

**O'ZBEKISTON RESPUBLIKASI OLIY VA
O'RTA MAXSUS TA'LIM VAZIRLIGI
AL-XORAZMIY NOMLI URGANCH DAVLAT UNIVERSITETI
TABIIY FANLAR FAKULTETI**



«Yuqori molekulyar birikmalar kimyosi» fanidan

MA`RUZALAR MATNI

Bilim stshasi: Fan 4000000

Tadlim stshasi: Tabiiy fanlar-4400000

o'qim yo'nalishi (mutaxassisligi) ftsdi va nomi - 5140500-Kimyo

Urganch - 2016

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

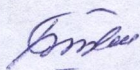
**AI-XORAZMIY NOMLI URGANCH DAVLAT
UNIVERSITETI
TABIIY FANLAR FAKULTETI**

« Kimyo» kafedrasi

«Yuqori molekulyar birikmalar kimyosi» fanidan

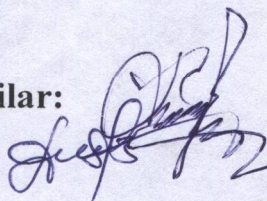
MA'RUZALAR MATNI

Tuzuvchi:



M. M. Baltaeva, kimyo fanlari nomzodi

Taqrizchilar:



T.R. Abdurahmonova kimyo fanlari nomzodi

D. A. Dushamov kimyo fanlari nomzodi

Fanning ma'ruza matni "Kimyo" kafedrasining 2016-yil 27-avgustdagi №1 sonli yig'ilishida muhokamadan o'tgan va Tabiiy fanlar fakulteti Kengashida muhokama qilish uchun tavsiya etilgan.

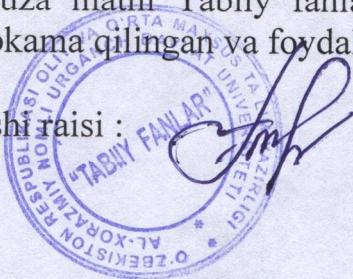
"Kimyo" kafedrasi mudiri



dots. Hasanov Sh. B.

Fanning ma'ruza matni Tabiiy fanlar fakulteti kengashida 2016 yil 29-avgustda muhokama qilingan va foydalanishga tavsiya etilgan.

Fakultet kengashi raisi :



dots. Polvonov X.Q.

Annotatsiya

Ma`rzalar matni «**Yuqori molekulyar birikmalar kimyosi**» fani 5440400-Kimyoyo`nalishi bo`yicha bakalavriyatlar uchun mo`ljallangan bo`lib, ma`ruza qismida polimer moddalar, ularning kimyoviy va fizikaviy xossalari, polimerlanish reaksiyalari haqida ma'lumot beradi. Shu bilan birga mavjud bo`lgan fizik-kimyoviy jarayonlar, polimer materiallarning strukturasi, ularning eritmalari va suyuqlanmalarining xossalari bilan tanishtirishdan iboratdir. Ushbu mutaxassisliklar talabalari bu fanni muvaffaqiyatli o`zlashtirishlari uchun «Noorganik kimyo» va «Organik kimyo», «Fizik va kolloid kimyo» fanlariga oid bilimlarni egallagan bo`lishlari lozim.

Ma`rzalar matnida o`zbek olimlarining kimyo va aynan «**Yuqori molekulyar birikmalar kimyosi**» fanining rivojlanishiga qo`shgan hissalari o`z aksini topishga erishiladi.

uzuvchi: **M. M.I altaeva,** kimyo fanlari nomzodi

Taqrizchilar: **T.R.Abdurahmonova** kimyo fanlari nomzodi
D. A. Dushamov kimyo fanlari nomzodi

Ma`ruzalar matni fanning ishchi o`quv dasturi o`quv, ishchi o`quv reja va o`quv dasturiga muvofiq ishlab chiqildi.

MAʼRUZALAR MATNI

1-maʼruza. Kirish. Yuqori molekulyar birikmalar kimyosining oʻsishi tushunchasi

Reja

1. Kirish. Yuqori molekulyar birikmalar (YMB), oligomer, polimerlar. Makromolekula va uning kimyoviy zvenosi. Polimerlanish darajasi va zanjir uzunligi.
2. Polimerlarning tirik tabiardagi roli va ularning kimyoviy materiallar sifatida ahamiyati.
3. Polimerlar haqidagi fanning rivojlanish tarihi.
4. YMB kimyosi fanini rivojlantirishda Oʻzbekiston olimlarining xizmatlari.

1. Kirish. Yuqori molekulyar birikmalar (YMB), oligomer, polimerlar. Makromolekula va uning kimyoviy zvenosi. Polimerlanish darajasi va zanjir uzunligi.

Hozirgi kunda «polimer», «plastmassa», «sintetika» kabi soʻzlarni ishlatmaydigan bironta sohani, biron tarmoqni uchratolmasangiz kerak. Darhaqiqat, soʻnggi yillarda polimer moddalarini koʻplab olish, ulardan plastmassalar hosil qilib, har xil buyumlar yasab, kundalik turmushda, sanoatda, xoʻjalikda keng foydalanilmoqda. Bu bejiz emas, albatta.

Sunʼiy va sintetik tolalardan yasalgan mahsulotlar oʻzining nafisligi, goʻzalligi, oson tozalanishi bilan paxta, ipak materiallardan keskin farq qiladi. Polimer quvurlari yengil boʻlishi bilan birga, zanglamaydi, oson egiladi. Shuningdek polimer mahsulotlari suvga nisbatan turgʻun va suv taʼsirida hech qanday oʻzgarmaydi. Ammo polimer moddalari orasida shundaylari ham borki, ularga suv tegdimi bas, xuddi suvga solingan osh tuziday erib ketadi.

Atrofimizni qurshagan xilma-xil va son-sanoqsiz moddalarning hammasi molekulalardan, molekulalar esa atomlardan tashkil topgandir. Moddaning kimyoviy xossalarini oʻzida saqlab qoladigan eng mayda zarrachalar molekula deb ataladi. Molekula parchalansa, mazkur moddaga xos boʻlgan xususiyat yoʻqoladi va molekula atomlarga ajraladi. Atomlarning har bir ayrim turi kimyoviy element deb ataladi. Hozirgi vaqtda 109 element, yaʼni 109 xil atom bor.

Atomlar oʻz ogʻirligiga koʻra bir-biridan farq qiladi, ularning ogʻirligi «kislorod birligi» (kislorod birligi – kislorod atomi ogʻirligining oʻn oltidan bir qismiga teng; kislorod atomining ogʻirligi esa 0,000 000 000 000 000 000 026 608 grammga teng) deb ataluvchi birlik bilan oʻlchanadi va shu birlik bilan oʻlchangan ogʻirlikni «atom ogʻirlik» deb yuritiladi. Molekula atomlardan tashkil topganligi sababli molekulaning ham ogʻirligi bor, bu ogʻirlik ham yuqoridagi birlik bilan oʻlchanadi. Molekulaning uglerod birligi bilan oʻlchangan massaga «molekulyar massa» deyiladi. Molekula ogʻirligi molekulani tashkil etgan hamma atomlar massasining yigʻindisiga teng. Masalan, suv molekulasida ikki atom vodorod va bir atom kisloroddan tashkil topgan boʻlib, uning molekula ogʻirligi 18 ga teng, Chunki kislorodning atom massasi 16 va vodorodniki esa 1 ga tengdir. Agar kundalik turmushimizda isteʼmol qilinadigan qandni olsak, uning molekulasida murakkabroq boʻlib, 12 atom uglerod, 22 atom vodorod va 11 atom kisloroddan tashkil topgan boʻlib, molekula massasi 342 u.b. ga tengdir.

Qand molekulasidan murakkabroq va kattaroq, yogʻ molekulasida esa 57 atom uglerod, 110 atom vodorod va 6 atom kisloroddan tuzilgan va uning molekula massasi 860 u.b.ga teng. Tuxum oqini, ipak, paxta tolasini olsak, ularning molekulalari shu qadar kattaki, ogʻirligi bir necha yuz mingdan to milliongacha boʻladi. Shuning uchun ularni yuqori molekulyar birikmalar yoki polimerlar (*poli* – koʻp, *mer* – oʻlchov) deb ataladi.

Shunday qilib, moddalarni quyi molekulyar (suv, qand, tuz va hokazo) va yuqori molekulyar – polimer (kauchuk, tola, oqsil) xillarga boʻlish mumkin ekan.

Kimyogarlar laboratoriya va zavodlarda tabiatdagi mavjud moddalarni qayta ishlash yoʻli bilan yangi-yangi moddalar hosil qilmoqdalarki, ularni sunʼiy polimerlar deyiladi.

Sintetik moddalar ham quyi va yuqori molekulari birikmalar holida bo'lishi mumkin. Uglerod oksidi bilan vodorodni ma'lum sharoitda reaksiyaga kiritib olinadigan metil spirti (molekula massasi 32 u.b.ga teng) yoki neftning parchalanishidan hosil bo'luvchi etilen gazidan olingan kauchuk (molekula massasi bir necha mingga teng) sintetik moddalarga misol bo'la oladi.

Tabiatdagi bor moddani kimyoviy qayta ishlab, talabga muvofiq holda keltiriladi va bundan hosil bo'lgan modda sun'iy modda bo'ladi. Hidroliz zavodlari go'zapoya yoki sheluxadan (achitish yo'li bilan) olinadigan etil spirti, selluloza – qog'oz kombinatlaridan yog'och yoki qamishdan olingan selluloza asosida boshqa bir zavodda tayyorlangan viskoza ipagi sun'iy moddalarga misol bo'la oladi.

Shunday qilib, moddalarni, shu jumladan polimerlarni tabiiy va sintetik xillariga bo'lish mumkin ekan. Polimer quyi molekulari birikmalardan molekularining juda yirikligi va molekula massasining kattaligi bilan farq qiladi. Shu sababli ularni *polimerlar* degan umumiy nom bilan ataladi.

Polimerlarni asosan uch xil kimyoviy reaksiyalar: *polimerlanish*, *polikondensatlanish* va *modifikatsionalanish* reaksiyalari yordamida sintez qilinadi.

Polimerlanish quyi molekulari moddalarning o'zaro birikib, gigant molekula hosil qilish reaksiyasidir. Masalan, etilen molekulari polimerlanish reaksiyasi asosida polietilenga aylanadiki, natijada gaz holidagi modda qattiq modda holiga keladi.

Polikondensatlanish esa odatda ikkita quyi molekulari moddaning o'zaro birikishidan iborat bo'lib, bu birikma natijasida quyi molekulari modda (ko'pincha suv, uglerod IV-oksidi) bilan birga polimer moddasi hosil bo'ladi. Masalan, fenolformaldegid smolasi formaldegid bilan fenolning kondensatsiyalanish reaksiyasi natijasida hosil bo'lgan. Go'za chanogidagi paxta tolasi ham shakarsimon (glyukoza) moddalarning o'zaro kondensatsiyalanish reaksiyasi asosida hosil bo'ladi. Polimerlarni olishda qator usullar borki, ular to'g'risida to'xtalmaymiz.

Modifikatsiyalash bir turdagi polimerlardan ikkinchi turdagi polimerlarni olish reaksiyasidir. Masalan, polivinilasetatni gidrolislab vinilspirt olish.

Polimerlarning kimyoviy tarkibi, kimyoviy ko'rinishi uning tarkibiga kirgan oz sondagi har xil atomlarning bir necha yuz minglari, millionlarining o'zaro joylashishidan iboratdir. Ammo bu murakkab tuzilish mazkur polimerni hosil qilgan quyi molekulari birikma – *mono* (bir) merning juda ko'p marta takrorlanishidan iborat ekanligini e'tiborga olsak, polimerning kimyoviy ko'rinishi osonlashadi. Boshqacha aytganda, polimer modda molekulari kimyoviy formulasini yozishda polimer tarkibiga kirgan atomlarni uzundan uzoq yozib o'tirmasdan, takrorlanayotgan monomer kimyoviy formulani qavs ichiga olib (uni endi monomer emas, elementar bo'g'in deyiladi), qavs ostiga takrorlanish – polimerlanish darajasi (n) yoziladi. Masalan, vinilxlorid $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ polimerlanish reaksiyasi natijasida polivinilxlorid hosil bo'ladi va $[-\text{CH}_2-\text{CHCl}-]_n$ shaklida yoziladi. Bu erda n -vinilxloridning polimerlanish darajasi bo'lib, Cl-polivinilxlorid molekulasidagi funksional guruhdir.

Keltirilgan ikki kimyoviy formuladan ko'rinadiki, monomer bilan polimerning kimyoviy ko'rinishidagi farqi polimer elementar bo'g'inida monomerga xos bo'lgan qo'sh bog' yo'qolgan.

Polimerlar kimyosi - by ma'lum darajada organik kimyo va maxsus soha o'ziga monomer va polimerlarning sintezini, tahlilini va kimyoviy modifikatsiyasini olsa ham, faqat yuqori molekulyar birikmalarga xos bo'lgan polimerlanish, polikondensatlanish va sopolimerlanish jarayonlar, polimeranologik o'zgarishlar, payvandlash va tikish reaksiyalar va boshqalar o'ziga xos xususiyatlarga ega. Polimerlar o'zining kimyoviy tuzilish xususiyatlari (yirik uzun zanjirlar, uning zanjirsimon tuzilishi) tufayli makromolekulaning egiluvchanligiga va misli ko'rinmagan konformasion o'zgarishlarning katta imkoniyatiga ega, bu esa organik va anorganik tabiatni oddiy quyi molekulari moddalarga xos bo'lmagan, makromolekulalar hatti-harakatlarining qator o'ziga xos xususiyatlariga olib keladi.

Polimerlar –bu zanjirli tuzilishiga ega bo'lgan yuqori molekulyar birikmalar, ularning molekulari kimyoviy bog'lar orqali birikkan va atom guruhlarining ko'p marta takrorlanishidan iborat.

Bular –makromolekulalar zanjirlariaro ta'sirining katta energiyasidir, y esa zanjirdagi kovalent bog'lar energiyasi yig'indisidan tashkil topgan bq'lib, oddiy modda va fizik jism darajasida yo'nalgan bir va ikki o'lchamli sistemalar shakllanishiga olib keladi. Shuning uchun faqat polimerlardan tola va plyonkalarni olish mumkin.

Bular makromolekulalarning ko'rsatgichi bir necha marta kam bo'lgan diffuziya koeffisientlari, bu esa quyi molekulali moddalar dunyosidagi moddalar uchun yangi, ularga xos bo'lmagan erish mexanizmiga olib keladi-ular avval bo'kadilar (asta-sekin va uzoq vaqt davomida) so'ngra eriydilar. Shu sababli polimer materiallar muxitning o'zgarishi, ishlatilishi vaqtida, birlamchi strukturasining saqlanishi bilan va uni birlamchi holatga qaytishi yuqori moslashuviga ega bo'ladi.

Polimer eritmalarining nihoyatda yuqori qovushqoqlikga ega ekanligi makromolekulalarning katta uzunlikda bo'lishi va zanjirlararo ta'siri natijasi deb aytish mumkin.

Bu molekularning zanjiri bo'yicha turli atom guruhlarning ketma-ketlik joylanishi to'g'risida axborotning olinishi va saqlanish imkoni, makromolekulada «xotira» borligini belgilaydi, umumiy holda polimer jismlarda ma'lum bo'lgan o'z-o'zini boshqarilish funksiyasini aniqlaydi. Tengi bo'lmagan ko'rkamlik va mukammallikning cho'qqisi DNK makromolekulasi hisoblanadi, bunda ona-tabi'at nihoyatda katta axborotni tirik jonivorlarning dasturi-genetik kodni yozib ko'ygan.

Shuningdek, polimerlar - moddaning maxsus holati deb hisoblanishi bilan o'ziga xos xossalarga odamzod, texnika va tabiat uchun materialshunoslik va xizmatning keng imkoniyatiga ega bo'lgan moddalar sinfidir.

Polimerlar kimyosida polimerlar sintezi va modifikatsiyasi yo'nalishida tadqiqotlarni rivojlantirish, chuqurlashtirish birinchi darajali ahamiyatga ega, ular strukturasidagi munosabatni aniqlash struktyraviy tahlilning chuqur va ko'p qirrali tadqiqotlar asosida polimer xossalarini ko'rib chiqish va ularni aniqlanadigan polimerlarning fizik xossalari kompleksi, ayniqsa fizik-mexanik, issiqlik-fizik, fizik-kimyoviy, elektr xossalari bilan taqqoslash mumkin.

2. Polimerlarning tirik tabiardagi roli va ularning kimyoviy materiallar sifatida axamiyati.

Hozirgi kunda yangi material hisoblangan polimerlardan materiallar yasash qulay, ularning fizikaviy, kimyoviy va mexanik xossalari qayta ishlashni osonlashtiradi. Polimer materiallardan yasalgan mashina detallari va o'yinchoqlar, plyonkalar va poroxod korpuslari, trikotaj va uy-ro'zg'or, poyabzal, pardoz va bezak buyumlar kabi nozik va nafis materiallar olinib, mustahkam va chidamli, yengilligi, issiq-sivuqqa chidamliligi, nurga va har qanday ob-havoga bardoshligi, elektr tokini o'tkazmasligi, ishqor va kislotalar ta'siriga turg'unligi va boshqa qator xossalari bilan yog'och, shisha, metall va hokazolardan ajralib turadi.

Suvda eruvchan polimerlar tuproq unumdorligini oshirish, tuproq namligini tejash, tuproq eroziyasiga qarshi kurashda, yerning sho'rini yuvishda, ko'chma qum harakatini to'xtatishda donador o'g'itlar olishda, rangli metallar ishlab chiqarishda, tabiiy mineral sorbentlar quvvatini oshirishda, kitob tayyorlashda, yerni parmalashda ishlatiladi.

Elektroenergetikani rivojlanishi elektroenergetik materiallar, asboblarni ishlab chiqarish miqdorini ortishiga olib keldi. Elektroenergetikada yangi polimer materiallar qo'llanilishi kimyo sanoati ahamiyatini oshirdi, bu sintetik tolalar va plastmassalar ishlab chiqarishni bir necha barobar ortishiga sabab bo'ldi.

Sintetik polimerlar elektr sanoatida uskuna va asboblarni elektroizolyatsiyasi, kabellar, radiotexnik asboblari va boshqalar sifatida qo'llaniladi.

Shu bilan bir qatorda polimerlardan, ayniqsa plastmassa shaklidagi turlaridan, yasalgan bir marotaba ishlatiladigan tibbiyot shprislari, jarrohlikda qo'llaniladigan asbob-uskunalar, qo'shimcha vositalar sifatida ishlatiladigan tibbiyot vositalari, sanitariya va gigiena buyumlari ko'plab ishlatiladi. Polimer materiallardan tayyorlangan davolanish xususiyatiga ega bo'lgan har xil vositalar, jarrohlikda qo'llaniladigan choklovchi materiallar, sun'iy a'zolar, proteslar, plastmassadan tayyorlangan jag'lar, tishlar, bo'g'inlar, qon tomirlari, yurakning qopqoqchalari va turli tuman protez vositalari hozirgi vaqtda hech kimni hayrata qoldirmaydi.

Polimerlar kimyosining yutuqlari oziq-ovat sanoatida ham katta o'rin egallaydi. Ayniqsa oziq-ovatning yaxshi saqlanishida, ularni sanitariya-gigiena qoidasi bo'yicha toza saqlashda, ta'mini va shirinligini, qo'rinishini chiroyli bo'lishida, oziq-ovat lazzatini buzmasdan uzoq masofalarga olib

borishda yuqori samara berdi. Hozirgi vaqtda oziq-ovot sanoatida ikki xil polimerlardan ishlatiladigan sintetik va o'simlik moddalaridan ekstraksiya yoki boshqa yo'llar bilan olinadigan tabiiy bo'yoqlar qo'llanilmoqda. Xulosa qilib shuni aytish mumkin, polimerlarning ishatish sohalari nihoyatda kengdir.

3. Polimerlar haqidagi fanning rivojlanish tarixi.

O'zbekiston Respublikasi Prezidenti I.A.Karimov o'zining XIX Oliy Majlis sessiyasida qilgan dasturiy ma'ryzasida XXI asr bo'sagasi va birinchi yillarda O'zbekiston Respublikasi rivojlanish strategiyasining mohiyatini belgilaganda, eng muhim muammolardan biri kadrlar tayyorlash masalasiga alohida e'tibor ko'rsatgan edi. “- Yana va yana oddiy haqiqatni aytmoqchiman. O'z oldimizga qanday masalalarni qo'ymasak, qanday muammolarni yechimini ochmasak, oxirida barchasi kadrlar va faqat kadrlarga taqaladi. Shubhasiz shuni aytish kerakki, bizning kelajagimiz, vatanimizning kelajagi to'laligicha bizning yurtimizga kim kelishiga bog'liq, qanday kadrlarni bizlar tayyorlaymiz”. I.A.Karimov kadrlar tayyorlashning Milliy dasturini o'z vaqtida qabul qilinishini va uning nihoyatda zarurligini alohida qayd etdi. Ko'rsatilgan dasturga muvofiq ta'limning barcha jarayonlari strukturasi o'zgarishi ko'zda tutilgan

O'zbekiston Respublikasining kimyoviy kompleksini rivojlantirishga alohida ahamiyat bergan holda, uning bugungi bosqichda qayta tashkil qilish zarurligini qayd etib, tabiiy boyliklar va ilmiy texnik potensial borligini hisobga olib, O'zR FA huzuridagi yuqori molekulyar birikmalar bo'yicha kordinasion Ilmiy Kengashi polimerlar haqidagi fanning kelajakda rivojlanishi uchun kadrlar tayyorlash borasida maxsus dasturni ishlab chiqdi, bunda sintetik hamda tabiiy polimerlar kimyosi, fizikasi, texnologiyasi sohasida; mahalliy xom ashyo asosida yordamchi kimyoviy birikmalar, monomerlarning texnologiyasida; shuningdek polimer maxsulotlarni ishlab chiqarish va ularni rivoj topgan yangi ishlab chiqarishni yuqori malakali kadrlar bilan ta'minlash kabi fundamental masalalar yechimiga qaratilgan.

Hozirgi vaqtda Respublikamizda 10 dan ortiq polimer markazlar mavjud, ularda 500 dan ortiq xodimlar ishlamoqda, shu qatorda 6 nafar O'zR FA akademiklari, 50 nafar fan doktorlari, 120 nafar fan nomzodlari, ularning soni yil sayin oliygohlar va ilmiy-tadqiqot institutlarda kadrlar tayyorlash hisobiga, magistratura, aspirantura hamda doktorantura orqali ko'payib bormoqda. Ammo fan va ishlab chiqarish uchun kadrlar tayyorlashning sifati zamon talablaridan orqada qolyapti.

Kadrlar tayyorlash bo'yicha ko'rsatilgan dasturda kadrlar tayyorlashning modeli ishlab chiqilgan, kadrlar tayyorlashning asosiy yo'nalish tizimi belgilangan, fan, ta'lim va ishlab chiqarish jarayonlari hamda xalqaro hamkorligining boglanish shakllari tavsiya etilgan, kadrlar tayyorlash dasturini amalga oshirish borasida tashkiliy usullar ishlab chiqilgan, hamda polimer fani sohasida mutaxassislar zaruriyati ham aniqlangan.

Polimerlar fanning tarixi

O'zbekistonda polimerlar fanning rivojlanish bosqichiga yarim asrdan oshdi. Bu fan 40-chi yillarning oxirida (1948y) O'zbekistonda polimerlar fani bo'yicha tadqiqotlarning asoschisi akademik N.U. Usmonov tomonidan paydo bo'ldi. Bu olim o'z tadqiqotlarini O'zbekiston va umuman Markaziy Osiyo regionida bo'lgan tabiiy polimer - 98% paxta tolasiidan iborat - sellyulozadan boshladi. Olim o'z shogirdlari bilan paxtada sellyulozaning biosintezini, tabiiy va sun'iy tolalarning strukturasi, fizik-kimyosi, kimyoviy o'zgarishlar va sellyulozaning texnologiyasini ishlab chiqdi. Shuningdek akademik H.U.Usmonov o'z shogirdlari bilan radikal polimerlanish va payvand sopolimerlanish, vinilftorid va uning polimerlari sohasida fundamental va ilmiy - amaliy tadqiqotlar olib borgan, hamda tibbiyot uchun alangadan himoya qiluvchi, alanga olmaydigan sellyuloza materiallarni olishni amalga oshirdi.

Akademik K.S.Axmedov rahbarligida tuproq strukturasi yaxshilovchi gidrofil polimerlar va boshqa dispers sistemalardagi kolloid - kimyoviy va sirt hodisalarning yo'nalishi chuqur o'rganildi.

Keyingi o'n yil ichida ularning safdoshlari va shogirdlari (M.A.Asqarov, T.Yu.Toshpo'latov, S.Sh.Rashidova, S.S.Negmatov va T.M.Mirkomilov,) polimerlar kimyosi, fizik-kimyosini yangi va perspektiv yo'nalishlar asosini yaratganlar, hamda ko'p tonnali paxta chiqindisidan (lintdan) sellyuloza texnologiyasini, suvda eriydigan polimerlar va ular aralashmasining kimyo va fizikasi,

kishloq xo'jaligi va tibbiyot uchun polimermetalkomplekslarni, kompozision polimer materiallarning tadqiqoti va ularni ishlab chiqarish, radikal polimerlanish va sopolimerlanish yangi muammolarning echimini ishlab chiqmoqdalar. Bunday ilmiy tadqiqotlarning muvaffaqiyatlari va g'oyalari O'zbekistonda polimer sanoatining yangi bosqichda rivojlanishi uchun zamin yaratadi. Mustaqillikka erishish, bozor iqtisodiyotiga faol kirishish, dunyo jamiyatiga integrasiyalanish Respublikada polimer sanoatining yangi infrastrukturasi uchun amalga oshirish uchun keng yo'l ochdi. Poliamid-6 va mikrokristallik sellulozani ishlab chiqarishni amalga oshirildi

Polietilen olish uchun yirik korxona SHo'rtanda «SHo'rtangaz kimyo majmuyasi» qurilib ishga tushirildi. Turli ahamiyatga ega bo'lgan paxta sellulozasini ishlab chiqarish katta korxonalarning qurilishi navbatda turibdi. Polimerlar sohasi bo'yicha ilmiy, ilmiy-tadqiqot kadrlar va mutaxassislar bunday jarayonda faol ishlamoqda, lekin O'zbekistondagi polimer sanoatining yaratilish va rivojlanishi davr talabidan nisbatan orqada qolmoqda.

Milliy dasturi O'tsido'rtimj rlo kimyosi foni uchun kdrlo t'oyorloh rj'oi, moqsodi vomuommlori

Dasturning maqsadi – polimerlarning kimyo, fizika, texnologiya va ishlab chiqarish texnologiyasi bo'yicha bilimlarning shu soha bo'yicha, ta'lim jarayonining barcha bosqichlarida – maktab, lisey, kollej, bakalavriyat, magistratura, aspirantura va doktorantura barcha ta'lim bosqichlarida yuqori quvvatga ega bo'lgan moddiy - texnika bazasini yaratish.

- Polimerlar fizikasi, kimyosi va texnologiyasi bo'yicha akademik liseyni tashkil qilish.
- Ta'lim jarayonini uslubiy adabiyotlar, o'quv qo'llanmalar, darsliklar, maxsus kurslar to'plami bilan ta'minlash.
- Lisey o'quvchilarining, universitet va institut talabalarining ilmiy ishlarini to'plamlarini chiqarish.
- Shahar, respublika va halqaro olimpiadalarni tashkil qilish va o'tkazish.
- Tegishli akademik institutlarning professorlari va mutaxassislar hisobidan o'qituvchilarning malakasini oshirish faoliyatini kuchaytirish.
- Ta'limning barcha bosqichlarida zamonaviy informasion texnologiyalarni kiritish.
- Ta'limni davom etish uchun iqtidorli o'quvchi, talabalarni saralash tizimini takomillashtirish
- Polimerlar fani sohasida, ta'limda va ishlab chiqarishda kadrlarni tayyorlashni, fanlararo bog'liqlikni hisobga olib, ta'lim jarayoni tizimini takomillashtirish
- Oliy ta'lim – FA, Oliy ta'lim – ishlab chiqarish FA – ishlab chiqarish markazlarni va uchta oliy ta'lim – FA - ishlab chiqarish komplekslarni yaratish.
- O'zbekiston Respublikasining iqtisodining rivojlantirish rejasiga ko'ra va kelajakda halqaro hamkorligini rivojlantirish borasida barcha kompleks uchun mutaxassislar talabgorligini aniqlash.

4. YMB kimyosi fanini rivojlantirishda O'zbekiston olimlarining xizmatlari.

Polimerlar fanini rivojlantirishda o'zbek olimlarning hissasi

Yuqori molekulyar birikmalar kimyosidan ilmiy tadqiqot ishlari 40- yillar o'rtalarida O'rta Osiyo Davlat universiteti fizik-kimyo kafedrasida laboratoriyalarida boshlandi. Paxta sellulozasi va shoyi fizikasi hamda kimyosi o'rganildi. 50- yillarda bu ishlar O'zbekiston FA kimyo instituti tabiiy polimerlar laboratoriyasida amalga oshirildi. (H.Usmonov) 60- yillarda sintetik polimerlar sintezi boshlanib, by ishlarning nazariy va amaliy tomonlari haqida fikr yuritildi. Bunday polimerlarni qishloq xo'jaligida, sanoat korxonalarida keng qo'llashga doir amaliy ishlar bajarildi (M.Asqarov, A.Hakimov). Paxta sellulozasi kimyosi va texnologiyasi instituti tashkil etilib (1963), unda gidrosellyuloza, asetat shoyi va boshqa tolalarning tuzilishini tekshirish usullari ishlab chiqildi, selluloza xossalari kimyoviy va radiatsion –kimyoviy usullar orqali o'zgartirishga oid izlanishlar olib borildi. Kimyoviy qayta ishlash uchun lintdan yuqori sifatli paxta sellulozasi olish maqsadida texnologik jarayonlar yaratishga oid tadqiqotlar amalga oshirildi (H.Usmonov, B.Oyxo'jaev, K.Roziqov va boshq). Paxta sellulozasining fizik-kimyoviy xossalari, bularning tuproq tuzilishiga, ob-havo sharoitlariga, namgarchilik va boshqa omillarga bog'liqligi Amerika olimlari bilan hamkorlikda o'rganildi va qiziqarli ma'lumotlar olindi. (T.Mirkomilov). Sellyulozatitani hosilalarining sintezi o'rganilib, olingan mahsulotlar sinovdan o'tkazildi. (T.Abdurashidov), karboksimetilsellyulozaning turli

xususiyatlari ham o'rganildi. (SH.Najmiddinov), furan smolalarini sanoatda qo'llash mumkin bo'lgan yo'llarni topish bo'yicha izlanishlar qilindi (F.Magrupov). 80- yillar boshlarida O'zR FA tizimida polimerlar fizikasi va kimyosi ilmiy tadqiqot instituti tashkil etilib, polimerlarning koordinasion kimyosi hamda kompozision materiallar yaratish borasida ilmiy ishlar boshlab yuborildi. Erkin radikallarni yutuvchi va barqarorlovchi xususiyatli funksional guruhlarni o'z ichiga olgan monomerlar asosida materiallar yaratish ustida izlanishlar qilindi, chigitning unib chiqishini boshqarishda qo'l keladigan polimer qoplamalari yaratilib, amalda tadbiq etildi (S.R.Rashidova). Furfurilidin va difurfurilidenaseton asosida gidrotexnika inshootlarida qo'llaniladigan, yuqori harorat ta'siriga chidamli smolalar yaratildi (Y.Mamatov, N.Ostervolkov). ToshDUda superfosfat zavodlari chiqindilari bilan tabiiy gazlardan ftorpolimerlar sintezi (A.Yo'lchibaev, T.Sirlibaev) tibbiyot extiyojlari uchun zarur bo'lgan fiziologik faol sintetik polimerlar (O'.Musaev) ToshPIda polimerlar muammosi laboratoriyasida yangi monomerlar va xossalarini oldindan boshqarish mumkin bo'lgan yuqori molekulali birikmalar (A.Jalilov, O.Yoriev, R.Ro'ziev, I.Ismoilov), plastmassalarni qayta ishlash kafedrasida esa asetilen asosida elastomerlar olish va ularni xalq xo'jaligida ishlatish (A.Yusupbekov), yengil sanoat va to'qimachilik institutida tola hosil qiluvchi yangi polimerlar xususiyatlari (K.Ergashev) o'rganilmoqda. «Taraqqiyot» ilmiy-tadqiqot laboratoriyasida ko'pgina xususiyatlarni o'zida mujassamlashtirgan yangi kompozision materiallar yaratilmoqda. (S.Ne'matov) O'zbekistonda kimyo sanoatini rivojlantirish istiqbollari yangi qurilayotgan korxonalarda ishlaydigan kadrlarni hozirning o'zidayoq yetarli miqdorda tayyorlay boshladilar. SHu maqsadda Toshkent to'qimachilik institutida yuqori molekulali birikmalar kafedrasida, Toshkent kimyo -texnologiya institutida kimyo sanoatini avtomatlashtirish va kimyo mashinasozligi guruhi tashkil etildi. O'zbekiston FA da polimerlar sohasida tekshirishlar olib boradigan laboratoriyalar va polimerlar kimyosi instituti barpo etildi. Toshkent kimyo- texnologiya institutida polimerlar muammosi bilan shug'ullanadigan maxsus laboratoriya ochildi. Yuqori molekulali birikmalar kimyosi sohasida bir necha o'zbek olimlari ish olib borganlar, shulardan H.Usmonov, M.Asqarov, K.Axmedov, T.Mirkomilov, S.Rashidova, R.Tillaev, Yu. Toshpo'latovlardir. Quyiad ayrim olimlarning faoliyati bilan tanishamiz.



Karim Sodiqovich Axmedov

K.S. Axmedov –(1914 y. Toshkent) kimyogar olim, O'zbekiston fanlar akademigi (1966y), O'zbekistonda xizmat ko'rsatgan fan va texnika arbobi (1968y), Kimyo fanlari doktori (1958y), professor (1960y). 1937 yili O'rta Osiyo universiteti tugatgan. 1937-1941 yillarda L.YA.Karpov nomidagi fizik-kimyo institutida ishladi.

K.S.Axmedov 1953 yildan Toshkent Davlat universitetida tashkil etilgan kolloid kimyo kafedrasida mudir bo'lgan. Karim Sodiqovich 1955-1956 yillarda universitet doktoranti bo'ldi. Y 1958 yili polimerlarning fizik-kimyoviy xossalarini o'rganishga bag'ishlangan doktorlik dissertasiyasini yoqlaydi. Shu yili O'zbekiston Fanlar akademiyasining kimyo institutida kolloid kimyo laboratoriyasi tashkil qilinadi. K.S.Axmedov 1960 yili professor unvonini oladi. 1963-1966 yillarda esa O'zbekiston Fanlar akademiyasi prezidiumining a'zosi, kimyo texnologiya va biologiya fanlari bo'limi boshlig'ini o'rinbosari bo'lib ishlaydi. 1965 yili kimyo institutida direktor qilib tayinlanadi. K.S.Axmedovning ilmiy ishlari tabiiy yuqori dispersli sistemalarni, ularning kolloid-kimyoviy xossalarini o'rganishga bag'ishlangan. Tabiiy yuqori dispersli sistemalarning elektrokinetik xossalarini o'rganish asosida olim O'zbekistondagi tuproq va grafitlarni boyitishning elektroforetik metodini taklif etdi. K.S.Axmedov paxta shulxasi va gidrolizatorlarning fizik-kimyoviy xossalarini o'rgandi, lignin va g'o'zapoyani kislota bilan ishlash natijasida faol bo'lgan yirik teshikli adsorbent olindi, uning fizik-kimyoviy xossalari va adsorbsion qobiliyati atroflicha tekshirildi. Olim o'z xodimlari bilan birgalikda xalq xo'jaligi uchun katta ahamiyatga ega bo'lgan suvda eruvchi polimer preparatlarini olish ustida ishladi. K.S.Axmedov rahbarlik qilayotgan laboratoriyada sintetik yuqori molekulali birikmalar asosida «K» seriyasidagi preparatlar sintez qilindi, bu preparatlarning tuproq strukturasini yaxshilashi aniqlandi. Bular ma'lum bo'lgan amerika preparatlari «Kriliym»dan barcha

xossalari bilan ustun turish tajribadan isbotlandi va «K-4» xili faol hisoblanadi. «K-4» tuproq eroziyasini kamaytiradi, suv rejimini yaxshilaydi, hosildorligini oshiradi, hosil yetilishini tezlashtiradi va po'stloq hosil bo'lishini yo'qotadi. Bu preparat tuproq eritmalari reagenti sifatida yanada prespektivaliligi ma'lum bo'ldi. Qazish texnikasida va boshqa yerlarda unga extiyojning ortib ketganligi sababli CHirchiqda «K-4»ni oluvchi yarim sanoat ustanovkasini ishga tushdi, hozir yiliga 2000 tonnadan ortiq «K-4» ishlab chiqarilmokda. K.S.Axmedov ilmiy ishlarini keng qo'llash va yirik rejada olib bordi. Uning rahbarligida qilinayotgan ishlarning ikkinchi yo'nalish sintetik polimerlarini va konsentrlangan eritmalarning struktura-mexanika, fizik-kimyoviy hamda termokimyoviy xossalari o'rganishga bag'ishlangan. Sintetik va ba'zi bir tabiiy polimerlarning erish va bo'rtish jarayonlarini ham kuzatgan. By ishlarni bajarish jarayonida K.S.Axmedov yangi analiz metodlari, bo'rtish va erishni yuqori haroratda tez uchuvchan eritmalaridagi polimerlarning yopishqoqligini o'lchovchi priborlarini yaratdi. Bu priborlar esa turli laboratoriyalarda keng o'rin egalladi. Karim Sodiqovich rahbarlik qilayotgan laboratoriyalarda xalq xo'jaligining ko'pgina tarmoqlari uchun zarur bo'lgan anion, kation va polimer sirt faol moddalar sintezi, xossalari o'rganildi. K.S.Axmedov rahbarligida 21 fan nomzodi yetishib chiqdi. K.S.Axmedov 1972 yili yirik oliy o'quv yurtlaridan bo'lgan Toshkent politexnika institutiga rektor qilib tayinlandi. U fanni rivojlantirishdagi va malakali kadrlar tayyorlashdagi katta xizmatlari uchun «El-yurt hurmati» ordeni bilan mukofotlandi.



Hamdam Usmonovich Usmonov

Mamlakatimizda paxta sellyulozasi kimyosini o'rganish va rivojlantirishda O'zbekiston Fanlar akademiyasining akademigi 1916 yilda tug'ilgan. 1937 yilda O'rta Osiyo Davlat universitetini, hozirgi O'zMU ni muvaffaqiyatli tugallab fizik- kimyo kafedrasida aspiranturaga qabul qilindi. 1941 yilda kimyo fanlari nomzodini yoqladi. Universitetda avval katta o'qituvchi keyinroq esa dosent bo'lib ishladi. 1950 yili H.U.Usmonov respublikada birinchi bo'lgan tabiiy polimerlar kimyosi laboratoriyasini tashqil qilib tayinlandi, 1952 yili O'zbekiston fanlar akademiyasining Kimyo institutiga direktor qilib tayinlandi. 1954 yilda kimyo fanlari doktori bo'lgan. 1956 yildan boshlab o'simlik moddalar kimyosi institutiga rahbarlik qildi. H.U.Usmonov 1954 yili doktorlik dissertasiyasini yoqlaydi, oradan ko'p o'tmay professor unvonini oldi. 1959 yili O'zR FA da polimerlar kimyosi institutini tashqil qildi va uni boshqardi. Asosiy ilmiy yo'nalishini fiziologik kimyo va polimerlar texnologiyasiga oiddir. Olim rahbarligida paxta sellyulozasini modifikasiyalashning yangi metodlari ishlab chiqildi, hamda xossalari yaxshilangan bir kancha polimerlar olindi. Hamdam Usmonovich polimerlar kimyosi va fizik-kimyo ustida ham diqqatga sazovor ishlar qildi. Sellyuloza tolalarining fizik-kimyoviy, mexanik va eksplytasion xossalardagi farqlar sababini olim yaratgan, gipoteza yordamida to'la tushuntirildi. H.U.Usmonov g'o'zapoya va paxta chiqindilaridan sanoat miqyosida foydalanish sohasida ham ancha ishlar qildi. Uning rahbarligida chigitdan momiqni kimyoviy yo'l bilan ajratib olish va undan foydalanish bo'yicha hamda g'o'zapoya gidrolizi ustida fundamental ishlar olib borildi. Olimning tabiiy polimerlar sohasidagina emas, balki sintetik polimerlar ustidagi ilmiy kuzatuvlar ham ko'pchilikka ma'lum. H.U.Usmonov o'zining ilmiy faoliyatini pedagogik ishi bilan ko'shib olib bordi. Uning rahbarligi 11 kishi doktorlik, 50 nafardan ortiq xodim nomzodlik dissertasiyasini yo'qladi. Olim monografiya yozdi, 250 dan ortiq ilmiy maqolalar e'lon qilgan. Uning ilmiy ishlari Ruminiya, Chexoslovakiya, AQSH, Fransiya va boshqa mamlakatlarda ma'lumdur. H.U.Usmonov jamoat ishlarida ham faol ishtirok etdi. H.U.Usmonov o'lkamizda Kimyo Fani va sanoatini rivojlantirish, ilmiy pedagogika kadrlar tayyorlash borasida katta xizmatlari hamda jamoat ishlaridagi faol ishtiroki uchun ordenlar, medallar va faxriy yorliklar bilan mukofotlangan. Unga «O'zbekistonda xizmat ko'rsatgan Fan va texnika arbobi» Faxriy unvoni hamda A.R.Beruniy nomidagi Respublika Davlat mukofoti berilgan.

H.U.Usmonov O'zbekistonda polimerlar kimyosi taraqqiyotini boshlab bergan makromolekulyar birikmalar kimyosi sohasiga eng katta hissa qo'shgan olimlardandir. U olib borgan tadqiqotlar O'zbekistonda polimerlar kimyosining jadal sur'atlar bilan rivojlanishiga olib keldi.



Mirhoji Asqarovich Asqarov

O'zbekistonda sintetik polimerlar kimyosining vujudga kelish va rivojlanishga o'zining munosib xissasini qo'shgan iste'dodli olimlarimizdan biri, kimyo fanlari doktori, O'zbekiston fanlar akademiyasining "Polimerlar kimyosi va fizikasi" instituti direktorii va sintetik polimerlar laboratoriyasining mudiri sifatida faoliyat ko'rsatgan, O'zbekiston Fanlar akademiyasining akademigi, professor M.A. Asqarov 1931 yil Toshkentda tug'ilgan. 1953 yilda Moskva yengil sanoat texnologiyasi institutini tamomlagan. D.I.Mendeleev nomli kimyo texnologiya instituti aspiranturasiga o'qishga yuborilgan. 1957 yili yangi poliamidlar sintez qilish sohasida nomzodlik dissertasiyasini yo'qladi va Toshkent poltexnika institutiga ishga kiradi. M.A. Asqarov 1959 yili O'zbekiston fanlar akademiyasi polimerlar kimyosi institutiga ishga o'tib, polimerlar sintezi laboratoriyasini tashqil qiladi. Shu laboratoriyaning mudiri hamda institut direktorii sifatida sintetik polimerlar kimyosini rivojlantirish borasida jonbozlik ko'rsatadi. Uning rahbarligida ko'pgina yangi polimerlar sintez qilinib, ularning fizik- kimyoviy xossalari o'rganiladi. Izlanishlari natijasida yuqori molekulyar birikmalar kimyosini muhim ilmiy ma'lumotlari bilan boyitadi. U respublikamizda arzon xom ashyo manbalardan foydalanib, monomer va polimerlar olishning arzon va effektiv yo'llarini ishlab chiqishi amaliy ahamiyatga ega bo'ldi. Olim rahbarligida olib borilgan ishlardan plastmassalar va kimyoviy tolalar ishlab chiqishga yaraydigan sopolimerlar olish yo'li bilan diqqatga sazovordir. Akrilonitrilning akrilamid bilan qo'shilishidan hosil bo'lgan sopolimerlari o'zidan o'zi vulkanizatsiya qilinadigan tolalar xiliga kiradi. 1963-64 yillarda Angliyadagi Manchestir universitetida vinilpolimerlarning polimerlanishi sohasida tadqiqotlar o'tkazdi. 1965 yili AQSH da, 1968 yilda Chexoslovakiyada ilmiy ma'ruzalar qildi. 1967 yildan O'zR FA Kimyo instituti polimerlar sintezi laboratoriyasining mudiri. 1967 yildan shu institut ilmiy ishlar bo'yicha direktor o'rinbosari lavozimlarida ishladi. M.A.Asqarovning polimerni eruvchan va erimovchi polielektrolitlarga joylashtirib ulardan qimmatbaho metallarni ajratish hamda sho'r suvlarni tuzsizlantirish jarayonlarda qo'llash borasidagi ilmiy ishlari amaliy ahamiyatga egadir. M.A.Asqarov boshchiligidan olib borilayotgan ilmiy ishlarning yana biri sellyulozaning ylangan vinil polimerlar bilan sopolimerlarni sintez qilish va ularning xossalari to'la o'rganish bo'ldi. Natijada bakterisid xossaga ega bo'lgan tola hamda ion almashinish xossasini namoyon etadigan sellyuloza materiallarda esa nur va issiqlikka chidamlilik xossalari vujudga keltirildi, olib borilgan ilmiy kuzatuvlar M.A Asqarov 1967 yilda "Akril, metakril va itakon kislotalari efirlari sopolimerlarning sintezi va ular xossalari tekshirish" degan mavzyda yoqlagani doktorlik dissertasiyasiga asos bo'ldi. Olim rahbarligida polivinil xlorid smolasi asosida tayyorlangan sintetik charm O'zbekistonning engil sanoat korxonalarida ko'plab qo'llanila boshladi. O'zbekiston Fanlar akademiyasi Kimyo institutida polimerlarni sintezlash laboratoriya mudiri, ilmiy ishlar bo'yicha direktor o'rinbosari (1967- 72) shu institut direktorii(1972-82). O'zbekiston Fanlar akademiyasi Iqtisodiyot institutida bo'lim mudiri (1982). Toshkent to'qimachilik va yengil sanoat institutida kafedra mudiri (1983-88), O'zbekiston Fanlar akademiyasi Polimerlar kimyosi va fizikasi institutida direktor (1988-93), bo'lim mudiri (1993-yildan). Asqarov sintetik polimerlar olish va ularni plastmassalar sohasida qo'llash borasida tadqiqotlar o'tkazgan. Uning rahbarligida aromatik diaminlarni alifatik ikki asosli kislotalar bilan polikondensatlab yuqori haroratga chidamli plastmassalar olingan. M.Asqarov 50dan ortiq yangi monomerlarning polimerlanish kinetikasi va mexanizmini o'rganish natijasida xossalari barqarorlashtirilgan

karbozanjirli plastmassalarni barpo etgan. U o'z shogirdlari bilan 500 dan ortiq ilmiy maqolalar e'lon qilgan, 12 ta ilmiy monografiya va darsliklar yozgan, ilmiy ixtirolar uchun 115 ta mualliflik guvohnomalarini olgan. Uning «Sintetik polimerlar kimyosi», «Polimerlar fizikasi va kimyosi» kitoblari oliy o'quv yurtlarida darslik sifatida qo'llanilmoqda

M.Asqarov jamoatchiligi asosida Toshkent politexnika instituti polimerlar muammosi laboratoriyasidek katta kollektivga bir necha yillar rahbarlik qilib keldi. Olim rahbarligida 90 dan ortiq kishi fan nomzodi hamda 20 dan ziyod fan doktorlari yetishdi. M.A.Asqarov Respublikamiz kimyogarlari ichida polimerlar kimyosi va texnologiyasi sohasida ko'zga ko'ringan yirik olimlardir.

M.A.Asqarov Kimyo fanini rivojlantirishdagi xizmatlari uchun O'zbekiston respublikasining Faxriy Yorliqlari bilan mukofotlangan.



Tolqin Mirkomilovich Mirkomilov

(1939-2004) O'zbekiston Fanlar akademiyasi akademigi. Halqaro Oliy maktab Fanlar akademiyasi akademigi. 1962 yilda Toshkent politexnika institutining kimyo-texnologiya fakultetini bitirgan. 1966 yilda texnika fanlari nomzodi, 1983 yilda texnika fanlari doktori bo'lgan.

T.M.Mirkomilov mineral xom ashyo va sanoat chiqindilarini kompleks qayta ishlash, sof ekologik texnologiyalarni yaratish, polimerlar va plastmassalarni qayta ishlash sohasida yirik olimdir. Uning rahbarligida paxta sanoati chiqindilaridan yuqori sifatli selluloza olish, tarkibida selluloza bo'lgan xom-ashyolarni tozalash, uning tarkibi, tuzilishi va xossalari o'rtasidagi bog'liqlikni aniqlash bo'yicha katta yutuklarga erishilgan. Olingan sellulozadan asetil, nitro va boshqa hosilalar, ulardan esa plastmassalar, yonmaydigan va plastik xususiyati yuqori bo'lgan kino-foto plyonkalar olish mumkinligi ko'rsatilgan. Dorilarni kapsyllashda ishlatiladigan suvda eruvchi polimer plyonkalar olish ishlab chiqilgan.

T.M.Mirkomilov va uning shogirdlari tomonidan «Navoiy - Azot», «Elektrokimyosanoati», «Fargona-Azot» va boshqa korxonalarda hosil bo'ladigan gaz chiqindilari va krotan aldegid asosida oligomer va polimer moddalar olingan hamda ularni qo'llash sohalari aniqlangan.

T.M.Mirkomilov mineral resurslar va sanoat chiqindilarni kompleks qayta ishlash, ekologik sof texnologiyalarni yaratish bo'yicha ilmiy maktab yaratgan. Uning rahbarligida 20 nafar fan nomzodi, 8 ta fan doktori tayyorlangan, y 450 dan ortiq ilmiy maqolalar, 40 dan ortiq ilmiy ixtirolar uchun 30 dan ortiq mualliflik guvohnomalari olgan, 4 ta monografiya va 5 ta darslik muallifidir.

Styibjtn Stsdiqtsvich NjgmQtsv - 1941 yilda tug'ilgan. 1965 yilda Toshkent politexnika institutini tugatgan. 1965-1968 yillarda esa shu institutning Kimyo texnologiya fakulteti aspiranturasida o'qigan. 1969 yilda texnika fanlari nomzodi, 1980 yilda texnika fanlari doktori bo'lgan.

S.S.Negmatov qattiq jismlar mexanokimyosi va kompozision materiallar sintezi hamda texnologiyasi sohasida ko'zga ko'ringan olimdir. Uning ilmiy ishlari qattiq jismlar mexanokimyosining ilmiy asoslarini ishlab chiqishga, anorganik va organik moddalar asosida kompozision materiallar yaratishga, moddalarning radiofaol, magnit, elektr, ishqalanish, tebranish quvvatini yutish, pishiqligini oshirish va zanglash xususiyatlarini o'rganishga, yangi energiya va resurslarni tejovchi texnologiyalar yaratishga bag'ishlangan. U qattiq jismlarning adgeziv o'zaro ta'sirining molekulyar mexanoelektrik hamda elektromagnit nazariyalarini taklif qilgan va uning asosida kompozision materiallar sintezini amalga oshirgan. Polimer materiallar sintezini amalga oshirgan. Polimer materiallari, vollastonit, kaolin, bo'r, bentonit kabi mahalliy xom ashyolardan va ishlab chiqarish chiqindilaridan mashinasozlikda, ko'rilishda va boshqa sohalarda ishlatiladigan

hamda katta iqtisodiy samara beradigan kompozision materiallar yaratilgan va ishlab chiqarishga joriy qilingan.

S.S.Negmatov O'zbekistonda kompozision materiallar va texnologiyalar yaratish ilmiy maktabining asoschisidir. Uning rahbarligida 6 nafar fan doktori, 42 nafar fan nomzodlari tayyorlangan. U 350 dan ortiq ilmiy maqola, 52 ta ilmiy ixtiro, 16 ta kitob risola va monografiyalarning muallifidir. Uning 216 ta ilmiy maqolasi chet ellarda va «Kompozitlar yaratish asoslari» monografiyasi esa AKSH, Germaniya va Yaponiyada nashr qilingan. U o'zining ilmiy ishlari bilan ko'pgina Halqaro va respublika miqyosidagi ilmiy kongresslarda va konferensiyalarda qatnashgan.



Sayora Sharopovna Rashidova

S.Sh. Rashidova –O'zbekiston Fanlar Akademiyasi akademigi. 1943 yilda tug'ilgan. 1965 yilda Lomonosov nomidagi Moskva Davlat Universitetining kimyo fakultetini tamomlagan. 1971 yilda kimyo fanlari nomzodi, 1983 yilda kimyo fanlari doktori bo'lgan.

S.SH.Rashidova yuqori molekulyar birikmalar kimyosi sohasidagi yirik olimadir. Uning ilmiy izlanishlari ma'lum kimyoviy tuzilishga ega bo'lgan biologik faol polimerlarning sintezi, ko'p qirrali xossaga ega bo'lgan polimerlar asosidagi dorilar, o'simliklarni himoya qilish vositalarini tanlashning nazariy asoslarini ishlab chiqishga va ularning amaliyotga qo'llashga bag'ishlangan. Bu tadqiqotlar asosida «Kovilon» deb nomlangan plazma o'rnini bosuvchi dori, o'simliklar o'sishi boshqaruvchi modda – benzoilchymoli kislota olish, chigit, sholi va qand lavlagi urug'ini ekishdan oldin polimer moddalar bilan kapsulalash yo'lga qo'yilgan.

S.SH.Rashidova 300 dan ortiq maqolalarning muallifidir. Ilmiy ixtirolari uchun 20 dan ortiq mualliflik guvohnomalarini olgan, 2 ta ilmiy monografiya yozgan.

S.SH.Rashidova O'zbekiston Respyblkasi Fanlar Akademiyasining yuqori molekulyar birikmalar bo'yicha Ilmiy kengash a'zosi, Polimerlar kimyosi va fizikasi institutida ixtisoslashgan ilmiy kengash raisi, O'zbekiston Kimyo jurnali taxririya a'zosi, Respublika Xotin-qizlar ko'mitasi «Olima» assosiasiyasining Prezidenti, Respublika Oliy Majlisi deputati va inson huquqlari bo'yicha qo'mita raisi hamda ambusman vazifasida faoliyat ko'rsatmoqda.

S.SH.Rashidovaga kimyo fanini rivojlantirishdagi xizmatlarini e'tiborga olib, 1983 yilda «O'zbekiston Respublikasida xizmat ko'rsatgan fan arbobi» unvoni berilgan.



Yunus Toshpo'latovich Toshpo'latov

(1932-2008 y)

Yu.T.Toshpylatov - O'zbekiston Fanlar akademiyasi akademigi. O'zbekistonda xizmat ko'rsatgan fan arbobi. 1955 yilda hozirgi O'zMU ning kimyo fakultetini bitirgan. 1957 yilda Kimyo fanlari nomzodi, 1971 yilda kimyo fanlari doktori bo'lgan. 2008 yilgacha Nizomiy nomidagi Toshkent Davlat Universitetida kafedra mudiri lavozimida ishlab keldi.

YU.T.Toshpo'latov kimyoviy birikmalar, sellyuloza va uning turli o'zgarishga uchratilgan ko'rinishlari strukturalarini rentgenografik va IK – spektroskopik usullar yordamida chuqur va har tomonlama o'rgangan olimdir. U O'zbekistonda birinchi bo'lib tabiiy polimer bo'lgan sellyulozaning IK- spektroskopik va rentgenografik usullar yordamida strukturasidagi o'ziga xos tuzilishlarni aniqlagan. Paxta tolasi sellyulozasining molekulyar va molekula usti strukturalari to'g'risida muhim ilmiy ma'lumotlar olgan. O'tkazilgan tadqiqotlar natijasida lintdan paxta sellyulozasi olishning ilg'or texnologiyasi ishlab chiqilgan. To'qimachilik sanoati uchun yangi preparpatlar yaratilgan va ular ishlab chiqarishga tadbiiq etilgan.

YU.T.Toshpo'latov rahbarligida yaratilgan asetilsellyuloza tasmlari va ip yigirishga ishlatiladigan eritmalar uchun yangi texnologik qurilmalar tayyorlangan va kimyoviy tolalar korxonalarida ishlab chiqarishga joriy qilingan. YU.T.Toshpo'latov rahbarligida 8 ta doktorlik, 30 ta nomzodlik dissertatsiyalari himoya qilingan. U 410 ta ilmiy maqola, 3 ta monografiya, 2 ta darslik, 15 ta o'quv qo'llanma va 35 ta patent va ixtirolar muallifidir.

YU.T.Toshpo'latov ilmiy pedagogik faoliyatida katta muvaffaqiyatlari uchun «Oliy va o'rta maxsus ta'lim vazirligi a'lochisi», «SHavkatli mexnati» uchun u ko'krak nishonlari va medallar bilan mukofotlangan. Unga 1981 yilda «O'zbekistonda xizmat ko'rsatgan Fan arbobi» unvoni berilgan.

Ayni kunda O'zbekistonda o'ndan ortiq polimerlar kimyosi markazlari ishlab tyribdi. Bu markazlarda jami 6 nafar akademik olim, 50 nafar fan doktorlari, 120 nafar fan nomzodlari va ko'pgina ilmiy xodimlar ish olib bormoqdalar. Ular erishgan muvaffaqiyatlar O'zbekistonda polimerlar sanoati rivojining yangi bosqichlarini ta'minladi.

Tayanch so'z va iboralar

Polimerlanish koeffitsiyenti- bu formuladagi n takrorlanadigan oddiy bo'g'inlar sonini ko'rsatadi, masalan, kraxmalning monomeri glyukozadan iborat.

Polimerlanish - quyi molekulali moddalarning o'zaro birikib, gigant molekula hosil qilish reaksiyasidir.

Polikondensatsiyalanish - odatda ikkita quyi molekulali moddaning o'zaro birikishidan iborat bo'lib, bu birikma natijasida quyi molekulali modda (ko'pincha suv, uglerod IV-oksid) bilan birga polimer moddasi hosil bo'ladi. Masalan, fenolformaldegid smolasi formaldegid bilan fenolning kondensatsiyalanish reaksiyasi natijasida hosil bo'lgan.

Modifikasiyalash - bir turdagi polimerlardan ikkinchi turdagi polimerlarni olish reaksiyasidir. Masalan, polivinilastatni gidrolislab gjkbvinilspirt olish.

Savollar

1. Yuqori molekulyar birikmalar quyi molekulyar birikmalardan qanday farq qiladi?
2. Polimer necha xil usulda sintez qilinadi?
3. Polimerlanish deb nimaga aytiladi?
4. Polikondensatlanish deb nimaga aytiladi?
5. Modifikasiyalash deganda nimani tushunasiz?
6. Polimerlarning ahamiyati nimadan iborat?
7. Polimerlar nima maqsadda ishlatiladi?
8. Hozirgi vaqta respublikamizda nechta polimer markazlar mavjud?
9. Polimerlar kimyosi fani sohasi bo'yicha kadrlar tayyorlash dasturining asosiy yo'nalishlari nimadan iborat?
10. Polimerlar faniga birinchi bo'lib kim asos solgan?
11. Polimerlar fanining rivojlanishida hissa qo'shgan o'zbek olimlardan kimlarni bilasiz?

2 -maôruza. Polimerlarning kelib chiqishi, kimyoviy tarkibi, zvenolari va asosiy zanjir tuzilishiga qarab sinflash.

Reja

1. Yuqori molekulyar birikmalar to'g'risida tushincha.

Polimerlarda izomeriya hodisalari

Polimerlarning nomlanishi va sinflanishi

2. Tabiiy va sintetik polimerlar. Organik va anorganik polimerlar. Chiziqli va tarmoqlangan va cheklangan polimerlar. Gomopolimerlar, sopolimerlar, blok-sopolimerlar va payvandli sopolimerlar. Gomozanjirli va geterozanjirli polimerlar.

Yuqori molekulyar birikmalar to'g'risida tushincha.

Monomer – Polimerlarni olish uchun ishlatiladigan dastlabki moddalarga aytiladi.

Polimer – Molekulada bir yoki bir necha faol funksional guruhlar bo'lsa quyi molekulyar moddalar monomer molekulalarining o'zaro birikuvidan hosil bo'lgan modda.

Makromolekula – Yu.m.b.larning molekulasi 100 ta, 1000 ta va undan ortiq atomlarning o'zaro kovalent bog'lanishdan hosil bo'lgan molekula.

Polimerlanish darajasi – Makromolekuladagi elementar soniga aytiladi.

Polimergomologik qator - Tarkibi va tuzilishi jihatdan bir xil, ammo molekulyar massasi turlicha bo'lgan makromolekulali birikmalarga aytiladi.

Polimerlanish reaksiyasi- Bir necha quyi molekulyar moddalarning o'zaro kovalent bog'lanib yuqori molekulyar birikmalar hosil qilish reaksiyasi.

Olegomerlar - ham monomerlarni, ham polimerlarni xossalarini o'zida mujamlashtirgan moddalar.

Elementar bo'g'in yoki monomer bo'g'in- polimern xossalarini o'zida mujamlashtirgan makromolekulaning kichik qismi.

Polimerning molekulyar massasi- yuquri molekulyar birikmaning uglerod birligida ifodalangan massasi.

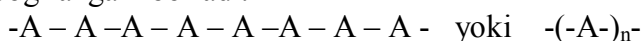
Kompozision materiallar (kompozitlar)- bir necha oddiy va murrakkab moddalarning mexanik tashqil topgan sistema.

Telomerlanish- Maxsus eritmalar tanlash, polimerlanish jarayonida harorat, bosim, inisiator miqdor va turini o'zgartirish kabi yo'llar bilan quyi molekulyar polimerlar sintez qilish jarayonida aytiladi.

Modifikasiyalash - bir turdagi polimerlardan ikkinchi turdagi polimerlarni olish reaksiyasidir.

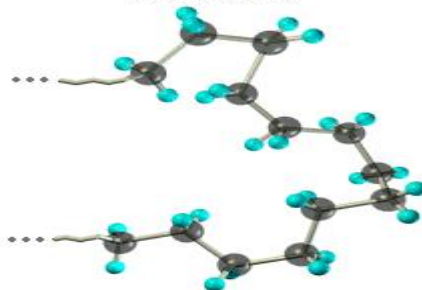
Ionitlar - kationlar yoki anionlarni o'zida ushlab qoluvchi moddalar.

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



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

Фрагмент макромолекулы
ПОЛИЭТИЛЕНА



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

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

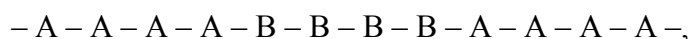
Мономер: $\text{B} \text{---} \text{B} \text{---} \text{B} \text{---} \text{B} \text{---} \text{A} \text{---} \text{B}$

yoki $\text{---} \text{A} \text{---} \text{B} \text{---} \text{B} \text{---} \text{C} \text{---} \text{A} \text{---} \text{C} \text{---} \text{C} \text{---} \text{B} \text{---} \text{A} \text{---} \text{B} \text{---}$

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

Ba'zi sopolimerlar makromolekulasida monomer bo'g'inlari batartib joylashgan bo'ladi.

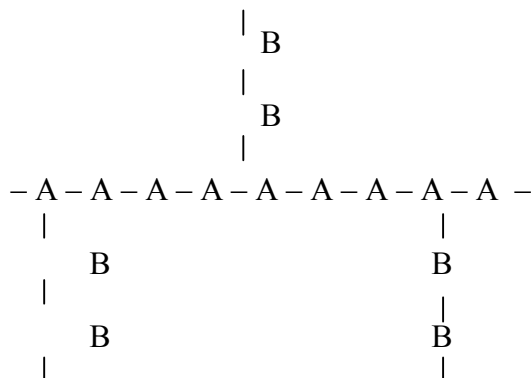
Masalan:



bunday sopolimerlar *blok sopolimerlar* deyiladi.

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

Endi makromolekulada yonma- yon joylashgan monomer bo'g'inlarini bir- biriga nisbatan turli fazoviy holatlarini (konfiguratsiyalarini) qarab chiqamiz.

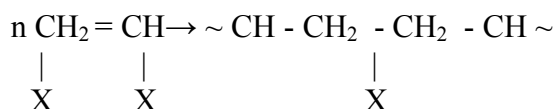


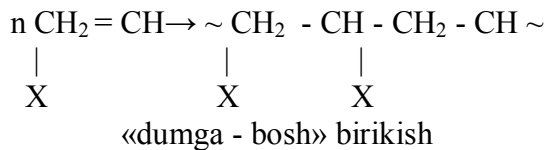
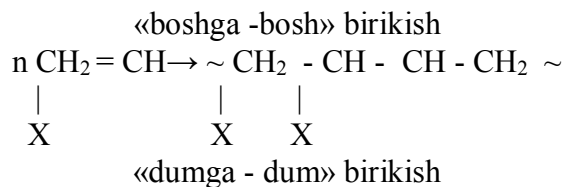
Shuni eslatib o'tish kerakki, bu holatlar «yaqin tartibli» tuzilish deb yuritiladi va o'z navbatida bu «yaqin tartibli» konfiguratsiyalar struktur va fazoviy izomerlarga bo'linadi.

Struktur izomerlar polimer makromolekulasida monomer bo'g'inlarining bir- biriga nisbatan qanday holatda birikkanligini xarakterlaydi. Odatda bunday birikishlar uch xil bo'ladi.

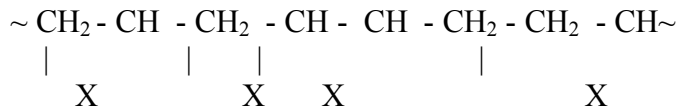
1) «boshga - bosh»; 2) «boshga - dum»; 3) «dumga - dum».

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

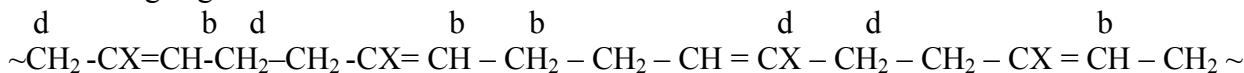




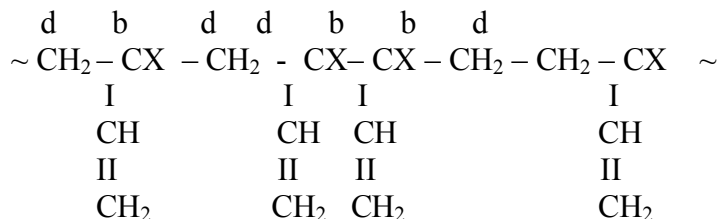
Amalda polimer makromolekulasi zanjirida uch xil birikish kuzatiladi. Bunday birikish aralash holda ruy beradi.:



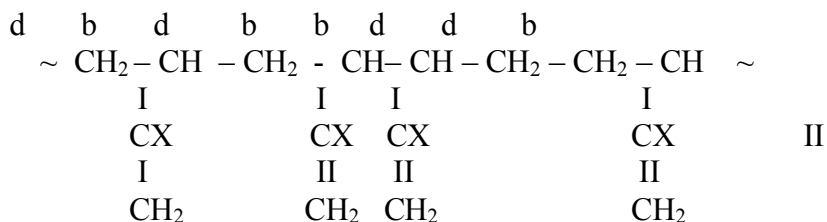
Dien uglevodorodlardan hosil bo'lgan polimerlarda struktur izomerlar turlicha bo'ladi. Molekulasi $\text{CH}_2 = \text{CX} - \text{CH} = \text{CH}_2$ ko'rinishga ega bo'lgan (bu erda $\text{X} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{Cl}$) monomer bitta yoki ikkala qo'shbog'i bilan reaksiyaga kirishishi mumkin. Agar reaksiyaga ikkala qo'shbog' bilan kirishsa, bunday polimerning strukturasi «boshga - dum» «boshga - bosh» «dumga - dum» tuzilishlariga ega bo'lishi mumkin.



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



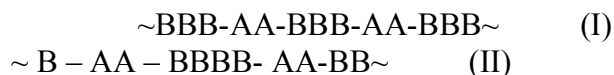
yoki



Sopolimerlarda ham struktur izomerlarning bir necha turi bo'lishi mumkin. Biroq bunda struktur izomerlar soni gomopolimerlardagiga qaraganda ancha ko'proq bo'ladi. *Statik* sopolimer molekulalari zanjirida monomer bo'g'inlari ketma - ket;

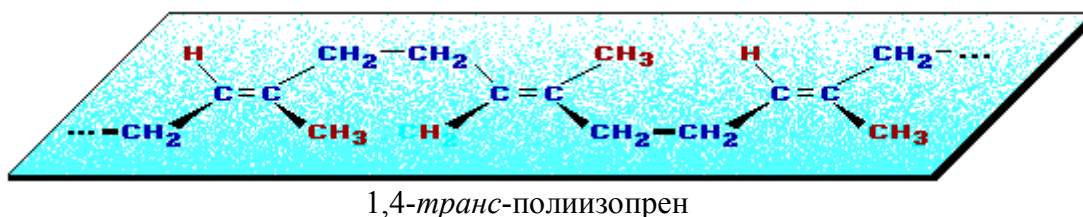
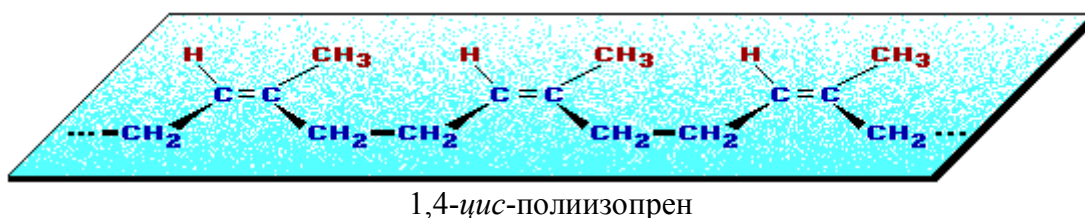
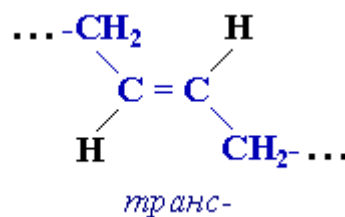
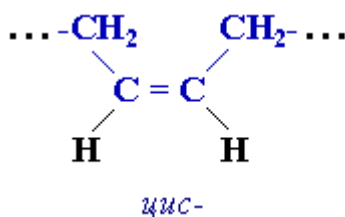
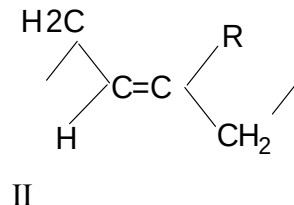
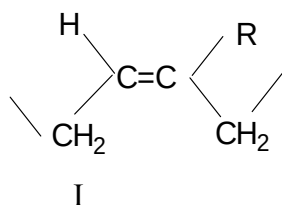


ko'rinishida birikishi yoki diada (ikkita bo'g'in); triada (uchta bo'g'in); tetrada (to'rtta bo'g'in) ko'rinishida birikkanda ham, shu diada, triada va tetradalarning ichlarida ham gomopolimerlardagiga o'xshash struktura izomerlar mavjud bo'ladi. Makromolekula zanjiri diada (I), triada ko'rinishidagi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



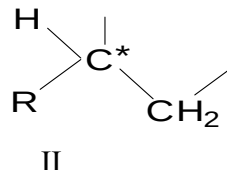
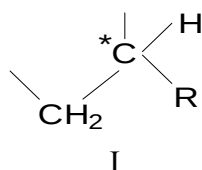
Polimerlarda izomeriya hodisasi

Makromolekulalarning konfiguratsiyasini xarakterlashda organik kimyo kursidagi tushunchalardan foydalaniladi. Masalan, tarkibida qo'shbog' bor polimerlar makromolekulalarida ikki xil izomer ko'rinishidagi bo'g'inlar joylanishi mumkin: *sis* – (I) va *trans* – (II).



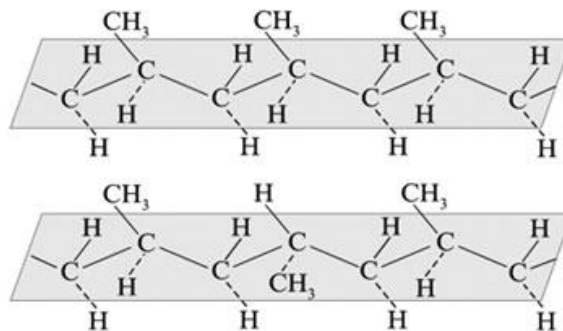
Bu bo'g'inlarda qo'shbog' stereoizomerlar markazi hisoblanadi. *Sis* shakldagi o'rinbosarlar qo'shbog' tekisligining bir tomoniga joylashsa, *trans* shaklda tekislikning ikkala tomoniga joylashadi. Polimerlarda bundan tashqari yana *l*; *d* optik izomerlar ham mavjud bo'ladi.

Ma'lumki, polimerlanish jarayonida $\text{CH}_2 = \overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}} - \text{R}$ tipidagi monomerlarning uchlamchi =C-R uglerod atomlari, makromolekula zanjirida assimetrik bo'lib, qoladi, natijada monomer bo'g'inida optik faollik namoyon bo'ladi va har xil optik izomerlarga ega bo'ladi: bulardan biri *l* - izomer, u qutblangan nur tekisligini chapga buradi; (I), ikkinchisi - *d* izomer, u nurning qutblanish tekisligini o'ngga buradi: (II)



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

Polimerlarni ataktik strukturasi esa *l* va *d* stereoizomerlar tartibsiz joylashgan bo'ladi (2.1-rasm)

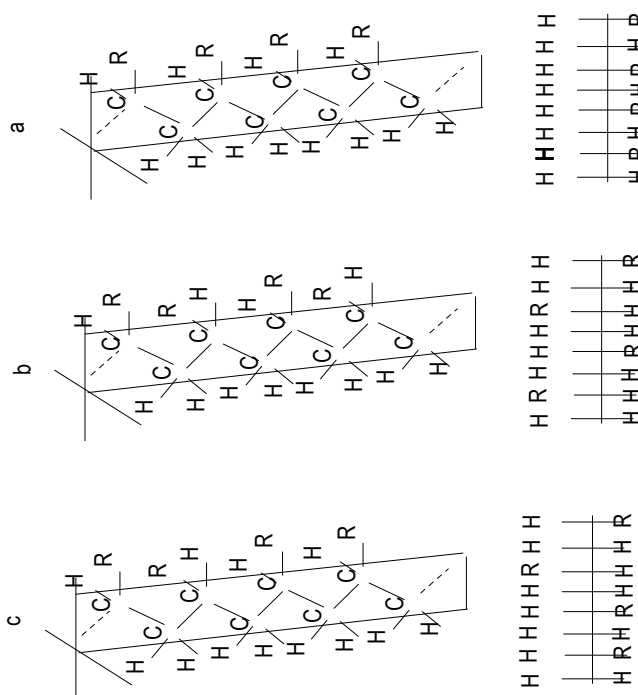


Стереорегуляр полипропилен

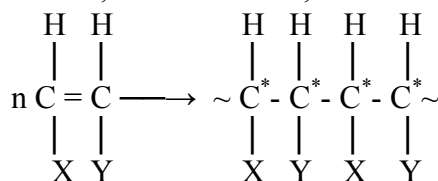
Izotaktik va sindiotaktik tuzilishdagi polimerlar umumiy holda stereotartibli polimerlar deb yuritiladi. Stereotartibli polimerlarda monomer bo'g'inlari «boshga –dum» ko'rinisha birikadi.

Kimyoviy tarkibi bir xil bo'g'in ataklik va stereotartibli polimerlar o'zlarining fizikaviy xossalari bilan o'zaro tubdan farq qiladi. Polimerlarni fazodagi tartibli tuzilishi ortib borishi bilan uning zichligi ortadi, kristallanishi ortib, mustahkamligi oshadi, lekin eruvchanligi pasayadi.

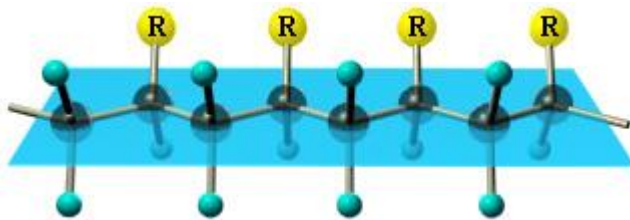
Stereotartibli polimerlar $\text{CHX}-\text{CHY}$ ko'rinishidagi monomer bo'g'inlaridan ham hosil bo'ladi. Bu holatda ham molekulalar «boshga - dum» ko'rinishida birikadi; ularni disindiotaktik konfiguratsiyali polimerlar deyiladi. Monomer tarkibidagi ikkala uchlamchi uglerod atomlari polimer tarkibida assimetrik atomlar bo'lib qoladi.



2.1-rasm. $-\text{CH}_2-\text{CHR}-$ turdagi polimerlarning har xil konfiguratsiyalari:
a-izotaktik; b- sindiotaktik; c- ataktik.

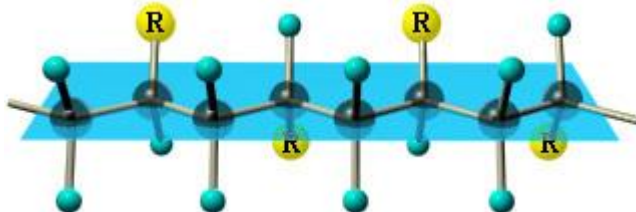


1. Уринбосарлар R асосий занжирнинг бир томонидан жойлашади:



(аним.3.2.1, т)

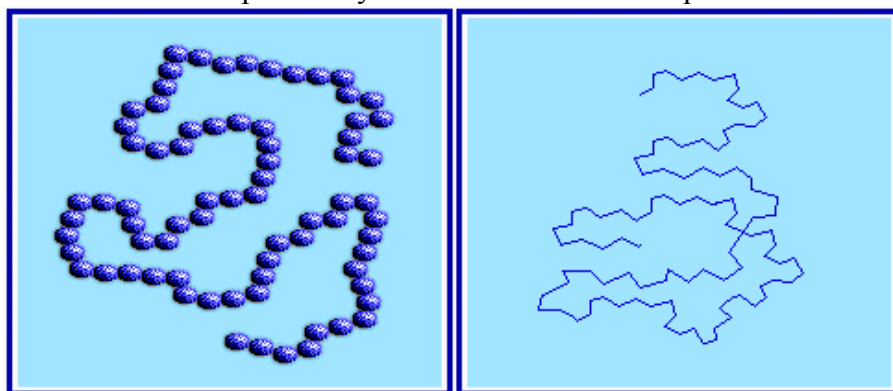
2. Уринбосарлар R асосий занжирнинг турли томонидан жойлашади:



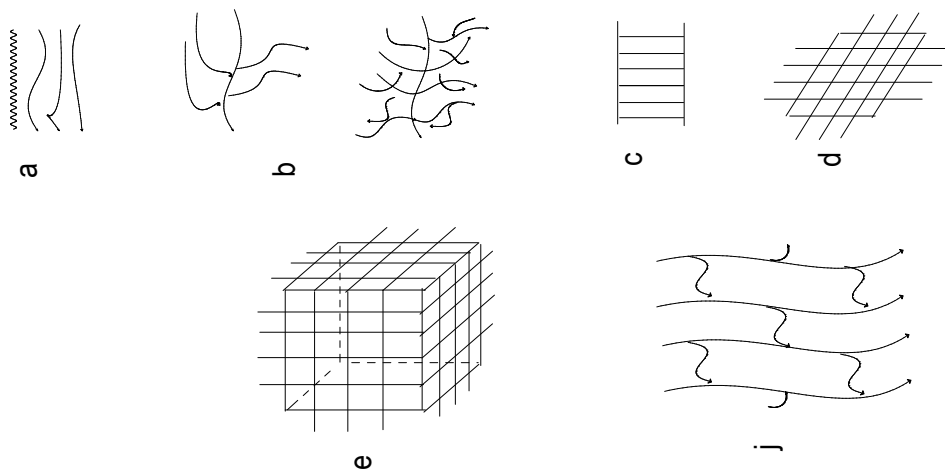
(аним.3.2.2,)

Polimer makromolekularining kimyoviy tuzilishini o'rganish bilan bir qatorda ularning fazoviy geometrik tuzilishini o'rganishga ham alohida e'tibor berish lozim.

Макромолекуланинг схематик тасвири:



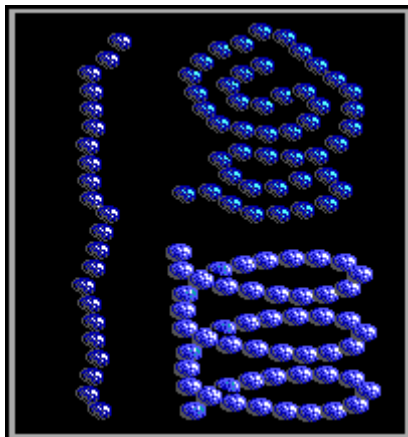
Makromolekulalar geometrik shakliga qarab *chiziqsimon*, *tarmoqlangan*, va *to'rsimon* tuzilishlarda bo'ladi. O'z navbatida to'rsimon polimerlar narvonsimon, parketsimon va uch o'lchovli fazoviy tuzilishga ega bo'lgan polimerlarga bo'linadi. (2.2- rasm)



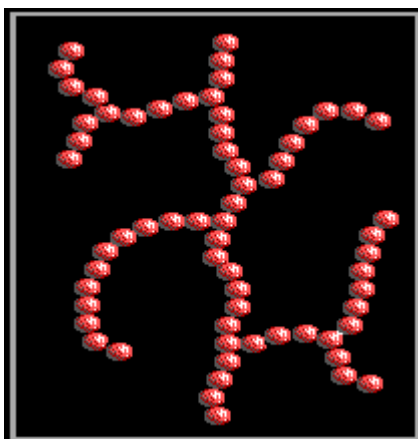
2.2-rasm. Polimerlarning fazoviy tuzilishini sxematik tasviri.

a) chiziqsimon; b) tarmoqlangan; c) narvonsimon; d) parketsimon;
e,j) to'rsimon

- **Yulqulqul** forma (masalan, past bosimdagi polietilen, vulkanlanmagan tabiiy kauchuk va xokazo):

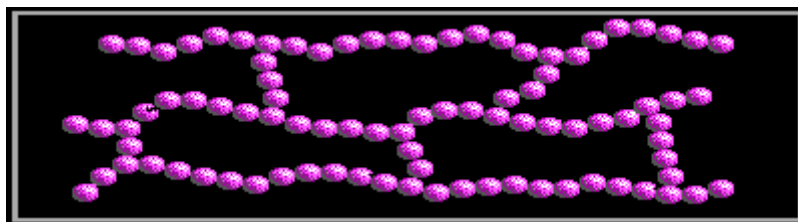


- **Qulqulqul** forma (yukori bosimdagi polietilen va boshkalар):



VRML-моделни куриш учун курсорни расмга келтириб босинг.

- **А Qulqul** (уч уляамли ёки турсимон) форма (масалан, вулканланган каучук):



VRML-модель – расмга курсорни келтириб босиш билан.

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

Tarmoqlangan polimerlarning makromolekulalari yon tomondan shoxchalagan ko'rinishga ega bo'ladi. Bunday polimerlarga kraxmal, glikogen, shuningdek, sintetik yo'l bilan olinadigan ko'pgina payvand sopolimerlar misol bo'la oladi. To'rsimon polimerlarda makromolekulalar choklangan bo'ladi, bunday polimerlar erituvchilarda erimasligi, issiqlik ta'sirida suyuq holatga o'tmasligi bilan ajralib turadi. Vulkanlangan kauchuk, rezina, divinilsopolimerlari fazoviy tuzilishdagi fenolformaldegidva karbamidformaldegid smolalari bunday polimerlarga misol bo'la oladi.

Tarkibi va tuzilishi jihatidan bir xil, ammo molekula massasi (polimerlanish darajasi) turlicha bo'lgan yuqori molekulyar birikmalar polimergomologik qatorni tashqil qiladi. Amalda har qanday polimer modda o'zining turli o'lchamdagi makromolekulalardan iborat murakkab polimergomologik

qatorni hosil qiladi. Hozirgacha ularni bir xil molekulyar massaga ega bo'lgan aniq fraksiyalarga ajratish imkoniyati topilmagan. Shuning uchun ham odatda, polimerning molekula massasi hakida gap borganda, unga qo'shimcha ravishda molekulyar massaviy taqsimlanish funksiyasi degan tushuncha beriladi. Taqsimlanish funksiyasi 1 g polimerdagi ma'lum molekulyar massaga ega bo'lgan makromolekulalar miqdorini ko'rsatadi va polidisperslikning matematik ifodasidagi ko'rsatkich hisoblanadi. Polimer makromolekulasida molekulyar massa ko'rsatgichi muayyan birikmani xarakterlovchi doimiy qiymat bo'lmay, o'rtacha statistik kattalikdir. Shuning uchun ham polimerlar kimyosida o'rtacha molekulyar massa degan tushuncha kiritiladi.

Polimerlarning nomlanishi va siniflanishi

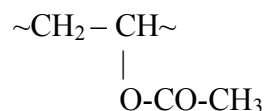
Polimerlar kimyoviy tuzilishiga ko'ra **anorganik, organik, va elementorganik** polimerlarga ajratiladi.

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

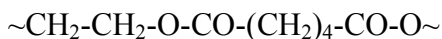
Anorganik polimerlar uglerodlar boshqa elementlarning atomlaridan tuzilgan bo'lib, yon zanjirida ham uglevodorod radikallari bo'lmagan yuqori molekulyar birikmalardir.

Elementorganik polimerlarda – makromolekulaning tuzilishini uglerod atomlari bilan birgalikda anorganik element atomlarining guruhlarini tashkil qiladi. O'z navbatida elementorganik polimerlar uch guruhga ajratiladi: 1) Asosiy zanjir anorganik elementlardan tashkil topgan bo'lib, ularning yonida organik element guruhlarini joylashadi; 2) Asosiy zanjir uglerod atomlaridan tashkil topgan bo'lib, yon zanjirda azot, kislorod, oltingugurt va galogenlardan boshqa elementlar bevosita uglerod atomlari bilan bog'lanadi; 3) asosiy zanjir organik va anorganik atomlar guruhlaridan hosil bo'lgan polimerlar.

Har qaysi sinflar o'z navbatida gomozanjirli va geterozanjirli polimerlarga ajratiladi. Gomozanjirli polimerlarda asosiy zanjir bir xil element atomlaridan tashkil topgan bo'ladi. Geterozanjirli polimerlarda esa asosiy zanjir turli xil element atomlaridan tashkil topadi. Polimerlarni gomozanjirli va tuzilishi hisobga olinmaydi. Masalan, polivinilasetatda asetil $\text{CH}_3\text{-CO-O-}$ guruh yon zanjirda joylashgan.



Asosiy zanjir esa faqat uglerod atomlaridan tashkil topgan; shuning uchun bu polimer to'yingan uglevodorodlarning gomozanjirli hosilasiga kiradi. Polietilen-adipinatda esa murakkab efir – CO-O guruhi asosiy zanjirda joylashgan bo'ladi:



Shuning uchun bunday polimerlar kislorod saqlagan geterozanjirli polimerlar deyiladi.

3.1 - JADVAL

YUQORI MOLEKULALI BIRIKMALARNING KLASSIFIKASIYALANISHI

	Klassifikatsiyalanish turlari	Sinf	Misollar
1	Kelib chiqishiga qarab	1. Tabiiy Sun'iy	Paxta, ipak, selluloza Nitro-, asetilmetilselluloza
		2. Sintetik	Polietilen, kapron, lavsan
2	Tabiatiga qarab	1. Organik	Kraxmal, oqsil, PVX
		2. Noorganik	Karbin, polisilan
		3. Elementorganik	Poliorganosilanlar, bor-organik polimerlar

3	Olinish usuliga qarab	1. Polimerlanish	Poliolifenlar, sintetik kauchuk
		2. Polikondensatlanish	Poliefirlar, fenolformaldegid, karbomid smolalar
4	Haroratga munosabatiga ko'ra	1. Termoplastik	Polietilen, polistirol
		2. Termoreaktiv	Fenol va mochevinaformaldegidli smola
5	Tuzilishiga qarab	1. Karbozanjirli	Polietilen, PVX, kauchuk
		2. Geterozanjirli	Polietilenoksid, polietilentereftalat
6	Suv ta'siriga qarab	1. Hidrofil	PVX, polietilen
		2. Hidrofob	PMS, PS
7	Zarracha shakliga qarab	1. Globulyar	Oqsil
		2. Fibrilyar	Oqsil
8	Молекулали когезиясига қараб	1. Kauchuksimon	Kauchuk, poli 1,3 butadien
		2. Tolasomon	Nitron, kapron, lavsan
		3. Plastik	Polietilen, polipropilen
9	Makromiolekula stukturasiga qarab	Kristall	PS
		Amorf	PS
		3. Kristallanuvchi	PS
10	Makromiolekula shakliga qarab	1. Chiziqli	Polietilen, PVX
		2. Tarmoqlangan	Kraxmal, glikogen
		3. To'rsimon	Lavsan, rezina

3 -ma'ruza. Polimerlarning kimyoviy sinflanishi

Reja

1. Monoolefinlar va ular hosilalarining polimerlari va sopolimerlari.
2. Poliefirlar. Poliasetallar.
3. Poliamidlar, poliuretanlar, polisaxaridlar, oqsillar va nuklein kislotalar. Polisiloksanlar.

Karbonzanjirli yuqteri moliy kuldi birikmlarning sinflanishi

Nomlanishi	Formulasi
1	2

Polito'yingan uglevodlar

Polietilēn	$[-CH_2-CH_2-]_n$
Poliipropilēn	$\left[\begin{array}{c} -CH_2-CH- \\ \\ CH_3 \end{array} \right]_n$
Polibutēlēn	$\left[\begin{array}{c} -CH_2-CH- \\ \\ C_2H_5 \end{array} \right]_n$
Poliizobutilēn	$\left[\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ -CH_2-CH- \\ \\ CH_3 \end{array} \right]_n$
Polistirēn	$\left[\begin{array}{c} -CH_2-CH- \\ \\ C_6H_5 \end{array} \right]_n$

Polio'zinmagan uglevodorodlar va ularning hosilalari

Polibutadien	$[-CH_2-CH=CH-CH_2-]_n$
Poliizopren	$\left[\begin{array}{c} -CH_2-CH=C-CH_2- \\ \\ CH_3 \end{array} \right]_n$
Polixloropren	$\left[\begin{array}{c} -CH_2-CH=C-CH_2- \\ \\ Cl \end{array} \right]_n$

Polio'yingan uglevodorodlarning galoidli hosilalari

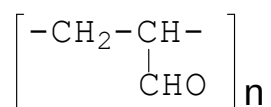
Polivinilxlorid	$\left[\begin{array}{c} -CH_2-CH- \\ \\ Cl \end{array} \right]_n$
Poliivinilftorid	$\left[\begin{array}{c} -CH_2-CH- \\ \\ F \end{array} \right]_n$
Polivinilidenxlorid	$[-CH_2-CCl_2-]_n$
Poliitrtftoretilēn	$[-CF_2-CF_2-]_n$
Politriftorxloretilēn	$[-CF_2-CFCl-]_n$

Polispirtlar va ularning hosilalari

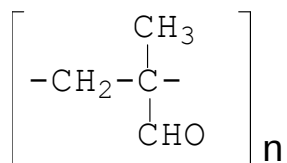
Polivinilsirt	$\left[\begin{array}{c} -CH_2-CH- \\ \\ OH \end{array} \right]_n$
Poliailil sirt	$\left[\begin{array}{c} -CH_2-CH- \\ \\ CH_2OH \end{array} \right]_n$
Polivinilatsetat	$\left[\begin{array}{c} -CH_2-CH- \\ \\ OCOCH_3 \end{array} \right]_n$

POLIALDĖTĖS GIDLAR VĖ POLIKĖTĖS TĖS NLĖR

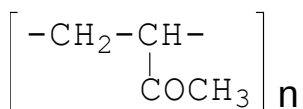
Poliakrolein



Polimetilakrolein

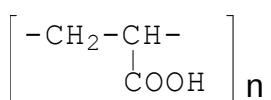


Polivinilmetilketon

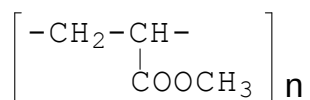


Polikarbon kislotalar va ularning hosilalar

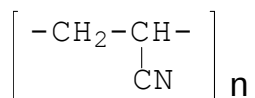
Poliakril kislota



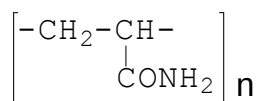
Polimetilakrilat



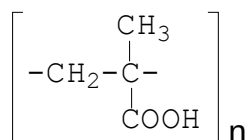
Poliakrilonitril



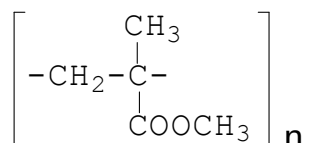
Poliakrilamid



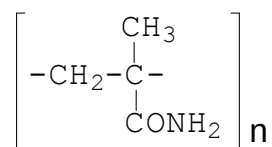
Polimetakril kislota



Polimetilmetakrilat

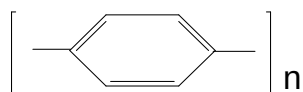


Polimetakrilamid

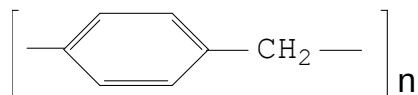


POLIARĖS MĖTĖK UGLĖ VĖ DĖ RĖS DLĖR

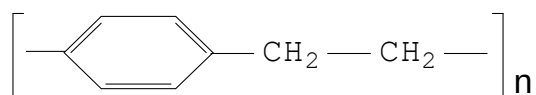
Polifenilen



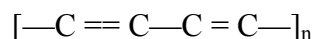
Polifenilmetiljen



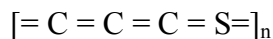
Polifeniletilen



Karbin (polien α -karbin)

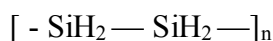


Qumulen

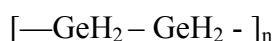


(polien β -karbin)

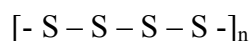
Polisilol



Poligerman



Polisulfid

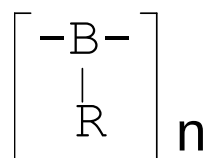
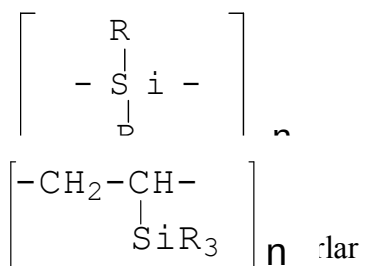


Organik gomozanjirli polimerlar, odatda **karbozanjirli polimerlar** deyiladi. Ularda asosiy zanjir uglerod atomlaridan iborat. Karbozanjirli polimerlarning nomi dastlabki monomer nomining oldiga poli – qo'shimchasini qo'shish bilan tuziladi, masalan, etilendan olingan polimer polietilen, propilendan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

Gomozanjirli anorganik polimerlar faqat III-VI guruh elementlaridagina olingan. Amaliy ahamiyatga ega bo'lgan anorganik polimerlar davriy sistemaning IV va VI guruh elementlari polimerlaridir. Quyida ba'zi bir gomozanjirli anorganik polimerlarning nomlanini va tuzilishi formulasi keltirilgan:

Gomozanjirli anorganik polimerlar sanoqlidir, ammo gomozanjirli elementorganik polimerlar juda keng tarqalgan. Bunday polimerlar zanjiri anorganik elementlardan iborat bo'lsa bu elementlarni organik radikallar qurshab oladi; agar makromolekula organik zanjirdan (karbozanjirdan) iborat bo'lsa yon zanjirda elementorganik guruhlar joylashadi. Masalan:

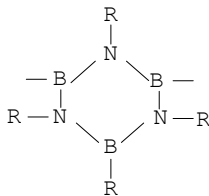
Polisilol



Organik geterozanjirli polimerlar tarkibiga qanday geteroatom kirishiga qarab kislorodli, azotli, oltingugurtli polimerlarga bo'linadi. Ular ham karbozanjirli polimerlarga o'xshash alifatik yoki aromatik geterozanjirli polimerlarga bo'linadi. Geterozanjirli organik polimerlarning eng muhim vaqillari 2.3-jadvalda keltirilgan.

Anorganik geterozanjirli polimerlar asosan quyidagi guruh element atomlaridan tuzilgan bo'ladi: III (V; Al); IV(Si; Ge; Te; Po; Sn); V(P; As; Sb) va IV(S; Se; Te), shuningdek, asosiy

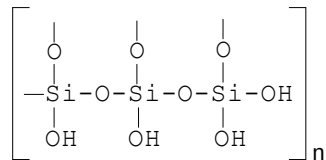
zanjirda kislorod va azot ham ishtirok etishi mumkin. Quyida geterozanjirli anorganik polimerlarning ayrim vaqillari keltirilgan:



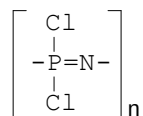
Poliborazol

bu erda R—alkil yoki arilradikali

Polisilikat kislota

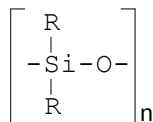


Polifosfonitril xlorid

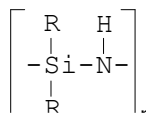


Amaliy ahamiyatga ega bo'lgan geterozanjirli element-organik polimerlarga quyidagi polimerlar misol bo'la oladi.

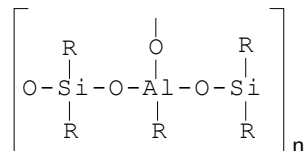
Poliorganosiloksanlar



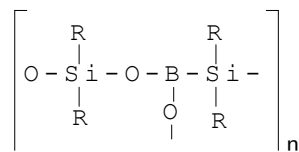
Poliorganosilazanlar



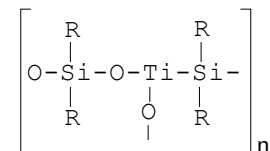
Polialyuminosiloksanlar



Polibororganosiloksanlar



Polititanorganosiloksanlar



3.3-jadval

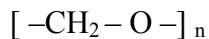
GETEROZANJIRLI ANORGANIK POLIMERLARNING TURLI SINFLARI

Sinfning nomlanishi	Ayrim vaqillari va formulasi
1	2

Kislorodli polimerlar

Oddiy poliefirlar

Polimetilenoksid



Polietilenoksid

Murakkab poliefirlar	$[-CH_2-CH_2-O-]_n$ Polietilentereftalat $[-CH_2-CH_2-O-CO-\text{C}_6\text{H}_4-CO-O-]_n$
Atsetallar	SELLYULIZA ΦZf TLI Pf LIMr RLΦR
Poliamid	Pf LIGr KSΦMr TILr NΦDIPINΦMID $[-NH-(CH_2)_6-NH-CO-(CH_2)_4-CO-]_n$
Poliimidlar	Pf LIPIRf Mr TILr NKΦRBΦMID $\left[\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ -N \diagdown \quad \diagup N- \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array} \right]_n$
Polikarbamidlar	Polinonametenkarbamid $\left[-(CH_2)_9-NH-C(=O)-NH- \right]_n$
Poliuretanlar	$\left[-(CH_2)_4-O-C(=O)-NH-(CH_2)_6- \right]_n$
Oltingugurtli polimerlar	
Poliaqilsulfidlar	Pf LIETILr NSULFID $[-CH_2-CH_2-S-]_n$
Polisulfonlar	Pf LIΦLQILr NDISULFID $[-(CH_2)_x-S-S-]_n$ Poli- n,n¹ - oksidifenilsulfon $\left[-\text{C}_6\text{H}_4-O-\text{C}_6\text{H}_4-SO_2-\text{C}_6\text{H}_4- \right]_n$ $[-(CH_2)_8-SO_2-]_n$

Tayanch soʻz va iboralar

Monomer – Polimerlarni olish uchun ishlatiladigan dastlabki moddalarga aytiladi.

