ўралиши эмульсиянинг барқарорлигини оширади. Эмульсион полимерланишнинг

инициаторлари сифатида сувда эрувчан персульфат, перборат, водород пероксид ва шунга ўхшаш моддалар кўп ишлатилади.

Бундай полимерланиш жараёнининг регулятори сифатида (яъни муҳитнинг pH тугунлигини ва эмульсиянинг барқарорлигини оширувчи моддалар сифатида) бикарбонатлар, фосфатлар ва ацетат тузлари ишлатилади. Юқорида айтиб ўтилганларга биноан аввал мономернинг сувдаги эмульсияси ҳосил бўлиб унинг полимерланиши натижасида полимер латекси ҳосил бўлади. Бундай латекслар техникада тўғридан тўғри ишлатилиши ҳам мумкин. Латексда полимерни ажратиб олиш учун унга махсус чўктирувчи моддалар - электролитлар қўшилади. Эмульсион полимерланишни кинетик хусусиятларини текшириш шуни кўрсатадики, эмульгатор эмульсиянинг барқарорлигини оширибгина қолмасдан, балким реакциянинг механизмига ҳам таъсир кўрсатади. Эмульгаторнинг концентрацияси ортиши билан полимерланиш жараёнининг тезлиги ҳам ортади.

Эмульсион полимерланиш усулининг иккинчи тури суспензион полимерланиш дейилиб, латекс полимерланиш усулидан ҳосил бўладиган полимер заррачаларининг йириклиги билан фарқ қилади.

Бундай реакцияларда инициатор сифатида бензоил пероксид ва диазобирикмаларнинг айни мономердаги эритмаси ишлатилади. Суспензиянинг барқарорлигини ошириш учун сувда эрувчан стабилизаторлар жумладан, поливинилспирт ёки желатини қўшилади. Реакция натижасида ҳосил бўлган полимер доналари ёки "марваридлар" нинг йириклиги реакцион идиш ичига ўрнатилган қорғичнинг айланиш тезлигига боғлиқдир. Қорғичнинг тез айланиши мономер томчиларини майдалаб юборади ва натижада майда заррачали полимер ҳосил бўлади. Инициатор мономер томчилари ичида эриган ҳолда бўлганлиги учун бундай жараёни томчи ичидаги блок полимерланиш деб ҳам қараш мумкин. Техникада эмульсион полимерланиш усулининг кенг қўлланилишига асосий сабаблардан бири реакцияда ажраладиган иссиқликни камайтириш имконияти бўлса, иккинчидан, бунда ажойиб хоссаларга эга бўлган полимерлар ҳосил бўлади. Учинчидан, бу усулда кукунсимон ёки донадор полимер ҳосил бўлиб, уни ажратиб олиш, тозалаш ва саноатда буюмлар олиш учун қайта ишлаш анча осон бўлади.

ТАКРОРЛАШ УЧУН САВОЛЛАР:

1. Табiiй ва синтетик полимерлар пайдо бўлишининг фарқи нима?
2. Полимерланиш ва поликонденсатланишни таърифлаб беринг.
3. Полимерланишнинг босқичларини тушунтириб беринг.
4. Радикаллар қандай пайдо бўлади? Инициаторлар нима? Мисоллар келтиринг.
5. Катионли полимерланиш қандай боради? Мисоллар келтиринг.
6. Анионли полимерланиш қандай боради? Мисол келтиринг.
7. Ион-координацион полимерланишни таърифлаб беринг.
8. қандай катодизаторларни Циглер-Натта катодизатори дейилди?
9. Стереорегуляр полимерлар занжири қайси ҳолатда бўлади?
10. Стереорегуляр полимерларга мисоллар келтиринг.

Мавзу: 10. Поликонденсатланиш реакциялари

режа

1. поликонденсатланишнинг полимерланиш реакциясидан фарқланиши.
2. гетеро- ва гомополиконденсатланиш
3. чизиксимон ва уч ўлчовли фазовий поликонденсатланиш
4. мувозанатли ва мувозанатсиз поликонденсатланиш
5. Поликонденсатланиш реакцияларининг амалий усуллари
6. Миграцион (босқичли) поликонденсатланиш
7. Поликонденсатланиш жараёнининг технологик усуллари
8. Поликонденсатланиш жараёнини массада олиб бориш
9. Поликонденсатланиш жараёнини эритмада олиб бориш

Асосий адабиётлар:

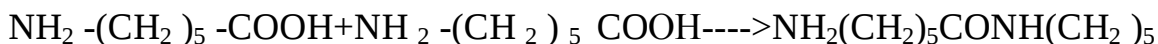
1. Аскарлов М.А., Ёриев М., Ёдгоров Н. Полимерлар физикаси ва химияси. Тошкент 1993. 350 б.
2. Шур А.М. Высокомолекулярное соединения. Учебник, М.: Высшая школа. 1981.
3. Кулезнев В.Н., Шершнева В.А. Физика и химия полимеров, М. Высшая школа. 1988. 313 с.
4. Семчиков Ю.Д. Высокомолекулярные соединения. М., Нижний-Новгород. Академия. 2001.

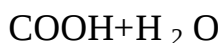
1. Гомо - ва гетерополиконденсатланиш.

Поликонденсатланиш реакциясига кириша оладиган мономерлар таркибида икки хил функционал группа ўзаро реакцияга киришиб молекула қолдиқларини бир - бирига "тикади" (боғлайди). Поликонденсатланиш реакцияси таркибида икки ёки ундан ортиқ турли функционал группалар бор моддалар кириша олади.

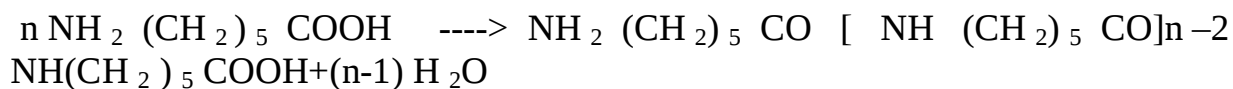
2. Мономерлар функционал гуруҳлари ва пайдо бўладиган бўғинлар.

Агар мономер таркибида иккита функционал группа (бифункционал) бўлса, чизиксимон поликонденсатланиш жараёни бўлиб, чизиксимон полимер ҳосил бўлади. Бундай реакцияга аминокислоталар аминоспиртлар ва оксикислоталарнинг поликонденсатланиш мисол бўла олади. Мисол тариқасида ϵ -аминокапроон кислотадан поликапролактама ҳосил бўлишини кўрамиз.

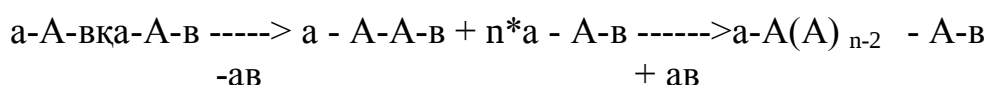




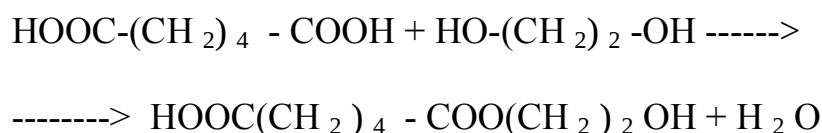
босқичма – босқич молекула ўсиб боради ва натижада умумий ҳолда



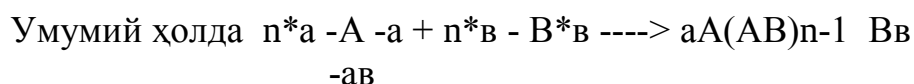
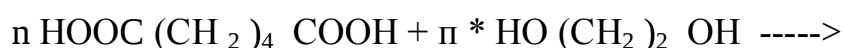
Агар бир модданинг ўзида ҳар хил функционал атомлар гуруҳи бўлса, улар ўзаро таъсирлашиб юқори молекуляр бирикма ҳосил қилса бундай жараён гомополиконденсатланиш дейилади. Бу жараёни умумий тенглама билан ифодалаш мумкин.