Polimer – Molekulada bir yoki bir necha faol funksional guruhlar bo'lsa quyi molekulyar moddalar monomer molekulalarining o'zaro birikuvidan hosil bo'lgan modda.

Makromolekula – Yu.m.b.larning molekulası 100 ta, 1000 ta va undan ortiq atomlarning o'zaro kovalent bog'lanishdan hosil bo'lgan molekula.

Polimerlanish darajasi – Makromolekuladagi elementar soniga aytiladi.

Polimergomologik qator-Tarkibi va tuzilishi jihatdan bir xil, ammo molekulyar massasi turlicha bo'lgan makromolekulali birikmalarga aytiladi.

Polimerlanish reaksiyasi- Bir necha quyi molekulyar moddalarning o'zaro kovalent bog'lanib yuqori molekulyar birikmalar hosil qilish reaksiyasi.

Olegomerlar - ham monomerlarni, ham polimerlarni xossalarini o'zida mujamlashtirgan moddalar.

Elementar bo'g'in yoki monomer bo'g'in- polimern xossalarin o'zida mujamlashtirgan makromolekulaning kichik qismi.

Polimerning molekulyar massasi- yuqjri molekulyar birikmaning uglerod birligida ifodalangan massasi.

Kompozision materiallar (kompozitlar)- bir necha oddiy va murrakkab moddalarning mexanik tashqil topgan sistema.

Telomerlanish- Maxsus eritmalar tanlash, polimerlanish jarayonida harorat, bosim, inisiator miqdor va turini o'zgartirish kabi yo'llar bilan quyi molekulyar polimerlar sintez qilish jarayonida aytiladi.

Modifikasiyalash- bir turdagi polimerlardan ikkinchi turdagi polimerlarni olish reaksiyasidir.

Ionitlar- kationlar yoli anionlarni o'zida ushlab qoluvchi moddalar.

Savollar

1. Monomer deb nimaga aytiladi?
2. Polimer deb nimaga aytiladi?
3. Polimerlanish arajasi deb nimaga aytiladi?
4. Polimergomologik qatorga misol keltiring
5. Gomopolimerlarga misol keltiring
6. Struktur izomerlar polimer makromolekulasida monomer bo'g'inlarning bir-biriga nisbatan qanday holatda bo'ladi?
7. Polimerlarda qanday izomeriya hodisasi mavjud?
8. Polimer makromolekulalarda qanday geometric shaklga ega?
9. Polimerlar kimyoviy tuzilishiga ko'ra necha xil bo'ladi?
10. Karbozanjirli yuqori molekulyar birikmalarga misollar keltiring
11. Geterozanjirli yuqori molekulyar birikmalarga misollar keltiring

4-maôruza. PôlimjrlQning molekulyar mÔsÔi

Reja

1. Polimer molekulyar massalarining turlari . Molekulyar - massaviy taqsimlanishi va o'rtacha molekulyar massa tushunchasi.
2. Polimerlarning molekulyar massalarini aniqlashning fizik usullari
3. Fraksiyalash usullari. Erituvchilarda segmentlarning shakli va o'lchamlarini aniqlash
4. Polidisperslik

1. Polimer molekulyar massalarining turlari

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

Polimerlarning quyi molekulyar birikmalardan farq qiluvchi asosiy xususiyatlaridan biri, ularning yuqori molekulyar massaga ega ekanligidir. Polimer makromolekulalari tarkibida bo'g'inlar soni va polimerlanish darajasi bir- birdan farq qiladi, shuning uchun ularning uzunligi va molekulyar massasi turlicha bo'ladi. Polimerlarga xos bu xususiyat polidisperslik (polimolekulyarlik) deb ataladi. Shu sababdan polimerlar uchun muhim kattalik hisoblangan molekulyar massa doimo o'rtacha qiymatga ega bo'lib, o'rtacha molekulyar massani M bilan ifodalanadi. O'rtacha molekulyar massalari bir xil bo'lgan polimerlarda ham polidisperslik bir- birdan keskin farq qilish mumkin (3- rasm). Bu farqni miqdoriy jihatdan xarakterlash uchun ikkinchi muhim kattalik – molekulyar massaviy taqsimlanish (MMT) tushunchasi kiritilgan. Polimerlarda alohida olingan makromolekulalarni molekulyar massasi bir-biridan qanchalik keskin farq qilsa, polidisperslik shunchalik yuqori va polimerlar keng chegaradagi molekulyar massaviy taqsimlanishga ega bo'ladi. Polimerlarda molekulyar massalar orasida o'rtacha miqdoriy nisbatni aniqlashning bir necha uslubi mavjud. Bu uslublar asoslangan holda o'rtacha molekulyar massa M , molekulyar massaning o'rtacha raqami yoki o'rtacha raqamli molekulyar massa M_n , o'rtacha massaviy M_w yoki o'rtacha vaznli M_z - nomga ega molekulyar

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

1 O'rtacha molekulyar massa

Agar N_i – molekulalar soni, M_i - molekulyar massasi bo'lsa, u holda polimer gomologlar aralashmasining o'rtacha molekulyar massasining qiymati $\bar{M}$ quyidagiga teng bo'ladi:

$$\bar{M} = \frac{\sum_i N_i M_i^{\alpha+1}}{\sum_i N_i M_i^{\alpha}} \quad (4.1)$$

bunda, α - o'rtachalash darajasi

SHunga asoslanib o'rtacha adadiy (M_n), o'rtacha vazniy (M_w) va o'rtacha (M_z) molekulyar massalarga bo'linadi.

O'rtacha adadiy molekulyar massa M_n ($\alpha = 0$), o'rtacha garmonik qiymat ma'nosini bildiradi.

$$\bar{M} = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i} = \frac{1}{\sum_i \frac{f_i}{M_i}} \quad (4.2)$$

bunda, f_i – molekulyar massasi M_i bo'lgan molekulalarning vazniy ulushi.

O'rtacha vazniy molekulyar massa M_w ($\alpha = 1$):

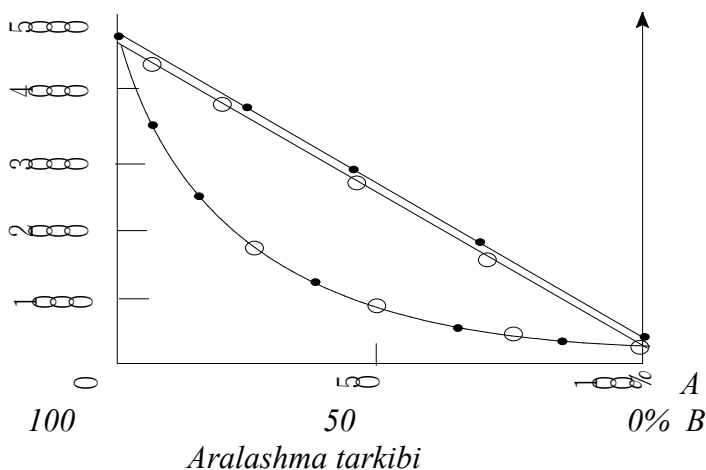
$$\bar{M}_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i} = \sum_i f_i M_i \quad (4.3)$$

M_z – o'rtacha molekulyar massa ($\alpha = 2$):

$$\bar{M}_z = \frac{\sum_i N_i M_i^3}{\sum_i N_i M_i^2} = \frac{\sum_i f_i M_i^2}{\sum_i f_i M_i} \quad (4.4)$$

M ning qiymatini α ning boshqa kattaliklari uchun ham hisoblash mumkin, lekin amalda faqat ilgari ko'rsatilgan α ning uchta qiymati ($\alpha = 0, \alpha = 1, \alpha = 2$) qo'llaniladi.

M_n



4.1-rasm. O'rtacha vazniy M_w (—) va o'rtacha adadiy M_n (---) molekulyar massaning polimer gomologlar (poliɛfirlar) aralashmasi tarkibiga bo'liqligi:

A va B – aralashma komponentlari; $M_A = 800$ va $M_B = 5000$; ● – hisoblangan; ○ – topilgan

Bir xil makromolekulalar aralashmasi uchun $M_n = M_w = M_z$, polidispers sistemalar uchun esa $M_n < M_w < M_z$ bo'lishini ko'rish oson.

Hozirgacha amaliy jihatdan ahamiyatli bo'lgan M qiymatlari (ya'ni 10^3 dan 10^7 gacha) topishning universal usuli yo'q. O'rtacha adadiy molekulyar massa polimerlardagi quyi molekulyar fraksiyalarga, o'rtacha vazniy massa esa yuqori molekulyar fraksiyalarga ancha "sezgir" bo'ladi. (4.1-rasm)

Amalda qo'llanilishi mumkin bo'lgan ma'lum diapozondagi qiymatga teng molekulyar massani aniqlash uchun umumiy usullarning yo'qligi va bu polidisperslikning o'rtacha xususiyatga ta'siri tyfayli molekulyar massani hisoblashda har xil usullardan foydalanishga to'g'ri keladi

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

$$M_n = \frac{M_1 N_1 + M_2 N_2 + \dots M_m N_m}{N_1 + N_2 + \dots N_m} = \frac{\sum M_i N_i}{\sum N_i} = \sum M_i N_i \quad (4.5)$$

bu erda $M_1; M_2; \dots M_m (M_i)$ - turli uzunlikdagi makromolekulalarning molekulyar massalari; $N_1; N_2; \dots N_m (N_i)$ - muayyan molekulyar massaga ega bo'lgan makromolekulalar soni.

$N_i / \sum N_i = n_i$ - tipidagi molekulalarning nisbiy miqdori.

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

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

$$M_w = \frac{M_1 G_1 + M_2 G_2 + \dots M_m G_m}{G_1 + G_2 + \dots G_m} = \frac{\sum M_i G_i}{\sum G_i} = \frac{\sum M_i^2 N_i}{\sum M_i N_i} \quad (4.6)$$

Bu erda $G_1; G_2; \dots G_m (G_i)$ - ma'lum massaga ega bo'lgan hamma makromolekulalar massasining yig'indisi $G_i = M_i N_i$. Formuladagi N_i ni makromolekulalarning nisbiy miqdori n_i bilan almashtirsak:

$$M_w = \frac{\sum M_i^2 n_i}{\sum M_i n_i} \quad \text{bo'ladi.}$$

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

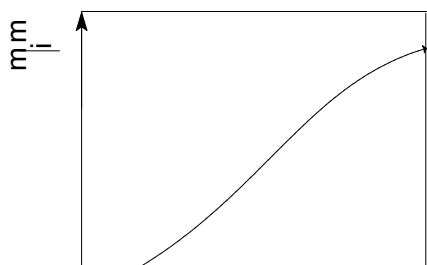
$$M_z = \frac{\sum M_i^3 G_i}{\sum M_i^2 G_i} = \frac{\sum M_i^3 N_i}{\sum M_i^2 N_i} = \frac{\sum M_i^3 n_i}{\sum M_i^2 n_i} \quad (4.7)$$

polimerlarda raqamiy va vazniy molekulyar massaning taqsimlanishi shu polimerlarni hosil bo'lish kinetik qonuniyatlariga asoslangan holda nazariy jihatdan hisoblanishi yoki tajriba yo'li bilan topilishi mumkin.

Tajriba yo'li bilan polidisperslik aniqlanganda polimerlar fraksiyalarga ajratish ikki xil yo'li bo'ladi: preparativ fraksiyalash – bunda fraksiyalar ajratib olinib, ularning hosilalari maxsus usullar bilan tekshiriladi; analitik fraksiyalash- bunda fraksiyalar alohida ajratib olinmay tajribalar orqali taqsimlanish diagrammasi (egri chizig'i) chiziladi.

Fraksiyalab cho'ktirish, fraksiyalab taqsimlash va shu kabilar preparativ **fraksiyalash** deyiladi. Turbidimetrik titrlash, ultrasentrifugada sedimentasion muvozanatni aniqlash, yorug'lik sochilishini o'rganish kabi usullar analitik fraksiyalashning eng muhim omillari hisoblanadi.

Polimerlarni polidispersligi, odatda, grafik bilan ifodalanadi, bu usul fraksiyalash natijalarini yaxshi tasvirlaydi (4.2-rasm).



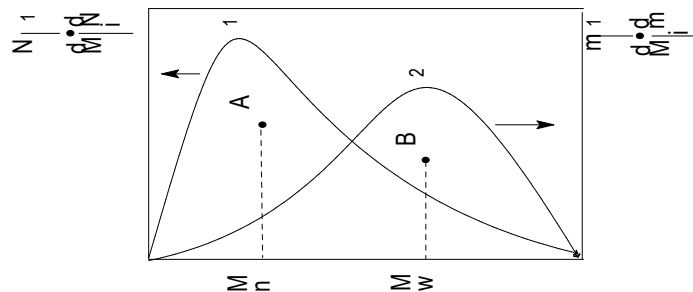
4.2-rasm. Polimerlarning molekulyar massaviy taqsimlanish integral egri chizig'i

Hosil qilingan egri chiziq esa vazniy molekulyar massataqsimlanishni integral diagrammasi hisoblanadi. 4.3-rasmda raqamiy va vazniy molekulyar massa taqsimlanishning differensial egri chiziqgari ko'rsatilgan. taqsimlanishning differensial egri chiziqgari ko'rsatilgan. Differensial egri chiziqlarni hosil qilish uchun fraksiyalangan namunalarning molekulyar

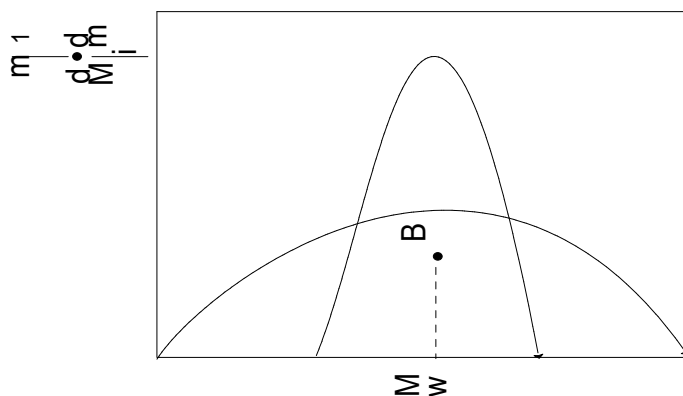
massasi M bilan, tashqil qilgan mollar yoki massa ulushlari orasidagi bog'lanish ko'rsatildi. Har qaysi fraksiyaning mollar yoki massa ulushi quyidagi formula bo'yicha hisoblanadi. (4.8)

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

Bu erda L' — molekullarning umumiy soni, N_f — molekulyar massasi M ga teng bo'lgan molekullar soni; t_0 — polimerning umumiy massasi; t_- — molekulyar massasi M ga teng bo'lgan polimerii massasi (4.4-rasm).



4.3-rasm. Polimerlarning molekulyar raqamiy(1) va molekulyar massaviy(2) taqsimlanishni differensial egri chiziqdirlari.



4.4- rasm. O'rtacha molekulyar massalari o'zaro teng bo'lgan ikki xil namunada polimerning molekulyar massasi bo'yicha taqsimlanish egri chizig'i

Alohida olingan fraksiyalarning molekulyar massalari bir-biridan qancha ko'p farq qilsa va fraksiyalar o'zaro nisbatlari qanchalik katta bo'lsa, o'rtacha raqamiy va o'rtacha vazniy molekulyar massalar orasidagi farq shunchalik katta bo'ladi. Shuning uchun ko'pincha yuqori molekulyar birikmalarning polidispersligini ifodalash uchun $UI < M_p$ nisbatdan foydalaniladi, bu nisbat *polidisperslik darajasi* K_d yoki *polidisperslik ko'effisienti* deb ataladi.

O'rtacha raqamiy va o'rtacha vazniy molekulyar massalarni solishtirish uchun tekshirilayotgan namunaning polidisperslik darajasi haqida fikr yuritiladi. Yuqori molekulyar birikmaning polidispersli i ma'lum bo'lsa, UI_0 va M_p lar aniqlanadi.

M_a va M_p qiymatlar orasidagi farq makromolekulalarning tarmoqlanganligini ko'rsatadi.

Yuqorida ko'rib o'tilgan M_{sh} va M_p lardan tashqari o'rtacha gidrodinamik molekulyar massa ko'rsatkichidan ham foydalaniladi. O'rtacha - gidrodinamik molekulyar massa topilishi usuliga qarab, o'rtacha qovushoqlik molekulyar massa M_p yoki o'rtacha diffuziyalanish molekulya massalar (M_g) ga ajratiladi. Umuman o'rtacha molekulyar massa quyidagi formula bilan aniqlanadi.

$$M_g = \frac{\int_0^{\infty} M_g \rho n(M) dM}{\int_0^{\infty} M_{g-1} \rho n(M) dM} \quad (4.9)$$

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

Масалан, полиэтиленнинг $(-CH_2-CH_2-)_n$ N молекуласи молекуляр массаси 28000 га тенг, 3N молекуласи эса - 140000.

Полимернинг молекуляр массаси қандай?

Уртача (соний) қийматини топамиз:

$$M_{cp}(\text{полимера}) = \frac{28000 \cdot N + 140000 \cdot 3N}{4N} = \frac{28000 + 420000}{4} = 112000$$

Бу ҳолда полимерланишнинг уртача рақамий даражаси n_{uds} қуйидагига тенг:

$$n_{cp} = \frac{M_{cp}(\text{полимера})}{M(C_2H_4)} = \frac{112000}{28} = 4000$$

Полимернинг уртача рақамий молекуляр массасидан ташқари айрим ҳолларда, яъни макромолкуланинг сон буйича эмас, балки уларнинг массаси буйича ҳисоблаганда уртача массавий қийматидан фойдаланилади.

2. Polimerlarning molekulyar massasini aniqlashning fizikaviy usullari

M_n ning qiymati eritmalarning kolligativ xossalari orqali faqat zarrachalar soni yordamida aniqlanadi. Namuna g va moddaning mollar soni n orqali molikulyar massani aniqlash oson: $M_n = g / n$.

Eritmalarning osmotik xususiyatlari parsial erkin energiyaning (kimyoviy potentsiali) o'zgarishi bilan o'zgaradi, ya'ni

$$\mu_1 - \mu_1^0 = RT \ln a \quad (4.10)$$

bunda, μ_1 va μ_1^0 – tegishli kimyoviy potentsial va standart kimyoviy potentsial; a – eritmadagi erituvchining faolligi.

Erigan zarrachalar orasidagi ta'sirni hisobga olmaganda cheksiz suyultirilgan eritmalaridagi erituvchining faolligi kamayishi erigan moddaning mol ulishiga teng bo'ladi. Demak, erituvchining faolligi kamayishini hisoblash bilan polimerning molekulyar massasini topish mumkin. Asosan erituvchining faolligi a ni, tegishlicha eritma r va erituvchi r_0 ustidagi erituvchi bug'ining muvozanatdagi bosimlari nisbati (izotermik sharoitda) orqali oson hisoblanadi: $a = p / p_0$. Ammo, tajribada p/p_0 ni topish qiyin. Kollegativ xossalarni baholashda boshqausullar ham keng tarqalgan:

Eritmaning qaynash haroratining ko'tarilishi– ebulioskopiya; (ΔT_e)

Eritmaning muzlash haroratining pasayishi – krioskopiya; (ΔT_k)

Izotermik distillyasiya;

2.1. Ebulitsktsiya usuli

CHeksiz suyultirilgan eritmalarda eritmadagi erituvchining faolligi toza erituvchining faolligiga yaqinlashadi. Bunday sharoitlarda bug' bosimini r dan r_0 gacha ko'tarish uchun harorat ΔT_e ning o'zgarishi quyidagi tenglama bilan topiladi:

$$\lim \left(\frac{\Delta T_e}{C} \right)_{C \rightarrow 0} = \frac{RT^2}{\rho L} \cdot \frac{I}{M_i} \quad (4.11)$$

bunda R - universal gaz doimiysi, j/(grad.mol); T – erituvchining qaynash harorati, 0K ; ρ - erituvchining zichligi, g/sm³; L - bug' hosil qilish issiqligi, j/g; S – erigan moddaning konsentrasiyasi, g/sm³;

$C = g_i/b$ bo'lgani uchun g_i – polimer fraksiyasining massasi; b - erituvchining hajmi, y holda

$$\Delta T_e = K_e \frac{g_i}{M_i} \quad (4.12)$$

bundan

$$K_e = \frac{RT^2}{\rho b L}$$

1000 g erituvchiga hisoblangan K_e qiymati ebulyoskopik konstanta deb atalib, uning qiymati tanlangan erituvchining kimyoviy tabiatiga ko'ra aniqlanadi (4.1-jadval).

4.1-jadval

Ayrim erituvchilarning ebulyoskopik konstantalari

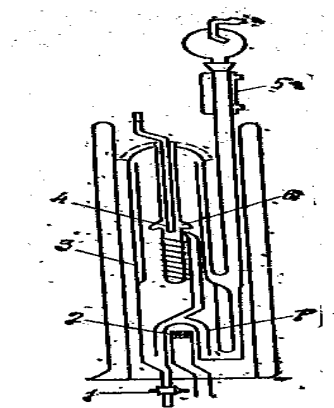
Erituvchi	K_e		Harorat, 0S
	Tajriba natijasi	Hisoblash natijasi	
Aseton	1,725	1,720	56,3
Benzol	2,610	2,620	80,1
Suv	0,520	0,514	100,0
Dimetilsulfoksid	3,0	3,06	189,0
Dimetilformamid	3,40	3,26	151,5
Dioksan	3,13	3,23	101,3
Dixlormetan	2,6	2,47	40,1
Metil spirt	0,785	0,860	64,6
CHymoli kislota	2,4	2,31	100,7
Tetraxloretilen	5,5	6,00	121,9
Toluol	3,84	3,36	110,6
Sirka kislota	3,07	3,14	118,1
Sirka anhidrid	3,53	3,62	140,0
Xlorbenzol	4,15	4,20	132,0
Xloroform	3,66	3,75	60,1
Uglerod (IV)-xlorid	5,00	5,25	76,8
Etil spirt	1,20	1,10	78,4

Polidispers preparatlar uchun
$$\Delta T_e = K_e \sum_i \frac{g_i}{M_i} \quad (4.13)$$

Ammo $g_i/g = f_i$ bo'lgani uchun (4.12) tenglamaga ko'ra
$$\Delta T_e = K_e \frac{g}{M_n} \quad (4.14)$$

Ebuliometrnin prinsipial sxemasi 4.5-rasmda ko'rsatilgan. Teskari sovutkich 5 bilan jihozlangan asosiy idish 3 ga ma'lum miqdor erituvchi quyiladi. Suyuqlik isitgich 2 yordamida

qaynagyncha qizdiriladi. Kottrel nasosi 7 ning qo'ng'iroqsimon qismi tybida qaynagan erituvchining bir qismi registrasiya asbobi bilan bog'lanyvchi termopara 4 o'rnatilgan cheklagich 6 da qisman kondensatlanadi. Kottrel nasosi suyuqlikni ortiqcha qizdirib yubormasdan bir tekisda qaynatishga yordam beradi. So'ngra asbob sovytiladi. Teskari sovytkich 5 orqali polimer namunasi solinib, shundan so'ng suyuqlik yana qaynagyncha qizdiriladi. Erituvchi bilan ma'lum konsentrasiyalari eritmaning qaynash haroratlari ayirmasi yozib olinadi. Tajriba tugagach eritma jo'mrakli nay 1 orqali quyib olinadi.



4.5-rasm. Ebuliometrning prinsipial sxemasi:

1- eritmani to'kish naychasi; 2-isitgich; 3- asosiy idish; 4- termopara; 5-teskari sovytgich; 6- cheklagich; 7- Kottrel nasosi

Molikulyar massani ebulioskopik usul bilan aniqlashning afzalligi shundaki, bu usul yuqori molekulali moddalardagi hamma molekulalar sonini, hatto ancha quyi molekulali fraksiyalardagi molekulalar sonini ham topishga imkon beradi. Ebulioskopikusulning qo'llanilishi, asbobning haroratni o'zgarish sezgirliigi bilan belgilanadi, $T_e \approx 10^{-5}$ Grad qiymatni, masalan, termistorlar yordamida qayd qilish mumkin bo'lganda, molikulyar massani $5 \cdot 10^4$ gacha aniqlash mumkin. Bunda erituvchi tanlash ham muhim ahamiyatga ega.

2.2. Krioskopiya usuli

Eritmadagi erituvchining faolligi toza erituvchining suyuqlanish haroratidagi faolligiga yaqin bo'lgan eritma muzlash haroratining pasayishi ΔT_k molikulyar massaga quyidagi nisbatda bog'liq;

$$\lim \left(\frac{\Delta T_k}{C} \right)_{C \rightarrow 0} = \left(\frac{RT^2}{\rho L_k} \right) \left(\frac{1}{M_i} \right) \quad (4.15)$$

bunda L_k – 1 g erituvchiga hisoblangan suyuqlanish issiqligi,
Polidispers preparatlar uchun

$$\Delta T_k = \frac{K_k g}{M_n} \quad (4.16)$$

1000 g erituvchiga hisoblangan K_k ning qiymati krioskopik konstanta deyiladi (4.2-jadval).

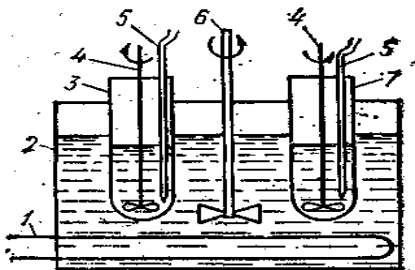
4.2-jadval

Ayrim erituvchilarning krioskopik konstantalari

Erituvchi	K_k		Harorat, °S
	Tajriba natijasi	Hisoblash natijasi	
Aseton	2,4	2,66	-95,4
Benzol	5,1	5,07	5,5
Suv	1,863	1,859	0
Dimetilsylfoksid	4,52	4,34	18,4
CHymoli kislota	2,77	2,69	8,4

Nitrobenzol	6,90	6,83	5,7
Sulfat kislota $N_2SO_4 \cdot 2H_2O$	4,8	5,0	-39,5
Trixlorosirka kislota	12,1	10,73	57,5
Sirka kislota	3,9	3,57	16,55
Xloroform	4,9	4,73	-63,2
Uglerod (IV)-xlorid	2,98	2,99	23,8

4.6-rasmda krioskopning prinsipial sxemasi ko'rsatilgan. Sovutgich 1 va qorg'ich 6 bilan jihozlangan hamda qovushqoqligi kam silikon yog'i solingan katta idish 2 ga krioskopning (eritma solingan) 7 va (ma'lum konsentrasiyalı eritma solingan) 3 kichik idishlar o'rnatilgan.



4.6-rasm. Krioskopning prinsipial sxemasi:

1-sovutgich; 2- idish; 3- krioskopning eritma solingan yacheykasi; 4-va 6- qorg'ichlar; 7- krioskopning erituvchi solingan yacheykasi

Tekshiriladigan suyuqliklarni aralashtirish uchun korgich 4 xizmat qiladi. Qayd qilyvchi priborlarga ylangan datchiklar (termoparalar, termistorlar va x.k.) yordamida erituvchi va eritmalarning muzlash haroratidagi farq hisobga olinadi.

O'rtacha vazniy molekulyar massasini topish usullari

O'rtacha vazniy molekulyar massa M_w ni polimerlar suyultirilgan eritmalarining gidrodinamik xossalari tekshirib (viskozimetrik, diffyziya, yltasentrifugalash), shuningdek ularning optik xossalari o'rganishda olingan ma'lumotlardan hisoblab topish mumkin.

Gidrodinamik usullar bilan aniqlangan molekulyar massalar uchun yuqori molekulyar birikmalarning molekulyar massalari polidisperslik darajasiga va qo'llaniladigan erituvchiga bog'liqligi xarakterlidir. Bundan turli erituvchilarda gidrodinamik xossalarni o'rganish natijasiga ko'ra polidisperslikni baholash imkoniyatlari kelib chiqadi. M_w ni aniqlashda gidrodinamik usullardan foydalanish oldindan topilgan molekulyar massa bo'yicha kalibrovka qilishni talab qiladi. Aksincha, nyr tarqalish usuli katta aniqlikka ega, chunki bu usul faqat burchak o'lchashni va asosiy fizik konstantalarni bilishni talab etadi.

Polimerlarning molekulyar massasini aniqlashning gidrodinamik usullar

1. Viskozimetriya usuli

Suyultirilgan eritmalarning qovushqoqligini o'lchash orqali polimerlarning molekulyar massasini topish oddiy va keng tarqalgan usul hisoblanadi.

Nyuton qonuniga ko'ra suyuqlikning ikki qo'shni gipotetik qavatini bir-biriga nisbatan siljitish uchun yuza birligiga kelgan kych (siljitish kychi τ deb atalyvchi) siljitish tezligiga (yoki siljitish tezligini gradienti D ga) proporsionaldir.

$$\tau = \eta D$$

Proporsionallik koeffisienti η qovushqoqlik koeffisienti deyiladi, τ va D ning har qanday qiymatlarida suyuqlik qovushqoqligi izotermik sharoitda o'zgarmay qolsa Nyuton qovushqoqligi deb, qolganlari esa Nyutonmas qovushqoqlik (anomal qovushqoqlik) deyiladi.

Polimerlarning qovushqoqligini aniqlashda odatda quyidagi ifodalar ishlatiladi: η – eritmaning qovushqoqligi, pz;

η_0 – erituvchining qovushqoqligi, pz;

γ – kinematik qovushqoqlik – qovushqoqlikni suyuqlikning zichligiga bo'lgan nisbati,

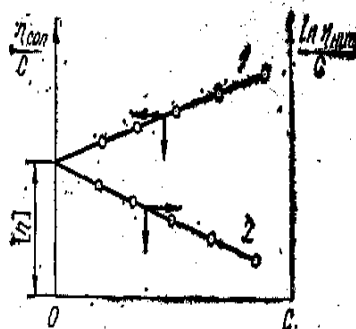
η/ρ ;

$\eta_{\text{nis}} = \eta/\eta_0$ – nisbiy qovushqoqlik – eritma qovushqoqligini erituvchining qovushqoqligiga nisbati;

$\eta_{\text{sol}} = \eta - \eta_0/\eta_0$ – solishtirma qovushqoqlik – eritma va erituvchi qovushqoqliklari ayirmasining erituvchi qovushqoqligiga nisbati;

η_{sol}/S – keltirilgan qovushqoqlik solishtirma qovushqoqlikning eritma konsentrasiyasi (S g/100 ml bilan ifodalanadi)ga nisbati;

$\ln \eta_{\text{nis}}/S$ – keltirilgan logarifmik qovushqoqlik- nisbiy qovushqoqlik logarifmini eritmaning konsentrasiyasiga nisbati $[\eta]$ – xarakteristik qovushqoqlik yoki keltirilgan logarifmli qovushqoqlikning nol konsentrasiyaga ekstrapolyasiyalashda $S \rightarrow 0$ olingan qiymat (4.7-rasm).

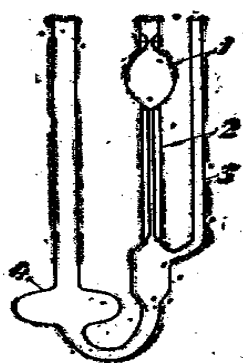


4.7-rasm. Keltirilgan (1) va keltirilgan logarifmli (2) qovushqoqlikning konsentrasiyaga bog'liqligi

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \left(\frac{\eta_{\text{sol}}}{C} \right) \quad (3.17)$$

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \left(\frac{\ln \eta_{\text{nis}}}{C} \right) \quad (3.18)$$

yuqori molekulali birikmalarning M_w odatda konsentrasiyasi $1/[\eta]$ ($[\eta]$ – xarakteristik qovushqoqlikdan yuqori bo'lmagan suyultirilgan eritmalarining qovushqoqligi bo'yicha topiladi. Suyultirilgan eritmalarining qovushqoqligini aniqlash uchun kapillyar viskozimetrlar ishlatiladi. Ularning birining sxemasi 10 – rasmda keltirilgan. Tekshirilayotgan suyuqlik viskozimetrga solinadi va termostatda aniq bir haroratga keltiriladi. So'ngra y rezina nok yordamida o'lchov balloni 1 ga olinadi va suyuqlikning kalibrlangan kapillyar orqali oqish vaqti qayd etiladi. Oqib o'tayotgan suyuqlik ballon 4 ga yig'iladi. Viskozimetrdagi bosimni bir xil saqlab tyrish uchun ynga yon naycha 3 kavsharlab yopishtiriladi.



4.8-rasm. Osilyvchan belgili viskozimetr sxemasi:

1-o'lchov balloni; 2-kalibrlangan naycha (kapillyar); 3-patrubka; 4- ballon

Gagen-Pyayzeyl qonuniga ko'ra:

$$\eta = \frac{\pi r^4 \Delta P \cdot t}{8 Q l} \quad (4.19)$$

bunda r – kapillyar radiysi; l – kapillyar uzunligi; ΔP – suyuqlikka ta'sir etuvchi bosim; Q – t vaqt oralig'ida oqib o'tgan suyuqlik miqdori.

Demak, $\Delta P = \Delta h \rho$ bo'ladi, bunda Δh – suyuqlikning ustunining balandligi, ρ – suyuqlikning zichligi.

Demak, $\eta = K \rho t$ (4.20)

Bunda $K = \pi r^4 \Delta h / 8 Q$

l ayni viskozimetr uchun o'zgarmas qiymat.

Suyultirilgan eritma va erituvchining zichligi amalda bir xil bo'lgani uchun $\eta = K^1 t$ bo'ladi.

Y holda $\eta_{\text{nis}} \cong t / t_0$

Bunda t va t_0 eritma va erituvchining oqish vaqti.

Shunga muvofiq:

$$\eta_{\text{col}} \cong t - t_0 / t_0 \quad (4.21)$$

Viskozimetrik usul bilan odatda o'rtacha qovushqoqlik deb atalyvchi molikulyar massa M_v topiladi.

Shtaydinger polimer molekulyar massasi bilan suyultirilgan eritma qovushqoqligi orasidagi bog'lanishni quyidagicha ifodalaydi

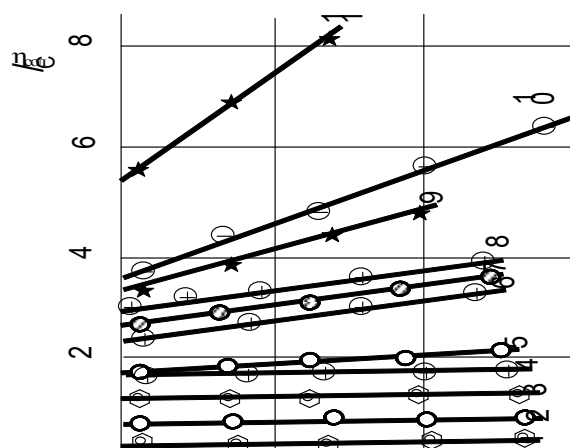
$$\frac{\eta_{\text{col}}}{C} = K_M \cdot M \quad \text{bundan} \quad M = \frac{\eta_{\text{col}}}{K_M \cdot C} \quad (4.22)$$

Eritmaning ma'lum konsentrasiyadagi solishtirma qovushqoqligi aniqlanib, K_m ning ma'lum qiymati quyilsa, by tenglamadan polimerning molekular massasi hisoblab chiqariladi. Molikulyar massani aniqlash zarur bo'lgan K_m ning qiymatini biror boshqa usul (masalan, osmometrik yoki qoldiq funksional guruhlar tahlili) yordamida aniqlab polimerning molikulyar massasini topish mumkin.

Bu usul bilan molikulyar massalari 500 dan 100000 gacha bo'lgan polimerlarning molikulyar massalarini topish mumkin. Yaxshi natija olish uchun qovushqoqlik juda suyultirilgan eritmalarda (ya'ni, eritmaning konsentrasiyasi 0 ga intilgan sharoitda) o'lchanishi kerak. Bunda K_m doimiyligi berilgan erituvchi uchun ma'lum bo'lishi kerak. Ammo by sharoitlarning bajarilishiga qaramay, real holda polimer makromolekulasining tayoqsimon emasligi va uning erituvchi molekularlari ta'sirida bo'lishi natijasida K_m ning qiymati qisman o'zgaradi.

Tajribadan qoniqarli natijalar olish maqsadida Shtaydinger tenglamasiga o'zgarishlar kiritish taklif qilingan. Tenglamadagi $\frac{\eta_{\text{col}}}{C}$ o'rniga qovushqoqlik haddi η ishlatiladi: $[\eta] = K_M \cdot M + D$

Qovushqoqlik haddi polimer cheksiz suyultirilib alohida-alohida makromolekulagacha disperslangan eritmasining qovushqoqligini ko'rsatadi. SHuning uchun K_m ning qiymati alohida makromolekulaning oqimga ko'rsatilgan gidrodinamik qarshiligini belgilaydi deb hisoblash mumkin. Makromolekula qancha uzun bo'lsa, uning oqimga ko'rsatuvchi gidrodinamik qarshiligi shuncha ko'p bo'ladi. Bundan shu narsa kelib chiqadiki, qovushqoqlik bilan erigan polimer zanjirining uzunligi orasida bog'liqlik bo'lishi kerak. Haqiqatdan ham bir xil kimyoviy tuzilishga ega, ammo molikulyar massalari bilan farq qiladigan polimer eritmaları uchun qovushqoqlik haddining qiymati turlicha bo'ladi. Agar polimerning molekulyar massasi katta bo'lsa, qovushqoqlik ham katta bo'ladi. 4.9-rasmda divinil kauchuk turli fraksiyalarining benzoldagi eritmaları qovushqoqligi keltirilgan.



4.9- rasm. Divinil kauchuk turli fraksiyalarining benzoldagi eritmalar qovushqoqligi: $x - 11, 9, 8 - 20^0$; $0 - 10, 7, 5, 2 - 40^0$; $\Delta - 1, 3, 4, 6 - 60^0$ da polimerlangan namunalari

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

Molikuliyar massani aniqlash uchun tenglamadagi K_m va D konstantalarini topishi zarur. Quyidagi jadvalda K_m va D si ma'lum bo'lgan to'g'ri chiziqli tenglamalariga misollar keltirilgan (4.3-jadval).

4.3-jadval

Ba'zi polimerlar uchun qovushqoqlik aniqlanadigan tenglamadagi K_M va D ning doimiy qiymatlari

Polimer	Erituvchi	Harorat	$K_M \cdot 10^4$	$M+D$
Polimetilmetakrilat	Xloroform	20	0,47	0,009
Poliamidlar	-		5,1	0,08
Oksidekan kislotaning poliefiri	Tetraxlorekan	25	0,585	0,065
Oksiyndekan kislota-ning efiri	Xloroform	20	0,31	0,07

Yuqoridagi tenglama birmuncha aniq natijalar bersa ham, uning kamchiligi ynda SHtaudinger tenglamasi uchun xarakterli bo'lgan universal doimiylikning yo'qligidir. SHuning uchun hozirgi vaqtda molikuliyar massani topish ko'pchilik hollarda quyidagi ymymiy ko'rinishli Mark – Xuvink – Flori empirik tenglama orqali amalga oshiriladi:

$$[\eta] = K_M \cdot M^\alpha \quad (4.23)$$

bunda K - polimer gomologik qatordagi polimerlarning ma'lum erituvchidagi eritmasi uchun doimiy koeffisient, uni krioskopik usul bilan tajribadan topish mumkin. α -eritmada makromolekula shaklini xarakterlovchi qiymat bo'lib, polimer zanjirining egiluvchanligiga va erituvchining tabiatiga bog'liq.

4.4-jadvalda bunday eng muhim tenglamalarning K va α qiymatlari keltirilgan.

4.4-jadval

Turli polimerlar uchun Mark – Xuvink – Flori tenglamasidagi K va α konstantalari

Polimer	Erituvchi	Harorat, 0S	$K_m \cdot 10^4$	α
1	2	3	4	5
Sellyuloza	Mis-ammiakli kompleks eritma	25	0,85	0,81
Asetilsellyuloza	Aseton	25	1,49	0,82
Asetobytiratsel-lyuloza	Aseton	25	1,37	0,83
Triasetat sellyuloza	Xloroform	25	2,51	1,02
	Metilenslorid	25	3,8	0,74
	metilenslorid+ Etanol (80:20)	25	5,6	0,83
Asetobytirasellyuliza	Piridin	25	1,33	0,83
Polikaproamid	40%-sulfat kislota o-,m-,n-krezol	20	24,0	0,67
		25	0,745	0,0
Poliizobutilen	Diizobutilen	20	3,6	0,64
Poliizopren	Tolyol	20	5,02	0,67

Butadienstirol Sopolimeri	Tolyol	30	5,4	0,66
Polimetilmetakrilat	Benzol	25	0,94	0,76
Poligeksametilena diamid	o-,m-,n-krezol	20	38	0,55
Polimetilmetakrilat	85% formalin	20	6,7	0,72
	Xloroform	20	0,49	0,82
Poli- ω aminokaprolaktam	40% li H ₂ SO ₄	20	24	0,54
Polietilen oksid	Metil spirt	20	16,5	0,82
	Suv	25	3,64	0,76
Naylon-6,6	Chumoli kislota	20	11	0,72
Polidiametilsiloksan	Tolyol	20	2	0,66
Polietilen	Dekalin	135	4,6	0,73
	n-ksilol	105	1,65	0,83
	Tetralin	80	8,8	0,64
	α -xlornaftalin	125	4,3	0,67
	n-ksilol	85	9,6	0,63
Polipropilen	Dekalin	135	1,04	0,80
	Tetralin	135	0,80	0,80
	Tolyol	85	9,6	0,63
	α -xlornaftalin	145	0,49	0,80
	Benzol	25	4,17	0,60
Polistirol	Tolyol	25	1,18	0,72
	Siklogeksanon	20	0,137	®,0
	Tetragidrofyran	25	1,63	0,77
	Dimetilformamid	25	2,07	0,79
	Suv	25	5,95	0,63
Polivinil spirt	Dimetilsulfoksid	30	0,26	0,79
	Etilasetat	25	1,95	0,68
	Aseton	20	1,74	0,70
	Xloroform	20	1,58	0,74
Poliakrilonitril	Dimetilformamid	25	1,75	0,66
Poliformaldegid	Dimetilformamid	150	4,4	0,66
Polietilenoksid	Metil spirt	20	1,61	0,76
	Suv	35	0,64	0,82
	Fenol	50	5,517	0,70
Polietilentereftalat	O-xlorfenol	25	6,56	0,73
	Fenol:dixloretan (40:60)	20	0,92	0,85
Polikaproamid	o-,m-,n- krezol	25	0,745	®,0

Agar $\alpha=1$ bo'lsa, tenglama SHtaydinger tenglamasi ko'rinishiga o'tadi. Polimerlar molekulyar massasini $[\eta] = K_M \cdot M^\alpha$ tenglama yordamida aniqlash uchun ham polimerning biror erituvchidagi eritmalari uchun K_M va α ning qiymatini bilish zarur. To'g'ri chiziqli viskozometrik tenglama tarkibiga kiruvchi bu koeffitsientlarning qiymati ko'pchilik polimerlar uchun ma'lum.

Tajribada molikulyar massa quyidagicha topiladi: 0,5; 0,2; 0,1; 0,05 konsentrasiyalari polimer eritmasi tayyorlanib $\eta_{\text{нисбий}} = \frac{\eta_{\text{эритма}}}{\eta_{\text{эритмучи}}}$ formula yordamida ularning nisbiy qovushoqligi aniqlanadi.

Birinchi konsentrasiyadagi eritmaning nisbiy qovushoqligini katta rezervyarli Ybbelod viskozometriyada o'lchash qaylar. Viskozometr rezervyarida eritmani istalgan konsentrasiyagacha suyultirish mumkin. Olingan ma'lumotlar asosida η_{sol} va η_{sol}/S hisoblab chiqiladi. So'ngra η_{sol}/S ning S ga bog'liqlik egri chizig'i chiziladi; chiziq ordinata o'qi bilan kesishgyncha ekstropolyasiya qilinadi. Shunday qilib qovushoqlik haddidan molikulyar massa hisoblab chiqiladi. Molikulyar

massani topishdan avval K_M va α doimiyliliklar noma'lum bo'lsa, ularni topish kerak. Bunday hollarda doimiyliklarning qiymatlari polimerlarni bir necha fraksiyaga ajratib uning ayrim fraksiyalari qovushqoqlik haddini topishdan boshlanadi. Fraksiyalarning molekulyar massasi osmotik bosim yoki yoryg'lik sochilish usullari vositasida aniqlanishi mumkin. α ning qiymati 0,5 dan 0 erituvchidagi statistik molekula tuguni uchun to 2,0 gacha absolyut qattiq zanjirli molekular uchun bo'lgan oraliqda o'zgaradi. K ning qiymati odatda 10^{-2} , bilan 10^{-5} atrofida o'zgaradi va u tanlangan polimer – erituvchining sistemasiga, polidispersligi, tarmoqlanganligiga, polimerning taktikligiga, xususiyatiga, haroratga va boshqa omillarga bog'liq. Bu jihatidan K va α qiymatlari M_v ni hisoblash uchun shartli bo'ladi.

M_v natijalarini taqqoslash mumkin bo'lgan qiymatlarni olish uchun har bir polimerga muvofiq standartlashtirilgan sharoit $[\eta]$ ni aniqlash (harorat, erituvchi) va K va α larning o'zgarmas qiymatlarini qo'llash kerak.

Vizkozimetrikusul bilan aniqlangan o'rtacha qovushqoqlik molikulyar massa deb ataladi, M_v polimer tarkibidagi yuqori molikulyar fraksiyalarga bog'liq.

$$\bar{M}_v = \sum_i f_i M_i^n = \left[\frac{\sum_i N_i M_i^{\alpha+1}}{\sum_i N_i M_i} \right]^{\frac{1}{\alpha}} \quad (4.24)$$

O'rtacha qovushqoqlik molikulyar massa berilgan polimerning $[\eta]$ qiymatidek qiymatga ega bo'lgan gipotetik fraksiyalarning haqiqiy molikulyar massasiga ekvivalent bo'ladi.

Nisbatan qayishoq makromolekulalar uchun $0,5 < \alpha < 1$ bo'lganda

$$\bar{M}_n < \bar{M}_g < \bar{M}_w$$

Qattiq zanjirli makromolekulalar uchun $\alpha > 1$ bo'lganda

$$\bar{M}_g > \bar{M}_w$$

$\bar{M}_g$ va $\bar{M}_w$ qiymatlari orasidagi farq ba'zan 40% ga etadi.

Polimer konsentratsiyasi $1/[\eta]$ dan ortishi bilan makromolekulalarning o'zaro ta'sirlanishini kuchaytirish natijasida $\eta_{\text{nis}}/S = f(C)$ bog'liqlik to'g'ri chizig'i o'zgaradi, η_{sol} ning S ga bog'liqligi quyidagi darajali qator bilan ifodalanishi mumkin:

$$\eta_{\text{sol}} = A_0 S + A_1 S^2 + A_2 S^3 + \dots \quad (4.25)$$

Xaggens $A_0 = [\eta]$, va $A_1 = [\eta]^2 k'$ ekanligini ko'rsatadi. Ko'pgina polimer – erituvchi sistemalar uchun quyidagi tenglama qo'llaniladi:

$$\frac{\eta_{\text{con}}}{C} = [\eta] + k[\eta]^2 C + \dots \quad (4.26)$$

Keltirilgan logorifmik qovushqoqlik bir qatorga qo'yilsa quyidagi nisbat kelib chiqadi:

$$\frac{\ln \eta_{\text{muc}}}{C} = [\eta] + \beta[\eta]^2 C + \dots \quad (4.27)$$

Bundan $k' = \frac{1}{2} + \beta$ (1.50) ekanligini ko'rsatish oson.

k' ning qiymati Xaggens konstantasi – polimer – erituvchi sistemasining molekulyar massasiga hamda xossalarga bog'liq va polimerning erituvchi bilan o'zaro ta'sirlashuv intensivligini xarakterlash mumkin. k' ning qiymati erituvchining termodinamik sifati yomonlashuvi bilan ortadi va harorat pasayishi bilan kamayadi.

k' ning qiymatiga ko'ra polimerning tarmoqlanganlik darajasini bilish mumkin emas.

Polimerlarning shishlanishi va oqish haroratlarining molekulyar massasi bilan bog'lanishi

Bu usulda polimerni eritmaga o'tkazmay, molikulyar massani aniqlash mumkin. Bu qiyin eriydigan polimerlar uchun juda muhim ahamiyatga ega. Bu usul polimerlarning bir holatdan ikkinchi holatga o'tishidagi o'tar holat harorati bilan ularning molikulyar massalari o'rtasidagi bog'lanishga asoslangan.

Kargin va Sololova polimerlarning molekulyar massasi bilan ularning shishlanish va oqish haroratlari o'zaro bog'liqligini ifodalovchi quyidagi formulani taklif qilganlar

$$\ln M = \ln M_c + \frac{B(T_{ok} + T_{ui})}{C + (T_{ok} + T_{ui})} \quad (4.28)$$

Bunda M_s – segmentning molekulyar massasi

V – tajriba vaqtidagi deformasii sharoitiga bog'liq doimiylik

S – polimerning kimyoviy tabiatiga bog'liq doimiylik

T_{ok}, T_{sh} – polimerning oqish va shishalanish haroratlari

Quyidagi formula bo'yicha polimerlanish darajasi (N)

$$\ln N = \ln N_c + \frac{B(T_{ok} - T_{ui})}{C + (T_{ok} - T_{ui})} \quad (4.29)$$

Bu formulalardan foydalanish uchun V, S va N_s doimiyliklarini aniqlash zarur. V va S doimiyliklar qovushoqlikning haroratiga bog'liqligini aniqlash bilan topiladi. N_s ni topish uchun shu polimer gomologik qatoridan shunday polimerni olish kerakki, buning uchun $T_{ok}, T_{sh} = 0$ bo'lsin. Bu polimerning molekulyar massasi M_s ga teng bo'ladi.

YaMR i spj ktrtsktpiya yordomid molekulyar massani aniqlash

YaMR – spektri protonga yutgan pikning integralli intevsivligi molekuladagi yadro soniga modaning molyar konsentrasiyasiga mos kelishiga bog'liqdir.

Integralli intensivlik namunadagi barcha moddalar uchun yadroda yoki bir molda bir xildir.

Molekulyar massasi ma'lum bo'lgan ma'lum miqdordagi moddani molekulyar massasi noma'lum bo'lgan izlanayotgan modda namunasiga qo'yganda quyidagi tenglama yordamida uning molekulyar massasi hisoblanadi

$$\frac{I_s / n_s}{W_s / M_s} = \frac{I / n}{W / M} \quad (4.30)$$

Bunda I_s va I – standart va izlanayotgan moddaga mos keladigan pikning integralli intensivligi

n_s va n - standart va izlanayotgan moddaga mos keladigan pikni hosil qiladigan yadro soni

W_s - standart namunasi

W - noma'lum moddaning namunasi

M_s va M - standart va izlanayotgan moddaga mos keladigan molekulyar massa

Yuqoridagi tenglama yordamida izlanayotgan moddaning molekulyar massasi osongina topiladi. Bu usul individyalli rezonansli piklar izlanayotgan moddaning va standartning qolgan spektrlardan bir-biridan yaxshi ajratilgandagina foydalaniladi. Standart modda sifatida iodoform (CHI_3) yoki 1,3,5 – trinitrobenzoldan foydalanish mumkin

3. Polidisperslik

Polidisperslikni o'rganish katta nazariy va amaliy ahamiyatga ega. U polimerlanish yoki polikondensatlanish reaksiyalari mexanizmiga, reaksiyalarning tugallanganligiga, polimerlarni qayta ishlashusuliga, destruksiya va eskirish jarayonlariga bog'liq.

Polidisperslik tajribada polimerni fraksiyalarga ajratib aniqlanadi. Fraksiyalarga ajratish 2 xil bo'ladi, preparativ fraksiyalash, bunda fraksiyalar ajratib olinib, ularning xossalari maxsysusullar bilan tekshiriladi; analitik fraksiyalash, bunda fraksiyalar alohida ajratib olinmay tajribalar orqali taqsimlanish egri chizig'i chiziladi.

Fraksiyalab cho'ktirish, fraksiyalab eritish, fraksiyalab taqsimlash vash u kabilar preparativ fraksiyalash deyiladi. Turbidimetrik titrlash, ultrasentrafugada sedimentasion muvozanatni aniqlash, yorug'lik sochilishini o'rganish kabi usullar analitik fraksiyalashning eng muhim omillari hisoblanadi.

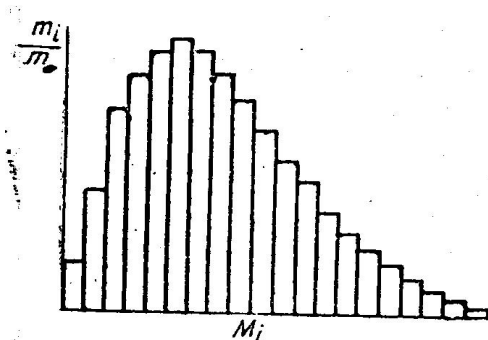
Yuqorida qayd etilgan usullarning deyarli barchasi polimerlarning eruvchanligiga asoslangan. Ma'lumki, polimerga ma'lum miqdorda erituvchi qo'yilsa, birinchi navbatda molekulyar massasi kichik bo'lgan polimer gomologlari eriydi. Aksincha, polimer eritmasiga cho'ktiruvchi qo'shilsa, eng avval molekulyar massasi yuqori bo'lgan fraksiyalar cho'kmaga tushadi.

Polimerni molekulyar massasiga ko'ra ajratish aniqligi fraksiyalar sonining ko'payishi bilan ortadi. Odatda polimerlar 20-30 fraksiyaga bo'linadi. Shuni esda tutish kerakki, eritish va cho'ktirish jarayonlari orqali takribida bir xil uzunlikka ega bo'lgan molekulalar fraksiyalarini ajratib olish

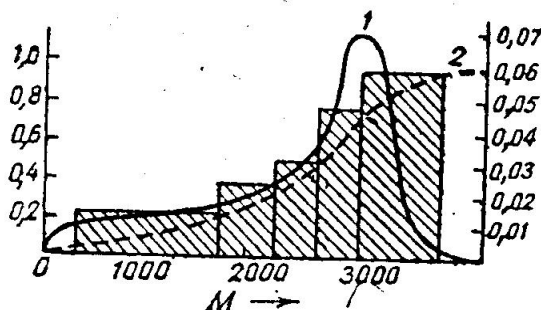
mumkin emas, chunki zanjirlar uzunligi orasidagi farq kamayishi bilan eruvchanlikning bu farqqa seziluvchaligi juda pasayib ketadi. Polimerning polidispersligi odatda grafikaviy ifodanadi, bu usul fraksiyalash natijalarini yaxshi tasvirlaydi. (4.10- rasm) Fraksiyalash tajribadan olingan ma'lumotlar asosida molikulyar massaviy taksimlanish garfigi chizish uchun ordinata o'qiga har fraksiya massasining polimer massasiga nisbati m_i/m ; absissa o'qiga esa shu fraksiyaning molekulyar massasi M quyiladi. Bunda har alohida fraksiyaga to'g'ri to'rtburchak ifodasi to'g'ri keladi. $\sum_{i=1}^n M_i$ dan M gacha bo'lgan molikulyar massaga ega makromolekulalarning nisbiy og'irlik qismini bildiradi.

4.11 -rasmda ko'rsatilgan molikulyar massaviy taqsimlanishning integral egri chizig'i ayni polimer gomologlarining massa qismlarini yaxlit polimerda qanday nisbatda taqsimlanganligini ko'rsatadi.

Integral taqsimlanish egri chizig'i differensiyallansa, olingan differensial qiymatlar bilan M , $\frac{1}{m}$, $\frac{dm_i}{dM}$ koordinatalar yordamida differensial taqsimlanish egri chizig'i chiziladi. Tajriba ma'lumotlariga asolanib tuzilgan molekulyar massaviy taqsimlanishning differensial egri chizig'i integral egri chiziq kabi, polimerda qaysi fraksiyadan qanchadan taqsimlanganligini juda yaxshi ko'rsatadi.



4.10- rasm. Polimerning molikulyar massaviy taqsimlanishi



4.11- rasm Molikulyar massaviy taqsimlanish differensial (1) va integral (2) egri chiziqlari. Bu misolda o'rtacha polimerlanish darajasi 800 ga teng.

Polimer materiallarning fizik- mexanik xossalari faqat o'rtacha molikulyar massa qiymatlariga bog'liq bo'lmay, balki molikulyar massa bo'yicha taqsimlanishiga ham bog'liq. O'rtacha molikulyar massa qiymati bir xil bo'lgan holda molikulyar massa bo'yicha taqsimlanib bo'lgan, ya'ni uzunligi bo'yicha o'rtacha qiymatga yaqinlashib boradigan polimer zanjirining ulishi qancha ko'p bo'lsa, polimerning kompleks eksplyatsiya qilinish xususiyati shuncha yaxshi bo'ladi.

Molikulyar massa bo'yicha taqsimlanish nazariy funksiyasini, jarayon mexanizmi ma'lum bo'lgan holda, polimerlanish yoki polikondensatlanish reaksiyasining kinetikasidan chiqarish mumkin. Ammo sintezlashda hamda polimer reaksiyaga kirishayotgan aralashmadan ajratilayotganda boradigan har xil qo'shimcha jarayonlar ko'pincha molikulyar massa bo'yicha taqsimlanish (MMT) xarakterini salmoqli o'zgartiradi.

MMT ni o'rganish polimerni muvofiqsul bilan fraksiyalaga ajratish yo'li bilan, asosan bo'lib-bo'lib eritish va cho'ktirishusullari bilan amalga oshiriladi. Polimer eritmasiga ko'proq miqdorda cho'ktiruvchi qo'shilganda, yoki sovitilganda polimer qisman cho'kmaga tyshadi. Binar sistemada ikki faza orasidagi muvozanatlanish sharti shu ikkala fazadagi kimyoviy potentsiallarning

tengligi bo'la oladi. Fazalarga ajralish sodir bo'ladigan T_a quyidagi soddalashtirilgan tenglamaga ko'ra topiladi

$$T_a^{-1} = \Theta^{-1} \left(1 + \frac{b}{M_i^{0.5}} \right) \quad (4.38)$$

Bunda b – berilgan polimer- erituvchi sistemasi uchun olingan o'zgarma son.

Haroratni o'zgartirish bilan polimerni fraksiyalarga ajratish fraksiyalashning termogradient usuli deb nomlanadi.

Demak, Θ - harorat fraksiyalash harorati bo'lib, bunda cheksiz katta molikulyar massaga ega bo'lgan polimer eriy boshlaydi. (yoki cho'kadi)

Polimerni cho'ktirib eritmani fazalarga ajratishda molekulyar massasi M_i bylgan makromolekulaning kimyoviy potentsiali o'zgarishi soddalashtirilgan tenglama bilan ifodalanadi;

$$\Delta\mu_{ni} = RT[\ln \mathcal{G}_i + \mathcal{G}_2 M_i + \mu_1 M_i (1 - \mathcal{G}_2)^2] \quad (4.39)$$

Bunda $\mathcal{G}_1$ - molikulyar massa M_i bo'lgan polimer fraksiyasining mol hajmi

$$\mathcal{G}_2 = \sum_i \mathcal{G}_i$$

Polimer fraksiyasi cho'kmaga tyshgan polimerning zichligi ortadi, ya'ni $\mathcal{G}'_i \neq \mathcal{G}_i$, bunda $\mathcal{G}'_i$ cho'kmaga tyshgan polimerning mol hajmi. Muvozanat shartiga ko'ra,

$$\ln \frac{\mathcal{G}'_i}{\mathcal{G}_i} = \varphi M_i$$

Bunda φ – eritma va cho'kma orasida polimer makromolekulasining taqsimlanish parametri

M_i ning hamma qiymatlari uchun $\mathcal{G}'_i > \mathcal{G}_i$, ya'ni cho'kmada har qanday o'lchamdan molekula bo'lishi mumkin. Demak, har qanday o'lchamdagi molekulaning bir qismi hamma vaqt eritmada va cho'kmada bo'ladi. Eritmada qolgan Ψ_i va cho'kmaga tushgan $1 - \Psi_i$; M_i li molekulalar ulishini quyidagicha ifodalash mumkin

$$\psi_i = \left[1 + \frac{\mathcal{G}'_i}{\mathcal{G}_i} \exp(\varphi M_i) \right]^{-1} \quad (4.40)$$

$$(1 - \psi_i) = \frac{\mathcal{G}'_i}{\mathcal{G}_i} \exp(\varphi M_i) \left[1 + \frac{\mathcal{G}'_i}{\mathcal{G}_i} \exp(\varphi M_i) \right]^{-1} \quad (4.41)$$

Polimerlarni faqat suyultirilgan eritmalarda to'g'ri fraksiyalarga ajratish mumkin. Taqsimlanishning nazariy funksiyasi bilan olingan tajriba ma'lumotlarni grafik tarzda ifodalash qulay. Fraksiyalarning massasi va ularning o'rtacha molekulyar massasini topib, molikulyar massalarning integral taqsimlanish egri chizig'ini, ya'ni hamma fraksiyalarning ymym massasini molikulyar massaga bog'liqlik egri chizig'i tuziladi. Diagramma juda keng oraliqdagi molikulyar massalarni o'z ichiga olganda molikulyar massa bo'yicha uzluksiz chiziq ko'rinishidagi taqsimlanish $R = f(M)$ diagrammasini tuzish mumkin. Amalda bunday egri chiziq S shaklida bo'ladi.

Fraksiyalash natijasida i fraksiya ajratilgan bo'lsa, y holda molikulyar massani taqimlanish integral egri chiziq kordinatasi $a_1 + a_2 + a_3 + a_4 + \dots + a_i = 1$ ga teng, ya'ni $\sum_i a_i = 100\%$ bo'ladi. Bu esa

fraksiya soniga teng bo'lgan nuqtalar soni bo'yicha integral egri chizig'ini o'tkazish imkonini beradi. Odatda MMT ning integral egri chizig'ini tyzishda ikki usul – tajriba nuqtalar va o'rtacha nuqtalar qabul qilingan.

Ikkinchi usul bilan MMT grafigini tuzish ancha xatolikka yo'l qo'yiladi, chunki polimerning har bir ajratilgan fraksiyasida o'zidan oldingi fraksiyaning o'rtacha molekulyar massasidan katta va kichik bo'lgan molekulalar bo'ladi. Bu usul bilan grafik tuzishda ordinataning o'rtacha nuqtalari quyidagi tenglama bo'yicha topiladi

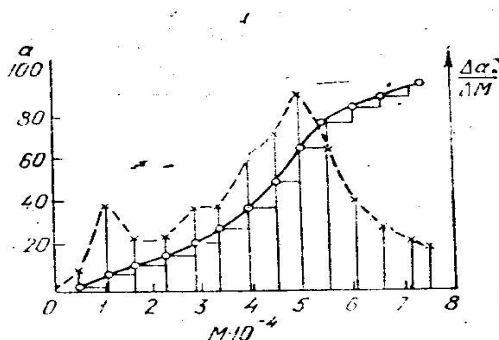
$$a'_i = \frac{a_i}{2} + \sum_{j=i}^{i-1} a_j \quad (4.42)$$

Bunda a'_i – i - fraksiyaning tyzatilgan og'irlik ulishi

$\sum_i^{i-1} a_j$ - oldingi fraksiyaning ymymiy og'irlik ulishi

Polimer molekulalarining uzunasiga taqsimlanishi MMT integral egri chizig'i tygrisida aniq tyshuncha bermaydi. MMT differensial egri chizig'i bunda kamchilikdan xoli, u ni tyzishning eng yaxshi yo'li – grafik diffetensiallashusulidir, chynki juda katta sondagi fraksiyalar olingan holda ham fraksiyalash ma'lumotlari taxminiy bo'ladi.

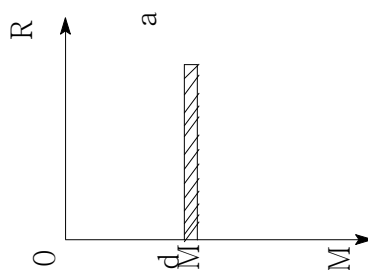
Grafik differensiyalash usuli quyidagidan iboart integral egri chizig'idan differensiyalash uchun olingan har bir nuqtadan abssissa o'qiga perpendikulyar tushiriladi va har bir nuqtaldan oldingi nuqtalning ordinatasi bilan kesishguncha abssissa o'qiga parallel qilib to'g'ri chiziq o'tkaziladi. Har bir uchburchak tomonlarining tashqil qiluvchilar ordinata kesmasining qiymatini abssissa kesmasining qiymatiga bo'lgan nisbatining masshtabga ko'paytmasi $\Delta a / \Delta M$ ning qiymatini beradi. (4.12- rasm)

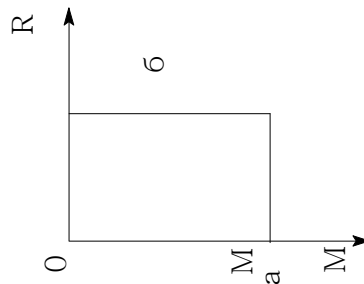


4.12- rasm. Molikulyar massa taqsimlanish integral – va differensial --- egri chiziqlari

Differensial taqsimlanishning tajriba pog'onali diagrammasini uzluksiz egri chiziqqa $R = da / dM = f(M)$ aylantirish uchun qator xatoliklarga yo'l qo'yiladi. Grafik differensiallashda ideal fraksiyalashning uzluksiz differensial egri chizig'i olinadi. Nuqtalarning integral egri chiziq bo'ylab taqsimlanishida namoyon bo'ladigan tajriba xatoliklar differensiyalash jarayonida juda ham bilinib qolinishini nazarda tutish kerak. Ammo nazariy jihatdan differensial egri chizig'ining faqat asosiy xossalari – baza va cho'kmalar (piklar) holati ahamiyatli bo'ladi.

Ikkinchi keyingi holatni ko'rib chiqamiz. Polimer bir xil uzunlikdagi makromolekulalardan tashkil topgan bo'lsa, differensial egri chizig'i R o'qiga parallel bo'lgan chiziqqa aylanadi. Sistema maksimum polidispers bo'lsa, $R = f(M)$ egri chizig'ining kesishishidan hosil bo'lgan yuza to'g'ri burchakli shaklga ega bo'ladi. $R = f(M)$ egri chizig'ida uzilish bo'lmasligi sistemada molekulyar massasi M_a gacha bo'lgan molikulyar massani ichiga olgan hamma fraksiyalar borligini bildiradi. (4.13- rasm)





4.13 – rasm. Monomolikulyar (a) va maksimal polidispers (b) mahsulotning molikulyar massa bo'yicha taqsimlanish sxemasi

MMT differensial egri chizig'ida ekstremumlar mavjud bo'lganida sistema birinchi holatga, ya'ni maksimum bir turlikka yaqinlashadi. Aksincha, egri chiziqning to'g'rilanishi, M o'qiga nisbatan parallellashishga intilyvchi qismning bo'lishi, polidisperslik darajasining ortib borishini ko'rsatadi.

$R = f(M)$ egri chizig'i va M o'qi bilan chegaralangan yuza har doim $Q = 100 \bar{M}$ ga teng bo'ladi, bunda $\bar{M}$ - polimerning o'rtacha molekulyar massasi. Bunday holda fraksiya miqdori foizda ifodalanishi kerak.

Polidisperslik darajasini miqdoriy baholash

Polimerning polidispersligi uning xilma-xillik darajasi U bilan xarakterlanadi. (Shuls bo'yicha)

$$U = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} - 1 \quad (4.43)$$

Monodispers preparatlar uchun $\bar{M}_w = \bar{M}_n$ va $U = 0$.

Kimyoviy tarkibi bir xil bo'lgan polimerlar uchun MMT dagi har xil differensial egri chiziqni miqdoriy taqqoslash Geller- Meskin tenglamasi bo'yicha olib borilishi mumkin

$$P = n \frac{\sum_0^n R^2}{(\sum_0^n R)^2} \quad (4.44)$$

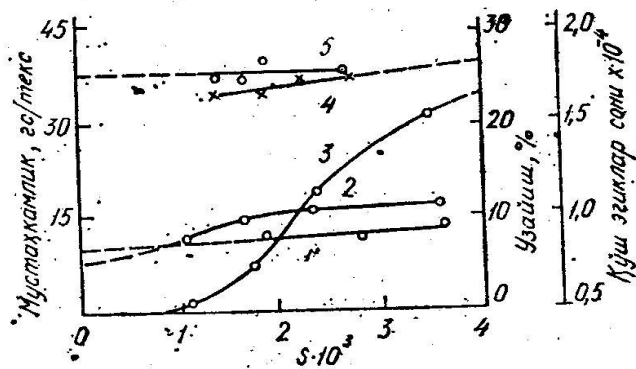
Bunda P – bir xillik darajasi, n - differensiyalashdagi pog'onalar soni, R - grafik differensiyalashning har bir pog'onasidagi absissadan to differensial egri chizig'i bilan kesishgan nuqtalgacha bo'lgan perpendikylyarning balandligi.

P ning $\bar{M}_w$ ga nisbati “keltirilgan bir xillik darajasi” S dir

$$S = \frac{P}{\bar{M}_w} \quad (4.45)$$

Keltirilgan bir xillik darajasining absolyut qiymati bitta polimer uchun muhim ahamiyatga ega emas. Bir polimerning har xil namunalari solishtirilganda keltirilgan bir xillik darajasi qancha kichik bo'lsa, polimer o'zining molekulyar tarkibi bo'yicha shuncha bir tekisda ekanligi ma'lum bo'ladi. 4.14- rasmda tolalarning fizik-mexanikaviy xossalari polidisperslik ta'sirini o'rganish natijalari keltirilgan.

Polimerda kichik molekulyar fraksiyalarning kamayishi ulardan olinadigan tolalarning kompleks fizik-mexanikaviy xossalari yaxshilaydi. Bu fraksiyalarning miqdori 3-5% dan oshmasligi kerak. Polimer zanjirlarining qayishoqligi ortib borgan sari polimer molekulyarlari bir xil bo'ladi. Nisbatan qayishoq zanjirli polimerlar polidispersligining ortib borishi tolalarning ortib borishi tolalarning pishiqligini va ayniqsa toliqish xarakteristikasini yomonlashishga olib keladi.



4.14-rasm. Keltirilgan bir xillik darajasining xlorin, nitron va asetat tolalarining fizik-mexanik ko'rsatkichlariga ta'siri.

1. Asetat tolasining pishiqligi, 2- xlorin tolasining pishiqligi, 3-xlorin tolasining ikki yoqlama byqilishga tyrg'ynligi, 4- nitron tolasining cho'zilyvchanligi, 5- nitron tolasining pishiqligi.

Tola hosil qiluvchi polimer makromolekularining qattiqligi ortib borishi bilan MMT dagi yuqori molekulali qismining shakli tolaning mexanik xususiyatiga bo'lgan ta'sirini kamaytiradi.

Tayanch so'z va iboralar

Polidisperslik darajasi K_d - yuqori molekulyar birikmalarning polidispersligini ifodalash uchun $U_{I<}$, IM_p nisbati.

Ebulioskopik konstanta -1000 g erituvchiga hisoblangan K_e qiymati

Termodinamik qayishoqlik – makromolekulalarning termodinamik muvozanat holatida issiqlikning juda sekin ta'siri ostida konformasiyalarga o'tish xususiyatidir

Savollar

1. O'rtacha molekulyar massasining qiymati nimaga teng?
2. Molekulyar massa nechiga bo'linadi?
3. Turli molekulyar massaga ega bo'lgan makromolekulalarning umumiy massasi nimaga teng?
4. Polidisperslik darajasi deb nimaga aytiladi?
5. Polimerlarning molekulyar massasini aniqlash qanday fizik usullarini bilasiz?
6. Polimerlar suyultirilgan eritmalarining gidrodinamik xossalarini sanab bering
7. Vizkozimetrik usul bilan odatda qangay molekulyar massa topiladi?
8. Hozirgi vaqtda molekulyar massani topish uchun qanday tenglamadan foydaniladi?
9. Qaysi olimlar polimerlarning molekulyar massasi bilan ularning shishalanish va oqish haroratlai o'zaro bog'liqligini ifodalovchi formula taklif qilishgan?
10. Polidisperslik nima?

5-ma'ruza. Polimerlarning sintezi.

Reja

1. Polimerlar sintezi. Polimerlarni sintez qilishning asosiy usullari.
2. Zanjirli va bosqichli polimerlanish. Polimerlanish jarayonlari

1. Polimerlar sintezi. Polimerlarni sintez qilishning asosiy usullari.

Kirish qismida yuqori molekulyar birikmalar haqida umumiy ma'lumot berilishi bilan bir qatorda, bu birikmalarning tuzilishi va ularning tabiatda uchrashi haqida muhim ma'lumotlar berildi. Yuqori molekulyar birikmalarning olinish jarayonini chuqur o'rganish bilan hosil bo'layotgan yuqori molekulyar birikmalarning xossalarini oldindan aniqlash mumkin. Molekulyar massani ortib borishi bilan makromolekulaning asosiy xossalarini keskin o'zgarishi bu jarayonni nazorat qilib borish imkonini yaratadi. Shu sababdan makromolekulaning tarkibi, polidispersligi, tuzilishi, uning molekulyar massasi polimerning asosiy xususiyatlarini belgilaydigan omillardir. Shuningdek,

makromolekula zanjirida monomer bo'g'insining ketma-ket joylanishi va uning fazoviy tuzilishi, zanjirda bir xil kimyoviy xossaligi monomer bo'g'insining bo'lishligi va joylanish tartibi yuqorida keltirilgan xususiyatlarning asosini belgilaydi. Bino-barin, hosil bo'layotgan yoki sintez qilinayotgan yuqori molekulyar birikmalarning o'lchami, polimerning qanday uzunchoq yoki tarmoqlanganligi, molekula massasini katta yoki kichik bo'lishligi polimerlanish jarayonini o'rganish asosida yotadi. Binobarin, yuqori molekulyar birikmalar olishning asosiy usullari va jarayonlarini o'rganib turli tuzilishga ega bo'lgan hamda sanoat uchun qimmatli texnik xossalar namoyon qiladigan polimer materiallarini olish mumkin bo'ladi.

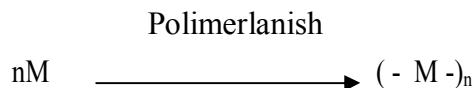
Yuqori molekulyar birikmalar monomerlardan asosan polimerlanish va polikondesatlanish reaksiyalari orqali olinadi.

2. Polimerlanish jarayonlari

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

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

Polimerlanish jarayonida yuqori molekulyar birikmalardan boshqa qo'shimcha mahsulot hosil bo'lmaydi, chunki jarayon nihoyasida hosil bo'lgan polimer tarkibi dastlabki moddaning tarkibiga mos kelishi kerak. Shu sababli polimerlanish jarayonini umumiy holda quyidagicha ifodalash mumkin:

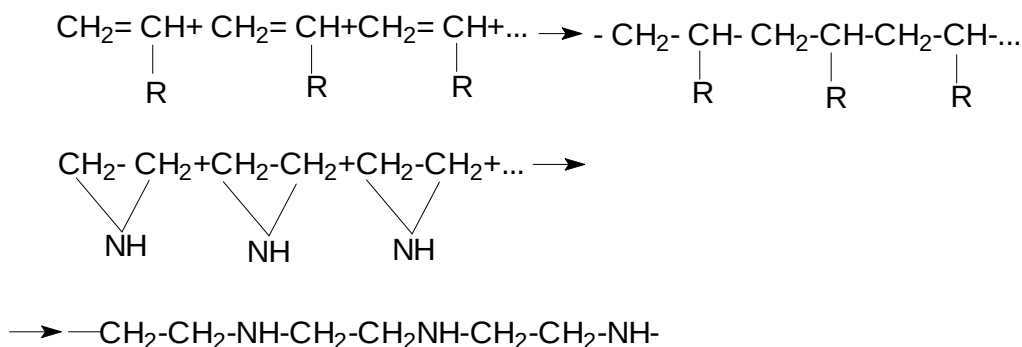


Monomer tuzilishining polimerlanishga ta'siri.

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

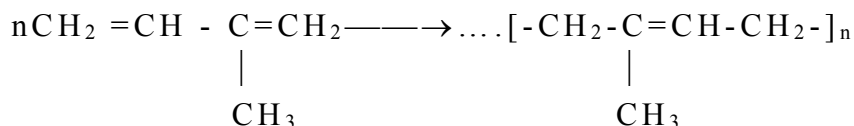
Molekulasi tarkibida qo'shbo'g', uchlamchi bo'g' bilan bog'langan atomlarga ega bo'lgan, shuningdek yopiq halqali quyi molekulyar moddalar polimerlanish jarayoniga kirisha oladi.

Polimerlanish jarayoni asosan qo'shbo'g' yoki uchlamchi bo'g'lar ning uzilib monomer bo'g'nlari orasida yangi birlamchi bo'g'lar hosil qilish orqali amalga oshishi mumkin. Masalan:



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

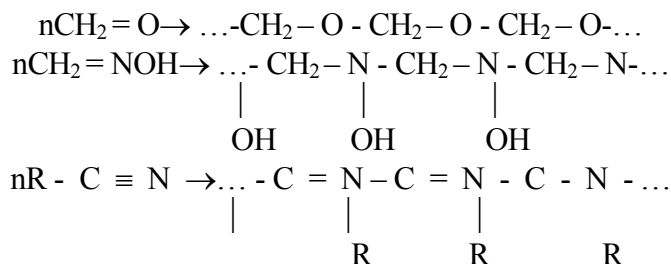
Ba'zi xollarda polimerlanish jarayoni, zaryad uzatuvchi komplekslar (ZUK) ta'sirida sodir bo'ladi. Polimerlanish natijasida monomer molekulasi tuzilishidagi to'yinmagan bo'g'lar to'yingan birlamchi valent bo'g'larga aylanadi: dien, uglevoderodlarda esa qo'shbo'g'lar kamayib boradi. Masalan:



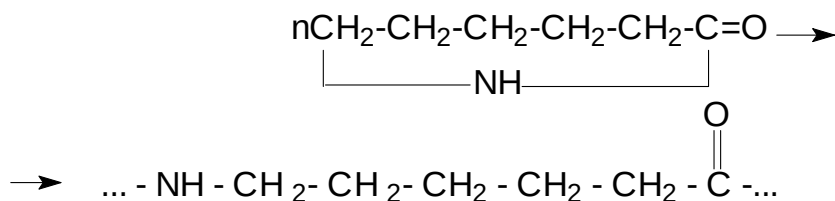
Yuqorida qayd etilgan to'yinmagan uglevodorodlar va ularning bir qator hosilalaridan polimerlanish tufayli sanoat uchun qimmatli xom-ashyo hisoblangan karbozanjirli yuqori molekulyar birikmalar olinadi. Bular orasida polietilen, polipropilen har xil fazoviy tuzilishga ega bo'lgan polibutilen, poli vinilxlorid, poliviniledenxlorid, polivinilftorid, turli xil, kauchuklar, teflon, yuqori haroratga chidamli fluoroplastlar, poli akrilatlar, polivinilasetatlar, poliakrilonitril va ularning uzaro polimerlanishidan xosil bo'lgan sopolimerlar kuplab ish lab chiqarilmoqda. Sintetik tola, sun'iy charm va plastmassalarning qator turlarini ishlab chiqarishda, asosan, etilen va uning hosilalari polimerlanadi.

Tarkibida ikki qo'sh bog bo'lgan dien, uchlamchi bog'i bo'lgan asetilen uglevodorodlarning polimerlari asosida kauchuklar, yuqori haroratga chidamli materiallar olinadi.

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



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



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

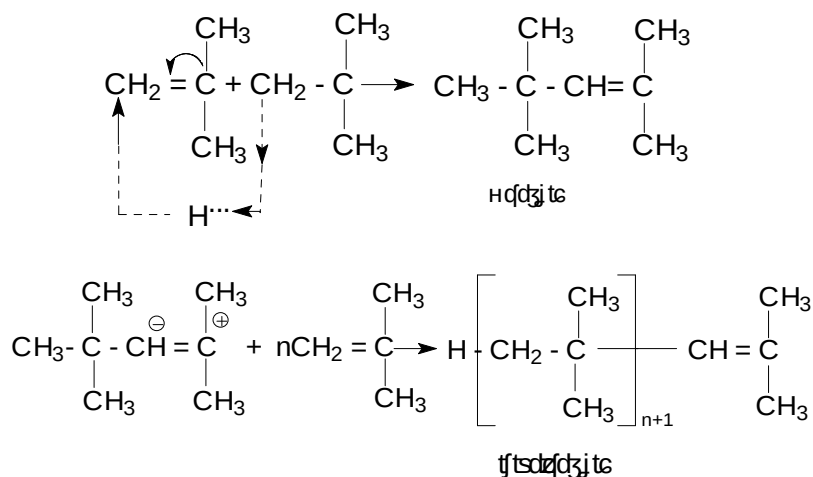
Zanjirli va bosqichli polimerlanish.

Polimerlanish reaksiyasi tezligiga qarab zanjirli va bosqichli bo'ladi. **Bosqichli** polimerlanishda monomer molekularining birlashishi kichik tezlikda boradi. Bunda **migrasion polimerlanish** sodir bo'ladi. Bunda reaksiya barqaror oralik, moddalar hosil bo'lishi bilan o'tadi. Agar oraliq mahsulotlar beqaror va umri qisqa bo'lsa, zanjir mexanizmga ega polimerlanish sodir bo'ladi. Monomerlarning bosqichli polimerlanishida hosil bo'layotgan makromolekulaning molekulyar massasi kichik bo'ladi. Lekin zanjirli polimerlanishda hosil bo'lgan polimerlarning massasi katta, mingdan tortib bir necha un millionlarni tashqil qiladi. Bu holda chiziqli makromolekular hosil bo'ladi. Zanjirli mexanizmda monomerlarning polimerlanish darajasi yoki molekulyar massasi jarayonning borish tezligiga qarab birdaniga eng yuqori qiymatiga erishadi. Bundan yuqori molekulyar moddalar o'rtacha molekulyar massasi va polidisperslik darajasi, hosil bulayotgan mahsulotning asosiy xossalari polimerlanish jarayonining xarakteriga va uning kineti-kasiga bog'liq bo'ladi. bosqichli jarayonni reaksiyaning istalgan vaqtida to'xtatish va hosil bo'lgan dimer, trimer, tetramer, oligomer va shu kabi birikmalarni sof holda ajratib olish mumkin. Bunda dastlabki monomerning o'zaro birikish, oraliq mahsulotlarning bir-biri bilan yoki monomer bilan reaksiyaga kirishish xususiyatlari deyarli bir xil bo'ladi, ikkita (yana yangi) monomer molekulasining uzaro birikish

reaksiyasi amalga oshishi uchun talaygina energiya talab hilinadi (chunki monomerlar faollanganidagina reaksiyaga kirisha oladi).

Polimerlanish jarayoni monomer molekularining o'zaro va oraliq mahsulotlar bilan birikishi uchun reaksiyaga kirishayotgan molekuladan biror atomning tezda boshqa molekulaga kuchishi, ya'ni «migrasiyasi» natijasida ham sodir bo'la oladi. Polimerlanishning bu turiga **bosqichli yoki migrasiey polimerlanish deyilib**, jarayon monomer molekulasidagi faol atomning (yoki ionning) kuchishi natijasida ro'y beradi.

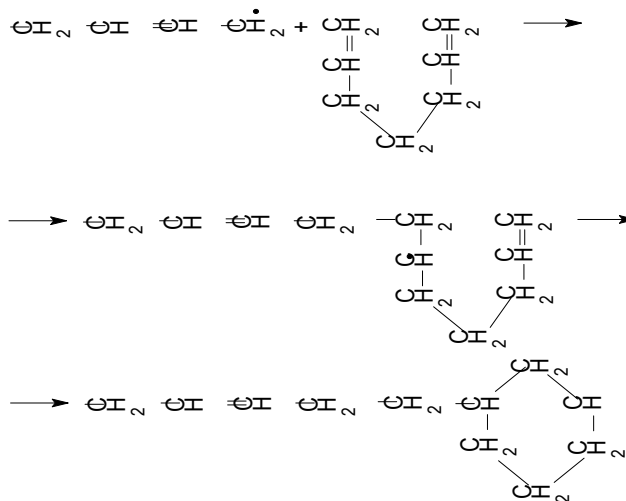
Polimerlanishning bu turiga izobutklenning sulfat kislota ta'sirida polimerlanishi misol bo'la oladi



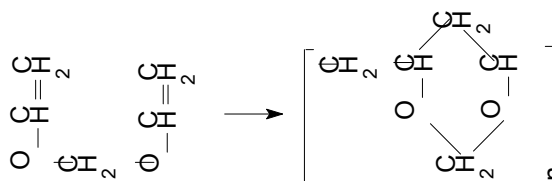
Olefinlar va ularning hosilalari orasida izobutilenga o'xshash bunday talabga javob beradigan monomerlar deyarli kam, shuning uchun Polimerlanishning bu turi olefinlarda kam uchraydi. Biroq shunday qator monomerlar mavjudki, ular ma'lum sharoitda, migrasion polimerlanadi, lekin dastlabki monomer bo'g'insining tarkibi oxirgi mahsulot tarkibi va tuzilishi bilan ham farqli ravishda o'zgaradi. Bunday polimerlanish jarayoni polimer makromolekulasining ichki qismida yangi bog'lanishlarning hosil bo'lishi bilan yoxud bir yoki bir necha atomlar guruhi zanjir bo'ylab ko'chishi yoki jarayon davomida quyi molekulyar moddalar ajralib chiqishi bilan boshqa jarayonlardan farq qiladi. Ba'zi hollarda dien uglevodorodlarning polimerlanish jarayonida, aniqrog'i zanjirning o'sishi paytida monomer halqasining ichki qismida yangi atomlararo bog'lanish hosil bo'lishi natijasida zanjir ichida yopiq halqali monomer qismlari hosil bo'ladi (**Zanjirli polimerlanish**).

Bunday jarayon paytida nafaqat 5-6 a'zoli yopiq halqa hosil bo'lishi kuzatiladi. Ichki va molekulararo polimerlanishda qo'shbog'lar hamda funksional guruhlar orqali ajratilgan tuzilishdagi monomerlarning polimerlanishi tufayli yopiq geterohalqali yuqori molekulyar moddalar hosil bo'lishi kuzatiladi. Ichki va molekulararo polimerlanishda qo'shbog'lar hamda funksional guruhlar orqali ajratilgan tuzilishdagi monomerlarning polimerlanishi tufayli yopiq geterohalqali yuqori molekulyar moddalar hosil bo'lishi kuzatiladi.

Masalan:

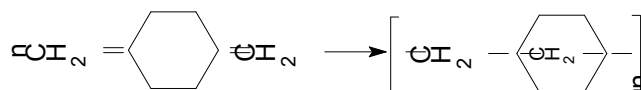


Bunday monomerlar guruhiga divinililasetatlar, diallilefirlar, diallilammoniyli tuzlari va hakazolar kiradi:

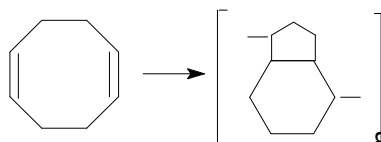


Ba'zi yopiq zanjirli to'ynmagan monomerlarning polimerlanishi natijasida ham zanjirning ichki qismida qo'shimcha yangi bog'lar hosil qilgan yopiq zanjirli polimerlar hosil bo'ladi.

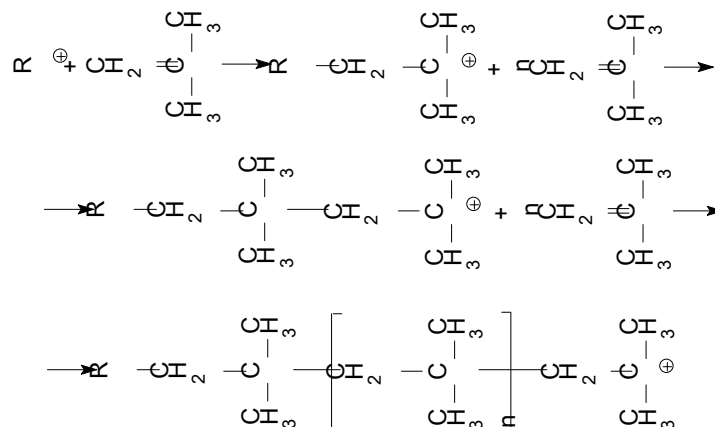
Masalan 1,4 – dimetilsiklogeksanning polimerlanishi natijasida



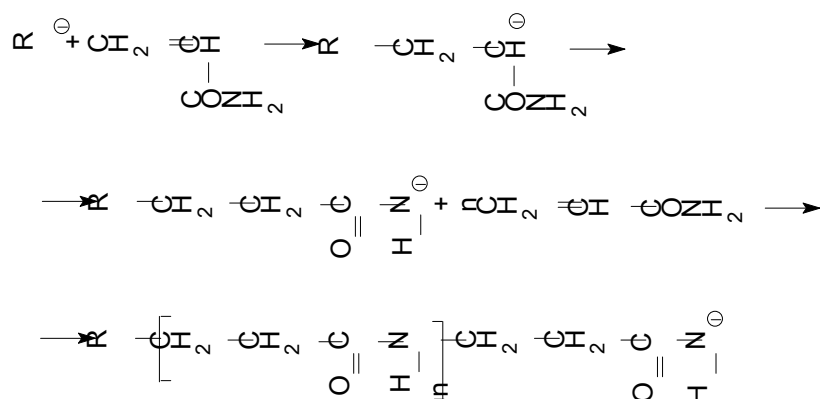
Polidimetilsiklogeksan, shuningdek, 1,5- siklooktadien polimerlanganda poli 1,5-siklooktadien hosil bo'ladi.



Zanjirning rivojlanish davrida bir yoki bir necha atomlar guruhining ko'chishi (yoki siljitishi) bilan boradigan polimerlanish jarayonida ko'pincha vodorod atomining gidrid yoki proton holiday ko'chishi kuzatiladi. Masalan: molekulasida tarmoqlangan tuzilishiga ega bo'lgan α -olifinlar kationli polimerlanganda:



Xuddi shuningdek, ba'zi, amidlarning polimerlanishi



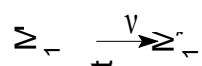
Yoki propilenning va boshqa monomerlarning katalizatorlar ishtirokida polimerlanishida ham shu ahvol kuzatiladi. Bulardan tashqari polimerlanish jarayonida H atomidan og'irroq atomlar yoki atomlar guruhining migrasiyasi ham hollarda kuzatiladi. Masalan, xlor ioni yoki metal guruhi va boshqa atomlar guruhining reaksiya natijada ko'chishi kabi hollar haqida keyinroq izomerizasion polimerlanish qismida batafsil to'xtalib o'tamiz.

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

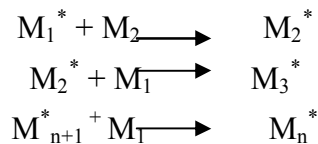
1. Radikal polimerlanish jarayonini boshlovchi faol markazi sifatida, monomer molekulasi gromolitik parchalanishi natijasida hosil bo'lgan erkin radikallar muhim rol o'ynaydi.

2. Ionli polimerlanish jarayonini boshlovchi faol markaz sifatida khushbogning geterolitik parchalanishi natijasida hosil bo'ladigan ionlar yoki ionradikallar asosiy omil hisoblanadi. Demak, polimerlanish jarayonida o'sayotgan makromolekulalarni makroradikallar (radikal polimerlanishda) makroionlar (ionli polimerlanishda) hosil qiladi. Shunday qilib, polimerlanish jarayoni o'ziga xos murakkab sistema bo'lib, boshqa zanjirli kimyoviy jarayonlar kabi asosan uchta oddiy reaksiyalardan; faol markazning paydo bo'lishi, zanjirlarning o'sishi va zanjirlarning uzilishi kabi bosqichlardan iboratdir.

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



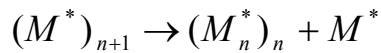
Makromolekula zanjirining o'zishi kam miqdor energiya talab qilsa, bu jarayon juda katta tezlik bilan boradi:



Bu erda: M_1 - monomer molekulası, M_2^* , M_3^* , M_{n+1}^* – oʻzayotgan radikallar

Makromolekulyar zanjirning oʻsish jarayoni, yaʼni polimer zanjirining quyi qismidagi monomer boʻgʻinning faolligi yuqolguncha yoki monomer miqdorining hammasi sarflanib tugaguncha davom etishi mumkin.

3. Zanjirning uzilishi koʻp miqdordagi energiyani *talab* qilmasa polimerlanish nisbatan yuqori tezlikda davom etadi:



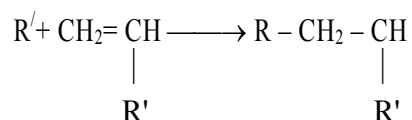
Zanjirning uzilish jarayanida makromolekula zanjirining oʻzis tezligi, uning uzilish tezligidan qancha katta boʻlsa, hosil boʻlayotgan polimer makromolekulasining uzunligi shuncha katta boʻladi. Demak, makromolekulaning katta yoki kichikligi ulchamli va undan zanjirning uzunligi haqida oʻrtacha molekulyar massasi aynan shu ikkala jarayon tezliklarining nisbatiga bogʻliqdir. Hozirgi paytda yuqori molekulyar moddalarning keng tarqalgan sintez qilish uslublaridan biri radikal polimerlanishdan iborat.

6-maʼruza. Radikal polimerlanish Rejot

- 1.Radikal polimerlanishni inisiirlash.
- 2.Fotokimyoviy polimerlanish.
- 3.Inisiatorlar.
- 4.Radiatsion polimerlanish.
- 5.Termik polimerlanish.
- 6.Rivojlanish, uzilish va zanjir uzatilish reaksiyalari.

Radikal polimerlanish jarayonlari

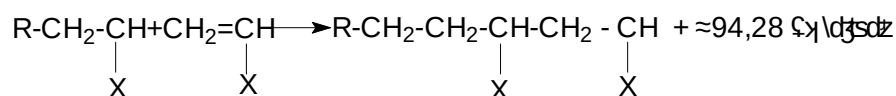
Radikal polimerlanish jarayonlari erkin radikallarning taʼsiri natijasida faol markazlar hosil boʻlishi bilan boshlanadi. Erkin radikallarda kimyoviy faolligi yuqori boʻlgan juftlanmagan elektronining mavjudligi ularning turli xil tuzilishiga ega boʻlgan monomerlar bilan reaksiyaga kirishishiga moyillik yaratadi. Natijada monomer molekulasida oʻsish imkoniyatiga ega boʻlgan faol markaz hosil boʻladi. Bu jarayon umumiy holda toʻyinmagan organik birikmalar uchun quyidagicha ifodalanadi



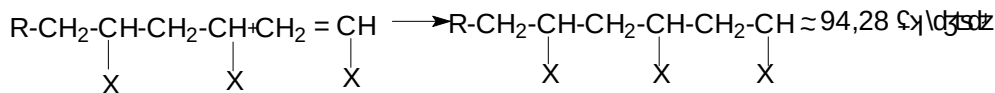
R^+ — juftlashmagan faol elektronga ega boʻlgan atom yoki atomlar guruhi (radikal).

Oʻtkazilgan amaliy tajribalar tahlili shuni koʻrsatadiki, erkin radikallar reaksiya muhitda polimerlanish jarayonining boshlanishidan toʻxtigacha mavjud boʻladi. Demak, polimerlanish jarayonida erkin radikallarning miqdori makromolekula hosil boʻlishigacha orta boradi, bunda monomer molekulası oʻzining keyingi molekulası bilan birikib, yangi erkin radikallar hosil qiladi. Zanjirning oʻsish jarayoni monomer molekulası bilan erkin radikallar orasidagi juda koʻp elementar (oddiy) reaksiyalardan iborat boʻlib, polimerlanish davrida Makromolekula zanjirining massasini ortishiga olib keladi. Natijada oʻsayotgan erkin radikalli zanjirning monomer molekulası bilan tuqnashishi va birikishi natijasida makromolekulaning uzunligi tobora orta boradi. Oʻsayotgan radikal bilan monomerlarniig oʻzaro taʼsir reaksiyasi natijasida monomer molekulası tarkibidagi qoʻshbogʻning ya bogʻi uzilib, birlamchi, abogga aylanib, toʻyinib boradi. Albatta qoʻshbogʻning

uzilishi natijasida, reaksiya issiqlik ajralib chiqishi bilan boradi. Ajralib chiqqan issiqlik miqdoriga va abog'larning energiya farqiga tengdir. Masalan:

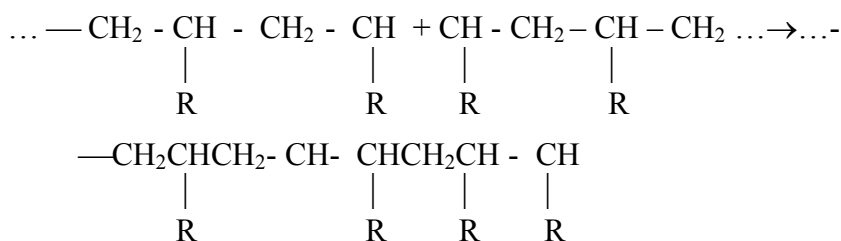


ёки

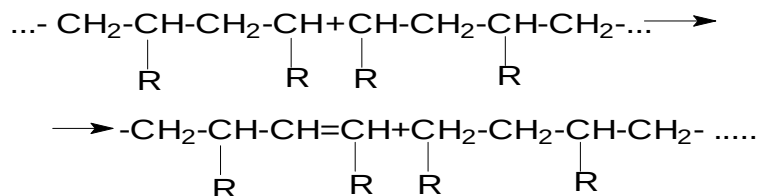


Zanjirning uzilish jarayoni makroradikaldagi mavjud erkin radikallarning reaksiya muhitidan yuholishi bilan boradi. Reaksiyada zanjirning uzilishi ikkita o'sayotgan makroradikallarining o'zaro birikishi natijasida vujudga keladi. Bu esa radikallarning «o'zaro birikish» (rekombinasiya) reaksiyasi deyiladi. Rekombinasiya natijasida reaksiya muhitdagi faol zarrachalarning soni kamayib, ular yo'q bo'lib ketadi: zanjir uziladi.

Masalan:



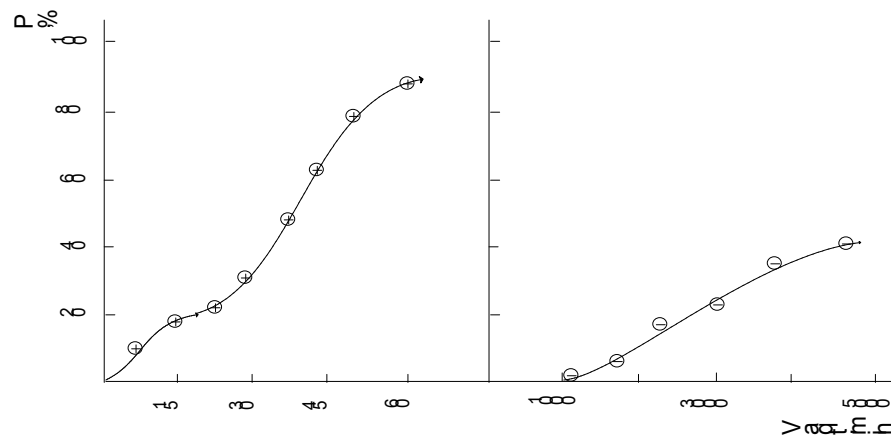
2. Vodorod atomining ajralishi yoki zanjir bo'ylab uzatilishi natijasida o'sayotgan zanjir oxirida qo'shbo'g' hosil bo'ladi va natijada zanjir uziladi. Bu reaksiyani *disproporsiyalanish reaksiyasi* deb yuritiladi.



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

Shunday qilib, radikal polimerlanish zanjirli ko'p bosqichli kimyoviy reaksiyalardan biri bo'lib, uning tezligiga reaksiya olib boriladigan reaktoring shakli, muhiti, dastlabki modda-larning tozaligi ta'sir etadi. Boshlangich davrning mavjudligi va reaksiyaning «inetik egri chizigini — skurinishli ekanligi, bu jarayon radikal jarayon ekanligini ko'rsatadi (6.1-rasm).

Erkin radikalli polimerlanish jarayoni biror ta'sir natijasida radikallarga tez parchalanadigan moddalar yordamida tezlashadi va bu moddalarni **inisiatorlar** — reaksiyani tezlashtiruvchi moddalar deyiladi. Polimerlanish jarayoni paytida radikallar bilan tez birikib, bu jarayonni sekinlashtiradigan va uni to'xtatadigan moddalarni **ingibitorlar** deyiladi



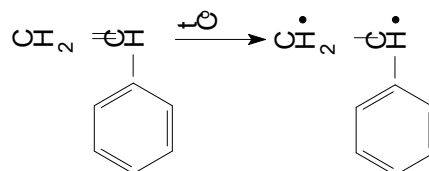
6.1- rasm. Xloroprenning polimerlanish egri chizig'i (a), ingibitor ta'sirida stirolning polimerlanish egri chizigi (b).

Demak, polimerlanish jarayonida bu moddalardan foy-dalangan holda reaksiyon muhitdagi erkin radikallar miqdorini oshirib yoki kamaytirib, polimerlanish jarayonini boshqarish mumkin. Inisiator ishtirokida polimerlanishda kam energiya sarflanadi va jarayon oson kechadi. Turli moddalarning parchalanib, erkin radikallar hosil qilishi doimo modda molekulasiga ma'lum bir energiya berilishi tufayli vujudga keladi. Demak, erkin radikallarning hosil bo'lish jarayoni ham, uslubiga qarab, **termik, fotokimyoviy, rentgen, lazer va radiasion nurlar** ta'sirida amalga oshadi.

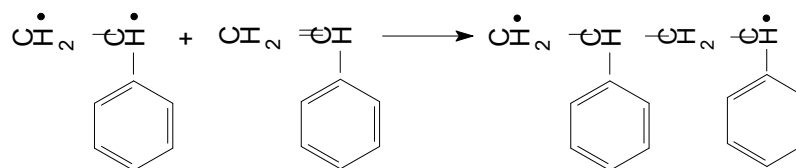
Radikal polimerlanishni tezlashtirish usullari

Termik polimerlanish

Issiqlik ta'sirida radikal polimerlanish jarayoni tezlashadi, bunday polimerlanish **termik polimerlanish** deyilib, toza monomer molekulasidagi qo'shbog' issiqlik ta'sirida uzilib erkin radikallar, ya'ni faol markaz hosil qiladi. Masalan:



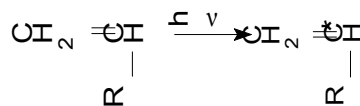
Hosil bo'lgan faol biradikallar monomer molekulalari bilan birikib o'suvchi biradikalli zanjirga aylanadi:



O'sayotgan faol biradikalli zanjir navbatdagi monomer molekulalari bilan birikib **makroradikallarga** aylanadi. Termin polimerlanish jarayoni juda sekin boradi va harorat darajasi orta borishi bilan reaksiyaning tezligi ortadi. Ko'pchilik monomerlar termik polimerlanishga juda sust kirishadi. Masalan, vinilasetat, akrilonitril, vinilxlorid kislorod ishtirokisiz harorat ta'sirida polimerlanmaydi. Stiro'l, akril kislota va uning hosilalari juda sekin polimerlanadi, harorat darajasi ortishi bilan polimerlanish jarayoni ancha tezlashadi.

Fotokimyoviy polimerlanish

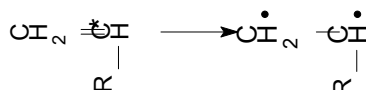
Monomerlarning yorug'lik nuri ta'sirida polimerlanishi **fotokimyoviy polimerlanish** deyiladi. Bunda monomer molekulasiga ma'lum miqdorda kvant nur energiyasi yutilishi natijasida erkin radikal hosil bo'ladi. Dastlab berilgan kvant energiya yutilishi bilan, monomer molekulasidagi qo'shbog'ning l-elektronlari g'alayonlanib faol energetik holatga o'tadi; masalan:



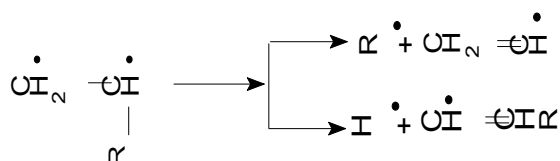
Bu erda: h — Plank doimiyligi

ν — nur to'lqinlarining 1 sekunddagi tebranishlar soni (ya'ni chastotasi)

Faollangan monomerda ichki molekulyar o'zaro ta'sir tufayli avval katta energiyali biradikal hosil bo'ladi:



So'ngra, biradikal gomolitik parchalanib, ikkita monoradikalga ajraladi:



Stirol molekulasi fotokimyoviy polimerlanishi uchun ba'zi manbalarga ko'ra to'lqin uzunligi 250 nm ga teng bo'lgan nurning 21, 25 kJ/mol kvant energiyasi talab qilinadi.

Fotokimyoviy polimerlanish jarayonida inisirlanish reaksiyasining tezligi yutilayotgan nurning intensivligiga to'g'ri proporsionaldir.

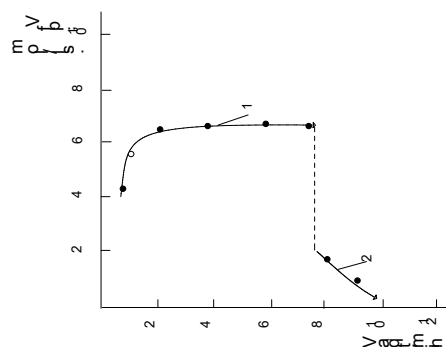
$V_m = pV_a$ bu erda, r — nurning samarali (effektiv) kattaligi bo'lib, bu kattalik nurning to'lqin uzunligiga va monomerning tabiatiga bogliq. I_0 — nurning intensivligi.

Fotokimyoviy polimerlanish jarayonining tezligi nurlanish intensivligining kvadrat ildiziga teng. Fotopolimerlanish davrida faol markazlarning hosil bo'lishi, monomer molekulasi, yutilayotgan kvant energiyasiga bog'liq bo'ladi. Yutilayotgan kvant energiyasining ortishi bilan reaksiya muhitda faol erkin radikallar miqdori ham ortib boradi va polimerlanish tezligi ham keskin ortadi. Bundan tashqari **fotopolimerlanish** jarayonini harorat hamkorligida olib borish mumkin. Yuqori haroratda polimerlanmaydigan monomerlar nur ta'sirida juda tez va past haroratda polimerlanadi. Masalan: vinilidenxlorid ultrabinafsha nurlari ta'sirida -35°S da polimerlanadi. Fotopolimerlanish reaksiyasi kam miqdor energiya talab qilgani uchun uning tezligi harorat ta'siriga bog'liq emasdir.

Ko'pgina holda fotokimyoviy polimerlanish jarayoni simobli yoritgich yordamida vakuumda yoki inert gaz muhitida kvarsdan tanyorlangan idishda olib boriladi. Fotopolimerlanish reaksiyalari uchun kerakli nurning to'lqin uzunligi 300 nm atrofida bo'ladi.

Yorug'lik nuri ta'sirida polimerlanish jarayonining ko'pchiligida nurlantirish to'xtatilgandan keyin ham polimerlanish davom etadi. Masalan: butadien nur ta'sirida polimerlanganida nurlanish vaqti bilan Fotopolimerlanish tezligi orasidagi bog'liqlik quyidagi 6.2- rasmda keltirilgan. 6.2-rasmdan ko'rinib turibdiki, nurlantirish to'xtatilgandan keyin ham fotopolimerlanish jarayoni reaksiya sharoitida hosil bo'lgan radikallar hisobiga birmuncha vaqt davom etadi.

Fotokimyoviy polimerlanish jarayonida zanjirning o'sish tezligiga ($V_{z.o's}$) to'g'ri proporsional tezligining kvadrat ildiziga teskari proporsionaldi

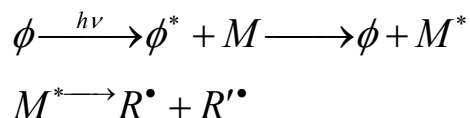


6.2-rasm. Butadienning fotokimyoviy polimerlanish tezligiga nurlanish vaqtini ta'siri.

1-Yorug'lik nuri ta'sirida, 2- nurlanish to'xtatilgandan keyin.

$$\bar{M} = \frac{V_{z.o's}}{\sqrt{V_{el}}} \quad (6.1)$$

Fotopolimerlanish jarayonida faol markazning paydo bo'lishi yuqorida qayd etilganidek, haroratga bog'liq bo'lmaganligi tufayli, monomerning faollanishi uchun 17—25 kJ/mol miqdorida kvant energiyasi talab qilinadi. Fotopolimerlanish jarayonining tezligini oshirish massadida, reaksiye aralashmaga nur ta'sirida oson parchalanib, radikal hosil qiluvchi moddalar fotoinisiatorlar — sensibilizatorlar tushuniladi. Fotoinisiator yoki fotosensibilizator monomer molekulasini faollantira olmaydigan nur energiyasini yutib g'alayonlangan (faollangan) holatga o'tadi va u monomer molekulasi bilan o'zaro ta'sirlashib, uni faollantiradi. Natijada faollangan monomer molekulasi o'z navbatida radikallarga parchalanib, faol markazlar hosil qilindi.



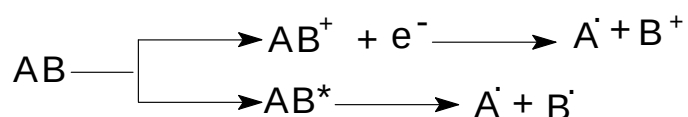
Ko'pincha fotosensibilizatorlar sifatida rezorsin, eozin kabi bo'yoq, moddalari va benzofenolga o'xshash moddalar ishlatiladi. Shuningdek, xlorofill hamda ba'zi bo'yoq moddalarning qoldiqlari ko'zga ko'rinadigan yorug'lik nuri ta'sirida boradigan polimerlanish jarayonini tezlashtiradi.

Keyingi yillarda fotokimyoviy polimerlanish jarayonidan poligrafiyanoshirlikda har xil fototasvirlarni olishda, lak-bo'yoq qoplamalarini qotirishda, har xil difraksiya panjaralari va linzalar, lazer nurlari yordamida uqish va yozish uchun galogrammalar tayyorlashda keng foydalanilmoqda. Keyingi paytda qisqa to'lqinli spektrlarga ega bo'lgan lazer nurlari yordamida bir qator monomerlarni polimerlab, ma'lum texnik xususiyatga ega bo'lgan yuqori molekulyar birikmalar olinmoqda.

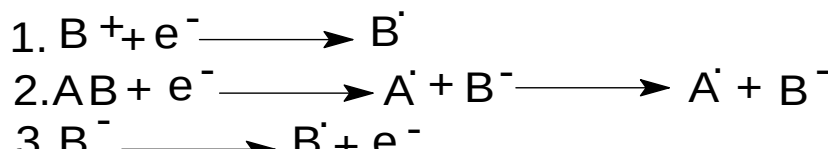
Radiasion polimerlanish

Monomer molekulalarining katta energiyaga ega bo'lgan ionlashtiruvchi α ; R ; ${}^n\text{UR}^{\text{la}}R$ ta'sirida polimerlanish jarayoni radiasion polimerlanish deyiladi. Nur ta'sirining birinchi bosqichida yuksak quvvatga ega bo'lgan rentgen, lazer va nurlar, yadroviy zarrachalar, tezlashtirilgan ion, neytron, deytron, proton kabi zarrachalar monomer molekulasi bilan o'zaro ta'sirlashuvi natijasida uning tarkibiga kiruvchi atom yoki molekuladan elektronlarni ajratib chiqaradi. Natijada nisbatan zaryadlangan zarrachalar, kationlar yoki kationradikallar hosil bo'ladi. Ionlanish jarayonida ajralib chiqqan, yuksak energiyaga ega bo'lgan elektronlar, monomer molekulasi bilan uchrashib, uni faol radikallarga qadar parchalaydi.

Demak, birinchi bosqichda yuksak energiyaga ega bo'lgan ionradikallar hamda erkin radikallar hosil bo'ladi.



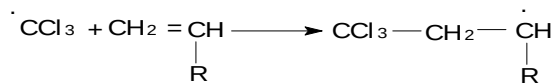
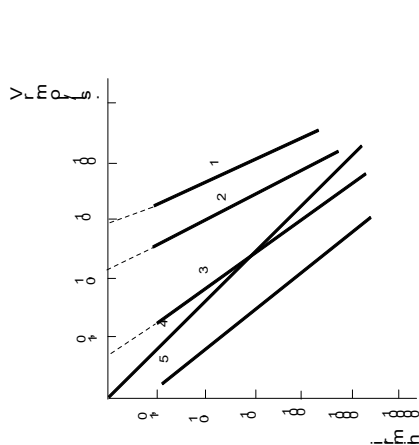
Ikkinchi bosqichda, tezlatilgan atom va molekulalar, nurlanayotgan monomer molekulasidagi radikallarga ta'sir etib manfiy va musbat zaryadlangan faol zarrachalar hosil qiladi:



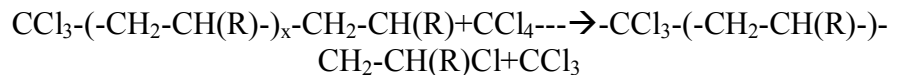
Hosil bo'lgan hamma tur zarrachalar polimerlanish jarayonini, monomerning har qanday agregat holatida (gaz, suyuq, va qattiq) tezlashtiradi. Shuni qayd etish kerakki, radiasion polimerlanish jarayonining dastlabki bosqichi fotokimyoviy reaksiyalar qonuniga bo'ysunadi. Jarayon davrida bir qator qo'shimcha reaksiyalar ham kuzatilib, reaksiya mexanizmi murakkablashib boradi. Nurlanishning yuqori pog'onalarida polimerlanish jarayoni ionlar ta'sirida juda katta tezlik bilan boradi va hosil bo'lgan polimerlarning molekulyar massasi ham yuqori bo'ladi. Radiasion polimerlanish jarayonining asosiy xususiyatlaridan biri shundan iboratki, nur ta'sirida makromolekula o'sishi bilan bir qatorda uning parchalanishi ham kuzatiladi, ya'ni destruksiya uchraydi, yangi tip faol makroradikallar hosil qiladi va ularning yangi monomer molekulalari bilan to'qnashib chiziqli tuzilishga ega bo'lgan makromolekula zanjiri o'rniga tarmoqlangan yoki tiqilgan to'rsimon tuzilishga ega bo'lgan makromolekulalar hosil qiladi. Quyidagi 5.3-rasmda γ -nurlanishning intensivligi bilan har xil monomerlarning reaksiya tezligi orasidagi bog'lanish diagrammalari keltirilgan.

Yuqorida keltirilgan Qonuniyatlarga asoslanib monomerlarning radiasion polimerlanish jarayoni ularning tabiatiga, tuzilishiga, kimyoviy faolligiga hamda reaksiya olib borilayotgan sharoitiga bogliq, degan xulosaga kelamiz. Demak, polimerlanishda eng yuqori tezlikni asetat monomerida kuzatiladi. Ko'pincha radiasion polimerlanish jarayoni erituvchilar ishtirokida tezroq boradi. Misol uchun uglerod (IV)-xlorid erituvchi sifatida islatilganida radiasiya ta'sirida erituvchi molekulasida quyidagi o'zgarishlar sodir bo'ladi.

$\text{CCl}_4 \rightarrow \text{C}^*\text{Cl}_3 + \text{Cl}^*$ hosil bo'lgan uglerod (III)-xlorid radikali monomer bilan birikib faol markaz hosil qiladi:



Biroq, erituvchi miqdori oshgan sari (ya'ni aralashgan suyultirilgan sari) hosil bo'layotgan polimerning molekulyar massasi kamayib boradi. Bu holat erituvchi molekulalarning γ -nur ta'sirida faol radikallar hosil qilib, zanjirning uzilish reaksiyasiga qatnashishi natijasida sodir bo'ladi. Shunday qilib, umumiy holda radiasion polimerlanish jarayoni asosiy omillarga bog'liq bo'ladi.



5.3- rasm. Monomerlarning
radiasion polimerlanish
tezligining nurlar intensivligiga
bog'liqlik chiziqlari.

a) *Nurlanish quvvatining ta'siri* (nurlanish intensivligi) ko'pgina nurlanish tezligi nurlanishning 0,35—100 r/min oraliq miqdoriga turli

$$V = K \cdot [M] \cdot J^n \quad (6.2)$$

Odatda p ning qiymati 0,5 - 1 oraliqda bo'lib, o'zgarib turadi. bu tenglik boshqacha ko'rinishda bo'ladi. Polimerii hosil bo'lish miqdori esa Kobanov-Kargin taklif qilgan quyidagi formula bo'yicha topiladi:

$$A = \frac{e^{\alpha(1+\delta)D\tau} - 1}{e^{\alpha(1+\delta)D\tau} + \delta} \quad (6.3)$$

bu yerda $a = \frac{k_e \cdot k_{\phi c}}{k_{\phi c}}$ D—diffuziya koeffisienti;

τ — polimertanish vaqti.

b) *Issiqlik ta'siri*. Reaksiya aralashmada harorat ortib borishi bilan polimerlanish jarayonining tezligi ortib boradi. Odatda yadroviy (radiofaol) nurlar ta'sirida polimerlanish reaksiyasining faollanish energiyasi haroratni o'zgarishiga bog'liq bo'lmaydi. Polimerlanish tezligi esa polimer zanjirining o'sish energiyasi bilan zanjirning uzilish energiyasiga bog'liq bo'ladi. Chunki radiasion polimerlanishda inisirlash reaksiyasining faollanish energiyasi nolga tengdir.

Demak, $E_{p-n} = E_{z-uz} - 1/2 \cdot E_{z-uz}$ radiasion polimerlanishda energiya farqi $E = 17 - 30$ kJ/mol ni tashqil qiladi.

Hozirgi paytda radiasion polimerlanish reaksiyasi yordamida molekulyar massasi yuqori bo'lgan polimerlar va qo'shma sopolimerlar qattiq fazada yoki emulsiya muhitida olinmoqda.

v) *Radiasion polimerlanishga* fazoviy muhit ham katta ta'sir qiladi. Qattiq - suyuq kabi ikki fazadan iborat evtektik sistemalarda radiofaol nurlar ta'sirida polimerlanish jarayonini tezlashtirish usuli hozirgi ilmiy texnika davrda juda istiqbolli usullardan biri bo'lib kelmoqda. Ikki fazali evtektik sistemalarda ularning fazoviy diagrammalariga mos holda radiofaol inisirlash yordamida dastlabki mahsulotlarning o'zaro nisbatidan va polimerlanish jarayonining qaysi bosqichdalgidan qat'iy nazar oldindan belgilangan tartibga ega bo'lgan turli xil yuqori molekulyar massali sopolimerlar olish mumkin (masalan: akrilamid bilan malein anhidrid, akrilonitril bilan stirol yoki akril kislotasining qator hosilalari bilan sopolimerlar hosil qilingan). Shunisi e'tiborga loyiqki, ikki fazali evtektik sistemada akrilamidning, benzoimid, fenantren, malein anhidrid bilan polimerlanish jarayonida eruvchan sopolimerlar hosil bo'ladi. Jarayonning tezligi kristall yoki suyuq holatdagi monomerning polimerlanishi tezligiga nisbatan birmuncha yuqori bo'ladi. Akrilamidning suyuq fazada polimerlanishi natijasida uning erimaydigan sopolimerlari hosil bo'ladi.

Shunday qilib, radiofaol yoki yuksak energiyaga ega bo'lgan turli hil zarrachalar ta'sirida polimerlanish jarayoni hali chuqur o'rganilmagan, ammo bu usul yuqori molekulyar birikmalar olishning eng istiqbolli usullaridan biri bo'lib hisoblanadi.

Radikalli radiofaol polimerlanish uslubidan tasqari polimer olishda ionli radiasion-polimerlanish usuli ham mavjud bo'lib, bu usul ikki turga bo'linadi:

- a) kationli radiasion-polimerlanish;
- b) anionli radiasion-polimerlanish.

Umumiy holda ionli radiasion-polimerlanish jarayoni asosan juda past -40°S da va undan past harorat darajasida olib boriladi. Reaksiy muhitning harorat darajasi pasayib borishi bilan ionli radiasion-polimerlanish mexanizmda borishi -40°S dan past haroratda kuchayib boradi. Demak, harorat darajasining o'zgarishiga qarab, qaysi holatlarda ionli yoki radikal jarayon kechayotganligini aniqlash mumkin.

Masalan: izobutilenning vinilidenxlorid bilan; stirolning metilmetakrilat yoki xlorostirol bilan sopolimerlanish jarayoni, harorat darajasi 0°S dan yuqori bo'lsa radikalli mexanizm bo'yicha -40°S da ham radikalli, ham ionli, -78°S da esa faqat kationli mexanizm qonuniyatlari asosida boradi. Hozirgi paytda ko'pchilik mamlakatlarda radiasionpolimerlanish usuli keng qo'llanilmoqda. Ayniqsa, qurilish materiallari olishda yog'och plastikalari tayyorlash usuli keng tarqalgan. Monomerlarning eritmalariga butirilgan yog'och qoldiqlari radiofaol nurlar bilan nurlantirish natijasida olingan mahsulotlar umuman chirimaydi, suvni o'ziga yutmaydi ham, bukmaydi ham, agressiv moddalar ta'siriga ham chidamlidir. Shu usul bilan polimerbeton kompozisiyalar olinmoqda. Shuningdek, sanoatda keng ishlatiladigan bir qator polimerlar, sopolimerlar va elastomerlar radiasion polimerlash usuli bilan olinmoqda. Xulosa qilib aytganda hozirgi zamon texnikasi taraqqiyotida muhim omil hisoblanadigan atom energiyasidan tinch maqsadda foydalanish istiqbollaridan biri, yadroviy energiya manbalaridan kimyoviy sanoatda polimerlanish jarayonni tezlashtiruvchi manba sifatida foydalanishlikdir.

Radiasion-polimerlanish jarayoni birinchi marta 1925 yilda radon elementining - zarrachalari hamda elektronlari yordamida asetilenning polimerlanishi jarayonida qo'llanilgan. 1939 yilda esa vinil monomerlarining suyuq holatda γ - nurlari ta'sirida polimerlanishi o'rganilgan.

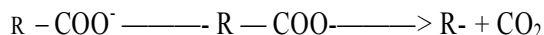
1940 yillardan keyin atom energetikasining rivojlanishi kuchaygandan so'ng radiasion polimerlanish jarayonini o'rganish bo'yicha ilmiy izlanishlar butun dunyoda, jumladan Uzbekistonda ham keng quloch yoydi.

Polimerlanish reaksiyalarini tezlashtirish usullaridan yana biri elektrokimyoviy tezlashtirish hisoblanadi.

Bu uslub asosan elektr toki ta'sirida reaksiy muhitda polimerlanish reaksiyasini boshlaydigan faol markazlar—erkin radikallar, ionlar (kation va anion) hamda ion-radikallar hosil qilishga asoslangan. Bu uslubning asosida elektrokimy o kursidan ma'lum bo'lgan anodli yoki katodli qaytarilish — Kolbe reaksiyasi yotadi. Ba'zi hollarda faol markazlar hosil qilish uchun sistemaga

reaksiyon aralashmaning elektr o'tkazuvchanligini oshiruvchi xossalari kuchli bo'lgan maxsus moddalar qo'shiladi.

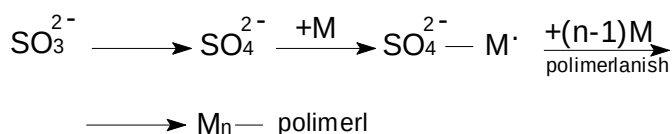
Demak, Kolbe reaksiyasi bo'yicha erkin radikallar manbai sifatida alifatik yo'g kislotalarning anionlari asosiy vosita bo'lib xizmat qiladi. Umumiy holda elektrokimyoviy jarayon quyidagicha boradi:



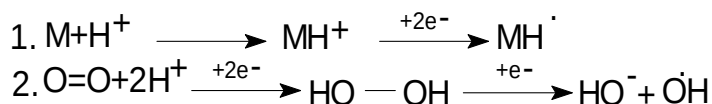
(Anodda kuzatiladigan oksidlanish reaksiyasi.)

Natijada hosil bo'lgan erkin radikal R' stirol, butadien, izopren, vinil-asetat, metilmetakrilat, vinilxlorid va shunga o'xshash monomerlarning radikal polimerlanish jarayonini tezlash tiruvchi faol markaz bo'lib xizmat qiladi.

Xuddi shuningdek, mineral kislotalarning anionlari (SO_4^{2-}) ni anodli oksidlanishidan polimerlanish jarayonini tezlashtiruvchi faol markaz erkin radikallar emas, balki anionradikallar hosil bo'ladi. Anodda polimerlanish



Katodda esa vodorod ionlari, kislorod yoki parchalangan monomer qoldiqlarining qaytarilishi natijasida faol markazlar hosil bo'ladi:

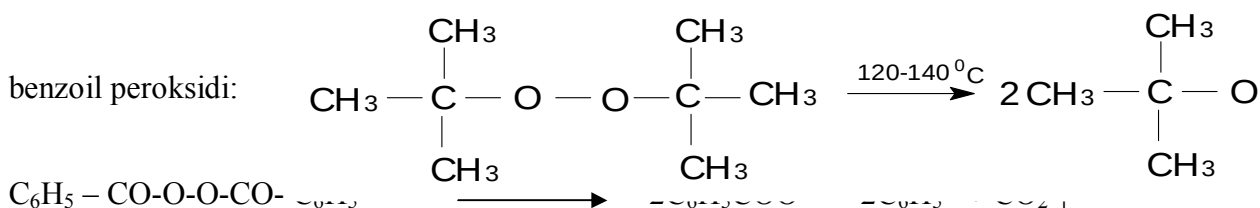


Yusorida qayd etilgan elektrokimyoviy tezlashtirish usuli bir qator kamchiliklarga ega. Birinchidan, bu usul bilan yuqori molekulyar massaga ega bo'lgan polimerlarni sintez qilib bo'lmaydi.

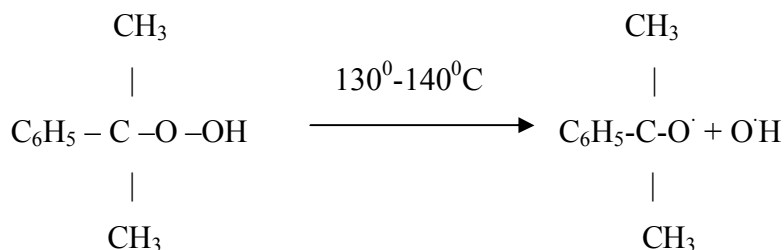
Ikkinchidan, jarayon davomida hosil bo'lgan radikallar elektrodlar yuzasiga adsorblanib, o'z faolligini yo'qotishi natijasida qo'shimcha boshqa reaksiyalar ham sodir bo'lishiga olib keladi.

Uchinchidan, elektrokimyoviy usulni juda katta hajmlarda qo'llanishi ham birmuncha texnologik qiyinchiliklar tug'diradi. Shuning uchun polimerlar olishning bu usuli faollanish tezligining sustligi, kam miqdorda reaksiya mahsuloti olinishi, qo'shimcha har xil destruktiv jarayonlar sodir bo'lishi tufayli amaliy ahamiyatga ega emas. Polimerlar hosil qilishning eng qulay usullaridan biri inisiatorlar ishtirokida polimerlashdir. Polimerlanish jarayonini tezlashtira oladigan moddalar *inisiatorlar* deyilib, ular ishtirokidagi polimerlanish *radikalli polimerlanish* deyiladi. Inisiatorlarning ahamiyati ularning yuqori bo'lmagan harorat, nur, mexanik va boshqa ta'sirlar yordamida oson parchalanib, faol erkin radikallar hosil qilishidir. Ularning erkin radikallarga parchalanishi nisbatan kam energiyani talab qiladi va reaksiyon muhitda tez faol markazlar hosil qilib jarayonni tezlashtiradi. Ko'pgina bunday kimyoviy faol moddalar o'rtasida molekulasi tarkibida peroksid, gidroperoksid hamda azo va diazo guruhlari bo'lgan organik birikmalar katta ahamiyatga ega. Quyida yuqori molekulyar birikmalar olishning texnologik jarayonlarida keng ishlatiladigan inisiatorlarning muhim vaqillarini keltiramiz.

Peroksidlar: uchlamchi butil peroksidn:

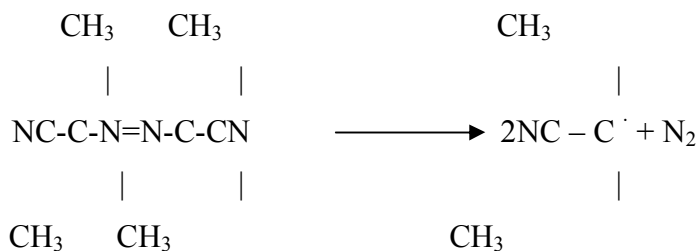


Gidroperoksidlar: izopropil benzoilgidroperoksid.

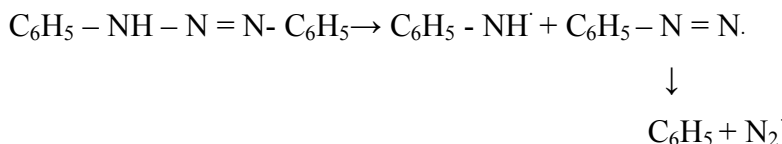


Shuningdek sanoatda natriy, kaliy, ammoniy persulfatlari ham keng ishlatilmoqda.

Azobirikmalardan azo-bis izobutironitril ham nisbatan past harorat ta'sirida ($50-70^0\text{C}$) o'zidan bir molekula azot ajratib, ikkita faol erkin radikal hosil qiladi:



diazoaminobenzol esa:

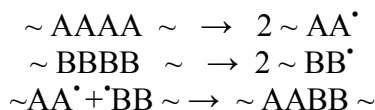


ko'rinishida parchalanib, erkin radikallar hosil qiladi.

Azo- va diazo-birikmalar oddiy sharoitda nisbatan beqaror moddalar bo'lib, harorat, nur va mexanik ta'sir ostida tezda faol radikallarga parchalanib ketadi. Parchalanish jarayoni birikma molekulasidagi C-N bog'ining gomolitik uzilishi natijasida ro'y beradi. Polimerlanish jarayonida ishlatiladigan bir qator inisiatorlarning gomolitik parchalanishining faollanish energiyasi, shu birikma molekulasidagi uzilayotgan bog'ning mustahkamlik energiyasiga tengdir ($126-146,5 \text{ kJ/mol}$).

Ammo hosil bo'lgan termoelastoplastning tarkibida turli qoldiqlar aralashmasi mavjudligi tufayli uning sifati va ba'zi xossalari pasayadi. Bulardan tashqari, qo'shma sopolimerlar quyidagi usullar bilan olinadi:

1) Ikki xil polimer makromolekulalari fizikaviy ta'sir (masalan, ultratovush to'lqinlari, har xil nur va h.k.) da makroradikallarga aylanib, ularning rekombinasiyalanishi tufayli qo'shma sopolimerlar hosil bo'ladi:

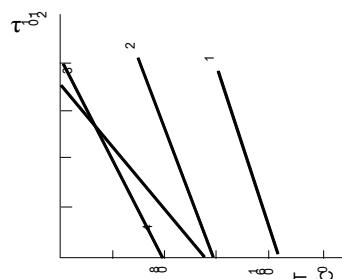


O'tkazilgan ilmiy izlanishlar ko'rsatdiki, tajribaviy izlanishlar uchun ishlatiladigan inisiatorlarning yarim yemirilish (parchalanish) davrini aniqlash uchun reaksiya vaqtining tartibiga mos kelgan inisiatorlar tajriba uchun tanlab olinadi. Bunday inisiatorlarning yarim yemirilish davridan olingan logarifmik qiymati, harorat darajasining ortishiga bog'liq bo'lib, u chiziqli tartibda kamayib boradi.

Polimerlar ishlab chiqarish jarayoni sharoitida **inisiatorlarga quyidagicha talab** qo'yiladi:

- jarayon haroratida ekrin radikallarga oson parchalanishi kerak.
- oddiy sharoitda ular barqaror bo'lishi kerak.

Inisiatorning parchalanish tezligi, erituvchilarning tabiatiga bog'liq bo'lmasdan birinchi tartibli kinetik



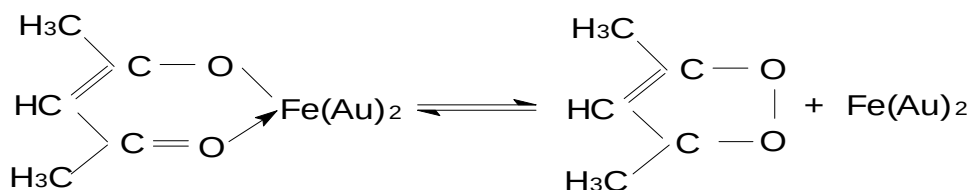
qonunga bo'ysunishi hamda tezlik konstantasi $K=10^{-4} - 10^{-6} \text{ C}^{-1}$ ga teng bo'lishi talab qilinadi.

Polimerlanish jarayonining inisiatorlari sifatida tarkibida metal atomlari bilan ichki molekulyar kompleks bog'lar hosil qilgan

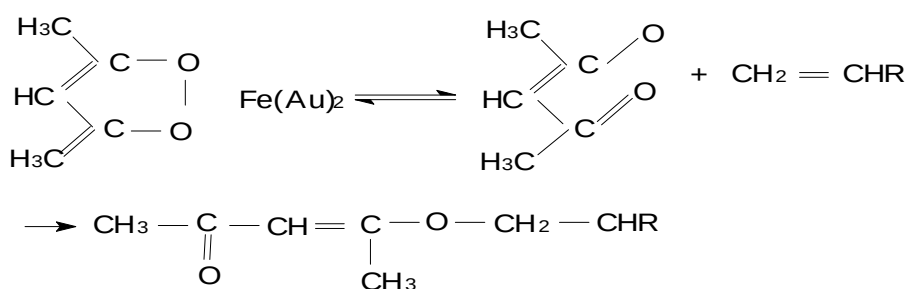
6.4-rasm. Inistatorlarning yarim emrilish vaqtini temperaturaga bog'liqligi.

1- uchlamchi butyl peroksidi; 2- benzoil peroksidi; 3- dinitril-izo-bismoy kislota; 4-persyl' fatlar.

holat birikmalar ham ishlatiladi. Bunday holat birikmalarining polimerlanishini tezlashtirish hamda erkin radikallarga parchalanish jarayonlari ilmiy jihatdan chuqur o'rganilmagan. Ko'pchilik hollarda ilmiy tajribalar asosida bunday birikmalar ishtirokida polimerlanish jarayoni radikal mexanizm asosida borishi haqida aytib o'tilgan. Masalan: temir asetil asetonat quyidagicha parchalanib, erkin radikallar hosil qiladi:



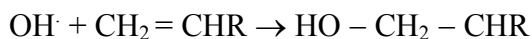
Hosil bo'lgan yopiq halqali radikal ichki molekulyar o'zgarish tufayli erkin radikal (faol markaz) hosil qilib, polimerlanishni tezlashtiradi:



Polimerlanish jarayonini past haroratda olib boorish maqsadida keyingi paytda uni oksidlanish-qaytarilish uslubida tezlashtirishdan ham keng foydalanilmoqda. Natijada monomerning polimerlanish davrida sodir bo'ladigan qo'shimcha jarayonlar soni kamayib, hosil bo'layotgan polimerlarning xossalari ham o'zgaradi. Oksidlanish-qaytarilish uslubida polimerlanishni tezlashtirish uchun inisiatorlar tarkibiga qaytaruvchi moddalar (promotorlar) qo'shiladi. Qaytaruvchilar sifatida silfitlar, tiosulfitlar, temir va boshqa metallarning ikki valentli tuzlari, shuningdek, pirogallol, oksialdegid va oksikiislotalar ham ishlatiladi. Polimerlanish jarayonini oksidlash-qaytarilish uslubi bilan tezlashtirishning asosiy xususiyatlaridan biri – radikal hosil bo'lish reaksiyasining faollik energiyasi qiymatining kichikligidir:

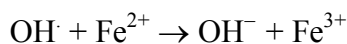


Masalan: polimerlanishni tezlashtiruvchi moddalarning issiqlik ta'sirida parchalanishi uchun 146 kJ/mol' energiya talab e'tilsa, qaytaruvchilar ishtirokida faollanish energiyasi 83,6 kJ/mol' ga qadar pasayadi. Oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari asosida faol markazlarning hosil bo'lish mexanizmi quyidagidan iborat. Masalan, vodorod peroksid bilan temirning ikki valentli tuzlari o'rtasida o'zaro ta'sir natijasida erkin gidroksil radikallar hosil bo'ladi. Hosil bo'lgan erkin radikallar monomer molekulasiga bilan o'zaro ta'siri natijasida polimerlanish jarayonini boshlab beradigan faol markazlarga aylanadi.



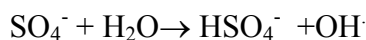
Jarayon muhitida qaytaruvchi modda (promotor)ning miqdori reaksiya uchun olingan monomer massasiga nisbatan 0,001 % ga teng bo'lishi shart. Agar bu muhitda Fe^{+2} ionlar miqdori

me'yoridan biroz ortsa, u holda ularning faol radiakallar bilan o'zaro ta'siri natijasida radikallar qisman anionlarga aylanadi:



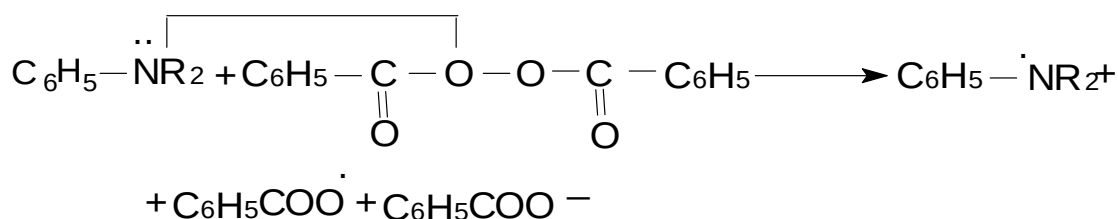
Natijada bu reaksiya, jarayon tezligini kamaytirib, polimerlanish darajasini pasaytiradi. Shuning uchun ham oksidlovchi modda sifatida persulfat tuzlarining ishlatilishi yuqoridagi qo'shimcha jarayonlarning ro'y berishiga barham beradi.

Bu usulda ham temir tuzlari bilan persul'fatlar orasida boradigan o'zaro ta'sir natijasida erkin radikallar o'rniga faol anionradikal SO_4^{2-} hosil bo'ladi:

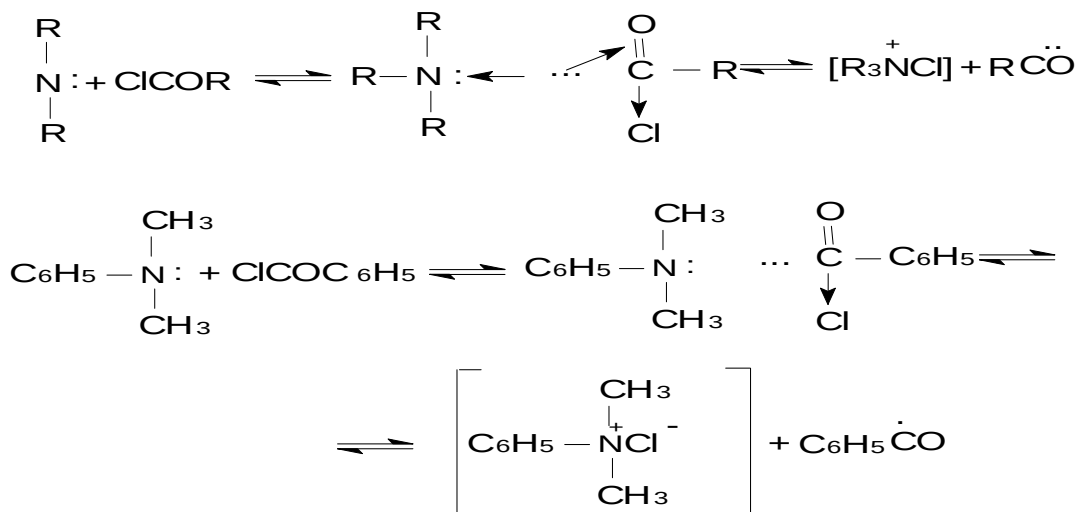


Hosil bo'lgan faol radikallar ishtirokida polimerlanish jarayoni boshqa usullarga nisbatan past harorat darajasida olib borishga imkoniyat tug'diradi.

Polimerlanish jarayonini olib borishda muhitga (asosli, kislotali yoki organik erituvchi ishtirokida) va polimerlash usuliga qarab, inisiatorlar sistemasini tanlash ham maqsadga muvofiqdir. Masalan, organik erituvchilar ishtirokida polimerlanish jarayoni uchun akrilperoksidlarni inisiatorlar sifatida, qaytaruvchi moddalar sifatida esa uchlamchi aromatik aminlarni ishlatish maqsadga muvofiqdir. Bunday sistemada oksidlanish-qaytarilish jarayoni quyidagicha boradi:



Bunday oksidlanish-qaytarilish sistemalarining afzalligi shundan iboratki, birinchidan gomolitik parchalanish reaksiyasining tezligi oshiriladi; ikkinchidan polimerlanish jarayonini past haroratda olib borish uchun imkoniyat yaratiladi va uchinchidan, hosil bo'lgan polimerlar tarkibida qaytaruvchi modda molekulasining qoldiqlari uchramaydi. Keyingi paytlarda polimerlarning fizikaviy, kimyoviy va mexanik xossalarini yaxshilash maqsadida ko'pincha yuqorida keltirilgan oksidlanish-qaytarilish ko'rinishidagi binar sistemalar polimerlanish jarayonini tezlashtirish maqsadida ishlatilmoqda. Ko'p holda binarsistemadan iborat inisiator komponentlarining o'zaro ta'sirlashuvi natijasida faol markaz – erkin radikallar bilan bir qatorda ion-radikallar hosil bo'ladi. Bu reaksiya oraliq mahsulotlar, ya'ni zaryad uzatuvchi komplekslar (ZUK) hosil bo'lishi bilan boradi. Bunga misol sifatida uchlamchi aminlar bilan galloidalkillar va galloidatsillar orasida ZUK hosil bo'lish reaksiyasini (Menshutkin reaksiyasi) keltirish mumkin :



Bunday inisiator sistemalar yordamida polimerlanish jarayonini 0°C va undan past haroratda yuqori tezlikda olib borish mumkin. Muhitning qutbliligi (dielektrik doimiyligi) ortib borishi bilan inisirlanish reaksiyasi tezligi, polimerlanish tezligi va hosil bo'layotgan polimerning molekulyar massasi ham ortib boradi. Zaryad uzatuvchi komplekslarning hosil bo'lishi -muhitning, ya'ni erituvchining elektrik xususiyatlariga ham bog'liq ekan. Radikalli polimerlanish jarayonida reaksiyani faollanish energiyasini qancha bo'lsa, polimerlanish tezligi ham shuncha yuqori bo'ladi. Polimerlanishda reaksiya tezligi ham shuncha yuqori bo'ladi. Polimerlanishda reaksiya tezligining kattaligi ko'pchilik hollarda inisiator miqdoridan olingan kvadrat ildizining qiymatiga tog'ri proporsionaldir. Agar polimerlanish tezligini V_{pol} bilan belgilasak, u holda $V_{\text{pol}} = k\sqrt{i}$ bu yerda, k - jarayon tezligining doimiyligi; i - inisiator miqdori.

Polimerlanish darajasining qiymati P esa inisiator miqdoridan olingan kvadrat ildizning qiymatiga teskari proporsionaldir:

$$P = k \frac{1}{\sqrt{i}} \quad (6.4)$$

Agar polimerlanish darajasining o'rtacha qiymati P ma'lum bo'lsa, jarayon tezligini, monomerning polimerlanishi uchun sarf bo'lish miqdori orqali ifodalash mumkin. Demak jarayonning har bir bosqichida hosil bo'layotgan erkin radikal hisobiga X miqdor monomer sarf bo'ladi.

Agar polimerlanish jarayonida faol markaz hosil bo'lish tezligini V_{in} deb, inisiator molekulasini har bir ikkita faol erkin radikal hosil bo'lishini e'tiborga olsak, tezlik 2 marta ortadi. U holda $2 V_{\text{in}} X$ ta monomer molekulasini erkin radikallar bilan birikkan bo'ladi. Bu ko'paytma ayni vaqt birligi ichida sarf bo'layotgan monomer miqdorini ifodalagani uchun polimerlanish tezligi $V_{\text{pol}} = 2V_{\text{in}} X$ bo'ladi.

Bundan

$$V_{\text{in}} = \frac{V_{\text{pol}}}{2x} \quad (6.5)$$

Redoks (oksidlanish-qaytarilish) polimerlanish jarayoni uchun bu ifoda quyidagicha yoziladi.

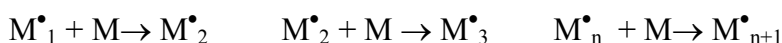
$$V_{\text{in}} = \frac{V_{\text{pol}}}{x} \quad (6.6)$$

Chunki, oksidlanish-qaytarilish sistemalarida inisiatorning bir molekulasini hisobiga faqat bitta faol erkin radikal hosil bo'ladi. Amaliy tajribalar yordamida polimer zanjirining oxirida inisiatorning parchalari mavjudligi aniqlangan. Shu sababdan yuqorida keltirilgan tenglamalarning har ikkala holatida ham inisiator monomer bilan o'zaro ta'sirlanish reaksiyasining mexanizmi asosan inisiator amaliyotiga bog'liq bo'lishi aniqlangan.

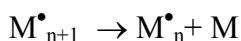
Amalda inisiatorlar samaradorligi (f) 0,3-0,8, ba'zi hollarda 1 ga yaqin bo'ladi. Shuning uchun ham polimerlanishning faollik energiyasi jarayonni tezlashtirish usullariga bog'liq bo'ladi. Masalan, metilmetakrilatni nur ta'sirida polimerlashda faollanish energiyasi E_a oksidlanish-qaytarilish sistemalari (benzol peroksid) yordamida tezlashtirilganda esa 52kJ/mol ga teng bo'ladi.

Makroradikallarning o'sishi

Zanjirning o'sish jarayoni radikal polimerlanish jarayonlarida bir necha daqiqalar oralig'ida ro'y beradi va o'sayotgan zanjirning uzilishi bilan to'xtaydi. Reaksiya muhitida ma'lum miqdorda polimer hosil bo'lishi bilan sistemaning qovushoqligi ortib boradi, natijada polimerlanish jarayonining boshlang'ich holatiga nisbatan polimerlanish tezligi o'zgarmagan holda makromolekulalarning o'sish doimiyligi kamayib boradi. Masalan, vinilasetat 57% polimerlanganidan keyin makromolekulalarning o'sish doimiyligi reaksiyaning boshlang'ich holatiga nisbatan 3 baravar kamaygan bo'lsa, 65% monomer polimerlangandan keyin bu kattalik 22 baravar kamayadi. Makroradikallar o'sish reaksiyasining faollanish energiyasi, peroksidlarning faol radikallarga parchalanish reaksiyasining faollanish energiyasidan 4-5 marotaba kam bo'lib, taxminan 21-34 kJ/mol'ga teng. Umumiy holda makroradikalning o'sishi monomer molekulalarning reaksiyalardan tarkib topgan jarayondir. Zanjirning o'sishi natijasida boshlang'ich faol markaz monomer molekulalari bilan birikib makroradikallarga aylanadi. Demak:



Zanjirning o'sish jarayoni qaytar bo'lib, monomer molekulalari makroradikallarga birikishi bilan bir qatorda, o'sayotgan makroradikallardan ajralib chiqishi ham mumkin;

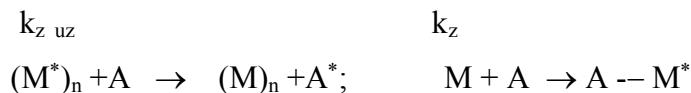


Shu sababdan muvozanatda faol markazlar bilan ma'lum miqdor monomer ishtirok etadi. Sistemadagi monomerning muvozanat konsentratsiyasini sistemaning termodinamik kattaliklarini aniqlash yo'li bilan topish mumkin. Bu erda uchta muhim qoida mavjud:

1. Faol markazning paydo bo'lishi katta energiya talab qiladi va kichik tezlik bilan sodir bo'ladi.
2. Polimerlanish zanjirining rivojlanishi uchun kerakli faollanish energiya kichik qiymatga ega, lekin rivojlanish juda katta tezlik bilan boradi.
3. Makroradikal zanjirning uzilishi uncha katta faollanish energiya talab qilmaydi va nisbatan katta tezlikda boradi.

Zanjirning uzatilishi

Radikal mexanizmda zanjirli polimerlanishning muhim xususiyatlaridan biri shundan iboratki, faol markaz yoki o'sayotgan makroradikallar jarayoni muhitdagi ikkilamchi birikmalar molekulalari yoki ularning qoldiqlari bilan to'qnashib (keyin esa) o'sish markazini uzatadi. Zanjirning uzatilishi faol markazlarning yoki o'sayotgan radikallar (M_n) ning erituvchi modda molekulalari A bilan to'qnashuvi natijasida ham yuzaga chiqadi:



Bu yerda K_{uz} zanjirni uzatilish reaksiyasi doimiyligi. Shunday qilib, reaksiya muhitda ikkita yangi zarracha faolligini yo'qotgan makromolekula (M)_n va polimerlanish jarayonini davom ettiruvchi zarracha – yangi faol markaz hosil bo'ladi. Yuqoridagi mulohazaga asosan zanjirning uzatilish reaksiyasining tezligi quyidagi tenglama bilan ifodalana oladi:

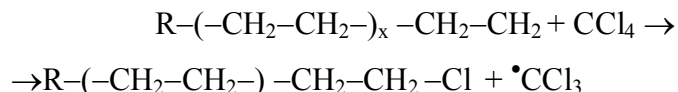
$$V_{uz} = K_{z\text{-uz}} [(M^*)_n] \cdot [A] \quad (6.7)$$

Bu yerda A zanjirni uzatuvchi zarracha yoki molekula.

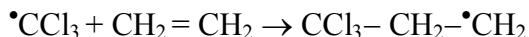
Radikal polimerlanish jarayoni uchun:



erkin radikallar bo'lib, polimerlanishni tezlashtiradigan faol markazlardir. Zanjirning uzatilish reaksiyasining mexanizmi ham yuqoridagi sxema bo'yicha boradi. Misol tariqasida, e'tilening erituvchi CCl₄ polimerlanish quyidagicha ko'rsatish mumkin: o'sayotgan makroradikal



Natijada o'sayotgan o'sayotgan zanjir makroradikal o'z faolligini yo'qotib so'nadi, hosil bo'lgan erituvchi molekulasida radikal monomer molekulasida bilan to'qnashib yangi faol markaz hosil qiladi :

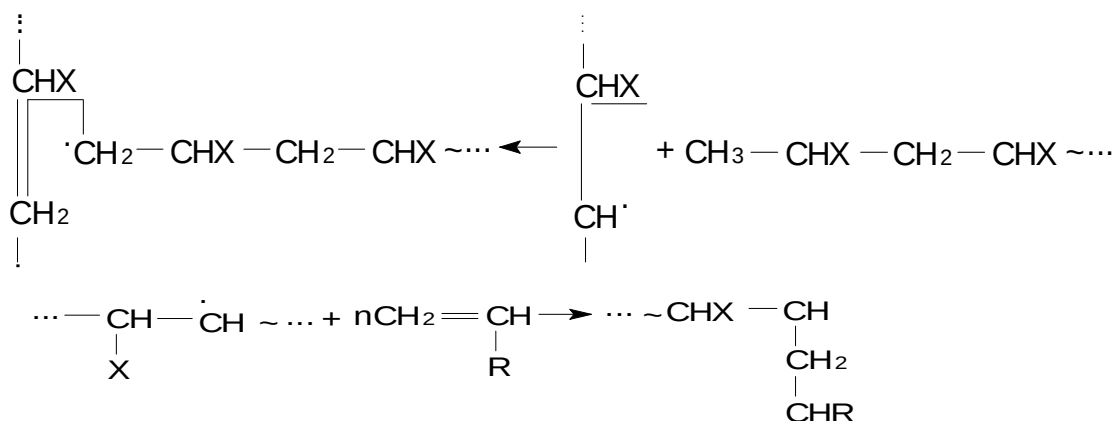


Bunday jarayondan foydalanib, e'tilen va tetraxlormetanning o'zaro miqdoriy nisbatlarini o'zgartirish bilan polimerning molekulyar massasini oshirish yoki kamaytirish mumkin (butun jarayonni nazorat qilib boorish ham mumkin). Zanjirni uzatilishida ishtirok e'tayotgan moddalarni **polimerlanish jarayonining regulyatorlari** deyiladi.

Hozirgi zamon kimyo sanoatida yuqori molekulyar birikmalarni sintez qilish uchun ana shunday regulyatorlar keng qo'llanilmoqda. Polimerlanish jarayonida zanjirning uzatilish reaksiyasi qutblangan erituvchilar bilan bir qatorda ba'zi qutblanmagan erituvchi (uglevodorod)lar ishtirokida ham kuzatiladi.

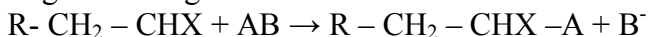
Monomer tuzilishining polimerlanishga ta'siri.

Shu sababdan ham zanjirning uzatilish reaksiyasining tezligi, shu reaksiyada ishtirok e'tayotgan moddalarning tabiatiga va tuzilishiga, ularning tarkibiga va atomlar guruhining yoki monomer radikalining faolligi ortishi bilan keskin ortib boradi. Makromolekula orqali zanjirning uzatilishi natijasida o'sayotgan makroradikalning faolligi so'nib boradi va bu jarayon quyidagicha ifodalanadi:



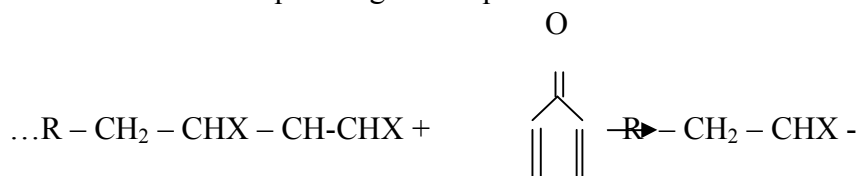
Hosil bo'lgan yangi makroradikal ishtirokida monomer molekulasida polimerlanib tarmoqlangan tuzilishga ega bo'lgan polimerni hosil qiladi:

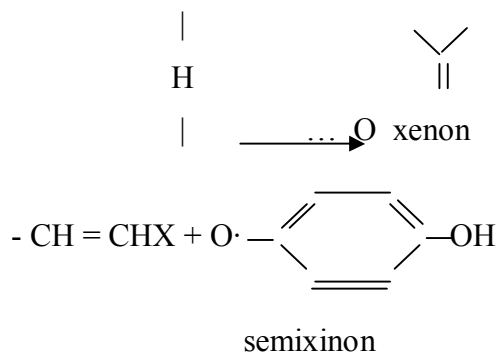
Tarmoqlangan tuzilishga ega bo'lgan polimerlarni aynan shu usul bilan olinadi. Bu usul bir qator fizikaviy, kimyoviy xususiyatlari yaxshilangan makromolekulasida «tiqilgan» sun'iy va sintetik yuqori molekulyar birikmalar olishda keng qo'llanilmoqda. Ba'zi hollarda zanjirning uzatilishi natijasida reaksiyaga moyilligi sust bo'lgan erkin radikallar ham hosil bo'lishi mumkin:



Hosil bo'lgan faolligi past radiakl zanjirli reaksiyani davom ettira olmasdan makroradikal bilan birikib polimerlanish jarayonini pasaytiradi yoki butunlay to'xtatib, o'sayotgan zanjirni uzilishga olib keladi. Polimerlanish jarayonini to'xtatib qo'yadigan bunday moddalar *ingibitorlar* deyiladi.

Ingibitorlar reaksiya muhitida monomerga nisbatan juda kam miqdorda bo'lsa ham polimerlanish jarayonini keskin susaytiradi yoki butunlay to'xtatib qo'yadi. Misol uchun xenon molekulasida o'sib borayotgan polimer zanjiridan vodorod atomini tortib olib, semixinonga aylanadi, makromolekula esa qo'shbog' hosil qilib uziladi :





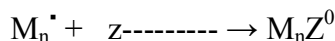
Hosil bo'lgan semixinon radikali o'sayotgan boshqa radikal bilan birikib uni ham o'sishdan to'xtatadi.

Agar hamma yangi hosil bo'lgan Z^0 radikallar zanjirining qayta tiklash (regenerasiya) reaksiyasida qatnashsa, u holda, ingibitor emasi balki zanjirni uzatuvchi bo'lib xizmat qiladi, reaksiya zanjirining uzunligi o'zgarmaydi, lekin molekulyar zanjirning uzunligi kamayadi, polimerlanish darajasi ham pasayib, hosil bo'layotgan polimerning molekulyar massasi kichiklashadi.

Agar Z radikallarning bir qismi (4) ko'rinishidagi reaksiyada ishtirok e'tsa, reaksiya zanjirining uzunligi kamayib, polimerlanishni susaytiradi va Z^0 radikal ingibitorlik xossaga ega bo'ladi.

Polimerlanish jarayonini susaytirish e'ffekti (3) va (4) tipdagi reaksiyalarning o'zaro nisbiy faolligiga bog'liq. Agar (3) reaksiyaning tezligini $V_{o's}$ (zanjirining o'sish tezligi) bilan (4) reaksiya tezligini V_{sus} (zanjirning o'sishini susaytirish tezligi) bilan ishoralasak, u holda V_{sus} bilan $V_{o's}$ nisbatan ingibitor batamom sarf bo'lgunicha $V_{sus} \gg V_{o's}$ bo'lsa, reaksiya natijasida yuqori molekulyar moddalar hosil bo'lmaydi. Reaksiya muhitda ingibitor miqdori butunlay sarf bo'lganidan keyin polimerlanish jarayoni mo'tadil ravishda yana davom e'tadi. Agar bu nisbat $V_{sus} \ll V_{z.uz}$ bo'lsa, u holda ingibitor ko'proq o'sayotgan zanjirning uzilish vaqtida (1) va (2) tur reaksiyalarda qatnashib polimerlanish tezligini pasaytiradi. Shunday qilib, yuqoridagi jarayonlar umumiy holda

k_z



$$V_{sus} = k_z [M_n \cdot] [Z^0]$$

yoki

$$V_{ing} = L_0 n^2 + \alpha L_z [Z^0] \quad (6.8)$$

Ingibitorlar ishtirokida polimerlanish kvazistacionar sharoitda borani; uchun, har bir kichik ulushida makroradikallarning hosil bo'lish tezligi shu radikallarning reaksiya muhitdan yo'qolish tezligiga teng bo'ladi (2). Bu yerda $[Z]$ ingibitor miqdori, K_z susaytirish tezligining doimiysi, K_0 zanjirning uzilish tezligining doimiyligi. α -(3) va (4) tur reaksiyalarning sodir bo'lish ehtimollik koeffisienti. Agar zanjirning o'sish tezligini quyidagicha :

$$V_{o's} = K_{o's} [M] \quad (6.9)$$

Ifodalasak, ingibitor ishtirokida reaksiyaning tezligi :

$$V = V_{\infty} \left[\sqrt{\left(\frac{F}{2} \right)^2 + 1} - \frac{P}{2} \right] \quad (6.10)$$

V_{∞} - ingibitor ishtirokisiz boradigan reaksiya tezligi ;

F - chegarasiz kattalik, uning qiymati

$$F = \frac{\alpha k_x [Z]}{\sqrt{K_B \cdot V_T}} \quad (6.11)$$

F – ning katta qiymatlarida ($F > 0$) (4) tenglama quyidagi ko'rinishga ega bo'ladi:

$$V = \frac{V_{\infty}}{F}$$

Shunday qilib ingibitorning samarali kattaligi S_z zanjirning uzatilishi va o'sish reaksiyasining doimiyliklarining (K_{uz} / K_{us}) nisbati α orqali aniqlanadi. S_z qiymatning kattaligi o'sayotgan makroradikallarning va ingibitor molekulasi reaksiyaga kirishish faolligiga bo'qliq bo'lib, uning qiymati keng oralig'ida yotadi (6.1- jadval).

Quyida ba'zi monomerlarning 50° C haroratdagi susaytirish tezligi doimiyliklari keltirilgan.

6.1- jadval

Monomerlarning polimerlanish tezligini ingibirlash tezlik doimiyliklari ($T=50^{\circ}\text{C}$)

Ingibitor	stirol	Metil met- akrilat	Metil- akrilat	Vinil asetat	Akrilonitril
Nitrobenzol	30	-	5	$2 \cdot 10^4$	-
Nitrobenzoy kislota					
Trinitrobenzol	-	-	10	$4 \cdot 10^4$	
Benzoxinon	$6 \cdot 10^3$	20(14°C)	$2 \cdot 10^2$	$8 \cdot 10^5$	-
Xlorallil	$5 \cdot 10^4$	$2 \cdot 10^3$ (44°C)	$2 \cdot 10^3$ 44°C	-	-
Nitroallil	$2 \cdot 10^5$	$1 \cdot 10^2$ (44°C)	$2 \cdot 10^3$	-	-
	$5 \cdot 10^4$	$3 \cdot 10^3$	$4 \cdot 10^3$	-	$4 \cdot 10^3$

Jadvalda keltirilgan natijalarni tahlil qiladigan bo'lsak, reaksiyaga kirishish faolligi har xil monomer uchun ingibitorning ta'siri ham turlicha bo'ladi. Masalan, vinilasetat bilan stirol bir-biridan reaksiyaga moyilligi jihatidan anchagina farq qiladi. Vinilasetat uchun ingibitorlik doimiyliklari qiymati stirolga nisbatan bir necha barobar katta. Shuning uchun polivinilasetat radikali polistirol radikaliga nisbatan polimerlanish jarayonida faolroq qatnashadi.

Ehtimollik koeffitsienti α ning qiymati ham vinilasetat uchun stirolnikidan katta bo'lib, ya'ni polimerlanish paytida zanjirning regenerasiyalanish ehtimolliqi faolroq, monomerga nisbatan yuqoriroqdir.

Demak, birgina birikmaning o'zi ba'zi monomerlar uchun ingibitorlik samaraligi yuqori bo'lsa (ayniqsa vinilasetat, vinilxlorid, e'tilen va b. uchun), boshqa monomerlar uchun samaradorlik qiymati juda past ($\alpha=0$) bo'ladi. Polimerlanish jarayonida bu monomer zanjirni uzatuvchi markaz bo'lib xizmat qiladi. Ingibitorlar asosan monomerlarni sintez qilish va haydab tozalash paytida ularning polimerlanmasligi uchun ishlatiladi.

Agar monomer – ingibitor-inisiatorlardan iborat aralashmani qizdirilsa, ingibitor bilan iniciator o'zaro ta'sirlashishi tufayli ingibitor asta-sekin parchalanib boradi. Ingibitorning to'liq parchalanishi uchun kerak bo'ladigan vaqt oralig'I induktiv oraliq vaqti deyilib, τ bilan ishoralanadi.

Demak, reaksiyaning induktiv oraliq vaqti τ ingibitorning boshlang'ich konsentratsiyasiga proporsionaldir. Ingibitorning miqdori kamaygan sari polimerlanish jarayoni boshlanib, uning tezligi ma'lum paytgacha ingibitorsiz polimerlanish tezligidan doimo kam bo'ladi. Kuchli ingibitorlar ishtirokida polimerlanish jarayonining induktivlik oraliq vaqti ularning miqdori butunlay tugamaguncha kuzatilmaydi. Bu vaqt oralig'ida hosil bo'ladigan faol markazlar uzilishida qatnashib, o'z faoliyatini yo'qotadi. Agar ingibitorning boshlang'ich miqdori va molekular soni ma'lum bo'lsa, u holda sistemada hosil bo'layotgan radikallarining umumiy sonini quyidagicha tenglik orqali hisoblash mumkin bo'ladi :

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

Bu tenglik yordamida induktivlik vaqtini hamda polimerlanish jarayonining iniciirlash tezligini ham aniqlash mumkin. Masalan, difelpikrilgidrazin (DFPG) uchun ingibirlash reaksiyasi doimiyliги K_p va induktivlik vaqti $\tau_{\text{инд}}$ (reaksion sistemaning rangi yo'qolguncha bo'lgan vaqt oralig'i) bilan $V_{\text{ни}}$ aniqlash mumkin. O'z navbatida susaytirilgan (ingibirlangan) polimerlanish jarayonining induktiv (boshlang'ich) vaqt oralig'i

$$\tau_{\text{инд}} = \frac{K_{\text{uz}} [z_0]}{V_{\text{ин}}} \quad (6.12)$$

tenglama bilan ifodalanadi.

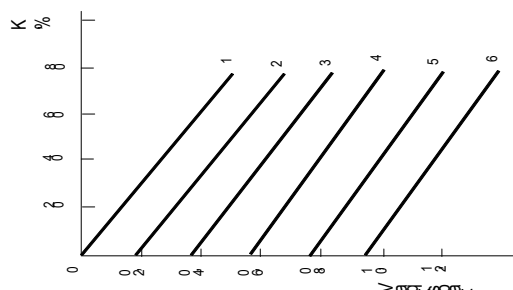
Quyida F kattalikning har xil qiymatlari uchun polimerlanish jarayoniga ingibitorlarning ta'siri 6.5-rasmda keltirilgan. 5.5-rasmda keltirilgan egri chiziqlar shuni ko'rsatib turibdiki, ingibitor ishtirokisiz polimerlanish reaksiyaning boshlang'ich davridayoq ma'lum tezlikda borayotganidan darak beradi. Ingibitorning miqdori ortgan sayin jarayonning tezligi ham avval susayib (2,3 egri chiziqlar), keyin ortib boradi. $F < 25$ qiymatlarida esa ma'lum vaqt oralig'ida polimerlanish sodir bo'lmayotganini ko'rsatib turadi (4,5 egri chiziqlar); u holda polimerlanish tezligi

$$V_{\text{pol}} = \frac{k_{o's}}{\sqrt{k_{\text{uz}}}} [M] \sqrt{V_{\text{ин}}} \quad (6.13)$$

Ingibitor ishtirokida bu tenglama quyidagi ko'rinishga ega bo'ladi. Agar $F < 6$ bo'lsa,

$$V_{\text{pol}} = \frac{k_{o's} [M]}{\alpha k_x [z_0]} \cdot \sqrt{V_{\text{ин}}} \quad (6.14)$$

Yani polimerlanish tezligi $V_{\text{ин}}$ ga proporsional bo'ladi. Radikal polimerlanishning ingibitorlari sifatida molekulyar birikmalardan tashqari barqaror erkin radikal hosil qiluvchi birikmalar ham ishlatilmoqda. Bunday birikmalarga defenilpikril-gidrazin va uning gomologlari, azot oksidi radikallari hosil qiluvchi birikmalar kiradi. Bu birikmalarning parchalanishidan hosil bo'ladigan erkin radikallar ma'lum fazoviy va boshqa faktorlar ta'sirida o'zaro birikish qobiliyatiga ega emas. Ammo reaksiya faolligi katta bo'lgan radikallarni o'ziga birikish qobiliyatiga ega bo'ladi. Bunday barqaror erkin radikallar uchun zanjirning monomolekulyar uzilish doimiyliги $K_{\text{uz}} = 10^{-4} - 10^{-5} \text{ l/mol} \cdot \text{s}$ ga teng bo'ladi. Oddiy sharoitda bunday birikmalarning radikallari o'ziga xos rangli bo'lib, radikallarning o'ziga biriktirib olishi natijasida rangini yo'qotadi. Shu sababdan bu usul ko'pincha ilmiy-tadqiqot ishlarida hozirgi paytda keng qo'llanilmoqda. Adabiyotda ingibitorlarning polimerlanish jarayoniga ta'sirini spektrofotometrik usul yordamida o'rganish mumkin ekaniligi haqida bir qator qimmatli ma'lumotlar berilgan.



6.5-rasm. Polimerlanish jarayoniga ingibitorlar ta'siri.

1- ingibitorsiz polimerlanish;

2,3,4,5,6 - ingibitor ishtirokida polimerlanish.

Polimerlanish jarayonining ingibitorlari monomerlarni va oligomerlarni texnik ahamiyatiga ega bo'lgan kompozitsiyalarni o'z-o'zidan polimerlanishga yo'l qo'ymasligi ham uzoq vaqt o'zgarishsiz saqlash uchun ishlatiladi.

O'z-o'zidan polimerlanish jarayoni uchun ishlatiladigan ingibitorlar polimerlanishning ma'lum induktivlik vaqti oralig'ida shu jarayonni vaqtinchalik to'xtatib turish uchun ishlatiladi. Shuning uchun ham ingibitorlik xossasi induktivlik kattaligining $F \geq 25$ qiymatlarida, ingibitordan 1%

miqdorgacha sistemaga qo'shish mumkinligini ko'rsatadi. Polimerlanishni to'xtatib qo'yadigan ingibitorlarni *kuchli ingibitorlar* deyiladi.

Bunday ingibitorlar uchun $RX \geq 1000$ l/k mol. Agar $R \leq 100$ bo'lsa, *kuchsiz ingibitor* deyiladi. Shunday qilib ingibitorlar monomerlarni va boshqa polimerlanuvchi moddalarni uzoq muddatda o'z-o'zidan polimerlanishdan, shuningdek nur, issiqlik, mexanik ta'sir hamda havo kislorodi ta'siridan saqlash uchun ishlatiladi. Umumiy holda bunday maqsadlarda ularga 0,5-1,5 foiz miqdorda ingibitorlar qo'shish kifoyadir.

Yopishqoqlik xossasiga ega bo'lgan polimer eritmaları tayorlash uchun polimerlanish jarayoni ingibitorlar ta'sirida to'xtatiladi. Bunday maxsulotlarni ishlatishdan avval ularga ma'lum miqdorda ingibitorlar ta'sirini yo'qotish uchun inisiatorlar qo'shib qizdirilsa va polimerlanish jarayoni qayta tiklanadi.

Tayanch so'z va iboralar

Polimerlanish jarayonining regulyatorlari- zanjirni uzatilishida ishtirok etayotgan moddalarga aytiladi

Polimerlanish- molekulasida bir yoki bir necha xil faol funksional guruhlar bo'lgan quyi molekulyar moddalar — monomer molekularining o'zaro birikib, yuqori molekulyar birikma hosil qilish jarayoniga aytiladi.

Rekombinasiya reaksiyasi - reaksiyada zanjirning uzilishi ikkita o'sayotgan makroradikallarining o'zaro birikishi natijasida vujudga kelishidir

Disproporsiyalanish reaksiyasi- vodorod atomining ajralishi yoki zanjir bo'ylab uzatilishi natijasida o'sayotgan zanjir oxirida qo'shbog' hosil bo'ladi va natijada zanjir uzilish reaksiyasi

Inisiatorlar — reaksiyani tezlashtiruvchi moddalar bo'lib, erkin radikalli polimerlanish jarayoni biror ta'sir natijasida radikallarga tez parchalanadigan moddalar yordamida tezlashadi

Ingibitorlar- polimerlanish jarayoni paytida radikallar bilan tez birikib, bu jarayonni sekinlashtiradigan va uni to'xtatadigan moddalar; polimerlanishni to'xtatib qo'yadigan ingibitorlarni *kuchli ingibitorlar* deyiladi. Bunday ingibitorlar uchun $RX \geq 1000$ l/k mol. Agar $R \leq 100$ bo'lsa, *kuchsiz ingibitor* deyiladi.

Termik polimerlanish - issiqlik ta'sirida radikal polimerlanish jarayoni tezlashadi

Fotokimyoviy polimerlanish - monomerlarning yorug'lik nuri ta'sirida polimerlanishi

Radiasion polimerlanish - monomer molekularining katta energiyaga ega bo'lgan ionlashtiruvchi α ; R; $-\gamma$ UR^{la}R ta'sirida polimerlanish jarayoniga aytiladi

Savollar

1. Polimerlanish deb nimaga aytiladi?
2. Polimerlanish jarayoni asosan qanday bog'lar hosil qilish orqali amalga oshiriladi?
3. Polimerlanish reaksiyasi tezligiga qarab nechiga bo'linadi ?
4. Zanjirli polimerlanish bilan bosqichli polimerlanish bir biridan qanday farq qiladi
5. Qanday holatda yopiq geterohalqali yuqori molekulyar moddalar hosil bo'lishi kuzatiladi ?
6. Radikal polimerlanish deb nimaga aytiladi ?
7. Ionli polimerlanish deb nimaga aytiladi ?
8. Polimerlanish necha bosqichda amalga oshadi ?
9. Zanjirning uzilishi necha xil ko'rinishda sodir bo'ladi ?
10. Polimerlanish qaysi bosqichda ko'p energiya talab qiladi va nima uchun ?
11. Inisiatorlar nima? Ularga misollar keltiring
12. Ingibitorlar nima? Ularga misollar keltiring

7-ma'ruza. Radikal polimerlanish kinetikasi

Reja

1. Polimerlanish termodinamikasi. Yuqori konversiyada polimerlanish.
2. Monomer tuzilishining polimerlanishga ta'siri.

Radikal polimerlanish kinetikasi termodinamikasi

Yuqori konversiyada polimerlanish.

Polimerlanish jarayoni tezligining kinetikasini tajribalar yordamida o'rganishning hozirgi paytda bir qator usullari mavjud. Bularga reaksiya davrida sistemaning zichligi (dilatometriya), nurni sindirish ko'rsatgichini, qovushoqligini, nur yutishini (IQ,UB) fizikaviy va kimyoviy usullarni keltirish mumkin. Juda keng tarqalgan tajribaviy usullardan biri dilatometriyadir. Bu usul polimerlanish davrida sistemaning halmi qisqarib, uning zichligini ortishiga asoslangan bo'lib, jarayonning boshlang'ich (20-25%) bosqichlarida juda aniq natijalarni olishga imkon beradi. Bu usul tez bajarilishi bilan ahamiyatga sazavordir. Zanjirli polimerlanishning boshlang'ich (yani monomerning polimerlanish darajasi uncha katta bo'lmagan) bosqichini ko'rib chiqaylik. Tajribalar natijasiga ko'ra, polimerlanishning boshlang'ich bosqichlarida o'rtacha polimerlanish darajasi o'zgarmaydi, o'sayotgan radikallarning sistemada vaqti qisqa bo'ladi. Polimerlanishning bu bosqichida zanjirning uzatilishi kuzatilmaydi. Shunday qilib, Bodenshteynning stacionarlik holati tartibiga asosan sistemaning kinetik tenglamasini keltirib chiqaramiz. Agar monomer faqat polimerlanish uchun sarf bo'layapti desak, u holda vaqt oralig'ida jarayonning umumiy tezligi monomerning o'sayotgan radikal bilan o'zaro ta'siri natijasida birikib sarf bo'lish tezligiga teng bo'ladi.

Monomer molekullari reaksiyani tezlatishda qatnashmaydi, deb polimerlanish tezligini quyidagi tenglik bilan ifodalash mumkin:

$$V_n = -\frac{d[M]}{dt} k_{o's} [M] \cdot [M^*] \quad (7.1)$$

Bu tenglamaning o'ng tomoni zanjirning o'sish tezligini ifodalaydi – M^* – hosil bo'layotgan faol markazlarning miqdori. Sistemada faol markazlar V_{in} tezlik bilan hosil bo'ladi desak, hosil bo'layotgan faol markazlarning miqdori son jihatdan yo'qolayotgan faol markazlarning miqdoriga teng bo'ladi. Ya'ni sistemada faol markazlarning hosil bo'lish tezligi zanjirning uzilish reaksiyasining tezligiga teng deb olsak, $V_{in}=V_{z.uz}$ bo'ladi ; u holda t vaqt ichida faol markazlarning yo'qolishi

$$-\frac{d[M]}{dt} = V_{in} \cdot V_{z.uz} \quad \text{ga teng} \quad (7.2)$$

Stasionar holati tartibiga ko'ra, faol markazlarning sistemadagi stacionar miqdorini hisoblab topish mumkin. Agar zanjirning o'sayotgan ikki radikalning birikishi natijasida sodir bo'ladi deb faraz qiladigan bo'lsak, u holda zanjirning uzilish tezligi :

$$V_{z.uz} = k_{uz} [M^*]^2 \quad (7.3)$$

Bu yerda $[M]$ faol markazlarning statsionar holatidagi miqdori (konsentrasiyasi) $\sim 1,8 \cdot 10^{-8}$ mol/l ga teng ; k_{uz} - zanjirning uzilish tezligining doimiyligi.

Demak : $V_{in}=V_{z.uz}$ stacionar holat uchun $[M]=\text{const}$. U holda (7.5) ifodani quyidagi ko'rinishida yozamiz :

$$V_{in} = f k_{z.uz} [M^*]^2 \quad (7.4)$$

bu yerda f - inisiatorning samarali koefficienti. Ma'lumki zanjirning o'sishi, o'sayotgan faol markazlar bilan monomer molekulasining o'zaro birikishi natijasida sodir bo'ladi. Shuning uchun zanjirning o'sish tezligi

$$V_{z.o's.} = k_{z.o's.} [M^*] \cdot [M] \quad (7.5)$$

tenglik bilan ifodalanishi mumkin.

Stasionar holatda polimerlanish jarayonining umumiy tezligi zanjirning o'sish tezligiga teng bo'ladi :

$$V_{pol} = V_{z.o's.} = k_{z.o's.} [M^{\bullet}] \cdot [M] \quad (7.6)$$

K_{z.o's}-zanjirning o'sish tezligining doimiyligi. Stasionar holat uchun inisiatorning samarali koeffisienti $f=1$ e'tiborga olib (7.4) tenglamadan $[M^*]$ ni topib, (7.6)ga qo'ysak

$$[M^{\bullet}] = \sqrt{\frac{V_{in}}{k_{z.us.}}}$$

u holda polimerlanish tezligi

$$V_{pol} = \frac{k_{z.o's.}}{\sqrt{k_{z.us.}}} \cdot [M^{\bullet}] \cdot \sqrt{V_{in}} \quad (7.7)$$

—

O'rtacha polimerlanish darajasini P deb ishoralab, uning qiymati zanjirning o'sish tezligi bilan uzilish tezligi qiymatlarining o'zaro nisbatiga teng bo'ladi :

$$P = \frac{V_{z.o's.}}{V_{z.us.}} \quad (7.8)$$

$V_{o's}$ va $V_{z.us}$ qiymatlarini (7.5) va (7.3), (7.8) tenglamalarga qo'ysak o'rtacha polimerlanish darajasi

$$P = \frac{k_{z.o's.} [M^{\bullet}] \cdot [M]}{k_{z.us.} [M^{\bullet}]^2} = \frac{k_{z.o's.}}{k_{z.us.}} \cdot \frac{[M]}{[M^{\bullet}]} \quad (7.9)$$

(7.4) tenglikdan $[M^{\bullet}]$ ni o'rniga qo'ysak

$$P = \frac{k_{z.o's.}}{\sqrt{k_{z.us.}}} \cdot \frac{[M]}{\sqrt{V_{in}}} \quad (7.10)$$

Ma'lumki, polimerlanish jarayonida inisiatorlarning parchalanishidan hosil bo'layotgan faol markazlarning miqdori, inisiator miqdoriga teng ekanligini e'tiborga olib, jarayonning umumiy tezligi, inisiator miqdori o'rtasidagi bog'lanishni keltirib chiqarish mumkin.

Faol markaz hosil bo'lish tezligini V_{in} inisiator miqdori (i) orqali ifodallasak,

$$V_{in} = k_{in} \cdot i$$

bu yerda k_{in} faol markaz hosil bo'lish tezligining doimiyligi bu qiymatni (7.7) tenglikka qo'yib

$$V_{pol} = \frac{k_{z.o's.} \cdot \sqrt{k_{in}}}{\sqrt{k_{z.us}}} \cdot [m] \cdot \sqrt{i} \quad (7.11)$$

reaksiya uchun olingan monomer miqdori o'zgarmas deb,

$$\frac{k_{z.o's.} \cdot \sqrt{k_{in}}}{\sqrt{k_{z.us}}} = k$$

orqali ifodallasak polimerlanishning umumiy tezligi inisiator miqdoridan olingan kvadrat ildizning qiymatiga teng bo'ladi :

$$V = k[M] \cdot \sqrt{i} \quad (7.12)$$

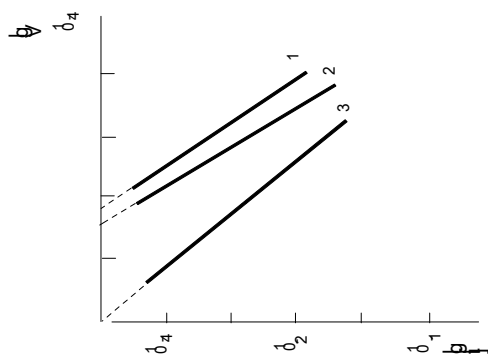
Yuqoridagi mulohazalar asosida monomerning o'rtacha polimerlanish darajasini (7.10) tenglama orqali ifodallasak :

$$P = \frac{k_{z.o's.}}{\sqrt{k_{z.us}}} \cdot \frac{[M]}{\sqrt{k_{in}} \cdot \sqrt{i}} \quad (7.13)$$

Bundan doimiyliliklar nisbatini K^* bilan ifodalab, $[M]$ ni o'zgarmas qiymati uchun o'rtacha polimerlanish darajasi inisiator miqdoridan olingan kvadrat ildiz qiymatiga teskari proporsional miqdorda o'zgarishni topamiz:

$$P = k^1 \cdot \frac{1}{\sqrt{i}} \quad (7.14)$$

Demak, yuqorida keltirilgan hisoblarni amalga qo'llash uchun polimerlanish jarayonida sodir bo'ladigan elementar reaksiyalar mexanizmini chuqur o'rganish talab qilinadi. Amaliy tajribalar shuni ko'rsatadiki, ko'pincha polimerlanish tezligining logarifmik qiymati, inisiator miqdoridan olingan logarifmik qiymati bilan chiziqli bog'liqlikda bo'ladi (7.1-rasm).



7.1- rasm. Polimerlanish tezligining inisiator miqdoriga bog'liqligi
1- metilmetakrilat (inisiator DIMK);
2- metilmetakrilat (inisiator benzoil peroksid); 3- sterol (inisiator benzoil peroksid).

Polimerlanish tezligining inisiator miqdoriga bog'liqligi (7.12) tenglikni logarifm qiymatiga asosan :

$$\lg V = \lg K[M] \oplus \lg \sqrt{i} \quad (7.15)$$

$\lg \sqrt{i} = \frac{1}{2} \lg(i)$ bog'liqlik to'g'ri chiziq burchagining tangensini qiymati 0,5 ga teng bo'ladi.

Demak, polimerlanish jarayonining boshlang'ich davrida inisiatorga nisbatan reaksiyaning tartibi ($n=0,5$) ga teng ekani. Sistemada polimer miqdori ortib borishi bilan sistemaning qovusgqoqligi ham ortib boradi. Bunday hollarda (inisiatorning miqdori katta bo'lganda) reaksiyaning tartibi monomer miqdoriga va inisiator miqdoriga nisbatan o'zgaradi va uning qiymati 0,5 va 1 oraliqda bo'ladi. Geterofazali polimerlanishda reaksiyaning inisiatorga nisbatan tartibi tartibi stiroil uchun $n>0,5$ dan katta, akrilonitrol uchun $n=1$ ga teng bo'ladi.

Polimerlarni olihsning istiqbolli usullaridan biri ularni peroksid va azobirikmalar asosidagi inisiatorlar ishtirokida yuqori molekulari birikmalarni sintez qilish hisoblanadi. Polimerlanish kinetikasi o'rganildi va uni matematik modellashtirildi.

Matematik modellashtirish uchun quyudagi bosqichlardan tashqil topgan polimerlanish mexanizmi: faol markazni hosil bo'lishi; zanjirni o'sishi, zanjirni monomer va initsiator orqali uzatilishi; zanjirni uzilishi asos qilib qabul qilindi.

Polimerlanishni kinetik modeli differensial tenglamalar yordamida ifodalanadi.

$$\frac{dc^*}{dt} = -k_d \cdot c^* + (k_n + k_i \cdot I_n) \cdot CM_n M^*$$

$$\frac{dM}{dt} = -k_p \cdot CM^* \cdot M - k_M \cdot CM_n M^* \cdot M$$

$$\frac{dCM^*}{dt} = -k_p \cdot CM^* \cdot M + k_M \cdot CM_n M^*$$

$$\frac{dCM_n \cdot M^*}{dt} = k_p \cdot CM^* \cdot M - (k_h + k_M M + k_M \cdot I + k_D) \cdot CM_n M^*$$

$$\frac{dI}{dt} = -k_M \cdot CM_n M^* \cdot I$$

$$\frac{dC}{dt} = k_D (CM_n M^* + C^*)$$

Boshlang'ich sharoit $t=0$; $C^* = C_0$; $M = M_0$; $I = I_0$; $CM^* = 0$; $CM_n M^* = 0$; $M_n M = 0$; $C = 0$. Polimerlanishni kinetik modeli Ko'rsatkichlari sifatida kinetik konstantalar k_i , $k_{z.o's}$, $k_{z.usat}$, $k_{z.us}$ qabul qilindi.

Tajribalar va hisoblashlarda olingan natijalarni miqdoriy baholash uchun quyidagi ko'rinishdagi funksiya qabul qilindi.

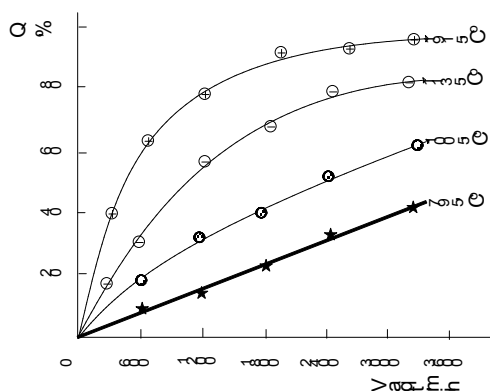
$$\frac{dR}{\sqrt{U_{ex}(R_0) - U_{ex}(R)}}$$

Bu erda k - kinetic konstanta vektori; Y_{ij}^p – j – vaqt momentidagi hisoblangan I –ta konsentrasiya qiyimati; n - moddalar soni; m – tajribada olingan huqtalar soni.

2. Radikal polimerlanish jarayoniga har xil omillarning ta'osiri

Yuqorida radikal polimerlanish jarayonini elementar sistemalar asosida o'rganib chiqdik. Biroq zanjirli polimerlanish jarayonining ko'pchilik reaksiylarining mexanizmi juda murakkab va xilma-xildir.

Jarayonning umumiy qonuniyatlarini o'rganib olish orqali zanjirli radikal polimerlanish reaksiylariga ta'sir qiluvchi asosiy omillarni tushunib yetish oson bo'ladi. Shunday ta'sir etuvchi faktorlardan biri, polimerlanish jarayoniga issiqlikning ta'siridir. Ma'lumki, harorat ko'tarilishi bilan kimyoviy reaksiylarning tezligi ortib boradi (7.2-rasm).

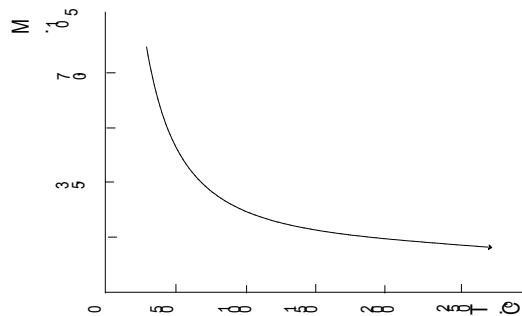


7.2-rasm. Stirolni turli haroratda polimerlanish kinetikasi

Polimerlanish jarayonining issiqlik ta'sirida tezlashishi bilan bir qatorda, sistemada kuzatiladigan elementlar reaksiylarning tezliklari ham ortib boradi. Faol markazlarning hosil bo'lish tezligi bilan zanjirning o'sish tezligini ortib borishi, polimerlanish jarayonining umumiy tezligini orttiradi. Harorat ko'tarilishi bilan zanjirning uzilish reaksiyasi ham tezlashadi, natijada polierlanish

tezligi susayib, hosil bo'layotgan polimerning o'rtacha molekulyar massasi kamayadi. Bundan tashqari sistemada quyi molekulyar birikmalar fraksiyalari miqdori ham ortadi. Zanjir o'sish tezligining ortib borishi bilan reaksiya zanjirining uzunligi o'zgarmagan holda, polimerning molekulyar massasi ham ortib boradi. Vant-Goff qonuniga binoan reaksiya harorati har 10^0C oshganda polimerlanish tezligi 3-4 baravar ortishi mumkin. Masalan, stirolni 20^0C haroratda benzoil peroksid ishtirokida polimerlanishi deyarli bir yil davom e'tadi. Hosil bo'lgan polistirolni o'rtacha nisbiy molekulyar massasi esa 550000 atrofida bo'ladi. Agar bu reaksiyani 120^0C da olib borilsa, polimerlanish jarayoni 24 soatda tugaydi. Biroq polimerning o'rtacha nisbiy molekulyar massasi 167000 dan oshmaydi (6.3-rasm).

Shuning uchun ham monomer massada polimerlanganda, birinchi reaksiya aralashmaning qovushqoqligi ortib borsa, ikkinchidan, reaksiya davrida ajralib chiqayotgan issiqlikning makromolekula zanjiriga salbiy ta'sir etishi tufayli polimerning nisbiy molekulyar massasi kamayishi bilan bir qatorda uning polidisperslik darajasi ortadi. Shuning uchun ham jarayon haroratining ko'tarilishi ham jarayon haroratining ko'tarilishi bilan faol markazlar hosil bo'lish tezligi va zanjirning o'sish va uzilish reaksiyalarning nisbiy tezliklari ham ortadi.



7.3-rasm. Polistirolni molekulyar massasiga harorat ta'siri

Ma'lumki, reaksiyaga kirishayotgan komponentlarning miqdorlari o'zgarmagan holda jarayon haroratini ko'tarish bilan kimyoviy reaksiya reaksiya tezligining doimiylik ham ortib boradi. Polimerlanish tezlik konstantasining haroratga qarab o'zgarishini miqdoriy jihatdan aniqlash muhim ahamiyatga ega.

Haroratning reaksiya tezligiga ta'siri miqdoriy jihatdan Arrenius tenglamasi

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{A}{RT^2} \quad (6.16) \quad \frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta E}{RT^2} \quad (7.17)$$

Bilan ifodalanadi. Bu tenglamani integrallab, tezlik doimiylik bilan harorat o'rtasidagi munosabat tenglamasini keltirib chiqaramiz :

$$\ln K = -\frac{E}{RT} + A \quad \text{yoki} \quad K = A \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \quad (7.18)$$

Bundan Vant-Goff-Arrenius qonunining ifodasi kelib chiqadi.

Polimerlanish jarayoni uchun bu qonun asosida, jarayonning umumiy tezligi doimiylikni miqdoriy jihatdan hisoblab topishimiz mumkin. Agar polimerlanish jarayonida sodir bo'ladigan elementar reaksiyalarning tezliklari ($V_{z.o's}$, V_{in} , $V_{z.uz}$) zanjirning o'sish tezligini $V_{z.o's}$ polimerlanish jarayonining iniciirlanish tezligi V_{in} va zanjirning uzilish tezligi – V_{in} e'tiborga olinsa, har bir reaksiyaning faollanish energiyasi ($E_{z.o's}$; E_{in} ; $E_{z.uz}$) bilan ifodalab, ularni (7.18) tenglamasiga qo'ysak :

$$K = \frac{A_{z.o's} \cdot e^{-\frac{E_{z.o's}}{RT}} \cdot \sqrt{A_{in}} \cdot e^{-\frac{E_{in}}{2RT}}}{\sqrt{A_{z.o'z}} \cdot e^{-\frac{E_{z.o'z}}{2RT}}} = \frac{A_{z.o's} \sqrt{A_{in}}}{\sqrt{A_{z.o'z}}} e^{\frac{-\frac{E_{z.o's}}{2} - E_{in} + \frac{E_{z.o'z}}{2}}{RT}} \quad (7.19)$$

Bu yerda $E_{z.o's}$; E_{in} va $E_{z.uz}$ - zanjirning o'sish, iniciirlanish, uzilish reaksiyalarning faollanish energiyalari; E – polimerlanish jarayonining umumiy faollanish energiyasi $A_{z.o's}$, A_{in} , $A_{z.uz}$ har bir elementar reaksiyalar uchun predeksponensial qiymat. Bunday jarayonning umumiy faollanish energiyasi uchun tenglama

$$E = E_{z.o's} + \frac{E_{in} - E_{z.uz}}{2} \quad \text{yoki} \quad E = \frac{E_{in}}{2} + \left(E_{z.o's} - \frac{E_{z.uz}}{2} \right) \quad (7.20)$$

kelib chiqadi. Haqiqatan ham, ko'pchilik monomerlar uchun, zanjirni o'sishning faollanish energiyasi 29 kJ/mol bo'lsa, $E_{z.uz} \approx 12-21$ kJ/molga teng bo'ladi. F

erkin radikal polimerlanish jarayoni uchun iniciirlanish reaksiyasining faollanish energiyasi $E_{in} = 125$ kJ/mol (benzol peroksidi yoki DINIZ ishtirokida) qiymatga teng ekanligini e'tiborga olib, polimerlanish jarayonining umumiy faollanish energiyasi $E_{pol} = 84$ kJ/molga teng bo'ladi. Demak, polimerlanish jarayonining haroratini har 10^0 C ga oshirganimizda reaksiyaning tezligi 2-3 baravar ortar ekani.

Arrenius tenglamasi asosida harorat darajasining ikkita qiymati uchun polimerlanishning faollanish energiyasini hisoblab topish mumkin:

$$\ln K_1 = -\frac{E}{RT_1} + A \quad \ln K_2 = -\frac{E}{RT_2}$$

Birinchi tenglamadan ikkinchi tenglamani ayirib

$$\ln \frac{K_1}{K_2} = \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (7.21) \quad \text{bundan } E \text{ ni topadigan bo'lsak,}$$

$$E = \frac{2,3K \lg K_1 / K_2}{T_2 - T_1} \quad (7.22)$$

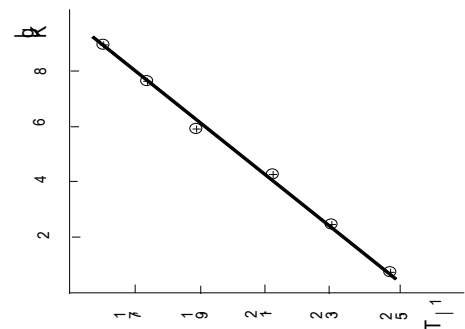
Demak, jarayon tezligining doimiyligi bilan harorat qiymatlarini (7.22) tenglamaga qo'yib, faollanish energiyasini hisoblab topish mumkin yoki amaliy tajribalardan olingan natijalar asosida grafik usuli bilan E_{pol} ning qiymati hisoblab topiladi. Buning uchun abscissalar o'qiga f ning qiymati, ordinatalar o'qiga esa turli haroratdagi $\lg K$ ning qiymatlari quyiladi, bu qiymatlar orasida chiziqli bog'lanishni ifodalovchi

to'g'ri chiziq hosil bo'ladi (7.4-rasm). Bu to'g'ri chiziqning absissalar o'qiga nisbatan hosil qilgan burchak qiymatini topib, $E = 19,15$ tga tenglikdan E ning qiymati J/mol hisobida topiladi.

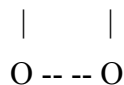
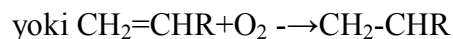
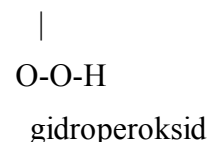
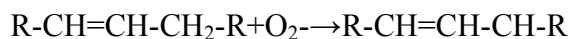
Polimerlanish jarayoni yuqori haroratda olib borilganida sistemada bir qator konkurent reaksiyalarni tezlashuviga sabab bo'ladi. Natijada hosil bo'layotgan polimerlar fizikaviy, mexanikaviy va boshqa xossalari yomonlashib, uning molekulyar massasi kamayadi.

Radikal polimerlashga kislorod va aralashmalarning ta'siri

Ma'lumki kislorod radikal polimerlanishda muhim ahamiyatga ega. Ko'pchilik moddalar albatta havo atmosferasidan ma'lum miqdorda kislorod yo'tadi. Shu sababdan havo kislorodi ishtirokida radikal polimerlanish jarayoni monomerlarning tabiatiga va jarayon sharoitiga ko'ra polimerlanish reaksiyasini ba'zan tezlashtiradi, ba'zan esa sekinlashtiradi. Masalan, kislorod vinilasetatning nur ta'sirida polimerlanishini sekinlashtirsa, stirolni polimerlanishini tezlashtiradi. Kislorod bilan monomer molekulasini o'zaro ta'siri natijasida gidroperoksid yoki peroksidlar hosil bo'ladi.

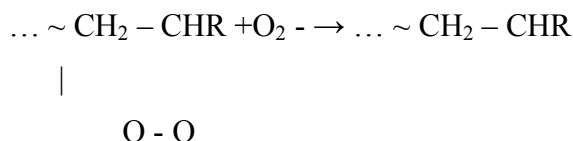


7.4-rasm. Metilmetakrilat uchun $\ln K$ ning $1/T$ ga bog'liqlik grafigi



monomer peroksidi

Agar hosil bo'lgan gidroperoksidlar barqaror bo'lsa, monomerning polimerlanish faolligini susaytiradi, beqaror bo'lsa reaksiya muhitida erkin radikallarga parchalanib, polimerlanish jarayonini tezlashtiradi. Kislorod molekulasini bilan o'sayotgan radikallarning reaksiya muhitida o'zaro ta'siridan ham peroksid hosil bo'ladi. Masalan,



Agar hosil bo'lgan peroksid radikalining reaksiyaga kirishish qobiliyati past bo'lsa, kislorod polimerlanish jarayonini susaytiradi yoki butunlay to'xtatib qo'ydi. Agar peroksid radikali faol bo'lsa kislorod polimerlanish jarayonida inisiatorlik xossasiga ega bo'ladi.

Kislorod ta'sirida ko'pchilik monomerlarning polimerlanish jarayoni sekinlik bilan boshlanib, jarayonning kinetik egri chiziqlarida induktiv vaqt oralig'i kuzatiladi. Keyinchalik jarayonning tezligini keskin oshishi, peroksid radikallarning faol markazlar hosil qilib jarayonni tezlashayotganini ko'rsatadi. Masalan, bu hodisa vinilxlorid, akril kislotasining hosilalari, stiro'l va boshqa monomerlarda kuzatiladi. Monomer tarkibida uchraydigan har xil aralashma yoki boshqa chet moddalar ham polimerlanish jarayonini sekinlashtirishi yoki butunlay to'xtatib qo'yishi mumkin.