Агар поликонденсатланиш реакциясида икки турдаги бир хил функционал атомлар гуруҳи бор бирикмалар катнашса, бундай жараён гетерополиконденсатланиш дейилади. Мисол тариқасида адипин кислотанинг этиленгликол билан поликонденсатланишини кўрамиз.



Босқичма - босқич молекула ўса боради ва натижада чизиқсимон полиэфир ҳосил бўлади



Поликонденсатланиш жараёнида иккитадан ортиқ функционал атомлар гуруҳи бўлган мономерлар катнашса, фазовий тўрсимон тузилишга эга бўлган полимерлар ҳосил бўлади.

Шундай қилиб мономерларнинг функционал гуруҳлари қуйидагилар бўлиши мумкин.

- ОН гидроксил гуруҳи
- COOH карбоксил
- NH₂ амин
- N=Cқо изоционат ва бошқалар

Поликонденсатланиш натижасида ҳосил бўлган полимернинг номланиши кўп вақт бўғинлараро боғланишдан боғлиқ бўлади.

Бўғинлараро боғланиш ҳосил бўлган бирикмалар

- O -

Оддий полиэфир

- C - O -



Мураккаб полиэфир

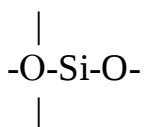
-NH-CO-

Полиамид

O - C - NH -



Полиуретан



Полисилоксан

Поликонденсатланишнинг асосий босқичлари полимерланиш жараёнига ўхшаб, поликонденсатланиш жараёни ҳам уч босқичдан иборат:

1)Занжирнинг ҳосил бўлиши. Реакция муҳитининг ўзида функционал гуруҳлар бир-бири билан боғланиб занжир пайдо бўлиши мумкин.

2)Занжирнинг давом этилиши. Макромолекуланинг ҳосил бўлиши. Биринчи босқичда иккита мономер бир-бири билан боғланиб димер ҳосил қилади, ундан кейин тример, тетромер ҳосил бўлиб, шундай давом этаверади. Ҳосил бўлган ди-три- ва тетрамерлар бир-бири билан боғланиб полимерлар ҳосил қилади.

Полимерланишдан поликонденсацияланиш механизмининг фарқи шундан иборатки, ҳар бир босқич жараёнида барқарор молекулалар ҳосил бўлиб, уларни реакция муҳитидан ажратиб олиш мумкин. Шу сабабли поликонденсатланиш жараёни босқичли жараёндир. Занжирнинг узилиши.

3)Макромолекула ҳосил бўлишининг тўхталиши.

Бу асосан икки ҳолатда содир бўлади.

1)Молекула қолдиқ гуруҳларининг дезактивланиши, яъни қолдиқ гуруҳ билан бирта функционал гуруҳи бўлган модда реакцияга киришиб молекуланинг давом этилиши тўхтатилади.

2) Молекула кимёвий актив бўлишига қарамасдан реакция бормайди, макромолекула ўсмайди. Бунда реакция шароитини ўзгартириш керак.

II. Поликонденсатланишнинг техник ва технологик усуллари

Кўп вақт суялтирилган ҳолатда поликонденсатланиш реакцияси мақсадга мувофиқдир. Бунда мономерлар эквивалент миқдорларда реакцион муҳитда киритилади ва реакция бир неча соат давом эттирилади. Реакцион муҳитдан аралаштирилиб, муҳит ҳарорати суялтириш ҳароратидан $15-20^{\circ}\text{C}$ да юқори бўлиши керак.

Суялтирилган ҳолатда поликонденсатланишнинг қуйидаги афзаллик ва камчиликлари мавжуд:

а) Юқори ҳароратда поликонденсациялаш (кўп вақт 25°C дан юқори) бунда қовушқоқлик пасаяди ва қуйи молекулали моддаларни ҳайдаш осонлашади.

б) Жараённинг давомийлиги (бир неча соат).

в) Жараённинг инерт газлар муҳитида олиб бориш.

г) Ҳосил бўлган реакция маҳсулотларини тез муҳитдан чиқариш

Технологик камчиликнинг асосийси бу энергиянинг кўп сарфланишидир. Суялтирилган ҳолатда олинган полимерлар сову= ҳолатда гранула шаклида кесилиб сақлаш ва ташиш учун қулай шаклларда олинади. Бу усул билан саноатда полиамидлар, полиэфирлар ва полиуретанлар олинади.

Эритмада поликонденсациялаш юқори ҳароратда чидамсиз мономерлар ва полимерлар туркуми учун ишлатилади. Агар муҳитда мономерлардан ташқари эритувчи ҳам бўлса, 2 локли усул дейилади.

Бу технологик усулнинг афзалликлари: ҳароратнинг пастлиги, реакция тезлиги ва бошқалар. Баъзи пайтлар реакция натижасида ҳосил бўлган эритмадан тўғридан тўғри, толалар, пардалар (пленка), юзани қопловчилар олиш мумкин. Саноатда эритмада поликонденсатланиб олинган полиэфирлар боғланувчи сифатида ишлатилиб, қурилишда қўлланиладиган ДСП ва ДВП материалларини олишда қўлланилмоқда. Бундан ташқари ҳозирги пайтда эмульсион поликонденсатланиш ва фазалараро поликонденсатланишнинг технологик усуллари қўлланилиш арафасидадир.

МАВЗУ 13: Полимер эритмалари термодинамикаси

РЕЖА:

ФОЙДАЛАНИЛГАН АДАБИЁТЛАР:

1. М.Аскарлов, О.Ёриев, Н.Ёдгоров "Полимерлар физикаси ва химияси" Тошкент, Ўқитувчи, 1993, 205-232 бетлар

2. А.А. Геллер, В.Э.Геллер "Тола ҳосил қилувчи полимерларнинг физикаси-химиясидан қўлланма», Тошкент, Ўқитувчи 1983, 252, 48-51 бетлар

Полимер эритмалари термодинамикаси

Юқори молекуляр бирикмалар эритмалари термодинамик жиҳатдан барқарор, термодинамик мувозанат ҳолатида бўлган системалар ҳисобланади. Эркин энергия зонасининг камайиши билан ҳосил бўладиган системаларгина термодинамик жиҳатдан барқарор бўлади. Бундай системалар ўз концентрациясини ва эриган модда молекулаларининг катта кичиклигини ўзгартирмай узоқ вақт мавжуд бўла олади.

Полимерлар эриган вақтда эркин энергиянинг камайиши, яъни $\Delta G > 0$ бўлишини қуйидагича кўрсатиш мумкин:

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

G - Эркин энергиянинг ўзгармас босим ва ўзгармас ҳароратдаги ўзгариши

H - Энтальпиянинг ўзгариши

S - Энтропиянинг ўзгариши

T - Абсолют ҳарорат

Юқори молекуляр бирикмалар эриганда баъзан иссиқлик чиқади баъзан эса иссиқлик ютилади. Масалан, нитроцеллюлоза ацетонда эриганда иссиқлик чиқади. Полимерлар эритилганда ҳосил бўладиган иссиқлик эффекти икки жараёнга боғлиқ:

Бу жараёнлардан бири полимер молекулалари ўртасидаги боғланишларнинг узилиши (бунда энергия сарф бўлади) ва иккинчиси сольватларнинг ҳосил бўлиши (бунда энергия ажралиб чиқади). Агар

ажралган иссиқлик билан ютилган иссиқлик бир-бирига тенг бўлса, эриш вақтида иссиқлик эффекти кузатилмайди. Агар полимер эриганда иссиқлик ажралса, бу жараён эркин энергиянинг камайиши, чунки ΔH - нинг камайиши ΔG - нинг ҳам камайишини кўрсатади: бу ҳолда $\Delta G < 0$ бўлади ва жараён ўз-ўзича боради. Бу эса полимерлар эритмалари термодинамика қонунларига бўйсунушидан далолат беради.

МАВЗУ 14: Полимерларнинг бўқиши. Бўқиш даражаси.

РЕЖА:

ФОЙДАЛАНИЛГАН АДАБИЁТЛАР:

1. М.Аскарлов, О.Ёриев, Н.Ёдгоров "Полимерлар физикаси ва химияси" Тошкент, Ўқитувчи, 1993, 205-232 бетлар
2. А.А. Геллер, В.Э.Геллер "Тола ҳосил қилувчи полимерларнинг физикаси-химиясидан қўлланма», Тошкент, Ўқитувчи 1983, 252, 48-51 бетлар

Полимерларнинг бўқиши. Бўқиш даражаси.

Бўқиш жараёнида полимер эритувчини ўзига ютади, полимер намунасининг ҳажм ва оғирлиги ортади, ўзининг микроскопик бир хиллигини йўқотмагани ҳолда полимер юмшоқ чўзилувчан бўлиб қолади. +уий молекуляр бирикмаларнинг полимерга диффузияланиши полимернинг тузилишига боғлиқ: Агар полимер аморф бўлса, қайишқоқ макромолекулалар сегментларининг иссиқлик ҳаракати натижасида ғоваклар кўп ҳосил бўлган бўлиб, суюқликнинг ютилиши ортади. Бунда суюқлик молекулалари ғовакларни тўлдириб полимер молекуласи звеноларини бир-биридан ажрата бошлайди. Бу ҳол макромолекуларнинг узоклашишига янги ғовакларнинг ҳосил бўлишига олиб келади. Эритувчи бу ғовакларни тўлдиради. Полимер макромолекулалари бир-биридан етарли даражада узоклашгандагина макромолекулалар ажрала оладилар ва эритмага ўта оладилар. Шундай қилиб, бўқиш эришдан олдин содир бўладиган кинетик эффектдир. Икки бир

хил полимерлар макромолекулаларининг массаси яқин бўлгандан уларнинг бўкиши ва эритма ҳосил қилиши макромолекула формаларидан боғлиқ.

Тармоқланган макромолекулали полимерлар чизиқсимон макромолекуларга нисбатан тезроқ бўкади ва эритма ҳосил қилади. Масалан, крахмал ва целлюлоза.

Молекуляр масса қанча катта бўлса бўкиш ва эриш шунча қийин боради. Молекуляр массанинг камайиши билан полимернинг эриши эса куйимолекуляр бирикмаларнинг эришига ўхшаб боради. Масалан, аввалги тузилиши бузилган (деструкцияланган) каучук бўкмай туриб эрийди.

Полимерларнинг чексиз бўкиши билан бирга чекли бўкиши ҳам учрайди. Чекли бўкиш эритмага ўтмайдиган бўкишдир, яъни полимер маълум даражага бўкгач жараён тўхтади ва эриш содир бўлмайди.

Бу ҳолат кўпроқ кристаллик даражаси кўпроқ бўлган полимерларга яқин кўринади. Пахта толалардаги целлюлоза 10% ли ишқорга бўкади лекин эримайди. Кенаф, джут, рами толаларидаги целлюлоза бу ишқорга кам бўкади. Вискоза толаси (ёғочдан қайта ишлаб олинган толалар) даги целлюлоза бу ишқордан кўпроқ бўкади ва аста секин эрийди.

Полимер макромолекулалари орасидаги "кўприк боғ" деб аталувчи кўндаланг боғнинг мавжудлиги ҳам юқори молекуляр бирикмаларнинг чекли бўкишига сабабчи бўлади. Бунга вулконланган каучук ошланган тери мисол бўла олади.

Макромолекулалараро химиявий боғнинг кўпайиши билан юқори молекуляр бирикманинг эришигина эмас, ҳатто бўкиши ҳам қийинлашади (масалан, эбанид).

Бўкиш миқдорини аниқлаш мақсадида полимернинг бўкиш даражаси α деган тушунчадан фойдаланилади.

$$m - m_0$$

У $\alpha = \frac{m - m_0}{m_0}$ формула орқали аниқланади.

m_0

Бунда m_0 - полимернинг бўкишгача бўлган оғирлиги.

m - полимернинг бўкишдан кейинги оғирлиги.

Шундай қилиб, полимернинг бўкиш даражаси α 1 гр полимерга ютилган суюқлик оғирлигига тенг .

Намунанинг бўкиш даражасини унинг ҳажм ўзгариши орқали ҳам аниқлаш мумкин.

Мавзу:15. Полимер эритмаларини тайёрлаш ва тозалаш режа

1. Полимерларни эриш ҳолига мослаш ва мойил эритувчи танлаш.
2. Эритмани тозалаш, фракциялаш.
3. Полимер эритмаларининг гидродинамик хоссалари.
4. Нисбий, келтирилган ва характеристик қовушқоқлик.
5. Полимерларни молекуляр массаларини аниқлаш усуллари.

Асосий адабиётлар:

1. Аскарров М.А., Ёриев М., Ёдгоров Н. Полимерлар физикаси ва химияси. Тошкент 1993. 350 б.
2. Шур А.М. Высокомолекулярное соединения. Учебник, М.: Высшая школа. 1981.
3. Кулезнев В.Н., Шершнев В.А. Физика и химия полимеров, М. Высшая школа. 1988. 313 с.
4. Семчиков Ю.Д. Высокомолекулярные соединения. М., Нижний-Новгород. Академия. 2001.

Полимерларни эриш ҳолига мослаш ва мойил эритувчи танлаш.

Юқори молекуляр бирикмалар ёки полимерлар эритмалари, деб шундай эритмаларга айтиладики улар макроскопик жиҳатдан бир, икки ва кўп компонентли термодинамик мувозанат система бўлиб, таркибида бир ва ундан ортиқ юқори молекуляр бирикма ва паст молекулали эритувчи ёки эритувчилар аралашмасидан ташкил топган бўлса.

Полимерларни олиш, уларни қайта ишлаш ҳамда тайёр маҳсулот олиш ҳозирги замон технологик жараёнлари полимерлар эритмаларини олиш ва улардан фойдаланишга асосланган.

Юқоримолекуляр бирикмалар эритмасининг ҳозирги замон назарияси аморф полимерларнинг жараёнини (қуйи) молекуляр суюқликларнинг ўзаро аралашиб жараёни каби деб қаралади. +уйи молекуляр икки суюқликнинг аралашиб жараёни ва полимернинг эриши орасидаги ўхшашлик юзаки эмас, улар бир-бирига ўхшайди, лекин чизиксимон полимер қуйи молекуляр моддаларнинг эришига нисбатан, эришдан аввал бўқади.

Полимерларнинг бўқиши. Бўқиш даражаси.