Shuning uchun monomerlarning polimerlanishi uchun ular niyoyatda boshqa iflos moddalardan va kisloroddan tozalanishi kerak. Shu sababdan polimerlash jarayonining kinetik qonuniyatlarini chuqur tadqiqot qilish uchun jarayon kislorodsiz sharoitda (vakuumda) yoki inert gazlar atmosferasida olib borilishi kerak.

3. Zanjirning uzatilishi

Zanjirning uzatilishi natijasida makromolekulyar zanjir o'sishdan to'xtaydi. Bu hodisa kinetik zanjir uzunligi makromolekulyar zanjir uzunligidan ortiq ekanligini ko'rsatadi. Lekin polimerlanish darajasining o'rtacha qiymati barcha hamma turdagi zanjirning uzilish tezligiga va boshqa reaksiyalar tezliklarining yig'indisiga teskari proporsional bo'ladi:

$$P = \frac{v_{z.o's}}{v_1 + \frac{1}{2}v_2 + v_m + v_e + v_{in}} \quad (7.23)$$

Bu yerda v_1 , v_2 disproporsionallanish va rekombinasiyalanish reaksiyalarining tezliklari; v_m , v_e , va v_{in} zanjirning, monomer, erituvchi, inisiator molekulasini orqali uzatilish reaksiyalarining tezliklari.

Ma'lumki, o'sayotgan radikallarning rekombinasiyalanishi natijasida polimerlanish darajasi ikki marta ortadi:

u holda

$$P = \frac{2\nu_{oo's}}{\nu_{uz}} \quad (7.24)$$

Agar disproporsionallanish reaksiyasida qatnashayotgan radikallarning miqdorini λ belgilasak, u holda radikallar rekombinasiyalanib, zanjirning uzilishida qatnashayotgan miqdorini $1-\lambda$ zanjirning uzilish tezligining doimiyliigi

$$K_1 = \lambda k_{z,uz} \text{ yoki } K_2 = (1-\lambda) k_{z,uz} \quad (7.25)$$

bu yerda K_1 va K_2 disproporsionallanish va rekombinasiyalanish reaksiyalarning konstantalari; $k_{z,uz}$ zanjirning uzilish doimiyliigi

$$\nu_1 + \frac{1}{2}\nu_2 + [\lambda + \frac{1}{2}(1-\lambda)]k_{uz}[M^\bullet]^2 = \frac{1}{2}(1+\lambda)k_{uz}[M^\bullet]^2 \quad (7.26)$$

ifodani (7.25) ga qo'ysak hamda

$$\nu_n = \nu_m[M] \cdot [M]$$

$\nu_s = k_s[M] \cdot [S]$ va $\nu_{in} = k_{in}[M] \cdot [i]$ ni etiborga olib, o'rtacha polimerlanish darajasi:

-

$$P = \frac{\nu_{z.o's}}{\frac{1}{2}[\lambda + \frac{1}{2}(1-\lambda)]k_{uz}[M^\bullet]^2 k_m[M^\bullet][M] + R_3[M^\bullet][S] + k_{in}[M^\bullet][i]} \quad (7.27)$$

Polimerlanish tezligini ifodasidan

$$V = k_{z.o's}[M^\bullet][M][M^\bullet] = \frac{V}{P_{z.o's}[M]} \quad \text{Bu qiymatni (34) tenglikdagi } M \text{ o'rniga qo'yib, } V \text{ bilan } \nu \text{ ni}$$

almashtirib (7.27) tenglikni quyidagicha ifodalaymiz:

-

$$P = \frac{\nu}{\frac{1}{2}(1+\lambda)k_{z,uz} \frac{\nu^2}{k_{z.o's}^2[M]^2} + \frac{k_m[M]}{k_{z.o's}^2[M]} \nu + \frac{K_3[S]}{k_{z.o's}^2[M]} \nu} \quad (7.28)$$

$$\text{Bundan } \frac{k_m}{k_{o's}} = C_m; \quad \frac{k_{S_1}}{k_{z.o's}} = C_S; \quad \frac{k_{in}}{k_{z.o's}} = S;$$

Shaklida ishoralab, (7.28) ni soddalashtirsak:

$$P = \frac{\nu}{\frac{1}{2}(1+\lambda)k_{z,uz} \frac{\nu^2}{k_{z.o's}^2[M]^2} + \frac{k_m[M]}{k_{z.o's}^2[M]} \nu + \frac{K_3[S]}{k_{z.o's}^2[M]} \nu}$$

$$\text{Yoki } \frac{1}{P} = \frac{1}{2}(1-\lambda)k_{z,uz} \frac{\nu}{[M]^2} + C_m + C_S \frac{[S]}{[M]} + C_{in} \frac{[i]}{[M]} \quad (7.29)$$

Bu yerda C_m ; C_s ; C_{in} – zanjirning monomer, erituvchi, inisiator orqali uzatilish doimiyliklari. Bu kattaliklarni polimerlanish jarayonining boshlang'ich davrida aniqlash mumkin.

Shunday qilib, o'rtacha polimerlanish darajasining qiymati polimerlanish jarayoni davrida kuzatiladigan barcha reaksiyalarning xarakteriga va ularning kinetik doimiyliklariga bog'liqdir. Shuning uchun yuqoridagi tenglamani quyidagi xususiy holler uchun qo'llab, tenglamalarni soddalashtiramiz.

1. Agar polimerlanish jarayonida faol markazning uzatilishi monomer va inisiator molekulasi ishtirokisiz sodir bo'lsa, nolga teng bo'ladi:

$$C_m = C_{in} \cdot \frac{[i]}{[M]} = 0$$

u holda tenglama (7.29) quyidagicha ifodalanadi:

$$\frac{1}{\bar{P}} = \frac{\nu_2(1+\lambda)k_{z.o'z}}{k^2_{z.o'z}} \cdot \frac{\nu}{[M]^2} + C_s \frac{[S]}{M}$$

Bunda $\lambda=1$ ni ν qiymatining o'rniga qo'ysak, tenglamani o'ng tomonidagi ko'paytma quyidagi ko'rinishda yoziladi:

$$\frac{1}{2} \frac{(1+\lambda)k_{z.o'z}}{k^2_{z.o's}} \cdot \frac{\nu}{[M]^2} = \frac{k_{z.o'z}}{k^2_{o's} [M]^2} k_{z.o'z} \frac{\sqrt{k_{in}}}{\sqrt{k_{z.o'z}}} [i]^2 \cdot [M] = \frac{\sqrt{k_{z.o'z} \cdot k_{in}} [i]}{k_{z.o'z} [m]} = \frac{\sqrt{[i]}}{k[M]};$$

$$\frac{1}{\bar{P}} = \frac{\sqrt{[i]}}{K[M]} + C_s \frac{[S]}{[M]} \quad (7.30)$$

Bu tenglamani erituvchi ishtirokida olib boriladigan polimerlanish jarayoni uchun qo'llanila oladi.

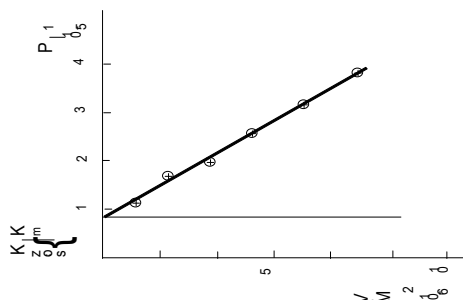
2. Agar polimerlanish jarayonidagi zanjirning uzatilish reaksiyasida inisiator va erituvchi molekulasi qatnashmasa, $\lambda=1$ deb olib (7.30) tenglamani quyidagicha ifodalaymiz:

$$\frac{1}{\bar{P}} = \frac{k_{z.uz} \cdot \nu}{k^2_{z.us} [M]^2} + \frac{k_m}{k_{z.o's}} \quad (7.31)$$

Bu tenglamadan $\frac{1}{\bar{P}}$ bilan $\nu/[M]^2$ o'rtasidagi bog'lanishni tajribaviy izlanishlar natijasida aniqlashimiz mumkin. Bu bog'lanish to'g'ri chiziqdan iborat bo'lib, uning absissalar o'qi bilan hosil qilgan burchagining qiymati $\frac{k_{z.o'z}}{k^2_{z.o's}}$ nisbatga teng bo'ladi. Koordinatalar boshlanishidan olingan

kesmaning qiymati esa $\frac{k_m}{k_{z.o's}}$ nisbatiga teng

Shunday qilib $[M]$ ning turli aniqlab, $k_{z.uz}/k^2_{z.o's}$ $k_m/k_{z.o's}$ qiymatini o'songina hisoblab topish mumkin. Z rasmdagi to'g'ri chiziqli bog'liqlik asosida polimerlanish jarayonida kuz topish mumkin. Masalan, faol markaz energiyasi quyidagi tenglama yordamida



$\bar{P}$ va ν qiymatlarini aniqlab, k_m ni aniqlash mumkin. Bu orqali sodir bo'lsa, mak, amaliy tajribalar energiyalarini hisoblar reaksiyasining faollanish

(7.29) tenglamadan C_s kattalikni topsak: $C_s = \frac{[M]}{[S]} \left(\frac{1}{P} - \frac{\sqrt{[i]}}{k[M]} \right) = \frac{k_s}{k_{z.o's}}$. Bu tenglamadan

$\frac{\sqrt{[i]}}{K[M]} = \frac{1}{R}$ deb olib, uning har ikki tomonini logarifmlaymiz:

$$-\ln \left[\frac{[M]}{[S]} \left(\frac{1}{P} - \frac{1}{P_x} \right) \right] = \ln \frac{k_{z.o's}}{R_3} \quad (7.32)$$

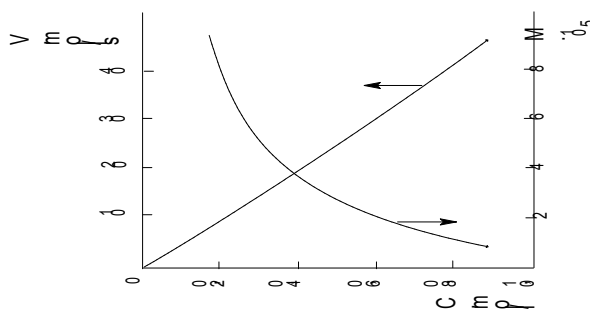
Arrenius tenglamasidan foydalanib, (7.32) tenglamani quyidagi holga keltiramiz:

$$\ln \frac{k_{z.o's}}{k_s} = \ln \frac{A_{z.o's}}{A_s} = \frac{E_{z.o's} \cdot E_s}{RT} \quad (7.33)$$

Bu tenglamaga muvofiq radikal polimerlanish jarayoni uchun faollanish energiyasining qiymati 50-95 kJ / molga teng bo'lib, zanjirning o'sish reaksiyasining faollanish energiyasidan 20-60 kJ/mol moqdorda ortiqdir.

Demak, sistemaning harorati ortib borishi bilan zanjirning uzatilish tezligi zanjirning o'sish tezligiga qaraganda ko'proq ortib boradi. Binobarin, hosil bo'layotgan polimerning molekulyar massasi sistemaning harorati ortib borishi bilan kamayadi. Shunday qilib, monomerning polimerlanish darajasi zanjirning o'sish tezligiga to'g'ri proporsional bo'lib, zanjirning uzilish va uzatilish tezliklariga teskari proporsionaldir. Amaliy tajribalarda sistema haroratini o'zgartirib, sistemaga zanjirni uzatuvchi moddalar qo'shish orqali polimerlarning o'rta molekulyar massasini tartibga solib turish mumkin, ya'ni butun polimerlanish jarayonini nazorat qilish mumkin.

Erituvchi muhitida polimerlanish jarayonining tezligi monomerning aralashmadagi miqdoriga bog'liq. Eritmada monomerning miqdori ortishi bilan polimerlanish jarayonining umumiy tezligi va hosil bo'layotgan polimerning molekulyar massasi ortib boradi. (7.6-rasm).



7.6-rasm. Polimerlanish tezligi va polimer molekulyar massasining monomer eritmasining konsentrasiyasiga bog'liqlik egriliklari.

Polimerlanish jarayonida ishtirok etmaydigan inert erituvchi muhitida polimerlanish jarayonining tezligi quyidagi empirik tenglama bilan ifodalanadi.

$$V_{pol} = k \cdot [M]^x$$

bunda α ning qiymati $1,5 \leq x \leq 1$ oraliqda bo'ladi.

Ko'pchilik hollarda polimerlanish jarayonining tartibi monomerga nisbatan 1 ga teng bo'lib, $\alpha=1$. Ba'zi hollarda esa bundan cheklanish kuzatiladi va $\alpha>1$ bo'lishi mumkin. Bunga sabab sistemada monomer eritmasi suyultirilgan sari erituvchi molekulasining reaksiyada qatnashish ehtimolligi ortib boradi va faol markazning uzatilishiga sabab bo'ladi. Polimer zanjirida erituvchi molekulasini qoldiqlarining mavjudligi erituvchi molekulalarining zanjir uzatilish reaksiyasida qatnashayotganligidan darak beradi. Erituvchi muhitida sodir bo'layotgan polimerlanishda hosil bo'layotgan polimerning xossalari erituvchining fizikaviy va kimyoviy xossalariga bog'liq bo'ladi. Polimerlanish jarayoniga ta'sir etuvchi omillardan biri atmosfera bosimidir. Masalan,

metilmetakrilat 800 MPa bosim ostida polimerlanganida jarayonning tezligi, oddiy atmosfera bosimi ta'siriga nisbatan qariyb 3 marta va hosil bo'layotgan polimerning molekulyar massasi 2 marta ortadi. Tadqiqotchilarning qayd etishicha divinil 700MPa bosim ostida 46 soat vaqt mobaynida 25 foiz polimerlanadi. Atmosfera bosimi ta'sirida esa divinil bir necha 100 kun ichida yuqoridagi miqdorda polimerlanadi. Umuman monomerlarning 500 MPa va undan yuqori bosimda polimerlanish tezligi 5-10 marta ortadi.

Tayanch so'z va iboralar

Savollar

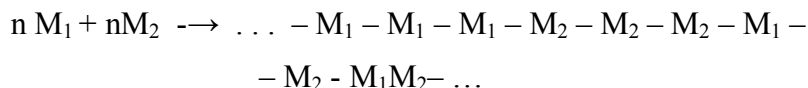
1. Polimerlanish jarayoni tezligining kinetikasini tajribalar yordamida o'rganishning qanday usullarini bilasiz?
2. Dilatometriya usuli haqida nima deya olasiz?
3. Agar zanjirning o'sayotgan ikki radikalning birikishi natijasida sodir bo'ladi deb faraz qilinadigan bo'lsa, zanjirning uzulish tezligi qaysi formula bilan topiladi?
4. Stasionar holatda polimerlanish jarayonining umumiy tezligi nimaga bog'liq bo'ladi?
5. Radikal polimerlanishga haroratning ko'tarilishi hosil bo'lgan polimerning o'rtacha molekulyar massasiga qanday ta'sir qiladi?
6. Polimerlanish jarayonida harorat ortishi bilan polidisperslik o'rtasida qanday bog'liqlik mavjud?
7. O'sayotgan radikallarning rekombinasiyalash natijasida polimerlanish darajasi necha marta ortadi?
8. Sistemaning harorati ortib borishi bilan zanjirning uzatilish tezligi o'sish tezligiga qaraganda qanday o'zgaradi?

8-ma'ruza. Sopolimerlanish jarayoni

Reja

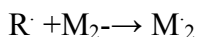
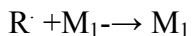
1. Sopolimerlanishning tarkib tenglamasi. Sopolimerlanish doimiylari va ularni aniqlash usullari.
2. Al'fray-Praysning "Q-e" sxemasi
3. Payvand va blok sopolimerlar olish
4. Halqali polimerlanish

Ikki yoki undan ortiq tur monomerlarning birgalikda polimerlanish jarayoni **sopolimerlanish** jarayoni deyiladi; hosil bo'lgan yuqori molekulyar birikmalar esa **sopolimerlar** deb ataladi. Sopolimerlar makromolekulasining tarkibi reaksiya uchun olingan monomerlarning molekula qoldiqlaridan-bo'g'inlaridan tashqil topadi. Makromolekulaning tarkibi faqat bir xil monomer molekula bo'g'inlaridan tashqil topgan polimerlar **gomopolimerlar** deyiladi. Gomopolimerlanish jarayonida faqat bir turdagi o'sayotgan zanjirni tashqil etsa, sopolimerlanish esa bir necha xil ko'rinishdagi o'sayotgan zanjirlardan iborat bo'ladi. Hozirgi paytda ikki monomerdan tashqil topgan binary sistemalarning sopolimerlanish jarayoni ancha yaxshi o'rganilgan bo'lib, sopolimerlanish quyidagi sxema tarzida ifodalanadi:



Bu jarayon umumiy holda M_1 va M_2 monomerlarning faol radikal ta'sirida o'zaro reaksiyaga kirishishi natijasida yangi faol markazlar hosil qilib, ulardan biri M_1 – monomer bo'g'inlaridan, ikkinchisi esa M_2 – monomer bo'g'inlaridan hosil bo'lgan radikallardir.

Demak:

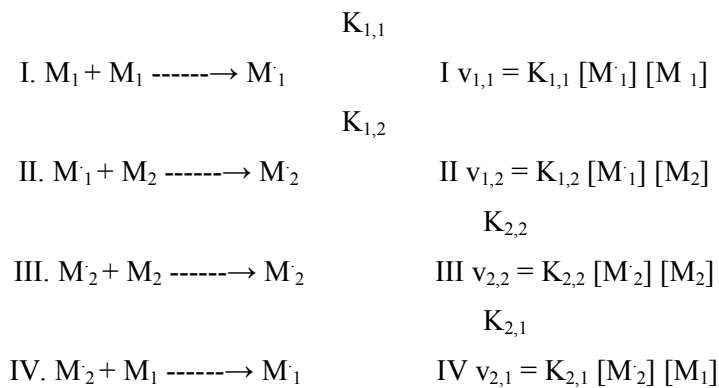


Bu yerda o'sayotgan radikal M_1 , M_1 - monomer qismidan, M_2 esa M_2 monomer qismidan iborat deb qaraladi. Hosil bo'lgan faol markazlar M_1 monomer molekulasini va M_2 – monomer molekulasini bilan o'zaro birikishi mumkin. Bu reaksiyalarning sodir bo'lish ehtimolligini amaliy tajribalar yordamida aniqlash mumkin.

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

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

Agar M_1 va M_2 monomerlardan faol markazlar hosil bo'lish tezligini $v_{1,1}$, $v_{2,2}$ va tezlik doimiyliklarini (sopolimerlanish doimiyliklari) $v_{1,1}$ va $v_{2,2}$ bilan, oraliq reaksiyalar tezliklarini $v_{1,2}$, $v_{2,1}$ va $K_{1,2}$, $K_{2,1}$ bilan belgilasak, u holda sopolimerlanish jarayonlar quyidagi elementar reaksiyalardan iborat bo'ladi.



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

Demak, mana shu to'rt xil reaksiyalar yordamida monomerlarning umumiy sarf bo'lish tezligini aniqlash mumkin. Masalan, M_1 monomerning sarf bo'lish tezligi I va IV reaksiyalarda kuzatilgani uchun bu quyidagi tenglama bilan ifodalanadi:

$$-\frac{d[M_1]}{dt} = k_{1,1}[M_1][M_1] + k_{2,1}[M_2][M_1] \quad (8.1)$$

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

$$-\frac{d[M_2]}{dt} = k_{2,2}[M_2][M_2] + k_{1,2}[M_1][M_2] \quad (8.2)$$

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

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{k_{1,1}[M_1][M_1] + k_{2,1}[M_2][M_1]}{k_{2,2}[M_2][M_2] + k_{1,2}[M_1][M_2]} \quad (8.3)$$

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

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

bundan

$$[M_2] = \frac{k_{1,2}[M_1][M_2]}{k_{2,1}[M_1]} \quad (8.4)$$

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

$$\frac{d[M]}{d[M_2]} = \frac{k_{1,1}[M_1][M_1] + k_{1,2}[M_1][M_2]}{k_{2,2} \cdot \frac{k_{1,2}[M_1][M_2]^2}{k_{2,1}} + k_{1,2}[M_1][M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \frac{\frac{k_{1,1}}{k_{1,1}}[M_1] + [M_2]}{\frac{k_{2,2}}{k_{2,1}}[M_2][M_1]} \quad (8.5)$$

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

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \frac{r_1[M_1] + [M_2]}{r_2[M_2] + [M_1]} \quad (8.6)$$

bunda r_1 va r_2 kattaliklar monomerlar molekularining bir-biri bilan o'zaro birika olish imkoniyatining taqribiy qiymatlarini ko'rsatadi. Bu doimiyliklar ba'zi bir sistemalar uchun o'zgarmas qiymatga ega bo'ladi. Bu tenglama Mayo-Lyuisning **sopolimer tarkibining differensial tenglamasi** deb yuritiladi. Shunday qilib, yuqoridagi tenglama juda qisqa vaqt ichida hosil bo'layotgan sopolimerning differensial tarkibini $\frac{d[M_1]}{d[M_2]}$ ifodalaydi, ya'ni polimerlanish jarayonining ma'lum paytida hosil bo'layotgan sopolimerning tarkibini aniqlashga imkon yaratadi. Agar keltirib chiqarilgan differensial tenglama (6) ni integrallasak:

$$\frac{[M_1]}{[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \frac{r_1[M_1] + [M_2]}{r_2[M_2] + [M_1]} \quad (8.7)$$

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

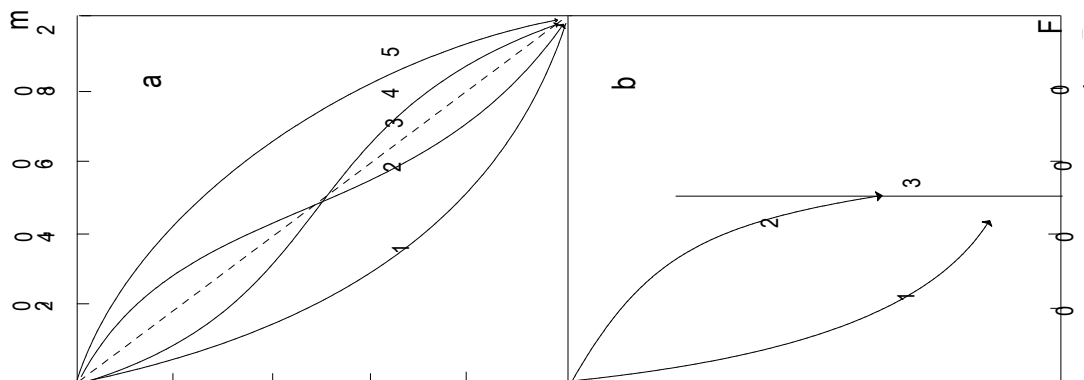
Sopolimerlanish doimiyliklarining qiymatini aniqlash uchun odatda M_1 va M_2 monomerlar aralashmasidan hosil bo'lgan sopolimer tarkibini bilish kifoya qiladi. Umumiy holda sopolimerning tarkibi monomerlar aralashmasining tarkibidan ancha farq qiladi, ya'ni jarayon davomida aralashmaning tarkibi o'zgarib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

(8.7) tenglamadan

$$r_1 = \frac{\lg \frac{M_1}{M_{01}}}{\lg \frac{M_2}{M_{02}}} \left[\frac{[M_{02}]}{[M_{01}]} r_2 + 1 \right] - \frac{[M_{02}]}{[M_{01}]} \quad (8.8)$$

(8.8) integrallagandan keyin Mayo-Lyuis-Abkin tenglamasi hosil bo'ladi.

$$\lg \frac{[M_2]}{[M_{02}]} = \frac{r_2}{1-r_2} \lg \frac{[M_{02}][M_1]}{[M_{01}][M_2]} - \frac{1-r_1 \cdot r_2}{(1-r_1)(1-r_2)} \lg \frac{(r-1_1) \frac{[M_1]}{[M_2]} - r_2 + 1}{(r_1-1) \frac{[M_{01}]}{[M_{02}]} - r_2 + 1} \quad (8.9)$$



8.1-rasm. Sopolimer tarkibining monomer aralshmasi tarkibiga bog'liqlik diagrammasi. F_2f_2 - M_2 monomerning sopolimer va monomer aralashmasidagi miqdori. (a - 1- $r_1 < 1, r_2 > 1$; 2 - $r_1 < 1, r_2 < 1$; 3- $r_1 = 1, r_2 = 1$; 4- $r_1 > 1, r_2 > 1$; 5- $r_1 > 1, r_2 < 1$) (b- 1- $r_1 = 0, r_2 > 1$; $r_1 > 1, r_2 = 0$; 3- $r_1 = r_2 = 0$).

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

$$F_1 = \frac{r_1 f_2^2 + f_2 f_1}{f_1^2 f_1^2 + 2 f_1 f_2 + r_2 f_2^2} \quad (8.10)$$

$$F_1 = 1 - F_1 \frac{r_2 f_2^2 + f_2 f_1}{r_1 f_1^2 + 2 f_1 f_2 + r_2 f_2^2} \quad (8.11)$$

Sopolimer tarkibining monomer aralshmasi tarkibiga bog'liqlik diagrammasi-sopolimer tarkibining egri chiziqlari deb yuritiladi. 7.1-rasmdagi diagrammadan sopolimer tarkibi egri chiziqlarining ko'rinishi sopolimerlanish doimiyliklarining qiymatlariga bog'liq ekanligini ko'ramiz.

Quyida r_1 va r_2 larning turli qiymatlariga bog'liq bo'lgan 4 xil xususiy holni ko'rib chiqamiz.

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

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

u holda
bundan

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

$$\frac{[M_1]}{[M_2]} = \frac{r_2-1}{r_1-1} \quad (8.12)$$

Agar $\frac{[M_1]}{[M_2]}$ nisbat (8.12) tenglamadagi holni qanoatlantirsa, monomer tarkibi sopolimerlanish

jarayoni davrida o'zgarmasdan qolib, dastlabki monomerlar aralashmasining tarkibiga mos keladi. U holda (8.12) tenglamaning o'ng tomonining fizikaviy ma'nosi:

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

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

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

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

IV. Hol. $r_1 > 1$, $r_2 > 1$, ya'ni har ikkala turdagi o'sayotgan makroradikal "begona" monomer molekulasiga qaraganda "o'z" molekulasini tezroq biriktirib oladi. Bunday tarkibli sopolimerlar amalda kam uchraydi. Shuningdek, $r_1 \approx 0$, $r_2 \approx 0$

bo'lganda ham regulyar ketma-ket joylashgan monomer bo'g'inlaridan iborat ekvimolekulyar tarkibli azeotrop sopolimerlar hosil bo'ladi. Bunday sopolimerlarning tarkibi monomerlarning dastlabki aralashmasi tarkibiga bog'liq bo'lmaydi.

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

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

Quyidagi jadvalda sanoat ahamiyatiga ega bo'lgan sopolimerlarning monomerlari uchun r_1 va r_2 ning qiymatlari keltirilgan.

8.1-jadval

Sopolimerlanuvchi monomerlar va ularning sopolimerlanish doimiyliklari

M_1	M_2	r_1	r_2	$r_1 \cdot r_2$
stirol	Butadiyen	0,78	1,39	1,08
stirol	metilmetakrilat	0,52	0,46	0,24
vinilasetat	vinilxlorid	0,23	1,68	0,39
malein angidrid	izopropinil asetat	0,002	0,032	0,0006
metakrilat	vinilxlorid	9,0	0,083	0,75
akrilonitril	butadiyen	0,05	0,35	0,0175
2-Xlorakril kislota	akrilonitril	0,17	0,18	0,03
stirol	N-vinilkarbazol	0,20	9,0	1,8
vinilbenzil xlorid	malein angidrid	1,08	0,002	0,0021
vinilbenzil xlorid	akrilonitril	0,05	2,7	0,135

8.1-jadvaldan ko'rinib turibdiki, turli xil sistemalar uchun sopolimerlanish doimiyliklari har xil qiymatga ega. Sopolimerlanish kattaliklarini (r_1 va r_2) aniqlash ilmiy va amaliy ahamiyatga ega bo'lganligi sababli quyida bu kattaliklarni aniqlash usullari bilan tanishib o'tamiz.

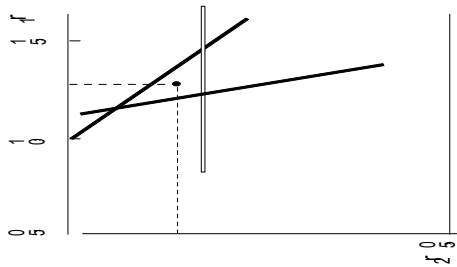
1. Tanlangan egri chiziqlar usuli.

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

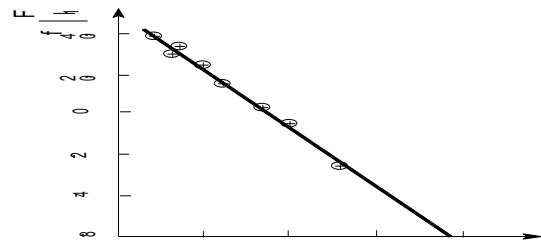
2. Mayo-Lyuisning egri chiziqlarning o'zaro kesishuviga asoslangan usuli. Sopolimer tarkibining differensial tenglamasi asosida r_1 va r_2 kattaliklar aniqlanadi:

$$r_1 = \left(\frac{f_1}{f_2}\right)^2 \frac{F_2}{F_1} r_1 + \left(\frac{F_2}{F_1} - 1\right) \frac{f_1}{f_2} \quad \text{yoki} \quad r_2 = \frac{[M_1]}{[M_2]} \left[\frac{[M_2]_n}{[M_1]_n} \left(\frac{[M_1]}{[M_2]} r_1 + 1 \right) - 1 \right] \quad (8.13)$$

Birinchi usulga asosan har bir $f_2(f_1)$ va $F_2(F_1)$ ning juft qiymatlari $r_2 - r_1$ koordinata o'qlarida to'g'ri chiziqlarni hosil qiladi. To'g'ri chiziqlarning soni tarkibning egriligidan tajribaviy qiymatlarga teng bo'ladi. To'g'ri chiziqlarning kesishuv chegarasi esa qidirilayotgan r_1 va r_2 ning qiymatlarini ifodalaydi.



8.2-rasm. r_1 va r_2 ning qiymatlarini grafik usulda aniqlash (Mayo-Lyuis).



8.3-rasm. Fayneman va Ross usuli bo'yicha etilmetakrilat-vinilxlorid sistemasi uchun r_1 va r_2 qiymatlarini aniqlash. $T=60^\circ\text{S}$

Bu yerda kesishuv ehtimolligining chegarasi r_1 va r_2 larni aniqlanish xatosiga teng bo'ladi (8.2-rasm). Ikkinchi usul bilan tarkibning qiymaylari koordinata o'qlarida $\frac{F-1}{f}$; $\frac{F}{f^2}$ to'g'ri chiziqlar

ko'rinishida ifodalanadi $\left(\frac{F_2}{F_1} - 1\right) \frac{f_1}{f^2}$; $\left(\frac{f_1}{f_2}\right)^2 \frac{F_2}{F_1}$.

Ordinata o'qlari bilan kesishgan kesmaning qiymati r_2 ga teng, kesma burchagining qiymati esa r_1 qiymatiga teng bo'ladi. Faynman va Ross usuli bilan ham r_1 va r_2 ning qiymatlarini (7.13) tenglama yordamida aniqlash mumkin. Buning uchun (7.13) tenglamaga ba'zi o'zgartirishlar kiritish bilan quyidagi tenglama hosil qilinadi:

$$F_2 = \frac{[M_1]^n}{[M_2]^n} \quad \text{va} \quad f_2 = \frac{[M_1]}{[M_2]}; \quad r_2 = f \left[\frac{1}{F} (f_2 + 1) - 1 \right] \quad (8.14)$$

O'zgarishlardan so'ng (8.14) tenglama quyidagi ko'rinishga keladi:

$$\frac{F-1}{f} = r_1 - \frac{F}{f_2} r_2 \quad (8.15)$$

Bu tenglamaning grafik ko'rinishi $\frac{F-1}{f_1}$ va $\frac{F}{f_2^2}$ koordinatalarda to'g'ri chiziqdan iborat (8.3-rasm). Bunda ham ordinatalar o'qi bilan to'g'ri chiziqning kesishuvidan hosil qilgan kesma r_2 qiymatiga teng bo'ladi.

Yuqorida keltirilgan usullar sopolimerlanish jarayonining uncha chuqur bo'lmagan bosqichlari uchun qo'llaniladi. To'liq sopolimerlanish jarayoni Mayo-Lyuis-Abkinning integral tenglamasidan foydalanib, hosil bo'lgan sopolimer tarkibini va sopolimerlanish kattaliklarini aniqlash mumkin. Keyingi vaqtlarda r_1 va r_2 kattaliklar qiymatini aniq hisoblab topish uchun yangi mukamallashgan usullar taklif qilingan. Bunday usullardan biri mavjud usullardan EHM yordamida foydalanishdir. Shuningdek, r_1 va r_2 kattaliklarni aniqlash paytida shu narsani ta'kidlash lozimki, ba'zi monomerlar sistemalariga Mayo-Lyuis tenglamasi muvofiq kelmaydi. Natijada sopolimerning

tarkibi ham r_1 va r_2 kattaliklarning qiymatlari ham sopolimerlanish vaqtida o'zgarib turadi va ishning unumi nazariy hisobga to'g'ri kelmaydi. Bunday chetlanishlar quyidagi hollarda yuz beradi:

- 1) Monomerlarning reaksiyaga moyilligi zanjir uchidagi monomer bo'g'iniga bog'liq bo'ladi; (stirof-fumaronitril sistemasida)
- 2) Jarayon davrida sistemaning bir jinsliliği (gomogenligi) buzilganda (emulsion va suspension hamda geterofazali polimerlanish jarayonlarida)
- 3) Monomerlar aralashmasining elektrik xossalarini o'zgartira oladigan ionogen guruxlar tutgan monomerlar sistemasi sopolimerlanganda yuqoridagi cheklanishlar kuzatiladi.

Sopolimerning muhim xossalaridan biri shundan iboratki, sopolimer makromolekulasining tarkibi xilma-xil bo'ladi. Mayo-Lyuis tenglamacini qanoatlantiradigan sopolimer tarkibiy jihatdan juda qisqa taqsimlanish egri chizig'iga ega bo'ladi. Monomerlarning to'liq polimerlanishidan hosil bo'layotgan sopolimerlarning tarkibi bundan mustasno bo'lib, uning makromolekulasi taqsimlanish jihatdan xilma-xil tarkibga egadir. Shuning ushun sopolimer makromolekulasining tarkibiy xilma-xilligini aniqlash ushun, sopolimerlanish jarayoni yuqori qiymatlargacha olib boriladi va ayni bir vaqtdagi hosil bo'lgan sopolimerning tarkibini sopolimerlanish darajasiga nisbati hisoblab topiladi. Ya'ni

$1 - \frac{[M]}{[M_0]}$, bu yerda $[M_0]$ va $[M]$ - sopolimerlarning boshlang'ich va keyingi summar miqdilari.

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

$$\ln \frac{[M]}{[M_0]} = \int_{f_1}^{f_2} \frac{df}{(F_2 - f_2)} \quad (8.16)$$

Bu tenglamani (8.15) tenglama yordamida integrallansa, Mayer tenglamasi kelib chiqadi:

$$1 - \frac{[M]}{[M_0]} = 1 - \left(\frac{f_1}{f_{01}}\right)^\alpha \left(\frac{f_2}{f_{02}}\right)^\beta \left(\frac{f_{01} - \delta}{f_1 - \delta}\right)^\gamma \quad (8.17)$$

Bu tenglamaning chap tomonidagi ayirma $1 - \frac{[M]}{[M_0]}$ monomerlarning sopolimerga aylanish darajasini ko'rsatadi.

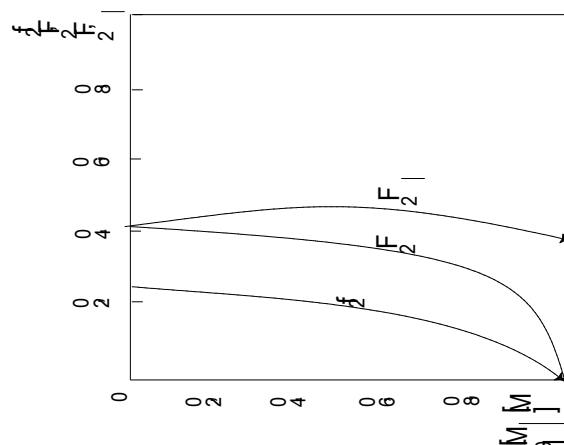
$$\alpha = \frac{r_2}{1 - r_2}; \quad \beta = \frac{r_1}{1 - r_1}; \quad \gamma = \frac{1 - r_1 \cdot r_2}{(1 - r_1)(1 - r_2)}; \quad \delta = \frac{1 - r_2}{2 - r_1 - r_2};$$

α , β , γ , va δ darajalarning qiymatlari, ularni sopolimerlanish kattaliklarini ahiqlagandan so'ng hisoblab topiladi. Demak, (8.17) tenglama sopolimerlanish darajasi bilan dastlabki monomerlar aralashmasi tarkibi o'rtasidagi bog'lig'likni hisoblab topish inkonini beradi. Natijada M_2 monomerga nisbatan sopolimerning o'rtacha tarkibini F_1 yoki F_2 hisoblash mumkin:

Demak,

$$F_2 = (f_{02} - f_2) \frac{[M]}{[M_0]} / \left(1 - \frac{[M]}{[M_0]}\right) \quad (8.18)$$

8.4 - rasmda M_2 monomerning sopolimer tarkibidagi va dastlabki monomerlar aralashmasidagi molyar qismlari f_2 , F_2 , F_2 ning sopolimerlanish darajasiga bog'liqlik diagrammasi keltirilgan.



8.4 - rasm Akrilonitril(1) va metilmetakrilatning (2) polimerlanish darajasi bilan monomer-aralashmasining tarkibi f_2 boshlang'ich dastlabki tarkibini F_2 va sopolimerdagi M_2 monomerning o'rtacha molyar qismi bilan F_2 qiymatlari o'rtasidagi bog'lanish egriligi. $r_1=0,15$, $r_2=1,22$.

f_2, F_2 va F_1 – monomerlarning molyar qismi

f_{02}, M_2 -monomerning boshlang'ich molyar qismi

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

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

$$Q_{n1} = P_{1,1}^{n-1} \cdot P_{1,2} \quad (8.19)$$

Bunda

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

Bundan

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

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

$$\frac{\sum_1^{\infty} n Q_n}{\sum_1^{\infty} Q_n} = n P_{1,1}^{n-1} \cdot P_{1,2}^2 \quad \text{ga eng bo'ladi.} \quad (8.20)$$

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

$$\bar{n}_1 = \sum_1^{\infty} n Q_n / \sum_1^{\infty} Q_n = \frac{1}{P_{1,2}}; \bar{n}_1 = \frac{1}{P_{1,2}} \quad (8.21)$$

Sopolimer zanjiridagi M_2 monomerning ketma-ketligi uchun

$$\bar{n}_2 = \frac{1}{P_{2,1}} \quad (8.22)$$

bilan ifodalanadi.

Yuqori keltirilgan tenglamalar asosida hisiblashlarga ko'ra sopolimer zanjirining biror kesmasida monomerlar quyidagicha tartibda o'zaro ketma-ket joylashgan bo'lishi mumkin. (8.2-jasdval).

8.2-jasdval

Sopolimerning tarkibida monomerlar bo'g'inlarining ketma-ket joylashish tartibi

Diada va triadaning turlari	Hosil bo'lish ehtimolligi	Triada diadaning umumiy soniga nisbatan qismi
M_1M_2 M_1M_2 M_2M_2 M_2M_2	$\left. \begin{matrix} P_{1,1} \\ P_{1,2} \end{matrix} \right\} \sum = 1$ $\left. \begin{matrix} P_{2,2} \\ P_{2,1} \end{matrix} \right\} \sum = 1$	$F_1P_{1,1}$ $F_1P_{1,2}$ $F_2P_{2,2}$ $F_2P_{2,1}$
$M_1-M_1-M_1$ $M_1-M_1-M_2$ $M_1-M_2-M_1$ $M_1-M_2-M_2$ $M_2-M_2-M_2$ $M_2-M_2-M_1$ $M_2-M_1-M_2$	$\left. \begin{matrix} P_{1,1}P_{1,1} \\ P_{1,1}P_{1,2} \\ P_{1,2}P_{2,1} \\ P_{1,2}P_{2,2} \end{matrix} \right\} \sum = 1$	$F_1 P_{1,1} P_{1,1}$ $F_1 P_{1,1} P_{1,2}$ $F_1 P_{1,2} P_{2,1}$ $P_1 P_{1,2} P_{2,2}$

$M_2-M_1-M_1$	$\left. \begin{array}{l} P_{2.2}P_{2.2} \\ P_{2.2}P_{2.1} \\ P_{2.1}P_{1.2} \\ P_{1.2}P_{1.1} \end{array} \right\} \sum = 1$	$\left. \begin{array}{l} F_2P_{1.1}P_{2.2} \\ F_2P_{2.2}P_{2.1} \\ F_2P_{2.1}P_{1.2} \\ F_2P_{2.1}P_{1.1} \end{array} \right\} \sum = 1$
---------------	--	--

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

$$\begin{aligned} \% (M_1-M_2) &= R/2; & \% (M_2-M_1) &= R/2; \\ \% (M_1-M_1) &= \% (M_1-R/2); & \% (M_1-M_2) &= \% (M_2-R/2) \end{aligned} \quad (8.23)$$

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

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

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

Diadalarining ketma-ketlik ehtimolligi

$$\begin{aligned} P_{1.2} &= \frac{R}{\%2M_1}; p_{1.1} = \left(\%M_1 - \frac{R}{2} \right) / \%M_1 \\ P_{2.2} &= \left(\%M_2 - \frac{R}{2} \right) / \%M_2; P_{2.1} = \frac{R}{\%2M_2} \end{aligned} \quad (8.24)$$

$P_{2.2}+R_{2.1}=1$ bo'ladi

Xuddi shu usulda M_2 monomer bo'g'inini uchun zanjirning xoxlagan qismidagi ketma-ketlik ehtimolligi hisoblab topiladi. Shunday qilib, sopolimer tarkibi r_1 va r_2 kattaliklarining monomerlar va o'zayotgan makroradikallarning xususiyatlariga bog'liq ekanligini ko'ramiz. 1917 yilda T.Alfrey va K.Prays sopolimerlanish doimiyliklarini reaksiyaga kirishayotgan monomerlarning tuzilishiga bog'liqligini o'zlari ishlab chiqqan **Q-e sxemasida** ko'rsatib berdilar.

Alfrey-Praysning Q-e sxemasi

Bu sxemada har bir o'suvchi zanjirning doimiylikini 4 ta kattalik orqali ifodalanadi.

$$k_{1.1} = P_1 \cdot Q_1 \cdot \exp[-e_1^2]$$

$$k_{1.2} = P_1 Q_2 \cdot \exp[-e_1 \cdot e_2]$$

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

Monomer molekulasining va o'sayotgan M_1 radikalning o'rinbosarlar ta'sirida qutblanishini ko'rsatuvchi kattaliklar e_1 va e_2 bilan ishoralanadi. Ularning qiymati musbat va manfiy bo'lishi mumkin. $k_{1.1}$ va $k_{1.2}$ nisbiy qiymatlarini r_1 kattalik orqali ifodalab, (8.24) tenglamani quyidagi ko'rinishga keltiramiz:

$$r_1 = \frac{k_{1.1} P_1 Q_1 \exp[-e^2]}{k_{1.2} P_1 Q_2 \exp[-e_1 e_2]} = \frac{Q_1}{Q_2} \exp[-e_1 (e_1 - e_2)] \quad (8.25)$$

shuningdek,

$$r_2 = \frac{Q_2}{Q_1} \exp[-e_2 (e_2 - e_1)] \quad (8.26)$$

Bu ikkala tenglamaning o'zaro ko'paytmasidan $r_1 r_2 = \exp[-(e_1 - e_2)^2]$ hosil bo'ladi (8.27). Yuqorida keltirilgan empiric tenglamalar asosida monomerlarning (Q-e sxemasi yordamida) reaksiyaga kirishish qobiliyatlarini tajriba yo'li bilan aniqlash mumkin.

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

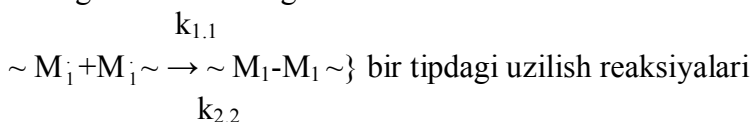
Bu sxemaning hazariy asoslarini qoniqarli deb bo'lmaydi, chunki (Q-e) sxemasi asosan empirik va taxminiy xarakterga ega bo'lgani uchun nazariy asosga ega emas. Shunga qaramay, amaliy tajribalar asosida bu sxemadan foydalanib sopolimerlanish kattaliklarining qiymatlarini izohlab berish mumkin. Keyingi vaqtlarda Q va e ning qiymatlarini monomerlarning fizikaviy xossalari o'rganish yordamida aniqlashga urinishlar bo'ldi. Natijada bu usul yordamida monomerlar tarkibidagi qo'shbog'ning UF- nur yutishini o'rganish bilan monomerni nur yutish maksimumi λ_{n-1} bilan $\lg Q$ orasidagi chiziqli korrelyativ bog'lanish aniqlandi. Bundan tashqari YaMR usuli yordamida ham qo'shbog'ning qutblanishi e bilan $^{13}_6C$ atomining kimyoviy siljoshi o'rtasidagi bog'lanish aniqlandi. Shunday qilib, Q va e ning qiymatlarini aniqlash bilan hali o'rganilmagan monomerlar sistemasi uchun r_1 va r_2 qiymatlarini hisoblab chiqib, ularning nisbiy reaksiyaga faolligi haqida mulohaza yuritish mumkin bo'ldi.

Sopolimerlanish jarayoniga haroratning ta'siri yaqqol ko'zga tashlanadi. Bunday holatda sopolimerlanish reaksiyasining mexanizmi ham o'zgaradi. Radikal sopolimerlanish jarayonining xarakterli asoslaridan biri r_1 va r_2 qiymatlariga erituvchi tabiatining amalda ta'sir qilmasligidir. Sopolimerlanish davrida polimer fazasining ajralishi getrofazali sopolimerlanishga olib keladi. Natijada hosil bo'layotgan sopolimerning tarkibi bir jinsli fazada hosil bo'lgan sopolimer tarkibida farq qiladi. Bu cheklanishlar sopolimerlanish jarayonini biror muhitda, cho'ktiruvchi moddalar ishtirokida yoki inert erituvchilarda olib borilganda deyarli kuzatilmaydi. Sopolimer qutbsiz muhitda qo'shimcha ravishda qutblangan monomer molekulasiga bilan, qutbli muhitda esa kam qutblangan monomer bilan boyiydi. Getrofazali sopolimerlanishda har xil fazada bir vaqtda turli xil reaksiyalarning borishi natijasida sopolimer har xil kompozitsiyalardan tarkib topgan bo'ladi. Sopolimerlanish jarayonini suspenziyada yoki emulsiyada olib borilganda, monomerlarning suv fazasidagi eruvchanligi va mitsellada monomer molekulasining har xil tezliklarida diffuziyalanishida hosil bo'layotgan polimer zarrachalarni tanlab yutishi natijasida sopolimerlarning tarkibi har xil bo'ladi. Ayniqsa radikal sopolimerlanish jarayoniga reaksiya muhitning tabiati ham katta ta'sir ko'rsatadi bu ta'sir monomerlarning funksional faol guruhlari bilan faol markazlar o'rtasida donor akseptor bog'lanishlar hosil bo'lishi natijasida ro'y beradi. Bu bog'lanishlar asosida reaksiyaga kirishayotgan monomerlarning funksional guruhi bilan faol markazlar kuchlangan bog'liq ichki molekulyar komplekslar hosil qiladi. Bu komplekslarning monomer molekulari bilan birikishi natijasida sopolimer tarkibi o'zgaradi. Masalan, sopolimer tarkibining hamda r_1 va r_2 kattaliklari qiymatlarining o'zgarishi akril yoki metakril kislotalarning, akril yoki metakrilamid, vinilperidin, N-vinilpirrolidon, N-vinilkarbazol kabi monomerlarning erituvchi molekulari bilan bodorod bog'lar hosil bo'lish sababli yuzaga chiqadi.

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

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

Erkin radikallarning umumiy miqdorini o'zgarimas deb, zanjirning uzilishi quyida keltirilgan 3 turdagi reaksiyalarning tezliklaridan iborat bo'ladi deb faraz qilamiz:



$\sim M_2^+ + M_2^- \sim \rightarrow \sim M_2 - M_2 \sim$ bir tipdagi uzilish reaksiyalari

$k_{1,2}$

$\sim M_1^+ + M_2^- \sim \rightarrow \sim M_1 - M_2 \sim$ qarama-qarshi tipdagi uzilish reaksiyalari

$v_{in} = v_{uz} = k[M]^2$ stasionar holat uchun faol markaz hosil bo'lish reaksiyasining tezligi:

$$v_{in} = (k_{uz})_{1,1}[M_1]^2 + (k_{uz})_{1,2}[M_1][M_2] + (k_{uz})_{2,2}[M_2]^2 \quad (8.28)$$

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

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

Sopolimerlanish jarayonining umumiy tezligi esa zanjirning uzilish reaksiyalarini hisobga olgan holda quyidagicha ifodalanadi:

$$v_{sop} = \frac{r_1[M]^2 + 2[M_1][M_2] + r_2[M_2] \cdot \sqrt{v_{in}}}{\sqrt{r_1^2 \delta_1^2 [M_1]^2 + 2\varphi r_1 r_2 \delta_1 \delta_2 [M_1][M_2] + r_2^2 \delta_2^2 [M_2]^2}} \quad (8.29)$$

bundan

$$\delta_1 = \sqrt{\frac{(k_{uz})_{1,1}}{k_{1,1}^2}}; \quad \delta_2 = \sqrt{\frac{(2k_{uz})_{2,2}}{k_{2,2}^2}} \varphi$$

$$\varphi = \frac{(k_{uz})_{2,2}}{2(k_{uz})_{1,1}(k_{uz})_{2,2}}; \quad \text{bu yerda} \quad (k_{uz})_{1,2}; (k_{uz})_{2,2};$$

$(k_{uz})_{1,1}$ - zanjirning uzilish tezliklarining doimiyligi.

Qarama-qarshi zanjirning uzilish kattaligining qiymati $\varphi \geq 1$ bo'ladi. Demak, monomer bo'g'inlarining sopolimer zanjirida ketmaketligi ortishi bilan ya'ni, $r_1 r_2 \leq 1$ ning kamayishi bilan φ qiymati ortib boradi. Demak, zanjirning uzilishida qutblanish effekti e donor-akseptor o'zaro ta'sir ko'rinishida (xuddi zanjirning o'sishi davridagidek) kerakli omil hisoblanadi. Masalan, vinilasetat-stirol sistemasida passiv monomerning faol monomer bilan sopolimerlanish jarayonida mo'l miqdor sterol ta'sirida vinilasetatning polimerlanishi to'xtaydi. Ya'ni "faol" sterol vinilasetat radikali bilan birikib, uning faolligini susaytiradi. Natijada makromolekula zanjiri vinilasetat va sterol bo'g'inlaridan iborat sopolimer hosil bo'ladi.

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

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

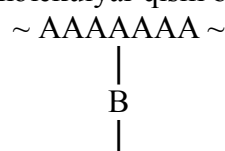
Payvand va blok sopolimerlar olish

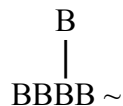
Tabiiy, sintetik va suniy yuqori molekulyar birikmalarning sanoat talabiga javob bera oladigan qator xossalarini takomillashtirish maqsadida payvand va blok (qo'shma) sopolimerlar olish usullaridan keng foydalaniladi.

Blok va payvand sopolimerlar makromolekula zanjiri chiziqli tizilishiga ega bo'lib, ikki yoki undan ortiq turdagi monomerlar bo'g'inidan tashqil topgan molekulyar zanjir qismlaridan iborat bo'ladi. Bu molekulyar zanjirning uzunligi bir necha o'nlab parametrga teng bo'ladi. Blok sopolimerlar makromolekulalari o'zaro kimyoviy bog'lar bilan birikkan ikki xil yaxlit-yaxlit polimer zanjirlaridan tuzilgan bo'ladi.



Payvand sopolimer makromolekulasining tuzilishi tarmoqlangan bo'ladi. Ularning asosiy zanjirini tashqil etgan A monomer bo'g'inlaridan iborat makromolekulaga yon tarmoq hosil qilib, boshqa B monomer bo'g'inlaridan iborat molekulyar qism birikkan bo'ladi:

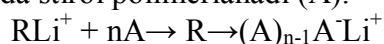




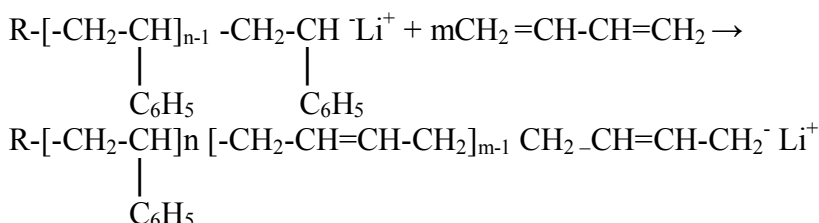
Blok va payvand sopolimer makromolekulalari zanjiriga ko'pchilik qismlari turli monomer bo'g'inlaridan iborat bo'lib, ularning ba'zi xossalari shu monomerlar gomopolimerlarining xossalarini ifodalaydi. Masalan, yon tarmog'i polistirol zanjiridan tashqil topgan tabiiy kauchukning payvand sopolimerining kinetic zanjiri ikkita maksimumdan iborat bo'lib, ulardan biri tabiiy kauchukning molekulyar zanjiriga tegishli – 40⁰S da namoyon bo'lsa, ikkinchisi - 100⁰S da kuzatilib, u polistirolning molekulyar zanjirini xarakterlaydi.

Blok sopolimerlarning olinishi usullari

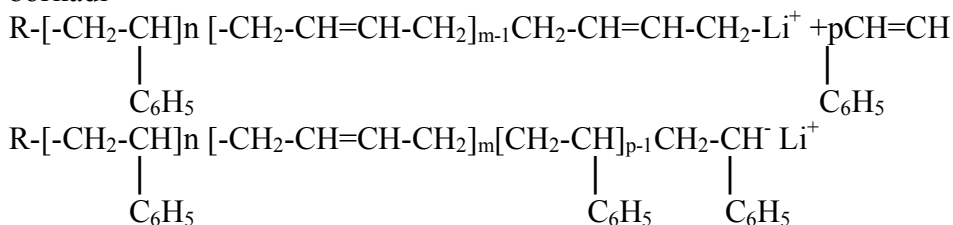
Blok sopolimerlar asosan ikki yoki undan ortiq monomerlarni bosqichli polimerlanish usuli bilan yoki chiziqsimon zanjirli polimerning boshqa monomer (gomopolimer) bilan sopolimerlanish natijasida olish mumkin. Har ikkala usulda ham polimerlanishning dastlabki bosqichida ushida B monomerni biriktira oladigan faol markaz tutgan A monomer bo'g'inlaridan iborat molekulyar zanjir hosil bo'lishi bilan boshlanadi. Masalan, stirolning butadiene yoki izopren bilan blok (qo'shma) sopolimerini olishda avval litiy-organik katalizator ishtirokida uglevodorodli erituvchi muhitida stirol polimerlanadi (A).



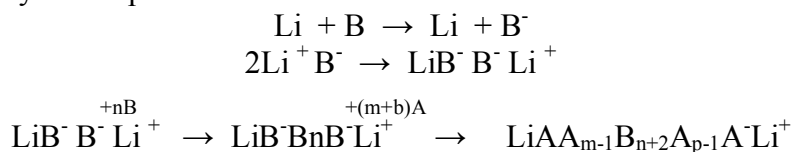
Hosil bo'lgan polistirol zanjirining uchida faol ionlarning saqlanishi hisobiga sistemaga butadien yoki izoprenni qo'shish (B) bilan polimerlanish jarayoni davom etadi:



Sanoat uchun ahamiyatli xossalarga ega bo'lgan sopolimer olishda yana stirol dan qo'shib boriladi

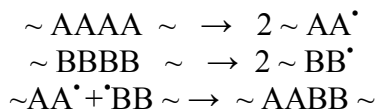


Polimerlanish uchun olingan stirol butunlay sarflangandan so'ng hosil bo'lgan polimer katalizator dan va erituvchidan ajratib tozalanadi. Bu usul bilan olingan blok sopolimer oddiy xona haroratida vulkanizator ga o'xshash xossaga ega bo'lib, 140⁰S dan yuqori rezina aralashmalari uchun xomashyoga o'xshash yoki termoplastlarga o'xshash tez qayta ishlovchan bo'ladi. Shuning ushun bunday qo'shma sopolimerlarni t e r m o e l a s t o p l a s t l a r deyiladi. Bundan tashqari butadienni litiy metalida polimerlab, sterol bilan qo'shma sopolimerlar olish mumkin. Bu usulda o'sayotgan zanjirni har ikkala tomoniga sterol birikib (A) faol bifunksional guruhlarni hosil qilgani uchun uchlamchi- qo'shma yaxlit sopolimerlar olinadi.



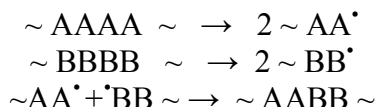
Ammo hosil bo'lgan termoelastoplastning tarkibida turli qoldiqlar aralashmasi mavjudligi tufayli uning sifati va ba'zi xossalari pasayadi. Bulardan tashqari, qo'shma sopolimerlar quyidagi usullar bilan olinadi:

1) Ikki xil polimer makromolekulalari fizikaviy ta'sir (balslash, ultratovush to'liqlari, har xil nur va h.k.) da makroradikallarga aylanib, ularning rekombinasiyalanishi tufayli qo'shma sopolimerlar hosil bo'ladi:

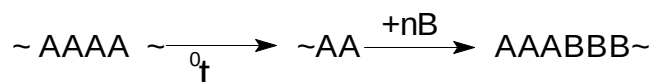


Ammo hosil bo'lgan termoelastoplastning tarkibida turli qoldiqlar aralashmasi mavjudligi tufayli uning sifati va ba'zi xossalari pasayadi. Bulardan tashqari, blok sopolimerlar quyidagi usullar bilan olinadi:

1) Ikki xil polimer makromolekulalari fizikaviy ta'siri (balslash, ultratovush to'liqlari, har xil nur va h.k.) da makroradikallarga aylanib, ularning rekombinasiyalanishi tufayli qo'shma sopolimerlar hosil bo'ladi:

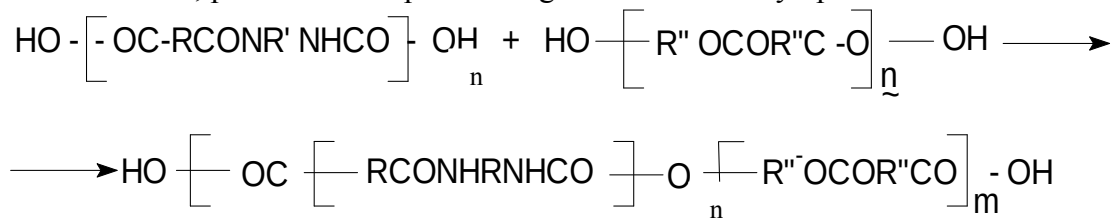


2) Biror polimer makromolekularini faollash yuli bilan makroradikallar hosil qilinadi va bu faol markazlarga boshqa monomer ta'sir ettirib, qo'shma sopolimer olinadi.



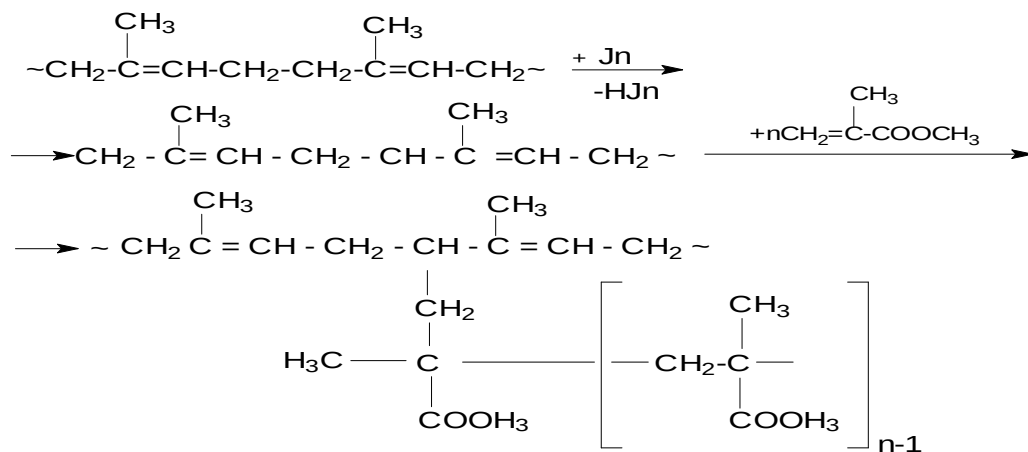
3) Makromolekularining uchlarida har xil funktsional atomlar guruhi tutgan ikkala oligomer yoki polimerning uzaro polikondensatlanishi natijasida qo'shma sopolimer olinadi.

Masalan, poliamid bilan poliefirning uzaro ta'siri tufayli poliamidoefirlar hosil bo'ladi:



Payvand sopolimerlarning olinish usullari

Payvand sopolimerlanish jarayonidan asosan tabiiy polimerlarga yangi xususiyatlar berish maqsadida foydalaniladi. Jumladan cellyuloza, kauchuk va shunga o'xshash polimerlarni payvand sopolimerlarini olish bilan ularning bir qator xossalari yaxshilanib, turli materiallar olishda asosiy xomashyo sifatida ishlatiladi. Kauchukning payvand sopolimerlarini olish uchun uni turli radikal hosil qiluvchi moddalar bilan qayta ishlanadi. Bunda kauchuk makromolekulasi zanjirida faol markazlar hosil bo'ladi. Bu faol markazlar monomer molekulalarining yon tarmog'ini hosil qilib polimer zanjiriga birikishni tezlashtiradi. Misol tariqasida kauchukning metilmetakrilat bilan hosil qilgan payvand sopolimerlarini olish jarayonini keltirish mumkin:

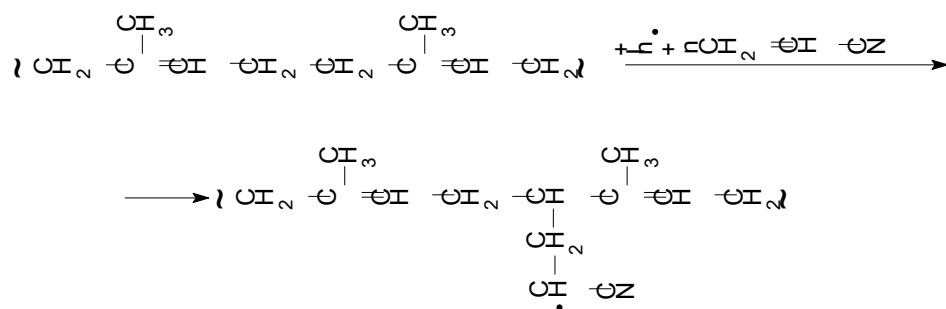


Bu erda J_n - inisiator radikal.

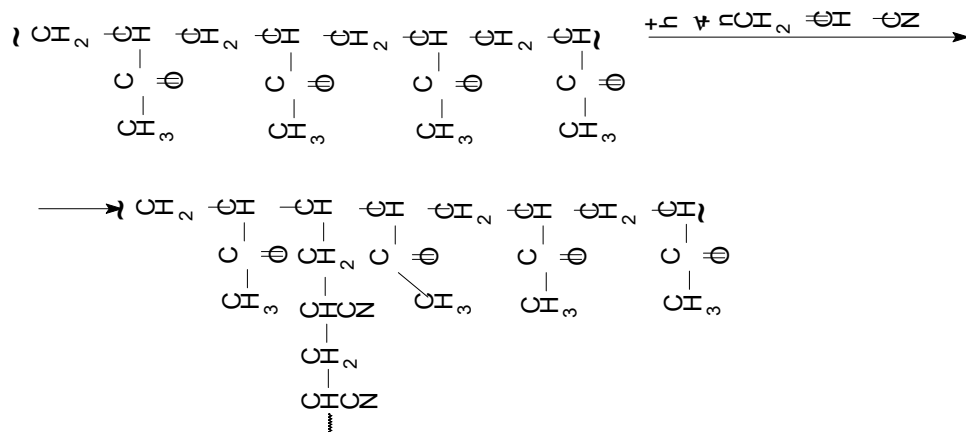
Jarayon davrida payvand sopolimer bilan birgalikda ishlatilgan monomerlarning gomopolimeri ham hosil bo'ladi. Tabiiy kauchukning payvand sopolimerlari eritmada yoki muayyan aralashtirgichlarda kauchuk yoki uning lateksini monomerda buktirib turli inisiatorlar ishtirokida (shu inisiatorlarning parchalanish haroratida, 60-80⁰ C) qayta ishlab olinadi.

Shuningdek, payvand sopolimerlarini quyidagi usullar bilan ham olish mumkin:

1) Monomerning polimerlanish reaksiyasi biror polimer ishtirokida olib boriladi: polimer makromolekulasi sanjirida faol markazlar hosil bo'ladi va zanjirning monomerga uzatilishi natijasida payvand sopolimerlar olinadi. Masalan, taviy kauchuk stiro va akrilonitril bilan tueli xil inisiatorlar ta'sirida payvand sopolimer hosil bo'ladi.



2) Polimer makromolekularini dastlab turli usulda ionlashtirib yoki nurlar ta'sirida faolligini oshirib, keyin ularga monomerlar ta'sir ettirish yuli bilan pauvand sopolimerlar olinadi; masalan, polivinilketonlar bolan akrilonitril aralashmasini ultrabinafsha nurlar ta'sirida polimerlab payvand sopolimerlar olinadi:



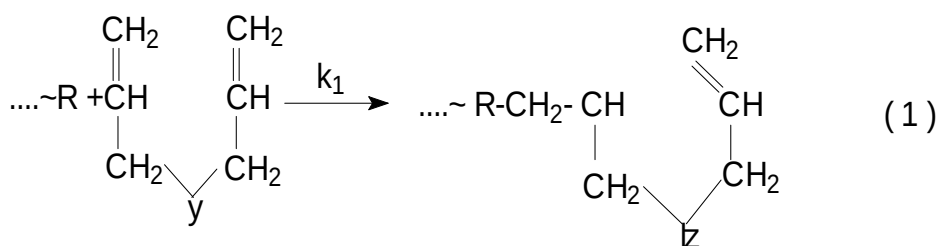
Halqali polimerlanish (yopiq zanjirli polimerlanish)

Tarkibida ikki qo'shbog' tutgan monomerlarning molekulararo ta'siri natijasida halqali makromolekulalar hosil qilib polimerlanish - halqali yoki yopiq zanjirli polimerlanish deyiladi. Chunonchi, dien uglevodoridlarning polimerlanishi natijasida asosiy makromolekula zanjiri yopiq monomer halqalardan iborat bo'lgan polimerlar hosil bo'ladi. Hosil bo'lgan polimerlar tarkibida qo'shbogning yuqligi chiziqli makromolekula zanjiri yopiq bug'inli (halqali) polimerlanish jarayonida hosil bo'lganligidan darak beradi.

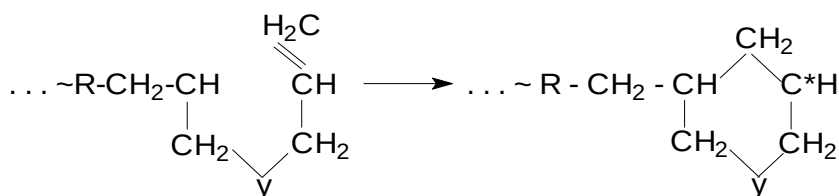
Yopiq halqali polimerlanish o'zining xarakteriga ko'ra ikki xil tarzda: zanjirli yoki bosqichli mexanizm bo'yicha sodir bo'lishi mumkin. Eng ko'p tarqalgan yopiq halqali polimerlanish turlaridan biri- ichki va molekulararo ta'sir natijasida molekulasi zo'riqishga uchramagan yopiq zanjirli dien organik birikmalarning polimerlanishidir.

Masalan, radikal inisiatorlar ta'sirida pentadienning -1,6 va 2,5 hosilalarining polimerlanishu natijasida makromolekulaning asosiy zanjirida olti a'zoli alifatik yopiq bo'g'inlardan iborat polimerlar hosil bo'ladi.

Polimerlanish jarayonining mexanizmi quyidagicha tavsflanadi. Faol markaz tutgan usayotgan zanjirning uchi erkin radikalning bimolekulyar ta'siri natijasida dien molekulasining qo'shboqlaridan biri bilan birikadi.

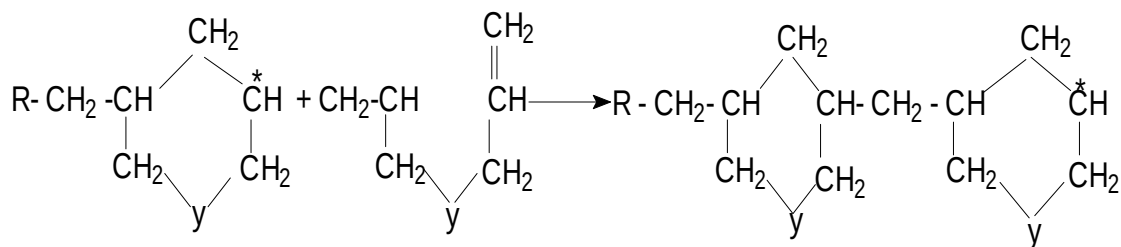


Qo'sh bog` bilan g'alayonlangan uglerod atomining ichki molekulyar o'zaro ta'siri natijasida yopiq halqada faol markaz hosil bo'ladi;

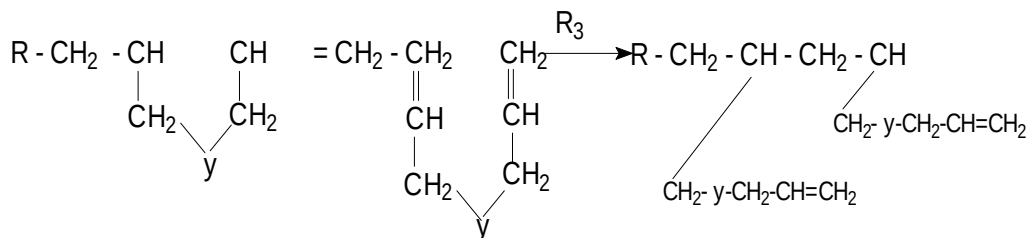


bu erda, y - geteroatom. N; O; S; P.

Hosil bo'lgan yopiq halqali faol markaz monomer molekulari bilan birikib zanjirning qaytadan o'sushini boshlab beradi.



Shuningdek, sistemada o'sayotgan zanjir bilan bir qatorda qarama-qarshi, o'suvchi makroradikallar ham monomer molekulasiga bilan bimolekulyar birikishi tufayli halqali tuzilishiga ega bo'lgan o'sayotgan zanjirni buzilishiga olib keladi:



Makromolekulada yopiq halqali zanjirning hosil bo'lish ehtimolligi (2) va (3) reaksiyalarning o'zaro munosabatidan kelib chiqadi va ular son jihatdan:

$$K = \frac{R_1}{R_2 + R_3[M]} \quad (8.30)$$

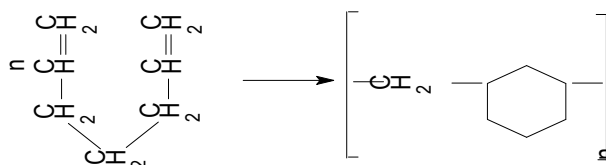
R_1 va R_2 - elementar reaksiyalar tezliklarining doimiyliklari.

K_{yon} - yopiq halqali polimerlanish jarayoni tezligining doimiyliklari.

O'z-o'zidan ma'lumki, $[M]$ monomerlarning polimerlanishi natijasida makromolekula zanjirida yopiq halqaning hosil bo'lishi monomerning tabiatiga, tuzilishiga hamda polimerlanish jarayonining shart-sharoitiga bog'liq bo'ladi. Yopiq zanjirli polimerlanishning asosiy xususiyatlaridan biri shundaki, bu usul yordamida yuqori o'ziga xos xossalarga ega bo'lgan kamyob, karbo- hamda geterozanjirli polimerlar, sopolimerlar olinadi. Masalan, akril va metakril angidrid, N-metildimetakrilamid va boshqa simmetrik dien organik birikmalar qo'shbo'g'larining faolliklari tufayli radikal polimerlanishga oson uchrab, yopiq halqali polimerlar hosil qiladi.

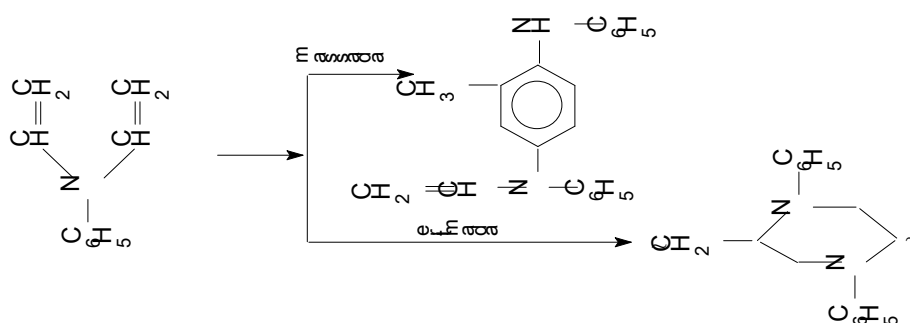
Shuningdek, diallil birikmalarining yopiq halqasi radikal polimerlanish asosida, bir qator getero halqali polimerlar sintez qizlingan:

To'yinmagan polienlar halqali polimerlanishga oson kirishadi. Geptadien-1,6 anion-kordinasion polimerlanishi natijasida polimetilensiklogeksan hjsil bo'ladi.



Polimerlar zanjirida yopiq monomer halqalari ikki yoki undan ortiq monomer molekulalarining o'zaro ta'siri natijasida hosil bo'lishi mumkin.

Masalan, N1, N- divinilanilin (1,4-dien)ning radikalli polimerlanishida makromolekula zanjirida yopiq monomer halqalari monomerning ikki molekulasini o'zaro ta'sirlashuvi tufayli hosil bo'ladi;



Xuddi shunday yopiq halqali polimerlar malein angidrid bilan divinil efirini sopolimerlanishi natijasida ham hosil bo'ladi.

Vinilasetatning divinilasetal bilan yopiq halqali sopolimerlanishi natijasida komponentlarning har qanday nisbatlarida ham polimerlanib azeotrop tarkibli sopolimerlar hosil bo'ladi.

Yopiq halqali polimerlarning tuzilishini o'rganish uchun ularni kaliy perxlorat bilan qo'shib yuqori haroratda qizdiriladi, hosil bo'lgan aromatik uglevodorodlar hosilasini ajratib olib, dastlabki birikmalarning tarkibi va tuzilishi IK, YAMR, UF spektroskopik usullari bilan o'zaro solishtirib aniqlanadi.

Tayanch so'z va iboralar

S o p o l i m e r l a n i s h jarayoni - ikki yoki undan ortiq tur monomerlarning birgalikda polimerlanish jarayoniga aytiladi

G o m o p o l i m e r l a r- makromolekulaning tarkibi faqat bir xil monomer molekula bo'g'inlaridan tashqil topgan polimerlardir

Savollar

- 1 Sopolimerlanish nima?
2. Gomopolimerlanish deb nimaga aytiladi?
3. Sopolimerlanish jarayonida o'sayotgan radikallar bilan monomerlarning o'zaro ta'sirlashuvi natijasida necha turdagi reaksiyalar sodir bo'ladi ?
4. $r_1=1$; $r_2=1$ bo'lganda azeotrop aralashma hosil bo'ladimi?
5. $r_1<1$; $r_2<1$, $r_1 * r_2<1$ bo'lganda har ikkala monomer qanday monomerlar bilan birikadi?
6. $r_1>1$; $r_2>1$ bo'lganda sopolimer zanjiri qaysi monomer bo'gini bilan boyian bo'ladi?
7. $r_1>1$; $r_2>1$ bo'lganda azeotrop aralashma hosil bo'ladimi?
8. r_1 va r_2 kattaliklarning qiymati birdan yuqori bo'lganda qanday polimer hosil bo'ladi?
9. Blok sopolimerlar qanday olinadi?
10. Payvand sopolimerlar necha usulda olinadi?

9-ma'ruza. Ionli polimerlanish reaksiyasi

Katyon va Anion polimerlanish

Reja

1. Kation polimerlanish. Katalizatorlar va hamkor (sokatalizator) katalizatorlar.
2. Anion polimerlanish. Anion polimerlanish katalizatorlari.

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

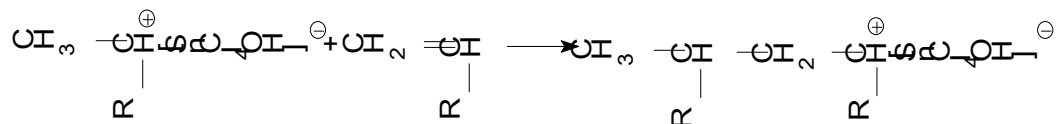
Shunday qilib, ionli inisiatorlar yoki jarayon tezligini ionlar yordamida tezlashtiruvchi moddalar ishtirokida sodir bo'ladigan polimerlanish jarayoni ionli polimerlanish deyiladi.

Organik modda molekulasi tarkibidagi uglerod atomining zaryadlangan zarracha-ion holiday mavjud bo'lishini olimlar Balden 1903 yilda va Tang 1921 yilda ba'zi organik moddalarning eritmalarini elektr utkazuvchanlik xossalarini o'rganish natijasida aniqlagan edilar. Keyinchalik N.Berrum 1926 yilda kimyo faniga juft zaryadli ionlar tushunchasini kiritdi. Faynman naftalinning natriyli to'zining EPR spektrini o'rganib, organik anionlarning metal atomlari bilan ion jufti holiday mavjud bo'lishini fizikaviy usullar yordamida isbotladi. Shunday qilib, fanda yuqori reaksiya faollikka ega bo'lgan ionlar ta'sirida yuqori molekulyar birikmalar olish mumkin bo'ldi.

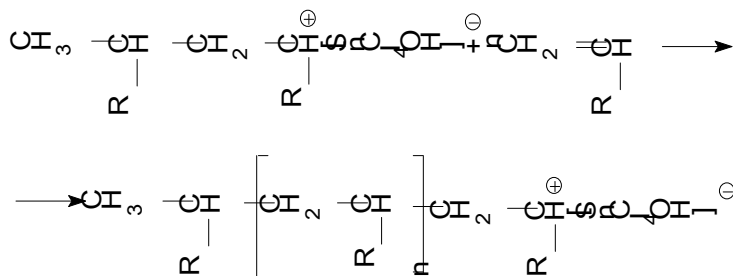
Ionli polimerlanishning qulayliklaridan biri polimerlanish jarayonini nihoyatda past haroratda olib borish imkonini (-50 dan- 130°C) beradi.

1. Kation polimerlanish. Katalizatorlar va hamkor (sokatalizator) katalizatorlar.

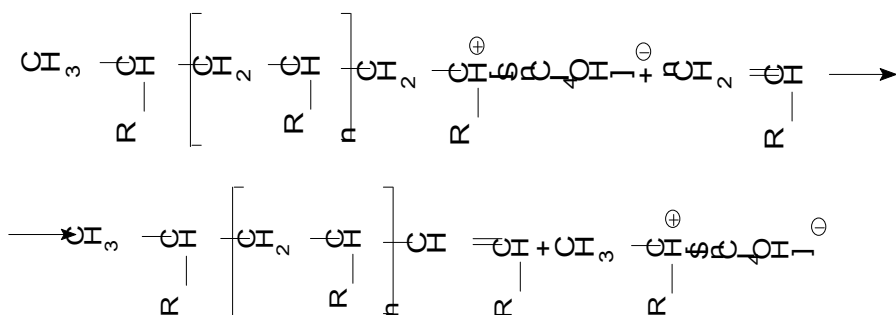
1877 yilda A.M.Butlerov izobuteleni sulfat kislota ishtirokida birinchi marta polimerlab, poliizobutilen hosil qildi. Demak, kationli polimerlanish kuchli kislotalar va ntz ionlarga ajraluvchi



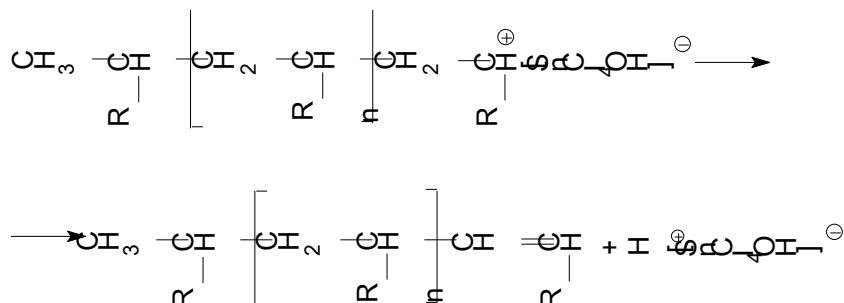
2) Zanjirning o'sishi



3) Zanjirning uzilishi faol markazning monomer molekulasiga uzatilishi natijasida sodir bo'ladi.



Shunday qilib kinitik zanjir shu tartibda davom etadi. Zanjirning uzilishi esa katalitik faol kompleksning ajralib chiqishi natijasida sodir bo'lishi mumkin:



Keltirilgan polimerlanish jarayoni mexanizmining sxemasidan ko'rinib turibdiki, kationli polimerlanish davrida makrion zanjirining oxirgi monomer halqasidagi qo'shbogning elektron buluti bog' bo'ylab, uglerod atomidan siljishi natijasida bu uglerod atomi musbat zaryadlangan karboniyonga aylanadi. Bunday karbokation, elektron zichligi ortiq bo'lgan qo'shbogning CN 2 – guruhi bilan oson birikadi va natijada monomer molekulalari usayotgan polimer zanjirida qat'iy tartib bilan “boshga - dum” holda birikib boradi.

Kationli polimerlanishda katalizator bilan sokatalizatorning miqdori stexiometrik nisbatda bo'lganda polimerlanish tezligi ortib, hosil bulayotgan polimerning molekulyar massasining kamayishiga olib keladi. Bundan tashqari sokatalizatorning faolligi muhitning harakteriga bog'liq bo'ladi. Masalan, hlorid kislota qutbli erituvchilar muhitida polimerlanishni tezlashtirib yuboradi. Natijada makromolekula zanjiri yuqorida keltirilgan qonuniyat asosida o'sib boradi. Zanjirning uzilishi monomolekulyar mexanizm qonuniyatlari asosida boradi (va bu holat amaliy tajribalar yordamida isbotlangan).

Stirolning SnCl₄ ishtirokida polimerlanishi misolida ko'rganimiz kabi polimerlanish tezligi katalizatorning miqdoriga tug'ri proporsional bulad. Urtacha polimerlanish darajasi esa katalizator miqdoriga bog'liq bo'lmay, monomer miqdoriga tug'ri proporsionaldir.

Ionli polimerlanish jarayoni uchun sistemada sodir bo'lishi mumkin bo'lgan hamma elementar reaksiyalarni hisobga olib, kation polimerlanishining alohida bosqichlari uchun jarayonning tezligini quyidagi tenglamalar orqali ifodalash mumkin.

a) faol markaz hosil bo'lishi tezligi $v_1 = r_1 [M] [Kat]$; bu yerda, $[M]$ –monomer miqdori; $[Kat]$ –katalizator miqdori.

b) Zanjirning o'sishi $v_2 = k_2 [M] [M^+]$, bu yerda, $[M^+]$ -makroion miqdori.

c) Zanjirning uzilishi $v_3 = k_3 [M^+]$. Stacionarlik tartibiga asosan $v_1 = v_3$, u holda,

$$k_1 [M] [Kat] = k_3 [M^+] va [M^+] = \frac{k_1}{k_3} [M] [Kat] \quad (9.1)$$

Polimerlanish darajasi zanjirning o'sish va uzilish tezliklarining nisbatiga teng bo'ladi.

$$P = \frac{v_2}{v_3} = \frac{k_2 [M] [M^+]}{k_3 [M^+]} = \frac{k_2}{k_3} [M] \quad (9.2)$$

Demak,

$$P = \frac{k_2}{k_3} [M] \quad (9.3)$$

Polimerlanish darajasi monomer miqdoriga proporsional bo'lib, katalizatorning miqdoriga bogliq emas.

Kationli polimerlanish jarayonining faollanish energiyasi radikalli polimerlanish jarayonidagiga qaraganda kichik qiymatga ega. Ba'zan uning qiymati 63 kJ/molni tashkil etadi. Shuning uchun ham qat'iy tartibli tarmoqlanmagan yuqori molekulyar birikmalar kationli polimerlanish usuli bilan – 40-50°C da olinadi.

Kationli polimerlanishning umumiy tezligi.

$$v_{umumiy} = v_1 P = k_1 [M] [Kat] \frac{k_2}{k_3} [M] = k_{um} [Kat] [A]^2 \quad (9.4)$$

monomer miqdorining o'zgarmasligini e'tiborga olib,

$$v_{um} = k_{um} [Kat]$$

Demak, polimerlanish jarayonining tezligi katalizator miqdoriga proporsional bo'ladi.

2. Anion polimerlanish. Anion polimerlanish katalizatorlari.

To'yinmagan organik birikmalarning anionli polimerlanishini ilmiy jihatdan sistematik o'rganishga asrimizning 20-yillarida Sigler va S.B. Bebedov asos solishgan. Keyingi yllarda anion polimerlanishning amaliyot va nazariyasini ishlab chiqqan kimyogarlarning juda katta maktablari Rossiyada (S.S.Medvedev va V.V.Komarovlarning) va chet ellarda (AQSH da M.Martin, Germaniyada Shults, Kern, Bayuoter, Konada) etishib chiqdi.

Faol markaz karboanion bilan monomerlarning birikib yuqori molekulyar birikmalar hosil qilish jarayoni-anion polimerlanish deb ataladi. Anion polimerlanishga ko'p sonli, turli xil tuzilish va tartibga hamda xossalarga ega bo'lgan monomerlar uchraydi. Bunday monomerlardan eng muhimlari quyidagilar hisoblanadi:

a) To'yinmagan birikmalar $CH_2=CX'Y$

Y-vodorod, alqil.

X– Qo'shbog'dagi electron bulutning zichligini kamaytiruvchi o'rinbosarlar
(–NO₂, –CN, –COOH, –C₆H₅, –CH=CH₂).

b) Tarkibida karbonil guruhi bo'lgan birikmalar.

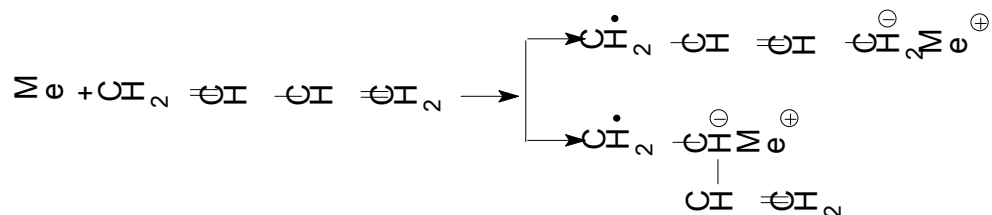
v) Qator geterohalqali birikmalar –a, b va x, w –oksidlar, tioefirlar, laktonlar, laktamlar, siloksan va boshqa birikmalar.

Anionli polimerlanish katalizatorlari sifatida ishqoriy metallar va ularning amidlari, metallorganik birikmalar, yuqori valentli metal oksidlari va eletrodonor xossasiga ega bo'lgan koordinatsion birikmalar ishlatiladi.

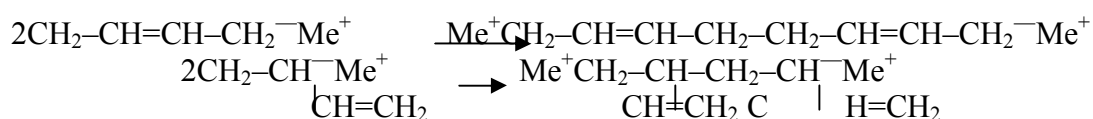
Polimerlanishning faol markaz hosil bo'lishi bosqichida katalizator bilan monomer molekulalarining o'zaro ta'siri natijasida monomer molekulasida tarkibidagi uglerod atomi

karboanionga aylanadi. Sistemada faol markaz hosil bo'lishining bu turi, polimerlanish jarayonini ishqoriy metallar va uning tuzlarini eritmasi yoki metallamidlar ishtirokida, suyuq ammiak muhitida olib borilganda kuzatiladi. Monomerlarning polimerlanishini qutbli erituvchilar muhitida ishqoriy metallar yoki metallorganik birikmalar ta'sirida olib borilganda polimerlanish jarayonining dastlabki bosqichida ion juftlari –faol komplekslar hosil bo'ladi.

To'yinmagan birikmalarining metal atomlari bilan o'zaro ta'siri natijasida ion-radikallar hosil bo'ladi:



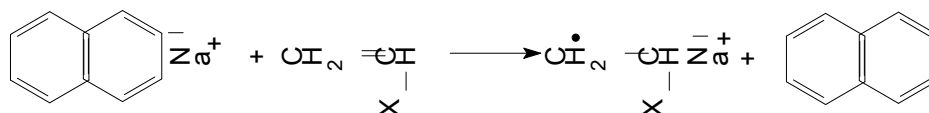
Hosil bo'lgan ion-radikallar monomerning bir yoki bir nechta molekulasini bilan tezda birikib faol kompleks–bufunksional ionlar hosil qiladi.



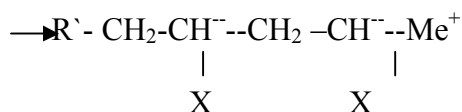
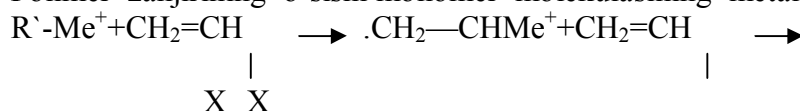
Bu reaksiyada metallorganik birikmalar hosil bo'lishi mumkin. Bu birikmalar anion polimerlanishni boshlab beruvchi initsiatorlar bo'lib qoladi. Bundan tashqari ishqoriy metallarning naftalin bilan hosil qilingan komplekslari ham anion polimerlanishning katalizatorlari sifatida ishlatiladi.



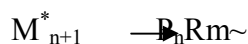
Hosil bo'lgan ion-radikal monomer molekulasini bilan birikib faol markaz hosil qiladi va naftalin molekulasini qayta regeneratsiyalanib ajralib chiqadi.



Polimer zanjirining o'sishi monomer molekulasining metall bilan birikishidan boshlanadi.



Anion polimerlanish jarayonining umumiy sxemasi ham boshqa turdagi polimerlanish jarayonlari kabi faol markazning hosil bo'lishi (2), zanjirning o'sishi (3), zanjirning uzatilishi (4) va uzilishi (5) kabi reaksiyalardan iborat bo'ladi:



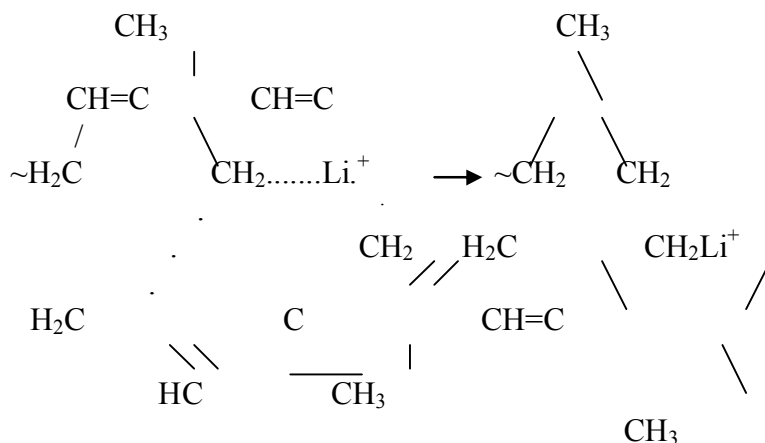
Jarayon davomida makroanion o'sayotgan polimer zanjirining oxirida manfiy zaryadni saqlab keladi, bu makroanion metallning musbat zaryadi bilan ion juftini hosil qiladi. O'sayotgan makromolekula zanjirining uchida joylashgan ion jufti o'z faolligini uzoq vaqtgacha yo'qotmaydi. Polimerlanuvchi sistemada makromolekula zanjirining o'sishi

monomerning butun miqdori sarflanib bo'lguncha davom etib, qisqa vaznli yuqori molekulyar birikma hosil bo'ladi.

Bunday polimerlar makromolekulasi zanjirida polimerlanishni davom ettira oladigan juda faol "tirik" monomer bo'g'ini saqlanib qoladi.

Polimer zanjirining o'sish tezligi sistemaning haroratiga va ion juftlarning xarakteriga bog'liq: harorat ortishi bilan zanjirning o'sish tezligi ortib boradi. Makromolekula zanjiri uchidagi juftlar orasidagi bog'ning mustahkamligi ham ion radiusining o'lchami ortishi bilan o'zgarib boradi. Bir so'z bilan aytganda, ion jufti orasidagi bog'ning mustahkamligi metal ionning o'lchami ortishi va erituvchi molekulalarining solvatlanish xossalari o'zgarishi bilan pasayib boradi. Metallorganik birikmalarning ma'lum darajada erituvchi muhitida asotsilanishi tufayli polimerlanish jarayonida zanjirning o'sish tezligi katalizatorning miqdoriga proporsional bo'ladi.

Polimerlanish jarayonining tezligi katalizator tarkibidagi metallning ion radiusi o'lchami kattalashishi bilan ortib boradi. Masalan, dien uglevodorodlarni litiy ta'sirida (1-4 ta'sirida) o'zarobirib, hosil bo'layotgan bir juft dimer monomer molekulasi bilan birikib yopiq halqali kompleks birikmaga aylantirish orqali bog'lash mumkin. Anion polimerlanish jarayonida bu kompleks kuchli koordinatsion ta'sirga ega bo'lmaydi. Natijada makromolekula zanjirida tsis-konfigrutsiyali monomer bo'g'inlarining miqdori kamayib, trans-konfigrutsiyali monomer bo'g'inlarining miqdori ortadi.



Qutbli erituvchilar muhitida esa o'sayotgan makroion bilan qarama-qarshi ionning o'zaro ta'siri kamayishi sababli sistemada erkin karboanionlar hosil bo'ladi va ular zanjir o'sishini tezlashtirib yuboradi.

Ko'pincha anion polimerlanish jarayonida o'sayotgan makromolekulalar miqdori kinetic zanjirning o'sishiga bog'liq bo'lmaydi. Shu sababdan ham reaksiya uchun olingan monomer miqdori butunlay sarf bo'lgandan keyin hosil bo'lgan makromolekula zanjirining uchida ion jufti saqlanib qoladi. Zanjirning uzilishi bilan boradigan jarayonlarda, faqat bitta o'sayotgan makromolekula qatnashadi. Zanjirning uzilishi zanjirning uchidagi monomer halqasidan gidrid ionining yoki anionning uzatilishi natijasida sodir bo'ladi. Shuningdek o'sayotgan zanjirning gidrid ionini yoki anionini tutib qolishi natijasida ham zanjir uziladi.

10-ma'ruza. Koordinatsion i ionli polimerlanish.

Reja

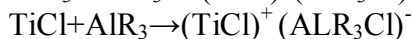
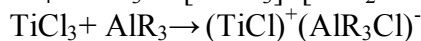
1. Koordinatsion – ionli polimerlanish. Sigler – Natta katalizatorlari. Polimerlashning amaliy usullari.

Ikki yoki uch komponentli ion komplekslar ta'sirida monomerlarning polimerlanib stereoregulyar tuzilishga ega bo'lgan yuqori molekulyar birikmalar hosil qilish jarayoni i o n k o o r d i n a t s i o n p o l i m e r l a n i s h deyiladi. Ion-koordinatsion komplekslarning monomer molekulasi bilan o'zaro ta'sirlashuvi natijasida qutblangan monomer geterolitik parchalanib faol markaz, qutblangan–monomer kompleksini hosil qiladi. Ion–koordinatsiyasi tuzilishiga ega bo'lgan yuqori darajada faol maxsus katalizatorlarni Tsigler va natta

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

Bu mexanizm bo'yicha, polimerlanish tezligi o'sayotgan zanjirning fazoviy tuzilishiga, katalizator tarkibidagi $TiCl_3$ ning miqdoriga va katalizator sirtining fizikaviy va kimyoviy xossalariga bog'liq bo'ladi.

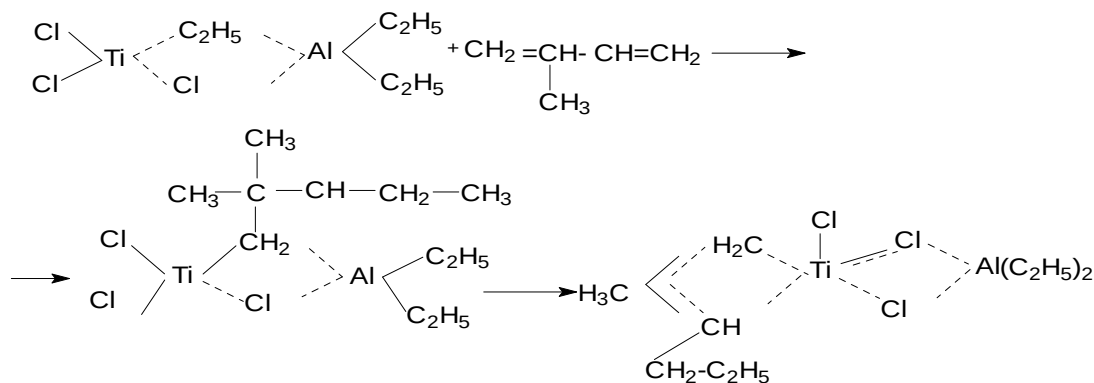
Faol metall komplekslar hosil bo'lish uchun avval trialqil alyuminiy bilan titan (IV) xlorid o'zaro reaksiyaga kirishib, uglevodorodlarga eriydigan kompleks birikmalar hosil qiladi. Bunda titan (IV) ionlari qisman titan (III) va titan (II) qadar qaytariladi:



Yuqoridagi reaksiyalar natijasida hosil bo'lgan titan kationlari o'zlarining elektron konfiguratsiyasi va reaksiya faolligi, monomer molekulasining π -elektronlariga nisbatan akseptorlik xossasi bilan bir-biridan farq qiladi. Bundan tashqari, titanning quyi valentli tuzlari erimasligi tufayli katalitik kompleks qattiq kristall fazodan iborat bo'ladi.