Бўқиш жараёнида полимер эритувчини ўзига ютади, полимер намунасининг ҳажм ва оғирлиги ортади, ўзининг микроскопик бир хиллигини йўқотмагани ҳолда полимер юмшоқ чўзилувчан бўлиб қолади. +уйи молекуляр бирикмаларнинг полимерга диффузияланиши полимернинг тузилишига боғлиқ: Агар полимер аморф бўлса, қайишқоқ макромолекулалар сегментларининг иссиқлик ҳаракати натижасида ғоваклар кўп ҳосил бўлган бўлиб, суюқликнинг ютилиши ортади. Бунда суюқлик молекулалари ғовакларни тўлдириб полимер молекуласи звеноларини бир-биридан ажрата бошлайди. Бу ҳол макромолекулаларнинг узоклашишига янги ғовакларнинг ҳосил бўлишига олиб келади. Эритувчи бу ғовакларни тўлдиради. Полимер макромолекулалари бир-биридан етарли даражада узоклашгандагина макромолекулалар ажрала оладилар ва эритмага ўта оладилар. Шундай қилиб, бўқиш эришдан олдин содир бўладиган кинетик эффектдир. Икки бир хил полимерлар макромолекулаларининг массаси яқин бўлгандан уларнинг бўқиши ва эритма ҳосил қилиши макромолекула формаларидан боғлиқ. Тармоқланган макромолекулали полимерлар чизиксимон макромолекуларга нисбатан тезроқ бўқади ва эритма ҳосил қилади. Масалан, крахмал ва целлюлоза.

Молекуляр масса қанча катта бўлса бўқиш ва эриш шунча қийин боради.

Молекуляр массанинг камайиши билан полимернинг эриши эса қуйимолекуляр бирикмаларнинг эришига ўхшаб боради. Масалан, аввалги тузилиши бузилган (деструкцияланган) каучук бўкмай туриб эрийди.

Полимерларнинг чексиз бўқиши билан бирга чекли бўқиши ҳам учрайди.

Чекли бўқиш эритмага ўтмайдиган бўқишдир, яъни полимер маълум даражага бўкгач жараён тўхтади ва эриш содир бўлмайди.

Бу ҳолат кўпроқ кристаллик даражаси кўпроқ бўлган полимерларга яқин кўринадир. Пахта толаларидаги целлюлоза 10% ли ишқорга бўқади лекин эримайди. Кенаф, джут, рами толаларидаги целлюлоза бу ишқорга кам бўқади. Вискоза толаси (ёғочдан қайта ишлаб олинган толалар) даги целлюлоза бу ишқордан кўпроқ бўқади ва аста секин эрийди.

Полимер макромолекулалари орасидаги "кўприк боғ" деб аталувчи қўндаланг боғнинг мавжудлиги ҳам юқори молекуляр бирикмаларнинг чекли бўқишига сабабчи бўлади. Бунга вулконланган каучук ошланган тери мисол бўла олади.

Макромолекулалараро химиявий боғнинг кўпайиши билан юқори молекуляр бирикманинг эришигина эмас, ҳатто бўкиши ҳам қийинлашади (масалан, эбанид).

Бўкиш миқдорини аниқлаш мақсадида полимернинг бўкиш даражаси α деган тушунчадан фойдаланилади.

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0} \quad \text{формула орқали аниқланади.}$$

Бунда m_0 - полимернинг бўкишгача бўлган оғирлиги.

m - полимернинг бўкишдан кейинги оғирлиги.

Шундай қилиб, полимернинг бўкиш даражаси α 1 гр полимерга ютилган суюқлик оғирлигига тенг .

Намунанинг бўкиш даражасини унинг ҳажм ўзгариши орқали ҳам аниқлаш мумкин.

Полимерларнинг суюлтирилган эритмалари

Макромолекулалари эритмада ўзаро тўқнашмайдиган полимер эритмалари суюлтирилган эритма деб қабул қилинган. Полимер молекуласи узун ва қайишқоқ бўлганлиги учун молекуляр массанинг ўсиб бориши билан уларнинг маълум ҳажмда бир-бирлари билан тўқнашишлар сони ортиб боради. Шунинг учун полимер эритмаларини суюлтириш ва концентрлаш чегараси молекуляр массага боғлиқ. Молекуляр масса қанча катта бўлса, полимер суюлтирилган эритмасининг концентрацияси шунча кичик бўлади. Амалда 0,1-0,01 фоизли полимерлар эритмалари суюлтирилган эритма ҳисобланади.

Полимерларнинг суюлтирилган эритмаларини текшириш билан полимер макромолекуласи шаклини аниқлаш, уларнинг тармоқланиш даражаси ва характери тўғрисида баъзи маълумотларни олиш мумкин.

Макромолекула занжирининг узайиб бориши унда янги сифатнинг пайдо бўлишига макромолекула қайишқоқлигига олиб келади. Ҳатто узунлиги катта бўлмаган молекулаларга айрим атом группаларнинг валент боғланиши атрофида айланиши жуда кўп миқдорда айрим типдаги стереоизомерларнинг пайдо бўлишига олиб келади ва улар айланма изомерлар дейилади.

Иссиқлик ҳаракати таъсирида молекуланинг айрим қисмларининг бундай айланиши амалий жиҳатдан атомлараро масофани ва валент бурчакларни ўзгартирмасдан амалга ошади. Узунлиги етарлича катта бўлганда макромолекула аста-секин ҳар хил шаклларни, яъни чўзинчоқ ва тугунчасимонгача бўлган шаклларни олиши мумкин.

Тартибсиз иссиқлик ҳаракати натижасида пайдо бўлган полимер занжирларнинг бундай айланма изомерлари макромолекулларнинг конформациялари деб аталади.

Бир вақтнинг ўзида макромолекулалар элементар звеносининг тузилиши, химиявий таркиби бир хил бўлишига қарамай, атомларнинг ўзаро фазовий жойланиши билан фарқ қилиши мумкин.

Структурадаги фазовий фарқнинг бундай тури конфигурация деб аталади. Масалан. Стереорегуляр полиизопрен Цис- (табiiй каучук) ва транс- (гуттаперча) структураларига эга бўлиши мумкин.

Каучук ва гуттаперча механик хоссаларига кўра бир-биридан фарқ қилади. Каучук ўз-ўзидан цис- шаклдан транс- шаклга ўта олмайди.

Полимер эритмаларининг қовушқоқлиги.

Одатдаги "нормал" суюқликларнинг қовушқоқлиги, Пуазель қонунига мувофиқ босимга боғлиқ эмас, яъни босим ошганда ҳам суюқликнинг қовушқоқлиги ўзгармай қолаверади. Полимерларнинг суюлтирилган эритмалари ҳам бунга бўй сунади. Лекин концентрация ўзгариб бориши билан полимер эритма хоссалари ўзгаради, яъни концентрация ошиши билан қовушқоқлик ортиб боради.

Шу сабабли кўп адабиётларда полимерларни эритмалари уч бўлимга бўлинган.

1) Полимер суюлтирилган эритмалари, унда полимер концентрацияси 1 %- гача

2) Полимер ўртача эритмалари, унга полимер концентрацияси 2-3%

3) Полимер юқори концентрацияли эритмалари, унда полимер концентрацияси 20-30 %

қовушқоқлик - суюқлик ва эритма ўз заррачаларининг бир-бирига нисбатан силжишига, оқишига ва оқишга қаршилиқ кўрсатиш қобилиятига айтилади.

Суюлтирилган эритма қовушқоқлиги орқали полимер ва унда бўладиган барча ўзгаришлар ҳақида бошланғич маълумотлар олиш мумкин.

қовушқоқликни аниқлашнинг бир неча усуллари мавжуд. Суюлтирилган эритмалар қовушқоқлигини капилляр вискозиметрлар билан аниқлайдилар.

Юқори концентрацияли эритмаларнинг қовушқоқлигини ўлчаш учун одатда шарикли вискозиметрлардан фойдаланилади.

Полимерларнинг концентланган эритмалари.

Эритмада эриган модда макромолекулаларининг бир-бири билан бевосита ўзаро таъсирида бўлган эритмаларни концентрланган эритмалар дейилади. Концентрланган эритмада полимер макромолекулалари агрегатлари ва флуктуацион турлар пайдо қилади.

Улар эритмада ҳар хил тартибли структура турларига эга бўлиши мумкин.

Эритмада куч таъсир этганда ёки босимни кўтарганда бу тартибли структуралар бузилади. Эритма оқиши осонлашади. Полимер

концентрланган эритмаларининг босим ўзгариши билан ўзгарадиган қовушқоқлиги уларнинг структура қовушқоқлиги дейилади. Структура қовушқоқлик эритмада ҳосил бўладиган ички структуралар суюқликнинг оқишини қийинлаштиришидан келиб чиқади. Баъзи технологик жараёнларда бундай қовушқоқлик эффектив қовушқоқлик ҳам дейилади. Кўп адабиётларда бундай қовушқоқликни Ньютон ва Пуазель қонунларига бўйсунмайдиган қовушқоқлик дейилади.

Тўқимачилик ва енгил саноатда қатор полимерлар концентрацияли эритмалари шаклида ишлатилади. Масалан, пойафзал саноатида ишлатиладиган елимлар, тўқима маҳсулотларини пардозлашдаги қуюқловчи моддалар ва ҳоказо. Бундан ташқари полимерларни қайта ишлаш жараёнида ҳам асосан уларнинг концентрациялари эритмалари ишлатилади. Масалан, сунъий ва синтетик толаларни шакллантиришда ишлатиладиган эритмалар ва ҳоказолар. Полимер эритмаларининг физик ва химик ҳамда реологик хоссаларини чуқур ўрганиш уларни қайта ишлашда муаммоларни ечишда ёрдам беради.

МАВЗУ:18. ПОЛИМЕРЛАРНИНГ ФАЗАВИЙ ҲОЛАТИ

РЕЖА

1. Аморф ҳолатнинг пайдо бўлиши
2. Чизиксимон аморф полимернинг термомеханик егри чизиги
3. Аморф полимерларнинг юқори еластиклик ҳолати
4. Полимерларнинг қовушқоқ-оқувчан ҳолти
5. Юқори еластик ҳолатдаги полимерларнинг деформацияга учраши

Оддий жисмларнинг аморф ҳолати яхши ўрганилган. Эриган шакарнинг тез совутиб олинган аморф ҳолати ёки қуйи ҳароратдаги глицеринни ҳолатларини аморф жисмларга мисол қилиб келтириш мумкин. Булар тиниқ ва мўрт бўлади ва шишани эслатади. Қаттиқ жисмларнинг бундай ҳолати шишасимон ҳолат дейилади.

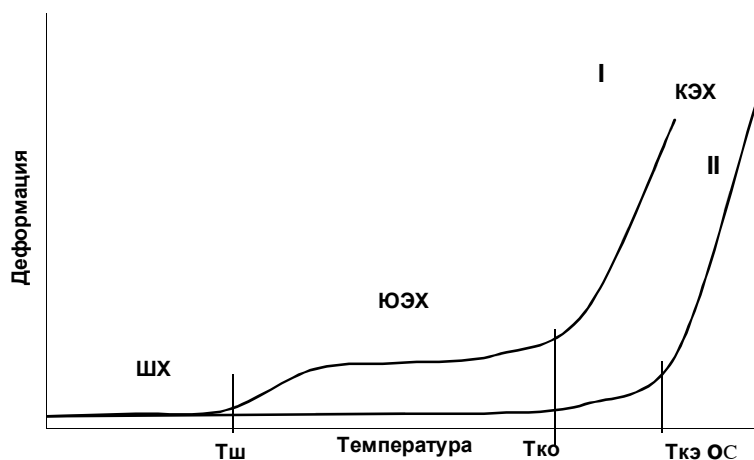
Аморф жисмлар ҳам бир қатор физик хусусиятлари ва ташқи кўриниши билан оддий шишага ўхшаб кетади. Улар куч таъсиридан фақат озгина деформацияга учрайди, маълум шароитда (паст ҳароратларда) мўрт. Шунинг учун полимернинг бу физик ҳолати шишасимон ҳолат дейилади.

Суюқ ҳолатдаги полимер ҳам аморф тузилишда бўлиб, кўп хусусиятлари билан оддий суюқликларни эслатади. Улар ҳам озгина механик куч таъсирида шаклини қайтмас даражада ўзгартиради. Аммо оддий суюқликларга қарама-қарши ўлароқ ЮМБ лар суюқликларининг қовушқоқлиги жуда катта бўлади. Шунинг учун ҳам полимерларнинг оқувчанлиги оддий суюқликлар оқувчанлигидан тубдан фарқ қилади. Полимерларнинг бундай ҳолати қовушқоқ-оқувчанлик ҳолати дейилади.

Аморф полимерлар юқорида келтирилган икки ҳолатдан ташқари оддий жисмларда учрамайдиган учинчи ҳолатга ҳам эга. Бу ҳолат полимернинг юқори эластиклик ҳолати дейилади. Юқори эластик ҳолатдаги полимерлар унча катта бўлмаган куч таъсиридан катта қайтар деформацияга учрайди. Бу ҳолат полимернинг қовушқоқ-оқувчан ҳолати билан шишасимон ҳолати орасида вужудга келади.

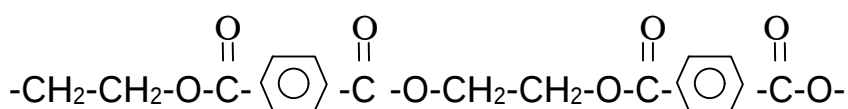
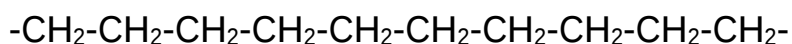
Шундай қилиб, аморф жисмларга уч физик ҳолат: шишасимон, юқори эластиклик ва қовушқоқ-оқувчанлик ҳолатлари ҳос. Юқори эластиклик ҳолат фақат полимерлардагина учрайди.

Бир ҳолатдан иккинчи ҳолатга ўтиш ҳарорати оралиғи термомеханик усул билан аниқланади.



Чизиксимон аморф (I) ва кристалл (II) полимернинг термомеханик эгри чизиғи, яъни полимер деформациясининг ҳароратга боғлиқлиги.

Аморф полимерлардан ташқари кристалл полимерлар ҳам мавжуд. Макромолекуланинг тузилиши билан кристалланиш орасида маълум боғланиш бор. Молекуласи чизиксимон бўлган полимерлар кристалл полимерлардир. Масалан, полиэтилен, полиэтилентерефталат.