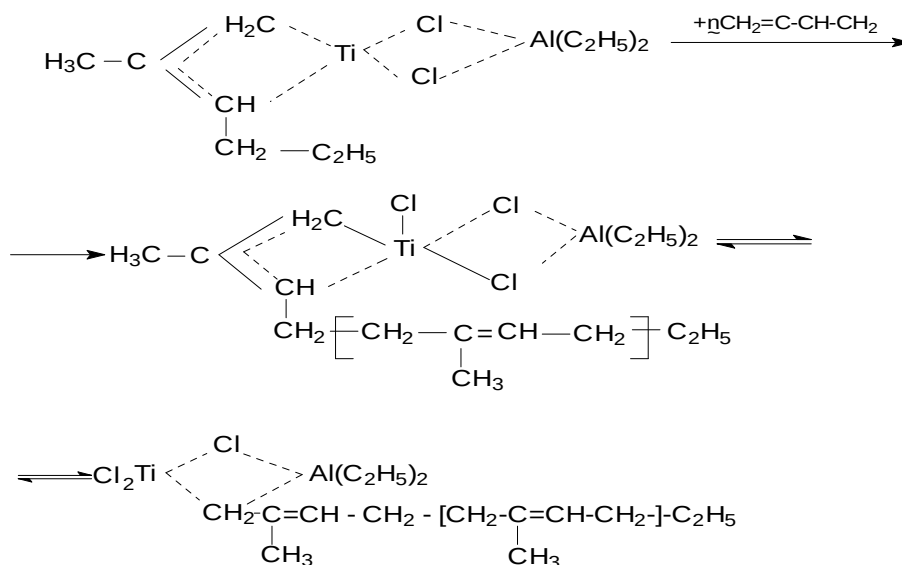
Titan kationlarining faolligi uning valentligi ortib borishi bilan kuchayib boradi. Chunki, metal ioni orbitalining birikmada oktet hosil qilib, elektronga to'yinish ehtimolligi ortib boradi. Demak, $(\text{TiCl}_3)^+$ ionlari uchun ikkita elektron, $(\text{TiCl}_2)^+$ va $(\text{TiCl})^+$ ionlari uchun uchta va to'rtta elektron yetishmaydi. Reaksiya faolligi kam bo'lgan kation ta'sirida polimerlanish tezligi sust boradi.

Shunday polimer zanjirining tuzilishi katalizatorning tarkibiga va fazoviy tuzilishiga bog'liq bo'ladi. Dien uglevodorodlarining $[\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]^+ [\text{TiCl}_4]^-$ kompleksi ishtirokida polimerlanishda katalizator monomerning birinchi molikulasi bilan reaksiyaga kirishib Π -alil tipidagi faol markaz-addukt hosil qiladi va u zanjir o'sishini boshlab beradi:



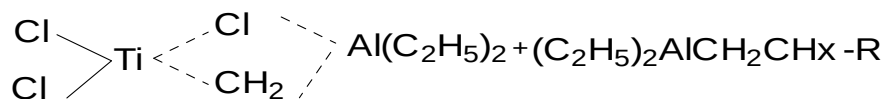
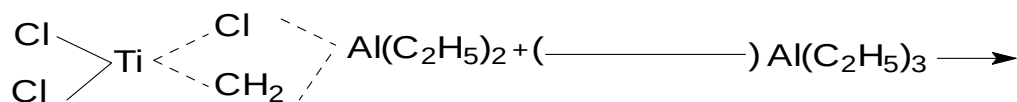
π -АЛЛИЛ КОМПЛЕКС

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



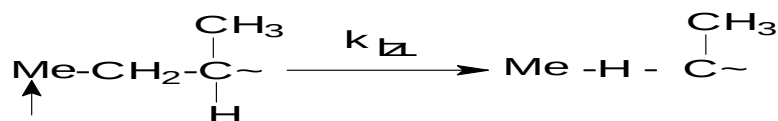
Zanjirning uzilishi shu o'sayotgan faol markazning π -kompleksdan ajralishi yoki zanjirning uzatilishi natijasida sodir bo'ladi. Zanjirning uzatilishi TiCl_4 yoki

koordinatsion birkma hosil qilishga ulgurmay qolgan alyumeniy alqil bilan o'sayogan zanjirning faol π -kompleksning o'zaro ta'siri tufayli ham sodir bo'ladi.

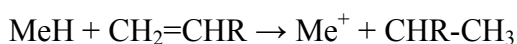


Zanjirning uzilishi quyidagi reaksiyalar natijasida kuzatiladi:

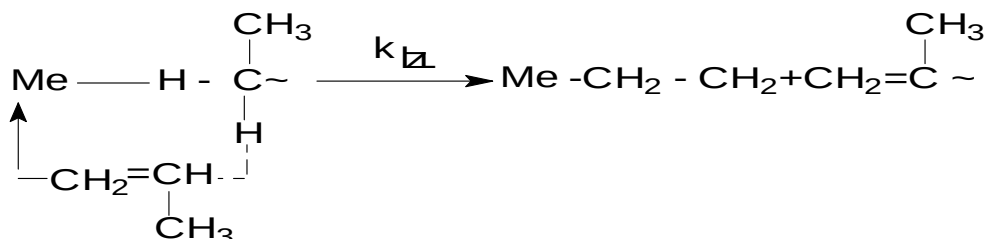
a) O'sayotgan zanjirdan faol metall kompleksning o'z-o'zidan birdaniga ajralish reaksiyasi:



Hosil bo'lgan metall gidridning beqarorligi monomer molekulasiga bilan ta'sirlanib yangi o'suvchan zanjir boshlanadi.



b) Zanjirning monomer orqali uzatilishi:



Zanjirning trietil alyuminiyga uzatilishi tufayli



Shunday qilib, geterogen katalizatorlarga α -olefinlarning polimerlanish jarayoni quyidagi tenglik orqali ifodalanishi mumkin:

$$V = k_o \delta_m [C_0]$$

Bu yerda $[C_0]$ -katalizator sirtida hosil bo'lgan faol markazning miqdori.

δ_m -monomer molekulari yutilgan katalizatorni sirtining kattaligi.

V -polimerlanish jarayonining umumiy tezligi.

δ_m -katalitik sirt kattaligi Lengmyur tenglamasiga binoan quyidagicha topiladi:

$$\delta_m = \frac{k_m [M]}{1 + k_m [M] + k_a [A]} \quad (10.1)$$

Bunda $[A]$ -metallalqilning miqdori, k_M -monomer sirtiga yutilish doimiyligi, k_a -metallalqil sirtining yutish doimiyligi.

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

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

$$\frac{1}{P} = \frac{k_1 + k_2 + k_3[Al(C_2H_5)_3]^{0.5}}{k_{o's}[M]} \quad (10.2)$$

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

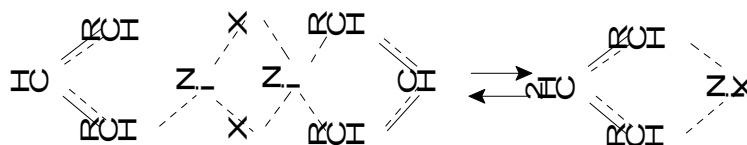
Shunday qilib, Sigler—Natta katalizatorlari ishtirokida olingan yuqori molekulyar massaviy taqsimlanish doirasiga ega bo'ladi.

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

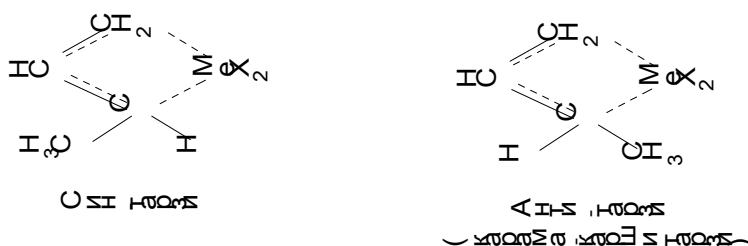
Ko'pgina ilmiy-tadqiqot ishlarining natijalariga ko'ra, hozirgi paytda Mendeleyev davriy sistemasidagi VIII guruh metallari (Co, Ni, Fe, Rh)ning (shuningdek, titan va vanadi) ishtirokida dien birikmalarning polimerlanish jarayoni davrida ko'pgina hollarda 1,4—tsis holatda birikkan bo'g'inlardan iborat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

Butadiene va izopren polimerlarning molekulyar tuzilishiga katalizator tarkibining ta'siri quyidagi jadvalda ko'rsatilgan.

Katalitik kompleks birikmalarni chuqurroq, batafsilroq o'rganilganlari — nikel galogenidlari bilan allil birimalarining o'zaro ta'siridan hosil bo'lgan π -komplekslardir. π -allilmetallkomplekslarning dimerlari beqaror bo'lib, tezda monomer π -metallkomplekslarga aylanadi. Asosan ana shu hosil bo'lgan komplekslar katalitik faollikka ega bo'lib, polimerlanish jarayonini boshlab beradigan faol markaz bo'lib xizmat qiladi



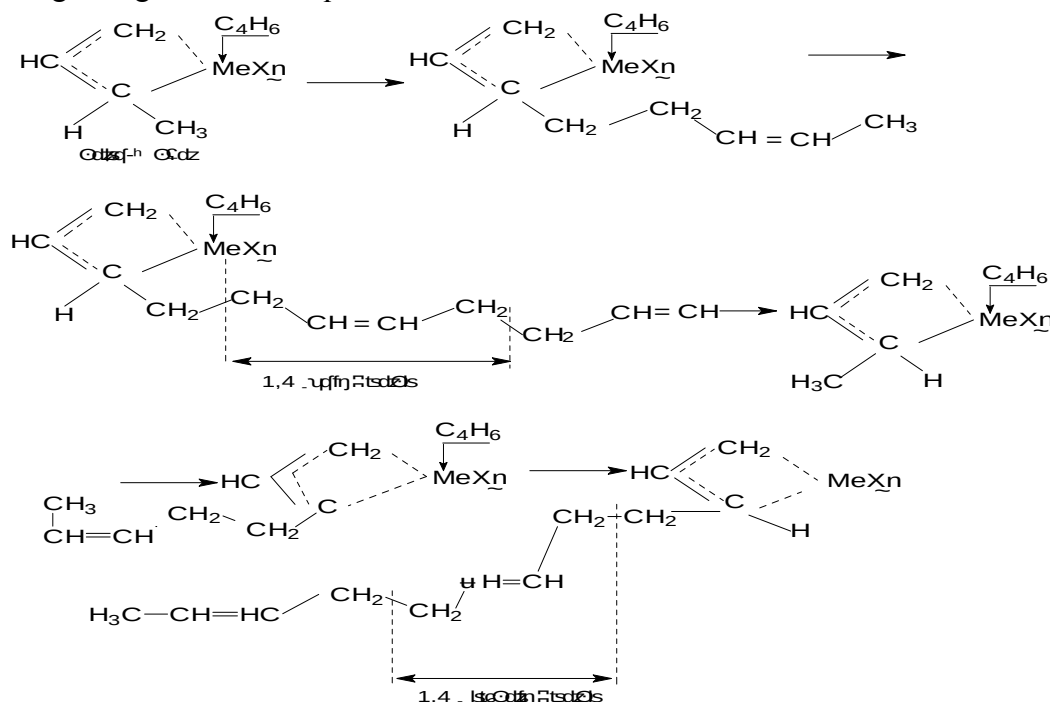
(Bunda $R-H$, — CH_3 ; $X-Cl$, Br). Shunday qilib, o'sayotgan polimer zanjiridagi o'rinbosarlarning oraliq metallga nisbatan joylanishiga qarab, π -kompleksni sin va anti tarzga ajratiladi:



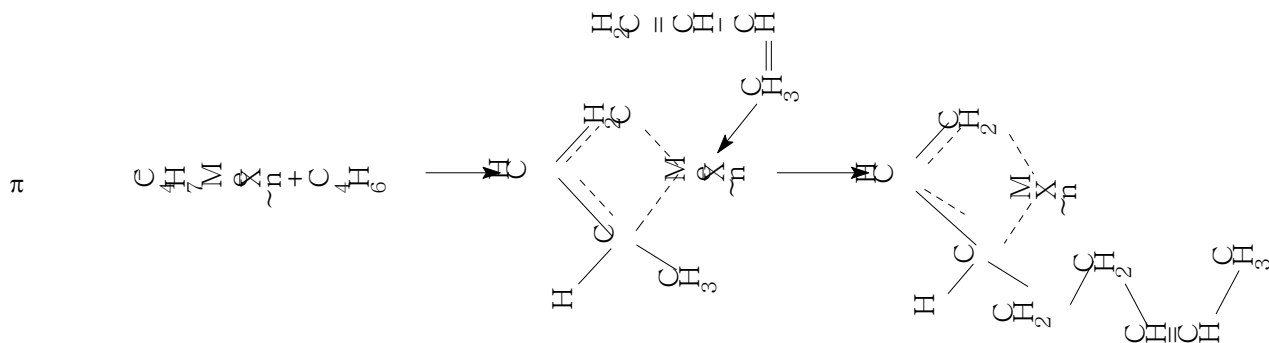
Izopren va butadien polimerlarining tuzilishiga katalizator tarkibining taʼsiri

Katalizator	Monomer bo'g'larining miqdori			
	1,4-sis	1,4-trans	1,2	3,4
Polibutadien				
$\text{TiCl}_4 - \text{AlR}_3$	7,8	21	1	-
$\text{CoCl}_2 \cdot \text{X}_n - \text{AlCl}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	96	2	2	-
$\text{VCl} - \text{AlR}_3$	0	97-98	2-3	-
$\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3 - \text{AlR}_3$	1-2	1-10	88-98	-
Poliizopren				
$\text{TiCl}_4 - \text{Cd}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	96	0	-	4
$\text{TiCl}_4 - \text{AlR}_3$	98	-	-	-
$(\pi - \text{C}_3\text{H}_5 \text{CrCl}_2)_2$	-	57	17	26
$(\pi - \text{C}_3\text{H}_5)_3\text{Cr}$	-	27	18	55

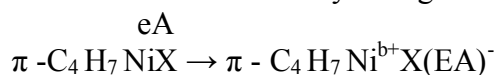
O'suvchi zanjir uchida monomer bo'g'larining hosil bo'lishi faol markaz, π -kompleksning fazoviy tuzilishiga bog'liq bo'ladi. Masalan, monomer molekulasini faol markaz tarkibida ikki xil yo'l bilan joylashishi mumkin. Birinchi yo'l bilan monomer molekulalarini kelib joylashishidan 1,4—sis fazoviy tuzilishga ega bo'lgan polimer zanjiri hosil bo'ladi. Agar π -ligand kompleksi anti tarzda bo'lsa, u holda monomer molekulasini o'suvchi zanjirga sis - 1,4 bo'g'lar hosil qilib birikadi, sin—tarzida esa π -kompleksda monomer molekulasini 1,4-trans holatdagi bo'g'lar hosil qilib birikadi:



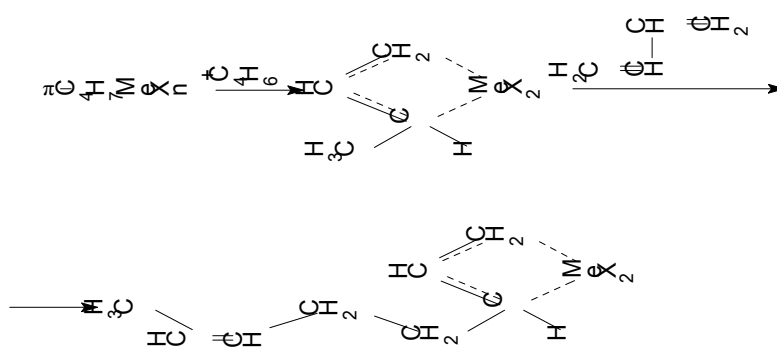
π -katalitik faol kompleks tarkibidagi metall atomining musbat zaryadining ortib borishi bilan 1,4-sis tuzilishga ega bo'lgan monomer halqalarning hosil bo'lish ehtimolligi kuchayadi. Chunki bunday holatda—sis tuzilishga ega bo'lgan π -kompleks hosil bo'lish jarayonida monomer molekulasining har ikkala qo'shbo'g'i ham qatnashadi. Natijada o'suvchi zanjirda monomer halqalari sis-fazoviy tuzilishga ega bo'lgan isomer hosil qilib bir-biri bilan birikadi:



Haqiqatdan X o'rnida elektron manfiyligi kuchliroq bo'lgan atomlar joylashgan bo'lsa, (shuningdek, katalitik sistemaga Lyuis kislotalari yoki elektronaktseptorlik xossalari kuchli bo'lgan qutblangan moddalar qo'shilsa) butadienda 1,4-halqali—sis tuzilishga ega bo'lgan moddalar π -kompleksidagi metall atomida musbat zaryadning ortishiga olib keladi.

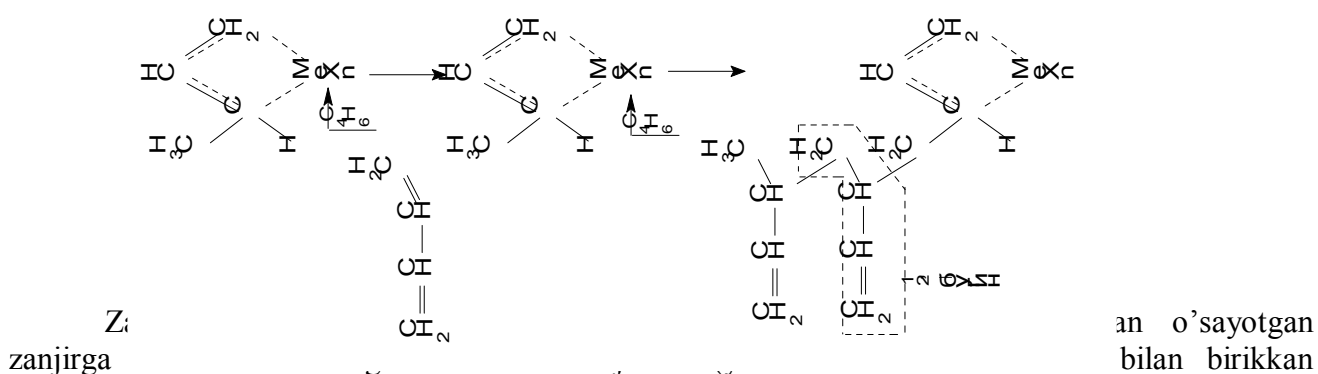


1,4-sis monomer bo'g'inlarining hosil bo'lishiga, katalizatorlarning samaradorligi, π -komplekslarning oksidlanishi tufayli ham ortib boradi. Katalitik sistemaga bir qator moddalar (masalan, suv, oddiy efirlar, sulfidlar, fosfidlar, aminlar va h.k.) qo'shganda oraliq metall atomidagi musbat zaryad miqdori kamayadi. Metall atomidagi musbat zaryadning kamayishi bilan monomerning mavjud ikki qo'shbg'o' orasida koordinatsion bog'ning hosil bo'lishi ehtimolligi ham kamayib, faqat qo'shbg'ning bittasi bilan kordinatsiyalanishi ehtimolligi ortadi va monomer molekulas—trans holdagi fazoviy tuzilishga ega bo'lgan bo'g'inlaridan iborat bo'ladi. Hosil bo'lgan kompleks bu holda—sin shaklga ega bo'ladi.

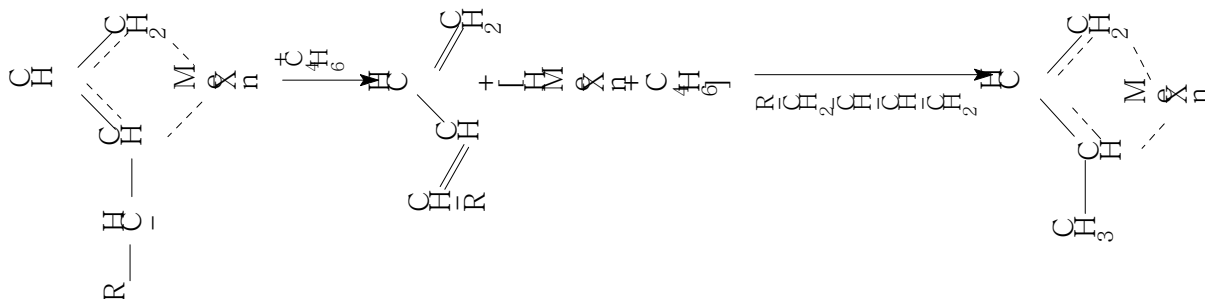


Anti—shaklga nisbatan π -kompleksning sin—shakli termodinamik jihatdan barqarorroq bo'lganligi uchun zanjirning o'sish reaksiyasi bilan bir qatorda anti—shakldan sin—shaklga o'tish (izomerlanish) ham kuzatilishi mumkin. Bunday izomerlanish reaksiyalari, ayniqsa, sistemada monomer miqdori kamaygan sari yaqqolroq namyon bo'ladi. Chunki sistemada monomer miqdori kamayishi bilan zanjirning o'sish reaksiyasining tezligi ham kamayadi. Biroq sin—anti izomerlanish reaksiyasining tezligi o'zgarmay qoladi. Masalan, sistemada butadienning miqdori 4 dan 0,04mol/lga kamayishi natijasida hosil bo'layotgan polibutadien tarkibida 1,4-sis bo'g'inli tuzilishga ega bo'lgan zanjirning miqdori 94-95%gacha kamayadi.

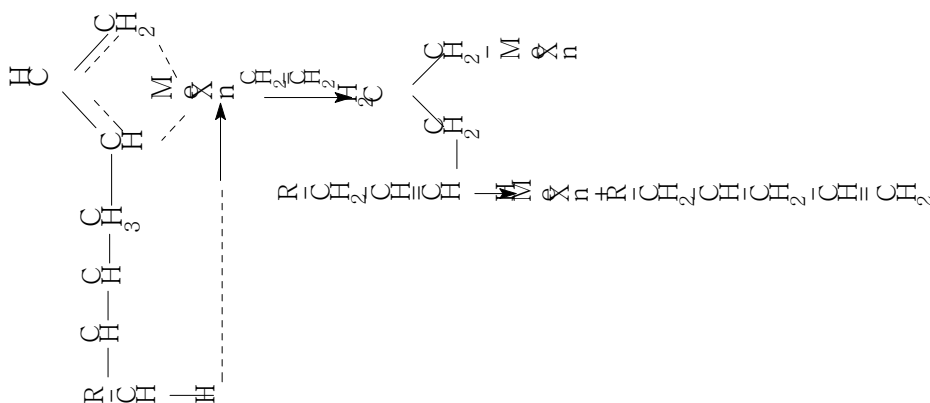
Bunday holda, faol markaz n—kompleks asosan sin—shakldagi tuzilishda bo'ladi.



oraliq metalning n—allil kompleksidagi gidrid ionining uzatilishi bilan boradigan reaksiya tufayli) sodir bo'ladi .

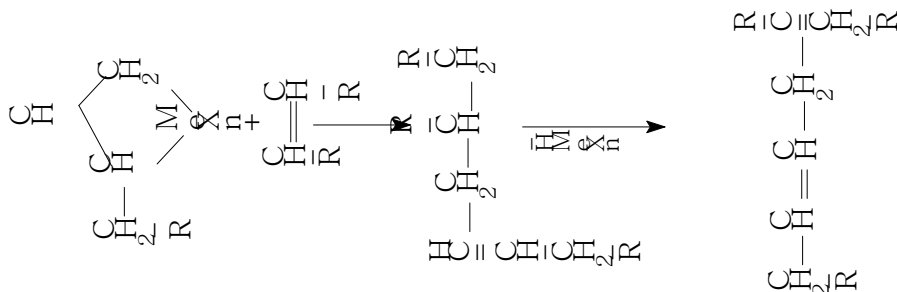


Olefinlar uglevodorodlarning faol markaz n- komplekslar ta'siridan polimerlanishida monomer molekulasidan vodorod atomining zanjirga uzatilish reaksiyasi osonlik bilan sodir bo'ladi. Chunki o'sayotgan zanjir uchidan monomer tutgan bo'g'indan n-elektronlarning yo'qligi sababli faol markaz, monomerning keyingi molekulasini bilan birikish natijasida n-kompleks parchalanadi, hosil bo'lgan metall-organik birikma zanjir uchida monomer bo'g'ini bilan birlamchi σ -bog' hosil qilib bog'lanib qoladi :



Demak, etilen va uning gomologlarini ion-koordinasion polimerlanishni tartibga tushuruvchi moddalar (regulyatorlar) sifatida ishlatish mumkinligini ko'ramiz.

Darhaqiqat, 3%li etilen qo'shib 5°C haroratda butadienni {CoCl-AlCl (izo-C₄H₉)₂} katalizator ishtirokida polimerlanganda hosil bolgan polibutadienning molekulyar massasi 440 000 dan 208000 gacha kamayadi. Polimerlanish tezligi esa butun jarayon davrida deyarli o'zgarmaydi. Shuningdek, dien kauchugining monomeri bo'g'ini zanjirida etilenga o'hshash qo'shbog' tutganligi tufayli n-allil kompleks bilan reaksiyaga kirishib, tarmoqlangan zanjirli polimer hosil qiladi:

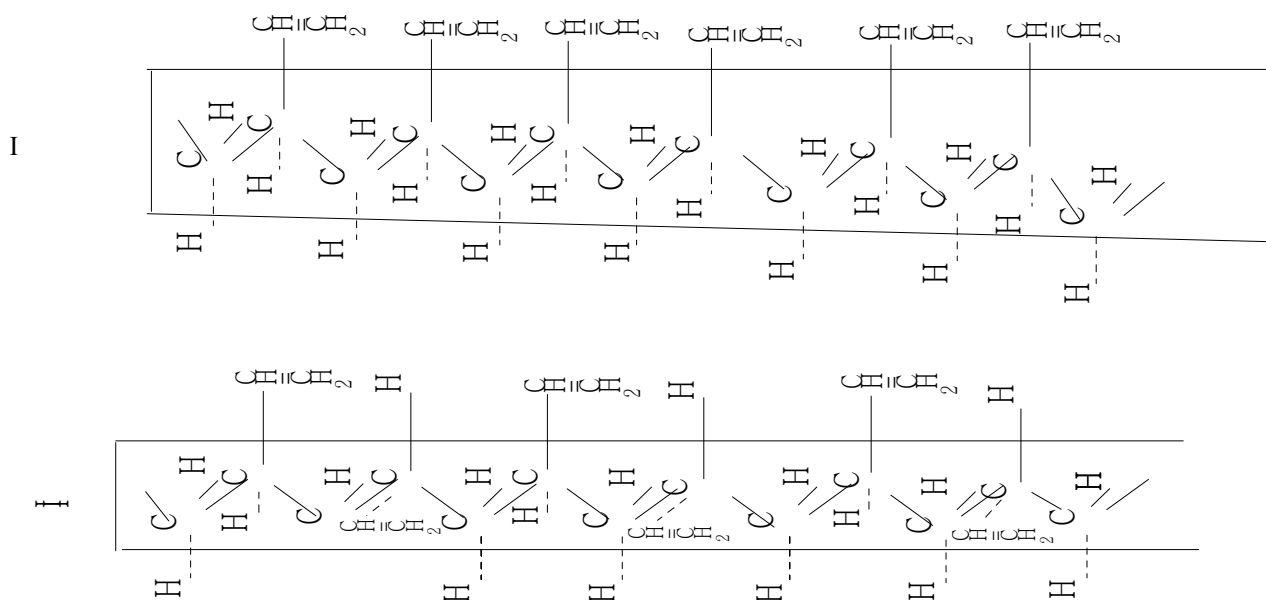


Monomerning polimerga aylanish darajasi ortib borgan sari bunday reaksiyalarning sodir bo'lish ehtimolligi ham ortadi. O'z navbatida tarmoqlangan zanjirning kattaligi ham ortadi. Shu bilan bir qatorda hosil bo'lgan kauchukning molekulyar massasining taqsimlanish darajasi kengayadi. Ba'zi hollarda molekulyar massaning taqsimlanish diagrammasida ikkita maksimum qiymatlaridan iborat egri chiziqlar hosil bo'lib, bimodel xarakterga ega bo'lgan kauchuklar hosil bo'ladi. Shuningdek, Sigler—Natta katalizatorlari

ishtirokida ham izopren kauchugidan tashqari texnikaviy ahamiyatga ega bo'lgan muntazam tartibli—tsis- butadiene kauchuklari olinmoqda.

Molekulasi tarkibidagi qo'shboqda o'rinbosarlar tutgan monomerning *Sigler—Natta katalizatorlari* ishtirokida polimerlanishidan muntazam tartibli (stereoregulyar) polimerlar olish mumkin. Monomer qo'shboq'idagi uglerod atomi o'rinbosar tutganligi sababli, u assimetrik atomga aylanadi. Shu sababdan ham hosil bo'layotgan polimer makromolekulasi uch hil fazoviy izomerga ega bo'ladi.

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



10.1.- rasm. 1,2-polibutadien molekulyar zanjirining tuzilishi

I - izotaktik, II - sindiotaktik

Agar molekulada monomer bo'g'inlari α va l shaklda ketma-ket birikib, uning o'rinbosarlari polimer zanzirining har tomonida joylashgan bo'lsa, bunday polimerlar sindiotaktik tuzilishli polimerlar deyiladi. (10.1- rasm) Agar polimer zanjirida monomer bo'gin o'rinbosarlari tartibsiz joylashgan bo'lsa, bunday polimer ataktik polimerlar deyiladi. (izos—bir hil, taktik—tartib)

Bundan tashqari molekulada monomer halqalari α va l shaklda polimer zanjirining alohida qismlarida ketma-ket takroriy ravishda (ya'ni blok shaklida) joylashgan polimerlar bo'lishi mumkin. Bunday polimerlar muntazam blok polimerlari deyiladi va quydagicha tuzilishga ega bo'ladi: ... - $\alpha\alpha\alpha$ III $\alpha\alpha\alpha$ III - ... va h.k.

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

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

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

Stereoizomer	Suyuqlanish harorati, T °C	Shishalanish harorati: T °C
Izotaktik—1,2 polibutadien---	120	(-)10
Sindotaktik polibutadien 1,2 ---	154	---
Trans—1,4---polibutadien ---	135	(-)—83
Tsis—1,4—polibutadien ---	10 dan +1 gacha	(--)-110

Keyingi paytlarda polimerlanish jarayonini faollashtirish uchun bir qator katalitik sistemalar topilgan bo'lib, ularning polimerlanishiga ta'sir mexanizmi ham Sigler - Natta

katalizatori mexanizmi kabi bo'ladi. Bular nikel, kobalt, vannadiy, molibden oksidlarining alyuminiy oksidiga qo'shib tayyorlangan katalizatorlardir. Katalizatorlar tarkibiga ularni faollash uchun har xil promotorlar (metall alqillari) ham qo'shladi.

Katalizatorlar tarkibidagi faol birikmalar Sigler - Natta katalizatorlariga o'xshash faol markazlar, komplekslar hosil qiladi. Katalizatorlar ishtirokida polimerlanish jarayonlari 100—200°C harorat va ma'lum bosim ostida (3-3,5Mpa) eritmalarida olib boriladi.

Tarkibi oksidli birikmalardan iborat katalizatorlar ta'sirida trans—1,4 tuzilishga ega bo'lgan stereoregulyar dien polimerlar olish mumkin. Ko'pchilik hollarda katalizator sifatida xrom oksidlari ishlatiladi. Masalan, olefinlarning bunday katalizatorlar ishtirokida polimerlanishdan stereoregulyar tuzilishga ega bo'lgan polimerlar - poliolefinlar olinadi. Katalizatorlarning katalitik ta'sirining samaradorligi xrom atomining valentlik holatini o'zgarishiga bog'liqdir. Shunday qilib, polimerizatsiya jarayoning dastlabki bosqichi xrom (VI) valentli birikmasi ta'sirida borsa, makromolekulaning o'sish jarayoni esa xrom(II) va xrom(III) birikmalari ta'sirida boradi. Masalan, xromli katalizatorlar ta'sirida etilenni polimerlanish jarayoni tezligi, katalizator tarkibidagi xrom atomining qaytarilish tezligiga bog'liq ekanligi amaliy tajribalar natijasida aniqlandi. Polimerlanish jarayoning dastlabki bosqichida monomer bilan katalizator (xrom (VI) birikmasi) o'zaro birikib oraliq birikmani hosil qiladi va monomerning molekulasi ta'sirida oksidlanish—qaytarilish reaksiyasi sodir bo'lib, xromning quyi valentli birikmasi hosil bo'ladi. Sodir bo'lgan o'zaro ta'sir natijasida xrom monomer kompleksi asosida o'suvchi markaz hosil bo'lib, polimerlanish jarayoni sodir bo'ladi.

Tayanch so'z va iboralar

Sokatalizatorlar - protonga donor bo'lgan moddalar (suv, kislotalar) aytiladi.

Ion koordinatsion polimerlanish - ikki yoki uch komponentli ion komplekslar ta'sirida monomerlarning polimerlanib stereoregulyar tuzilishga ega bo'lgan yuqori molekulyar birikmalar

Sindiotaktik tuzilishli polimerlar - molekuladan monomer bo'g'inlari α va l shaqilda ketma-ket birikib, uning o'rinbosarlari polimer zanjirining har tomonida joylashgan polimerlar

Ataktik polimerlar - polimer zanjirida monomer bo'g'in o'rinbosarlari tartibsiz joylashgan polimerlar

Muntazam blok polimerlar - molekulada monomer halqalari α va l shaklda polimer zanjirining alohida qismlarida ketma-ket takroriy ravishda (ya'ni blok shaklida) joylashgan polimerlar misol bo'ladi

Savollar

1. O'sayotgan makroionning kationli va anionli polimerlanishga sabab nima?
2. Ionli polimerlanish deb nimaga aytiladi?
3. Organik modda molekulasi tarkibidagi uglerod atomining zaryadlangan zarracha- ion holida mavjud bo'lishini qaysi olimlar o'rgangan?
4. Kimyo faniga juft zaryadli ionlar tushunchasini qaysi olim kiritgan?
5. Ionli polimerlanishning qulayligi nimada?
6. Ionli tezlashtirgichlar sifatida qanday katalizatorlar ishlatiladi?
7. Kationli polimerlanish nimaga asoslangan?
8. Sokatalizatorlar nima? Ularga misol keltiring
9. To'yinmagan organik birikmalarning anionli polimerlanishin ilmiy jihatdan qaysi olimlar o'rgangan?
10. Anionli polimerlanish deb nimaga aytiladi?
11. Anionli polimerlanish bilan kationli polimerlanishning farqi nimada?
12. Ion koordinatsion polimerlar deb nimaga aytiladi?

11-ma'ruza. Polikondensatsion reaksiyalar

Reja

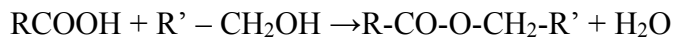
1. Polikondensatsion reaksiyalarining xillari.
2. Polikondensatsion reaksiyalarining yo'nalishi. Polikondensatsion reaksiyalar haroratning ta'siri.

Polikondensatlanish jarayoni. Polikondensatlanish reaksiyalarining xillari.

Molekulasining tarkibida bir necha funksional atomlar guruhi tutgan moddalarning o'zaro bir-biri bilan bosqichma—bosqich birikishi natijasida yuqori hamda quyi molekulyar birikmalar hosil bo'lishi bilan boradigan jarayonlarga *polikondetsatlanish jarayonlari* deb ataladi.

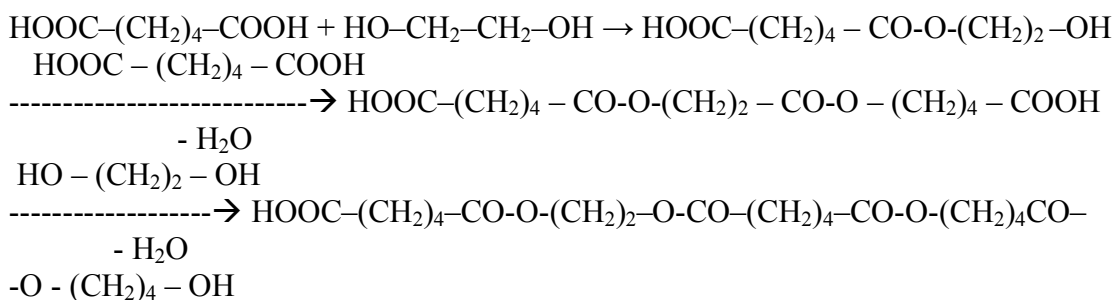
Bunday jarayonlarga misol qilib dikarbon kislotalarining ikki atomli spirtlar- glikollar bilan o'zaro birikib poliefirlar hosil bo'lishi jarayonini keltirish mumkin.

Organik kimyo kursidan ma'lumki, karbon kislotalarning spirtlar bilan o'zaro ta'siri natijasida murakkab efirlar hosil bo'ladi:



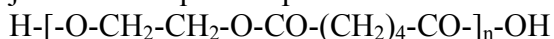
umumiy holda, $\text{Aa} + \text{Bb} \rightarrow \text{AB} + \text{ab}$

Bu yerda A va B o'zaro ta'sirlashayotgan molekularlarning qoldiqlari; a va b –funktional atomlar guruhi; ab - jarayonda hosil bo'ladigan quyi molekulyar modda. Keltirilgan misolda yuqori molekulyar birikmalar hosil bo'lmaydi, chunki kondensatlanish jarayoni davom etishi uchun hosil bo'lgan reaksiya mahsulotida—COOH va -OH funksional guruhlar etishmaydi. Demak, zanjirli kondensatlanish jarayonini davom ettirish uchun daslabki moddalar molekulasining tarkibida ikki yoki undan ortiq atomlar guruhi mavjud bo'lish kerak va ularning o'zaro kondetsatlanishi (birikishi) natijasida jarayonning keyingi har bir bosqichida daslabki moddalar kabi funksional guruhlar tutgan opaliq birikmalar hosil qilib, zanjir borgan sayin o'sa borishi kerak. Misol sifatida adipin kislotasining etilenglikol bilan ko'p martalab kondetsatlanishi natijasida yuqori molekulyar modda poliefirlar hosil bo'lishini ko'rish mumkin:

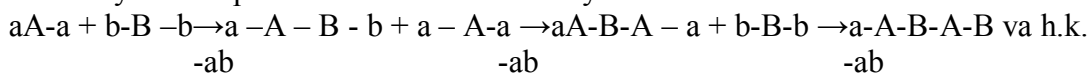


va h.k.

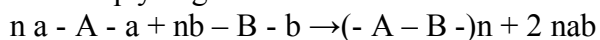
Bunday o'zaro ta'sir natijasida chiziqsimon poliefir hosil bo'ladi:



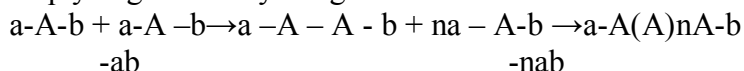
Umumiy holda polikondensatlanish reaksiyalari:



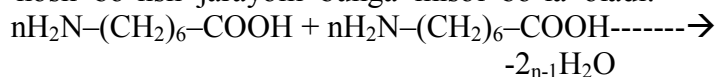
shaklida tavsiflanadi. Agar polikondensatlanish reaksiyasida ikki turdagi bir xil funksional atomlar guruhi tutgan birikmalar qatnashsa, bunday jarayon *geteropolikondensatlanish* deyiladi va umumiy holda quyidagicha ifodalanadi:



Agar bir moddaning o'zida har xil funksional atomlar guruhi bo'lsa-yu, ular o'zaro ta'sirlashib yuqori molekulyar birikma hosil qilsa, bunday jarayon *gomopolikonsatlanish* deyiladi. Bu jarayonni quyidagi umumiy tenglama bilan ifodalash mumkin.

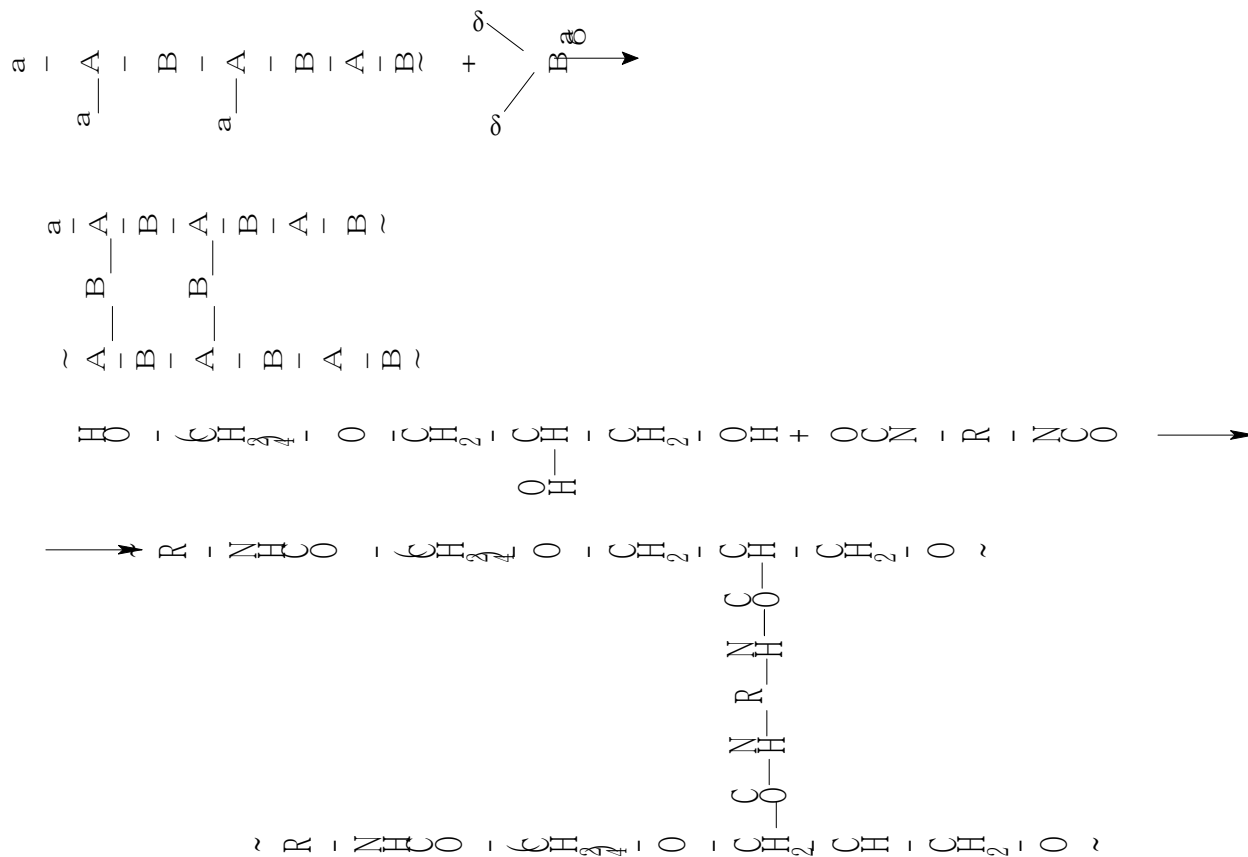


Bunday reaksiyaga aminokislotalardan poliamidlarning olish jarayoni misol bo'ladi. Aminoenant kislotasidan polienant hosil bo'lish jarayoni bunga misol bo'la oladi:

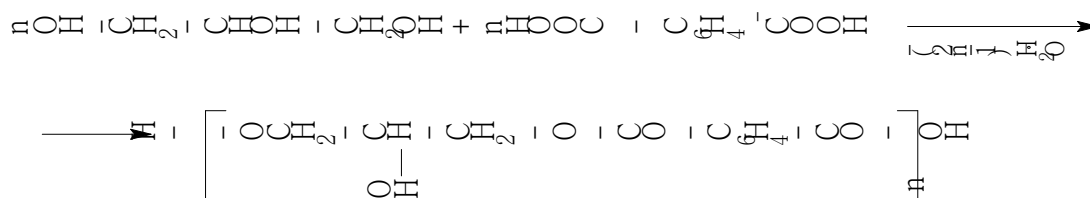


Bifunksional birikmalarning polikondensatlanishi natijasida faqat chiziqsimon polimerlar hosil bo'lsa, bunday jarayon *chiziqsimon polikondensatlanish jarayoni* deyiladi.

Poliukondensatlanish jarayonida ikkitadan ortiq funksional atomlar guruhi tutgan monomerlar qatnashsa, fazoviy to'rsimon tuzilishga ega bo'lgan polimerlar hosil bo'ladi. Bunday jarayonni *uchlamchi fazoviy polikondensatlanish* deyiladi. Misol tariqasida butandiol va gliserin aralashmasini izosionatlar bilan polikondensatlanish jarayonini ko'rsatish mumkin. Bu jarayonda o'sayotgan zanjirlar tarkibidagi funksional atomlar guruhlari gliserin molekulasining qoldiqlari bilan o'zaro ta'siri tufayli ular bir biri bilan tiqilib, fazoviy to'rsimon tuzilishga ega bo'lgan polimerlarni hosil qiladi:



Uch atomli spirtlar bilan dikarbon kislotalarning polikondensatlanishidan chiziqsimon tuzilishga ega bo'lgan polimerlar ham hosil bo'ladi. Bu erda R_m —zanjirning chiziqsimon qismi. Gliserin bilan para-ftal kislotasining polikondensatlanish jarayoning birinchi bosqichida gliserin bifunksional monomer sifatida qatnashib, chiziqsimon tuzilishga ega gliftal polimerlarni hosil qiladi.



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

Polikondensatlanish jarayonida ko'p funksionallikka ega bo'lgan monomerlar bilan turli xil funksional guruhlar tutgan dimer, trimer, tetramer, oligomerlar bilan o'zaro ta'sirlashuvi bosqichma—bosqich tartibda boradi. Fazoviy polikondensatlanish davrida erituvchilarda erimaydigan polimerlar hosil bo'ladi. Chunki chiziqsimon tuzilishga ega o'sayotgan zanjirning funksional guruhlari ta'sirida makromolekulaning mustahkam kimyoviy bog' hosil qilib

tiqilishi tufayli unga erituvchi molekulalarini ta'siri juda kam bo'ladi. Aralashmada saqichsimon birikmaning hosil bo'lishi sistema qovushqoqligining ortib borishi bilan sodir bo'ladi. Shu sababli o'sayotgan zanjirning funksional guruhlarini dimer, trimer, oligomer bilan o'zaro ta'sirlanish reaksiyasi susayadi va bu bosqichda polikondensatlanish jarayoni to'xtaydi, faqat ayrim hollardagina oxirigacha boradi. Shu bilan bir qatorda peakсион aralashma birdaniga ikki qismga ajraladi; erimaydigan saqichsimon modda va eriydigan mahsulotdan iborat bo'ladi. Saqichsimon moddadan eriydigan mahsulotni erituvchilar yordamida ekstraksiya qilish yo'li bilan ajratib olinadi.

Reaksiyon aralashmaning qisimlarga (fazalarga) ajralish nuqtasini xarakterlaydigan katalitik (P) bilan ishoralanadi va uni reaksiya tugallanishining kritik darajasi (P_{kp}) deyiladi. Saqichsimon moddaning erimasligi, uning tarkibidagi makrozanjirlarining o'zaro kimyoviy mustahkam bog' hosil qilib bir-biri bilan tiqilgan birlamchi molekulyar to'rdan iborat bo'lganligi uchun erituvchi molekulalari ularni bir-biridan ajrata olmaydi. Saqichsimon moddaning hosil bo'lish nuqtasi molekulyar massaning o'rtacha soniy qiymati unchalik katta bo'lmaydi, o'rtacha vazniy qiymati cheksizlikka intiladi, ya'ni yuqori molekulyar massaga ega bo'lmaydi.

Eriydigan mahsulotning miqdori saqichsimon modda hosil qilishi nuqtasiga erishilgandan keyin keskin kamayadi; qovushqoq reaksiyon aralashma oldingi elastik yumshoq, keyin esa suyuqlanmaydigan va erimaydigan mahsulotga -qatronga aylanadi. Pirovardida, reaksiyaga faolligi kuchliroq funksional guruhlarining makromolekula to'ri ichida bir-biridan uzoq joylashganligi uchun ularning ko'pchiligi jarayon davrida saqlanib qoladi, ya'ni chiziqsimon polikondensatlanish jarayonida qatnashayotgan monomerlarning funksional faol guruhlaridan foydalanish darajasi kam bo'ladi. Uchlamchi polikondensatlanish va polimerlanish jarayonlarini amaliyotida qo'llanilganda ayrim hollarda uchta muhim bosqichlarga e'tibor beriladi.

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

Ikkinchi bosqich: $P \sim P_{kr}$ peakсион muhita o'sayotgan zanjirda to'rsimon tuzilish boshlanib, erimaydigan polimer hosil bo'ladi, ammo u elastiklik va yumshoq holatda bo'ladi, bu bosqichni hamma vaqt ham kuzatib bo'lavermaydi.

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

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

Polikondensatlanishning yo'nalishi. Polikondensatlanishga haroratning ta'siri.

1877 yilda N.A. Menshutkin kondensatlanish jarayonini chuqur o'rganib, quyidagi xulosaga keldi: jarayonning tezligi yog' kislotasining va spirtning zanjirining uzunligiga bog'liq bo'lmasdan, gidroksil va karboksil guruhlarining molyar miqdoriga bo'liqdir.

Darhaqiqat, poliefirlar har qanday polimerlanish darajasida polimer zanjirining ikkala uchida ham karboksil va gidroksil atomlar guruhi tutgan bo'lib u kislota va spirtli xossaga ega bo'ladi. Shu sababdan polikondensatlanish kinetkasini ifodalashda har ikkala atomlar guruhini faolligi bir hil deb olib, ular polimer zanjirini uzunligiga bog'liq emas, degan mulohazaga asoslanadi. Bu qoida Flori qoidasi deb ham yuritiladi. Bu qoida qator tajribalarda isbotlangan bo'lib, uni qo'llash amaliy natijalarni hisoblashda bir muncha yengillik tug'diradi. Shu bilan

bir qatorda fizikaviy va kimyoviy omillar ta'sirida funksional guruhlarining reaksiyaga faolligi o'zgarib turishini ko'rsatuvchi hulosalar ham bor.

Polikondensatlanish kinetikasini aniq hisoblab chiqish uchun monomerning polimerga aylanish darajasi tushinchasidan foydalanamiz. Polimerga aylanish darajasi vaqt birligi ichida o'zaro ta'sir reaksiyasiga qatnashayotgan funksional guruhlar qismini ifodalaydi. Ma'lum t vaqt birligi ichida reaksiyaga qatnashayotgan funksional guruhlarining miqdori bir-biriga teng $[a]=[b]$ deb polikondensatlanish jarayonining tezligini quyidagi tenglama orqali ifodalash mumkin.

$$-\frac{dCa}{dt} = -\frac{dCb}{dt} = k[Ca][Cb] \quad (11.2)$$

$$[a] = [b] \text{ bo'lgani uchun } \frac{dCa}{dt} = k[Ca]^2 - \frac{dCa}{[Ca]^2} = kdt \quad (11.3)$$

Bu tenglamani $Ca_0 - Ca$ oraliq uchun integrallab, polimerga aylanish darajasini X bilan ishoralasak:

$$X = [Ca_0] - \frac{Ca}{[Ca_0]} \quad (11.4), \quad (11.3) \text{ dan } \frac{1}{[Ca]} - \frac{1}{[Ca_0]} = kt + K \quad ktCa_0 = \frac{X}{1-X} \quad (11.5)$$

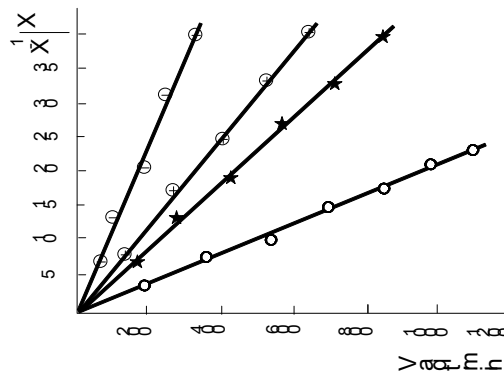
Bu tenglama qaytmas va qaytar jarayonlarning daslabki bosqichlari uchun qanoatlanarli hisoblanadi (chunki u holda qaytar reaksiyaning borishi e'tiborga olinadi). (11.5) tenglamadan o'zaro reaksiya ga kirishayotgan moddalar miqdori ularning umumiy molekulari soni N_0 ga proporsionalligini inobatga olib, t vaqt oralig'i uchun:

$$\frac{1}{N} = kt + K \quad (11.6)$$

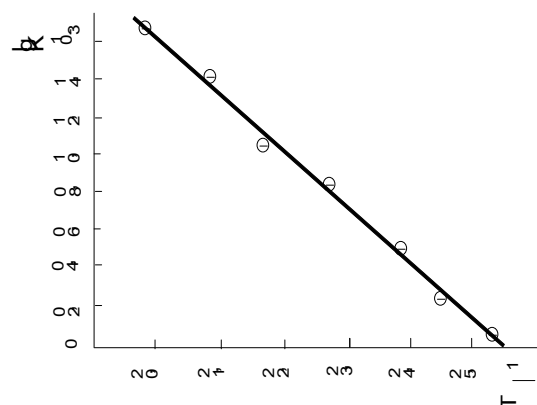
N qiymatini $N_0 = N_x$ - tenglikdan (11.6) ga qo'ysak, polimerga aylanish darajasi vaqtga nisbatan to'g'ri chiziq tenglamasiga ega bo'lamiz:

$$\frac{1}{N_0} = kt + K \quad (11.7)$$

kuzatilgan amaliy tajribalar bu nazariy tenglamaning to'g'ri ekanligini isbotladi (11.1; 11.2—rasm).



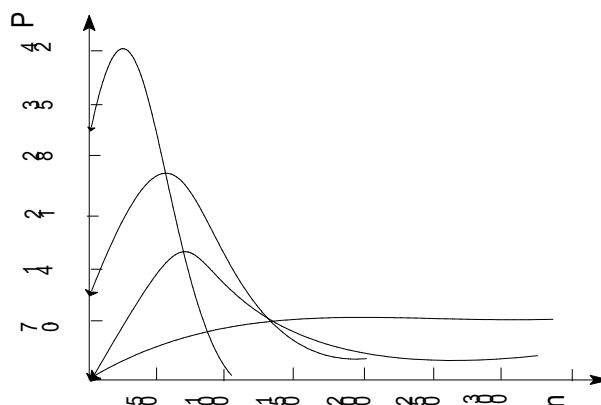
11.1-rasm. Polimerlanish darajasini reaksiya vaqtiga bog'lili (adipin kislotasining dekametilenglikol bilan polikondensatlanishi)



11.2- rasm. Polimerlanish tezligi doimiyligining reaksiya haroratiga bog'liqlik chizig'i ($E_0=50$ kJ/mol)

Demak, tajriba natijalari asosida polikondensatlanish jarayoni haqiqatdan ham ikkinchi tartibli reaksiyalar tipiga mansub ekanligi aniqlandi. Rasmlar ko'rsatadiki, polimerlanish darajasini yuqori qiymatlarida ham chiziqli qonuniyat saqlanib qoladi; demak, reaksiyaning tezligi funksional guruhlarining molekulalar o'lchamiga bog'liq emas. Shuningdek, reaksiyaning tezligi doimiyligini logarifimik qiymatini haroratning teskari qiymatiga to'g'ri chiziqli bog'lanishi Arrenius tenglamasini to'la qanoatlantiradi. Bu holatlar N. A. Menshutkin aytgan xulosani tasdiqlaydi.

Polikondensatlanish mahsulotlarini molekulyar massaviy taqsimlanishini hisoblash uchun $P_n = x^{n-1} \cdot (1-x)$ (11.8) tenglamadan foydalaniladi; bu yerda P_n —polikondensatlanish mahsulotining molekulyar massaviy taqsimlanishi, n —bo'g'inlarning takrorlanish soni (polimerli molekulalarga oid qiymat), x —reaksiyaga kirishgan funksional guruhlar sonining dastlabki guruhlar soniga nisbati, uni reaksiyaning tugallanish darajasi (P) deb yuritiladi. (11.3-rasm). Reaksiyaning tugallanish darajasi qanchalik katta bo'lsa, molekulyar massa shuncha yuqori va uning taqsimlanish oralig'i ham shuncha katta bo'ladi. Jarayonning dastlabki bosqichlarida molekulyar massa kichik bo'lgan polimerlar hosil bo'ladi.



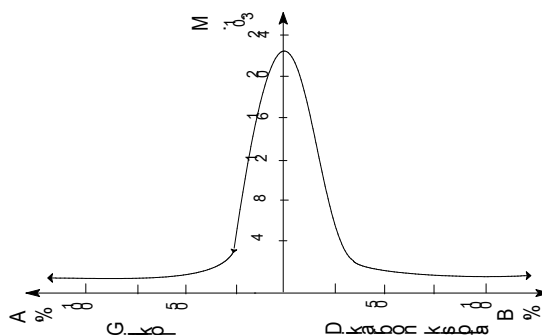
11.3-rasm. Zanjirdagi halqalar soniga qarab polimer molekulyar qismi massasining taqsimlanish egri chiziqlari.

Polifunksional monomerlar uchun qatron hosil bo'lish nuqtasida polimerga aylanish darajasi, ularning funkcionalligiga bog'liq bo'ladi. Agar monomerlarning funkcionallik darajasini f , dastlabki monomer molekulalarining soni N_0 , reaksiyaga kirishayotgan monomerlarning funksional guruhlarining umumiy sonini $N_0 f$ reaksiyaga kirishmay qolgan monomerlarning molekulyar sonini N bilan ishoralar jarayonning tugallanish darajasi (P) quyidagicha ifodalanadi.

$$P = \frac{2(N_0 - N)}{N_0 \cdot f} \quad (11.8)$$

O'rtacha polikondensatlanish darajasi $\bar{x}$ deb, $\bar{N}_0 = xN$ dan $\frac{1}{x} = \frac{N}{N_0}$ bo'ladi desak, u holda (11.8) Karozers tenglamasini keltirib chiqaramiz.

$$P = \frac{2}{\bar{f}} - \frac{2}{\bar{x} \bar{f}} \quad (11.9) \text{ bundan } \bar{x} = \frac{2}{2 - P\bar{f}}$$



11.4-rasm. Sopolimer molekulyar massasining dastlabki monomerlar miqdoriga bogʻliqligi.

Agar $\bar{f} > 2$ boʻlsa, u holda, yuqoridagi mulohazalar asosida $\bar{x} = \frac{1}{1 - P}$ boʻladi. Demak, $\bar{f} > 2$

boʻlganda, $\bar{n}$ ning qiymati uzluksiz ortib boradi.

($P \rightarrow \infty$), u holda nisbat $\frac{2}{\bar{x} \bar{f}} \rightarrow 0$ boʻlib, smola hosil boʻlish nuqtasida jarayonning

tugallanish darajasi.

Buyerda N_0 - reaksiyaga kirishgan reaksiyon faol markazlar soni, $\frac{2(N_0 - N)}{N_0 \cdot \bar{f}}$

dastlabki reaksiyon faol markazlar soni, yaʼni polikondensatlanish $\bar{x}$ darajasining oʻrtacha

qiymati $\bar{x}_\infty = \frac{2}{\bar{f}}$ (11.10) boʻladi. Demak, $\bar{f} = 2$ boʻlsa, $P = 1 - \frac{1}{\bar{x}}$ boʻladi, yaʼni bu holda

sistemada toʻgʻri zanjirli polimer hosil boʻlishi kerak. Agar $\bar{f} = 3$ yoki undan ortiq boʻlsa, polikondensatlanish jarayonning tugallanish darajasi $P = \frac{2}{3}$ boʻlib, 3 oʻlchamli toʻrsimon

tuzilishga ega makromolekula hosil boʻladi. Qaytar va qaytmas polikondensatlanishning kinetik ifodasi bir –biridan katta farq qiladi. Qaytar polikondensatlanish jarayonlari polimerlanish tezligining kichik qiymatlari bilan, faollanish energiyasi esa katta qiymatlar (80 - 170 kJ/molʼ) bilan xarakterlanadi. Qaytmas jarayonlarda faollanish energiyasining qiymati kichik (8—42 kJ/molʼ) boʻlib, polimerlanish tezligi ancha yuqori boʻladi. Shuning uchun jarayon kuchining ekzotermik xarakterga ega boʻladi. Polikondensatlanish jarayonlarida zanjirning oʻsishi asosiy bosqich hisoblanib, hosil boʻlayotgan polimerning molekulyar massasi va uning tarkibini molekulyar massaviy taqsimlanish oraligʻini va boshqa xususiyatlarni belgilaydi. Zanjir oʻsishining toʻxtashiga fizikaviy (sistema qovushqoqligining ortishi, zanjirdagi faol markazlarning erituvchi molekullari bilan toʻsilishi va h.k.) va kimyoviy omillar taʼsirida sodir boʻladi. Yuqorida keltirilgan kinetik tenglamadan reaksiyon aralashmada oʻzaro taʼsirlashayotgan moddalarning ekvimolyar miqdorini hisoblash uchun foydalansa boʻladi.

Polikondensatlanish jarayonida, oddiy kondensatlanish reaksiyalaridagi kabi, reaksiyaga kirishayotgan moddalardan birining (masalan, Aning) molyar miqdorini oshirish yoʻli bilan reaksiyaning qaytarligini yoʻqotish mumkin emas. Chunki, komponentlardan birining molyar miqdori ikkinchisidan ortib ketsa, shu komponent reaksiyaga katta tezlik bilan kirishib hosil boʻlgan polimer zanjiri esa shu komponentning funksional guruhlarini tutgan monomer boʻgʻini

bilan tugallanadi. Natijada reaksiya kirishivchi funksional guruhlarini tenglik sharti buzilib jarayon tez orada to'xtab qoladi. Masalan,

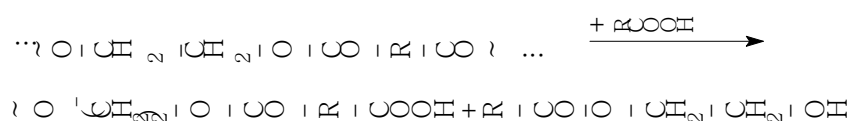


Shuning bilan bir qatorda reaksiya natijasida hosil bo'layotgan o'rtacha molekulyar massasi ham kamayadi (11.4-rasm). Hosil bo'layotgan polimerning o'rtacha molekulyar massasi ko'paytmasining qiymati $M = nm$ ga teng; bu yerda M -takrorlanuvchi monomer bo'g'inlarining massasi

Reaksiyaning tugallanish darjasini yuqori qiymatida (misol uchun $P=0,999$ da) o'rtacha molekulyar massa juda katta qiymatga etishi kerak. Ammo polikondensatlanish jarayonida molekulyar massasi uncha katta bo'lmagan polimerlar hosil bo'ladi. Buning sababi quyidagi holatlar orqali tushuntiriladi:

1. Polikondensatlanish jarayonida qatnashuvchi monomerlar tarkibidagi funksional guruhlarining ekvivalent miqdori buzilishi.
2. Polikondensatlanish jarayonida hosil bo'layotgan quyi molekulyar moddalarning reaksiya muhitidan to'liq ajratish mumkin bo'lmaganligi (suv, kislota va boshqalar).
3. Polikondensatlanish jarayonida, qo'shimcha oraliq reaksiyalarning sodir bo'lish (yoki polimer zanjirning parchalanishi, oksidlanishi kabi reaksiyalarning sodir bo'lishi). Bunday reaksiyalarga misol qilib asidoliz, gidroliz, ammoliz va boshqa reaksiyalarni keltirish mumkin.

Misol tariqasida poliefirlarning monokarbon ta'sirida parchalanishini keltirish mumkin:



Ko'pchilik polikondensatlanish jarayonlarida zanjirlararo reaksiya ta'siri kuzatiladi. Bunday reaksiyalar makromolekula zanjiri uchidagi funksional guruhlarining o'zaro ta'siri tufayli yoki bo'lmasa bir- biridan farqli ikki funksional atomlari guruhining molekulada ichidagi o'zaro ta'siri natijasida sodir bo'ladi.

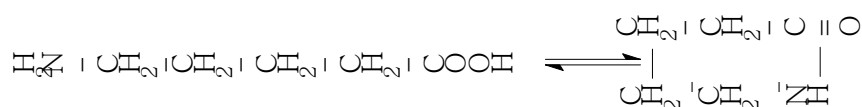
Polisulfid kauchuklarining makromolekulasi ichida tiodisulfid almashinuvi birinchi turdagi reaksiya kabi boradi:



Murakkab efirlarda esa zanjirlararo almashinish reaksiyasi, karboksil gidroksil atomlar guruhi bilan murakkab efir orasida hamda shu murakkab efir guruhlar orasida ham reaksiyalar sodir bo'ladi.

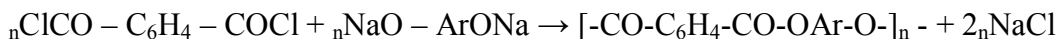
Polikondensatlanish jarayonida kuzatiladigan reaksiyalardan biri, yopiq halqali birikmalar hosil bo'lish reaksiyasidir. Asosan bunday oraliq reaksiyalar bifunksional monomerlarning o'zaro ichki molekulyar ta'siri natijasida yuzaga chiqadi.

Masalan, aminokislotalar molekulasidagi funksional guruhlar bir- biridan kam sonli metilen atomlar guruhi bilan farq qilsa, funksional guruhlarining o'zaro ta'siri tufayli yopiq halqa tuzilishga ega bo'lgan moddalar hosil bo'ladi. Masalan, aminokapron kislotasining kaprolaktamga o'tishi bunga misol bo'la oladi:



Bunda 5ta uglerod atomi tutgan aminokislota 6 a'zoli yopiq halqali laktamga aylanadi. Shuningdek, digalogenidlarning natriy polisulfidi bilan polikondensatlanishi davomida tetrametil-

chiqadigan osh tuzi hosil bo'layotgan polimer makromolekulasi bilan o'zaro reaksiyaga kirishmaydi:



Xuddi shuningdek, amaliy jihatdan qaytmas polikondensatlanish jarayonlariga polifenil formaldegid, polisiloksan, polialqilenglikol, poliuretanlarning polirekombinatlanish jarayonlari va boshqa bir qator reaksiyalarini kiritish mumkin.

Polikondensatlanish jarayonlarining dastlabki bosqichida monomer molekulasining asosiy miqdori bir—biri bilan reaksiyaga kirishib, dimer, trimer va oligomerlar hosil qiladi va ular o'zaro birikib, polimerlanish zanjirini yaratadi. Demak, jarayonning keyingi polimer hosil bo'lish bosqichida reaksiya sistemada zanjirning o'sishida dastlabki monomerlar qatnashmaydi.

13-ma'ruza. Polikondensatlanish reaksiyasining amaliy usullari.

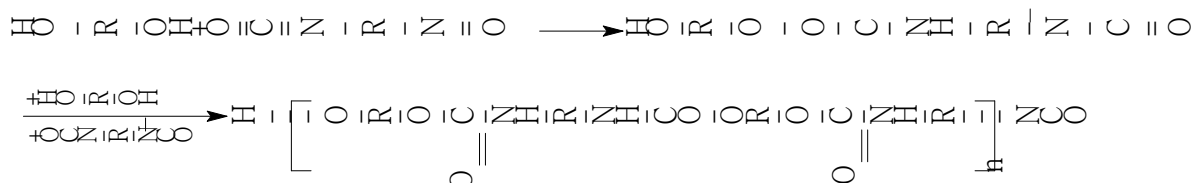
Reja

1. Migrasion (bosqichli) polimerlanish
2. Polikondensatlanish jarayonining texnologik usullari

1. Migrasion (bosqichli) polimerlanish

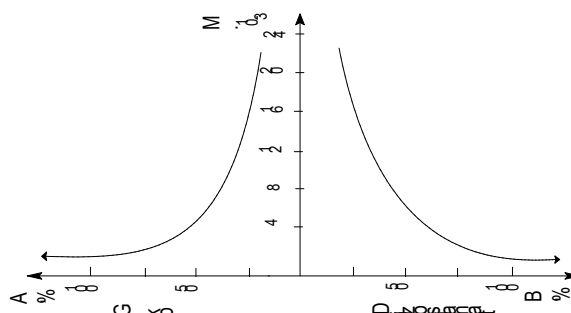
Poliuretanlar olish usullaridan biri migrasion (bosqichli) polimerlanishdir. Bu jarayonda o'sayotgan zanjir har bir monomerni biriktirib olish jarayonidan keyin ham reaksiya aralashmada barqaror faolligini yo'qotmaydigan faol markaz bo'lib qoladi. Birikish jarayonini osayotgan molekula zanjiriga monomer molekulasidan H atomining ko'chishi natijasida sodir bo'ladi.

Bosqichma - bosqich jarayonda va asta sekinlik bilan hosil bo'layotgan polimerning molekulyar massasining ortib borishi migrasion polimerlanish qonuniyatlarini polikondensatlanish jarayoniga o'xshash va yaqin ekanligini ko'rsatadi. Faqat migrasion polimerlanish davrida zanjir o'sish jarayonida quyi molekulyar moddalarning hosil bo'lmasligi bilan polikondensatlanishdan farq qiladi. Monomerlarning bir - biri bilan va o'sayotgan zanjir bilan birikish mexanizmi haligacha chuqur o'rganilmagan. Odatda birikish reaksiyalarida ikkita polifunksional monomerlar qatnashadi va albatta ulardan birining molekulasida faol harakatchan vodorod atomi ikkinchisida esa uni biriktirib olish xususiyatiga ega guruh bor bo'lishi kerak. Ba'zi hollarda jarayonni tezlatish maqsadida uchlamchi aminlar qo'shiladi. Migrasion polimerlanishga misol sifatida glikollar bilan izosianatlardan poliuretanlar hosil bo'lish jarayonini keltirish mumkin:



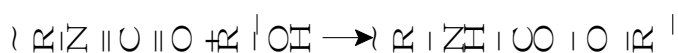
Ko'p atomli spirtlar bilan triizosianatlarning migrasion polimerlanishi natijasida uchlamchi tuzilishga ega bo'lgan (yoki tarmoqlangan) polimerlar olinadi. Aromatik izosianatlar bilan dikarbon kislotalarning ikki atomli spirtlari alifatik izosianatlar bilan fenollarga qaraganda polimerlanish reaksiyasida faolligi kuchliroq bo'ladi. Chunki dikarbon kislota tarkibidagi karboksil guruhining reaksiya faolligi. Ikki atomli spirtlar tarkibidagi gidroksil guruppasiga nisbatan yuqori bo'ladi. Shu sababdan ham polimerlanish jarayoni dikarbon kislotalari ishtirokida qisqa vaqt oralig'ida hamda ko'p miqdorda issiqlik ajralib chiqishi bilan boradi. Poliuretanlarning hosil bo'lish jarayoni ekzotermik reaksiyadir. Masalan, 1,6—geksametilen—diizosianat va 1,4—butandiolning o'zaro ta'siri natijasida 217kJ/mol' issiqlik ajralib chiqadi. Bu funksional monomerlarning migrasion polimerlanish jarayoni, polikondensatlanish kabi ikkinchi tartibli reaksiyalar kinetikasi asosida boradi. Zanjirning uzilish reaksiyasi polimer zanjiri uchidagi funksional guruhlarning

boshqa atomlar guruhi bilan o'zaro ta'siri tufayli sodir bo'ladi. Polimerlanish davrida hosil bo'layotgan poliuretanlar eritmasining qovushqoqligining ortib borishi, reaksiya vaqtining ortishi bilan poliuretanning o'rtacha molekulyar massasining ortib borishidan dalolat beradi.(13.5-rasm).

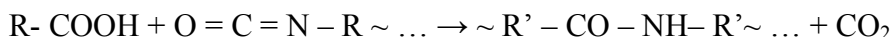


13.5-rasm. Poliuretan molekulyar massasiga komponentlarning o'zaro miqdoriy nisbatini ta'siri (glikol izosinat)

13.5-rasmdan ko'rinib turibdioki poliuretanning molekulyar massasini maksimum qiymatiga erishish uchun monomerlarning ekvivalent nisbati reaksiya davomida saqlanib turishi kerak ekan (Korshak qoidasi). Monomerlardan birini miqdori ortib qolsa, zanjirning o'sishi ikkinchi monomerni hammasi sarf bo'lishi bilan birdaniga to'xtab qoladi.



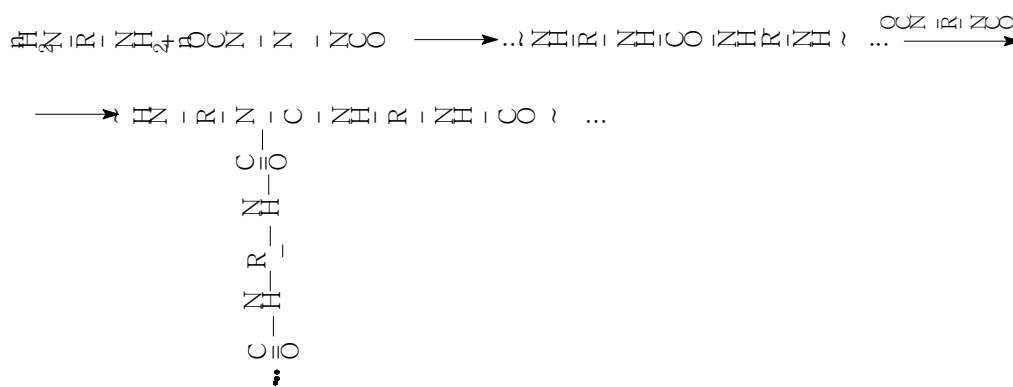
Migrasion polimerlanish jarayonida hosil bo'layotgan poliuretaning molekulyar massasini nazorat qilish mumkin. Buning uchun reaksiya muhitiga bir atomli spirtlar yoki birlamchi aminlar qo'shish bilan zanjirni to'ratish yoki sekinlashtirish kerak:



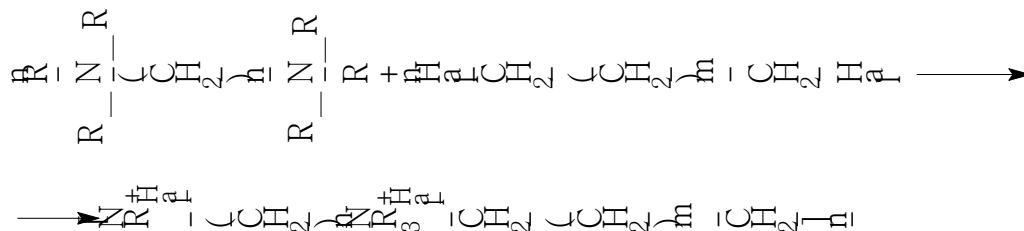
Kislotalar ishtirokida izosionat guruhining bir qismi ular bilan ta'sirlashib, natijada CO_2 ajralib chiqadi. Bu jarayon ishlab chiqarishda penoplastlar olish uchun ishlatiladi:



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



Migrasion polimerlanishga o'hshash polimerlanish jarayonlaridan biri ionogen polimerlarning hosil bo'lish reaksiyalaridir. Bu reaksiyalar asosan polifunksional diaminlar bilan digalogenid birikmalarining o'zaro ta'siri natijasida ro'y beradi, masalan:



Bu jarayon ham bosqichli xarakterga ega bo'lib, oldiniga demerlar, trimerlar, tetramer va oligomerlar hosil bo'lib, ularning o'zaro birikishi natijasida asosiy zanjirda ionlashgan atomlar tutgan ionogen polimerlarini hosil qiladi. Ionogen polimerlari suvda eruvchan, barqaror moddalar bo'lib, bir qator qimmatli xossalarga ega. Masalan, ular bakteriosidlik, fungisidlik va shuningdek fiziologik faollikka ega bo'ladi. Keyingi paytlarda bu usulda polimerlanish, ya'ni monomer molekulasida geteroatomning faol galogen atomlar ta'sirida ionga, keyin zanjirning o'sishi bilan makroionga aylanish reaksiyalari deb qaralmoqda.

2. Polikondensatlanish jarayonining texnologik usullari

Polikondensatlanish jarayoni ishlab chiqarishlarda asosan to'rt xil usul bilan olib boriladi.

1. Monometrlarni qotishmada (massada) 200⁰S haroratda qizdirish yo'li bilan polimerlanish olib boriladi. Jarayonda boshqa qo'shimcha reaksiyalarni hamda parchalanish reaksiyasini kamaytirish maqsadida polimerlanish jarayonini inert gazlar (argon, geliy) muhitida olib boriladi. Polikondensatlanish jarayonining oxirida hosil bo'lgan mahsulotni quyi molekulyar moddalardan tozalash maqsadida, reaksiya mahsuloti vakuumda ma'lum vaqt oralig'ida ushlab turiladi. Shu usulda olingan polimierlar maydalanib qayta ishlash uchun tayyor qilib qo'yiladi.

2. Polikondensatlanish jarayonini monometrlar eritmasida olib boriladi, bu jarayon haroratni pasaytirishga imkon beradi. Buning uchun erituvchi sifatida, ikkala monometr eriydigan erituvchi tanlab olinadi.

3. Jarayonni bir – biri bilan aralashmaydigan ikkita faza chegarasida olib poliamidlar, poliefirlar, poliuretanlar olinadi. Ikkala faza chegarasida polimer plyonka holida hosil bo'ladi va doimo faza chegarasidan ajralib olinadi. Bu usul bilan olinadigan polimerlarning molekulyar massasi polikondensatlanish jarayonini boshqa usullar bilan olingan polimerlar molekulyar massasidan doimo yuqori bo'ladi.

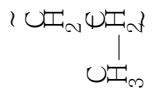
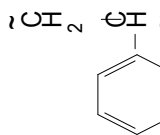
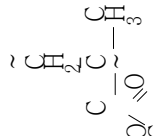
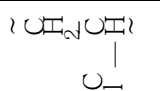
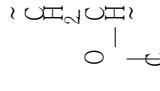
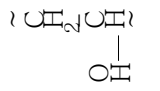
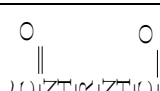
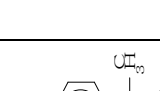
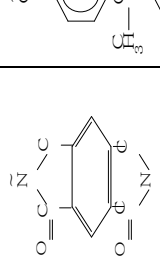
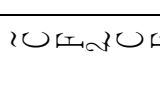
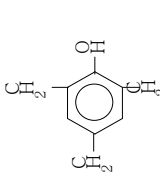
4. Monometrlarni qattiq holatda polikondensatlash usuli hozirgi paytgacha kam o'rganilgan. Shunga qaramasdan, bu usul bilan suyuqlantirish haroratiga etmasdan parchalanadigan monometrlardan polimerlar olishda qo'llaniladi.

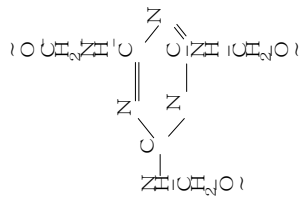
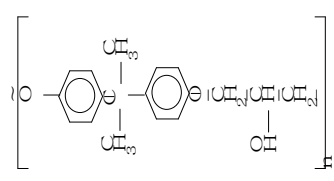
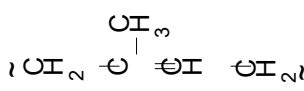
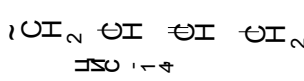
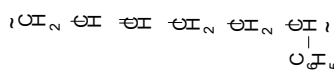
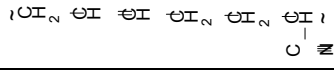
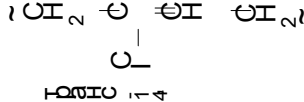
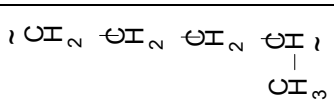
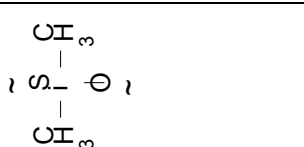
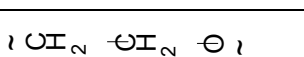
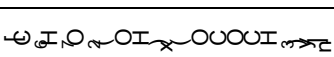
Polikondensatlash jarayonining texnologik usullaridan foydalanib amalda ishlab chiqarilayotgan va sanoatda keng tarqalgan polimerlardan, turli xil plastmassalar, kauchuklar, sintetik tolalar va elastometrlarni ko'rsatish mumkin. Quyidagi jadvalda bunday texnik ahamiyatga ega bo'lgan polimerlarning xossalari keltirilgan (9.1 – jadval.)

13.1 – jadval

Sanoatda ishlab chiqariladigan polimerlar va ularning xossalari

1	2	3	4	5	6
Polimerlarning nomi	Makromolekulaning mikrotuzilishi turlari va monomer bo'ginlarining tuzilishi	o'rtacha molekulyar massa (ming)	Zichligi kg/m ³	Mustahkamlik cho'zilish da (MPa)	Nisbiy cho'zilu vchanlik
Zichligi kichik bo'lgan polietilen (yuqori bosimda)	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{C} - \text{C} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	80-500	920	14	600
Zichligi katta bo'lgan polietilen (past bosimda)	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{C} - \text{C} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	80-800	950	22	300 - 700

Polipropilen		80-200	910	25 - 40	200
Polistirol		50-300	1050-1080	37 - 40	1,5 – 3,0
Polimetil- metakrilat		20-200	1200	140	3,5
Polivinilxlorid		30-150	1400	40 - 60	50 - 100
Polivinilasetat		10-1600	1190	25 - 50	10 - 20
Polivinilspirt		10-100	1200-1300	60 - 120	3
Polikapramid		10-35	1130	60 - 70	150 - 400
Neylon (poligeksametil-adipamid)		10-25	1140	80	20 - 30
Polietilenterefat (poliefir)		15-30	1330	100 – 180	60 - 180
Poliuretan		-	0,03-0,04	0,1	100
Polikarbonat		50-500	1200	57 - 70	50
Poliimid		200	1400	95 - 185	80
Ftoroplast		140-500	2200	14 – 35	250 - 500
Fenolformaldehid smolasi		-	1400	40	0,6 - 0,8

Melamin formaldegid smolasi			1400	60 – 70	0,2 - 0,6
Epoksid smolasi			1550	65 – 90	1
Poliizopren		35-1300	910-920	23 – 32	750- 900
Polibutadien		100-350	910-920	1,8 – 2,5	350- 550
Butadienstirol kauchugi		150-400	930	2,0 – 3,0	700- 800
Butadiennitrid kauchugi		250-300	940-980	2,0 – 4,0	500- 600
Polixlorpren		100-200	1200-1240	21 – 28	780-1100
Etilenpropilen kauchugi		80-250	850-870	2 – 3	400
Polidimetil-siloksak		400-650	280	6,5 – 8,0	450- 600
Polietilenoksid		50-100	1410	6,5 – 7, 0	10- 15
Asetilsellyuloza		200-400 800-900	1280-1320	2,0 - 4,0 3,5 – 5,0	15- 25 40- 50

Tayanch soʻz va iboralar

Polikondetsatlanish jarayonlari - molekulasining tarkibida bir necha funksional atomlar guruhi tutgan moddalarning o'zaro bir-biri bilan bosqichma—bosqich birikishi natijasida yuqori hamda quyi molekulyar birikmalar hosil bo'lishi bilan boradigan jarayonlarga aytiladi

Chiziqsimon polikondetsatlanish jarayoni- bifunksional birikmalarning polikondetsatlanishi natijasida faqat chiziqsimon polimerlar hosil bo'lish jarayoni.

Savollar

1. Polikondetsatlanish jarayoni deb nimaga aytiladi? Misollar keltiring
2. Geteropolikondetsatlanish deb nimaga aytiladi?
3. Gomopolikondetsatlanish deb nimaga aytiladi?
4. Chiziqsimon polikondetsatlanish jarayoni haqida ma'lumot bering
5. Qanday monomerlar uchlamchi fazoviy polikondetsatlanish reaksiyasiga kirishadi?
6. Reaksiya tugallanishining kritik darajasi deganda nimani tushunasiz?
7. Uchlamchi polikondetsatlanish necha bosqichda amalga oshiriladi?

8. To'g'ri reaksiya tezligining doimiyligi bilan teskari reaksiya tezligining doimiyligini o'zaro nisbatiga nima deyiladi?
9. Nima uchun polikondensatlanish jarayonida molekulyar massasi uncha katta bo'lmagan polimer hosil bo'ladi?
10. Migrasion polimerlanish deb nimaga aytiladi?

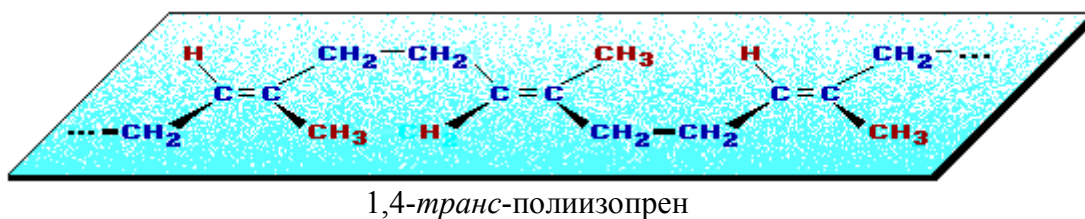
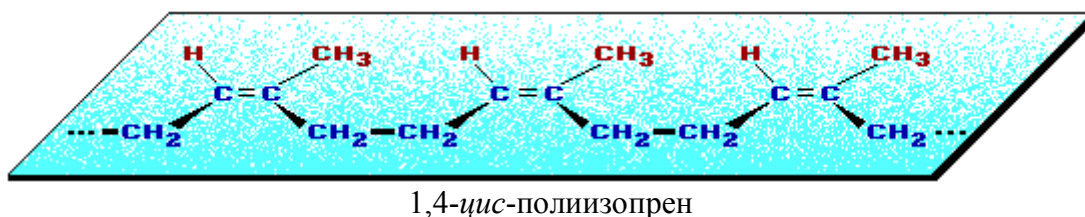
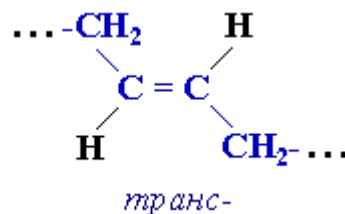
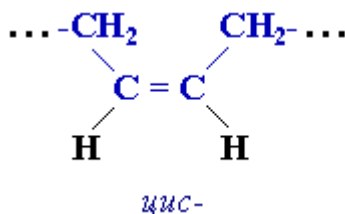
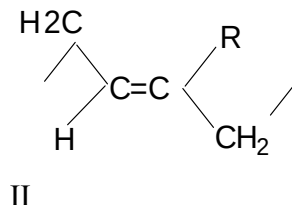
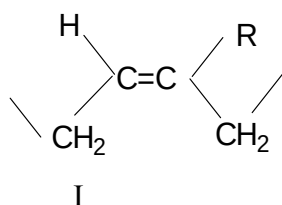
14-ma'ruza. Polimerlarning fizikaviy kimyosi.

Reja

Konfiguratsion izomeriya va makromolekulalarning konfiguratsiyasi. Makromolekulalardagi ichki aylanish imkoniyatlari va bukiluvchanlik. Kinetik va termodinamik bukiluvchanlik va ularni aniqlash usullari.

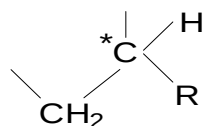
Polimerlarda izomeriya hodisasi

Makromolekulalarning konfiguratsiyasini xarakterlashda organik kimyo kursidagi tushunchalardan foydalaniladi. Masalan, tarkibida qo'shbog' bor polimerlar makromolekulalarida ikki xil izomer ko'rinishidagi bo'g'inlar joylanishi mumkin: *sis* – (I) va *trans* – (II).

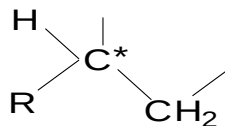


Bu bo'g'inlarda qo'shbog' stereoizomerlar markazi hisoblanadi. *Sis* shakldagi o'rinbosarlar qo'shbog' tekisligining bir tomoniga joylashsa, *trans* shaklda tekislikning ikkala tomoniga joylashadi. Polimerlarda bundan tashqari yana *l*; *d* optik izomerlar ham mavjud bo'ladi.

Ma'lumki, polimerlanish jarayonida $\text{CH}_2 = \overset{\text{H}}{\underset{|}{\text{C}}} - \text{R}$ tipidagi monomerlarning uchlamchi $= \overset{\text{H}}{\underset{|}{\text{C}}} - \text{R}$ uglerod atomlari, makromolekula zanjirida assimetrik bo'lib, qoladi, natijada monomer bo'g'inida optik faollik namoyon bo'ladi va har xil optik izomerlarga ega bo'ladi: bulardan biri *l* - izomer, u qutblangan nur tekisligini chapga buradi; (I), ikkinchisi - *d* izomer, u nurning qutblanish tekisligini o'ngga buradi: (II)



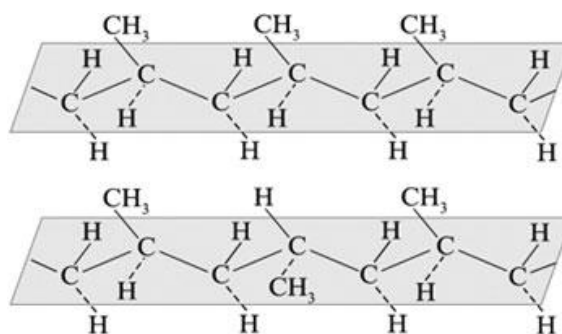
I



II

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

Polimerlarni ataktik strukturasi esa *l* va *d* stereoizomerlar tartibsiz joylashgan bo'ladi (2.1-rasm)

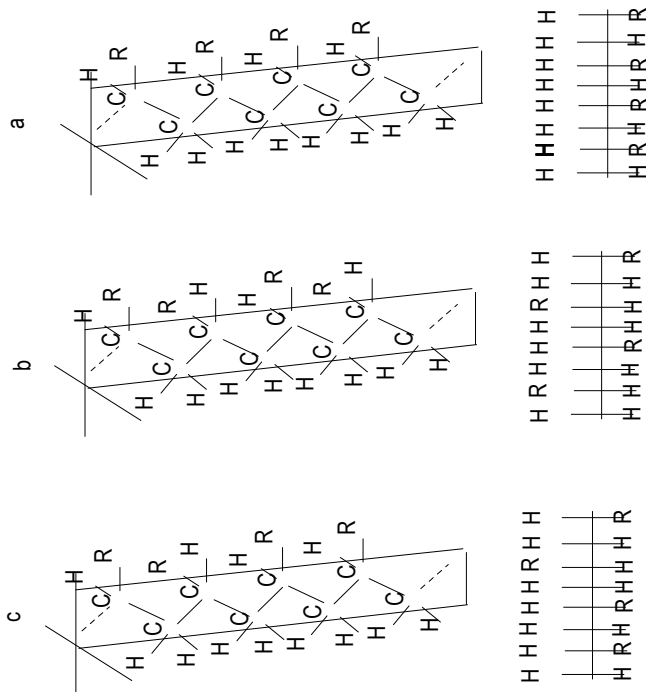


Стереорегуляр полипропилен

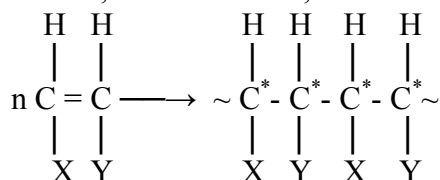
Izotaktik va sindiotaktik tuzilishdagi polimerlar umumiy holda stereotartibli polimerlar deb yuritiladi. Stereotartibli polimerlarda monomer bo'g'inlari «boshga –dum» ko'rinisha birikadi.

Kimyoviy tarkibi bir xil bo'g'in ataklik va stereotartibli polimerlar o'zlarining fizikaviy xossalari bilan o'zaro tubdan farq qiladi. Polimerlarni fazodagi tartibli tuzilishi ortib borishi bilan uning zichligi ortadi, kristallanishi ortib, mustahkamligi oshadi, lekin eruvchanligi pasayadi.

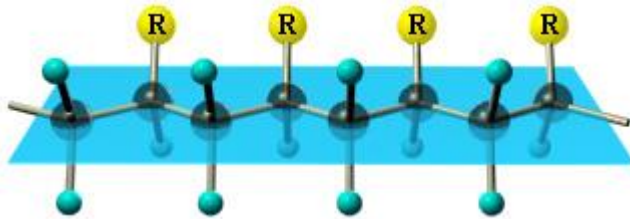
Stereotartibli polimerlar $\text{CHX} - \text{CHY}$ ko'rinishidagi monomer bo'g'inlaridan ham hosil bo'ladi. Bu holatda ham molekulalar «boshga - dum» ko'rinishida birikadi; ularni disindiotaktik konfiguratsiyali polimerlar deyiladi. Monomer tarkibidagi ikkala uchlamchi uglerod atomlari polimer tarkibida assimetrik atomlar bo'lib qoladi.



2.1-rasm. $-\text{CH}_2\text{-CHR}-$ turdagi polimerlarning har xil konfigurasiyalari:
a-izotaktik; b- sindiotaktik; c- ataktik.

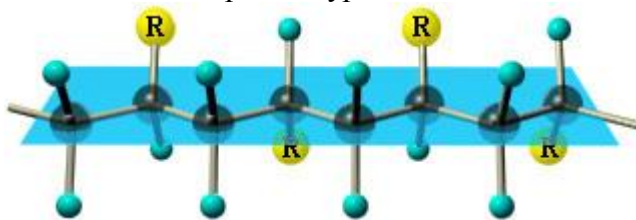


1. Уринбосарлар R асосий занжирнинг бир томонидан жойлашади:



([аним.3.2.1](#), т)

2. Уринбосарлар R асосий занжирнинг турли томонидан жойлашади:



([аним.3.2.2](#),)

Tayanch soʻz va iboralar

ikki xil izomer tarkibi sis i va trans: qo'shbo'g' bor polimerlar makromolekularida ikki xil izomer ko'rinishidagi bo'g'inlar joylanishi mumkin: *sis* – (I) va *trans* – (II).

Izotaktik va sindiotaktik struktura: stereoizomerlar (*l* va *d*) birikkanda izotaktik struktura, stereoizomerlar makromolekula zanjirida muntazam navbatma- navbat almashib joylashgan bo'lsa, sindiotaktik struktura

Reja

1. Eritmalar moduli haqida tushuncha
2. Mayer va Mark miselyar nazariyasi
3. Shtaudinger molekulyar nazariyasi

1. Eritmalar moduli haqida tushuncha

Odatda suyuqliklar va suyuq erutmalar termodinamik xossalarini nazariy hisoblashda faqat molekulalararo ta'sirga bog'liq bo'lgan konfiguratsion xossadan foydalaniladi. Bunda molekula va atomlarni ichida harakatlar inobatga olinmaydi. Shunday qilib konfiguratsion yoki molekulalararo energiya $U_{\text{konf.}}$ - bu suyuqlik energiyasi va ma'lum haroratda to'rgan ideal gaz holatdagi modda energiyasi orasidagi farqdir.

Konfiguratsion entropiya – bu faqat molekulani joylanishini ifodalaydi (molekulyar eritmalar haqida gap bormoqda). Konfiguratsion entropiya kombinatorial va nokombinatorialga bo'linadi.

Aralashuvni umumiy entropiyasi: $\Delta S^M = \Delta S_{\text{konb}} + \Delta S_{\text{nokomb}}$ (15.1)

$$\Delta S = k \ln W$$

Shunga tegishli holda konfiguratsion erkin energiya ham kombinatorial (tartibli) va nokombinatorial (tartibsiz) ga bo'linadi, u faqat nokombinatorial entropiyaga bog'liq bo'ladi:

$$\Delta G_{\text{nokomb}} = \Delta H - T \Delta S_{\text{nokomb}} \quad (15.2)$$

Agar $\Delta S_{\text{nokomb}} = 0$ ga teng bo'lsa, u holda $\Delta G_{\text{nokomb}} = \Delta H$ teng bo'ladi.

Molekulyar konstantali termodinamik ko'rsatgichlarga bog'liq nazariy tenglamalarni xulisalash uchun qandaydir eritma modulidan foydalanish zarur. O'ziga xos kimyoviy tuzilishi va o'lehamiga ega moddalardan hosil bo'lgan eritmalar, shuningdek ideal eritma moduli keng qo'llaniladigan oddiy modul hisoblanadi.

Ideal eritma moduli. Ideal eritma hosil bo'lishida hamma molekulalar orasidagi ta'sirlashuv energiyasi teng bo'lib, erish issiqligi nolga teng bo'ladi. Shuning uchun molekulalar taqsimlanishi faqat issiqlik harakati ta'sirida bo'ladi va aralashuv entropiyasi uchun ideal gaz aralashmalari uchun Gibbs keltirilgan tenglamadan foydalanish mumkin. Bu tenglama xulosasi molekulalarni tartibsiz (xaotik) joylanishiga asoslangan. Aralashuv entropiyasi bu holda aralashma entropiyasi va komponentlar entropiyayig'indisining ayirmasiga (farqiga) teng. T.q. binar ideal eritma uchun:

$$\Delta S^M = S_{\text{eritma}} - (S_1^0 + S_2^0) = k \ln W - k(\ln W_1^0 + \ln W_2^0) \quad (15.3)$$

Bunda W , W_1^0 , W_2^0 - aralashmada va toza komponentlardagi molekulani joylanish usullar soni

Molekulali joylashuv usullar soni yoki tizimni termodinamik ehtimolligi, u I navli N_1 molekulalarni qayta joylashuv soniga $N_1!$ teng. II navli N_2 molekulalarni qayta joylashuv usullari soni $N_2!$ teng. Aralashmadagi molekulalarni joylanish usullarini mumkin bo'lgan soni $(N_1 + N_2)!$ Demak,

$$\Delta S^M = k \ln(N_1 + N_2)! - k(\ln N_1! + \ln N_2!) \quad \text{yoki} \quad \Delta S^M = k \ln \frac{(N_1 + N_2)!}{N_1! N_2!} \quad (15.4)$$

Sterling formulasiga binoan N ning katta qiymatlari uchun $\ln N! = N \ln N - N$ to'g'ridir. Shuning uchun

$$\Delta S^M = k[(N_1 + N_2) \ln(N_1 + N_2) - N_1 - N_2 - N_1 \ln N_1 + N_1 - N_2 \ln N_2 + N_2]$$

Bu yerdan
$$\Delta S^M = -k(N_1 \ln \frac{N_1}{N_1 + N_2} + N_2 \ln \frac{N_2}{N_1 + N_2})$$

Bunda $\frac{N_1}{N_1 + N_2} = x_1$; $\frac{N_2}{N_1 + N_2} = x_2$ (x_1 va x_2 – komponentlarni molyar qismi);

U vaqtda $\Delta S^M = -k[(N_1 \ln x_1 + N_2 \ln x_2)] \quad (15.5)$

Tenglamani (10.5) o'ng tomonini Avogadro soniga bo'lish va ko'paytish orqali:

$$\Delta S^M = -k N_A \left(\frac{N_1}{N_A} \ln x_1 + \frac{N_2}{N_A} \ln x_2 \right)$$

Bunda $RN_A=R$, $\frac{N_1}{N_A}$ va $\frac{N_2}{N_A}$ nisbatlar komponentlar n_1 va n_2 mol soniga teng.

Shunday qilib, ikkita ideal gazni aralashuv entropiyasi yoki aralashuvni ideal entropiyasi $\Delta S^M = -R (n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2)$ (15.6)

1 mol ideal aralashma uchun $n_1=x_1$ va $n_2=x_2$

Binibarin, $\Delta S^M = -R (x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2)$ (15.7)

Tenglama (15.7) ikkita suyuqlini ideal eritmasini hosil qilishda aralashuv entropiyasini hisoblash uchun foydalaniladi. Bu holda $S^E=0$ ga teng.

Ideal eritma moduli real (haqiqiy) eritmalar uchun to'g'ri kelmaydi. Shuning uchun real eritmalarining termodinamik funksiyalarini hisoblash uchun nisbatan murakkab modullar ishlatilad. Ulardan ba'zi birlarini qisqacha qarab chiqamiz.

Tartibli eritma moduli. Gildebrand tartibli eritma deganda ideal eritmaga o'xshash komponentlar aralashuvda molekular taqsimlanishi $\Delta H \neq 0$ bo'lgan eritmani taklif qildi, unda molekular joylashuv butunlay tartibsiz. Bu shuni bildiradiki, aralashuv entropiyasi aralashuvni ideal entropiyasiga teng bo'ladi. $\Delta S^M = \Delta S_{id}$; $S^E=0$

Gildebrand taklif qildiki, birinchi va ikkinchi navli komponentlarning x_1 va x_2 molekulari binar eritmada x_1 ; x_2 ; $x_1 x_2$ juftliklarni hosil qilish mumkin, ularni E_{11} , E_{22} , E_{12} ta'sirlashuv energiyasi va molekulari suyuqlik bilan ta'sirlashuv energiyasi suyuqlikni bug'lanish energiyasiga proporsionaldir.

Ko'satish mumkinki, agar aralashuvchi komponentlar molekulari o'lcham bo'yicha yaqin bo'lsa, bunda 1 mol tartibli eritma hosil bo'lishida komponentlar ichki energiyalari o'zgarishiga teng bo'ladi.

$$\Delta U_1 = U_1 - U_1^0 = [(\Delta E_1^0)^{1/2} - (\Delta E_1^0)^{1/2}]^2 x_2^2 \quad (15.8)$$

Bunda: $\bar{U}_1$ – eritmada birinchi komponentni parsial (xususiy) mol ichki energiyasi;

U_1^0 – aralashguncha bo'lgan birinchi komponentni mol ichki energiyasi;

x_2 – ikkinchi komponentni molyar miqdori; ΔE_1^0 va ΔE_2^0 – 1 mol birinchi va ikkinchi komponentlar bug'lanish energiyasi.

Eritmada komponentlar molekulari o'lchamlari farq qiladiki, bunda birinchi komponentni ichki energiyasi o'zgarishi uchun tenglama quyidagi ko'rinishga ega bo'ladi:

$$\bar{U}_1 - U_1^0 = \bar{V}_1 \Psi_2^2 \left[\left(\frac{\Delta E_1^0}{\bar{V}_1} \right)^{1/2} - \left(\frac{\Delta E_2^0}{\bar{V}_2} \right)^{1/2} \right]^2 \quad (15.9)$$

Bunda V_1 va V_2 – komponentlarni parsial mol hajmi

Ψ – ikkinchi komponentni hajmiy qismi

$\frac{\Delta E_1^0}{\bar{V}_1}$ nisbat ma'lum komponent uchun molekula yaqinlashuv energiyasi zichligi yoki kogeziya energiyasi zichligi;

$\left(\frac{\Delta E_2^0}{\bar{V}_2} \right)^{1/2}$ – qiymat esa eruvchanlik ko'rsatkichi (δ harfi bilan belgilanadi) deyiladi

Molekulararo ta'sirlashuvni tavsiflaydigan va kvadrat qavsdan tashqil topgan qiymatlar B harfi bilan belgilanadi:

$$B = \left[\left(\frac{\Delta E_1^0}{\bar{V}_1} \right)^{1/2} - \left(\frac{\Delta E_2^0}{\bar{V}_2} \right)^{1/2} \right]^2 = (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (15.10)$$

Bu nazariya, eritmalarini boshqa ko'pchilik nazariyalar kabi aralashuv hajmini o'zgarishi hisobiga olinmagan. Shunga birinchi komponent uchun:

$$\Delta \bar{H}_1 = \Delta \bar{U}_1 = B \bar{V}_1 \varphi_2^2 \quad (15.11)$$

Va ikkinchi komponent uchun:

$$\Delta \bar{H}_2 = \Delta \bar{U}_2 = B \bar{V}_2 \varphi_1^2 \quad (15.12)$$

Komponentlar kimyoviy potentsiallari farqi quyidagi tenglama bilan ifodalanadi:

$$\Delta \bar{\mu}_i = \Delta \bar{H}_i - T \Delta \bar{S}_i = RT \ln x_i - \bar{V}_1 \varphi_2^2 (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (15.13)$$

Tajribada tekshirish uchun hamma keltirilgan tenglamalarni kirish mumkin, shunday qilib, bug'lanish energiyasini oson sniqlash mumkin.

$$\Delta E_i^0 = \Delta H_i^0 - P \Delta V_i$$

ΔH_i^0 – bug'lanish issiqligi; P- bosim; ΔV_i - bug' va suyuqlik hajmlari orasidagi farq ($V_b - V_s$)

Shuningdek, tartibli eritmalar nazariyasi erishni issiqlik effektiga bog'liq bo'lmagan holda eritmada molekulalar joylanishini hisobga olgan, holbuki bu mumkin emas, molekulalarni tartibsiz taqsimlanishi faqat erishni issiqlik effekti nolga teng bo'lganda sodir bo'ladi. Issiqlik ajralib chiqishi yoki yutishi eritmada molekulalarni haotik harakatini buzib molekulalarni guruhlanishiga imkon bermaydi. Aralashuvni entroniya issiqlik effekti hisobiga idealdan farq qilishi lozim. Shuning uchun tartibli eritmalar nazariyasini qo'llash chegaralangan, uni faqat sferik simmetriya namoyon qiluvchi kuchsiz qutbli va qutbsiz molekulalarda faqat qo'llash mumkin.

Eritmalarni panjarali moduli. 1930 yilgacha ko'pchilik eritmalar nazariyasi suyuq eritmalar va suyuqliklar tuzilishi kvazikristall ko'rinishida bo'lishiga asoslanildi. Bu nazariyalar panjarali nazariya yoki erkin hajm nazariyasi deb nomlandi, u quyidagilarni shart qilib oldi:

- 1) eritma koordinasion soni 2 bo'lgan kvazikristallik panjara ko'rinishiga ega.
- 2) Har bir molekula panjarada bitta joyni egallaydi, tegishlicha, komponentlarni molekulalari taxminan bir xil o'lcham va shaklga ega;
- 3) Faqat yaqin to'rgan molekulalar ta'sirlashadi;
- 4) Molekula harakati nisbatan panjara yacheykasida muvozanat holatda va aralashuvda ularni harakati o'zgarmaydi

Bu shartli qabul muhim xulosaga olib keldi: aralashuvda hajm o'zgarishi nolga teng, bu o'zgarishga aralashuv issiqlik va entropiyasi hisobga olinmaydi.

Panjarali nazariyalardan biri Gutgeneymni qat'iy tartibli eritmalar nazariyasi hisoblanadi gildebrand qayt etishiga "qat'iy tartibli" va "tartibli" eritmalar tushunchalari nimlari o'xshashligiga qaramasdan to'ri qarama-qarshidir.

Tartibli eritma modulida molekulalar joylashuvi to'liq tartibsiz, qat'iy tartibli eritma modulida esa to'la tartib mavjud.

Qat'iy tartibli eritmalar nazariyasida sistemani miqdoriy tavsiflaydigan muhim ko'rsatgichlardan biri ozaro almashinuv energiyasi deb nomlanadi, u 1-2; 1-1; 2-2 juftlarni ta'sirlashuv energiyasini algebraik yig'indisiga teng

$$\Delta \omega = \omega_{12} - \frac{1}{2}(\omega_{11} + \omega_{22}) \quad (15.14)$$

Agar o'zaro almashinuv energiyasi nolga teng bo'lsa, sistema atermik, agar u nolga teng bo'lmasa- nosimmetrik hisoblanadi.

2. Mayer va Mark miselyar nazariyasi

Mark va Mayer tomonidan olg'a surilgan miselyar nazariyaga binoan eritmada polimer makromolekulalari to'da-to'da bo'ladi va molekulalararo kuch ta'sirida makromolekulalar to'dadan chiqib keta olmaydi.

Miselyar nazariyaga asosan yuqori molekulyar birikmalar kristall holatda deb qaralgan; kristall o'zaro tartibli joylashgan 40-60 ta makromolekula yig'indisidan tashqil topgan bo'ladi. Undan tashqari, yuqori molekulyar birikmalar eritmasi osmotik bosimining diffuziya koeffisienti kolloid eritmalarники kabi kichik bo'ladi, eritma zarrachalari (miselalari) dializ vaqtida yarim o'tkazgichdan o'tmaydi. Miselyar nazariyani quvvatlaydigan shunday tajribalar borki, ularda eritmalarga xos bo'lgan "cho'kmalar qoidasi" (cho'kmaga tushgan modda faqatgina bosim va haroratga emas, balki eritish uchun olingan modda miqdoriga ham bog'liq) ya'ni polimer moddalarining erishida ham o'z kuchini saqlaydi. Bu nazariyaga muvofiq yuqori molekulyar birikmalar eriyotganda erituvchi molekulalari avvalo misellalar orasiga kiradi va natijada polimer

bo'kadi. Undan keyin erituvchi molekulasi misellaning ichiga kirishi mumkin; bu holda makromolekulalar suyuqlik molekulasi ta'sirida bir-biridan uzoqlashadi. Issiqlik ta'siri natijasida o'zaro ta'sirlashish kuchlari kamayib, bir-biridan uzoqlashgan makromolekulalar eritmaga o'tadi. Unday bo'lsa, makromolekulalar eritmada yana qanday qilib to'planadi va qanday kuch yordamida to'planib turadi degan savolga miselyar nazariyasi javob bera olmaydi. Garchi miselyar nazariyaga binoan polimer eritmasi kolloid eritma deb qaralsa ham polimer eritmasi termodinamik turg'unligi, qovushqoqligining kattaligi va shu kabi qator xususiyatlari bilan liofob kolloid eritmalardan tubdan farq qiladi. Bu farq yuqori molekulyar moddalarning erituvchiga "o'ch"lidi bilan tushuntiriladi. Shuning uchun ham yuqori molekulyar birikmalar eritmasi liofil kolloid sistema deb qaraladi. Ammo tajribalar liofil kolloidlarining chin eritma ekanligini ko'rsatadi.

Hozirgi vaqtda miselyar nazariya o'z kuchini yo'qotgan bo'lib, faqat tarixiy ahamiyatga ega. Masalan, polimer eriganda makromolekulalargacha disperslanadi. Makromolekulalar erituvchi bilan birikib solvatlanadi yoki butunlay solvatlanmasligi ham mumkin. Osmotik bosim diffuziya koeffitsientining juda kichikligiga sabab polimer eritmasi zarrachalarining kolloid eritma zarrachalari kabi kattaligidir.

3. Shtaudinger molekulyar nazariyasi

Mayer va Mark miselyar nazariyasi bilan deyarli bir vaqtda Shaudingerning yuqori molekulyar birikmalar eritmasi nazariyasi ham paydo bo'ldi. Bu nazariyaga binoan polimerning suyultirilgan eritmasida erigan modda oddiy moddalar eritmasi kabi molekula holda bo'ladi. Shaudinger polimer molekulasini past molekulyar modda molekulasidan farqlash uchun makromolekula deb atadi.

Avval polimer makromolekulasi qattiq bir tayoqcha shaklida bo'ladi deb qabul qilinadi. Keyinchalik esa makromolekulaning polimer eritmasida g'ujanak holda bo'lishi aniqlandi. Uning bu holati makromolekulaning qayishqoqligini bildiradi. Makromolekulaning qayishqoq qismlari mikrobroun harakati tufayli makromolekula shklini juda ko'p marta o'zgartiradi, ammo makromolekulaning shakli, umuman olganda, cho'zilgan ellipsga o'xshash bo'ladi. Makromolekula harakatidagi assimetrik daraja (makromolekula uzunligining ko'ndaang kesimiga bo'lgan nisbat) ning qiymati 10 atrofida ekanligini aniqlash orqali yuqorida aytilgan fikrlar tasdiqlandi.

Polimer makromolekulasi eritmada solvatlangan holatdabo'ladi. Ammo shuni ham aytish kerakki, polimer makromolekulasi qiyin solvatlanadi va uning solvatlanish darajasi kichik bo'ladi. Shuning uchun makromolekulaning solvatlanishi asosida polimer eritmasiga xos bo'lgan xususiyatlarni to'la tushuntirib bo'lmaydi. Nitroselyulozaning (qutbli polimer) aseton yoki piridindagi eritmasida monomolekulyar qavat (solvatlanish qavati) hosil bo'lad, xolos. Bir qator polimerlarning solvatlanishi esa undan ham kam bo'ladi. Polibutadien eritmasi tekshirilganda uning solvatlanmasligi aniqlandi.

Ko'pchilik polimerlarni o'z monomerlarida eritib, eritma xossalarini o'rganishda solvatlanish nazariyasi yana bir bor tasdiqlandi. Bunday eritmalarda makromolekula solvatlanmaydi, chunki katta va kichik o'xshash molekulalar orasidagi munosabat bir xildir. Bordi-yu, bunday eritmalarda makromolekula solvatlanadi deb qaralsa, bu solvatlanish muzning suvda solvatlanishi kabi bo'lgan bo'lar edi. Poliizobutilenning izooktandagi, polostirolning etilbenzoldagi eritmalarida polimer makromolekulasi solvatlanmasa ham bu eritmalar polimer eritmalariga xos bo'lgan hamma xususiyatlarga ega.

Shunday qilib, polimer makromolekulasining solvatlanishi kichik molekulaning solvatlanishi kabi bo'ladi, bu hodisa polimerlar eritmasi xususiyatining negizini tashqil eta olmaydi.

Polimerlar eritmasining hamma va har qanday xususiyatlari polimer eritmasining makromolekulyar nazariyasi yordamida tushuntiriladi. Bu nazariya juda ko'p tekshirishlarda sinaldi va tasdiqlandi.

Yuqori molekulyar birikmalarning erishi o'z-o'zidan sodir bo'ladigan jarayon bo'lib, ko'pincha issiqlik ajralib chiqadi. Jelatinani suvga, kauchukni benzolga solinganda tashqaridan hech qanday energiya berilmasa ham polimer eritmaları hosil bo'laveradi. Yuqori molekulyar birikmalar eriyotganda stabilizator kerak emas (lifofo eritma tayyorlashda stabilizator qo'shiladi).

Polimer moddalar eritmasi termodinamik barqaror sistemadir. Bu eritmalar istalgan muddatgacha (cheksiz vaqtgacha) o'z barqarorligini saqlab qoladi.

Yuqori molekulyar birikmalar eritmasining asosiy xususiyatlaridan biri uning qaytarligidir. Boshqacha aytganda, eritma muvozanatga har tomolama kela beradi va muvozanat holat muvozaat sodir bo'lish yo'liga bog'liq emas.

15-ma'ruza. Eritmalar eritmasining nazariyasi

Reja

Eritmalar nazariyasining rivojlanish tarixi.
Eruvchanligi va unga ta'sir qiluvchi omillar.

1. Eritmalar haqida tushuncha

Odatda suyuqliklar va suyuq eritmalar termodinamik xossalarini nazariy hisoblashda faqat molekullararo ta'sirga bog'liq bo'lgan konfiguratsion xossadan foydalaniladi. Bunda molekula va atomlarni ichida harakatlar inobatga olinmaydi. Shunday qilib konfiguratsion yoki molekullararo energiya U_{konf} - bu suyuqlik energiyasi va ma'lum haroratda to'rgan ideal gaz holatdagi modda energiyasi orasidagi farqdir.

Konfiguratsion entropiya - bu faqat molekulani joylanishini ifodalaydi (molekulyar eritmalar haqida gap bormoqda). Konfiguratsion entropiya kombinatorial va nokombinatorialga bo'linadi.

Aralashuvni umumiy entropiyasi: $\Delta S^M = \Delta S_{\text{konb}} + \Delta S_{\text{nokomb}} \quad (15.1)$

$$\Delta S = k \ln W$$

Shunga tegishli holda konfiguratsion erkin energiya ham kombinatorial (tartibli) va nokombinatorial (tartibsiz) ga bo'linadi, u faqat nokombinatorial entropiyaga bog'liq bo'ladi:

$$(15.2) \quad \Delta G_{\text{nokomb}} = \Delta H - T \Delta S_{\text{nokomb}}$$

Agar $\Delta S_{\text{nokomb}} = 0$ ga teng bo'lsa, u holda $\Delta G_{\text{nokomb}} = \Delta H$ teng bo'ladi.

Molekulyar konstantali termodinamik ko'rsatgichlarga bog'liq nazariy tenglamalarni xulisalash uchun qandaydir eritma modulidan foydalanish zarur. O'ziga xos kimyoviy tuzilishi va o'lchamiga ega moddalardan hosil bo'lgan eritmalar, shuningdek ideal eritma moduli keng qo'llaniladigan oddiy modul hisoblanadi.

Ideal eritma moduli. Ideal eritma hosil bo'lishida hamma molekullar orasidagi ta'sirlashuv energiyasi teng bo'lib, erish issiqligi nolga teng bo'ladi. Shuning uchun molekullar taqsimlanishi faqat issiqlik harakati ta'sirida bo'ladi va aralashuv entropiyasi uchun ideal gaz aralashmalari uchun Gibbs keltirilgan tenglamadan foydalanish mumkin. Bu tenglama xulosasi molekullarni tartibsiz (xaotik) joylanishiga asoslangan. Aralashuv entropiyasi bu holda aralashma entropiyasi va komponentlar entropiyayig'indisining ayirmasiga (farqiga) teng. T.q. binar ideal eritma uchun:

$$\Delta S^M = S_{\text{eritma}} - (S_1^0 + S_2^0) = k \ln W - k(\ln W_1^0 + \ln W_2^0) \quad (15.3)$$

Bunda W , W_1^0 , W_2^0 - aralashmada va toza komponentlardagi molekulani joylanish usullar soni

Molekulali joylashuv usullar soni yoki tizimni termodinamik ehtimolligi, u I navli N_1 molekullarni qayta joylashuv soniga $N_1!$ teng. II navli N_2 molekullarni qayta joylashuv usullari soni $N_2!$ teng. Aralashmadagi molekullarni joylanish usullarini mumkin bo'lgan soni $(N_1 + N_2)!$ Demak,

$$\Delta S^M = k \ln(N_1 + N_2)! - k(\ln N_1! + \ln N_2!) \quad \text{yoki} \quad \Delta S^M = k \ln \frac{(N_1 + N_2)!}{N_1! N_2!} \quad (15.4)$$

Sterling formulasiga binoan N ning katta qiymatlari uchun $\ln N! \approx N \ln N - N$ to'g'ridir. Shuning uchun

$$\Delta S^M = k[(N_1 + N_2) \ln(N_1 + N_2) - N_1 - N_2 - N_1 \ln N_1 - N_2 \ln N_2]$$

Bu yerdan

$$\Delta S^M = -k \left(N_1 \ln \frac{N_1}{N_1 + N_2} + N_2 \ln \frac{N_2}{N_1 + N_2} \right)$$

Bunda $\frac{N_1}{N_1 + N_2} = x_1$; $\frac{N_2}{N_1 + N_2} = x_2$ (x_1 va x_2 - komponentlarni molyar qismi;)

U vaqtda $\Delta S^M = -k [(N_1 \ln x_1 + N_2 \ln x_2)]$ (15.5)

Tenglamani (10.5) o'ng tomonini Avogadro soniga bo'lish va ko'paytish orqali:

$$\Delta S^M = -k N_A \left(\frac{N_1}{N_A} \ln x_1 + \frac{N_2}{N_A} \ln x_2 \right)$$

Bunda $R N_A = R$, $\frac{N_1}{N_A}$ va $\frac{N_2}{N_A}$ nisbatlar komponentlar n_1 va n_2 mol soniga teng.

Shunday qilib, ikkita ideal gazni aralashuv entropiyasi yoki aralashuvni ideal entropiyasi $\Delta S^M = -R (n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2)$ (15.6)

1 mol ideal aralashma uchun $n_1 = x_1$ va $n_2 = x_2$

Binibarin, $\Delta S^M = -R (x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2)$ (15.7)

Tenglama (15.7) ikkita suyuqlini ideal eritmasini hosil qilishda aralashuv entropiyasini hisoblash uchun foydalaniladi. Bu holda $S^E = 0$ ga teng.

Ideal eritma moduli real (haqiqiy) eritmalar uchun to'g'ri kelmaydi. Shuning uchun real eritmalarining termodinamik funksiyalarini hisoblash uchun nisbatan murakkab modullar ishlatiladi. Ulardan ba'zi birlarini qisqacha qarab chiqamiz.

Tartibli eritma moduli. Gildebrand tartibli eritma deganda ideal eritmaga o'xshash komponentlar aralashuvda molekulalar taqsimlanishi $\Delta H \neq 0$ bo'lgan eritmani taklif qildi, unda molekulalar joylashuv butunlay tartibsiz. Bu shuni bildiradi, aralashuv entropiyasi aralashuvni ideal entropiyasiga teng bo'ladi. $\Delta S^M = \Delta S_{id}$; $S^E = 0$

Gildebrand taklif qildiki, birinchi va ikkinchi navli komponentlarning x_1 va x_2 molekulalari binar eritmada $x_1 x_1$; $x_2 x_2$; $x_1 x_2$ juftliklarni hosil qilish mumkin, ularni E_{11} , E_{22} , E_{12} ta'sirlashuv energiyasi va molekulani suyuqlik bilan ta'sirlashuv energiyasi suyuqlikni bug'lanish energiyasiga proporsionaldir.

Ko'satish mumkinki, agar aralashuvchi komponentlar molekulalari o'lcham bo'yicha yaqin bo'lsa, bunda 1 mol tartibli eritma hosil bo'lishida komponentlar ichki energiyalari o'zgarishiga teng bo'ladi.

$$\Delta U_1 = U_1 - U_1^0 = [(\Delta E_1^0)^{1/2} - (\Delta E_1^0)^{1/2}]^2 x_2^2 \quad (15.8)$$

Bunda: $\bar{U}_1$ – eritmadagi birinchi komponentni parsial (xususiy) mol ichki energiyasi;

U_1^0 – aralashguncha bo'lgan birinchi komponentni mol ichki energiyasi;

x_2 – ikkinchi komponentni molyar miqdori; ΔE_1^0 va ΔE_2^0 – 1 mol birinchi va ikkinchi komponentlar bug'lanish energiyasi.

Eritmada komponentlar molekulalari o'lchamlari farq qiladiki, bunda birinchi komponentni ichki energiyasi o'zgarishi uchun tenglama quyidagi ko'rinishga ega bo'ladi:

$$\bar{U}_1 - U_1^0 = \bar{V}_1 \Psi_2^2 \left[\left(\frac{\Delta E_1^0}{\bar{V}_1} \right)^{1/2} - \left(\frac{\Delta E_2^0}{\bar{V}_2} \right)^{1/2} \right]^2 \quad (15.9)$$

Bunda V_1 va V_2 – komponentlarni parsial mol hajmi

Ψ – ikkinchi komponentni hajmiy qismi

$\frac{\Delta E_1^0}{\bar{V}_1}$ nisbat ma'lum komponent uchun molekula yaqinlashuv energiyasi zichligi yoki kogeziya energiyasi zichligi;

$\left(\frac{\Delta E_2^0}{\bar{V}_2} \right)^{1/2}$ – qiymat esa eruvchanlik ko'rsatkichi (δ harfi bilan belgilanadi) deyiladi

Molekulalararo ta'sirlashuvni tavsiflaydigan va kvadrat qavsdan tashqil topgan qiymatlar B harfi bilan belgilanadi:

$$B = \left[\left(\frac{\Delta E_1^0}{\bar{V}_1} \right)^{1/2} - \left(\frac{\Delta E_2^0}{\bar{V}_2} \right)^{1/2} \right] = (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (15.10)$$

Bu nazariya, eritmalar boshqa ko'pchilik nazariyalar kabi aralashuv hajmini o'zgarishi hisobiga olinmagan. Shunga birinchi komponent uchun:

$$\Delta \bar{H}_1 = \Delta \bar{U}_1 = B \bar{V}_1 \varphi_2^2 \quad (15.11)$$

Va ikkinchi komponent uchun:

$$\Delta \bar{H}_2 = \Delta \bar{U}_2 = B \bar{V}_2 \varphi_1^2 \quad (15.12)$$

Komponentlar kimyoviy potentsiallari farqi quyidagi tenglama bilan ifodalanadi:

$$\Delta \bar{\mu}_i = \Delta \bar{H}_i - T \Delta \bar{S}_i = RT \ln x_i - \bar{V}_i \varphi_2^2 (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (15.13)$$

Tajribada tekshirish uchun hamma keltirilgan tenglamalarni kirish mumkin, shunday qilib, bug'lanish energiyasini oson sniqlash mumkin.

$$\Delta E_i^0 = \Delta H_i^0 - P \Delta V_i$$

ΔH_i^0 – bug'lanish issiqligi; P- bosim; ΔV_i -bug' va suyuqlik hajmlari orasidagi farq ($V_b - V_s$)

Shuningdek, tartibli eritmalar nazariyasi erishni issiqlik effektiga bog'liq bo'lmagan holda eritmada molekulalar joylanishini hisobga olgan, holbuki bu mumkin emas, molekulalarni tartibsiz taqsimlanishi faqat erishni issiqlik effekti nolga teng bo'lganda sodir bo'ladi. Issiqlik ajralib chiqishi yoki yutishi eritmada molekulalarni haotik harakatini buzib molekulalarni guruhlanishiga imkon bermaydi. Aralashuvni entroniya issiqlik effekti hisobiga idealdan farq qilishi lozim. Shuning uchun tartibli eritmalar nazariyasini qo'llash chegaralangan, uni faqat sferik simmetriya namoyon qiluvchi kuchsiz qutbli va qutbsiz molekulalarda faqat qo'llash mumkin.

Eritmalarni panjarali moduli. 1930 yilgacha ko'pchilik eritmalar nazariyasi suyuq eritmalar va suyuqliklar tuzilishi kvazikristall ko'rinishida bo'lishiga asoslanildi. Bu nazariyalar panjarali nazariya yoki erkin hajm nazariyasi deb nomlandi, u quyidagilarni shart qilib oldi:

- 5) eritma koordinasion soni 2 bo'lgan kvazikristallik panjara ko'rinishiga ega.
- 6) Har bir molekula panjarada bitta joyni egallaydi, tegishli, komponentlarni molekulalari taxminan bir xil o'lcham va shaklga ega;
- 7) Faqat yaqin to'rgan molekulalar ta'sirlashadi;
- 8) Molekula harakati nisbatan panjara yacheykasida muvozanat holatda va aralashuvda ularni harakati o'zgarmaydi

Bu shartli qabul muhim xulosaga olib keldi: aralashuvda hajm o'zgarishi nolga teng, bu o'zgarishga aralashuv issiqlik va entropiyasi hisobga olinmaydi.

Panjarali nazariyalardan biri Gutgeneymni qat'iy tartibli eritmalar nazariyasi hisoblanadi gildebrand qayt etishiga "qat'iy tartibli" va "tartibli" eritmalar tushunchalari nimlari o'xshashligiga qaramasdan to'ri qarama-qarshidir.

Tartibli eritma modulida molekulalar joylashuvi to'liq tartibsiz, qat'iy tartibli eritma modulida esa to'la tartib mavjud.

Qat'iy tartibli eritmalar nazariyasida sistemani miqdoriy tavsiflaydigan muhim ko'rsatgichlardan biri ozaro almashinuv energiyasi deb nomlanadi, u 1-2; 1-1; 2-2 juftlarni ta'sirlashuv energiyasini algebraik yig'indisiga teng

$$\Delta \omega = \omega_{12} - \frac{1}{2}(\omega_{11} + \omega_{22}) \quad (15.14)$$

Agar o'zaro almashinuv energiyasi nolga teng bo'lsa, sistema atermik, agar u nolga teng bo'lmasa- nosimmetrik hisoblanadi.

II. Polimerlar eritmalar nazariyasi.

1. Polimer eritmalarining fizik xossasi
2. Polimer eruvchanligiga molekulyar massa, erituvchi tabiati va haroratning ta'siri
3. Nazariyalar.

1. Polimer eritmalarining fizik xossasi

Yuqori molekulyar birikmalarning quyi molekulyar organik va anorganik suyuqliklar bilan o'zaro munosabatini o'rganish polimerlar sintez qilish, ularni qayta ishlash va ulardan tayorlangan buyumlardan turli agressiv suyuqliklar muhitida foydalanish kabi jarayonlar uchun muhim ahamiyatga ega. Shuningdek, polimerlarni qayta ishlash jarayonida plastifikator (ko'pincha organik suyuqlik) larning polimerlar bilan qo'shimcha olishga moyilligi, ya'ni bir jinsli hosil qilish xususiyatiga bog'liq bo'ladi. Bulardan tashqari, polimer eritmalarining makromolekulalarning shaklini aniqlash, ularning tarmoqlanish darajasi va xarakterini o'rganishda ham muhim ahamiyatga ega. Polimer molekulyar massasini aniqlashda qo'llaniladigan muhim usullar ham eritmalarining xossalarini o'rganishga asoslangan.

Polimerlarning quyi molekulyar suyuqliklar bilan o'zaro ta'siridan eritma, dispers sistema va iqlar hosil bo'lishi mumkin. Masalan, komponentlar orasida bir-birga nisbatan moyillik bo'lsa, ular toqnashganda hech qanday tashqi energiya ehtiyojiz, ularning o'zaro bir-biriga disperslanishi boshlanadi. Jarayon davom etib borib, bora-bora disperslanish molekula va ion o'lchami darajasiga yetadi. Bunday o'z-o'zidan disperslanish, erish, barcha o'z-o'zidan amalga oshadigan jarayonlar kabi doimiy bosim va haroratda Gibbs ta'riflagan erkin energiyaning kamayishi ($\Delta G < 0$) bilan bir vaqtda sodir bo'ladi. Natijada bir jinsli komponentlari orasida sirt chegara bo'lmagan (bir fazali) sistema hosil bo'ladi. Bu hodisa komponentlarning molekulyar disperslikka ega bo'lgan termodinamik barqaror sistemalar uchun xosdir.

Har qanday bir jinsli eritmada, agar u cheksiz suyultirilgan bo'lsa erigan modda molekulalarining bir-biri bilan o'zaro ta'siridan assosiatlar hosil bo'ladi. Bunday assosiatlar issiqlik harakati ta'siridan buzilib, molekulalarining qayta o'zaro toqnashuvi natijasida yana assosiatlanib tura veradi. Bu demak, tashqi ta'sir yordamida eritma xususiyatini qaytar o'zgarishlarga uchratish mumkinligidan dalolat beradi.

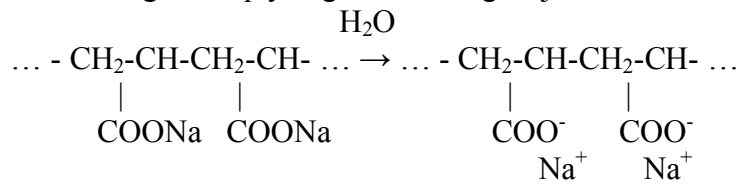
Agar sistemadagi komponentlar orasida bir-biriga nisbatan moyillik bo'lmasa, ularning molekulalari bir-biriga qancha tegib tursa ham disperslanish jarayoni sodir bo'lmaydi (masalan, plastmassa buyum suvda har qancha yotsa ham erimaydi). Bunday komponentnimaqdalash uchun turli xil usuldan, masalan, mexanik usuldan foydalanilsa, mexanik energiya sistemasining erkin energiyasiga aylanadi ($\Delta G > 0$). Maydalanishni disperslikning kolloid zarrachalar darajasigacha olib borilsa, zarrachalar bilan dispersion muhit o'rtasida sirt chegara namoyon bo'ladi. Katta sirt energiyasiga ega bunday sistema zarrachalar o'zaro biriktirish hisobiga sirt yuzasini kichraytirib, ya'ni disperslik darajasini kamaytiradi, ya'ni energetik jihatdan maqbul holatga o'tishga intiladi. Binobarin, kolloid sistemalarda hamma vaqt agregatlanish jarayoni davom etadi. Shu sababdan kolloid dispers sistemalar agregativ beqarordir. Shuning ulardan ikki faza mavjud. Kolloid dispers sistemalarining xossalari ularning qanday usullar bilan tayorlanganligiga ham bog'liq.

Har qanday yuqori molekulyar birikmalarni quyi molekulyar birikmalar kabi ularning bu suyuqlikka nisbatan moyilligi ga qarab, bir jinsli eritma va kolloid dispers sistema holiga o'tkazish mumkin. Masalan, tabiiy kaucuk o'z-o'zidan alifatik uglevododlar va ular aralashmasi (benzin) da, polisterol esa o'z-o'zidan benzolda erib bir jinsli chin- eritma hosil qiladi. Ammo bu polimerlar o'z-o'zidan metanolva suvda erimaydi. Shunday bo'lsa ham bu suyuqliklarda ularning kolloid dispers sistemalarini hosil qilish mumkin.

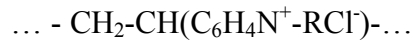
Kauchukli o'simliklar sharbati va turli xil sharbatlar kolloid sistemalarning tipik vaqilidir. U ham kauchukning suvdagi dispersiyasi yoki kauchuk emulsiyasi tomchilarining suvdagi eritmasidir. Tabiiy va sintetik kauchuklarning shunga o'xshash disperssiyalari tabiiy yoki sun'iy deb ataladi. Latekslar uchun ham kolloid sistemalarning barcha qonunlari ta'luqlidir. Kolloid zarrachalar o'zaro qo'shilganda sistema buzilmasin uchun unga maxsus barqarorlashtiruvchi moddalar (stabilizatorlar) qo'shiladi. Tabiiy latekslar uchun stabilizator bo'lib turli xil oqsil moddalari xizmat qiladi. Sintetik latekslar esa emulgatorlar stabilizatorlik xossalarini namoyon qiladi.

Yuqori molekulyar birikmalar eritmasi quyi molekulyar moddalar: eritmasi kabi ionlarga ajraladigan elektrolitga hamda ionlarga ajralmaydigan elektrolitmas eritmalariga bo'linadi hozirgi

vaqtda bir qator ionlarga ajraluvchi sintetik polielektrolitlar sintez qilingan. Ular erish paytida ionlarga ajralib, makromolekulada davriy ravishda qaytarilib turuvchi zaryadlangan ionlarga ajraladi. Misol uchun poliakril kislota, polimetakril kislota va boshqalar. Bunday polimerlarning tuzlari suvda eriganda quyidagicha ionlarga ajralib turadi:



Yoki asosli xossaga ega bo'lgan poliasoslar sifatida polivinil piridanit kabi polielektrolitlarni ko'rish mumkin:



Polielektrolitlarning suvdagi eritmasi chin eritmalar namoyon qiladigan xossalarga ega bo'ladi. Biroq polimerlarning ion eritmasi o'ziga xos bir qator xossalari bilan boshqa eritmalaridan keskin farq qiladi. Polimerlarning juda suyultirilgan erutmalarni yuqori qovushqoqlikka egaligi va erish davrida bo'kish hodisasini kuzatilishi bunga misol bo'ladi.

Demak, polimerlarning erish jarayoni juda murakkab bo'lib u asosan quyidagi faktor(omil) larga:

- erituvchi va polimerning kimyoviy tabiatiga;
- polimerning molekulyar massasiga;
- polimer zanjirining qayishqoqligi;
- makromolekula tarkibiy qismlarining zichligiga;
- polimerning fazoviy holatiga;
- zanjir kimyoviy tarkibining bir xil emasligiga;
- harorat va hokazolarga bog'liq bo'ladi;

Yuqori molekulyar birikmalar eritmasi termodinamik barqaror sistemadir. Ular istalgan muddatgacha (cheksiz vaqtgacha) o'z barqarorligini saqlab qoladi. Yuqorida takidlanganidek yuqori molekulyar birikmalar eritmalarining asosiy xususiyatlaridan biri uning qaytarligidir. Boshqacha aytganda, eritma muvozanatga har tomonlama kela oladi va bu holat muvozanat sodir bo'lish usuliga bog'liq emas. Shu sababdan ham eritmalarining muvozanat holati tenglamasi-Gibbsning fazalar qoidasini yuqori molekulyar birikmalar eritmalariga ham qollash mumkin.

Polimer eritmasining fizik xossasi

Moddalarning qator fizikaviy xossalari, ularning kimyoviy tuzilishiga bog'liq bo'ladi. Shu sababdan polimerlarning fizikaviy va mexanikaviy xususiyatlari to'g'risida ma'lumotga ega bo'lishdan oldin, ularning odatdagi sharoitda qattiq va suyuq holatda bo'lgan past molekulyar moddalardan qanday farq qilinishini bilishimiz kerak.

Polimer moddalar o'ziga xos mexanik xossalarga ega bo'lib, ular aksariyat hollarda shu xossalari bilan farqlanadi. Odatda past molekulyar qattiq jismlar o'ta mustahkam bo'lib, oz miqdorda bo'lsa-da, qaytar deformasiyaga ega bo'ladi. Aksincha, suyuq holdagi past molekulyar moddalar esa hech qanday mustahkamlikka ega bo'lmay, oz miqdordagi tashqi ta'sir ostida ham qaytmas (cheksiz) deformasiyaga uchraydi. Polimerlarda qattiq va suyuq holdagi jismlarning ana shu ikkala xususiyatlari mujassamlangan bo'ladi. Ular muayyan mustahkamlikka ega bo'lishi bilan bir qatorda ma'lum hajm va shaklga ega. Shuningdek suyuqliklarga xos bo'lgan qaytmas deformasiya ularda ham ro'y berishi mumkin. Odatda polimerlar oddiy moddalardan erituvchilarda erish jarayoni bilan farq qilibgina qolmay, balki ular eritmalarining ko'pgina xossalarini o'xshash bo'lmasligi bilan ham farqlanadi.

Polimerlarda erishdan oldin bo'kish jarayoni boradi. Buni esa polimer moddasida erituvchini erishi deb qarash mumkin. Bunday holat past molekulyar moddalar uchun xos emas. Polimer eritmalarida qovushqoqlik juda yuqori bo'lib, eritma konsentratsiyasi ozgina o'zgarganida ko'pincha keskin o'zgaradi.

Polimer eritmalarining termodinamik xususiyatlari, uning osmotik bosimi va eritma ustidagi erituvchi bug' bosimining o'zgarishi past molekulyar moddalar eritmalaridagidan tubdan farq qiladi.

SHuningdek, quyi molekulyar moddalar uchun uchta agregat holat – qattiq, suyuq va gazsimon holatlar mavjud bo'lsa, polimerlarda esa gazsimon holat mavjud emas. Polimerlar ana shu yuqorida qayd qilingan xususiyatlariga ko'ra moddalarning alohida guruhsini tashkil etadi. Aksariyat hollarda ularning bu xususiyatlarini makromolekulalarning zanjirsimon chiziqli yoki tarmoqlangan tuzilishiga ega ekanligi, shuningdek shu makromolekulaga xos bo'lgan zanjirning qayishqoqligi- polimerning fizikaviy xususiyatlarini belgilovchi asosiy omillardan biri hisoblanadi. Qayishqoqlik – bu makromolekula zanjiri bo'g'inlarining issiqlik harakati yoki tashqi kuch ta'sirida o'z holatini o'zgartirish qobiliyatidir. Makromolekulaning bu xususiyati shu makromolekula bir bo'lagining fazoda bir- biriga nisbatan erkin aylanma harakatlana olish imkoniyatiga ega ekanligi bilan bog'liqdir.

2. Polimer eruvchanligiga molekulyar massa, erituvchi tabiati va haroratning ta'siri

Polimer molekulasini bilan erituvchi molekulasini o'rtasidagi o'zaro munosabatning makromolekula qayishqoqligiga ta'siri muhim jarayonlardan biridir. Makromolekula zanjiri qayishqoqligi erkin ichki aylanma harakatga, ya'ni molekulasilararo ta'sirga bog'liq bo'lganligi uchun polimerning erish jarayonida makromolekula bilan erituvchi molekulasini orasida vujudga keladigan o'zaro ta'sir zanjirsimon makromolekula qayishqoqligiga ta'sir etadi. Agar erish jarayoni issiqlik effekti musbat bo'lsa qayishqoqlik ortishi ham, kamayishi ham mumkin shuning uchun agar polimerning quyi gomologalari eriganda issiqlik ajralishi bilan borsa, polimerning o'zi yo butunlay erimasligi yoki ma'lum miqdorda chegarali eriydigan bo'ladi. Misol uchun triasetilsellyuloza- tetraxloreten sistemasini ko'raylik. Quyidagi 11.1- jadvaiga shu sistema uchun entropiya o'zgarishining tajribada aniqlangan va nazariy hisoblab chiqilgan qiymatlari keltirilgan.

11.1- jadval

Triasetilsellyuloza- tetraxloreten (30^0) sistemasini uchun aralashuv entropiyasi				
$N_2 \cdot 10^4$	ΔG kJ/mol	ΔH_1 kJ/mol	$T\Delta S$ topilgan kJ/mol	$T\Delta S$ ideal kJ/mol
1,73	-0,058	-0,025	0,033	0,042
3,68	-0,158	-0,063	0,095	0,092
9,03	-0,536	-0,644	-0,013	0,022
18,29	-1,686	-1,841	-0,155	0,460

Bu sistemada polimer makromolekulasi erituvchi molekulasini bilan o'zaro ta'sirda bo'lganligi uchun uning qayishqoqligi sof polimerdagi qayishqoqlikka nisbatan kichik bo'ladi. Bu hol makromolekulalarning tartibini, joylashish darajasini kamaytiradi, hatto tayoqcha holiga kelib qolish imkoniyati bor molekulyar qismlarning erituvchidan ajralishiga va nihoyat erish jarayonining toxtab qolishiga ($T\Delta S > \Delta H$) ham olib keladi.

Shunday qilib, polimer makromolekulasi bilan erituvchi molekulasini o'zaro ta'siri natijasida makromolekula zanjirining qovishqoqligi o'zgaradi. Molekulyar massasi juda katta bo'lgan polimerlar molekulyar massasi kichik polimerlarga nisbatan qiyin eriydi. Polimerning erish jarayoni eritmadagi molekulyar zanjirning butun harakati bilan emas, balki shu makromolekulaning qayishqoq- egiluvchan qismlari harakati bilan bog'liq bo'lganligi uchun polimerning molekulyar massasi termodinamik segmentning molekulyar massasidan oshganda eruvchanlik darajasi molekulyar massaga bog'liq bo'lmay qoladi. Boshqacha aytganda, makromolekulaning qayishqoqligi ham, uning uzunligi ham segment o'lchamidan katta bo'lsa, polimerning eruvchanligi molekulyar massaga bog'liq bo'lmaydi. Bundan xulosa shuki polimerning yuqori molekulyar fraksiyalari juda suyultirilgan eritmalaridagina cho'kmaga tushiradi.

Endi polimer eruvchanligiga haroratning ta'sirini ko'raylik. Ma'lumki, haroratning ortishi bilan modda eruvchanligi ortadi. Bu hol $\Delta F > \Delta U - T\Delta S$ sistema ichki energiyasi va entropiyasi o'zgarishiga bog'liqligi tengsizlikdan yaqqol ko'rinib turibdi. Haqiqatdan ham harorat ortishi bilan tenglamaning $T\Delta S$ qismi ortadi, agar ma'lum haroratda polimer eritmasi, ya'ni sistemaning izoxorik potentsiali $\Delta F > 0$ bo'lsa, harorat ortishi bilan tengsizlik ishorasi teskariga aylanadi va natijada eruvchanlik ortadi. $\Delta U - T_{KP}\Delta S = 0$ tenglamadan polimerning erituvchi bilan aralashuv kretik haroratini topish mumkin:

$$T_{KP} = \frac{\Delta U}{\Delta S} \quad (11.8)$$

Nazariyalar.

Mayer va Mark miselyar nazariyasi

Mark va Mayer tomonidan olg'a surilgan miselyar nazariyaga binoan eritmada polimer makromolekulalari to'da-to'da bo'ladi va molekulalararo kuch ta'sirida makromolekulalar to'dadan chiqib keta olmaydi.

Miselyar nazariyaga asosan yuqori molekulyar birikmalar kristall holatda deb qaralgan; kristall o'zaro tartibli joylashgan 40-60 ta makromolekula yig'indisidan tashqil topgan bo'ladi. Undan tashqari, yuqori molekulyar birikmalar eritmasi osmotik bosimining diffuziya koeffitsienti kolloid eritmalarniki kabi kichik bo'ladi, eritma zarrachalari (miselalari) dializ vaqtida yarim o'tkazgichdan o'tmaydi. Miselyar nazariyani quvvatlaydigan shunday tajribalar borki, ularda eritmalarga xos bo'lgan "cho'kmalar qoidasi" (cho'kmaga tushgan modda faqatgina bosim va haroratga emas, balki eritish uchun olingan modda miqdoriga ham bog'liq) ya'ni polimer moddalarining erishida ham o'z kuchini saqlaydi. Bu nazariyaga muvofiq yuqori molekulyar birikmalar eriyotganda erituvchi molekulalari avvalo misellalar orasiga kiradi va natijada polimer bo'kadi. Undan keyin erituvchi molekulasini misellaning ichiga kirishi mumkin; bu holda makromolekulalar suyuqlik molekulasini ta'sirida bir-biridan uzoqlashadi. Issiqlik ta'siri natijasida o'zaro ta'sirlashish kuchlari kamayib, bir-biridan uzoqlashgan makromolekulalar eritmaga o'tadi. Unday bo'lsa, makromolekulalar eritmada yana qanday qilib to'planadi va qanday kuch yordamida to'planib turadi degan savolga miselyar nazariyasi javob bera olmaydi. Garchi miselyar nazariyaga binoan polimer eritmasi kolloid eritma deb qaralsa ham polimer eritmasi termodinamik turg'unligi, qovushqoqligining kattaligi va shu kabi qator xususiyatlari bilan liofob kolloid eritmalaridan tubdan farq qiladi. Bu farq yuqori molekulyar moddalarning erituvchiga "o'ch"lidi bilan tushuntiriladi. Shuning uchun ham yuqori molekulyar birikmalar eritmasi liofil kolloid sistema deb qaraladi. Ammo tajribalar liofil kolloidlarining chin eritma ekanligini ko'rsatadi.

Hozirgi vaqtda miselyar nazariya o'z kuchini yo'qotgan bo'lib, faqat tarixiy ahamiyatga ega. Masalan, polimer eriganda makromolekulalargacha disperslanadi. Makromolekulalar erituvchi bilan birikib solvatlanadi yoki butunlay solvatlanmasligi ham mumkin. Osmotik bosim diffuziya koeffitsientining juda kichikligiga sabab polimer eritmasi zarrachalarining kolloid eritma zarrachalari kabi kattaligidir.

Shtaudinger molekulyar nazariyasi

Mayer va Mark miselyar nazariyasi bilan deyarli bir vaqtda Shaudingerning yuqori molekulyar birikmalar eritmasi nazariyasi ham paydo bo'ldi. Bu nazariyaga binoan polimerning suyultirilgan eritmasida erigan modda oddiy moddalar eritmasi kabi molekula holida bo'ladi. Shaudinger polimer molekulasini past molekulyar modda molekulasidan farqlash uchun makromolekula deb atadi.

Avval polimer makromolekulasi qattiq bir tayoqcha shaklida bo'ladi deb qabul qilinadi. Keyinchalik esa makromolekulaning polimer eritmasida g'ujanak holda bo'lishi aniqlandi. Uning bu holati makromolekulaning qayishqoqligini bildiradi. Makromolekulaning qayishqoq qismlari mikrobroun harakati tufayli makromolekula shklini juda ko'p marta o'zgartiradi, ammo makromolekulaning shakli, umuman olganda, cho'zilgan ellipsga o'xshash bo'ladi. Makromolekula harakatidagi assimetrik daraja (makromolekula uzunligining ko'ndalang kesimiga bo'lgan nisbat) ning qiymati 10 atrofida ekanligini aniqlash orqali yuqorida aytilgan fikrlar tasdiqlandi.

Polimer makromolekulasi eritmada solvatlangan holatda bo'ladi. Ammo shuni ham aytish kerakki, polimer makromolekulasi qiyin solvatlanadi va uning solvatlanish darajasi kichik bo'ladi. Shuning uchun makromolekulaning solvatlanishi asosida polimer eritmasiga xos bo'lgan xususiyatlarni to'la tushuntirib bo'lmaydi. Nitroselyulozaning (qutbli polimer) aseton yoki piridindagi eritmasida monomolekulyar qavat (solvatlanish qavati) hosil bo'lad, xolos. Bir qator polimerlarning solvatlanishi esa undan ham kam bo'ladi. Polibutadien eritmasi tekshirilganda uning solvatlanmasligi aniqlandi.

Ko'pchilik polimerlarni o'z monomerlarida eritib, eritma xossalarini o'rganishda solvatlanish nazariyasi yana bir bor tasdiqlandi. Bunday eritmalarida makromolekula solvatlanmaydi, chunki katta

va kichik o'xshash molekulalar orasidagi munosabat bir xildir. Bordi-yu, bunday eritmalarda makromolekula solvatlanadi deb qaralsa, bu solvatlanish muzning suvda solvatlanishi kabi bo'lgan bo'lar edi. Poliizobutilenning izooktandagi, polostirolning etilbenzoldagi eritmalarida polimer makromolekulasi solvatlanmasa ham bu eritmalar polimer eritmalariga xos bo'lgan hamma xususiyatlarga ega.

Shunday qilib, polimer makromolekulasining solvatlanishi kichik molekulaning solvatlanishi kabi bo'ladi, bu hodisa polimerlar eritmasi xususiyatining negizini tashqil eta olmaydi.

Polimerlar eritmasining hamma va har qanday xususiyatlari polimer eritmasining makromolekulyar nazariyasi yordamida tushuntiriladi. Bu nazariya juda ko'p tekshirishlarda sinaldi va tasdiqlandi.

Yuqori molekulyar birikmalarning erishi o'z-o'zidan sodir bo'ladigan jarayon bo'lib, ko'pincha issiqlik ajralib chiqadi. Jelatinani suvga, kauchukni benzolga solinganda tashqaridan hech qanday energiya berilmasa ham polimer eritmaları hosil bo'laveradi. Yuqori molekulyar birikmalar eriyotganda stabilizator kerak emas (liofob eritma tayyorlashda stabilizator qo'shiladi).

Polimer moddalar eritmasi termodinamik barqaror sistemadir. Bu eritmalar istalgan muddatgacha (cheksiz vaqtgacha) o'z barqarorligini saqlab qoladi.

Yuqori molekulyar birikmalar eritmasining asosiy xususiyatlaridan biri uning qaytarligidir. Boshqacha aytganda, eritma muvozanatga har tomolama kela beradi va muvozanat holat muvozaat sodir bo'lish yo'liga bog'liq emas.

1. Flori-Xaggens nazariyasi. Erishning integral va differensial issiqliklari. Flori-Xaggens nazariyasi yutuqlari va kamchiliklari

Atermik eritma olishda aralashuv entropiyasi. Yuqori molekulyar birikmalarning eritmaları erituvchi va polimer molekulasi kimyoviy tuzilishiga bog'liq holda quyi molekulari birikmalar eritmaları kabi sinflarga bo'linadi: molekulalar orientasiyalanishi muhim bo'lmagan va molekulyar orientasiyalanishi muhim rol o'ynaydi. Balki, nisbatan oddiy tizimlar- bu birinchi sinf tizimlari bo'lib ulardan eng oddiysi atermik tizim hisoblanadi. Shuning uchun dastlabki nazariy hisoblashlarni Flori va Haggins bir-biriga bog'liq bo'lmagan holda quyi molekulyar suyuqlikki polimerni atermik aralashuvi uchun amalga oshirdilar.

Ikqila muallif ham eritmani kvazikristallik modelidan kelib chiqdi, u sxematik holda 17.1 va 17.2 rasmlarda ko'rsatilgan. Oq sharlar (aylanalar) bilan erituvchi molekulalari, qora aylanalar bilan kimyoviy bog'lanish orqali bog'langan polimer zanjiri bo'g'ini yoki o'zaro kimyoviy bog'lanmagan monomer molekulalari ifodalangan. Taxmin qilinishicha, erituvchi molekulasi o'rnini monomer molekulasi yoki polimer zanjiri bo'g'ini bilan almashtirilishi mumkin.

Erish issiqligi deb, komponentlar aralashishi jarayonida ajrab chiqayotgan yoki yutilayotgan issiqlik miqdoriga aytiladi. Agar issiqlik yutilsa-enditermik, ajralib chiqsa- ekzotermik va nolga teng bo'lsa, atermik erish deb aytiladi.

O'zgarmas harorat va bosimda kuzatilgan issiqlik effekti entalpiya o'zgarishining teskari ishora bilan olingan qiymatiga teng bo'ladi:

$$Q_p = -\Delta H \quad (17.1)$$

1 mol erigan komponentga nisban olingan erish issiqligi differensial erish issiqligi deb aytiladi: q_i/q_{n_i} bo'ladi va u parsial entalpiya qiymatining o'zgarishiga teng.

$$q_1/q_{n_1} = \Delta H_1 \quad q_2/q_{n_2} = \Delta H_2 \quad (17.2)$$

Agar issiqlik ajralsa, $\Delta H_i < 0$; issiqlik yutilsa, $\Delta H_i > 0$; agar $q_i = 0$ bo'lsa. $\Delta H_i = 0$. ma'lumki $\Delta H = \Delta U + P\Delta V$. Demak, erish vaqtidagi entalpiyaning o'zgarishi ichki energiyaning o'zgarishi(molekulalararo ta'sir) va hajm o'zgarishi bilan o'lchanadi.

Ayni miqdordagi bir komponentni ma'lum miqdordagi ikkinchi komponentda eritilganda ajralib chiqadigan ($Q > 0$) yoki yutiladigan ($Q < 0$) issiqlik *integral erish issiqligi* deyiladi. Odatda bu issiqlik 1 g modda uchun hisoblanadi.

Integral va differensial erish issiqliklarini kalorimetrik usul bilan aniqlash va nazariy hisoblash mumkin.

Eritmaning entropiyasi va komponentlarning erish oldidagi entropiyalarining farqiga *aralashish entropiyasi* deyiladi.

$$\Delta S_{ar} = S_{eritma} - \sum S_{komp} \quad (17.3)$$

Eritmada komponentning parsial molyar entropiyasi bilan toza komponentning molyar entropiyasi orasidagi farq *parsial aralashish entropiyasi* deyiladi:

$$\Delta \bar{S}_{iar} = \bar{S}_i - \bar{S}_i^0 \quad (17.4)$$

Erish issiqlik effekti, yani entalpiya o'zgarishi, molekulararo ta'sir energiyasining qivvatiga bog'liq bo'ladi. A moddaning 1 molida molekulararo ta'sir energiyasini E_{11} , B moddanikini E_{22} va A-B lar orasidagi ta'sir energiyasini E_{12} deb qabul qilamiz.

Amalda

$$-\Delta H_{ar} = k(-E_{11} - E_{22} + 2E_{12}) \quad (17.5)$$

k- proporsionallik koeffisienti

bunda uch holatni kuzatish mumkin:

1) Atermik aralashish. Unda $E_{11} = E_{22} = E_{12}$ va $-\Delta H = 0$ (17.6)

(17.6) tenglaga ko'ra eritmada molekular xuddi idel gazlardagidek bo'ladi va $\Delta \mu_i = -T\Delta S_{i,id}$

2) Ekzotermik aralashishda $2E_{12} > E_{11} + E_{22}$ va $\Delta H < 0$

Erish issiqlik ajralishi bilan boradi. B molekularlar A molekularlar va A molekularlar B molekularlar atrofida to'planadi va agar A va B lar orasidagi ta'sir juda kuchli bo'lsa $\Delta S_i < 0$ bo'lishi ham mumkin va agar $[T\Delta S_i] > [\Delta H]$ bo'lsa $\Delta \mu_i > 0$ bo'ladi va erish sodir bo'lmaydi.

3) Endotermik aralashish jarayonida $2E_{12} < E_{11} + E_{22}$ va $\Delta H > 0$ bo'ladi. Flri-Haggins nazariyasiga ko'ra

$$\Delta H = \Delta E_{12} P_{12} \quad (17.7)$$

Bu yerda $\Delta H_{12} = \frac{E_{11} + E_{22}}{2} - E_{12}$ polimer bo'g'ini va erituvchi molekulari orasida ta'sir bo'lganda ajralib chiquvchi energiya:

$$P_{12} = \bar{\delta} N_1 \Phi_2 \quad (17.8)$$

(N_1 - erituvchi molekularlarning soni; $\bar{\delta}$ -o'rtacha koordinasion son (bitta bo'g'in va erituvchi molekulari orasidagi umumiy ta'sirlar soni). Φ_2 - polimerning hajmiy ulushi. (17.8) tenglamaga P_{12} - qiymatini va 1 mol erituvchiga to'g'ri keladigan molekulararo ortiqcha ta'sir energiyasini hisobga oluvchi Flri-Hagginsning χ -parametrini kiritdik:

$$\chi = \frac{\bar{\sigma} \Delta E_{12}}{KT} \quad yoki \quad \bar{\sigma} \Delta E_{12} = \chi KT$$

$$\Delta H_{ar} = \chi K T N_1 \Phi_2 = \chi R T n_1 \Phi_2 \quad (17.9)$$

kelib chiqadi.

Endi (13.11) tenglamaga H_{ar} va ΔS_{ar} qiymatlarini qo'yamiz:

$$\Delta F_{ar} = \Delta H_{ar} - T\Delta S_{ar} = RT(n_1 \ln \Phi_1 + n_2 \ln \Phi_2 + \chi n_1 \Phi_2) \quad (17.10)$$

Bu tenglamani differensiallab qator o'zgartirishlar kiritib polimer eritmasi hosil bo'lishida erituvchi kimyoviy potensialining o'zgarish qiymatini hosil qilamiz.

$$\Delta \mu_1 = \Delta \bar{H}_1 - RT \varphi_1 \Phi_2^2 \quad (17.11)$$

$$\Delta H_1 = RT \left(\chi - \frac{1}{2} \right) \Phi_2^2 + RT \varphi_1 \Phi_2^2 = RT \left(\chi - \frac{1}{2} + \varphi_1 \right) \Phi_2^2 = RT k_1 \Phi_2^2 \quad (17.12)$$

Bu yerda $k_1 = \chi - \frac{1}{2} + \varphi_1$

Demak $\chi = \frac{1}{2} - (\varphi_1 - k_1)$ bo'ladi, ya'ni o'zaro ta'sirlashish parametri χ o'z ichiga k_1 energetik va φ_1 -entropik hadlarni oladi. Quyidagi

$$\frac{\Delta H_1}{\Delta S_1} = \frac{RTK_1\Phi_2^2}{R\varphi_1\Phi_2^2} = \frac{K_1}{\varphi_1} \cdot T = 0 \text{ nisbat Flori harorati } - (\theta\text{-harorat}) \text{ deyiladi. Agar}$$

$$\frac{K_1}{\varphi_1} \cdot T = 0 \text{ tenglikni } k_1 = \frac{\theta}{T\varphi} \text{ ko'rinishga keltirsak, } \theta\text{-haroratda } (T=0) \text{ } k_1=\varphi \text{ va}$$

$$\chi = \frac{1}{2} - (\varphi_1 - k_1) = \frac{1}{2} \text{ bo'ladi. Undan tashqari } \Delta\mu_1 = -RT\varphi_1\left(1 - \frac{\theta}{T}\right)\Phi_2^2 \text{ ligini hisobga olsak, } \theta\text{-}$$

haroratda $\Delta\mu_1 = \mu_1 - m_1^0 = 0$, ya'ni erituvchining kimyoviy potentsiali eritmada (μ_1) va sof holarda (μ_1^0) bir xil bo'ladi. Demak θ - sharoitda polimer eritmasi ideal eritmalarga o'xshash bo'lib, eritma hosil bo'lishidagi aralashish ozod energiyasi qiymat jihatdan ideal aralashish energiyasiga teng bo'ladi. Ammo ideal holatning boshqa shartlari ya'ni $\Delta H_{ar}=0$ eritma komponentlari hajmining additivligi, ΔS aralashish $\Delta S_{ar.id}$ tengligi bajarilmaydi. Shuning uchun θ -haroratdagi polimer eritmasini ideal emas, balki kvaziideal deb hisoblash mumkin.

Shuni aytib o'tish kerakki, ko'rib chiqilgan nazariy xulosalarda polimerlarning polidispersligi, aralashish jarayonida hajmning siqilishi, makromolekulalar va sigmentlarning eritma hajmi bo'yicha nitekis joylashishi hisoba olinmagan. Undan tashqari P.Flori va M Haggins nazariyasi soddalashtirilgan fizikaviy model qo'llashgani uchun aralashishning pastki kritik harorati va u bilan bog'liq bo'lgan ikkinchi θ -harorat borligini ko'rsatib bera olmaydi. Yuqorida aytilganlarga qaramay, juda suyultirilgan polimer eritmaları uchun keltirilgan nazariya polimer eritmaları termodinamikasini ancha yaxshi ifodalaydi. Eritmalarning statistik nazariyasiga asoslanib, Flori va Renner to'rsimon chekli bo'kadigan polimerlar uchun maxsus tenglama yaratishdi. Bu tenglama $\Delta\mu_1$ va $\Delta\chi$ - to'ring zichligini xarakterlovchi va polimer zanjiri tugunlari orasidagi kesmasining molekulyar massasi bilan bo'liqligini ko'rsatadi:

$$\Delta\mu_1 = RT[\ln(1 - \Phi_2) + \Phi_2 + \chi_1\Phi_2^2 + \frac{d_2\bar{V}_1}{M_c}(\Phi_2^{1/3} - \frac{2\Phi_2}{f})] \quad (17.13)$$

Bu yerda Φ_2 - bo'kkan namunada polimerning ajmiy ulushi; d_2 -polimer zichligi; $\bar{V}_1$ - erituvchining parsial halmi va f - to'ring funksionalligi, ko'pincha uning qiymati 4 ga teng bo'ladi.

Bo'kish jarayoni muvozanatga yetganda $\Delta\mu_1=0$ bo'ladi, demak tenglamaning o'ng tomoni ham nolga teng bo'lib qoladi. Bundan foydalanib va osmometrik uchl bilan χ_1 ni aniqlab $\Delta\chi$ ni hisoblab topish mumkin. Bir qator polimer eritmalarini o'rganish shuni ko'rsatdiki, ΔS_1 va ΔS_2 larning tajriba qiymatlari ideal qiymatdan ancha farq qiladi va yuqori molekulyar birikmalarning fazoviy ko'rinishiga bog'liq bo'ladi.

Agar polimer zanjiri qayishoqlik xossasini namoyon qilsa, faqat shu holda shart bajariladi. Turli molekulalarni o'rni almashinuvi ularni joylanish usullari soni (termodinamik ehtimolli) ortishiga olib keladi, natijada entropiya ham ortadi. Aralashuv entropiyasini qiymati bo'g'inlararo bog'larni yo'qligi yoki miqdoriga, shuningdek eritma konsentrasiyasiga bog'liq.

Erituvchining konsentrasiyasi kam bo'lganda (erishning boshlang'ich bosqichida yoki bo'kish) oq sharlarni jiylanish usullari ikkala holda ham bir xil, shunday qilib oq sharlar qora sharlarni o'rniga almashib har qanday qulay holatni egallashi mumkin.

Erituvchining yuqori konsentrasiyasida sistemada oq sharlarni joylashuv usullari soni ko'p bo'ladi, qaysi holdaki, qachon qora sharlar o'zaro bir-biri bilan bog'lanmagan, bo'g'inlar orasidagi kimyoviy bog' hosil bo'lishi almashinish imkoniyatini chegaralaydi. ((12.2)17.4-rasm). Neyerni (7) ma'lumotiga ko'ra, eritmaga bunday miqdoriy qarash Flori va Hagginsni nazariy hisoblashlariga asoslangan.

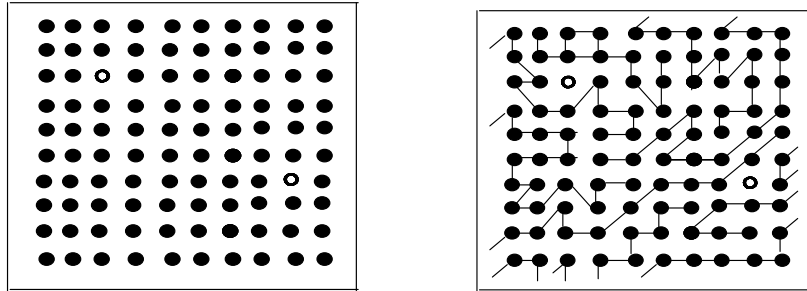
Hisoblashlarni bajarishda quyidagilarga ruxsat beriladi:

- 1) hamma polimer makromolekulalari qovushiq va bir xil o'lchamga ega;
- 2) kvazikristallik panjara n_0 katakdan tashkil topgan, ularni har birida erituvchi molekulasi yoki erituvchi molekulasi bilan o'rin almashinish qobiliyatiga ega bitta zanjir bo'lakchasi joylashgan; bu holda $\Delta H=0$ ga teng.

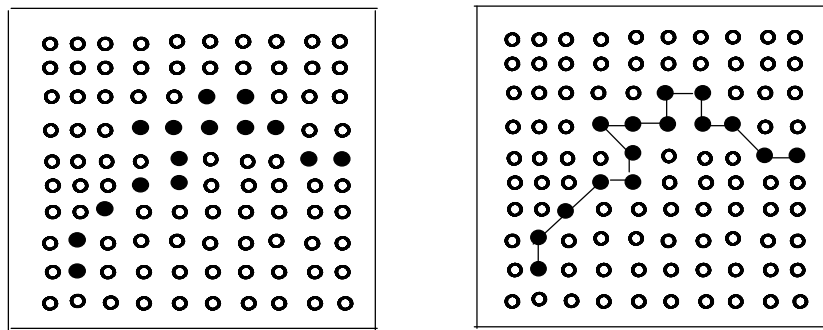
3) tizimda n ta erituvchi molekulasini va N ta zanjir mavjud, bunda har bir zanjir r bo'ldan tashkil topgan, tegishli $n_0 = rN + n$

4) panjarani koordinasion soni Z , agar qandaydir bo'lak aniqlangan katakcha (yacheyka) joylashsa, bunda Z keyingi zanjir bo'laklar sonini ko'rsatadi.

Mumkin bo'lgan konformasiyalarni hisoblash usuli, panjarani polimer zanjiri bo'lakchasi kitma-ket kiritish yo'li bilan to'ldirishga asoslangan. Agar panjarada N ta polimer zanjiri yoki unga ekvivalent sondagi erituvchi molekulasini bo'lsa, bunda $n_0 - rN$ bo'sh katak qoladi, tegishli, zanjirni birinchi bo'lagi $(N+1)$, $(n_0 - rN)$ usulda joylashishi mumkin. Agar panjara bo'sh bo'lsa, birinchi bo'limga bog'langan ikkinchi bo'lim Z usulida joylashadi



17.1- rasm. Erituvchini kichik konsentratsiyasida kvazikristall panjara moduli
a- erkin qora sharlar makromolekulalar; b- zanjirga bog'langan qora sharlar



17.2- rasm. Erituvchini katta konsentratsiyasida kvazikristall panjara moduli
a- erkin qora sharlar makromolekulalar;
b- zanjirga bog'langan qora sharlar

Shunday qilib ikkinchi bo'lakni joylashish usullar soni $\frac{Z(n_0 - rN)}{n_0}$ (17.14)

Zanjirni uchinchi bo'lagi joylashishi mumkin bo'lgan usullar soni:

$$\frac{(Z-1)(n_0 - rN)}{n_0} \quad (17.15)$$

Har bir keyingi bo'lakni joylanishi mumkin bo'lgan soni (17.16) tenglama bo'yicha hisoblanganiga teng deb qabul qilinadi. Bunda mumkin bo'lgan konformasiyalar (v_{N+1}) soni, r bo'ldan iborat bitta zanjir uchun:

$$v_{N+1} = \frac{1}{2} \cdot \frac{(n_0 - rN)Z(n_0 - rN)(Z-1)^{r-2}(n_0 - rN)^{r-2}}{n_0 n_0^{r-2}} \quad (17.16)$$

Tenglama (17.16)ni soddalashtirilgandan so'ng quyidagi ko'rinishga ega bo'ladi.

$$v_{N+1} = \frac{1}{2} (Z-1)^{r-1} (n_0 - rN)^r n_0^{1-r} \quad (17.17)$$

Eritmani termodinamik ehtimolligi W hamma N zanjir va hamma erituchi molekulasini joylanish usullar soni bo'yicha hisoblash mumkin.

Shunday qilib:

$$W = \frac{1}{N!} \prod_{N=1}^N v_N \quad (17.18)$$

N!- bir xil molekullarni o'rnashuv soni

Tenglama (17.18) ga v_N ni qiymati qo'yilsa, tegishli tenglama (17.17) Stirling formulasi ko'rinishini oladi:

$$W = \left(\frac{Z-1}{e} \right)^{(r-1)N} \left(\frac{1}{2} \right)^N \frac{(n+rN)^{n+N}}{n^n (rN)^N} \quad (17.19)$$

Bolsman tenglamasiga asosan (10.33) tenglamani logorifmlab:

$$S = k \ln W = -e \left(n \ln \frac{n}{n+rN} + N \ln \frac{N_2}{n+rN} \right) + R(r-1)N[\ln(Z-1) - 1] - eN \ln 2 \quad (17.20)$$

Tenglama (17.20) eritma entropiyasini S_{eritma} ifodalaydi. Bunda aralashuv entropiyasi teng: $\Delta S^M = S_{eritma} - (S_{pol} + S_{erituvchi})$ (17.21)

Dastlabki komponentlar ideal kristallik holatida bo'lsa $S_{pol} \approx 0$ va $S_{erituvchi} \approx 0$ bunda aralashuv entropiyasi $\Delta S^M = S_{eritma}$ eritma entropiyasiga teng bo'ladi.

$$\Delta S^M = -k \left(n \ln \frac{n}{n+N_r} + N \ln \frac{N_r}{n+N_r} \right) \quad (17.22)$$

$$\frac{n}{n+N_r} = \varphi_1; \quad \frac{N}{n+N_r} = \varphi_2 \quad (17.23)$$

$$\Delta S^M = -k(n \ln \varphi_1 + N \ln \varphi_2) = -R(n_1 \ln \varphi_1 + n_2 \ln \varphi_2) \quad (17.24)$$

Bu yerda n_1 va n_2 komponentlarni mol soni

Flori-Haggens nazariyasi yutuqlari va kamchiliklari

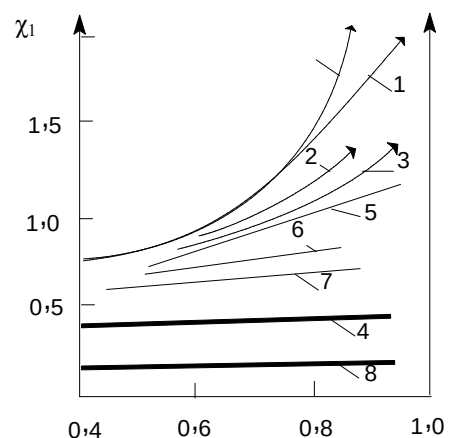
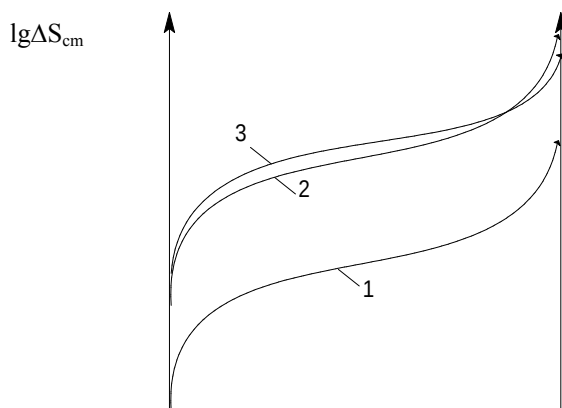
Flori va Haggens hisoblagan kattaliklar faqat yuqori molekulyar birikmalar erish jarayonini tushuntirmasdan, balki eritmalarning umumiy nazariyalarini tushuntirishda ham katta ahamiyatga ega.

Termodinamika sohasidagi yirik mutaxassislardan biri Gugengeym ta'kidlashicha, "Eritmalar nazariyasi bo'yicha biz kuchli oldinga siljidik, bu asosan yuqori molekulyar birikmalar eritmalarini o'ranish bilan bog'liqdir". Shuningdek bu nazariya qator yangi faktlarni tushuntira olmadi va bir qator asosiy holatlar tajribada tasdiqlanmadi.

1) Nazariya polimer eritmaları uchun faqat yuqori kritik harorat mavjudligini ko'rsatdi, ma'lumki aralashuvni pastki kritik harorati ham mavjud. Shunga tegishli ravishda ikkita θ -haroratlar ham mavjud.

2) Nazariyani ta'kidlashicha, qutbsiz polimerlarni qutbsiz erituvchilarda eritish uchun faqat musbat aralashuv entropiyasi bo'lishi kerak, haqiqatda esa qator polimerlar uchun ekzotermik aralashuv kuzatiladi.

3) Nazariyaga binoan χ_1 ko'rsatgich konsentrasiyaga bog'liq bo'lmagan doimiy qiymatga ega, haqiqatda esa u qutbli tizimlarda yuqori darajada eritma konsentrasiyasiga bog'liqdir. ((12.4)17.5 - rasm)



17.3. - Расм. Табиий каучук – бензол системаси учун аралашув энтропиясининг эритма таркибига боғликлиги. 1- идеал аралашув энтропияси; 2- тажрибадаги аралашув энтропияси; 3 – (12.24) тенглама бўйича ҳисобланган аралашув энтропияси.

17.4 – Расм. χ_1 кўрсаткични эритмадаги полимерни ҳажмий миқдорига боғликлиги. 1- табиий каучук – ацетон; 2 – табиий каучук – метилэтилкетон; 3 – табиий каучук – этилацетат; 4- табиий каучук – бензол; 5- полистирол – ацетон; 6- полистирол – н- пропилвцетат; 7- полиизобутилен – бензол; 8 – полиизобутилен – хлороформ.

(12.4)17.5 – rasm

Ko'rsatilgan faktlarni bu nazariya tushuntira ilmasi, shunday qilib, uning qator xulisalari ma'lum belgilashlar orqali qabul qilingan.

Ularni ba'zilariga to'xtalamiz:

1) Asosiy nazariy formula aralashuv entropiyasi atermik aalashub deb faraz qilib kiritilgan, uni atermikmas aralashmalar entropiyasini hisoblash uchun qo'llaniladi.

Agar kam issiqlik effektli eritmalar uchun bu to'g'ri deb yondoshilsa, eritmalar hosil bo'lishi uchun sezilarli darajada isiqlik ajralib chiqadi yoki yutiladi, bu nito'giri, keyingi hollarda eritmada molekulalarni tartibli jiylashuvi (solvatlanishi yoki assosisasiyalanishi) kuzatiladi, shunday qilib, aniqlangan tartiblilik bunday eritmalarida Gugengeym bo'yicha, asosay rolni molekulyar orientasiyalanishi o'ynaydi, bu kombinatorialmas entropiyani kamayishi bilan boradi.

Masalan, nitraselyulozani asetondagieritmasida erituvchi molekulalari ONO_2 guruhga nisbatan tartibli joylashadi, shuning uchun asetonni nitraselyuloza bilan aralashuvi aseton entropiyasini kamashuvi bilan borishi lozim. Ko'rsatilishicha yumshoq qatlamli polimerlar orientirlangan adsorbsion qavat hosil qiladi, shunga asosan konsentrlangan eritmalarida aralashuv entropiyasi ozgina noldan kichik bo'ladi.

Qayishiq qutblanmagan zanjirli polimerlar eritmasida teskari hodisa kuzatiadi. Kauchuk fazasiga nisbatan benzol molekulasini o'ziga o'xshash molekulalar ichida kuchli orientasiyalanadi, uni kauchukka singuishida dezorientasiya kuzatiladi, bu qo'shimcha entropiya ortishiga ilib keladi.

Shuning uchun kauchukni konsentrlangan eritmasida tajribadagi $\Delta \bar{S}_1$ qiymati Flori va Haggens tenglamasi bo'yicha hisoblanganidan yuqori bo'ladi. Tomn av Myunsterki (20,21) nazariy ishlari quyi molekulyar, hamda yuqori molekulyar birikmalarni eritmalarida molekulalar o'zaro orientasiyalanish effekti hisobga olishga harakat qilingan hisoblashlar bo'yicha aralashuv entropiyasi ortmasdan kamayadi.

2. Asosiy nazariy tenglamalar qayishoq zanjirli polimer eritmalarini uchun keltirilgan. Flori va Haggens tenglamasi esa gohida har qanday darajadagi qayishoq polimerlar eritmalarini uchun qo'llaniladi. Balki zanjir qayishoqligi kamayishi bilan nazariy qiymat bilan tajribada olingan qiymat $\Delta \bar{S}_1$ orasidagi farq ortadi.

3. Ko'rsatish mumkinki, $\frac{n}{n+rN}$ qiymat polimerni hajmiy qismiga (10.36 tenglama) qabul qilingan, haqiqatda esa, "joylashuv qismi" va hajmiy miqdori faqat quyidagi sharoitda mos keladi:

$$M_0/M = d_2/d_1 \quad (17.25)$$

Bu yerda M_0 va M – erituvchi va polimer segmenti molekulyar massasi;

d_2 va d_1 - erituvchi va polimer zichligi. Bu nisbat har doim ham bajarila bermaydi.

4. Flori va Haggens nazariyasi polimerlarning suyultirilgan eritmalarini sohasini etarli aniq izohlamaydi. Bu bo'kayotgan makromolekulalar kalavani hajmida sigmentlar konsentrasiyasi doimiyligi postulatlaridan biri bilan bog'liq. Haqiqatda ham polimer kalavalari markazlari orasidagi o'rtacha masofa inersiyani o'rtacha kvadratik radiusidan ozroq kattadir.

Eritmalar panjarani nazariya kamchiliklaridan biri erish jarayonida hajmni o'zgarishi effekti hisoblanadi. Komponentlar aralashuvida hajmni doimiyligi – bu nazariyani to'g'ri natijasidir. Har bir panjarani katagida muvozanat holati nisbatan komponentlar molekulalar harakati o'zgarishi hisobga olinmaydi.

Shunday qilib, Flori va Haggens nazariyasi faqat kombinatorial aralashuv entropiyasini hisobga oladi.

2. Suyultirilgan polimer eritmaları nazariyasi

Juda suyultirilgan eritmaları uchun (17.26) tenglamani soddalashtirish mumkin. Agar (17.26) tenglamani $\ln(1-\varphi_2)$ qismini bir qatarga joylashtirilsa:

$$\Delta \bar{S}_1 = \frac{\partial \Delta S}{\partial n} = -R \ln(1-\varphi_2) - R(1-\frac{1}{2})\varphi_2 \quad (17.26)$$

$$\Delta \bar{S}_2 = \frac{\partial \Delta S}{\partial N} = -R \ln(1-\varphi_1) - R(r-1)\varphi_1 \quad (17.27)$$

$$\Delta \bar{S}_1 = -R(-\frac{\varphi_2^2}{2} - \frac{\varphi_2}{r}) \quad (17.28)$$

$$r \text{ ni katta qiymatlarida bu tenglama: } \Delta \bar{S}_1 = R - \frac{\varphi_2^2}{2} \quad (17.29)$$

Turli erituvchilarda aralashuvni parsial entropiyasi turlicha, Flori erituvchi tabiati ta'sirini hisobga olib φ_1 ko'paytuvchini kiritdi. Bunda quyidagi tenglama olinadi: $\Delta \bar{S}_1 = R\psi_1 \cdot \varphi_2^2$

$$(17.30) \quad \Delta \bar{\mu}_1 = RTR_1 \cdot \varphi_2^2$$

Juda suyultirilgan eritmalar uchun:

$$\Delta \mu_1 = \Delta \bar{H}_1 - T\Delta \bar{S}_1 = RT(k_1 - \psi_1)\varphi_2 \quad (17.31)$$

Agar $\Delta \mu_1 = \Delta \bar{H}_1 - T\Delta \bar{S}_1$ tenglamaga $\Delta \bar{H}_1 = RTX_M \varphi_2^2$ va $\Delta \bar{S}_1 = e\varphi_2^2/x$ qiymatlari qo'yilsa, unda tenglama quyidagi ko'rinishga keladi:

$$\Delta \mu_1 = RT(\chi_n - \frac{1}{2})\varphi_2^2 \quad (17.32)$$

$$\text{Bu yerdan } \chi_n - \frac{1}{2} = R_1 - \psi_1 \quad (17.33)$$

$$\text{Agar } \theta \text{ ko'rsatgich kiritilsa: } \theta = R_1 T / \psi_1 \quad (17.34)$$

(17.30) tenglama quyidagi ko'rinishga keladi:

$$\Delta \mu_1 = -RT\psi_1(1 - \frac{\theta}{T})\varphi_2^2 \quad (17.35)$$

Tenglamalar (17.34) va (17.35) ko'rinadiki, θ - harorat o'lchami hisoblanadi. Bu harorat θ - harorat yoki Flori harorati deyiladi. Ularning fizik ma'nosini quyidagi tarzda ko'rsatish mumkin:

1. Ideal eritmalar uchun $\Delta \mu_1 = RT \ln x_1$

Agar ideal eritma juda suyultirilgan bo'lsa, bunda $x_1 \rightarrow 1$, $\ln x_1 \rightarrow 0$ tegishlicha $\Delta \mu \rightarrow 0$. tenglama (10.49)dan ko'rinadiki, bu qachonki $\theta = T$ bo'lganda amalgam oshadi. Shunday qilib, θ - harorat – bu harorat suyultirilgan polimer eritmalarida ideallikdan chetlanishi kuzatilmaydi.

2. Ideal suyultirilgan eritmalarida osmatik bosim $n = CRT$ yoki $n/c = RT$ gat eng. Tegishlicha, ikkinchi virial koeffisient nolga teng. Shunday qilib, θ - harorat – bu shunday haroratki, unda ikkinchi virial koeffisient nolga intiladi.

3. Tenglama (17.33) va (17.34)lardan kritik qiymatga $\chi_{1 \text{ krit}}$ θ - harorat bilan bog'liq tenglamani olish mumkin:

$$\chi_{1 \text{ krit}} = \frac{1}{2} - \psi_1(1 - \frac{\theta}{T_{\text{krit}}}) \quad (17.36)$$

Tenglama (10.50)ga tenglama (10.41) dagi $\chi_{1 \text{ krit}}$ qiymati qo'yilsa,

$$\chi_{k-c} = \frac{(1 + r^{1/2})^2}{2r} \quad (17.27)$$

$$\frac{(1 + \sqrt{r})^2}{2r} = \frac{1}{2} - \psi_1 \left(1 - \frac{\theta}{T_{krit}}\right) \quad (17.37)$$

Bu yerdan

$$\frac{1}{T_{krit}} = \frac{1}{\theta} + \frac{1}{\theta} \cdot \frac{1}{\psi_1} \left(\frac{1}{\sqrt{r}} + \frac{1}{2r}\right) \quad (17.38)$$

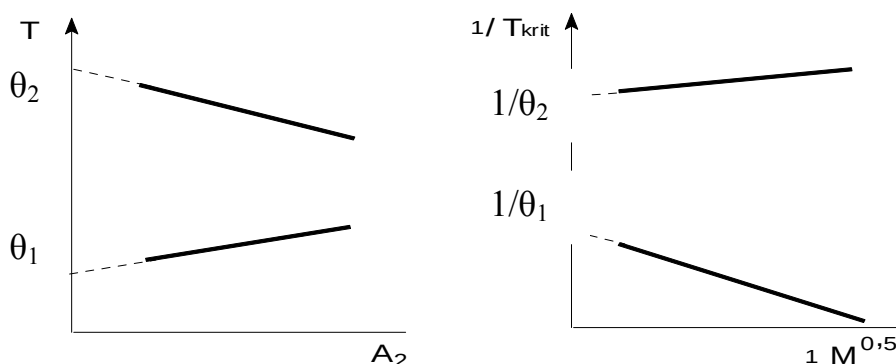
Zanjirdagi segmentlar soni r polimerni molekulyar massasiga (M) proporsionaldir. Shuning uchun (17.38) tenglamani soddalashtirish mumkin:

$$\frac{1}{T_{krit}} = \frac{1}{\theta} + K \frac{1}{\sqrt{M}} \quad (17.39)$$

Bu yerda K - proporsionallik koeffitsienti.

Tenglamadan kelib chiqdiki, $M \rightarrow \infty$ ($\frac{1}{\sqrt{M}} \rightarrow 0$) $\theta = T_{krit}$

Shunday qilib, θ - harorat – bu molekulyar massasi cheksiz katta polimerni erishi kritik haroratidir. Balki, bu haroratdan yuqorida polimerni hamma gomologik qator a'zolari berilgan erituvchi bilan chegarali aralashadi. Shunday qilib, θ - haroratni turli haroratda ikkinchi virial koeffitsientni aniqlab, $A_2=0$ bog'liqligida olingan to'g'ri chiziqni ekstrapolyasiya qilib yoki polomerning turli fraksiyalarini qandaydir erituvchi bilan aralashuv kritik haroratini aniqlab, $\frac{1}{T_{krit}} = f\left(\frac{1}{\sqrt{M}}\right)$ ni $\frac{1}{\sqrt{M}} = 0$ gacha bog'liqlik to'g'ri chizig'ini ekstrapolyasiya qilib topiladi.



17.6 – Расм. θ -температураларни график аниқлаш

17.6- rasmdan ko'rinib turibdiki, $A_2=f(T)$ va $\frac{1}{T} = f\left(\frac{1}{\sqrt{M}}\right)$ bog'liqligida sistema uchun yuqori

kritik harorat (YukH) 1- to'g'ri chiziq bilan ifodalanadi. Ushbu sistema uchun quyi kritik harorat 2- chiziq bilan tegishlicha, 2-to'g'ri chiziqni ekstrapolyasiyalab Raulinson harorati deb ataladigan ikkinchi θ - harorat qiymati olinadi. Agar tizimda YukH va QKH kuzatilsa, u ikkita θ - haroratga ega bo'ladi.

A_2 ni harorat yoki polimer molekulyar massasini eritma T_{krit} bog'liqligi asosida olingan u yoki bu tizimda olingan θ - harorat qiymati har doim mos kelavermaydi.

Polimerlarni suyultilgan eritmalari nazariyasi egiluvchan zanjirni hosil qiluvchi polimerlarda kalava o'lchami bilan eritmani ba'zi termodinamik tavsifi bog'liqligi ifodalashga imkon beradi.

3. Statik nazariya. Fazoviy polimerlar bo'kishi. Polimerlarning bo'kishi va erishiga ta'asir etuvchi omillar

Polimerlarning bir jinsli termodinamik barqaror sistemalar hosil qilish qobiliyati quyidagilarga bog'liq:

1. *Erituvchi va polimerlarning tabiati.* Amorf polimerlar zanjirlarining va erituvchi molekulalarining kimyoviy tuzilishi hamda ularning qutbliligi, polimerlarning bo'kishi va erishini belgilovchi asosiy omillardir. Polimer zanjiri bo'g'inlarining va erituvchi molekulalarining qutbliligi yaqin bo'lsa bir xil va har xil molekulalar orasidagi ta'sir energiyassi bir xil bo'ladi va polimer

bo'kadi. Agar yuqorida ko'rsatilgan omillar polimer va erituvchi uchun katta farq qilsa bo'kish va erish kuzatilmaydi.

Poliizopren, polibutadien va boshqa qutblanmagan polimerlar to'yingan uglevodorodlar bilan cheksiz miqdorda aralashadi va yuqori qutblangan erituvchilar (suv, spirt va boshqalar) bilan umuman ta'sirlanmaydi.

2. *Polimer zahjirining buqilivchanligi.* Polimerlarning bo'kishi va erishi zanjir buqiluvchaligi bilan uzviy bog'langan. Yuqorida aytilganidek, erish jarayonida polimer zanjirida bir-biridan ajralgan holatda erituvchiga diffuziyalanadi. Buqiluvchan zanjirning qismlari alohida harakat qila oladi va ularning bir-biridan ajralishi av diffuziyalanishi yengillashadi.

Qutblanmagan polimerlar yuqori buqiluvchalikka ega bo'ladi va ular qutblanmagan erituvchilar bilan kuchli ta'sirlashadi. Shuning uchun buqilivchan zanjirlarga ega bo'lgan qutblanmagan polimerlar har qanday qutblanmagan erituvchida cheksiz eriydi.

3. *Polimerlarning molekulyar massasi.* Polimerlarning molekulyar massasi o'tishi bilan ularning zanjirlari orasida ta'sir energiyalari ortib boradi. Shuning uchun bitta polimer gomolog qatoridagi polimerlarning molekulyar massasi ortishi bilan bir xil erituvchida erish qobiliyati kamayib boradi. Bunday farq polimerni molekulyar massasi bo'yicha qismlarga ajratish imkonini beradi.

4. *Polimerlarning kimyoviy tarkibi.* Qator polimerlar olinishiga qarab har xil kimyoviy tarkibga ega bo'lishi mumkin va bu ularning eruvchanligiga sezilarli ta'sir etadi. Masalan, nitrosellyulozaning eruvchanligi uning tarkibidagi nitroguruhlar soniga bog'liq. 10-12% azot tutgan nitrosellyuloza asetonda cheksiz eriydi, trinitrosellyuloza esa faqat chekli bo'kadi.

5. *Polimerlarning ustmolekulyar tuzilishi.* Kristall tuzilishga ega bo'lgan polimerlar amorf tuzilishdagi yuqori molekulyar birikmalarga qaraganda ancha qiyin bo'kadi va eriydi. Buning sababi, kristall polimerlarda zanjirlar bir-biriga nisbatan tartibli joylashgan bo'lib, ulardagi molekulalararo ta'sir energiyasi juda yuqori qiymatga ega bo'ladi. Shuning uchun kristall polimerdagi zanjirlarni bir-biridan ajratishga katta energiya talab qilinadi va bunday polimerlar qutbliligi yaqin bo'lgan erituvchilarda ham uy haroratida eriydi.

6. *Harorat.* Harorat ortishi, ko'pincha polimerlarning bo'kishi va erishini osonlashtiradi.

7. *Zanjirlararo kimyoviy bog'lar.* Choklangan polimerlar ya'ni zanjirlar orasida ko'priklilik kimyoviy bog'ga ega bo'lgan polimerlar erituvchilarda erimaydi. Chunki makromolekulalar orasidagi ko'ndalang bog'lar zanjirlarini bir-biridan ajralib, eritmaga o'tishiga halaqit beradi. Nisbatan yuqori harorat ham erish jarayonini yuzaga keltira olmaydi.

4. Prigojin nazariyasi

Prigojin eritmalar nazariyasi birinchi nazariya bo'lib, eritishda hajmni o'lchash effekti hosobga olinadi. Bu nazariyaning asosiy holatlaridan biri polimer va erituvchining erkin hajmining farqi haqida boradi, bu esa polimer molekulasiining joylanish zichligi va ularning gidrirlangan monomerlar farqi haqidagi Kargin maktabi ishlariga ancha yaqin.

Mualliflar nazariyaning birinchi variantida panjara yoki katakcha modellardan foydalanishgan, biroq boshqa mualluflardan farq qilgan holda qattiq panjaradan foydalanib, u hajmning o'zgarishiga ega emas, katakchalardan panjarani o'zgartirdilar, bunda hajm bosim, arorat va eritma tarkibli ta'sirida o'zgarishi mumkin.

Prigojinning keyingi ishlarida eritmalarda panjara haqida hech qanday ma'lumot berilmagan va zanjirli molekulalar bilan suyuqlikka mos keladigan holat prinsipini qo'llanishi mumkinligini ko'rsatilgan; bunda bunday suyuqliklar tizilish haqida ma'lum miqdorda ma'lumotlar beriladi.

Zanjirli molekulalar bilan suyuqlik

Zanjirli molekulalar kvazisferik qattiq segment sifatida qarash mumkin, qaysikim, ular kimyoviy yoki stuktura bilan farq qiladi. Bunday suyuqliklar uchun 2 xil kuch ta'siri xarakterlidir: bular energiya va masofa bilan keskin farq qilinadi- valentli va molekulalararo kuchlar hisoblanadi. Suyuqlik xossaari, faqat valent kuchiga bog'liq bo'lib, ichki xossalari deb nomlanuvchi, ichki erkinlik darajasini belgilaydi. Suyuqlik xossalari molekulaaro kuchlarga bog'liq bo'lsa, u holda tashqi xossalari deb nomlanuvchi tashqi erkinlik darajasini belgilaydi. Ichki erkinlik darajasi- bu yadro va elektronlarning shuningdek, kimyoviy bog'larning valenli va deformatsion tebranishlarning harakati tushuniladi.

Tashqi erkinlik darajasi ostida molekulaning butunligiga aylanishi, shuningdek, ichki harakat tishuniladi. Ichki harakatlarning tormozlanishida turli holatdagi izomerlarning o'zaro bir-biriga o'tishdagi tebranma harakati vujudga keladi. Agar birinchi harakati ichki, ikkinchi harakati tashqi harakatga kiritsak, u holda molekulaning joylashish zichligiga ta'siri seziladi, shu bilan birga suyuqlik hajmiga ham ta'sir ko'rsatadi. Suyuqlikning ichki xossasi haroratga, tashqi xossasi esa harorat va hajmga bog'liqdir.

Prigojin nazariyasi faqat tashqi xossasini inobatga oladi va shuning uchun zanjir molekulari bilan suyuqlik kvazierkin segmentlar sifatida qaraladi. Ular faqat van-der-vaals kuchlar bilan o'zaro ta'sirlashadi. Biroq, bunday ansambl va erkin sferali molekula ansambl orasida farq mavjud. Segmentlar orasida mavjud bo'lgan kimyoviy bog'lar ularning holatiga quyidagicha ta'sir qiladi:

1) segment sirti atrofida molekulararo o'zaro ta'sir uchun faqat qisman erkin, qolgan qismi shu molekulaning qo'shni segmentlari bilan qoplangan. n ta atomlardan iborat bo'lgan zanjirni r kvazisferik segmentlar sifatida qarash mumkin. Tashqi bog'liqlik soni q bular r – segmentlar sferik segmentlarga bog'liq bo'lmagan tashqi bog'liq sonlardan ma'lum darajada kam; q va r kattalik jihatdan yaqin.

2) bunday zanjirning ar bir segmenti 3 darajali kam bo'lgan erkinlikga ega, qaysikim, sferik molekulaga bog'liq emas.

Agar zanjirli molekulaning tashqi erkinlik daajasi 3c bo'lsa, u holda c- ekvivalent sferik molekulaning soni.

Barcha segmentlar orasidagi bog'kiqlik bir va o'sha turdagi potentsiallar bilan xarakterlanadi. Masalan, Lenard-Djons potentsiali:

$$\varphi(R) = 4\varepsilon^* \left[\left(\frac{\sigma^*}{R} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma^*}{R} \right)^6 \right] \quad (17.40)$$

Bunda ε^* - 0°K da energiya kontakti;

σ^* -masofa (sfera ta'sirining diametri)

R-molekulalar orasidagi masofa

$\varphi(R)$ - molekulararo o'zaro ta'sir energiyasi

shunday qilib, zanjirli molekular bilan cuyuqlik har bir segmentning parametri ε^* va σ^* va 3 ta o'lchamsiz q,r,c (ya'ni segmentlarning effektiv sonini belgilaydi) bilan xarakterlanadi. Molekulaga mos keladigan monomer suyuqlikning kogeziyonli energiyasi $Z\varepsilon^*$ kattalikka proporsional, polimer suyuqlikka - $qZ\varepsilon^*$, bunda Z – suyuqlikning koordinasion soni va $q\varepsilon^*$ - r segmentlarning tashqi bog'liqlik energiyasi.

Agar N zanjirli molekulaga ega bo'lsa, unda cuyuqlik kogeziyonli energiyasi $NqZ\varepsilon^*$ ga, uning hajmi $Nr\sigma^*$; entropiyasi – NcR gat eng bo'ladi. K-Bolsman doimiysi.

Prigojin nazariyasiga keltirilgan kattaliklar quyidagi tenglamalar ko'rinishida ifodalash mumkin:

$$\text{Keltirilgan energiya} \quad \bar{U} = \frac{U}{Nu_o} = \frac{U}{Nq\varepsilon^*} \quad (17.41)$$

$$\text{Keltirilgan hajm} \quad \bar{V} = \frac{V}{Nv_o} = \frac{V}{Nr\sigma^{*3}} \quad (17.42)$$

$$\text{Keltirilgan entropiya} \quad \bar{S} = \frac{S}{Ns_o} = \frac{S}{Nck} \quad (17.43)$$

$$\text{Keltirilgan bosim} \quad \bar{P} = -\left(\frac{\partial \bar{U}}{\partial \bar{V}}\right)_s = \frac{Pv_o}{u_o} \quad (17.44)$$

$$\text{Keltirilgan harorat} \quad T^* = \left(\frac{\partial U^*}{\partial V^*}\right)_{V^*} = \frac{Ts_o}{u_o} \quad (17.45)$$

$$\text{Keltirilgan issiqlik sig'imi} \quad \tilde{C}_p(\tilde{T}) = \frac{C_p(T, n)}{Ns_o} \quad (17.46)$$

Keltirilgan harorat moddaning kinetic energiyasi hisoblanib erkinlik daraja soniga , uning kogeziya energiyasiga bog'liq, ya'ni c/q sruktir faktoriga bog'liq.

$$\bar{T} = \frac{T}{T_0} = \frac{3ckT}{qZ\varepsilon^*} \approx \frac{c}{q} \cdot \frac{kT}{Z\varepsilon^*} \quad (17.47)$$

Zanjirli molekula bilan suyuqliklar aralashishning termodinamikasi

Prigojin nazariyasi zanjirli molekula bilan suyuqliklar aralashishning molli konfiguratsiyali termodinamik kattaliklar mos holat qonuniga bo'ysunadi. Bir gomologik qatorning a'zosi, ya'ni faqat o'lchamlari bilan farq qilib, σ^* va ε^* kattaliklar ularda bir xil bo'lgan molekular komponentlar hosil qilgan molekulyar aralashma oddiy hisoblanadi. Misol sifatida amorfli polimer suyuqligining quyi molekulyar anoligik yoki uning gidrirlangan monomerlari bilan aralashmasini olish mumkin. Bunday sistemalar uchunnormallashtgan paramentlar additivli kattaliklar bilan mos keladigan sof komponentlarning normallashtgan paramentari hisoblanadi, ya'ni:

$$(u_0) = x_1 u_{0,1} + x_2 u_{0,2} \quad (17.48)$$

$$(u_0) = x_1 u_{0,1} + x_2 u_{0,2} \text{ va boshqalar} \quad (17.49)$$

Bunda x_1 va x_2 – komponentlarning mol ulushlari

Shunga o'xshash:

$$\langle q \rangle = x_1 q_1 + x_2 q_2 \quad (17.50)$$

$$\langle c \rangle = x_1 c_1 + x_2 c_2 \quad (10.65)$$

Bundan, (10.59) tenglamaga mos holatda aralashmaning keltirilgan harorati

$$\left\langle \frac{\bar{T}}{T_0} \right\rangle = \frac{T}{T_0} = \left\langle \frac{c}{q} \right\rangle \frac{kR}{\varepsilon^*} = \frac{(x_1 c_1 + x_2 c_2) kT}{(x_1 q_1 + x_2 q_2) \varepsilon^*} = \frac{x_1 c_1}{x_1 q_1 + x_2 q_2} \cdot \frac{kT}{\varepsilon^*} + \frac{x_2 c_2}{x_1 q_1 + x_2 q_2} \cdot \frac{kT}{\varepsilon^*} \quad (17.51)$$

Agar har birini q_1 va q_2 ga qo'shib va bo'lsak, quyidagi tenglama hosil bo'ladi:

$$\left\langle \frac{\bar{T}}{T_0} \right\rangle = X_1 \tilde{T}_1 + X_2 \tilde{T}_2 \quad (17.52)$$

$$X_1 = \frac{x_1 q_1}{x_1 q_1 + x_2 q_2} \quad (17.53)$$

Yuqoridagi tenglama “sirt umumiy” ya'ni komponentlar molekulaning tashqi kinetik sonining eritmadagi barcha tashqi kontaktlar soniga nisbati hisoblanadi. Bu ulush birinchi tipdagi barcha cegmentlar ulushiga ancha yaqin bo'lishi mumkin. Boshqacha aytganda, $q \approx r$ da kattalik $x_1 = \varphi_1$ ga teng bo'lishi kutish mumkin. Aralashmaning keltirilgan harorati

$$\left\langle \frac{\bar{T}}{T_0} \right\rangle = \varphi_1 \tilde{T}_1 + \varphi_2 \tilde{T}_2 \quad (17.54)$$

Bunda $\tilde{T}_1$ va $\tilde{T}_2$ - toza komponentlarning keltirilgan harorati;

φ_1 va φ_2 - ularning eritmadagi hajmiy ulushi

Yuqoridagi qiymatlardan foydalanib, aralashmaning entropiyasi. Energiyasi va hajmiy kattaliklari va mos ravishda to'yingan termodinamik funksiyasini hisoblash mumkin.