Маркомолекула тузилишининг чизиксимонлигининг озгина бузилиши, масалан, полиэтилен занжирининг озгина тармоқланиши, полимернинг

кристалланишини бирмунча чегаралаб қўяди. Масалан, юқори босимда олинган полиэтилен макромолекулалари паст босимда олинган полиэтилен макромолекулаларига нисбатан тармоқланганроқ бўлганлиги сабабли юқори босимда олинган полиэтиленнинг кристалланиш даражаси пастроқ бўлади. Шунинг учун ҳам юқори босимда олинган полиэтилендан пленкалар, паст босимда олинган полиэтилендан трубалар ишлаб чиқарилади.

Полимер макромолекулаларининг жуда катта бўлиши, уларнинг турли конформацияларга эга бўлиши улардаги деформациянинг ўзига ҳослигини аниқлайди. Масалан, улардаги деформацияланиш вақтидаги қайтар жараёнлар анча вақтни талаб қилади.

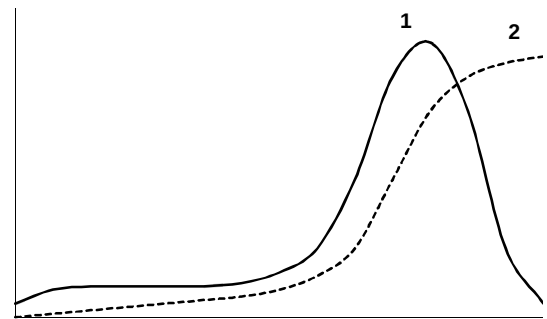
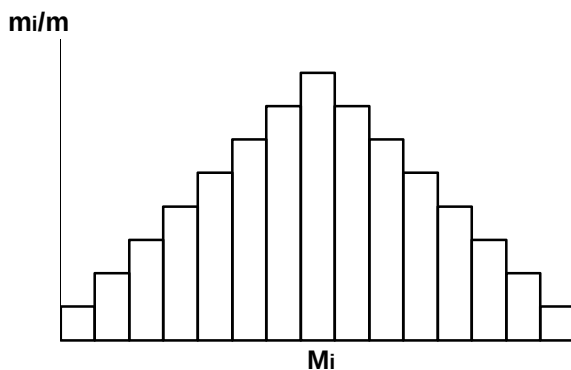
Биламизки, вақт оралиғида мувозанатга келувчи жараёнлар релаксацион жараёнлар деб аталади.

Полимерларнинг ўзига хос хусусиятларидан бири яна шундан иборатки, агар қуйи молекулали моддаларнинг макромолекулаларининг катталиги, яъни молекула массаси бир хил бўлса, (NaCl - молекулаларининг $\text{MM}=58.5$, $\text{H}_2\text{O}=18$ ва ҳ.к.) полимерларда макромолекулалар ҳар хил катталикка ва молекула массага эга бўладилар. Яъни бирорта полимер бўлакчасини олиб ундаги макромолекулаларни бир-бири билан солиштирсак, макромолекулаларнинг катталиги ҳар хиллигини кўрамиз. Полимер макромолекулаларининг ҳар хил молекула массага эга бўлиши уларни полидисперслиги деб аталади.

Полидисперслик тажрибада полимерни фракцияларга ажратиб аниқланади. Полимерни фракцияларга ажратишда молекула массасининг ортиб бориши билан эрувчанликнинг камайишидан фойдаланилади. Яъни полимерга маълум миқдорда эритувчи қўшилса, биринчи навбатда молекула массаси кичик бўлган полимер гомологлари эрийди. Аксинча, полимер эритмасига чўктирувчи қўшилса, энг аввал молекула массаси юқори бўлган фракциялар чўкмага тушади.

Шу сабабли полимерларни фракциялашда фракциялаб чўктириш ҳамда фракциялаб эритиш усулларида фойдаланилади.

Масалан, фракциялаб чўктириш усулида полимер кўп миқдордаги эритувчида яхшилаб эритиб олинади. Полимер эритмасига озгина чўктирувчи қўшилади ва бунда энг юқори MM га эга бўлган фракция чўкмага тушади. Чўкма филтрлаб ажратиб олинади. Яна озроқ чўктирувчи қўшилади. Эритма таркибида қолган фракцияларнинг энг юқори MM га эга бўлгани чўкмага тушади. Бу фракция ҳам филтрлаб ажратиб олинади. Яна озроқ чўктирувчи қўшилади ва ҳ.к. шу жараён 20-30 маротаба такрорланиб полимер ҳар хил MM га эга бўлган 20-30 хил фракцияга бўлинади. Эритиш ёки чўктириш жараёнлари орқали таркибида бир хил узунликка эга бўлган молекула фракцияларини ажратиб олиш мумкин эмас, чунки занжирлар узунлиги орасидаги фарқ камайиши билан эрувчанликнинг бу фарққа сезилувчанлиги жуда пасайиб кетади. Полимерларнинг полидисперслиги одатда графикавий ифодаланади.



Молекула тақсимланишнинг (1) ва интеграл (2) эгри чизиклари.

Фракциялашдан олинган маълумотлар асосида молекула-массавий тақсимланиш графиги чизиш учун ордината ўқига ҳар хил фракция массасининг полимер массасига нисбати m_i/m ; абсцисса ўқига эса шу фракциянинг молекула массаси қўйилади (M_i). Бунда ҳар алоҳида фракцияга тўғри тўртбурчак ифодаси тўғри келади. У M_{i-1} дан M_i гача бўлган молекула массасига эга макромолекулаларнинг нисбий оғилик қисмини билдиради.

Шу сабабли ЮМБ нинг ММ и ҳақида гап бўлганда уларни ўртача ММ ининг қиймати назарда тутилади. Одатда икки хил: ўртача рақамий M'_n ва ўртача массавий M'_w молекула массаси аниқланади.

Полимернинг маълум концентрацияли эритмасидаги макромолекулалар сонини аниқлаш билан ўртача рақамий ММ топилади.

У қуйидагича ифодаланади:

$$\bar{M}_n = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i}$$

Бунда M_i молекула массаси, n_i молекулалар сони. Осмотик босим ва кимёвий усуллар ёрдамида топилган ММ ўртача рақамий ММ кўрсаткичларидир, чунки топилган катталиклар маълум эритма концентрациясидаги макромолекулалар сонига боғлиқ.

Ёруғлик сочилиши ва седиментация мувозанати ёрдамида аниқланган ММ полимернинг ўртача массавий ММ тўғрисида маълумот беради, чунки бу катталиклар фақат концентрациягагина боғлиқ бўлмай, балки полимер

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

молекулаларининг массасига ҳам боғлиқ.

Бунда W_i - алоҳида фракция массаси.

Демак ҳамма усулларда ҳам ММ нинг ўртача қиймати икки хил ифодаланади. Бундай ўртача қийматлар монодисперс маҳсулот учун ўзаро тенг $M_n = M_w$. Аммо полидисперс моддалар, яъни полимерлар учун ҳамма вақт

ўртача рақамий қиймат ўртача массавий қийматдан кичик, чунки ўртача массавий қиймат ММ полидисперслик ортиб бориши билан кўтарилади.

Алоҳида фракцияларнинг ММ лари бир-биридан қанча кўп фарқ қилса ва фракцияларнинг ўзаро нисбатлари қанча катта бўлса, ўртача рақамий ва ўртача массавий ММ лар орасидаги фарқ шунча катта бўлади. Шунинг учун ЮМБ нинг полидисперслигини ифодалаш учун M_w/M_n нисбатидан фойдаланилади. Бу нисбат полидисперслик даражаси ёки полидисперслик коэффициенти деб аталади.

МАВЗУ 21. Полимерларни кимёвий модификациялаш.