Aralashma hajmi $\Delta V^M = V_{\text{eritma}} - X_1 V_1 - X_2 V_2$

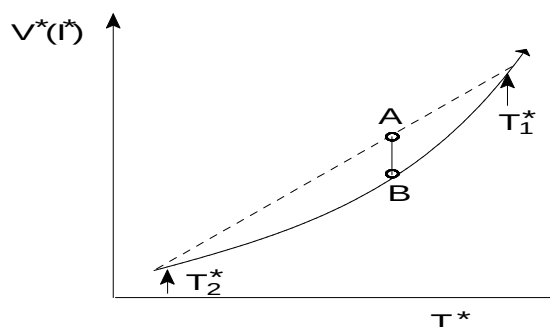
Keltirilgan kattaliklarni tenglanaga qo'ysak,

$$\Delta V^M = \langle v_0 \rangle V^* \left\{ \left\langle \frac{\bar{T}}{T^*} \right\rangle \right\} - [x_1 v_{0,1} V^*(T_1^*) + x_2 v_{0,2} V^*(T_2^*)] \quad (17.55) \text{ kelib chiqadi.}$$

$$\text{Bunda, } \frac{x_1 v_{0,1}}{\langle v_0 \rangle} = \frac{x_1 v_{0,1}}{x_1 v_{0,1} + x_2 v_{0,2}} \quad \text{va} \quad \frac{x_2 v_{0,2}}{\langle v_0 \rangle} = \frac{x_2 v_{0,2}}{x_1 v_{0,1} + x_2 v_{0,2}}$$

φ_1 va φ_2 - hajmiy ulushga teng, ya'ni

$$\Delta V^M = \langle v_0 \rangle V^* \left\{ \left\langle \frac{\bar{T}}{T^*} \right\rangle \right\} - [\varphi_1 V^*(T_1^*) + \varphi_2 V^*(T_2^*)] \quad (17.56)$$



(12.8)17.6 –rasm. Suyuq polimer gomologlar uchun keltirilgan hajmning keltirilgan haroratga bog'liqligi.

(12.8)17.6 –rasmda moddaning gomolog qatori uchun keltirilgan hajmning keltirilgan haroratga bog'liqlik egri chizig'I berilgan va T_1^* va T_2^* da quyi molekulyar gomologlar (erituvchilar) va yuqori molekulyar gomologlar (polimer) uchun keltirilgan hajmi ko'rsatilgan. B nuqta aralashmaning keltirilgan hajmi A nuqtada esa komponentlarning keltirilgan hajmining adduktiv yig'indisi.

Rasmdan ko'rinib turibdiki, ΔV^M farq tajribaga nisbattan manfiy bo'lishi kerak.

ΔV^M bilan anologik bo'yicha aralashma energiyasini hisoblash mumkin.

$$\Delta U^M = U_{e-ma} - x_1 U_1 - x_2 U_2 = \langle u_0 \rangle \{ U^*(\langle T^* \rangle) - [\phi_1 U_1^*(T_1^*) + \phi_2 U_2^*(T_2^*)] \} \quad (17.57)$$

Suyuq holarning turli modullari va n-alkanlar uchun tajriba ma'lumotlar shuni ko'rsatdiki, $U^*(T^*)$ uchun egri chizig'I, shuningdek, o'ziga xos shaklga ega bo'lib, harorat oshganda va mos ravishda ΔU^M shuningdek manfiy bo'ladi.

Shunday qilib, Prigojin nazariyasi polimerlarning erishida hattoki, agar komponentlarning kimyoviy tuzilishida farq bo'lmasa ham (polimer- gidrirlangan monomer), ΔV^M va ΔU^M qiymat noldan farq qilishini uqtiradi.

5. Florini yangi nazariyasi

Yangi nazariya asosida Prigojinning nazariyasi yotadi, tavsiloti komponentlar bilan paramentlarning bog'liqligi keltirilga, ya'ni tajriba yo'li bilan aniqlanadi. Bu – α hajmiy kengayish termik koeffisienti, β - izotermik qisilish koeffisienti va γ -ichki bosimning termik koeffisienti.

Keltirilgan parametrlarning asosiysi v^* sigmentning xususiy hajmi yoki $V^*=rv^*$ zanjirni molekulaning xususiy hajmi hisoblanadi (r- molekuladagi segmentlar soni)

1 g polimer hajmi V, N ta molekuladan tarkib topgan bo'lib, uni molekulaning xususiy hajmi va erkin hajmi V_E yig'indisi ko'rinishida tasavvur etish mumkin. Agar biz V ni Nr segmentlar soniga bo'lsak, u holda erkin hajm bilan birga segment hajmi quyidagi ko'rinishga keladi: $v=V/Nr$

v^* ni v ga nisbati keltirilgan hajmni beradi:

$$\tilde{g} = \frac{g}{g^*} \quad yoki \quad \tilde{V} = \frac{V}{V^*} = \frac{M}{\alpha V^*} \quad (17.58)$$

Tanksning bir necha o'zgarishli funktsiya asosida mualliflar tomonidan keltirilgan hajm tenglaa holatiga kiradi:

$$\frac{\tilde{P} \tilde{g}}{\tilde{T}} = \frac{\tilde{g}^{1/3}}{\tilde{g}^{1/3} - 1} - \frac{1}{\tilde{g} T} \quad (17.59)$$

Bunda P va T – keltirilgan bosin va harorat

P=0 bo'lganda, P=1 ga yaqin (atmosfera bosim) tenglama (17.59) oddiy ko'rinishga keladi:

$$\tilde{T} = \frac{\tilde{g}^{1/3} - 1}{\tilde{g}^{1/3}} \quad (17.60)$$

Harorat bo'yicha differensiyalangan tenglamada harorat bo'yicha hajm bilan bog'liq, ya'ni α koeffisient bilan vujudga keladi. Bundan quyidagi tenglama kelib chiqadi:

$$\tilde{g}^{1/3} - 1 = \frac{\alpha T}{3(1 + \alpha T)} \quad (17.61)$$

Keltirilgan bosim β_t moddaning izotermik qisilgan koeffisienti yoki $\gamma \equiv \left(\frac{\partial P_i}{\partial T} \right)_V$ bosimning termik koeffisienti bilan bog'langan:

$$\frac{\tilde{P} \left(\frac{\partial \tilde{g}}{\partial \tilde{P}} \right)_T}{\tilde{P} \tilde{g}} = -\beta_t \quad \frac{\tilde{T} \tilde{P}}{\tilde{T} \tilde{P}} \left(-\frac{\partial \tilde{P}}{\partial \tilde{T}} \right)_{\tilde{g}} = \gamma \quad (17.62)$$

Shunday qilib, α moddani (17.61) tenglama bilan $\tilde{g}$, so'ngra (17.62) tenglama bo'yicha $-\nu^*$; (17.61) tenglama bo'yicha $-T$ va (17.62) tenglama bo'yicha $-P$ qiymatlar hisoblanadi.

Ko'pgina alkanlar va ba'zi bir polimerlar uchun bu barcha paramentrlar hisoblangan.

Mualliflar o'z oldiga komponentlar xossalari asosida termik paramentrlarni hisoblash kabi asosiy vazifa qo'yadi. Bunda eritma tarkibi hajm ulushida ifodalanmasdan, 2 ta tushuncha kiritiladi: Φ_i va θ ulush, qaysikim, quyidagi tenglama bilan hisoblanadi:

$$\Phi_2 = \frac{N_2 V_2^*}{N_1 V_1^* + N_2 V_2^*} = \frac{m_2 \mathcal{G}_{2sol}^*}{m_1 \mathcal{G}_{1sol}^* + m_2 \mathcal{G}_{2sol}^*} \quad (17.63)$$

$$\theta_2 = 1 - \theta_1 = \frac{S_2 r_1 N_1}{S_1 r_1 N_1 + S_2 r_2 N_2} = \frac{(S_2 / S_1) \Phi_2}{\Phi_1 + (S_2 / S_1) \Phi_2} \quad (17.64)$$

Bunda, N_1 va N_2 – ikkala sortlarning molekulyar soni

V_1 va V_2^* – ularning xususiy molekulyar soni

m_1 va m_2 – komponent massalari

$\mathcal{G}_{1sol}^*$ va $\mathcal{G}_{2sol}^*$ – ularning keltirilgan solishtirma hajmlari

r_1 va r_2 – har bir komponentning molekuladagi sigmentlar soni

S_1/S_2 – araashgan molekulaning solishtirma nisbati

Aralashmaning hajmini oddiy yo'l bilan hisoblash uchun quyidagi tenglama bo'yicha eritmaning keltirilgan hajmini additivli qiymati topiladi:

$$\tilde{g}^0 = \Phi_1 \tilde{g}_1 + \Phi_2 \tilde{g}_2 \quad (17.65)$$

$\tilde{g}^E$ keltirilgan to'yingan hajm va ΔV aralashma hajmi quyidagi tenglama bo'yicha topiladi:

$$\tilde{g}^E = \tilde{g} - \tilde{g}^0 \quad \tilde{g}^E / \tilde{g}^0 = \Delta V / V_0 \quad (17.66)$$

Murakkab yo'l bilan hisoblash uchun qo'shimcha kattaliklar kiritiladi:

1) $\Delta\eta$ -aralashadigan komponentlarning molekula turli jinsli va bir jinsli segmentlarning o'zaro kontaktli energiyasi algebraic yig'indisi:

$$\Delta\eta = \eta_{11} + \eta_{22} + \eta_{12} \quad (17.67)$$

2) O'zaro ta'sir paramentrlari:

$$X_{12} = S_1 \frac{\Delta\eta}{2\mathcal{G}^{*2}}; \quad Y_{12} = \left(\frac{S_2}{S_1} \right)^2 X_{12} / P_1 \quad (17.68)$$

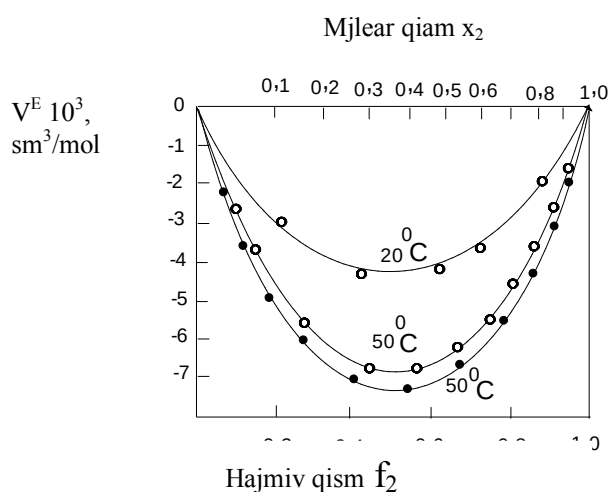
$$\Delta \tilde{H}_1^R = \tilde{H}_1 - H_1^0 = P_1^* V_1^* [(\tilde{g}_1^{-1} - \tilde{g}^{-1}) + \frac{\alpha T}{\tilde{g}} \cdot \frac{\tilde{T}_1 - \tilde{T}}{\tilde{T}}] + (V_1^* X_{12}) / \tilde{g} (1 + \alpha T) \theta_1^2 \quad (17.69)$$

$$T\Delta\tilde{S}_1^R = -P_1^*V_1^*\left\{3\tilde{T}_1\ln[(\tilde{\mathcal{G}}_1^{1/3}-1)/(\tilde{\mathcal{G}}^{1/3}-1)] - \frac{\alpha T}{\tilde{\mathcal{G}}}\cdot\frac{\tilde{T}_1-\tilde{T}}{\tilde{T}}\right\} + \alpha T(\mathcal{G}_1^*X_{12}/\tilde{\mathcal{G}})\theta_2^2 \quad (17.70)$$

$$(\mu_1 - \mu_1^0)^R = P_1^*V_1^*\left\{3\tilde{T}_1\ln[(\tilde{\mathcal{G}}_1^{1/3}-1)/(\tilde{\mathcal{G}}^{1/3}-1)] + (\tilde{\mathcal{G}}_1^{-1} - \tilde{\mathcal{G}}^{-1})\right\} + \frac{(V_1^*X_{12})}{\tilde{\mathcal{G}}}\theta_2^2 \quad (17.71)$$

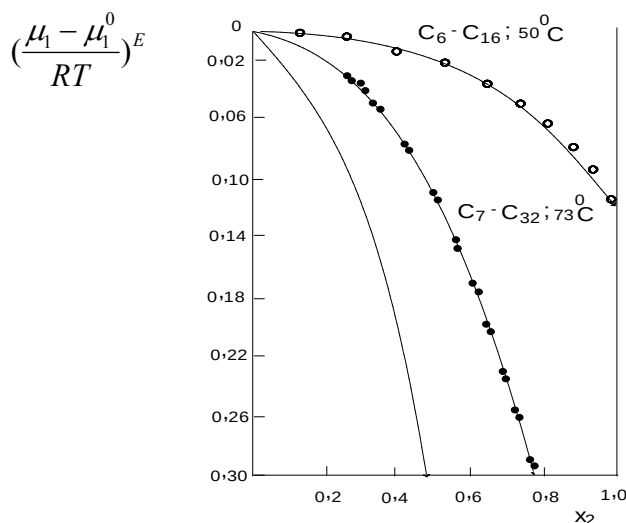
S_2/S_1 nisbatlarni hisoblash uchun, molekulyar o'lchamidan foydalaniladi. Bunda alkanlar molekulasini, masalan, silindr bilan modellashtiriladi, uning o'rtacha radiusi $2,49A^0$ va uzunligi $P^* = 1,19n + 1,32$ (n -molekuladagi C atomlarning soni) Bu o'lchamlar n -alkanlar molekulasini V^* xususiy hajmi va kristallografik radiusiga mos keladi. Poliizobutilen zanjiri ham silindr sifatida qaratiladi, unda takrorlanadigan kristallografik 8 birlikka 18,6 A yoki bir birlikka 2,325 A gat eng uzunlik va radius 3,48 A ga tengdir.

Har doimgidek X_{12} o'zaro ta'sir parametrini hisoblashlari bilan ish olib borilganda ancha murakkablashadi, qaysikim, bu nazariyada empirik parametrlar, ko'p miqdor erituvchida polimerning erish integral issiqligi bo'yicha tajriba natijalaridan aniqlanadi.



(12.9)17.7-rasm. Uglevodorod eritmalarini uchun to'yingan hajmning konsentratsiyali bog'liqligi (to'liq chiziq – 10.80 va 10.81 tenglama bo'yicha hisoblangan; uzoq-uzoq chiziq esa tajribali nuqtalar orqali o'tkazilgan)

(12.9)17.7-rasmdan ko'rinib tiribdik, 20⁰Sda nazariya va tajriba yaxshi mos keladi va 50⁰S da uncha katta bo'lmagan siljish namoyon bo'ladi. Polimer eritmalarini uchun hajmni o'zgarish belgilarini nazariya to'g'ri talqin qildi.



(12.10)17.8-rasm. Yuqori molekulyar komponentning mol ulushidan uglevodorodlar eritmasi uchun to'yingan kimyoviy potensialning bog'liqligi (to'liq chiziq- 17.71 tenglama bo'yicha

hisoblangan; nuqtalar- tajriba natijalari; uzoq-uzoq chiziqlar – Flori-Haggensning panjara nazariyasi bo'yicha hisoblangan)

(12.10)17.8-rasmda (17.71) tenglama bo'yicha va Flori-Haggensning panjara nazariyasi bo'yicha hisoblangan konsentrasiyalı bog'liqlik kattaliklar keltirilgan. Ko'rinib turibdiki, nazariya, asosan eritma panjara modeli tajriba bilan mos kelmaydi, bu esa Florining yangi nazariyasiga etaklaydi, ya'ni yangi nazariya tushuntirib beradi.

6. Fazalar qoidasining polimer eritmalariga tatbiq etilishi

Fazalar qoidasi chin eritmalaridagi fazalar (Φ) va komponentlar (K) soni hamda erkinlik darajasi (F) orasidagi bog'lanishni ko'rsatadi. Gibbs bo'yicha:

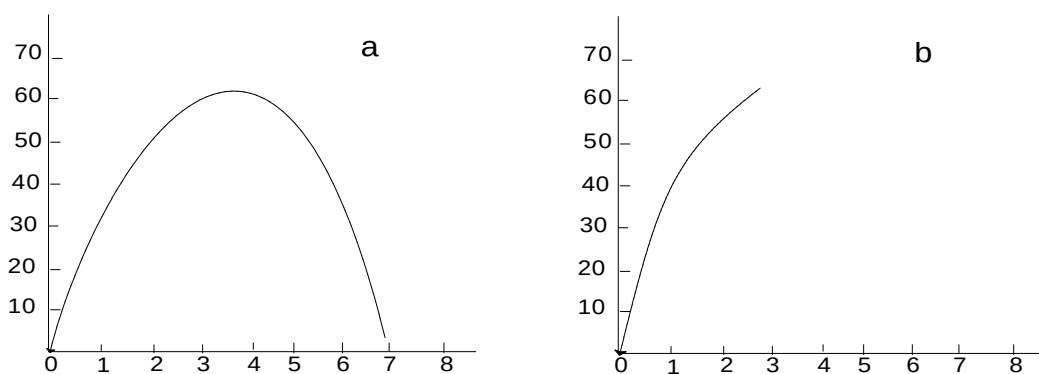
$$F=K-\Phi+2 \quad (17.72)$$

Odatda faza deb, sistemaning boshqa qismlaridan sirt chegarasi bilan ajralib to'rgan bir jinsli qismiga aytiladi. Komponent deb, sistemani tashqil etuvchi va sistemadan tashqarida ham mavjud bo'la oladigan tarkibiy qismlariga aytiladi.

Fazalar qoidasi sistemaning muvozanat holatdagi ko'rinishini ifodalaydi. Erkinlik darajasi esa sistemada fazalar sonini o'zgartirmasdan turib o'zgartirish mumkin bo'lgan mustaqil parametrlar sonini bildiradi.

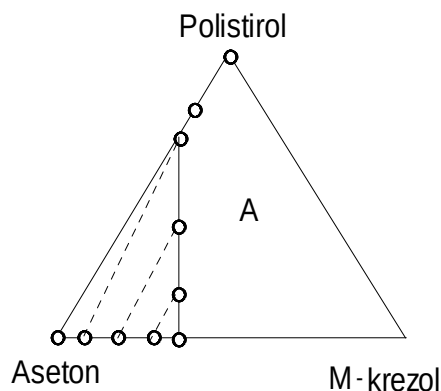
Gibbs tenglamadan (17.72) ko'rinib turibdiki, ikki komponentli sistemada erkinlik darajasining eng yuqori qiymati uchga teng bo'lishi mumkin, ya'ni sistemaning holati bosim, harorat va komponentlardan birining konsentrasiyasi bilan ifodalanishi mumkin. Sistemaning holati, odatda, uch koordinatlik chizma orqali ifodalanadi. Yuqori molekulyar birikmalarning eritmaları yuqorida aytib o'tilganidek, termodinamik barqaror sistema hisoblanadi; shuning uchun ular chin eritma deb qaraladi. Polimer eritmalarining chin eritma deb qaralishiga sabab, ularning fazalar qoidasiga bo'ysunishidir.

Odatda polimer eritmalarining holat diagrammalari ikki komponentli suyuqlik- suyuqlik-sistemalari holat diagrammalariga o'xshab ketadi. Bunday sistemalarda gaz faza bo'lmaganligi uchun bosimni doimiy deb, holat diagrammasining ikki koordinatini harorat va konsentrasiyalardan iborat bo'lgan chizma yordamida ifodalash mumkin. Polimer eritmalarida holat diagrammasini ifodalovchi aralashish egri chiziqlari polimerning past konsentrasiyalari tomon siljigan bo'ladi. Masalan, asetat sellyulizaning 6,5% lidan yuqori eritmaları har qanday haroratda ham bir jinsli bo'ladi. 6,5% dan suyuqroq bo'lgan eritmalar 55⁰S dan pastda qatlamlarga ajralib ketadi. (10.9-rasm) 55⁰S aralashishning yuqori kritik harorati deyiladi. Etilsellyuliza – suv sistemasi esa aralashishning pastki kritik haroratiga ham egadir.



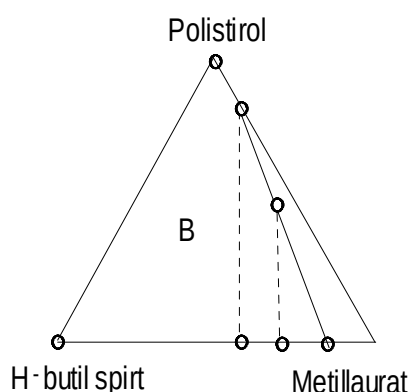
17.9-rasm. Holat diagrammasi: a) selyuloza asetati-xloroform; b) selyuloza asetati-dixloretan;

Polimer tutgan uch komponentli sistemalarda holat diagrammasining ko'rinishi aralashayotgan komponentlarning tabiatiga bog'liq. Agar ikki suyuqlikning birida polimer cheksiz bo'ksa va ikkinchisida chekli bo'ksa aralashish holat diagrammasining katta qismini tashqil etadi (17.10-rasm).



17.10-rasm. Polistirol- m-krezol asetat sistemasining holat diagrammasi; a) cheksiz aralashadigan qism; b) chekli aralashadigan qism;

Agarda polimer cheksiz bo'kadigan va umuman bo'kmaydigan suyuqliklar aralashmasi olinsa, aksincha holat kuzatiladi. (17.11-rasm)



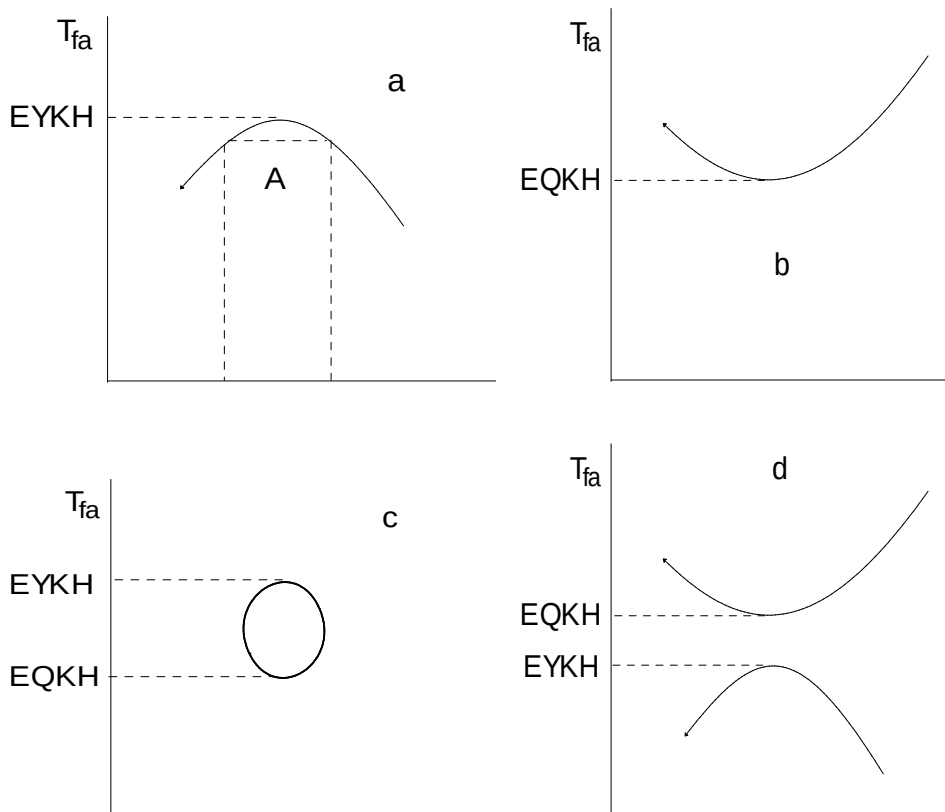
17.11-rasm. Polistirol-metillaurat-n-butil spirti sistemaning holat diagrammasi; a) cheksiz aralashadigan qism; b) chekli aralashadigan qism;

Suyuqliklardan birida polimer cheksiz bo'ksa –yu, ikkinchisi bilan mutlaqo ta'sirlanmasa cheksiz aralashish holat diagrammasining yanada kichik qismini egallaydi.

Demak chekli bo'kish jarayonida fazalarning bittasida faqat ikkita suyuqlik, ikkinchisida uchchala komponent bo'ladi. Shuni ham aytib o'tish kerakki, polimerlarga befarq bo'lgan suyuqlik polimer bilan ta'sirlanadigan suyuqlik ishtirokida polimerga yutilishi mumkin. Xulisa shuki, o'z-o'zicha hosil bo'ladigan polimer eritmaları termodinamik barqaror sistemalaridir. Ular chin eritmalar bo'lib, ularda polimerlar molekula holida tarqalgan bo'ladi.

Polimer – erituvchi sistemaları uchun har xil turdagi fazaviy diagrammalar mavjud (10.12-rasm) polimer molekulasining o'lchamlari erituvchi molekulari o'lchamlaidan juda katta bo'lgani uchun bu diagrammalarda tarkib massaviy va hajmiy birliklarda beriladi.

Erishning yuqori kritik harorati (EYUKH)ga ega bo'lgan sistemalar mavjud. Bu haroratdan yuqorida polimer konsentrasiyasi qanday qiymatga ega bo'lishidan qat'iy nazar sistemada qavatlanish (fazalarga ajralishi) sodir bo'lmaydi.(10.6-rasm, a). bunda egri chiziqdan yuqorida sistema gomogen (bir)fazali, pastda esa ikki fazali geterogen sistema bo'ladi. Masalan, A nuqtada sistema tarkiblari ϕ_2' va ϕ_2'' bo'lgan ikkita muvizanatdagi fazaga ajraladi. EYUKH ga ega bo'lgan sistemalar selyuloza asetati- xloroform, poliizobutilen-benzol, polistirol-siklogeksan va boshqalar misol bo'la oladi.



17.12-rasm. Polimer – erituvchi sistemasining fazalarga qavatlash haroratining polimer hajmiy ulushiga bog'liqligi: a- EYUKH li sistema; b- EQKH li sistema; v- EYUKH >EQKH sistema; g- EYUKH <EQKH li sistema

Erishning quyi kritik harorati (EQKH) bilan tavsiflanuvchi sistemalar ham bor. EQKH – shunday harorati, bundan past haroratda polimerning hech bir konsentrasiyasida sistema qavatlanishi sodir bo'lmaydi (17.12-rasm, b). Masalan, polietilenoksid-suv, metilsellyuloza – suv, nitratsellyuloza – etanol sistemalari EQKH ga ega. Ba'zi sistemalar, masalan, polipropilenoksid – suv uchun EYUKH va EQKH li erish egri chiziqlari yopiq holda bo'ladi, shu bilan bir qatorda EQKH EYUKH erituvchining qaynash haroratidan pastda bo'ladi. (17.12-rasm, v)

Fazaviy diagrammalarning yana bir xili mavjud. Bular uchun EQKH < EYUKH dan va erituvchining qaynash haroratidan yuqorida, ammo erituvchi uchun suyuqdan bug'ga o'tish kritik haroratidan pastda bo'ladi. Bunday sistemalar polietilen- alkanlar, polistirol-siklogeksan, polivinilasetat, polivinilsirt-suv va boshqalarni misol tariqasida ko'rsatish mumkin. (17.12-rasm, g)

Tayanch so'z va iboralar

Dispers sistema - termodinamik ta'limot nuqtai nazardan har qanday geterogen sistema bir modda ichida boshqa bir moddaning ma'lum darajada maydalangan zarrachalar holida taqsimlanish hosilasi
Erkinlik darajasi - sistemaning muvozanatiga halal bermay, uning holatini belgilovchi termodinamik parametrlar soni sistemaga aytiladi.

Energetik yoki potensial g'ov (to'siq) - energiyaning maksimum va minimum holati orasidagi farq

Makromolekulalarning konformasiyalari - polimer zanjirlarining issiqlik harakati tufayli hosil bo'lgan aylanish izomerlarga aytiladi

Savollar

1. Polimerlar o'z-o'zidan erishi uchun ΔG va ΔF qanday qiymatga ega bo'lishi mumkin?
2. Erituvchida polimerlarning erishi paytida entropiyaning o'zgarishi qaysi tenglama asosida hisoblab topiladi?
3. Qanday eritmalarga polimer eritmaları suyultirilgan eritmalar deyiladi?
4. Polimerning suyultirilgan eritmalarini tekshirish bilan polimerning qanday xususiyatlari haqida ma'lumot olish mumkin?
5. Osmatik bosimning konsentrasiya bog'liqligini ifodalovchi tenglamani izohlang

6. Polimerning suyultirilgan eritmaları konsentrasiya bilan uning osmatik bosimi o'rtasida qanday bog'liqlik bor?
7. Agar erish jarayonida issiqlik effekti musbat bo'lsa, qayishqilik qanday o'zgaradi?

16-ma'ruza. Eruvchanlikning termodinamik mezoni.

Reja

Eruvchanlikning termodinamik mezoni va eritmalar termodinamik muvozanatining isboti.
Polimer-erituvchi sistemasining fazoviy diagrammasi

1. Eruvchanlikning termodinamik mezoni va eritmalar termodinamik muvozanatining isboti.

Polimerlarning biror erituvchida erish erimasligini erituvchi hamda polimerning fizik kattaliklariga, erituvchi bilan polimer molekulari orasidagi o'zaro energetik munosabatga asoslanib oldindan aniq aytib bo'lmaydi. Bning uchun erish jarayonida sodir bo'ladigan o'zgarishlarni termodinamik qonunlar nuqtai nazaridan ko'rib chiqaylik.

Termodinamika kursidan ma'lumki o'z-o'zidan sodir bo'ladigan izotermik jarayonlar doimiy bosimda sistema izobarik potentsiali (ΔG) ning va doimiy hajmda erkin energiya (ΔF) ning kamayishiga olib keladi. Demak izotermik sharoitda polimer moddaning erituvchida o'z-o'zidan erishi izobarik potentsialning (Gibbs erkin energiyasining $P=\text{const}$ bo'lgan sharoitda) yoki izoxorik potentsialning (Gelm-Gols erkin energiyasining $v=\text{const}$ bo'lgan taqdirda) kamayishi bilan boradi. Aytilgan bu ikki funksiyaning o'zgarishi quyidagi tenglamalar bilan ifodalanadi:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (11.1)$$

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S \quad (11.2)$$

Bunda ΔG - Gibbsning erkin energiyasi yoki izobarik potentsialning o'zgarishi

ΔH – Entalpiya o'zgarishi

T - Absolyut harorat

ΔS – Entropiya o'zgarishi

F - izoxorik potentsial o'zgarishi (Gelm-Gols erkin energiyasi)

ΔU – ichki energiyaning o'zgarishi

Keltirilgan tenglamalardan ko'ramizki, sistema erkin energiyasining kamayishi va demak, polimerning o'z-o'zidan erishi uchun ΔG va ΔF manfiy qiymatga ega bo'lishi kerak:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0; \quad \Delta F = \Delta U - T\Delta S < 0 \quad (11.3)$$

Boshqacha aytganda, $\Delta H < 0$ yoki $\Delta U < 0$ bo'lganda jarayon o'z-o'zicha sodir bo'ladi. Sistema erkin energiyasi bilan komponentlarning kimyoviy potentsiali o'rtasidagi bog'liqlik:

$$\Delta \mu_i = \Delta G_i = \left(\frac{dG}{dn_i} \right)_{P,T,n_j} \quad (11.4)$$

Bu tenglikdan sistemaning P , T , n_i ($P = \text{const}$, $T = \text{const}$, $n_i = \text{const}$) o'zgarish bo'lganda sistemaning $\Delta \mu_i$ va ΔG_i bir xil miqdorda ortadi.

Chiziqsimon amof polimerlarning erish jarayonini ikki suyuqlikning o'zaro aralishishi deb qarab, bu jarajonning qonuniyatlarini aniq tassavur qilish uchun sistemaning ichki energiyasi, jumladan reaksiyaning issiqlik effekti (entalpiyasi ΔH) va entropiyasi o'zgarishini aniq bilish kerak bo'ladi. Chunki, erish jarayoni paytida polimer makromolekulasi ichiga erituvchi molekulari kirishi bilan molekulaning fazoviy (ya'ni konformatsion) tuzilishining o'zgarish ehtimolligi ortadi va natijada sistemaning termodinamik kattaliklari qiymatlarini (ΔG , ΔF , ΔH , ΔS , ΔU) o'zgarishiga sabab bo'ladi.

Erituvchida polimerlarning erishi paytida entropiyaning o'zgarishi Fllori - Xaggins tenglamasiga asosan hisoblab topiladi:

$$\Delta S = -R(n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2)$$

Bunda R - universal gaz doimiysi,

n_1 , n_2 - komponentlarning mollar soni,

ϕ_1 , ϕ_2 - komponentlarning hajmiy qismi

polimerlar eritmaları termodinamik barqaror va qaytar sistemalardan iborat bo'lganligi uchun polimerlarning erish jarayonida sistemaning izobar potentsiali yoki izoxor potentsiali ΔG

kamayadi, ya'ni sistemaning erkin energiyasining qiymati kamayadi va $\Delta F(v = \text{const})$ bo'lganida) yoki $\Delta G < 0$ ($P = \text{const}$ bo'lganida) bo'ladi. Jarayonda ΔG ning qanday o'zgarishini $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ tenglama asosida quyida keltirilgan shartlarga ega holatlar uchun sinchiklab ko'rib chiqamiz.

1. Agar sistemada borayotgan jarayon uchun $\Delta H < 0$ va $\Delta S > 0$ bo'lsa, erish davrida issiqlik ajralib chiqadi va sistema entropiyasining qiymati ortib boradi, ya'ni sistemada bir xildagi molekulalarning o'zaro ta'sir etishida kamayadigan energiyasidan ko'ra turli xildagi molekulalarning o'zaro ta'sir etishi energiyasining kamayish qiymati kattaroq bo'ladi. Ma'lumki, ikki suyuqlik bir-biri bilan aralashganda sistemaning entropiyasi o'zgaradi. Demak, polimerlarning erish jarayoni belgilovchi asosiy omil – entropiyaning o'zgaruvidir.

2. $\Delta H < 0$ va $\Delta S < 0$; agar $[\Delta H < T\Delta S]$ bo'lganda, erish jarayoni issiqlik ajralib chiqishi bilan boradi (ya'ni ekzotermik jarayon sodir bo'ladi). Biroq sistemaning entropiyasi makromolekula bo'g'inlar atrofida erituvchi molekulalarining immobilizatsiyalanishi tufayli solvatlovchan qavatlarining hosil bo'lishi bilan kamayib boradi. Bu hol masalan, makromolekulasi atkrbida ionogen atomlar guruhi bor polimerlarning qutblangan erituvchilarda erish jarayoni davrida kuzatiladi.

3. $\Delta H < 0$ va $\Delta S > 0$, agar $[\Delta H < T\Delta S]$ bo'lsa, erish jarayoni issiqlik yutilishi bilan boradi (ya'ni endotermik jarayon sodir bo'ladi), bunda sistema entropiyasining ortib borishi qutbsiz erituvchilar ishlatilgan sistemalarda kuzatiladi.

4. $\Delta H = 0$ va $\Delta S > 0$ erish termik jarayon bo'lib, sistemaning entropiyasi ortib boradi, chunki, $\Delta H > 0$ holda polimerning erish jarayonida molekulalarning o'zaro ta'sir energiyasi va o'rtacha joylashish zichligi o'zgarmaydi. Yuqorida keltirilgan hollarga asosan, sistemaning hajm birligida aralashish issiqligi berilgan eritma konsentratsiyasi uchun kogeziya energiyasining zichligiga bog'liq bo'ladi.

$$\frac{\Delta H}{V\varphi_1\varphi_2} = \left[\left(\frac{\Delta E_1}{V_1} \right)^{1/2} - \left(\frac{\Delta E_2}{V_2} \right)^{1/2} \right]^2 \quad (11.6)$$

Bu yerda: ΔH - aralashuvning issiqlik efekti (entalpiyasi),

V - aralashmaning umumiy hajmi,

$\Delta E_1, \Delta E_2$ - aralashuv davrida kogeziya energiyasining o'zgarishi;

V_1, V_2 - komponentlarning hajmlari.

$\frac{\Delta E}{V}$ - nisbiy kogeziya energiyasining zichligi (molekulyar ta'sir

energiyasining zichligi)

$\left(\frac{\Delta E}{V_1} \right)^{1/2}$ - eruvchanlik kattaligi deyilib u bilan belgilanadi. Sunday qilib,

$$\Delta H = V_1 * V_2 (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (11.7)$$

bunda agar $\delta_1 - \delta_2 = 0$ ya'ni $\delta_1 = \delta_2$ bo'lsa, $\Delta H = 0$ bo'ladi demak, erish jarayonida muhim omil sistema entropiyasining o'zgarishi bo'ladi.

Egiluvchan zanjirsimon molekulalar amof polimerning erish jarayonida erish issiqlik effekti uncha katta bo'lmaganligi uchun sistemaning entropiya faktori $T\Delta S$ asosiy rol o'ynaydi: buni $T\Delta S > \Delta H$ yoki $T\Delta S > \Delta U$ ko'rinishda ifodalash mumkin.

Kristall polimerlarning erish jarayonida ham entalpiya (ichki energiya) ning o'rni katta, chunki, kristall polimerning erishi quyi molekulari kristallaning erishi kabi kristall panjarani buzilishi bilan boradi: kristall panjarani buzish uchun energiya sarflanadi. Shuning uchun ham kristall polimerlar erish jarayonida issiqlik yutiladi. Kristall polimerning o'z-o'zicha erishi uchun polimer molekulasining erituvchi molekulasi bilan ta'sirlashuv energiyasikatta bo'lishi kerak. Bu holda polimer molekulasi solvatlanadi va ajralib chiqayotgan issiqlik kristall panjaraning buzilishiga sarflanadi.

Shunday qilib, egiluvchanlik darajasi va o'zaro ta'sir etuvchi guruhlar xarakteri hamda polimerning fazoviy holatiga qarab entropiya faktor $T\Delta S$ yoki entalpiya ΔH (yoki ichki energiya ΔU) polimerning erish jarayoniga turlicha ta'sir ko'rsatadi.

Demak, ikki polimer aralashish jarayonini tekshirishda $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ (P const bo'lganida) yoki $\Delta F = \Delta U - T\Delta S$ (V const bo'lganida) tenglamalar turli nuqtai nazardan mulohaza yuritish kerak.

Ikki plastik polimer aralashganda egiluvchan molekulalar zanjir bir-biriga istalgan shaklda joylashishga halaqit berganligi uchun aralashmada qo'shimcha molekulalar joylana olmaydi.

Natijada ikki polimer aralashuvining molyar entropiyasi turg'un bo'lib ideal aralashuv entropiyasiga teng bo'ladi. Demak, bunday aralashmada molekulyar massasining ortishi bilan aralashuv entropiyasining qiymati nolga yaqinlashadi va ikki polimer aralashish jarayoni faqat erish issiqligining ishorasiga bog'liq bo'lib qoladi. Issiqlik effekti musbat bo'lsa, polimerlar bir-biriga eriydsi, agar issiqlik effekti manfiy bo'lsa polimer bir-biriga erimaydi.

2. Polimer-erituvchi sisteminin fazoviy difuzionlari

Ma'lumki, ko'p fazali va ko'p komponentli sistemalar muvozanat holatining asosiy qonuni Gibbisning fazalar qoidasidir. Fazalar qoidasiga binoan eritmalardagi muvozanat shu sistemaning faza (F) va komponentlar soni (K) hamda erkinlik darajasi (E) ga bog'liq:

$$E = K + 2 - F \quad 16.1$$

Bunda: E - erkinlik darajasi,

K - komponentlar soni,

F - fazalar soni

Demak, erkinlik darajasi sistema holatini ifodalovchi termodinamik o'zgaruvchilarga ya'ni harorat bosim va h.k. son jihatdan teng bo'ladi.

Termodinamik ta'limot nuqtai nazardan har qanday geterogen sistema bir modda ichida boshqa bir moddaning ma'lum darajada maydalangan zarrachalar holida taqsimlanish hosilasi bo'lib, *undispers sistema* deb yuritiladi.

Sistemaning boshqa qismlari bilan o'zaro chegaralangan. Ulardan termodinamik xossalari va kimyoviy tarkibi bilan farq qiladigan qismi *dispers fazo* deyiladi. bu qism taqsimlangan muhit *dispers(yoki dispersion) muhit* deb ataladi. Sistemadan ajratib olinganda mustaqil mavjud bo'la oladigan moddalar esa *komponentlar* deyiladi. Sistemada mustaqil o'zgaruvchi termodinamik kattaliklar (bosim hajm harorat) *parametrlar* deyiladi.

Sistemaning muvozanatiga halal bermay, uning holatini belgilovchi termodinamik parametrlar soni sistemaning *erkinlik darajasi* deyiladi.

Muvozanat holatdagi sistemning komponentlari suyuq va qattiq fazalarda mavjid bo'lsa, sistemaning bosimini o'zgarmas kattalik deb olsak (16.1) tenglama

$E = K + 1 - F$ (16.2) ko'rinishiga keladi. Bunga asosan ikki komponentli ikki fazodan iborat sistemalar uchun sistemaning erkinlik darajasi birga teng bo'ladi. Demak, sistemaning harorati ortishi ikki fazada ham eritmaning konsentrasiyasini o'zgarishiga olib keladi. Bir fazadan iborat gomogen eritmalarda esa, ayni haroratda sistema ikkita fazaga ajralishi yoki qavatlanishi mumkin. Aksincha, ikki fazadan iborat geterogen eritmada ayni harorat ta'sirida gomogen eritmaga ya'ni bir fazali sistemaga o'tishi mumkin. Bir jinsli eritmalarning fazalarga ajralishi sodir bo'ladigan harorat eritmaning fazalarga fazalarga ajralishi harorati (T_{fa}) deb ataladi. Har xil konsentrasiyalı eritmalar o'zining fazalar ajralish haroratiga ega bo'ladi. Sistemaning haroratini o'zgartirganda tiniq eritmani loyqalanish (opalessensiya) hodisasini kuzatilishi bunga misol bo'la oladi. Sistemaning qavatlanish haroratini (T_{fa}) ma'lum konsentrasiyalı eritmalarini asta sekinlik bikan quzdirib yoki sovutib sistemani loyqalanishi yuoki tuniqlashuvga qarab aniqlanadi. Shunday qilib sistemaning tarkibini qavatlanish (fazalarga ajralish) haroratiga bog'liqligini o'rganib, fazalardagi erigan polimer komponentlarini massaviy (vazniy) molyar yoki hajmiy qismlarini hisoblab topish mumkin. Binar eritmalarda komponentlarning molyar qismlari quyidagi tenglama orqali topilagi:

$$x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{m_2 / M_2}{m_1 / M_1 + m_2 / M_2} \quad (16.3)$$

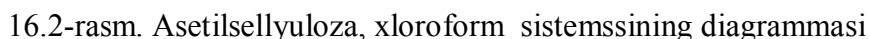
Bu yerda x_2 - ikkinchi komponentning molyar qismi, n_1 va n_2 birinchi va ikkinchi komponentlarning eritmadagi molyar soni.

m_1 va m_2 - birinchi va ikkinchi komponentlarning massa miqdori.

M_1 va M_2 -komponentlarning molekulyar massasi

Faraz qilaylik, tekshirilayotgan sistema ikki komponentdan iborat bo'lsa, bunday sistemaning erkinlik darajasining eng yuqori qiymati uchga teng bo'ladi. Unda fazalar soni $F = 3$ bo'ladi:

Demak, sistemadagi muvozanatga halal bermasdan bosim, harorat va konsentrasiyani o'zgartirish mumkin. Bosim o'zgarmaganda ikki komponentli sistema uchun erkinlik darajasi $F = 2$ bo'ladi.



Asetilsellyuloza – xloroform, suv - anilin sistemssining holat diagrammasi 16.1-16.2-rasmlarda keltirilgan. Diagrammalardagi bir-biriga solishtirsak, asetilsellyuloza – xloroform eritmalaridagi suv – aniline eritmalaridagi o'zgarishkar kabi ekan. T_{kr} dan pastda bu sistemada ham

qavatlanish sodir bo'ladi, muvozanat holati yuqori va pastki qavatlar asetilsellyulozaning mazkur haroratga mos kelgan miqdoriga ega bo'ladi. Bu haroratga ikki tomonlama: qizdirish va sovitish yo'li bilan eritish mumkin. Shuning uchun ham muvozanat holatga o'tish jarayoni qaytar va sistemaning shu haroratdagi muvozanati termodinamik barqarordir.

Yuqori molekulyar birikmalar eritmalarining qaytar xususiyati va muvozanat holatga ega ekaligi benzilsellyuloza, nitrosellyuloza, polivinilxlorid va shu kabi bir qator polimer eritmalarida ham kuzatilgan. Eritma geterogen bo'lganda sistemaning harorati o'zgarib bo'lib, eritmaning turg'un konsentratsiyasi olindi. Demak, polimer moddalarining erishi quyi molekulariga fazalar qoidasini qo'llash mumkin. Shunday qilib, polimer moddalar eritmasi – chin eritmadir.

17-ma'ruza. Polimerlarning bo'kishi, bo'kish kinetikasi

Reja

1. Yuqori molekulyar birikmalarining bo'kishi va erishi
 2. Yuqori molekulyar birikmalar suyultirilgan eritmalarining ba'zi xossalari
 3. Yuqori molekulyar birikmalar eritmalarining osmatik bosimi
 4. Polimerlar erishi termodinamikasi. Polimerlar erishining termodinamik omillari. Polimerlar uchun "yaxshi", "yomon" va "teta" erituvchilar haqida tushuncha
- Polimerlar erishi termodinamikasi

1. Yuqori molekulyar birikmalarining bo'kishi va erishi

Yuqori molekulyar birikmalar bilan quyi molekulyar suyuqliklarning bir-biri bilant o'qnashi natijasida suyuqliklarning molekulari polimer fazasiga osonlik bilan o'ta boshlaydi, mana shu holatda makromolekulalar suyuq fazaga (erituvchi fazasiga) o'tishga ulgurmaydigan natijada polimerning suyuqlikda erishi o'rniga uning bo'kishi boshlanadi.

Bo'kish jarayonida polimer makromolekulasi suyuqlikni yoki uning bug'larini o'ziga yutib, suyuqlik molekulari ta'sirida uning hajmi va massasi ortadi va natijada o'zining mikroskopik bir jinsliliğini yo'qotmagan holda makromolekulaning tuzilishi o'zgarib u yumshoq, qovushqoqva cho'ziluvchan bo'lib qoladi.

Demak, yuqori molekulyar birikmalarining quyi molekulyar suyuqliklarini o'ziga yutish (yoki singdirish) jarayoni natijasida polimerlarning hajmiy o'zgarish hodisasiga *bo'kish* deyiladi. Yuqori molekulyar birikmalar sirtidagi g'ovak bo'shliqlar va naychalarning suyuqlikdan to'lishi va makromolekulaning harakatchan qismlarining suyuqlik molekulari bilan o'zaro ta'siri natijasida ham sirtqi molekulyar va ichki molekulyar qismlarida bo'kish kuzatiladi. Chunki, yuqori molekulyar birikmalar quyi molekulyar suyuqliklar bilan to'qnashganda suyuqlik (erituvchi) molekulari polimer makromolekulasiga nisbatan ko'proq harakatchan bo'lganligidan ularning makromolekulalari orasiga diffuziyaning ro'y berib, polimer bo'kadi. Erituvchining diffuziyanayotgan molekulari bilan polimer makromolekulasining o'zaro (kimyoviy) ta'siri *solvatlanish* deyiladi. Erituvchi molekularining diffuziyanishi polimerning tuzilishiga bog'liq. Agar polimer amorf bo'lsa, egiluvchan-qayishqoq makromolekula qismlarining issiqlik harakati natijasida ularning tuzilishida bo'shliq paydo bo'ladi, natijada suyuqlikning yutilishi ortadi. Bunda erituvchi molekulari bo'shliqlarni to'ldirib, polimer molekulasining bo'g'inlarini bir-biridan ajrata boshlaydi. Bu holda makromolekulaning bir-biridan uzoqlashishiga yangi-yangi bo'shliqlar hosil bo'lishiga olib keladi. Hosil bo'lgan bo'shliqlarni yana erituvchi molekulari to'ldiradi. Natijada polimerning hajmi kattalashadi. Bu jarayon polimer molekularini bir-biridan ajralguncha ya'ni eritmaga to'liq o'tguncha asta-sekinlik bilan rivojlanib boradi. Shunday qilib polimerning cheksiz ravishda bo'kishi uning erituvchida erishini ifodalaydi. Bo'kishning o'zi esa erishdan oldin sodir bo'ladigan jarayon bo'lib, erishning kinetik samarasidir.

Yuqori molekulyar birikmalarining bo'kishi va erishi uning molekulyar massasiga bog'liq. Molekulyar massa, qanchalik katta bo'lsa, bo'kishi va erishi shunchalik qiyin bo'ladi. Molekulyar massaning kamayishi bilan polimerning erishi, quyi molekulyar birikmalarining erishiga o'xshab boradi. Masalan, obdon destruksiyalangan kauchuk bo'lmay turib eriy boshlaydi.

Shunday qilib, yuqori molekulyar birikmalarining cheksiz bo'kishi, ya'ni polimerning erishi ikki suyuqlikning o'zaro cheksiz aralashishi kabi bo'ladi. Sistemadagi bir component

molekulasininggiluvchan uzun zanjirli tuzulishiga ega ekanligi yuqorida keltirilgan ikki jarayon orasidagi farqqa sabab bo'ladi.

Polimerning chegarali bo'kishini ko'rib chiqalik. Chegarali bo'kish eritmaga o'tmaydigan bo'kishdir. Boshqacha aytganda, polimer ma'lum darajagacha bo'kkach, jarayon to'xtaydi va erish bo'lmaydi. Buning sababi- yuqori molekulyar birikma bilan erituvchi o'zaro cheklangan ravishda aralasha olish imkoniyatiga egaligidir. Buning natijasida, jarayon oxirida, sistemada ikkita faza hosil bo'ladi: polimerning erituvchidagi to'yingan eritmasi va erituvchining polimerdagi to'ingan eritmasi (bo'kkan polimer) hosil bo'ladi. Chegarali bo'kishda polimerning hajmi va eritmasining konsentratsiyasi doimiy bo'ladi.

Polimerning chegarali bo'kishi ikki suyuqlikning bir- biri bilan o'zaro chegarali aralashishiga ko'p jihatdan o'xshaydi. Ko'pincha chegarali bo'kish (quyi molekulyar suvliklarning chegarali erishi ham) tajriba sharoitining o'zgarishi bilan cheksiz bo'kishga o'tadi. Chunonchi jelatina yoki agar-agar moddasi suvda chekli bo'lsa, harorat ortishi bilan unda eriydi.

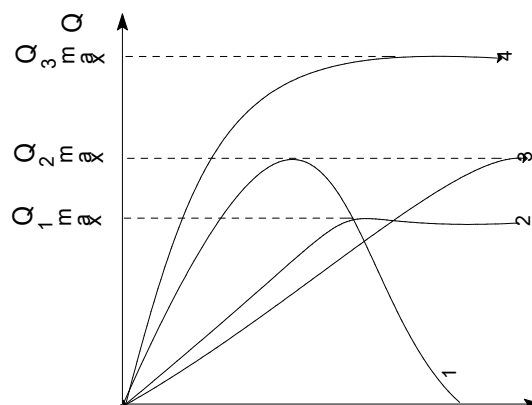
Polimer makromolekulasi qismlari orasida ko'ndalang bog' deb ataluvchi bog'lar bo'lishi ham yuqori molekulyar birikmalarning chegarali bo'kishiga sabab bo'ladi. Makromolekula orasidagi mavjud ko'ndalang bog' molekullarning bir-biridan ajralishiga va eritmaga o'tishiga to'sqinlik qiladi. Ammo makromolekulaning tarmoqlari orasidagi harakatchan qismlari bir- biridan uzoqlashib va yana yaqinlashishi natijasida bu qismlar egilishi mumkin. Erituvchi molekullari makromolekulaning qayishqoqlikka ega bo'lgan qismlari orasiga oson kirishi natijasida polimer bo'kishi mumkin. Bu jarayon fazoviy to'rsimon tuzilishga ega bo'lgan katta hajmli molekulada bo'kishga qarshi kuch paydo bo'lguncha, davom etadi. Vulkanlangan kauchukning benzolda bo'kishi bunga misol bo'la oladi. Makromolekular zanjirlariaro ko'ndalang bog'ning ko'payishi bilan yuqori molekulyar birikmaning erishigina emas, hatto bo'kishi ham qiyinlashadi (masalan, ebonit ionitlar, har xil qatronlar). Fazoviy choklanishning pishiqligidan, ya'ni makromolekulararo bog'ning ko'pligidan erituvchi molekullari polimer ichiga diffuziyalana olmaydi.

Bo'kish miqdorini aniqlash maqsadida polimerning bo'kish darajasi degan tushunchadan foydalaniladi. U $Q = \frac{m - m_0}{m_0}$ formula orqali aniqlanadi.

Bunda: m_0 - polimerning bo'kishgacha bo'lgan massasi;
 m - polimerning bo'kishdan keyingi massasi.

Namunaning bo'kish darajasini uning hajm ozgarishi orqali ham aniqlash mumkin. Bu holda tenglama $Q = \frac{V - V_0}{V_0}$ korinishda bo'ladi.

Makromolekulaning o'lchami katta bo'lganligidan polimerning bo'kish va erish jarayonlari uzoq vaqtga cho'ziladi. Polimerni ma'lum vaqt oralig'ida tarozida tortish yoki uning hajm o'zgarishini maxsus asbobda o'lchash yo'li bilan polimerning bo'kish jarayoni kinetikasini o'rganish mumkin. 12.3-rasmda bo'kish jarayonining kinetikasini ifodalovchi tipik egri chiziqlar keltirilgan.



16.3-rasm. Har xil turdagi bo'kish kinetikasini ifodalovchi egri chiziqlar

16.3-rasmdagi 1,2,4-egri chiziqlar chegarali bo'kishni, 3-egri chiziq esa bo'kishni ko'rsatadi. Bo'kish darajasining yuqori qiymatga ega bo'lish vaqti turli polimerlar uchun turlicha ekanligi ham rasmdan ko'rinib turibdi: ba'zi polimerlarda bo'kish tez (1-egri chiziq), boshqalarida esa sekin (2-egri chiziq) boradi. Polimerning bo'kish miqdorini aniqlashda $Q_{\max}$ ning qiymatidan foydalaniladi.

Cheksiz bo'kadigan polimerlar vaqt o'tishi bilan eriydi (3-egri chiziq). Bu holat garchi egri chiziqda maksimum bo'lsa-da, bo'kish darajasining maksimal qiymati to'g'risida fikr yuritib bo'lmaydi. Chunki ma'lum vaqtdan so'ng bo'kkan polimer eritma tarkibiga to'liq o'tib eriydi. Shunday qilib, bo'kish egri chiziqlaridan ko'rinib turibdiki, polimerning molekulyar massasi qanchalik kichik va kam tarmoqlangan bo'lsa, unda molekulalararo o'zaro ta'sir kuchsiz bo'ladi va polimer bilan erituvchi o'rtasidagi termodinamik moyillik qanchalik katta bo'lsa, bo'kish darajasining maksimum qiymati shunchalik kichik bo'ladi. Komponentlar o'rtasidagi termodinamik moyillik sistemasining erkin energiyasi va ularning kimyoviy potentsiali qiymatining o'zgarishiga bog'liq ($\Delta G < 0$, $\Delta \mu < 0$) bo'ladi.

Molekulalararo o'zaro ta'sir kuchli va molekulyar massasi juda katta bo'lgan ba'zi polimer (masalan, oqsillar) juda sekinlik bilan eriydi. Bunday polimerlarning bo'kish darajasining maksimum qiymati juda uzoq vaqt o'zgarmasdan saqlanib qoladi. Chegarali bo'kadigan polimerlarni eritish uchun harorat darajasini oshirish, sistemani aralashtirib turish bilan molekulalararo o'zaro ta'sir kuchini kuchaytirib, polimer makromolekulasini harakatchanligi oshirilsa, ularning erishi tezlashib boradi.

2. Yuqori molekulyar birikmalar suyultirilgan eritmalarining ba'zi xossalari

Yuqori molekulyar birikmalar suyultirilgan eritmalarining ba'zi xossalarini ko'rishdan avval suyultirilgan eritma tushunchasini aniqlab olish kerak.

Makromolekulalari eritmada o'zaro to'qnashmaydigan polimer eritmaları suyultirilgan eritma deb qabul qilingan. Polimer molekulasini uzun va qayishqoq bo'lganligi uchun molekulyar massasining o'sib borishi bilan ularning ma'lum hajmda bir-biri bilan to'qnashishlar soni ortib boradi. Shuning uchun polimer eritmalarini suyultirish va konsentrlash chegarasi molekulyar massaga bog'liq. Molekulyar massa qancha katta bo'lsa, polimer suyultirilgan eritmasining konsentratsiyasi shuncha kichik bo'ladi.

Amalda 0,1 -0,01 % li eritmalarini suyultirilgan eritma hisoblanadi.

Polimerning suyultirilgan eritmalarini tekshirish bilan polimer makromolekulasining shaklini aniqlash, ularning tarmoqlanish darajasi va xarakteri to'g'risida ba'zi ma'lumotlarni olish mumkin.

Molekulyar massani aniqlashning muhim usullari ham eritmalarining ba'zi xossalarini o'lchashga asoslangan. Quyida eritmalarining xossalari bilan tanishamiz.

Ma'lumki polimerlarning u yoki bu erituvchilarda bo'kishi va eruvchanligi ularning molekulalari tuzilishiga va tarkibiga bog'liq. Erish jarayoni asosan komponentlarning bir-biri bilan o'zaro to'la ravishda aralashuvi yoki o'zaro bir-birida erib ketishi natijasidagina ro'y beradi. Bir so'z bilan aytganda, bo'kish (erish) jarayoni komponentlarning o'zaro bir-biri bilan termodinamik moyilligiga bog'liq bo'ladi. Shu sababdan ham erituvchilarning polimerlariga nisbatan termodinamik moyillik darajasi orqali ularning polimerlar bilan aralashuvi yoki aralashmasligi haqida so'z boradi. Komponentlarning bir-biriga nisbatan termodinamik moyilligi ularning kimyoviy potentsiallari orqali miqdoriy jihatdan aniqlanadi. Kimyoviy potentsiall eritmaning miqdoriy qiymatiga va sistema erkin energiyasining (izobarik-izotermik) qiymatiga teng bo'lganligi sababli turg'un bosimda, turg'un haroratda va konsentratsiyasi o'zgarayotgan bitta komponentdan tashqari boshqa barcha komponentlar konsentratsiyalarining miqdori o'zgarmas bo'lganda quyidagi tenglama bilan ifodalanadi:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_j} \quad (16.4)$$

Bu yerda μ_i component i-ning kimyoviy potentsiali; n_i -konsentratsiyalarida o'zgarmay qolgan barcha komponentlarning konsentratsiyalari $\left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_j}$ Gibbs energiyasining o'zgarmas P, o'zgarmas T va

o'zgarishni o'zgarishi. Eritmadagi i ta komponentning potentsial bosimi P_i^0 dan P_i ga o'tganida (o'zgarmas haroratda) kimyoviy potentsialning o'zgarishi quyidagi tenglama bilan ifodalanadi:

$$\mu_2 - \mu_1 = \Delta\mu_1 = RT \ln \left(\frac{P_2}{P_1^0} \right) \quad (16.5)$$

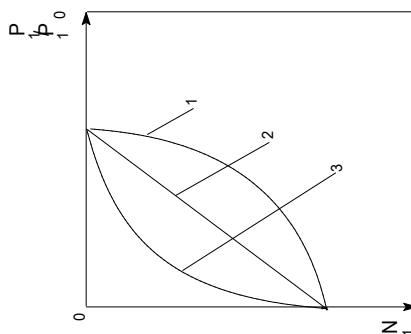
Bu yerda P_2 - eritma ustidagi erituvchi bug' bosimi, P_1^0 -toza erituvchining bug' bosimi. Bu tenglamadan ko'ramizki, $\frac{P}{P_1^0} < 1$ bo'lsa, $\Delta\mu_1 < 0$ bo'ladi, ya'ni erish jarayoni o'z-o'zidan boradi. Ideal eritmalar uchun kimyoviy potensial faqatgina eriydigan komponentlarning mollar soni N_1 ga bog'liq bo'ladi:

$$\Delta\mu_1 = RT \ln N_1 \quad (16.6)$$

Demak, ideal eritmalar uchun

$$\frac{P_1}{P_1^0} = N_1 = 1 - N_2 \quad (16.7)$$

bo'ladi. Bu tenglik Raul qonunining empirik ifodasi bo'lib, ko'pchilik real eritmalar bu qonunga bo'ysunmaydi, bunga asosan ikki xil chetlanish: manfiy chetlanish, ($\frac{P}{P_1^0} < 1$), musbat chetlanish ($\frac{P}{P_1^0} > N_1$) kuzatiladi. $\frac{P_1}{P_1^0}$ ning N_1 ga bog'liqligi 16.4-rasmda ko'rsatilgan



16.4- rasm. Ideal eritmalar uchun $\frac{P_1}{P_1^0}$ ning N_1 ga bog'liqligi(1) va Raul qonunidan chetlanishlar, 2-manfiy, 3-musbat chetlanish.

Rasmdagi 1- egri chiziq ideal eritma chini 2-va 3- egri chiziqlar ideallikdan manfiy va musbat chetlanuvchi eritmalar uchun topilgan. Bunday chetlanish quyi molekulyar brikmlar uchun erigan modda bilan erituvchi molekullari orasidagi o'zaro ta'sir energiyasining xarakteri bilan tushuntiriladi. Manfiy chetlanishga sabab, erituvchi molekulasining erigan modda molekulasi bilan kuchli, o'z molekullari bilan esa kuchsiz ta'sirda ekanligidir. Shuning uchun manfiy chetlanish vaqtida sistema siqiladi va issiqlik ajralib chiqadi. Musbat chetlanishga sabab aksincha, erituvchi molekullarining o'zaro kuichli, erigan modda molekullari bilan kuchsiz ta'sirida ekanligidir. Bu hol erituvchi molekullarining eritmadan siqib chiqarilishiga hamda uning eritma ustidagi bug' bosimi Raul qonunidagiga nisbatan katta bo'lishiga olib keladi. Musbat chetlanish vaqtida doimo issiqlik yutiladi va sistemaning hajmi ortadi.

Ma'lumki, eritma ustidagi erituvchi bug' bosimi bilan erigan modda konsentratsiyasini bog'lovchi Raul qonunidan erigan modda molekulyar massasini aniqlash mumkin edi. Bunda tajribada aniqlangan $\frac{P_1}{P_0}$ (bug'lar nisbiy bosimi) hamda

$$N_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} = \frac{g_1 M_1}{g_1 M_1 + g_2 M_2} \quad (16.8)$$

Buning uchun g_1 g_2 va M_1 ma'lum bo'lishi kerak n_1 va n_2 - eritmadagi erituvchi va erigan moddaning molyar qismlari; g_1 va g_2 - erituvchi va erigan moddaning og'irlik miqdori;

M_1 erituvchining nisbiy molekulyar massasi. M_2 -eriga nisbiy molekulyar massasi.

Polimer eritmasida $\frac{P_1}{P_1^0} = N$ bo'lgani uchun bu usul bilan polimerning aniq molekulyar

massasini topib bo'lmaydi. Shunday bo'lsa ham polimer eritmalarini ideal eritma deb faraz qilib, eritma ustidagi erituvchi bug' bosimining nisbiy o'zgarishidan uning molekulyar massasini hisoblash mumkin. Molekulyar massaning bunday qiymati makromolekulaning yaxlit uzunligini ifodalamaydi, balki eritmada kinetik birlik bo'lgan makromolekula segmentining molekulyar massasini ko'rsatadi. Segment molekulyar massasining qiymati doimo polimerning haqiqiy molekulyar massasidan kam bo'ladi. Segment massasi konsentrlangan eritmalarda makromolekulaning bir necha bo'g'ining, molekulyar massasi qiymatiga teng bo'lishi, polimerning cheksiz suyultirilgan eritmasida esa haqiqiy molekulyar massa qiymatiga teng bo'la olishini ko'rsatgan edik. Bu o'z navbatida suyultirilgan eritmada polimer zanjirining bir qismi konsentrlangan eritmada kinetic birlikekanligini ko'rsatadi. Demak, konsentrlangan eritmalar raul qonunini qo'llab segmet qiymatini hisoblab chiqarish va bu bilan polimer zanjirining qayishqoqligini topish imkoniyatini beradi.

Kargin va Tager bu usul bilan poliuizobutelen uchun segment qiymatini aniqlaganlar. Bunda segmet 35- 50 uglerod atomiga to'g'ri keluvchi zanjir uzunligiga teng bo'lib chiqqan. Raul qonunini cheksiz suyultirilgan eritmalar uchun qollash, polimerning haqiqiy molekulyar massasini aniqlash imkonini berdi. Biroq eritma ustidgi erituvchi bug' bosimining nisbiy kamayishi eksperimental qiyin aniqlangani uchun amalda qo'llanilmaydi. Polimer eriganda eritmada erituvchining kimyoviy potentsiali μ_1 toza erituvchining kimyoviy potentsiali μ^0 ga nisbatan kamayadi. Natijada erituvchi zarrachalari eritma va toza erituvchini ajratib to'rgan yarim o'tkazgich membrana to'siq orqali eritma tomon bir tomonlama harakati vujudga keladi. Eritmani cheksiz suyultirilganda bunga erishiladi. Bunda eritmaning hajmi ortib, buning oqibatida bosim ortadi.

3. Yuqori molekulyar birikmalar eritmalarining osmatik bosimi

Muvozanat qaror topgandagi gidrostatik bosim osmotik bosimga ekvivalen bo'ladi.

Vant-Goffning klassik qonuniga muvofiq suyultirilgan ideal eritmaning osmotic bosimi quyidagi tenglama bilan ifodalanadi:

$$\Pi = V = nRT, \text{ bundan } n = \frac{CV}{M} \text{ o'rniga qo'ysak}$$

$$\pi = \frac{CRT}{M} \quad (11.9)$$

Bunda: π -osmotik bosim;

C-konsentrasiya;

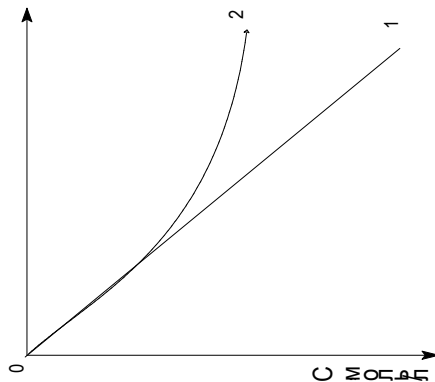
M-erigan moddaning molekulyar massasi;

R-universal gaz doimiyligi;

T-absolyur harorat.

Shunday qilib π -(osmotik bosim) eritmaning umumiy xarakteristikasi bo'lib, faqat zarracalar soniga bog'liq, erigan modda va erituvchining tuzilishiga bog'liq emas.

Polimer eritmaları uchun Vant-Goff qonuni bu ko'rinishda qo'llanila olmaydi. Chunki, *birinchidan*, yuqori molekulyar birikmalar eritmaları uchun osmotic bosim Vant-Goff tenglamasi bo'yicha hisob qilinganidan ko'ra birmuncha yuqori bo'ladi. Bu hol polimer makromolekulasining qayishqoqligi tufayli eritmada o'zini qisqa molekula kabi tutishi, ya'ni kinetik birlik rolini yaxlit molekula emas, balki uning segmenti o'ynashi bilan tushuntiriladi.



11.1-rasm. Eritma konsentrasiyasining ortishi bilan osmotik bosimning o'zgarishi; 1-quyi molekulyar birikma; 2- yuqori molekulyar birikma.

Ikkinchidan, konsentrasiyaning ortishi bilan eritmaning osmotik bosimi to'g'ri chiziq bo'ylab ko'tarilmaydi. 66-rasmda quyi molekulyar (1) va yuqori molekulyar (2) birikmalar eritmaları konsentrasiyasining ortishi bilan osmotik bosimning o'zgarishi ko'rsatilgan. 11.1-rasmdan ko'rinib turibdiki, quyi molekulyar birikmalar eritmasida osmotik bosimning ortishi konsentrasiyaga to'g'ri proporsional (Vant-Goff), yuqori molekulyar birikmalar eritmalarida esa osmotik bosim konsentrasiyaga nisbatan tezroq ortadi. Bu hol, ko'pincha polimer makromolekulalarining solvatlanishi bilan tushuntiriladi. Shuning uchun Vant-Goff tenglamasining yechimida sistemaning butun hajmi emas, balki effektiv hajmi ishtirok etadi; u eritmaning umumiy hajmidan makromolekula va u bilan solvatlangan erituvchining hajmi yig'indisini chiqarib tashlagan qiymatiga tengdir. Bu holda quyidagi tenglama quyidagi shaklga keladi:

$$\pi(\nu - b) = nRT; \pi = \frac{g}{M} \cdot \frac{RT}{\nu - b} \quad (11.10)$$

Bunda: g-erigan polimerning miqdori;

b-makromolekula va u bilan bog'langan erituvchining hajmi.

ν -eritmaing umumiy hajmi.

U tenglama osmotik bosimning konsentrasiyaga bog'liqligi juda yaxshi ifodalaydi. Ko'rinib turibdiki, polimer konsentrasiyasi funksiyasining ortishi bilan sistemaning effektiv hajmi $\nu - b$ kamayadi. Bunda osmotik bosim konsentrasiyasiga nisbatan tezroq ortadi, ya'ni eritmaning konsentrasiyasi o'zgarishi bilan osmotik bosimning o'zgarishi uning kimyoviy potentsiali o'zgarishini ko'rsatadi:

$$\frac{\mu_1 - \mu_1^0}{V_1} = \pi \quad (11.11)$$

Vant-Goff tenglamasi ideal sistemalar uchun qo'llaniladi, unda erigan zarrachalar orasidagi o'zaro ta'sirni e'tiborga olmasa ham bo'ladi. Real sistemalar uchun mumkin bo'lgan o'zaro ta'sirni nazarda tutib eritmaning kimyoviy potentsialini o'zgartirish bilan quyidagi tenglamaga ega bolamiz.

$$(\mu_1 - \mu_1^0) = \frac{RTV_1c}{\mu_n} (1 + Bc + Bc^2 + \dots)$$

Yuqori molekulyar birikmalar molekulalarini uzun va qayishqoqligini nazarda tutib qaralsa, osmotik bosimning konsentrasiyaga bog'liqligini quyidagicha tushuntirish mumkin

Yuqori molekulyar birikmalarning juda suyuq eritmalarida kinetik birlik rolini yaxlit molekulaning o'zi, konsentrlangan eritmasida esa uning ayrim bir bo'lagi- segmenti bajarishini ko'rsatgan edik. Shuning uchun konsentrasiyaning ortishi bilan eritmadagi birlik miqdori ortib boradi, ammo ortish darajasi konsentrasiyaga nisbatan tezroq bo'ladi, chunki polimer egiluvchan molekulada shartli segment soni ko'p. Osmatik bosim eritmadagi zarracha (segment) soniga bog'liq bo'lgani uchun konsentrasiya ortishi bilan eritmaning osmotik bosimi konsentrasiyaga nisbatan tezroq ortadi. Shularga asoslanib, Flori va Haggins polimerlarning suyultirilgan eritmasi konsentrasiya bilan uning osmotik bosimi o'rtasidagi quyudagi nazaruy bog'liqlikni aniqladilar:

$$\pi = \frac{RT}{M} C + BC^2 + Cc^3 + \dots \quad (11.12)$$

Bu tenglamadagi c ning kub va undan yuqori darajadagi qiymatlarini e'tiborga olmasak, quyidagi tenglamaga ega bo'lamiz:

$$\pi = \frac{RT}{M}C + BC^2 \quad (11.13)$$

Bu tenglamadagi konstanta B erituvchining tabiatiga bog'liq bo'lib, erigan moddaning molekulyar massasiga bog'liq emas. Agar C ning qiymati kichik bo'lsa, tenglamaning o'ng tomonidagi ikkinchi a'zo qiymati nolga yaqinlashadi va ifoda Vant-Goff tenglamasi shaklini oladi.

Molekulyar massani osmometrik usul bilan aniqlashda ikki xil yo'ldan: statik usul – osmometrda suyuqlikning balangliklari farqli o'lchanganda; dinamik usul bosimga muvofiq eritmaning membranadan o'tish tezligi o'lchanganda foydalaniladi.

Demak, polimerlarning molekulyar massasini aniqlashda osmatik bosim o'lchamidan foydalansa bo'lar ekan.

4. Polimerlar erishi termodinamikasi. Polimerlar erishining termodinamik omillari. Polimerlar uchun $\bar{n}$ yaxshiò, $\bar{n}$ yomonò va $\bar{n}$ tetaò erituvchilar haqida tushuncha Polimerlar erishi termodinamikasi

Polimer eritmalariga chin eritmalarga xos bo'lgan barcha termodinamik qonunlarni ishlatish mumkin, chunki o'z-o'zicha hosil bo'ladigan polimer eritmaları termodinamik barqarordir. Odatda polimer eritmaların konsentrasiyasi massaviy, hajmiy va molyar ulushlarda beriladi.

Binar eritma uchun komponentning molyar ulishi quyidagi tenglama yordamida topiladi:

$$N_2 = \frac{n_2}{n_2 + n_1} = \frac{\frac{g_2}{M_2}}{\frac{g_2}{M_2} + \frac{g_1}{M_1}} \quad (17.73)$$

Bu yerda n_1 – erituvchining mollar soni; n_2 – polimerning eritmadagi mollar soni; g_1 va g_2 – erituvchi va polimerning massalari, g; M_1 va M_2 - erituvchi va polimerning molyar massasi, g/mol;

Polimerning molekulyar massasi M_2 juda katta bo'ganligi uchun (17.73) tenglamadagi kasrning surati juda kichik bo'ladi. Demak juda katta miqdorda polimer eritilganda ham uning molyar ulushi juda kichik bo'ladi. Shuning uchun polimer eritmalarida komponentlar konsentrasiyasi massaviy va hajmiy ulushlarda beriladi. Komponentning hajmiy uning parsial molyar hajmini eritmaning umumiy hajmiga nisbati bilan belgilanadi:

$$\varphi_1 = \frac{\bar{V}_1}{\bar{V}_1 + \bar{V}_2} \quad \varphi_2 = \frac{\bar{V}_2}{\bar{V}_1 + \bar{V}_2} \quad (17.74)$$

Komponentning massa ulushi uning massasining barcha komponentlar massalari yig'indisining nisbatiga teng:

$$\omega_1 = \frac{g_1}{g_1 + g_2} \quad \omega_2 = \frac{g_2}{g_1 + g_2} \quad (17.75)$$

Ko'rinib turibdiki, $\varphi_1 + \varphi_2 = 1$ va $\omega_1 + \omega_2 = 1$ (17.76)

Amalda (17.73) tenglama yordamida molyar ulishni hisoblashda polimerning molekulyar massasi o'rniga bo'g'inning molyar massasi (M_{ev}) qo'llaniladi:

$$N_1 = \frac{\frac{g_1}{M_1}}{\frac{g_1}{M_1} + \frac{g_2}{M_2}} \quad (17.77)$$

Eritmadagi polimer konsentrasiyasini 100 ml erituvchida erigan polimerning gramm (g) miqdori bilan ifodalash mumkin (g/100 ml)

Polimerlarning o'z-o'zicha erishi, xuddi boshqa moddalarning erishiga o'xshab izobar termodinamik potensialning kamayishi bilan boradi. Sistemaning muvizanat holati odatda fizik-kimyoviy qiymatlar oasidagi umumiy nisbatni ko'rsatuvchi termodinamik holat funksiyalari bilan

ifodalanadi. O'zgarish bosim va haroratda sistemaning holatini ifodalash uchun entalpiya va entropiyalar bilan bog'liq bo'lgan izobar-izotermik potensial G (odatda erkin energiya deb ataladi) dan foydalanadi:

$$G = H - TS = U + PV - TS \quad (17.78)$$

Bu yerda H - entalpiya; S - entropiya; U – jismning ichki energiyasi; V -jismning hajmi

Polimerlarning erish jarayoni izobar – izotermik potensial (ΔG) ning kamayishi bilan sodir bo'ladi:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (17.79)$$

Bu yerda ΔG , ΔH , ΔS – tegishli qiymatlarning eritmada va boshlang'ich holatdagi ayirmalari. Agar sistema o'z hajmini o'zgartirmasa (bu holat odatda erish jarayonida kuzatiladi) (17.79) tenglamani quyidagi tenglama bilan o'zgartirish mumkin:

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S \quad (17.80)$$

Bu yerda F – izoxor – izotermik potensial yoki erkin energiya.

Ko'rinib tiribdiki, sistemaning termodinamik potentsiali yoki ozod energiyaning kamayishi va polimerning o'z o'zicha erishi uchun ΔG va ΔF larning qiymati manfiy ishoraga ega bo'lishi kerak. Bu quyidagi holarda bo'lishi mumkin:

1. $\Delta H < 0$ (yoki $\Delta U < 0$). Bu holat erish jarayonida issiqlik ajralib chiqqan vaqtda kuzatiladi, chunki ichki energiya yoki entalpiyaning o'zgarishi integral erish issiqligining teskari ishorali erituvchida erish jarayonida kuzatiladi. Buni quyidagicha izohlash mumkin: makromolekula atrofida erituvchida solvat qobiqlar hosil bo'lishi jarayonida ajralib chiqadigan issiqlik eriyotgan molekulalar orasidagi bog'larni hamda erituvchi molekulalari orasida bog'larni uzish uchun sarf bo'ladigan energiyadan yuqori bo'ladi.
2. $\Delta S > 0$. Aralashish entropiyasi doim musbat qiymatga ega bo'lgani uchun amalda erish jarayonida bu shart amalga oshadi. Moddaning massa ulushiga hisoblangan polimer va erituvchining aralashish entropiyasi quyi molekulyar moddaning erish entropiyasi va kolloid sistemalarning hosil bo'lish entropiyasi oralig'ida bo'ladi. Shuning uchun polimerlar eriganda entropiyaning ahamiyati quyi molekulyar moddalar erishidagi entropiyaning ta'sirdan kam bo'ladi va energetik omil (solvatlanish) nisbatan katta qiymatga ega bo'ladi. Shu bilan bir qatorda tenglamadagi entropiyaning qiymati nolga teng bo'lmay, ba'zi holatlarda juda katta qiymatga ega bo'lishi mumkin, chunki polimerlarning erishi issiqlik chiqarish bilan emas, balki issiqlik yutilishi bilan boradi. Statistik fizika nuqtai nazaridan yuqori molekulyar birikmalar erishi jarayonida entropiya ortishi natijasida makromolekulalar eritmada har xil joylashadi va har bir makromolekula turli-tuman konformatsion shakllar egallashi mumkin. Odatda makromolekulalar orasida erituvchi molekulalarining joylanishi natijasida makromolekulalarning o'zaro harakatiga to'sqinlik qilishi yo'qoladi va juda suyultirilgan eritmalarda makromolekulalar bir-biridan juda uzoqda bo'ladi va ular xoxlagan konformatsiyani egallashi mumkin. Demak, makromolekulaning joylanish ehtimolligi suyultirilgan eritmalarda boshlang'ich holatga ancha katta bo'ladi.

Makromolekulaning erish oldidan joylanish ehtimolligini W_n erigandan so'ng joylanish ehtimolligini W_k deb belgilaymiz. Ehtimollik (W) entropiya (S) bilan Bolsman tenglamasi orqali bog'langan: $S = K \ln W$

Bu yerda K -Bolsman konstantasi. Bunda moddalarning eritmaga o'tishida entropiya o'zgarishi quyidagicha ifodalanadi:

$$\Delta S = S_k - S_n = K \ln W_k - K \ln W_n = K \ln \frac{W_k}{W_n} \quad (17.81)$$

Ehtimollik $W_k > W_n$ dan doim katta bo'ladi, shuning uchun erish jarayonida entropiya ortishi doim musbat bo'ladi.

Demak, buqiluvchanlik zanjirli polimerlarga nisbatan yaxshiroq eriydilar, chunki eritmada ular har xil konformatsion holatlar egallashga qoldirdirlar. Undan ashqari, shuni ham ta'kidlamok kerakki, qattiq zanjirli makromolekulalar odatda bir-biriga parallel joylashadi, ular orasidagi tortishuv energoyasi ancha katta bo'ladi va zanjirlar bir biridan qiyin ajraydi. Masalan, sellyuloza va poliamidlarda shunday holat kuzatiladi.

Polimerlar erishining termodinamik omillari.

Polimerlar eruvchanligini termodinamik qonunoyatlar asosida aytib berish mumkin. Yuqorida aytilganidek o'z-o'zicha erish izobar-izotermik potensialning kamayishi bilan boradi ($\Delta G > 0$), bu holat esa ΔH va ΔS larning ma'lum nisbatlarida kuzatilishi mumkin. Yuqori elastik polimerlar eriganida $\Delta H > 0$ va $\Delta S > 0$ bo'ladi. $T\Delta S > \Delta H$ bo'lganligi uchun $\Delta G < 0$ bo'ladi. Shu sababli yuqori elastik polimerlar qutbsiz erituvchilarda cheksiz eriydi. Ularning erishiga zanjirning buqiluvchaligi sabab bo'ladi, chunki buqiluvchan zanjirning erkin bo'laklari (segmentlari) bilan harakat qilib eritmaga diffuziyalanadi, bu esa entropiyaning ortishiga olib keladi. G'ovak molekulyar tuzilishga ega bo'lgan shishasimon polimerlarda erish ekzotermik bo'ladi, ya'ni $\Delta H < 0$ va $\Delta S > 0$. Agar $[\Delta H] > [T\Delta S]$ bo'lsa erish sodir bo'ladi (polistirol mo'l erituvchida, polometilmetakrilat dioxetenda). $[\Delta H] < [T\Delta S]$ bo'lganda esa, chekli bo'kish sodir bo'ladi (sellulyoza suvda, agar-agar suvda va h.k.)

Zanjirlari tartibli zich joylashgan shishasimon polimerlarda aksincha holat kuzatiladi. Bunday polimerlar quyi molekulyar suyuqliklarda issiqlik yutish bilan eriydilar, ya'ni $\Delta H > 0$. entropiya o'zgarishi ham juda oz bo'ladi. Shuning uchun $[T\Delta S] < [\Delta H]$ va $\Delta G > 0$ bo'lganligi uchun erish o'z-o'zicha bormaydi va polimer chekli bo'kadi. Bunday holat, ayniqsa kristall polimerlarda yaqqol kuzatiladi va ular faqatgina $\Delta H < 0$ va $[\Delta H] > [T\Delta S]$ bo'lgandagina erish qobiliyatiga ega bo'ladi. Undan tashqari, molekulyar massa ortishi bilan yuqori elastik polimerlarda ΔH o'zgarmaydi, ΔS esa kamayib boradi. Shishasimon polimerlarda esa, erish jarayonida molekulyar massa ortishi bilan ΔH va ΔS kamayishi ortadi, shuning uchun ΔS kamayishi tezroq sorir bo'ladi va ΔG ning kamayishi kamroq bo'ladi. Bu esa yuqori molekulyar polimergomologlarning erishi termodinamik jihatdan foydasizroq bo'lishini va quyi molekulyar polimerlarning yuqori molekulyar polimerlarga qaraganda osonroq erishining sababini tushuntiradi va makromolekulalarni fraksiyalash yordamida ajratishga yordam beradi.

Polimerlar uchun η yaxshiò, η yomonò va η tetaò erituvchilar haqida tushuncha

Yuqorida bayon qilinganlardan shunday xulosa qilish mumkinki, polimer har qanday suyuqlikda ham chin eritma hosil qilmaydi. Ba'zi bir suyuqliklarda polimer o'z-o'zicha eriydi, ba'zi birlari bilan umuman aralashmaydi, ya'ni berilgan polimer uchun bir cuyuqlik yaxshi erituvchi bo'lsa, boshqasi yomon bo'lishi mumkin.

Yaxshi erituvchi deb shunday quyi molekulyar suyuqlikka aytiladiki, bunday suyuqlikda polimer termodinamik barqarorligi har qanday konsentrasiya va haroratda saqlanib qoladi.

Yomon erituvchi esa polimer bilan hech qanday konsentasiya va haroratda termodinamik barqaror sistema hosil qilmaydi, lekin oraliq holatlar ham kuzatiladi. Masalan, polimer quyi molekulyar erituvchi bilan ma'lum bir tarkibda yoki haroratda chin eritma hosil qiladi (ko'pincha bunday holat sopolimerlarda kuzatiladi) va tarkib yuki haroratda o'zgarishi sistemaning fazalarga ajralishiga olib keladi, ya'ni bu holda chekli aralashish kuzatiladi.

Erituvchining polimerlarni eritish qobiliyatini miqdoriy baholashda termodinamik moyillik qiymatidan goydalaniladi. Agar erish yoki aralashish o'zgarimas bosim va haroratda sodir bo'lsa, termodinamik moyillikning o'lchami sifatida komponentlar bilan eritmaning izobarik-izotermik potentsiali ayirmasi (ΔG) yoki komponentning eritmadagi va sof holatdagi kimyoviy potentsiallari ayirmasi ($\Delta\mu_i$) qo'llaniladi. O'z – o'zicha erish jarayonida bu ikkala qiymat manfiy bo'ladi ($\Delta G < 0$; $\Delta\mu_i < 0$). Bu kattalikning absolyut qiymati qanchalik katta bo'lsa, ya'ni sistema muvozanat holatda qancha uzoq tursa komponentlar orasidagi termodinamik moyillik shuncha yuqori bo'ladi va erituvchi yaxshi hisoblanadi.

Termodinamik moyillikni ΔG va $\Delta\mu_i$ lar bilan to'g'ridan to'g'ri har qanday qiymat orqali miqdoriy baholash mumkin, masalan eritmadagi erituvchining bug' yuki osmatik bosim orqali

$$\Delta\mu_i = RT \ln \frac{P_i}{P_i^0} \text{ tenglamadan ko'rinib turibdiki } P_i^0 \text{ dan qanchalik } P_i \text{ kichik bo'lsa, shunchalik } \Delta\mu_i$$

manfiyroq bo'ladi. $\Delta\mu_i$ osmotik bosim bilan quyidagi munosabatda bog'langan $\Delta\mu_i = -\pi \bar{V}_1$. Agar qator erituvchilarning parsial molyar hajmlari bir xil bo'lsa, osmatik bosimning qiymari moyillik o'lchami bo'lib hisoblanishi mumkin va unda eritmaning osmotik bosimi qancha katta bo'lsa, shuncha shu eritmani hosil qiluvchi suyuqlik yaxshiroq erituvchi hisoblanadi.

Demak, erituvchilarning berilgan polimerga nisbatan moyilligini polimer eritmasi ustidagi bug' bosimining pasayishi yoki eritmaning osmotik bosimini o'lchash orqali solishtirish mumkin. Agar standart erituvchi sifatida berilgan komponent bilan ideal eritma hosil qiladigan suyuqlikni olsak, ya'ni

$$\Delta\mu_i = RT \ln N_i \quad (17.82)$$

Unda yaxshi erituvchilarda $\frac{P_1}{P_1^0} < N_i$ dan, ya'ni Raul qonunidan manfiy cheklanish va yomon

erituvchilarda musbat cheklanish $\frac{P_1}{P_1^0} > N_i$ kuzatiladi. Ba'zan polimer bilan erituvchi orasidagi

ta'sirlanish Haggens konstantasi (χ) qiymati bilan baholanadi. Bu konstanta $\pi/C_2 = f(C_2)$ egri chizig'ining burchak tangensidan aniqlanadi. Qanchalik burchak angensi katta bo'lsa, shunchalik χ – ning qiyati kichik bo'ladi, demak yaxshi erituvchilarda χ – qiymati kichik bo'ladi. Odatda θ -holatga

burchak tangensi nolga teng bo'lib, $\chi = \frac{1}{2}$ bo'ladi. Odatda θ -holatga to'g'ri keladigan erituvchiga θ -

erituvchi deyiladi. Shuni ham aytib o'tish kerakki yaxshi erituvchida polimer eritmasining qovushqoqligi ham kattaroq bo'ladi. Erituvchining yaxshi, yomonligini $\tau_{\text{nis}}/C_2 f(C_2)$ egri chizig'ining burchak tangensi qiymatiga qarab baholash mumkin. Burchak tangensi qancha katta bo'lsa, erituvchi shuncha yaxshi hisoblanadi. Yaxshi erituvchida polimer bo'g'inlari bilan erituvchi orasidagi ta'sir kuchli bo'lganligi uchun makromolekula chiziqsimon konformasiya shaklida bo'ladi. θ -holatda u o'rama shakliga o'tadi va yomon erituvchida makromolekulaning konformasiyasi g'ujanak shaklga (o'ramadan ham zichroq shakl) o'tadi. Natijada yaxshi erituvchida qovushqoqlik ancha yuqori bo'ladi. Shtanudinger tenglamasi ($[\eta] = KM^\alpha$) dagi α -ning qiymati ham makromolekulaning konformasion shakli bog'liq bo'lganligi uchun uning qiymatlari yaxshi erituvchida 0,5 dan katta, θ -holatda 0,5 ga teng va yomon erituvchida 0,5 dan kichik bo'ladi. Shunday qilib, polimer yaxshi erituvchida eriganda bug' bosimining katta miqdorda kamayishi, yuqoriroq osmatik bosim, Haggens konstanasining qiymatlari kichikligi, qovushqoqlik va $\Delta\mu_i$ ning absolyut qiymatlarining kattaligi kuzatiladi.

Erituvchi tanlashda polimerning cheksiz aralashish harorati oralig'I, ya'ni aralashishning kritik harorati muhim ahamiyatga ega. Agar o'lchanayotgan haroratlar oralig'ida polimer barcha tekshirilayotgan erituvchilarda cheksiz aralashsa ularning hammasi yaxshi erituvchilar hisoblanadi. Agar harorat o'zgarishi bilan fazalar aralashishi kuzatilsa, unda yuqoti kritik harorat (θ -harorat) pastroq va pastki kritik harorat yuqoriroq bo'lgan suyuqlik yaxshi erituvchi hisoblanadi, chunki bu holat cheksiz aralashish haroratining oralig'i ancha keng bo'ladi.

Tayanch so'z va iboralar

Erish issiqligi deb, komponentlar aralashishi jarayonida ajrab chiqayotgan yoki yutilayotgan issiqlik miqdiriga aytiladi. Agar issiqlik yutilsa-enditermik, ajralib chiqsa- *ekzotermik* va nolga teng bo'lsa, *atermik erish* deb aytiladi.

Aralashish entropiya- Eritmaning entropiyasi va komponentlarning erish oldidagi entropiyalarining farqiga aytiladi.

Parsial aralashish entropiya- Eritmada komponentning parsial molyar entropiyasi bilan toza komponentning molyar entropiyasi orasidagi farqiga aytiladi

Dispers sistema- termodinamik ta'limot nuqtai nazardan har qanday geterogen sistema bir modda ichida boshqa bir moddaning ma'lum darajada maydalangan zarrachalar holida taqsimlanish hosilasi

*Dispers fazo -*sistemaning boshqa qismlari bilan o'zaro chegaralangan. Ulardan termodinamik xossalari va kimyoviy tarkibi bilan farq qiladigan qism bo'lib, bu qism taqsimlangan muhit *dispers(yoki dispersion) muhit* deb ataladi.

Komponentlar- sistemadan ajratib olinganda mustaqil mavjud bo'la oladigan moddalar

Parametrlar- sistemada mustaqil o'zgaruvchi termodinamik kattaliklar (bosim hajm harorat)

Sistemaning erkinlik darajasi - sistemaning muvozanatiga halal bermay, uning holatini belgilovchi termodinamik parametrlar soni

Kritik harorati (T_{kr}) sistemaning komponentlarni haroratning ko'tarilishi bilan ikkala qavatdagi erigan modda miqdorlari o'zaro tenglasha boradi va ma'lum haroratda ular bir-biriga tenglashash holati

Bo'kish - yuqori molekulyar birikmalarning quyi molekulyar suyuqliklarini o'ziga yutish (yoki singdirish) jarayoni natijasida polimerlarning hajmiy o'zgarish hodisasi

Savollar

1. Polimer zanjirining buqiluvchaligi nima va u qanday omillarga bog'liq?
2. Polimer zanjirining konformasiyasi nimalarga bog'liq?
3. Polimer chin eritmaları belgilarini sanang
4. Polimerlar erish termodinamikasining o'ziga xos qanday tomonlari bor?
5. Cheksiz va chekli bo'kish nima?
6. Polimereritmalarining qanday amaliy ahamiyati bor, polimerlar sintezi va ular qayta ishlash texnologik jarayonlarida eritmalar qanday ahamiyat kasb etadi?

Savollar

1. Dispers sistema va dispers faza deb nimaga aytiladi? Misollar keltiring.
2. Yuqori molekulyar birikmalar eritmasini 2 komponentli sistema deb qarab, fazalar qoidasini qo'llaydigan bo'lsak, polimer eritmalarining qanday holatini isbotlash mumkin?
3. Bo'kish qachon sodir bo'ladi?
4. Bo'kish jarayonida polimer qanday holatda bo'ladi?
5. Solvatlanish deb nimaga aytiladi?
6. Polimerlarning chegarali bo'kish deganda nimani tushunasiz?
7. Makromolekulaning o'lchami katta bo'lganligi polimerning bo'kish va erish jarayonining vaqtiga ta'sir qiladimi?
8. Bo'kish darajasi qanday formula orqali aniqlanadi?

18-ma'ruza. Makromolekulyar eritmalarining qovushqoqlikning molekulyar muqobilati boshqaruqligi

Reja

1. Polimer eritmalarining qovushqoqligi
2. Eritmadagi makromolekulalarning o'lchami va shaklini aniqlash usullari. Polimerlarning molekulyar massasini aniqlash usullari.
3. Polimerlarning konsentrlangan eritmaları va iviqlar.

1. Polimer eritmalarining qovushqoqligi

Qovushqoqlik – suyuqlik va eritmaning o'z zarrachalarining bir-biriga nisbatan siljishiga, oqishiga, oqishga qarshilik ko'rsatish qobiliyati. Undan foydalanib polimer va unda bo'ladigan barcha o'zgarishlar haqida boshlang'ich ma'lumotlar olish mumkin.

Qovushqoqlikni aniqlashning bir necha usullari mavjud. Ammo bu usullar polimer eritmaları juda yuqori qovushqoqlikka ega ekanligiga ko'ra ma'lum qiyinchiliklar bilan amalga oshiriladi. Ulardan, qovushqoqlikni kapillyar viskozimetrlar bilan aniqlashning keng tarqalgan usuli faqat suyultirilgan (konsentrasiya 1-3% dan otiq bo'lmagan) eritmalar uchun qo'llaniladi.

Yuqori konsentrsiyali eritmaların qovushqoqligini o'lchash uchun odatda sharikli viskozometrlardan foydalaniladi. Bo'kkan polimerlarning qovushqoqligini aniqlash mumkin emas. Bo'kkan polimerlarda plastik oqim o'lchanadi. Plastiklik Gepler konsistometri tipidagi asboblarda aniqlanadi.

Polimer eritmalarining qovushqoqligi quyidagi o'ziga xos xususiyatlarga ega:

1. Polimer eritmalarining qovushqoqligi odatda quyi molekulyar birikmalar eritmalarining qovushqoqligidan bir qancha yuqori bo'ladi.
2. Polimerlarning suyultirilgan eritmalarigina Nyuton va Puayzel qonunlariga bo'ysunadi, ya'ni ularning qovushqoqligi bosimga bog'liq bo'lmaydi.
3. Yuqori molekulyar birikmalar eritmalarining qovushqoqligi konsentrsiya ortishi bilan ortib boradi.

Nima uchun polimer eritmaları shunchalik katta qovushoqlikka ega degan savol tug'ilishi mumkin.

Eritma qovushoqligining archa xususiyatlari makromolekulaning zanjirsimon bo'lishi va ularing katta o'lchamli bo'lishiga bog'liq. Tarkibida yirik zarracha yoki katta molekula bo'lgan eritmalar qovushoqligi gidrodinamika nuqtai nazaridan qaranganda polimerning uzun zanjirli molekulari suyuqlikning oqishiga qarshilik ko'rsatishi va suyuqlik molekulasini, makromolekula zanjiri egiluvchalligidan o'z harakatini sekinlashtirishga majbur bo'lishini oson tushuntirish mumkin.

Polimer eritmalarining Puayzel tenglamasidan chetga chiqish sabablarini qarab chiqamiz. Ma'lumki, qovushoqlikni kapillyar asboblarda yordamida aniqlash qovushoqlikni kapillyardan o'tuvchi suyuqlik tezligi bilan bog'liqligini ifodalovchi Golen Puayzel tenglamasiga asoslangan:

$$\frac{Q}{P} = \frac{\pi^4 \Delta P}{8l\eta}, \text{ bundan } \eta = \frac{\pi^4 \Delta P t}{8Ql} \quad (18.1)$$

Bunda: P- suyuqlikka ta'sir qiluvchi gidrostatik bosim;

Q-kapillyardan T vaqt oralig'ida oqib o'tgan suyuqlik miqdori;

r- kapillyar radiusi;

l-kapillyar uzunligi;

η - sistemaning absolyut qovushoqligi.

Demak, $\Delta P = \Delta h \cdot \rho$ bo'ladi, bunda Δh -suyuqlik ustunining balandligi, ρ -suyuqlik zichligi.

Viskozimetr uchun o'zgarmas qiymat $K = \frac{\pi^4 \Delta h}{8Ql}$ bo'lsa, (18.2) tenglama quyidagicha yoziladi:

$$\eta = K \rho t \quad (18.2)$$

Eritma qovushoqligining erituvchi qovushoqligiga isbatini nisbiy qovushoqlik deyiladi. Suyultirilgan eritma va erituvchining zichligi amalda o'zaro teng bo'lgani uchun $\eta = k' t$

bo'ladi, u holda $\eta_{nis.} = \frac{\eta_{eritma}}{\eta_{erituvchi}} \cdot \eta_{nisb} = \frac{t}{t_0}$, bunda t va t_0 eritma va erituvchining oqish vaqti.