Барча полимер моддалар ўз макромолекулаларининг тузилишига қараб, паст молекуляр органик моддаларга хос бўлган ҳамма реакцияларга кириша олади. Бундай реакциялар натижасида полимерларнинг хоссалари тубдан ўзгаради, бу эса иккинчи тур полимерлар ҳосил қилишга имкон беради. Одатда органик моддаларга хос бўлган гидрогенланиш, хлорланиш, сульфоланиш, нитроланиш реакцияларни полимерларда ҳам олиб борганимизда хоссалари бутунлай ўзгарган полимерлар олинади. Бу ҳодиса полимерларнинг модификацияланиши дейилади. Бундай реакцияларни биринчи марта 1833 йилда олим Бракконни табиий полимер - целлюлозани нитролаб, органик эритувчиларга эриши, портловчанлик хусусияти ва бошқа қатор хоссалари жихатидан целлюлозадан фарқ қилувчи нитрат целлюлозани олишни амалга оширган.

Полимерларга хос реакциялар фақат уларнинг модификациялаш учун қўлланмасдан, балки полимерларнинг тузилишини ўрганиш учун ҳам ишлатилади. Масалан, сирка ангидрид таъсирида макромолекуласини ацетиллаш натижасида ацетилцеллюлоза олинади. Биринчидан, бу реакция ёрдамида целлюлоза макромолекуласидаги гидроксил группаларнинг сони аниқланса, иккинчидан, ҳосил қилинган ацетилцеллюлозадан тўқимачилик ва енгил саноатда ишлатиладиган сунъий тола, плёнка ва пластмасса детал ва буюмлар тайёрланади.

Полимерларнинг химиявий ўзгаришлари тўрт турга ажратилади:

1. Полимеранологик ўзгаришлар. Бунда полимер функционал гуруҳлари бошқа моддалар билан реакцияга киришиб янги модда ҳосил қилади.

2. Макромолекула ичида функционал гуруҳ ҳисобида борадиган реакциялар.

3. Макромолекулалараро борадиган реакциялар. Бунда кўндаланг боғ ҳосил бўлиши натижасида макромолекулалар тикилиб олади. Техникада бундай реакциялар вулконланиш, ошлаш ва ҳарорат таъсирида қотиш жараёнлари дейилади.

4.Макромолекулалар занжирининг камайиши билан борадиган реакциялар, буни деструкция реакциялари деб айтишади.

Мавзу:22. Полимерланиш даражасининг камайишига олиб келувчи реакциялар. Деструкция.

режа

1. Полимерларда деструкция. Тасодифий ва деполимерланиш қонуниятлари.
2. Гидролитик (гидролиз) деструкция.
3. Алкоголиз.
4. Ацидолиз.
5. Оксидланиш деструкцияси.
6. Деструкция реакцияларини намойиш қилиш.

Асосий адабиётлар:

1. Аскарлов М.А., Ёриев М., Ёдгоров Н. Полимерлар физикаси ва химияси. Тошкент 1993. 350 б.
2. Шур А.М. Высокомолекулярное соединения. Учебник, М.: Высшая школа. 1981.
3. Кулезнев В.Н., Шершнева В.А. Физика и химия полимеров, М. Высшая школа. 1988. 313 с.
4. Семчиков Ю.Д. Высокомолекулярные соединения. М., Нижний-Новгород. Академия. 2001.

Полимерларда деструкция

Полимерлар макромолекулаларида полимерланиш даражасининг камайиши билан борадиган реакцияларни деструкция реакциялари дейлади. Полимерлардан фойдаланиш, уларни сақлаш ва қайта ишлашда, шунингдек химиявий ўзгаришларга учратиш вақтида деструкция жараёнлари содир бўлади. Деструкция натижасида полимерларнинг кўпгина физик-химиявий ва механикавий хоссалари ўзгаради (яъни ёмонлашади). Бунга асосий сабаб деструкция вақтида полимер макромолекуласида борадиган парчаланиш реакцияларидир. Масалан, тўқимачилик ва енгил саноат маҳсулотлари, матолар, кийим кечак кўп вақт куёш нури таъсирида сифати ёмонлашади, яъни полимери деструкцияланади.

Деструкция жараёнларини қимматбаҳо паст молекулали моддалар олиш учун ҳам ишлатиш мумкин. Масалан, целлюлоза ва крахмални деструкциялаб глюкозага айлантирилади.

Гидролиз натижасида қимматбаҳо глюкоза олинади.

Тўқимачилик ва енгил саноат маҳсулотлари вақт ўтиши билан эскиради. Бу маҳсулотларнинг ранги ўчади. Мустаҳкамлиги ва ишқаланишга чидамлиги камаяди. Бунинг асосий сабаби, барча юқори молекуляр бирикмалар каби, тўқимачилик ва енгил саноат маҳсулотлари оксидланиш деструкциясига учрайди. Оксидланиш деструкциясининг механизми химиявий деструкция механизмидан фарқ қилади. Оксидланиш деструкциясидан полимер асосий

занжирининг узилиши билан бирга функционал группалар ҳам оксидланади. Полимерлар кислород, озон ва бошқа оксидловчилар таъсирида оксидланади. Полимерларнинг оксидланиши реакциясини бошқариш жуда қийин, чунки у маълум йўналишда бормади. Полимерларнинг эксплуатация даврида оксидланиши зарарли, чунки бунда оксидланиш полимернинг эскиришига яъни унинг физик-химиявий ва механик хоссаларининг ёмонлашишига сабаб бўлади. Полимерларнинг жараёнини металл коррозияси билан солиштириш мумкин. Полимерлар эскиришини олдини олиш учун уларга деструкция реакцияларининг тўхтатувчи моддалар қўшилади. Бундай моддалар ингибиторлар дейилади. Тўқимачилик ва енгил саноат учун суъний ва синтетик толалар олишда ингибиторларни толаларни шакллантириш жараёнида қўшадилад. Табиий толалардан олинган маҳсулотларни эскиришини секинлаштириш учун матоларни бўйаш ва гул босиш жараёнларида махсус препаратлар билан ишлов берадилар.

МАВЗУ 12: Полимерларнинг эритмалари

РЕЖА:

1. Полимерларнинг эриш қобилияти.
4. Полимерларнинг суюлтирилган эритмалари.
5. Полимер эритмаларининг қовушқоқлиги.
6. Полимерларнинг концентранган эритмалари.

Фойдаланилган адабиётлар:

1. М.Аскарлов, О.Ёриев, Н.Ёдгоров "Полимерлар физикаси ва химияси" Тошкент, Ўқитувчи, 1993, 205-232 бетлар
2. А.А. Геллер, В.Э.Геллер "Тола ҳосил қилувчи полимерларнинг физикаси-химиясидан қўлланма», Тошкент, Ўқитувчи 1983, 252, 48-51 бетлар

1. Полимерларнинг эриш қобилияти.

Юқори молекуляр бирикмалар ёки полимерлар эритмалари, деб шундай эритмаларга айтиладики улар макроскопик жихатдан бир, икки ва кўп компонентли термодинамик мувозанат система бўлиб, таркибида бир ва

ундан ортиқ юқори молекуляр бирикма ва паст молекулали эритувчи ёки эритувчилар аралашмасидан ташкил топган бўлса.

Полимерларни олиш, уларни қайта ишлаш ҳамда тайёр маҳсулот олиш ҳозирги замон технологик жараёнлари полимерлар эритмаларини олиш ва улардан фойдаланишга асосланган.

Юқоримолекуляр бирикмалар эритмасининг ҳозирги замон назарияси аморф полимерларнинг жараёнини (қуйи) молекуляр суюқликларнинг ўзаро аралашуш жараёни каби деб қаралади. +уйи молекуляр икки суюқликнинг аралашуш жараёни ва полимернинг эриши орасидаги ўхшашлик юзаки эмас, улар бир-бирига ўхшайди, лекин чизиксимон полимер қуйи молекуляр моддаларнинг эришига нисбатан, эришдан аввал бўқади.

2. Полимерларнинг суюлтирилган эритмалари

Макромолекулалари эритмада ўзаро тўқнашмайдиган полимер эритмалари суюлтирилган эритма деб қабул қилинган. Полимер молекуласи узун ва қайишқоқ бўлганлиги учун молекуляр массанинг ўсиб бориши билан уларнинг маълум ҳажмда бир-бирлари билан тўқнашушлар сони ортиб боради. Шунинг учун полимер эритмаларини суюлтириш ва концентрлаш чегараси молекуляр массага боғлиқ. Молекуляр масса қанча катта бўлса, полимер суюлтирилган эритмасининг концентрацияси шунча кичик бўлади.

Амалда 0,1-0,01 фоизли полимерлар эритмалари суюлтирилган эритма ҳисобланади.

Полимерларнинг суюлтирилган эритмаларини текшириш билан полимер макромолекуласи шаклини аниқлаш, уларнинг тармоқланиш даражаси ва характери тўғрисида баъзи маълумотларни олиш мумкин.

Макромолекула занжирининг узайиб бориши унда янги сифатнинг пайдо бўлишига макромолекула қайишқоқлигига олиб келади. Ҳатто узунлиги катта бўлмаган молекулаларга айрим атом группаларнинг валент боғланиши атрофида айланиши жуда кўп микдорда айрим типдаги

стереоизомерларнинг пайдо бўлишига олиб келади ва улар айланма изомерлар дейилади.

Иссиқлик ҳаракати таъсирида молекуланинг айрим қисмларининг бундай айланиши амалий жиҳатдан атомлараро масофани ва валент бурчакларни ўзгартирмасдан амалга ошади. Узунлиги етарлича катта бўлганда макромолекула аста-секин ҳар хил шаклларни, яъни чўзинчоқ ва тугунчасимонгача бўлган шаклларни олиши мумкин.

Тартибсиз иссиқлик ҳаракати натижасида пайдо бўлган полимер занжирларнинг бундай айланма изомерлари макромолекулларнинг конформациялари деб аталади.

Бир вақтнинг ўзида макромолекулалар элементар звеносининг тузилиши, химиявий таркиби бир хил бўлишига карамай, атомларнинг ўзаро фазовий жойланиши билан фарқ қилиши мумкин.

Структурадаги фазовий фарқнинг бундай тури конфигурация деб аталади.

Масалан. Стереорегуляр полиизопрен Цис- (табiiй каучук) ва транс- (гуттаперча) структураларига эга бўлиши мумкин.

Каучук ва гуттаперча механик хоссаларига кўра бир-биридан фарқ қилади. Каучук ўз-ўзидан цис- шаклдан транс- шаклга ўта олмайди.

3. Полимер эритмаларининг қовушқоқлиги.

Одатдаги "нормал" суюқликларнинг қовушқоқлиги, Пуазель қонунига мувофиқ босимга боғлиқ эмас, яъни босим ошганда ҳам суюқликнинг қовушқоқлиги ўзгармай қолаверади. Полимерларнинг суюлтирилган эритмалари ҳам бунга бўй сунади. Лекин концентрация ўзгариб бориши билан полимер эритма хоссалари ўзгаради, яъни концентрация ошиши билан қовушқоқлик ортиб боради.

Шу сабабли кўп адабиётларда полимерларни эритмалари уч бўлимга бўлинган.

1) Полимер суюлтирилган эритмалари, унда полимер концентрацияси 1 %- гача

2) Полимер ўртача эритмалари, унга полимер концентрацияси 2-3%

3) Полимер юқори концентрацияли эритмалари, унда полимер концентрацияси 20-30 %

+овушқоқлик - суюқлик ва эритма ўз заррачаларининг бир-бирига нисбатан силжишига, оқишига ва оқишга қаршилиқ кўрсатиш қобилиятига айтилади.

Суюлтирилган эритма қовушқоқлиги орқали полимер ва унда бўладиган барча ўзгаришлар ҳақида бошланғич маълумотлар олиш мумкин.

+овушқоқликни аниқлашнинг бир неча усуллари мавжуд. Суюлтирилган эритмалар қовушқоқлигини капилляр вискозиметрлар билан аниқлайдилар. Юқори концентрацияли эритмаларнинг қовушқоқлигини ўлчаш учун одатда шарикли вискозиметрлардан фойдаланилади.

4. Полимерларнинг концентрланган эритмалари.

Эритмада эриган модда макромолекулаларининг бир-бири билан бевосита ўзаро таъсирида бўлган эритмаларни концентрланган эритмалар дейилади. Концентрланган эритмада полимер макромолекулалари агрегатлари ва флуктацион турлар пайдо қилади.

Улар эритмада ҳар хил тартибли структура турларига эга бўлиши мумкин.

Эритмада куч таъсир этганда ёки босимни кўтарганда бу тартибли структуралар бузилади. Эритма оқиши осонлашади. Полимер концентрланган эритмаларининг босим ўзгариши билан ўзгарадиган қовушқоқлиги уларнинг структура қовушқоқлиги дейилади. Структура қовушқоқлик эритмада ҳосил бўладиган ички структуралар суюқликнинг оқишини қийинлаштиришидан келиб чиқади. Баъзи технологик жараёнларда бундай қовушқоқлик эффектив қовушқоқлик ҳам дейилади. Кўп

адабиётларда бундай қовушқоқликни Ньютон ва Пуазель қонунларига бўйсунмайдиган қовушқоқлик дейилади.

Тўқимачилик ва енгил саноатда қатор полимерлар концентрацияли эритмалари шаклида ишлатилади. Масалан, пойафзал саноатида ишлатиладиган елимлар, тўқима маҳсулотларини пардозлашдаги қуюқловчи моддалар ва ҳоказо. Бундан ташқари полимерларни қайта ишлаш жараёнида ҳам асосан уларнинг концентрациялари эритмалари ишлатилади. Масалан, сунъий ва синтетик толаларни шакллантиришда ишлатиладиган эритмалар ва ҳоказолар. Полимер эритмаларининг физик ва химик ҳамда реологик хоссаларини чуқур ўрганиш уларни қайта ишлашда муаммоларни ечишда ёрдам беради.

ТАКРОРЛАШ УЧУН САВОЛЛАР:

1. қандай эритмаларга полимер эритмалари дейилади?
2. Полимерларда бўқиш жараёни қандай боради?
3. Бўқиш даражаси қандай топилади?
4. Полимер эритмалари термодинамик жиҳатдан барқарорми?
5. Термодинамик жиҳатдан қайси ҳолатда полимернинг эриши ўз ўзидан боради?
6. қандай эритмаларга полимерларнинг суялтирилган эритмалари дейилади ва улар қандай хоссаларга эга?
7. Эритмаларнинг қовушқоқлиги нима?
8. Полимер эритмаларининг структура қовушқоқлиги нима?
9. Полимерларнинг концентрланган эритмалари тўқимачилик ва енгил саноатнинг қайси соҳаларида ишлатилади?

ТАЯНЧ ИБОРАЛАР: эритма, суялтирилган эритма, қовушқоқлик, концентрланган эритма.