Agar yuqoridagi shartlar saqlansa va suyuqlik oqimi laminar bo'lsa, nisbiy uchun olinadigan qiymat qovushoqlik o'lchanayotgan vaqtdagi absolyut bosimning qiymatiga bog'liq bo'lmaydi. P ning qiymati oqish tezligi $\frac{dQ}{dT}$ ni belgilagani uchun nisbiy qovushoqlik ham oqish tezligiga bog'liq emas, deb aytish mumkin. Haqiqatan ham, ko'pchilik quyi molekulyar suyuqliklar uchun shunday hol ro'y beradi.

Yuqori molekulyar birikma eritmalarida esa yuqoridagi qoidadan chetga chiqish kuzatiladi; tajribada topilgan nisbiy qovushoqlikning qiymati bosim o'rtishi bilan kamayadi. Polimer eritmalar qovushoqligi xossalarning Puayzel tenglamasidan bunday chetga chiqishiga ikki xil sabab bor: *birinchidan*, eritmada shaklidagi g'ujanak makromolekula oqish vaqtida rostlanadi va oqim yo'nalishi bo'yicha oriyentatsiyalanadi. Natijada oqimga ko'rsatiladigan qarshilik va demak, qovushoqlik kamayadi. *Ikkinchidan*, konsentrlangan eritmalaridagi makromolekulalar bir-biriga yaqinlashadi va assosiatlar hosil bo'lishi imkoniyati ortadi; assosiatlar esa oqimga kuchli qarshilik ko'ratadi. Bosim ortishidan oqimning tezlashib assosiatlar yemirila boshlaydi. Natijada oqimga bo'lgan qarshilik, ya'ni qovushoqlik kamayadi.

Harorat ortishi bilan eritmada mikrobrun harakatining intensivligi ortadi va bu hodisa yana assosiatlar hosil bo'lishiga qarshilik ko'rsatadi; natijada yuqori haroratda Nyuton va Puayzel qonunlaridan chetlanish kam bo'ladi. Bundan tashqari, haroratning ortishi sistemada ichki ishqalanish koeffitsiyentining kamayishiga olib keladi. Qovushoqlik koeffitsiyentining temperaturaga bog'liqligini quyidagi tenglama bilan ifodalash mumkin:

$$\eta = A \cdot e^{\frac{E}{RT}} \quad (18.3)$$

Bunda A-doimiy qiymat;

E-faollanish energiyasi, ya'ni 1 mol moddani faol holga keltirish uchun sarf qilinadigan energiya.

R-gaz doimiyligi;

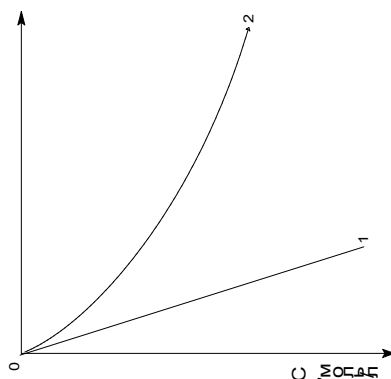
T-absolut harorat.

e-natural logarifmlar asosi.

T- qancha katta bo'lsa, $\frac{E}{RT}$ ifoda va eritmaning qovushoqligi suncha kichik bo'ladi. Ammo eritma haroratsining ortishi hamma vaqt polimerlar eritmaları qovushoqligining kamayishiga olib kelavermaydi. Ba'zi hollarda haroratning ortishi bilan qovushoqlik ortadi, chunki mikrobroun harakati intensivligining ortishi oqimdagi uzun molekulyar zanjirining oriyentasiyalanishiga halaqit beradi.

Polimer eritmaları qovushoqligining konsentrasiyaga bog'liqligi ham ajoyib manzaraga ega. Bu bog'liqlik grafik ravishda 18.1-rasmda ko'rsatilgan.

$\eta_{\text{сол}}$



18.1-rasm. Qovushoqligining eritma konsentrasiyaga bog'liqligi:
1-quyi molekulyar modda; 2- yuqori molekulyar birikma eritmaları

Shu rasmning o'zida solishtirish uchun sxematik tarzda quyi molekulyar moddalar qovushoqligi konsentrasiyaga bilan to'g'ri chiziqlibog'liqlikda bo'lar ekan. Bu bog'lanishni 1906 yilda Eynshteyn qattiq sferik molekulalarga ga bo'lgan moddalarning suyultirilgan eritmaları uchun quyidagi viskozimetrik tenglamani taklif qildi:

$$\eta = \eta_0 \left(1 + 2,5 \frac{V_2}{V_s} \right) \quad (18.4)$$

Bunda η_0 - erituvchining qovushoqligi;

V_2 - erigan moddaning hajmi;

V_s - juda suyultirilgan eritmaning (ularning konsentrasiyasi 0,1-0,5 % dan oshmasligi kerak) hajmi.

Konsentrasiya 0,5 %dan ortishi bilan polimer eritmaları Eynshteyn tenglamadan jiddiy ravishda chetlashadi.

Umuman polimer eritmalariga oid nazariy tushunchalarni tatbiq qilish uchun quyidagi shartlar mavjud bo'lishi kerak:

- 1) erigan modda zarrachasi sferik (sharsimon) shaklga ega bo'lishi va u erituvchi bilan o'zaro ta'sirlashmasligi kerak;
- 2) erigan modda zarrachalari orasidagi masofa shu qadar katta bo'lishi kerakki, ular orasida o'zaro ta'sir bo'lmasin;
- 3) dispers fazaning hajmi sistemaning umumiy hajmiga nisbatan nihoyatda kichik bo'lishi kerak.

Ma'lumki, sanab o'tilgan shartlardan birinchisidayoq polimer eritmaları uchun to'g'ri kelmaydi, chunki polimer makromolekulalari cho'ziq va ular uzunligining ko'ndalang kesimi yuzasiga nisbatan juda katta. Ikkinchi shartning bajarilmay qolish ehtimoli ham yo'q emas, chunki eritma konsentrasiyasi bir oz ortganda molekulalar orasida o'zaro ta'sir kuchi paydo bo'ladi. Polimer makromolekularining o'zaro inetik ta'siri deganda ularning issiqlik harakati ta'sirida fazoda bir yerdan ikkinchi yarga ko'chish bilan bir qatorda uning yana qandaydir o'q atrofida aylanishini ham nazarda tutish kerak. Yana shuni nazarda tutish kerakki, aylanayotgan chiziqsimon molekulaning ta'sir etish dorasi ning u z u n l i k f u n k s i y a s i hisoblanadi. Bu funktsiyaning ifodasi turli

avtorlar tomonidan turlicha talqin etiladi. Shtaudinger molekulaning bir-biriga ta'sir etish maydonini tekis silindr shaklida deb, uni quyidagicha ifodalaydi:

$$\varphi = \pi \frac{e^2}{4} d \quad (18.5)$$

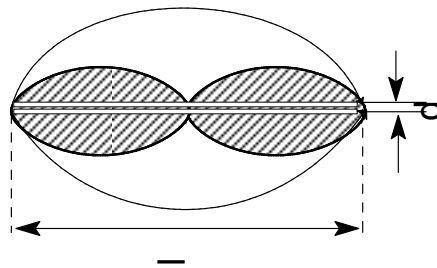
Bunda d -silindrning balandligi, molekulaning ko'ndalang qismiga teng;
 e -silindrning diametric, molekulaning uzunligiga teng.

Ta'sir etish maydonini ellipsoid shaklga ega deb, u quyidagicha ham ifodalanadi:

$$\varphi = \pi a^2 / e^2 \quad (18.6)$$

Makromolekula egiluvchanligi e'tibordan chetda qolmasa, molekular ta'sir etish maydonining shakli bundan ham murakkabroq bo'lishini tushunish qiyin emas, ammo funktsiyaning umumiy ko'rinishi $\varphi = \pi a^2 e^2$ hamma holda saqlanib qoladi.

Shunday qilib, aniq konsentrasiyaga ega eritmadagi polimer makromolekulasi egallagan effektiv hajmi xuddi shunday konsentrasiyali eritmadagi quyi molekulyar birikma molekulari egallagan hajmdan birmuncha katta bo'ladi. Bu sxematik tarzda 18.2-rasmda ko'rsatilgan.



18.2-rasm. Polimer makromolekulasining eritmadagi sxematik ko'rinishi

Uzunligi l va eni d bo'lgan yuqori molekulyar birikma molekulasini olaylik, bu molekulaning ta'sir etish maydoni, masalan, ellipsoid shaklida bo'lsin. Agar bunday ellipsoid ichiga ikkita quyi molekulyar massaga ega bo'lgan molekulaning ta'sir maydoniga teng keluvchi ikki ellipsoid chizsak, 18.2-rasmdagi shtrixlangan qism bu ikki sistemaning effektiv hajmlari farqiga teng bo'ladi. Rasmdan ko'rinib turibdiki, molekula uzunliklari orasidagi farq qancha katta bo'lsa, effektiv hajmlar orasidagi farq ham shuncha katta bo'ladi. Demak, yuqorida aytib o'tilgan Eynshteyn shartlarining ikkinchisi polimerlarning juda suyultirilgan eritmalarida o'zgara boshlaydi.

0,1-0,2 %li eritmalarda ayrim molekulalarning o'zaro ta'sir etish maydonlari bir-birilari bilan kesishadi. Makromolekula eritmada g'ujanak bo'lib, o'zi ichida ko'p miqdor erituvchi to'tadi. Polimerdagi erituvchining mana shu hajmi dispers faza hajmiga kiradi. Shu sababga binoan, dispers faza va sistemaning umumiy hajmi o'zaro nisbati birmuncha katta songa ega bo'ladi va demak, Eynshteyn tenglamasining uchinchi sharti bajarilmaydi.

Polimer eritmalarining Eynshteyn tenglamasidan chetlanishi sabablaridan ko'rinadiki, chetlanish makromolekulaning shakli va uning katta-kichikligi bilan uzviy bog'liqdir.

Eritmalarda makromolekulalarni qattiq tayoqcha shaklida deb hisoblagan Shtaudinger (1930 yilda) suyultirilgan erimalarning qovushoqligi bilan konsentrasiyasi orasida quyidagi bog'lanish borligini ko'rsatadi:

$$\eta_{sol} = K_m \cdot M \cdot C \quad (18.7)$$

Bunda: K_m - har bir gomologik qator uchun o'zgarmas son;

M -erigan polimerning molekulyar massasi;

C - eritmaning asosiy mol/l bilan ifoda qilingan konsentrasiyasi.

η_{sol} – solishtirma qovushoqlik.

Bu tenglamadagi solishtirma qovushoqlikning nisbiy ortishidan iborat. Solishtirma qovushoqlik son jihatidan quyidagi tenglama bilan ifodalanadi:

$$\eta_{sol} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \frac{\eta}{\eta_0} - 1 \quad (18.8)$$

Bunda: η -eritma qovushoqligi;

η_0 - erituvchi qovushoqligi;

$\frac{\eta}{\eta_0}$ - nisbiy qovushoqlik.

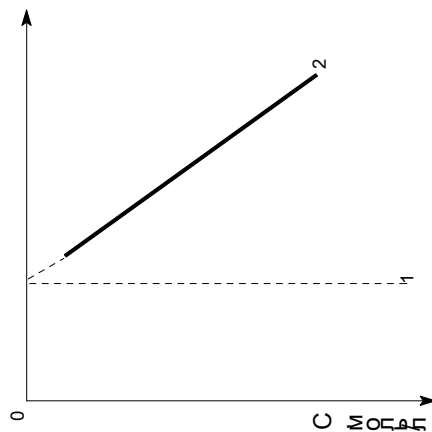
Agar (13.8) tenglamaning ikkala qismi C ga bo'linsa, quyidagi ifodaga ega bo'lamiz:

$$\frac{\eta_{sol}}{C} = K_m \cdot M \quad (18.9)$$

ning qiymati qovushoqlik haddi (keltirilgan qovushoqlik) deb ataladi.

Bu tenglama qovushoqlik haddi bilan polimerning molekulyar massasi orasida to'g'ri chiziqli bog'lanish borligini ko'rsatadi. Tenglamadan yana shuni ko'rish mumkinki, molekulyar massasi doimiy bo'lgan bir polimer uchun qovushoqlik haddi konsentrasiyaga bog'liq bo'lmasigi kerak (18.3-rasmagi 1-to'g'ri chiziq).

η_{con}/C



18.3-rasm. Qovushoqligining eritma konsentrasiyaga bog'liqligi

Tenglamani tekshirish maqsadida parafin gomologik qatorining o'rta a'zolari bilan Shtaudinger olib borgan ishlar tenglamaning bunday sistemalar uchun to'g'ri ekanligini tasdiqladi.

Ammo Shtaudinger va boshqalarning keyingi olib borgan ishlari polimer molekulyar massasining bir oz oshishi bilan bu tenglama uning eritmaları o'z kuchini yo'qotishini ko'rsatadi.

18.3-rasmdagi 2-chiziqning ko'rsatishicha qovushoqlik haddi polimer eritmasi konsentrasiyasi bilan chiziqli bog'liq. Konsentrasiyaning ortishi bilan, odatda, qovushoqlik haddi ortadi. Bu eritmadagi makromolekulalar o'zaro ta'siri hisobiga hosil bo'ladi.

Ko'p hollarda Shtaudinger tenglamasidagi K doimiyligi polimerning molekulyar massasiga bog'liq. U odatda, molekulyar massaning ortishi bilan kamayadi. Shunday qilib, qovushoqlik haddi $[\eta]$ bilan polimerning molekulyar massasi o'rtasidagi bog'liqlik chiziqli xarakterda bo'lib, quyidagi empirik tenglama bilan ifodalanadi:

$$[\eta] = K_m M^\alpha \quad (18.10)$$

(Mark-Xauvink-Kun) tenglamasi. Unda K_m α berilgan polimer-erituvchi sistemasi uchun empirik topiladigan doimiy qiymatlar α ning qiymati makromolekulaning konformasiyasiga, erituvchining termodinamik sifatiga va haroratning ta'siriga bog'liq. Uning qiymati 0,5 dan (ayni erituvchidagi static molekula tuguni uchun) 2,0 gacha o'zgaradi. Bu qiymat absolyut qattiq zanjirli makromolekulalar uchun olingan oraliqda bo'ladi. K_m ning qiymati odatda 10^{-2} bilan 10^{-5} atrofida o'zaradi. Uning qiymati tekshirilayotgan polimer-erituvchi sistemasining tabiatiga, polidispersligiga, zanjirning tarmoqlanish darajasiga, polimerning fazoviy tuzilishiga, xususiyatiga, haroratiga va boshqa omillarga bog'liq bo'ladi. Shu sababdan ham polimerning o'rtacha vazniy molekulyar massasini hisoblash uchun shartli bo'ladi. Xaggins gidrodinamik faktor va polimer molekulasini qovushoqligini hisobga olgan holda eritmaların solishtirma qovushoqligi uchun nazariy tenglama topdi. Bunda zanjirning suyuqlik oqimiga ko'rsatayotgan qarshiligi zanjirning shakliga bog'liq deb faraz qilinadi va Eynshteyn tenglamasiga asosan $\eta_{sol}=2,5 \varphi$. (13.11)

Bunda φ -sharsimon zarrachalarning hajmiy miqdori qismi. Unda eritmaning solishtirma qovushoqligi

$$\eta = 2,5\varphi = 2,5 \frac{v}{V} = \frac{n \frac{4}{3} \pi R^3 e}{V} \quad (18.12)$$

Bunda v -sharsimon zarrachalarning hajmi; n -eritmaning hajmi; VR_2 -sharning effektiv radiusining o'lchami; n -sharsimon zarrachalarning soni. Agar sharsimon zarrachalar sonini n Avogadro soni (N_A) ga bo'lsak, eritmadagi polimrning molar soniga ega bo'lamiz.

$$\frac{n}{N_A} = \frac{m_2}{M} \text{ yoki } = \frac{m_2 N_A}{M}$$

N miqdorini (18.12) tenglamaga qo'ysak:

$$\eta_{sol} = 2,5 \frac{m_2 N_A}{\mu V} \cdot \frac{4}{3} \pi R^3 e \quad (18.13)$$

Bunda M polimerning 1 mol miqdorining massasi. (18.13) tenglamadagi $\frac{m_2}{V}$ nisbat polimerning eritmadagi konsentrasiyasini ifodalaydi (g/l). Shuning uchun: $\frac{\eta_{sol}}{C} = 2,5 \cdot \frac{N_A}{M} \cdot \frac{4}{3} \pi R^3 e$

(18.14)

$C \rightarrow 0$ bo'lganda (18.14) tenglama

$$[\eta] = \left(\lim_{C \rightarrow 0} \frac{\eta_{sol}}{C} \right) = \frac{R^3 e}{M} \quad (18.15)$$

Agar sharning effektiv radiusining o'lchami $R_e^0 = \sqrt{M}$ teng yoki proporsional bo'lsa,

$$[\eta] = \frac{(\sqrt{M})^3}{M} = \sqrt{M} \quad (18.16)$$

kelib chiqadi.

Shunday qilib, bu nazariyaga asosan erituvchi molekulalari o'rab olgan sharsimon zarrachalardan iborat eritmaning qovushoqligi son jihatdan $\sqrt{M}$ proporsional bo'lib, erituvchi molekulalari sharsimon zarracha ichiga erkin kiradigan eritma uchun M ning birinchi darajasiga teng bo'ladi. Haqiqatda esa bu daraja α 0,6 dan 1 gacha bo'ladi. Demak, amaliy tajriba bilan nazariya o'rtasidagi farq ideal hisobdan α miqdorda ortiq bo'ladi:

$$[\eta] = K \alpha^3 M^{\frac{1}{2}} \quad (18.17)$$

Ideal eritma uchun $\alpha=1$ desak, qovushoqlik haddi $[\eta] = KM^{\frac{1}{2}} \quad (18.18)$

Demak, $\eta_{sol} / C = f(C)$ chiziqli bog'liqlik ordinatalar o'qiga to'g'ri chiziqli hosil qilgan burchakning tangensi $tg \alpha = [\eta]^2$ qovushoqlik haddining kvadratiga proporsional bo'ladi. Qayishqoq zanjirli polimerlar eritmasining qovushoqligi Xaggin tenglamasi orqali ifodalanadi:

$$\eta_{sol} / C = [\eta] + K' [\eta]^2 C \quad (18.19)$$

Bunda K' – Xaggin'sning viskozimetrik doimiysi

Yuqoridagi fikrlardan quyidagi xulosalar kelib chiqadi: *birinchidan*, polimer qovushoqligini ko'rsatuvchi Xaggin tenglamasi umumiy tenglama; *ikkinchidan*, zanjirlar arqonsimon to'g'ri shaklga qancha yaqinlashsa, Shtaudinger tenglamasi shuncha to'g'ri natija beradi; *uchunchidan*, polimer zanjiri qayishqoq bo'lsa, Shtaudinger tenglamasi orqali hisoblangan η_{sol} ning qiymati tajribada topilgan qiymatga mos kelmaydi. Xaggin doimiyligining kattaligi (K') erituvchining tabiatiga, sifatiga hamda termodinamik moyilligi o'zgarishiga A_2^* bog'liq bo'ladi.

Virial kattalik A_2 bilan K' o'rtasida kuzatiladigan bog'liqlik munosabati faqatgina qayishqoq zanjirli polimerlar uchun o'rinli bo'ladi. Bunday polimer eritmalarida A_2 qancha katta bo'lsa, K' shuncha kichik va erituvchi sifatida ham shuncha yaxshi bo'ladi. Shuning uchun erigan modda molekulalarining o'lchami θ erituvchilarda aniqlanadi. Flori, Krigbaum qattiq zanjirli polimerlar

uchun virial kattalik A_2 bilan $[\eta]$ o'rtasidagi bog'liqlikni quyidagi yarim emperik tenglama orqali ifodalash taklif etdi.

$$[\eta] = [\eta]_0 + 0,50 A_2 M \quad (18.20)$$

Bunda $[\eta]_0$ erituvchida aniqlangan qovushoqlik haddi. Bu tenglamaga asosan A_2 qancha katta bo'lsa, $[\eta]$ shuncha katta bo'ladi. Qayishqoq zanjirli polimerlar ushuni Stokmayer – Fiksmen tenglamasi keng imkoniyatga ega bo'ladi:

$$[\eta] = K_0 M^{\frac{1}{2}} + 0,51 F_0 V M \quad (18.21)$$

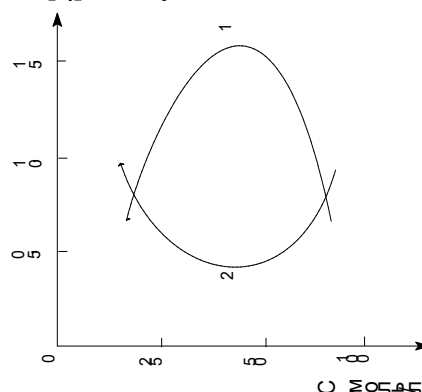
Bunda K_0 -doimiy kattaik, M -polimering molekulyar massasi, F_0 -uniarsal viskozimetrik kattaligi $[\eta]$ ning ml/g, dl/g uchun $2,8 \cdot 10^{21}$, V -molekulalararo o'zaro ta'sir kattaligi:

$$B = V_{sol}^2 (1 - 2x_1) / \bar{V}_1 N_A$$

Bunda V_{sol} -polimerning solishtirma hajmi; $\bar{V}_1$ -erituvchining parsial molyar hajmi; N_A -Avogadro soni. Yuqoridagi tenglama (11) ni quyidagicha ifodalash mumkin:

$$\frac{[\eta]}{\sqrt{M}} = K_0 + 0,51 F_0 B \sqrt{M} \quad (18.22)$$

Agar $[\eta]/\sqrt{M}$ ni $\sqrt{M}$ dan bog'liqlik grafiini kuzatadigan bo'lsak, ordinatalar o'qi ilan kesishgan to'g'ri chiziqdan hosil bo'lgan kesma K_0 hosil bo'lgan burchak B kattalikka teng bo'lib, keyin x_1 hisoblab topiladi. Viskozimetrik doimiylik K_1 erituvchining tabiatiga bog'liq bo'ladi. Virial doimiylik A_2 bilan K' o'rtasidagi korrelyasiya faqatgina qayishqoq zanjirli polimerlar uchun mavjud bo'ladi. Bu holat A_2 ning qiymati qancha katta bo'lsa, K' shuncha katta bo'ladi. Qattiq zanjirli polimerlar uchun masalan, selluloza va uning efirlari uchun erituvchining keng polimerga nisbatan termodinamik moyillik parametrik A_2 va K' o'rtasida korrelyasiya (munosabat) kuzatilmaydi. Ko'pchilik hollarda erituvchining sifati yaxshi erituvchiga yomon erituvchini qo'shish bilan pasayadi. Binar suyuqliklarda sifati past bo'lgan erituvchilarning miqdori qanchalik ko'p bo'lsa, $[\eta]$ shunchalik kichik bo'ladi. Bir qator sistemalarda yaxshi erituvchiga yomon erituvchini qo'shib borilganda uzluksiz ravishda $[\eta]$ qiymati pasayib boradi. Boshqa bir qator sistemalarda esa $[\eta]$ va $[K']$ o'rtasida ekstremal bog'liqlik kuzatiladi (13.4-rasm). Rasmda cho'ktiruvchi suyuqlikning eritmadagi miqdori ortishi bilan qovushoqlik haddi $[\eta]$ egri chizig'i maksimum orqali, K' esa minimum qiymatga ega bo'ladi. Cho'ktiruvchi suyuqlikning birinchi qismini eritmaga qo'shganda erituvchi aralashmasining sifati – faolligi ortadi, suyuqlikning qolgan qismi qo'shilganda erituvchining sifati pasayib, eritmaning qovushoqlik haddi kamayadi. Masalan, selluloza asetati uchun metil spirit juda yomon erituvchi, ya'ni cho'ktiruvchi suyuqlik bo'lib xizmat qiladi. Biroq metal spirtida kam miqdorda selluloza asetatni asetondagi eritmasiga qo'shganimizda A_2 ning qiymati va $[\eta]$ ortib boradi. Metil spirtini eritmaga quyishni davom ettirsak, erituvchi aralashmasining sifati yomonlashib, $[\eta]$ kamayadi.



18.4-rasm. Polimer eritmasi qovushoqlik hadining erituvchi miqdoriga bog'liqligi.

Qovushoqlik haddiga haroratning ta'siri

Harorat ta'sirida eritmaning qovushoqlik haddi oshishi ham, kamayishi ham mumkin. Bu holni asosan erituvchining polimerga nisbatan termodinamik moyilligiga bog'liq bo'lgan harorat kattaligi bilan bog'lab tushuntirish mumkin.

Agar haroratning ortib borishi bilan A_r ortib borsa, u holda molekulyar tuguncha ko'proq bo'kadi. Eritma qovushoqligining haddi ham harorat ko'tarilishi bilan ortib boradi. Erishning kichik kritik haroratiga tegishli sistema (EKKH) lari uchun (η) miqdori harorating ko'tarila borishi bilan kamayadi. Binobarin, ya'ni molekulyar tugunchalar erituvchida kam miqdorda bo'kadi. Agar virial koeffitsiyent A_r harorat ko'tarilishi bilan ekstremal miqdorda o'zgaradigan bo'lsa, $[\eta]$ qiymati ham ekstremal miqdorda o'zgaradi, ya'ni sistema yuqori kritik erish harorati (YUKEH)ga ega bo'lib, molekulyar sharsimon tugunchalar haroratning ko'tarilisi va pasayisi bilan saqlagan holatda bo'ladi. Shu sababdan ham eritmaning qovushoqlik haddi ekstremal o'zgaruvchan qiymatga ega bo'ladi.

2.Eritmadagi makromolekulalarning o'lchami va shaklini aniqlash usullari. Polimerlarning molekulyar massasini aniqlash usullari.

Suyultirilgan eritmalarning gidrodinamik xossalari va nur tarqatishini o'rganish eritmadagi molekulyar tugunchalarning shakl va o'lchamlari to'g'risida qiziqarli ma'lumotlar olishga imkon beradi. Faqatgina θ -erituvchida makromolekulalar statik tuguncha konformasiyasiga ega bo'lib, ynda bo'g'in va segmentlarning o'zaro joylanishini Gayssning ehtimollik egri chizig'i bilan ifodalash mumkin. Erituvchi – cho'ktiruvchi nisbatlarini yoki haroratni o'zgartirish bilan eritmani θ -holatga keltirish mumkin. Quyida poliakrilonitrilning har xil erituvchilardagi eritmaları uchun θ -haroratning qiymati ($^{\circ}\text{S da}$) keltirilgan.(4.5-jadval)

4.5-jadval

Erituvchilar	Harorat ($^{\circ}\text{S da}$)
Dimetilformamid	131
Dimetilsylfoksid	96
60% li nitrat kislota	47
γ -butirolakton	107
Gidroksiasetonitril	57

Izotermik sharoitda eriyotgan aralashma tarkibini o'zgartirish bilan θ -erituvchini tanlash har xil erituvchilar uchun α qiymatini topishga imkon beradi.

Makromolekulalarning konformasion harakteristikasini o'rganishda qayishoqlik odatda termodinamik (muvozanatdagi) va kinetik (muvozanatda bo'lmagan) qayishoqliklarga bo'linadi. Makromolekulaning statistik muvozanat holatdagi o'lchamlari va shaklini o'rganib, polimer zanjirning muvozanatdagi qayishoqligi to'g'risida xylosaga kelinadi; makromolekulani bir konformasion holatdan boshqasiga keltiruvchi jarayonlarning bir konformasion holatdan boshqasiga keltiruvchi jarayonlarning borish tezligini o'rganish bilan kinetik qayishoqlik to'g'risida gap yuritiladi.

Termodinamik qayishoqlik – makromolekulalarning termodinamik muvozanat holatida issiqlikning juda sekin ta'siri ostida konformasiyalarga o'tish xususiyatidir; termodinamik qayishoqlik umumiy tushunchasini konkretlashtirib, skelet qayishoqlik, ya'ni izolirlangan zanjir izotermik sharoitlarda faqat makromolekulalarning kimyoviy tuzilishiga va muvozanat qayishoqligiga, ya'ni boshqa molekular bilan o'ralgan (qo'shni makromolekulalar, erituvchi molekulari va h.k.) zanjirning konformasion o'zgarishlarga bo'lgan xususiyatiga bog'liq.

Shu bilan birga, skilet qayishoqlik polimerning muayyan fizik- kimyoviy xususiyati bo'lib, muvozanatdagi qayishoqlik erituvchi, harorat va boshqa omillarga bog'liq ravishda o'zgaradi.

Eritmadagi makromolekulalarning muvozanatdagi qayishoqlik o'lchovi osmotik bosimni o'lchash natijalari bilan baholanadigan statistik segment kattaligi bo'lishi mumkin. Juda ham suyultirilgan konsentrsiyali eritmalar uchun tenglama qo'llaniladi. $\pi = RTC/M_c$, bunda M_s – statistik segmentning molekulyar massasi

Makromolekulalarning skilet qayishoqligini ifodalash uchun izolyasiyalangan molekula zanjirining ikki ychi orasidagi o'rtacha kvadrat masofa - $(h_0^2)^{1/2}$ ning qiymatidan foydalanish mumkin:

4.6-jadval

Polimer	$(h_0^2)^{1/2}, \text{A}^0$	Polimer	$(h_0^2)^{1/2}, \text{A}^0$
---------	-----------------------------	---------	-----------------------------

Polietilen	87	Polivinil spirt	143
Polipropilen	95	Amiloza	146
Polivinilxlorid	110	Asetilselyuloza ($\gamma=230-250$)	180
Xlorlangan PVX	115	Triasetilselyuloza	210
Poliakrilonitril	128	Selyuloza	240

Agar h_0^2 sqilet qayishoqlikni bildiruvchi molekula tugunchasining o'lchamlarini ifodalasa, u holda $\bar{h}^2$ berilgan eritmadagi real makromolekulalar uchun yuqorida aytilgan ma'noga ega bo'lgani sababli, ularning nisbati ξ berilgan erituvchida molekula tugunchasining «bo'kish» o'lchovi bo'lib xizmat qiladi. Ξ koeffitsent makromolekulaning chiziqli makromolekula ichidagi solvatlangan qo'shni segmentlarning o'zaro ta'siri natijasida qancha o'zgarganligini ko'rsatadi. Bunday bo'kish konformasion o'tishlardagi erkin energiya o'zgarishining ifodasi bo'ladi va Flori tenglamasi bilan ifodalanadi.

$$\xi^5 - \xi^3 = 2C_m \Psi_1 \left(1 - \frac{\Theta}{T}\right) M^{1/2} \quad (4.31)$$

Bunda M – polimerning molekulyar massasi, Ψ_1 - polimer zanjiridagi segmentlar bilan erituvchi molekulalarining aralashishidagi entropiyasini ifodalovchi parametr

C_m ning qiymati quyidagi nisbatdan topiladi:

$$C_m = \frac{27}{\sqrt{32}n^3} \cdot \frac{\nu_n}{N_A \nu_p} \left(\frac{M}{h^2}\right)^{3/2} \quad (4.32)$$

Bunda N_A - Avogadro soni; ν_n - polimerning hajm ulishi, ν_p - erituvchining parsial mol hajmi

Demak, T haroratda $\theta\xi=1$ ga teng. Segmentlar va erituvchi orasidagi o'zaro ta'sirni ifodalovchi kimyoviy potensial tenglamasi by holda nolga teng bo'ladi:

$$\mu_1 - \mu_1^0 = -RT \psi_1 \left(1 - \frac{\Theta}{T}\right) \nu_n^2 = 0 \quad (4.33)$$

Θ - sharoitda makromolekula konformasiyasining o'zgarishi faqat polmer zanjirining skelet qayishoqligi bilan aniqlanadi.

Ξ qiymatini berilgan va Θ -erituvchidagi polimerning xarakteristik qovushoqligidan hisoblash mumkin:

$$\xi^2 = \left(\frac{[\eta]}{[\eta]\Theta}\right)^{2/3} \quad (4.34)$$

Yaxshi erituvchilarda $\xi>1$. Flori tenglamasi $\bar{h}^2$ va ξ larni hisoblash mumkin:

$$[\eta] = \Phi \frac{(\bar{h}^2)^{3/2}}{M} = \Phi \frac{(h_0^2)^{3/2}}{M} \cdot \xi^3 \quad (4.35)$$

Bunda $F - \Theta$ -erituvchida $2,84 \cdot 10^{21}$ dan yaxshi erituvchida $1,60 \cdot 10^{21}$ gacha kamayib boryvchi ba'zi o'zgarmas son

Ikkinchi varial koeffitsent V ham ξ ni o'zgartiruvchi omillar bilan o'zgaradi:

$$E = \frac{\sqrt{32\pi} N_A}{9\Phi} \cdot \frac{[\eta]}{M} \ln \left[1 + \frac{\sqrt{\pi}}{2} (\xi^2 - 1) \right] \quad (4.36)$$

Θ -erituvchida $V = 0$ ga teng.

Molikulyar massa ortib borishi bilan ξ ning qiymati ham ortadi. Molikulyar tugunchalarning o'lchamlarini Y_{Ana} har xil to'lqin uzunliklar λ uchun bir xil byrchak Θ ostida zarrachalarning tarqatgan nyr intensivligi (nyr tarqatish dispersiyasi bo'yicha) bilan ham topish mumkin. Agar quyidagi tenglamadan foydalanilsa:

$$\left(\frac{HC}{R_{\Theta}}\right) \frac{1}{M_w} \left[1 + \frac{1}{3} \left(\frac{8\pi^2}{3\lambda^2} \right)^{-2} \sin^2 \frac{\Theta}{2} \right] \quad (4.37)$$

2.2. Polimerlarning molekulyar massasini aniqlashning fizikaviy usullari

M_n ning qiymati eritmalarining kolligativ xossalari orqali faqat zarrachalar soni yordamida aniqlanadi. Namuna g va moddaning mollar soni n orqali molekulyar massani aniqlash oson: $M_n = g / n$.

Eritmalarining osmotik xususiyatlari parsial erkin energiyaning (kimyoviy potentsiali) o'zgarishi bilan o'zgaradi, ya'ni

$$\mu_1 - \mu_1^0 = RT \ln a \quad (4.10)$$

bunda, μ_1 va μ_1^0 – tegishli kimyoviy potentsial va standart kimyoviy potentsial; a – eritmadagi erituvchining faolligi.

Erigan zarrachalar orasidagi ta'sirni hisobga olmaganda cheksiz suyultirilgan eritmalaridagi erituvchining faolligi kamayishi erigan moddaning mol ulishiga teng bo'ladi. Demak, erituvchining faolligi kamayishini hisoblash bilan polimerning molekulyar massasini topish mumkin. Asosan erituvchining faolligi a ni, tegishli eritma r va erituvchi r_0 ustidagi erituvchi bug'ining muvozanatdagi bosimlari nisbati (izotermik sharoitda) orqali oson hisoblanadi: $a = p / p_0$. Ammo, tajribada p/p_0 ni topish qiyin. Kolligativ xossalarni baholashda boshqausullar ham keng tarqalgan:

Eritmaning qaynash haroratining ko'tarilishi – ebulioskopiya; (ΔT_e)

Eritmaning muzlash haroratining pasayishi – kriioskopiya; (ΔT_k)

Izotermik distillyasiya;

Osmotik bosimni topish – osmometriya. (π)

2.2.1. Ebulioskopiya usuli

Cheksiz suyultirilgan eritmalarida eritmadagi erituvchining faolligi toza erituvchining faolligiga yaqinlashadi. Bunday sharoitlarda bug' bosimini r dan r_0 gacha ko'tarish uchun harorat ΔT_e ning o'zgarishi quyidagi tenglama bilan topiladi:

$$\lim_{C \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta T_e}{C} \right) = \frac{RT^2}{\rho L} \cdot \frac{I}{M_i} \quad (4.11)$$

bunda R- universal gaz doimiysi, j/(grad.mol); T – erituvchining qaynash harorati, 0K ; ρ - erituvchining zichligi, g/sm³; L- bug' hosil qilish issiqligi, j/g; S – erigan moddaning konsentratsiyasi, g/sm³;

$C = g_i/b$ bo'lgani uchun g_i – polimer fraksiyasining massasi; b- erituvchining hajmi, y holda

$$\Delta T_e = K_e \frac{g_i}{M_i} \quad (4.12)$$

bundan

$$K_e = \frac{RT^2}{\rho b L}$$

1000 g erituvchiga hisoblangan K_e qiymati ebulioskopik konstanta deb atalib, uning qiymati tanlangan erituvchining kimyoviy tabiatiga ko'ra aniqlanadi (4.1-jadval).

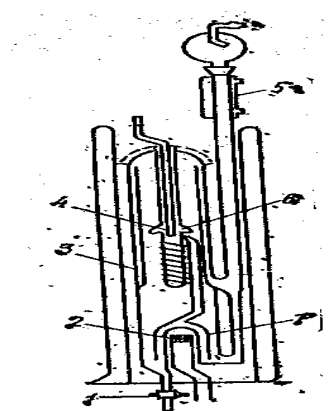
Ayrim erituvchilarning ebulioskopik konstantalari

Erituvchi	K _e		Harorat, °S
	Tajriba natijasi	Hisoblash natijasi	
Aseton	1,725	1,720	56,3
Benzol	2,610	2,620	80,1
Suv	0,520	0,514	100,0
Dimetilsulfoksid	3,0	3,06	189,0
Dimetilformamid	3,40	3,26	151,5
Dioksan	3,13	3,23	101,3
Dixlormetan	2,6	2,47	40,1
Metil spirt	0,785	0,860	64,6
CHymoli kislota	2,4	2,31	100,7
Tetraxloretilen	5,5	6,00	121,9
Toluol	3,84	3,36	110,6
Sirka kislota	3,07	3,14	118,1
Sirka angidrid	3,53	3,62	140,0
Xlorbenzol	4,15	4,20	132,0
Xloroform	3,66	3,75	60,1
Uglerod (IV)-xlorid	5,00	5,25	76,8
Etil spirt	1,20	1,10	78,4

Polidispers preparatlar uchun
$$\Delta T_g = K_g \sum_i \frac{g_i}{M_i} \quad (4.13)$$

Ammo $g_i/g = f_i$ bo'lgani uchun (4.12) tenglamaga ko'ra
$$\Delta T_g = K_g \frac{g}{M_n} \quad (4.14)$$

Ebuliometrning prinsipial sxemasi 4.5-rasmda ko'rsatilgan. Teskari sovutkich 5 bilan jihozlangan asosiy idish 3 ga ma'lum miqdor erituvchi quyiladi. Suyuqlik isitgich 2 yordamida qaynaguncha qizdiriladi. Kottrel nasosi 7 ning qo'ng'iroqsimon qismi tybida qaynagan erituvchining bir qismi registrasiya asbobi bilan bog'lanyvchi termopara 4 o'rnatilgan cheklagich 6 da qisman kondensatlanadi. Kottrel nasosi suyuqlikni ortiqcha qizdirib yubormasdan bir tekisda qaynatishga yordam beradi. So'ngra asbob sovytiladi. Teskari sovytkich 5 orqali polimer namunasi solinib, shundan so'ng suyuqlik yana qaynaguncha qizdiriladi. Erituvchi bilan ma'lum konsentrasiyalı eritmaning qaynash haroratlari ayirmasi yozib olinadi. Tajriba tugagach eritma jo'mrakli nay 1 orqali quyib olinadi.



4.5-rasm. Ebuliometrning prinsipial sxemasi:

1- eritmani to'kish naychasi; 2-isitgich; 3- asosiy idish; 4- termopara; 5-teskari sovytkich; 6- cheklagich; 7- Kottrel nasosi

Molikulyar massani ebullioskopik usul bilan aniqlashning afzalligi shundaki, bu usul yuqori molekulali moddalardagi hamma molekulalar sonini, hatto ancha quyi molekulali fraksiyalardagi molekulalar sonini ham topishga imkon beradi. Ebullioskopikusulning qo'llanilishi, asbobning haroratni o'zgarish sezgirliги bilan belgilanadi, $T_e \approx 10^{-5}$ Grad qiymatni, masalan, termistorlar yordamida qayd qilish mumkin bo'lganda, molikulyar massani $5 \cdot 10^4$ gacha aniqlash mumkin. Bunda erituvchi tanlash ham muhim ahamiyatga ega.

2.2. Krioskopiya usuli

Eritmadagi erituvchining faolligi toza erituvchining suyuqlanish haroratidagi faolligiga yaqin bo'lgan eritma muzlash haroratining pasayishi ΔT_k molikulyar massaga quyidagi nisbatda bog'liq;

$$\lim \left(\frac{\Delta T_k}{C} \right)_{C \rightarrow 0} = \left(\frac{RT^2}{\rho L_k} \right) \left(\frac{1}{M_i} \right) \quad (4.15)$$

bunda L_k – 1 g erituvchiga hisoblangan suyuqlanish issiqligi, Polidispers preparatlar uchun

$$\Delta T_k = \frac{K_k g}{M_n} \quad (4.16)$$

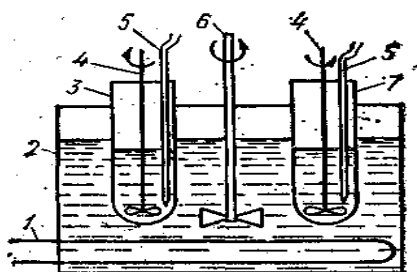
1000 g erituvchiga hisoblangan K_k ning qiymati krioskopik konstanta deyiladi (4.2-jadval).

4.2-jadval

Ayrim erituvchilarning krioskopik konstantalari

Erituvchi	K_k		Harorat, °S
	Tajriba natijasi	Hisoblash natijasi	
Aseton	2,4	2,66	-95,4
Benzol	5,1	5,07	5,5
Suv	1,863	1,859	0
Dimetilsylfoksid	4,52	4,34	18,4
CHymoli kislota	2,77	2,69	8,4
Nitrobenzol	6,90	6,83	5,7
Sylfat kislota $N_2SO_4 \cdot 2H_2O$	4,8	5,0	-39,5
Trixlorsirka kislota	12,1	10,73	57,5
Sirka kislota	3,9	3,57	16,55
Xloroform	4,9	4,73	-63,2
Uglerod (IV)-xlorid	2,98	2,99	23,8

4.6-rasmda krioskopning prinsipial sxemasi ko'rsatilgan. Sovutgich 1 va qorg'ich 6 bilan jihozlangan hamda qovushqoqligi kam silikon yog'i solingan katta idish 2 ga krioskopning (eritma solingan) 7 va (ma'lum konsentrasiyalı eritma solingan) 3 kichik idishlar o'rnatilgan.



4.6-rasm. Krioskopning prinsipial sxemasi:

1-sovutgich; 2- idish; 3- krioskopning eritma solingan yacheykasi; 4-va 6- qorg'ichlar; 7- krioskopning erituvchi solingan yacheykasi

Tekshiriladigan suyuqliklarni aralashtirish uchun korgich 4 xizmat qiladi. Qayd qilyvchi priborlarga ylangan datchiklar (termoparalar, termistorlar va x.k.) yordamida erituvchi va eritmalarining muzlash haroratidagi farq hisobga olinadi.

O'rtacha vazniy molekulyar massasini topish usullari

O'rtacha vazniy molekulyar massa M_w ni polimerlar suyultirilgan eritmalarining gidrodinamik xossalari tekshirib (viskozimetrik, diffyziya, yltasentrifugalash), shuningdek ularning optik xossalari o'rganishda olingan ma'lumotlardan hisoblab topish mumkin.

Gidrodinamik usullar bilan aniqlangan molekulyar massalar uchun yuqori molekulyar birikmalarning molekulyar massalari polidisperslik darajasiga va qo'llaniladigan erituvchiga bog'liqligi xarakterlidir. Bundan turli erituvchilarda gidrodinamik xossalarni o'rganish natijasiga ko'ra polidisperslikni baholash imkoniyatlari kelib chiqadi. M_w ni aniqlashda gidrodinamik usullardan foydalanish oldindan topilgan molekulyar massa bo'yicha kalibrovka qilishni talab qiladi. Aksincha, nyr tarqalish usuli katta aniqlikka ega, chunki bu usul faqat burchak o'lchashni va asosiy fizik konstantalarni bilishni talab etadi.

Polimerlarning molekulyar massasini aniqlashning gidrodinamik usullar

1. Viskozimetriya usuli

Suyultirilgan eritmalarining qovushqoqligini o'lchash orqali polimerlarning molekulyar massasini topish oddiy va keng tarqalgan usul hisoblanadi.

Nyuton qonuniga ko'ra suyuqlikning ikki qo'shni gipotetik qavatini bir-biriga nisbatan siljitish uchun yuza birligiga kelgan kych (siljitish kychi τ deb atalyvchi) siljitish tezligiga (yoki siljitish tezligini gradienti D ga) proporsionaldir.

$$\tau = \eta D$$

Proporsionallik koeffisienti η qovushqoqlik koeffisienti deyiladi, τ va D ning har qanday qiymatlarida suyuqlik qovushqoqligi izotermik sharoitda o'zgarmay qolsa Nyuton qovushqoqligi deb, qolganlari esa Nyutonmas qovushqoqlik (anomal qovushqoqlik) deyiladi.

Polimerlarning qovushqoqligini aniqlashda odatda quyidagi ifodalar ishlatiladi: η – eritmaning qovushqoqligi, pz;

η_0 – erituvchining qovushqoqligi, pz;

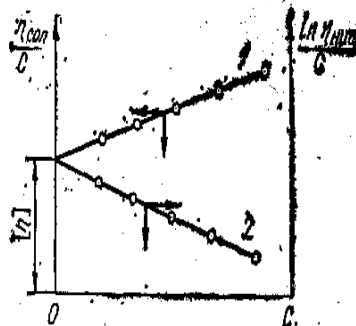
γ – kinematik qovushqoqlik – qovushqoqlikni suyuqlikning zichligiga bo'lgan nisbati, η/ρ ;

$\eta_{nis} = \eta/\eta_0$ – nisbiy qovushqoqlik – eritma qovushqoqligini erituvchining qovushqoqligiga nisbati;

$\eta_{sol} = \eta - \eta_0$ – solishtirma qovushqoqlik – eritma va erituvchi qovushqoqliklari ayirmasining erituvchi qovushqoqligiga nisbati;

η_{sol}/S – keltirilgan qovushqoqlik solishtirma qovushqoqlikning eritma konsentrasiyasi (S g/100 ml bilan ifodalanadi)ga nisbati;

$\ln \eta_{nis}/S$ – keltirilgan logarifmik qovushqoqlik- nisbiy qovushqoqlik logarifmini eritmaning konsentrasiyasiga nisbati $[\eta]$ – xarakteristik qovushqoqlik yoki keltirilgan logarifmli qovushqoqlikning nol konsentrasiyaga ekstrapolyasiyalashda $S \rightarrow 0$ olingan qiymat (4.7-rasm).

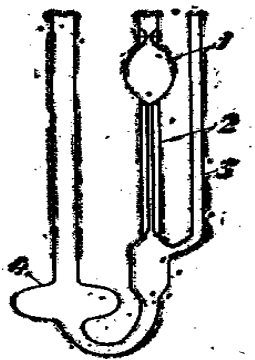


4.7-rasm. Keltirilgan (1) va keltirilgan logarifmli (2) qovushqoqlikning konsentrasiyaga bog'liqligi

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \left(\frac{\eta_{con}}{C} \right) \quad (3.17)$$

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \left(\frac{\ln \eta_{\text{muc}}}{C} \right) \quad (3.18)$$

yuqori molekulyar birikmalarning M_w odatda konsentratsiyasi $1/[\eta]$ ($[\eta]$ – xarakteristik qovushqoqlikdan yuqori bo'lmagan suyultirilgan eritmalarining qovushqoqligi bo'yicha topiladi. Suyultirilgan eritmalarining qovushqoqligini aniqlash uchun kapillyar viskozimetrlar ishlatiladi. Ularning birining sxemasi 10 – rasmda keltirilgan. Tekshirilayotgan suyuqlik viskozimetrga solinadi va termostatda aniq bir haroratga keltiriladi. So'ngra y rezina nok yordamida o'lchov baloni 1 ga olinadi va suyuqlikning kalibrlangan kapillyar orqali oqish vaqti qayd etiladi. Oqib o'tayotgan suyuqlik ballon 4 ga yig'iladi. Viskozimetrdagi bosimni bir xil saqlab tyrish uchun ynga yon naycha 3 kavsharlab yopishtiriladi.



4.8-rasm. Osilyvchan belgili viskozimetr sxemasi:
1-o'lchov balloni; 2-kalibrlangan naycha (kapillyar); 3-patrubka; 4- ballon

Gagen-Pyayzeyl qonuniga ko'ra:

$$\eta = \frac{\pi r^4 \Delta P \cdot t}{8 Q l} \quad (4.19)$$

bunda r – kapillyar radiysi; l – kapillyar uzunligi; ΔP – suyuqlikka ta'sir etuvchi bosim; Q – t vaqt oralig'ida oqib o'tgan suyuqlik miqdori.

Demak, $\Delta P = \Delta h \rho$ bo'ladi, bunda Δh – suyuqlikning ustunining balandligi, ρ – suyuqlikning zichligi.

$$\text{Demak, } \eta = K \rho t \quad (4.20)$$

$$\text{Bunda } K = \pi r^4 \Delta h / 8 Q$$

K ayni viskozimetr uchun o'zgarmas qiymat.

Suyultirilgan eritma va erituvchining zichligi amalda bir xil bo'lgani uchun $\eta = K t$ bo'ladi.

$$\text{Y holda } \eta_{\text{nis}} \cong t / t_0$$

Bunda t va t_0 eritma va erituvchining oqish vaqti.

Shunga muvofiq:

$$\eta_{\text{col}} \cong t - t_0 / t_0 \quad (4.21)$$

Viskozimetrik usul bilan odatda o'rtacha qovushqoqlik deb atalyvchi molikulyar massa M_v topiladi.

SHtaydinger polimer molekulyar massasi bilan suyultirilgan eritma qovushqoqligi orasidagi bog'lanishni quyidagicha ifodalaydi

$$\frac{\eta_{\text{col}}}{C} = K_M \cdot M \quad \text{bundan} \quad M = \frac{\eta_{\text{col}}}{K_M \cdot C} \quad (4.22)$$

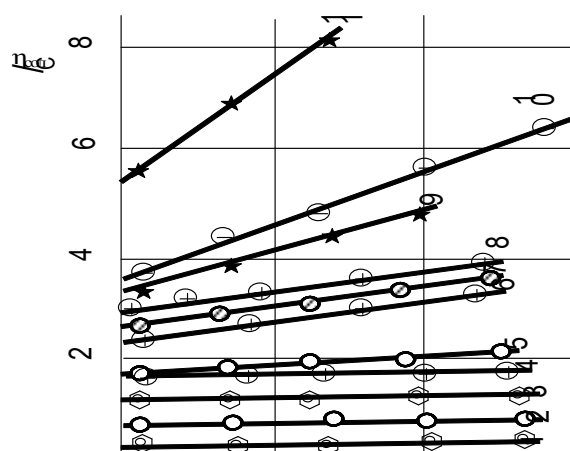
Eritmaning ma'lum konsentratsiyadagi solishtirma qovushqoqligi aniqlanib, K_m ning ma'lum qiymati quyilsa, by tenglamadan polimerning molekulyar massasi hisoblab chiqariladi. Molikulyar massani aniqlash zarur bo'lgan K_m ning qiymatini biror boshqa usul (masalan, osmometrik yoki qoldiq funksional guruhlar tahlili) yordamida aniqlab polimerning molikulyar massasini topish mumkin.

Bu usul bilan molikulyar massalari 500 dan 100000 gacha bo'lgan polimerlarning molikulyar massalarini topish mumkin. Yaxshi natija olish uchun qovushqoqlik juda suyultirilgan eritmalarda

(ya'ni, eritmaning konsentrasiyasi 0 ga intilgan sharoitda) o'lchanishi kerak. Bunda K_m doimiyligi berilgan erituvchi uchun ma'lum bo'lishi kerak. Ammo bu sharoitlarning bajarilishiga qaramay, real holda polimer makromolekulasining tayoqsimon emasligi va uning erituvchi molekulalari ta'sirida bo'lishi natijasida K_m ning qiymati qisman o'zgaradi.

Tajribadan qoniqarli natijalar olish maqsadida SHtaydinger tenglamasiga o'zgarishlar kiritish taklif qilingan. Tenglamadagi $\frac{\eta_{col}}{C}$ o'rniga qovushqoqlik haddi η ishlatiladi: $[\eta] = K_M \cdot M + D$

Qovushqoqlik haddi polimer cheksiz suyultirilib alohida-alohida makromolekulagacha disperslangan eritmasining qovushqoqligini ko'rsatadi. SHuning uchun K_m ning qiymati alohida makromolekulaning oqimga ko'rsatilgan gidrodinamik qarshiligini belgilaydi deb hisoblash mumkin. Makromolekula qancha uzun bo'lsa, uning oqimga ko'rsatuvchi gidrodinamik qarshiligi shuncha ko'p bo'ladi. Bundan shu narsa kelib chiqadiki, qovushqoqlik bilan erigan polimer zanjirining uzunligi orasida bog'liqlik bo'lishi kerak. Haqiqatdan ham bir xil kimyoviy tuzilishga ega, ammo molikulyar massalari bilan farq qiladigan polimer eritmaları uchun qovushqoq haddining qiymati turlicha bo'ladi. Agar polimerning molikulyar massasi katta bo'lsa, qovushqoqlik ham katta bo'ladi. 4.9-rasmda divinil kauchuk turli fraksiyalarining benzoldagi eritmaları qovushqoqligi keltirilgan.



4.9- rasm. Divinil kauchuk turli fraksiyalarining benzoldagi eritmaları qovushqoqligi: x – 11, 9, 8 – 20⁰; 0 – 10, 7, 5, 2 – 40⁰; Δ – 1, 3, 4, 6 – 60⁰ da polimerlangan namunalar

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

Molikulyar massani aniqlash uchun tenglamadagi K_m va D konstantalarini topishi zarur. Quyidagi jadvalda K_m va D si ma'lum bo'lgan to'g'ri chiziq tenglamalariga misollar keltirilgan (4.3-jadval).

4.3-jadval

Ba'zi polimerlar uchun qovushqoqlik aniqlanadigan tenglamadagi K_M va D ning doimiy qiymatlari

Polimer	Erituvchi	Harorat	$K_M \cdot 10^4$	$M+D$
Polimetilmetakrilat	Xloroform	20	0,47	0,009
Poliamidlar	-		5,1	0,08
Oksidekan kislotaning poliefiri	Tetraxlorekan	25	0,585	0,065
Oksiyndekan kislota-ning efiri	Xloroform	20	0,31	0,07

Yuqoridagi tenglama birmyncha aniq natijalar bersa ham, uning kamchiligi ynda SHtaudinger tenglamasi uchun xarakterli bo'lgan universal doimiylikning yo'qligidir. SHuning uchun hozirgi vaqtda molikulyar massani topish ko'pchilik hollarda quyidagi ymymiy ko'rinishli Mark – Xuvink – Flori emperik tenglama orqali amalga oshiriladi:

$$[\eta] = K_M \cdot M^\alpha \quad (4.23)$$

bunda K- polimer gomologik qatordagi polimerlarning ma'lum erituvchidagi eritmasi uchun doimiy koeffisient, uni krioskopik usul bilan tajribadan topish mumkin. α -eritmada makromolekula shaklini xarakterlovchi qiymat bo'lib, polimer zanjirining egiluvchanligiga va erituvchining tabiatiga bog'liq.

4.4-jadvalda bunday eng muhim tenglamalarning K va α qiymatlari keltirilgan.

4.4-jadval

Turli polimerlar uchun Mark – Xuvink – Flori tenglamasidagi K va α konstantalari

Polimer	Erituvchi	Harorat, °S	$K_m \cdot 10^4$	α
1	2	3	4	5
Sellyuloza	Mis-ammiakli kompleks eritma	25	0,85	0,81
Asetilsellyuloza	Aseton	25	1,49	0,82
Asetobytiratsel-lyuloza	Aseton	25	1,37	0,83
Triasetat sellyuloza	Xloroform	25	2,51	1,02
	Metilenzlorid	25	3,8	0,74
	metilenzlorid+ + Etanol (80:20)	25	5,6	0,83
Asetobytirasellyuliza	Piridin	25	1,33	0,83
Polikaproamid	40%-sulfat kislota o-,m-,n-krezol	20	24,0	0,67
		25	0,745	0,0
Poliizobutilen	Diizobutilen	20	3,6	0,64
Poliizopren	Tolyol	20	5,02	0,67
Bytadienstirol Sopolimeri	Tolyol	30	5,4	0,66
Polimetilmetakrilat	Benzol	25	0,94	0,76
Poligeksametilena diamid	o-,m-,n-krezol	20	38	0,55
Polimetilmetakrilat	85% formalin	20	6,7	0,72
	Xloroform	20	0,49	0,82
Poli- ω aminokaprolaktam	40% li H ₂ SO ₄	20	24	0,54
Polietilen oksid	Metil spirt	20	16,5	0,82
	Suv	25	3,64	0,76
Naylon-6,6	Chumoli kislota	20	11	0,72
Polidiametilsiloksan	Tolyol	20	2	0,66
Polietilen	Dekalin	135	4,6	0,73
	n-ksilol	105	1,65	0,83
	Tetralin	80	8,8	0,64
	α -xlornaftalin	125	4,3	0,67
Polipropilen	n-ksilol	85	9,6	0,63
	Dekalin	135	1,04	0,80
	Tetralin	135	0,80	0,80
	Tolyol	85	9,6	0,63
	α -xlornaftalin	145	0,49	0,80
Polistirol	Benzol	25	4,17	0,60
	Tolyol	25	1,18	0,72

Polivinilxlorid	Siklogeksanon	20	0,137	®,0
	Tetragidrofyran	25	1,63	0,77
	Dimetilformamid	25	2,07	0,79
Polivinil spirt	Suv	25	5,95	0,63
	Dimetilsylfoksid	30	0,26	0,79
Polivinilasetat	Etilasetat	25	1,95	0,68
	Aseton	20	1,74	0,70
	Xloroform	20	1,58	0,74
Poliakrilonitril	Dimetilformamid	25	1,75	0,66
Poliformaldegid	Dimetilformamid	150	4,4	0,66
Polietilenoksid	Metil spirt	20	1,61	0,76
	Suv	35	0,64	0,82
Polietilentereftalat	Fenol	50	5,517	0,70
	O-xlorfenol	25	6,56	0,73
	Fenol:dixloretan (40:60)	20	0,92	0,85
Polikaproamid	o-,m-,n- krezol	25	0,745	®,0

Agar $\alpha=1$ bo'lsa, tenglama SHtaydinger tenglamasi ko'rinishiga o'tadi. Polimerlar molekulyar massasini $[\eta] = K_M \cdot M^\alpha$ tenglama yordamida aniqlash uchun ham polimerning biror erituvchidagi eritmalari uchun K_M va α ning qiymatini bilish zarur. To'g'ri chiziqli viskozometrik tenglama tarkibiga kiruvchi bu koeffitsienlarning qiymati ko'pchilik polimerlar uchun ma'lum.

Tajribada molikulyar massa quyidagicha topiladi: 0,5; 0,2; 0,1; 0,05 konsentrasiyalari polimer eritmasi tayyorlanib $\eta_{\text{нисбий}} = \frac{\eta_{\text{эритма}}}{\eta_{\text{эритувчи}}}$ formula yordamida ularning nisbiy qovushoqligi aniqlanadi.

Birinchi konsentrasiyadagi eritmaning nisbiy qovushoqligini katta rezervyarli Ybbelod viskozometriyada o'lchash qaylay. Viskozometr rezervyarida eritmani istalgan konsentrasiyagacha suyultirish mumkin. Olingan ma'lumotlar asosida η_{sol} va η_{sol}/S hisoblab chiqiladi. So'ngra η_{sol}/S ning S ga bog'liqlik egri chizig'i chiziladi; chiziq ordinata o'qi bilan kesishguncha ekstropolyasiya qilinadi. Shunday qilib qovushoqlik haddidan molikulyar massa hisoblab chiqiladi. Molikulyar massani topishdan avval K_M va α doimiyliliklar noma'lum bo'lsa, ularni topish kerak. Bunday hollarda doimiyliliklarning qiymatlari polimerlarni bir necha fraksiyaga ajratib uning ayrim fraksiyalari qovushoqlik haddini topishdan boshlanadi. Fraksiyalarning molekulyar massasi osmotik bosim yoki yoryg'lik sochilishiusullari vositasida aniqlanishi mumkin. α ning qiymati 0,5 dan 0 erituvchidagi statistik molekula tuguni uchun to 2,0 gacha absolyut qattiq zanjirli molekularlar uchun bo'lgan oraliqda o'zgaradi. K ning qiymati odatda 10^{-2} , bilan 10^{-5} atrofida o'zgaradi va u tanlangan polimer – erituvchining sistemasiga, polidispersligi, tarmoqlanganligiga, polimerning taktikligiga, xususiyatiga, haroratga va boshqa omillarga bog'liq. Bu jihatidan K va α qiymatlari M_v ni hisoblash uchun shartli bo'ladi.

M_v natijalarini taqqoslash mumkin bo'lgan qiymatlarni olish uchun har bir polimerga muvofiq standartlashtirilgan sharoit $[\eta]$ ni aniqlash (harorat, erituvchi) va K va α larning o'zgarmas qiymatlarini qo'llash kerak.

Vizkozimetrikusul bilan aniqlangan o'rtacha qovushoqlik molikulyar massa deb ataladi, M_v polimer tarkibidagi yuqori molikulyar fraksiyalarga bog'liq.

$$\bar{M}_v = \sum_i f_i M_i^n = \left[\frac{\sum_i N_i M_i^{\alpha+1}}{\sum_i N_i M_i} \right]^{\frac{1}{\alpha}} \quad (4.24)$$

O'rtacha qovushoqlik molikulyar massa berilgan polimerning $[\eta]$ qiymatidek qiymatga ega bo'lgan gipotetik fraksiyalarning haqiqiy molikulyar massasiga ekvivalent bo'ladi.

Nisbatan qayishoq makromolekulalar uchun $0,5 < \alpha < 1$ bo'lganda

$$\bar{M}_n < \bar{M}_g < \bar{M}_w$$

Qattiq zanjirli makromolekulalar uchun $\alpha > 1$ bo'lganda

$$\bar{M}_g > \bar{M}_w$$

$\bar{M}_g$ va $\bar{M}_w$ qiymatlari orasidagi farq ba'zan 40% ga etadi.

Polimer konsentrasiyasi $1/[\eta]$ dan ortishi bilan makromolekulalarning o'zaro ta'sirlanishini kuchaytirish natijasida $\eta_{\text{nis}}/S = f(C)$ bog'liqlik to'g'ri chizig'i o'zgaradi, η_{sol} ning S ga bog'liqligi quyidagi darajali qator bilan ifodalanishi mumkin:

$$\eta_{\text{sol}} = A_0 S + A_1 S^2 + A_2 S^3 + \dots \quad (4.25)$$

Xaggens $A_0 = [\eta]$, va $A_1 = [\eta]^2 k'$ ekanligini ko'rsatadi. Ko'pgina polimer – erituvchi sistemalar uchun quyidagi tenglama qo'llaniladi:

$$\frac{\eta_{\text{sol}}}{C} = [\eta] + k[\eta]^2 C + \dots \quad (4.26)$$

Keltirilgan logoritmik qovushqoqlik bir qatorga qo'yilsa quyidagi nisbat kelib chiqadi:

$$\frac{\ln \eta_{\text{mc}}}{C} = [\eta] + \beta[\eta]^2 C + \dots \quad (4.27)$$

Bundan $k' = \frac{1}{2} + \beta$ (4.27) ekanligini ko'rsatish oson.

k' ning qiymati Xaggens konstantasi – polimer – erituvchi sistemasining molekulyar massasiga hamda xossalriga bog'liq va polimerning erituvchi bilan o'zaro ta'sirlashuv intensivligini xarakterlash mumkin. k' ning qiymati erituvchining termodinamik sifati yomonlashuvi bilan ortadi va harorat pasayishi bilan kamayadi.

k' ning qiymatiga ko'ra polimerning tarmoqlanganlik darajasini bilish mumkin emas.

Polimerlarning shishlanishi va oqish haroratlarining aniqlanishi

Bu usulda polimerni eritmaga o'tkazmay, molekulyar massani aniqlash mumkin. Bu qiyin eriydigan polimerlar uchun juda muhim ahamiyatga ega. Bu usul polimerlarning bir holatdan ikkinchi holatga o'tishidagi o'tar holat harorati bilan ularning molekulyar massalari o'rtasidagi bog'lanishga asoslangan.

Kargin va Sololova polimerlarning molekulyar massasi bilan ularning shishlanish va oqish haroratlari o'zaro bog'liqligini ifodalovchi quyidagi formulani taklif qilganlar

$$\ln M = \ln M_c + \frac{B(T_{ok} + T_u)}{C + (T_{ok} + T_u)} \quad (4.28)$$

Bunda M_s – segmentning molekulyar massasi

V – tajriba vaqtidagi deformatsii sharoitiga bog'liq doimiylik

S – polimerning kimyoviy tabiatiga bog'liq doimiylik

T_{ok} , T_{sh} – polimerning oqish va shishlanish haroratlari

Quyidagi formula bo'yicha polimerlanish darajasi (N)

$$\ln N = \ln N_c + \frac{B(T_{ok} - T_u)}{C + (T_{ok} - T_u)} \quad (4.29)$$

Bu formulalardan foydalanish uchun V, S va N_s doimiyliklarini aniqlash zarur. V va S doimiyliklar qovushqoqlikning haroratiga bog'liqligini aniqlash bilan topiladi. N_s ni topish uchun shu polimer gomologik qatoridan shunday polimerni olish kerakki, buning uchun T_{ok} , $T_{sh} = 0$ bo'lsin. Bu polimerning molekulyar massasi M_s ga teng bo'ladi.

YaMR i spj ktrtsktpiya yordamida molekulyar massani aniqlash

YaMR – spektri protonga yutgan pikning integralli intevsivligi molekuladagi yadro soniga modaning molyar konsentrasiyasiga mos kelishiga bog'liqdir.

Integralli intensivlik namunadagi barcha moddalar uchun yadroda yoki bir molda bir xildir.

Molekulyar massasi ma'lum bo'lgan ma'lum miqdordagi moddani molekulyar massasi noma'lum bo'lgan izlanayotgan modda namunasiga qo'yganda quyidagi tenglama yordamida uning molekulyar massasi hisoblanadi

$$\frac{I_s / n_s}{W_s / M_s} = \frac{I / n}{W / M} \quad (4.30)$$

Bunda I_s va I – standart va izlanayotgan moddaga mos keladigan pikning integralli intensivligi

n_s va n - standart va izlanayotgan moddaga mos keladigan pikni hosil qiladigan yadro soni

W_s - standart namunasi

W - noma'lum moddaning namunasi

M_s va M - standart va izlanayotgan moddaga mos keladigan molikulyar massa

Yuqoridagi tenglama yordamida izlanayotgan moddaning molekulyar massasi osongina topiladi. Bu usul individyalli rezonansli piklar izlanayotgan moddaning va standartning qolgan spektrlardan bir-biridan yaxshi ajratilgandagina foydalaniladi. Standart modda sifatida iodoform (CHI_3) yoki 1,3,5 – trinitrobenzoldan foydalanish mumkin

3. Polimerlarning konsentrlangan eritmaları va iviqlar.

Polimerlarning to'yingan eritmaları

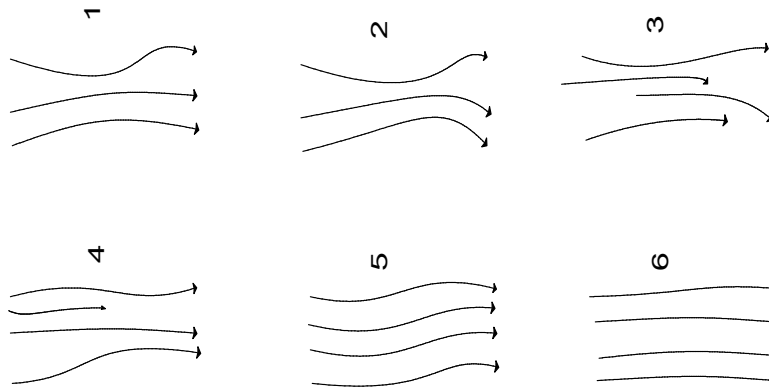
Eritmada erigan modda molekularining bir-biri bilan bevosita o'zaro ta'sirda bo'lgan eritmaları konsentrlangan eritmalar deyiladi.

Polimerlarning quyuq eritmalarida molekulyar tugunchalarning bir-biri bilan bunday o'zaro ta'sirlashuvi natijasida toza erituvchiga nisbatan eritma qovushoqligining ortishiga sabab bo'ladi. Ba'zi olimlarning fikricha eritmaning nisbiy qovushoqligi taxminan 100 atrofida bo'lgan sistemalar to'yingan, ya'ni konsentrlangan eritmalar misol bo'ladi deb uqtiradi.

Bunday eritmalarda erigan polimerning eng kichik erish chegarasi miqdorining qattiq zanjirli molekulyar massasi uncha katta bo'lmagan qayishqoq zanjirli polimerlar uchun 10 % (foiz) gacha bo'ladi. Eng yuqori erish chegarasi polimerning suyultirilgan eritmasidir. Polimerlarning eritmaları asosan shartli ravishda ikkiga: to'yingan va o'ta to'yingan eritmalar bo'linadi. O'ta to'yingan eritmalarda polimerning hajmi taxminan 0,3 va undan yuqori miqdorni tashqil qiladi.

Ma'lumki, bir qator polimerlarni qayta ishlash jarayonida asosan ularning konsentrlangan eritmaları ishlatiladi. Shu sababdan polimerlarning to'yingan eritmalarini asosiy fizik-kimyoviy hamda reologik xossalarini chuqur o'rganish bilan polimerlarni qayta ishlash texnologik jarayonining muhim muammolarini yechish mumkin. Shuningdek, polimerlar o'ta to'yingan eritmalarini qovushqoq elastik xossalarini o'rganish asosida ularning tuzilishini, makromolekula assosiatlarining tabiati va xossalarini fazoviy fluktsion turlarning hosil bo'lish imkoniyatlari to'g'risida g'oyat muhim ma'lumotlar olish mumkin. Eritmalarning deformasiyalanishi natijasida ikki xil jarayonni kuzatish mumkin: agregatlar va fluktsion turlarning buzilish jarayoni hamda makromolekulyar tugunchalarning aylanma harakati tufayli yuqori elastik deformasiyalanish jarayoni kuzatiladi. Ritma ichida sodir bo'ladigan jarayonlar ta'sirida uning molekulyar tuzilishi juda kam miqdorda o'zgaradigan bo'lsa, eritma ma'lum miqdorda tashqi kuch ta'siriga ham barqaror bo'ladi. Shu sababdan to'yingan eritmaning ichki tuzilishining barqarorligi Nyuton qovushoqligi miqdori η_n orqali ifodalanadi. To'yingan eritmaning Nyuton qovushoqligi η_n eritmaning konsentrasiyasi (polimerning hajmiy molyar qismi)ga, polimerning molekulyar massasiga, erituvchining siftiga (yaxshi va yomon erituvchi), harorat ta'siriga bog'liq bo'ladi. Keltirilgan o'zgaruvchi parametrlardan kerakli chegarada foydalanib, bir xil qiymatga ega qovushoqlikni olishimiz mumkin. Amalda polimerlardan tola olishda mana shu usuldan keng foydalanilmoqda.

Ko'pincha iviq hosil bo'lishda bir-birining ta'sirida bo'lgan molekularlarning qayishoqlik darajasi katta bo'lgan ayrim qismlarnigina tartiblanadi. Tartiblanish darajasi esa yuqori molekulyar birikmalarning tabiati bilan iviq hosil bo'lish sharoitiga bog'liq. 18.5–rasmda polimer eritmasida tartiblangan tuzilishlarning ba'zilar ko'rsatilgan



18.5-rasm. Tartibli stukturaning turlari

Harorat, polimer eritmasining konsentssiyasi, elektrolitlarining va boshqa qator faktorlar eritmadagi molekulyar zanjirning tuzilish tartibining darajasiga katta ta'sir ko'rsatadi. Reologik tabiatiga ko'ra iviqlar I va II turga bo'linadi.

I tur iviqlarga – oquvchanlikka ega bo'lmagan, kimyoviy ko'ndalang bog'lar orqali birikkan sistemalar kiradi. Bunday sistemaga faqatgina ko'ndalang bog'larning uzilishi natijasidagina oquvchan bo'lishi mumkin. Bu turdagi iviqlar kichik kuchlanishlar ta'sirida yuqori elastic deformatsiyalanish xossasiga ega bolib, molekulyar tugunchalar bo'lish darajasiga hamda tarmoqlanish chastotasiga bog'liq bo'ladi.

II tur iviqlarga molekulalararo mustahkam bog' hosil qilib bog'lingan sistemalar kiradi.

Iviqlar

Polimerlarning to'yingan eritmaları quyi molekulyar moddalar ma'lum sharoit yaratilganda eritmalarida iviq holiga o'tishi bilan, ya'ni oquvchanlik va eruvchanligini yo'qota olishi bilan farq qiladi. Iviq yuqori molekulyar birikmalar eritmalarida molekulalararo bog'lar yuzaga kelishi natijasida vaqt o'tishi bilan qovushoqlikning keskin ortishi natijasida yuzaga keladi.

Makromolekulalar eritmada asosiyat hosil qiluvchi molekulyar tugunchalar o'rtasida qisqa muddatli bog'lar hosil qilishi ma'lum. Bunday assosiatlar suyultirilgan eritmalarda juda beqaror bo'ladi. Agar to'yingan eritmalarda bunday bog'lar barqaror bo'lsa, assosiatlar qattiq faza xossasiga ega bo'la oladi, ya'ni eritma iviqqa aylana oladi.

Qutblangan makromolekulalar orasida molekulalararo o'zaro ta'sir natijasida molekulyar zanjir tarmoqlanib, vodorod bog'lar hosil bo'lishi mumkin. Qisqa qilib aytganda, molekulyar zanjirda makromolekulalararo ta'sir kuchlarining asta-sekin tartibiga tushishi natijasida siljish kuchlanishiga va issiqlik harakati ta'siriga chidamli ko'ndalang bog'larning hosil bo'lishi bilan eritma iviq holiga o'tadi.

Yuqori molekulyar birikmalar eritmaları konsentrsiyasining oshishi iviqlanishga yordam beradi, chunki bunda makromolekulalarning to'qnashish soni ortadi va iviqning ma'lum hajmiga to'g'ri keluvchi bog'lar soni ko'payadi. Yuqori molekulyar birikmalar eritmaları konsentrsiyasining ortishi bilan ularning iviqlanish harorati ham ortadi. Masalan, jelatinaning 30-40 % li konsentrlangan eritmasi 30⁰da, 10%li suyuqroq eritmasi esa 22⁰S da iviqlanadi. Polimer eritmasining minimal iviqlanish konsentrsiyasi polimerning tabiati bilan uning eritmadagi molekulalari shakliga bog'liq. Masalan, agar-agarning 0,2 %li eritmasi uy sharoitida yaxshi iviqlansa, kauchukning konsentrlangan eritmasi uy haroratida iviqqa aylanmaydi. Kauchuk eritmaları faqat quyi haroratdagina (-30⁰S dan -40⁰S gacha) iviq hosil qiladi. Kauchukning shu tariqa iviqlanishi uning molekulasida qutbli guruhlarining yo'qligi bilan tushuntiriladi.

Yuqori molekulyar amfoter elektrolitlarning, masalan, oqsillarning iviqlanishiga eritma pH i katta ta'sir ko'rsatadi. pH izoelektrik nuqtaga to'g'ri kelganda polimer juda yaxshi iviqlanadi, chunki bunda makromolekula zanjirlarida bir xil sondagi bir-biriga qarama-qarshi zaryadlangan ionli guruhlar joylashgan bo'ladi; ular polimer makromolekulalari orasida osonlikcha bog' hosil qiladi. pH o'zgarishi bilan izoelektrik nuqtaning ikkala tomonidagi makromolekulyar bir xil zaryadga ega bo'la boshlaydi, bu esa makromolekulalararo bog' hosil bo'lishiga yo'l qo'ymaydi va iviqlanishga xalal beradi. Eritmaga elektrolit ko'p qo'shilsa, ionogen guruhlarining ionlanish darajasi kamayadi va

qayta iviq hosil bo'lishi ortadi. Demak, yuqori molekulyar birikmalar eritmasi iviqlanishiga elektrolitlar ham ta'sir ko'rsatadi.

Molekulalararo bog'larning hosil bo'lishidan tashqari ma'lum sharoitda bir makromolekulaning turli uchastkalari orasida ham o'zaro bog'lar yuzaga chiqadi. Bu holda globulyar iviq hosil bo'ladi. Suyultirilgan polimer eritmasining konsentratsiyasi juda kichik bo'lgani uchun molekulyar zanjirlar eritmada bir-biri bilan deyarli uchrashmaydi, ya'ni molekulalararo bog' hosil bo'lish imkoniyati bo'lmaydi va shuning uchun bir qarashda iviq hosil bo'lishi mumkin emasdek tuyuladi. Lekin molekulaning zanjiri egiluvchan bo'lib, unda bir-biriga ta'sir eta oladigan atomlar guruhlar borligidan bir makromolekulaning turli segmentlari orasida bog'lar yuzaga keladi. Natijada g'ujanak molekulalar iviq hosil qiladi. Bunday g'ujanak tuzilishga ega iviqni hosil qilgan polimer molekulasi zanjiri o'z informatsiyasini endi o'zgartira olmaydi va polimerning qayishoqligi kamayadi. Iviqlarning bunday tuzilishi buzilmaguncha eritma yaxlit iviqlanmaydi, chunki bog' hosil qilishi mumkin bo'lgan guruhlar g'ujanak ichida band bo'lib qoladi. Agar eritma suyultirilib, iviq buzilsa va so'ngra eritma qayta sovutilsa, u oquvchanligini yo'qotib, iviqqa aylanishi mumkin. Ma'lum sharoitda tayyorlangan jelatina eritmasi molekulyar zanjiri g'ujanak tugunlardan iborat tuzilishga ega iviqqa misol bo'la oladi. Konsentlangan jelatina eritmasining ivig'i suyuqlanish haroratidan past haroratda sovutilganda, molekulalararo mustahkam ko'ndalang bog'lar hosil bo'lishi natijasida iviq hosil bo'ladi. O'ta suyultirilgan jelatina eritmasida molekulalar bir-biridan uzoq bo'lganligi uchun eritma oquvchan holatda bo'ladi. Agar bu eritma sekin-asta konsentrlana boshlansa, g'ujanak tugunchali qayishoq iviq hosil bo'ladi. So'ngra sistema qizdirilsa, mikrobroun (issiqlik) harakati intensivligi ortib, molekulaning ayrim qismlarida iviq hosil bo'lgan bog'lar uziladi va g'ujanak tugunchalardan iborat iviq qovushoq oddiy jelatina eritmasiga aylanadi. Eritma sovutilsa, odatdagi iviq hosil bo'ladi.

Iviqning eng muhim xususiyatlaridan biri uning mexanik xossasidir. Chiziqli tuzilishga ega bo'lgan yuqori molekulyar birikma eritmalarida molekulalararo ta'sir kam bo'lganligi uchun polimer oquvchanlik xususiyatiga ega bo'ladi. Iviqlar esa mustahkam fazoviy to'rsimon tuzilishga ega bo'lganligi uchun siljitish kuchlanishining ma'lum qiymatigacha oquvchanlikka ega bo'lmaydi. Siljitish kuchlanishidan pastda iviqlar o'zini elastik qattiq jismdek to'tadi, yuqori qiymatlarida esa o'zini oquvchan suyuqliklar kabi to'tadi. Siljitish kuchlanishining kritik miqdori molekulalararo bog'ning soni va mustahkamligiga bog'liq. Agar bog'larning mustahkamligi kichik bo'lsa, iviqlar aralashtirilganda yoki chayqatgandayoq suyuqlikka aylanadi. Tashqi kuch olinishi bilan bu eritma ba'zan o'z-o'zidan iviq holiga o'tishi mumkin. Iviqlarning bunday xususiyatini uning tikotropik xossasi deb yuritiladi. Ko'pchilik hollarda esa siljitish kuchlanishi ta'sirida teskari hodisani ya'ni sistemaning qovushoqligi ortib, eritma iviqqa aylanadi. Tashqi kuch olinishi bilan hosil bo'lgan iviq yana eriy boshlaydi. Bunday sistemalar antikotropik xossasiga ega bo'lgan eritmalar deyiladi. Bunday hodisalar polimetakril kislota+suv; polimetilmetakrilat-dimetilformamid sistemalarida ko'proq kuzatiladi.

Iviqning xossasiga konsentratsiya ham katta ta'sir ko'rsatadi. Iviq ma'lum hajm birligida o'zida kam molekulalararo bog' tutsa, u elastik bo'ladi. Molekulalararo bog' ko'p bo'lgan sari iviqlarda elastik kamayadi, tashqi kuch ta'sirida makromolekula formasining o'zgarish imkoniyati chegaralanib qoladi.

Agar iviq hosil qiluvchi bog'lar iviq yo'qolguncha harorat oshirilganda ham saqlanib qolsa, iviq shishasimon holatdan yuqori elastik holatga o'ta oladi va relaksasion hodisaning hamma xossalari yuzaga chiqadi. Relaksasion jarayon iviqlarda polimer eritmalaridagiga nisbatan yuqori tezlik bilan boradi. Iviqlarda molekulalararo bog'lar mustahkamligi tufayli yaxlit molekulaning siljishi bilan boh'liq relaksasion jarayon kuzatilmaydi. Relaksasion jarayonlar iviqlarida zanjirlararo bog'larning ayrim qisqa qismlari qayta joylashuvi natijasida sodir bo'lishi mumkin. Shuning uchun ham iviqlarning to'rsimon tuzilishga ega bo'lgan eritmalariga nisbatan elastikligi doimo katta bo'ladi. Shunday qilib, tarmoqlangan to'rsimon II-tur iviqlar qaytar yuqori elastik deformasiya xususiyatiga ega bo'ladi. Ya'ni deformasiyaning kattaligi sistema haroratiga hamda deformasiya chastotasiga bog'liq bo'ladi. Bu bog'liqlik biqinchi marta Kargin va uning shogirdlari tomonidan ilmiy izlanishlar natijasi asosida ko'rsatib o'tilgan. II-tur iviqlarning yuqori elastiklik xossasi energetik tabiatga ega bo'lib, u molekulalararo o'zaro ta'sirga bog'liqdir.

Iviqning o'ziga xos xususiyatlaridan yana biri uning tarkibidan erituvchi chiqarib yuborilganda ham o'zining ichki molekulyar tuzilishini o'zgartirmasdan saqlab qolishidir. Masalan, bir-biridan faqat turli miqdorda erituvchi tutishi bilan farqlanuvchi ikki iviq quritilib, so'ngra esa erituvchida bo'ktirilsa, ular o'zining dastlabki holiga qaytadi.

Quyi molekulyar modda va kolloid sistema zarrachalarining iviq ichiga diffuziyasi natijasida qiziq hodisa kuzatiladi. Iviqlar eritmasi konsentlangan bo'lmagani uchun katta bo'shliqda va to'rsimon fazoviy tuzilishga ega. Agar diffuziyalanayotgan modda iviq tarkibidagi molekulalar bilan ta'sirlashsa, u xuddi toza muhitga diffuziyalangandagi kabi katta tezlik bilan diffuziyalanadi. Diffuziyalanayotgan modda zarrachasining o'lchami molekulalararo bog'lar orasidagi bo'shliqdan katta bo'lsa, diffuziya sodir bo'lmaydi.

Tarkibida diffuziyalangan modda tutgan iviqqa shu moddada erimaydigan birikma hosil qiluvchi ikkinchi modda diffuziya kuchi bilan kiritilsa, qiziq hodisa – faqat iviqning diffuziya sodir bo'lgan qismidagina cho'kma hosil bo'ladi. Ular qavatma-qavat (diffuziyon halqalar) shaklida bo'ladi.

Ba'zi iviqlar o'ziga xos xususiyatlarga ham ega, masalan, iviqlar molekulyar to'r bo'shliqlaridagi suyuqlik ikkinchi suyuqlik ta'siridan molekulyar turdan siqib chiqarilishi mumkin. Bu ikkinchi suyuqlik birinchisi bilan aralashgan bo'lsa, iviqni suyuqlikka tushirish bilan amalga oshiriladi. Suyuqliklar o'zaro aralashmasa, jarayon ikkala suyuqlikni o'zida erita oladigan uchinchi suyuqlik vositasida bajariladi. Masalan, suvli iviqdan suvni spirt bilan siqib chiqarish mumkin, u keyin yana qandaydir uglevodorod, jumladan, benzol bilan almashtirilsa bo'ladi.

Ko'pincha yangi tayyorlangan iviq vaqt o'tishi bilan tarkibidagi erituvchini siqib chiqarib, o'z hajmini kichraytiradi. Natija, ikki - suyuq va iviqsimon mikrofaza hosil bo'ladi. Bu hodisa sinerezis deb ataladi. Sinerezis hodisasining hosil bo'lish sabablaridan biri iviq hosil bo'lishida sistema barqaror muvozanatga kelmaganligidadir. Bunga sabab molekulalar orasida bog' hosil bo'lishi uchun ma'lum zanjirdagi atomlar guruhi yoki funksional guruhlar bir-biri bilan uchrashishi, sistemada ivish jarayoni sekin borganligi uchun cho'zilib ketishidadir. Bunda iviqlar uzoq vaqt o'z tuzilishini molekulyar bog'larning ko'payish tomoniga qarab o'zgartiradi va vaqt o'tishi bilan uning hajmi kichrayadi. Bu esa sistemada ortiqcha erituvchi hosil bo'lishi va uning toza holda sirtga ajralib chiqishiga olib keladi. Polimerlarning suyultirilgan eritmalaridan iviq tayyorlashda bu hodisa ko'p kuzatiladi.

Yuqori molekulyar birikma erituvchida to'la erimagan holda ham iviq sovutilishi bilan sinerezis hodisasi yuz beradi. Bundan tashqari, iviqda sodir bo'ladigan kimyoviy o'zgarishlar ham sinerezisga olib kelishi mumkin. Bunga selluloza ksantogenatining suvdagi eritmasi misol bo'la oladi. Bunda ksantogenatning vaqt o'tishi bilan parchalanishi natijasida sinerezis sodir bo'ladi.

Sinerezis davomida ivuq hajmining kichrayishi iviqning dastlabki konsentrasiyasiga bog'liq. Iviqning dastlabki konsentrasiyasi qanchalik kichik bo'lsa, sinerezis natijasida iviqning hajmi shunchalik ko'p kichrayadi. Odatda haroratning ortishi iviq cho'kishi uchun zarur bo'lgan muhim omillardan hisoblanib, uning ta'sirida molekulalarning iviq ichida qayta joylashuvini osonlashtiradi, ya'ni sinerezis sodir bo'lishiga yordam beradi. Lekin harorat haddan tashqari oshirilsa, iviq suyuqlashishi ham mumkin. Tashqi bosim ham tabiiy ravishda sinerezis hodisasining sodir bo'lishiga yordam beradi.

Sinerezis hodisasi biologiya, tibbiyot, oziq-ovqat sanoati, sintetik smolalar ishlab chiqarish va boshqa sohalarda muhim ahamiyatga ega.

Tayanch so'z va iboralar

Qovushoqlik – suyuqlik va eritmaning o'z zarrachalarining bir-biriga nisbatan siljishiga, oqishiga, oqishga qarshilik ko'rsatish qobiliyati

Nisbiy qovushoqlik- eritma qovushoqligining erituvchi qovushoqligiga nisbati

Qovushoqlik haddi (keltirilgan qovushoqlik) - $\frac{\eta_{sol}}{C}$ ning qiymatiga aytiladi

Savollar

1. Polimer eritmalarning qovushoqligi qanday ahamiyatga ega?

2. Bo'kkan polimerlarda plastik oqimni qaysi asbobda aniqlanadi?
3. Polimer eritmalarning qovushoqligi qanday xususiyatlarga ega?
4. Nima uchun polimer eritmaları shunchalik katta qovushoqlikka ega?
5. Nisbiy qovushoqlik deb nimaga aytiladi?
6. Polimer eritmalarning qovushoqligi xossalarning Puayzen tenglamasidan chetga chiqishning qanday sabablari bor?
7. Qovushoqlik haddi deganda nimani tushunasiz va u molekulyar massa bilan qanday bog'liqligi bor?
8. Mark-Xayvink-Kun tenglamasini izohlab bering
9. Shaudinger tenglamasida K_m ning qiymati qanday omillarga bog'liq?
10. Qanday polimerlar uchun Stokmayer-Fiksmen tenglamasidan foydaniladi?

19-ma'ruza. Polielektrolitlar va ularning sinflanishi.

Reja

1. Polielektrolitlar haqida umumiy tushuncha
2. Polielektrolitlarning suvli eritmalarida bo'ladigan ionlanish muvozanati
3. Polielektrolit eritmalarining gidrodinamik xossalari.
4. Polielektrolit makromolekularlari orasidagi kooperativ reaksiyalar
5. Poliamfolinlarning o'ziga xos xususiyatlari

Polielektrolitlar va ularning sinflanishi.

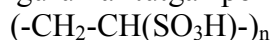
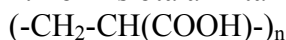
Polielektrolitlar eritmaları xossalarning o'ziga xosligi. Poliamfolitlar. Izoelektrik nuqta. Oqsillar-amfoter polielektrolitlar timsoli. Polielektrolitlardagi ion muvozanat. Polielektrolitlarning amaliy ahamiyati.

1. Polielektrolitlar haqida umumiy tushuncha

Eritmalarda ionlarga ajrala oladigan yuqori molekulyar birikmalarga polielektrolitlar deyiladi. Polielektrolitlar sanoatda keng qo'llaniladi va tabiiy polimerlarning eng ko'p qismini tashkil qiladi.

Polielektrolitlar ionlanadigan guruhlarining tabiatiga qarab uch turga bo'linadi.

1. Polikislotalar – tarkibida kislotali guruhlar tutgan polimerlar. Masalan:



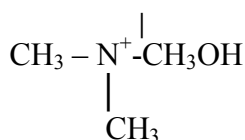
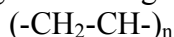
Poliakril kislotalari

Polivinilsulfokislotalari

(kuchzis kislotalari)

(kuchli kislotalari)

2. Poliasoslar – tarkibida asosli guruhlar tutgan polimerlar. Masalan:



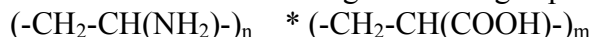
Polivinilamin

Poliviniltrimetilammoniy

(kuchzis asos)

(kuchli asos)

3. Poliamfolitlar – tarkibida kislotali va asosli guruhlar tutgan polimerlar. Masalan:



Vinilamin bilan akril kislotalarining sopolimeri



Oqsil moddalar

Chiziqli tuzilishga ega bo'lgan polielektrolitlar suvda yaxshi eriydilar va sanoatda flokulyant va stabilizatorlar tibbiyotda dori moddalar har xil to'ldirgichlar sifatida qo'llaniladilar. Ba'zi bir polielektrolitlar esa ionitlar sifatida juda keng ishlatiladi.

Polielektrolitlar ba'zi bir xossalari bilan quyi molekulyar elektrolitlarga o'xshab ketadi va elektr tokini yaxshi o'tkazadi, lekin gidrodinamik xossalari bo'yicha elektrolit eritmaları va elektrolitmas polimerlarning eritmalaridan tubdan farq qiladi.

Polielektrolitlarning o'ziga xos xususiyatlari ularning makromolekularida joylashgan zaryadlarning zichligini bog'liq boladi va bu xossalari polionlarning tarkibidagi zaryadlangan guruhlarini o'zaro va qarama-qarshi ionlar bilan ta'sirlanishi orqali aniqlanadi. Shuning uchun

polielektrolitlarning suvli eritmalarida bo'ladigan ionlanish muvozanatini o'rganish katta ahamiyatga egadir.

2. Polielektrolitlarning suvli eritmalarida bo'ladigan ionlanish muvozanati

Polielektrolitlarning suvli eritmalarida bo'ladigan ionlanish muvozanatini potensimetrik titrlash yordamida o'rganish mumkin. Misol tariqasida polikislotalarni potensimetrik titrlashini ko'rib chiqaylik.

Polikislotalarni ko'p asosli kislotalar sifatida ko'rish mumkin bo'lganligi uchun potensimetrik titrlash egri chiziqlarida pH- ning yaqqol saqrashi kuzatilmaydi. (14.1.-rasmdagi 2- chiziq). Odatda potensimetrik titrlash xhiziqlari Genderson – Hasselbax tenglamasi yordamida ifodalanadi:

$$\text{pH} = \text{pK}_a \pm \lg \alpha / 1 - \alpha \quad (19.1)$$

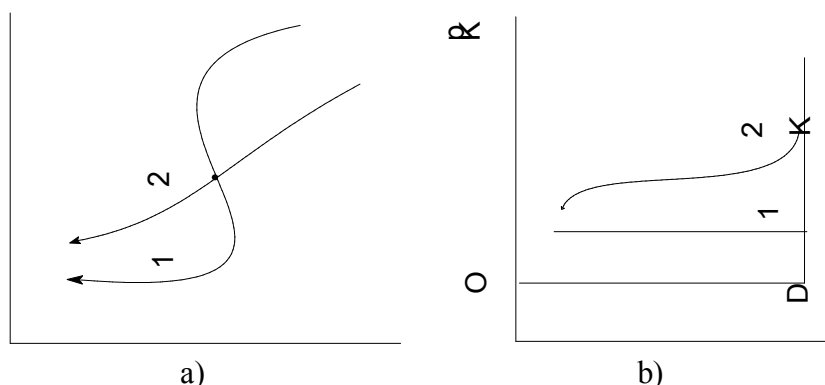
Polielektrolitlarga bu tenglamani qo'llash uchun poliion qarama – qarshi ion orasidagi elektrostatik tortishuv natijasida makromolekulani konformasion o'zgarishining energiyalarini hisobga oluvchi a'zo qo'shilmog'I lozim:

$$\text{pH} = \text{pK}_a \pm \lg \alpha / 1 - \alpha + \Delta \text{pK}(\alpha); \quad \Delta \text{pK}(\alpha) = \frac{0,439(\Delta G_{el} + \Delta G_{konf})}{RT} \quad (19.2)$$

bu yerda ΔG_{el} - protonni poliionning elektrostatik maydondan chiqarib yuborish uchun kerak bo'lgan energiya miqdori.

ΔG_{konf} - globula kalava, spiral – kalava kabi konformasion o'zgarishlarni bajarish uchun kerak bo'ladigan energiya miqdori.

ΔG_{el} va ΔG_{konf} qiymatlarni pK_0 qiymat aniq bo'lgan holda potensimetrik titrlash yordamida aniqlash mumkin. pK_0 ni α ga bog'liq egri chizig'I chiziladi (19.1-rasm (b)) va bu egri chiziqqa $\alpha \rightarrow 0$ qiymatga ekstropolyasiya qilinadi, pK_0 qiymati shu egri chiziq ordinate o'qidan kesilgan kesmani o'lchamiga teng bo'ladi.



19.1-rasm. Potensimetrik titrlash egri chiziqlari. a) pH-V koordinatasida, (b)- pK_a - α koordinatasida 1-sirka kislotasi, 2-polimetakril kislotasi

ΔG_{el} - qiymati $2,3RT$ ko'paytirilgan 14.1.(b)rasmdagi OKD uchburchakning maydoniga ΔG_{konf} qiymati esa $2,3RT$ ko'paytirilgan, bo'yalgan shaklning maydoniga teng bo'ladi. Hisoblar shuni ko'rsatdiki ΔG_{el} va ΔG_{konf} qiymatlar polimerning molekulyar massasiga bog'liq bo'lmadi, ammo ularning qiymati makromolekulaning konformasiyasi, konfigurasiyasi va eritmadagi quyi molekulyar ionlarning miqdoriga bog'liq bo'ladi. Ko'p hollarda pK_a - ning qiymati $\lg \alpha / 1 - \alpha$ ni qiymatiga to'g'ri proporsional bo'ladi va potensimetrik titrlash egri chiziqlarini quyidagi tenglama orqali ifodalash mumkinligini ko'rsatadi:

$$\text{pH} = \text{pK}_0 \alpha + n \lg \alpha / 1 - \alpha$$

bu yerda $n > 1$ va u elektrostatik tortishuv qiymatini ifodalaydi. Juda qiziq va ahamiyatga ega bo'lgan natijalarni potensimetrik titrlash har xil haroratda olib borish yo'li orqali aniqlash mumkin. Xususan termodinamikada keng qo'llaniladigan: $\Delta G = \Delta H + T\Delta S$ tenglamasidan foydalanib elektrostatik tortishuv va konformasion o'zgarishlar energiyasini entropiya va entalpiya tashqil qiluvchi qismlarini aniqlash mumkin. Globula – kalava konformasion shakllarning entropiya ortishi bilan spiral - kalava

konformasion entropiya kamayishi bilan bopishlarining hisobiga olsak, unda bu termodinamik funksiyalarni aniqlanishi, har xil polielektrolitlardagi tartibli joylashgan konformasion shakllar barqarorligini ta'minlovchi kuchlarning tabiatini ko'rsatib beradi. Tekshirishlar shuni ko'rsatdiki polimetilakrilat kislotaning suvdagi eritmasida globula holatdagi tartibli konformasion barqarorligini metal guruhlarining gidrofob ta'sirlanishi hisobiga ta'minlanadi va ta'sirlarni yo'qolishi sistemada entropiyaning ortishi bilan boradi ($\Delta S = 1,1eb$) Poliglutamin kislorasi esa barqarorligi vodorod bog'lari bilan ta'minlangan α – spiral ko'rinishidagi konformasion shaklda bo'ladi va bu bog'larning uzilishi entropiya kamayishiga olib keladi ($\Delta S = -14,4eb$)

Polielektrolit eritmalarining termodinamik xossalari oddiy polimerlar va quyi molekulyar elektrolit moddalarining eritmalarini termodinamik xossalardan farq qiladi. Donan yoki membrana muvozanati polielektrolit eritmaları uchun mavjud bolgan xususiyatdir. Donan muvozanati chegara sirti bilan ajratilgan va shu chegarani o'ta oladigan va olmaydigan sistemalarda qaror topadi. Chegara sirtini olmaydigan ionlarga poliiionlar yoki katta hajmdagi organik ionlar kiradi. Poliiionlar, masalan polianionlar ishtirokida Donan muvozanati quyidagi ikki xil sistemada paydo bo'lishi mumkin.

- a) M^+R polielektrolit eritmasi M^+A^- quyi molekulyar elektrolit eritmasidan yarim o'tkazgich parda bilan ajratilgan bo'lsa;
- b) M^+R chekli bo'kkan va choklangan polielektrolit M^+A^- quyi molekulyar elektrolit eritmasiga tushurilganda

Ikkala holatda ham sistemani quyidagi shartli sxema yordamida ifodalash mumkin:



dastlabki holat

muvozanat holat

bu yerda R^- 1- nchi tomondan 2- nchi tomonga o'ta olmaydigan polianion;

M^+, A^- quyi molekulyar ionlar, ular sirt chegarasidan 1- nchi va 2- nchi tomonga o'ta oladilar. Muvozanat tashqil topgan holatda M^+, A^- - elektrolitning faolligi chegarani ikkala tomonida ham bir xil bo'ladi., yani

$$([M^+][A^-])\gamma_1 = ([M^+][A^-])\gamma_2$$

Ancha past konsentrsiyalarda $\gamma=1$ deb olish mumkin, unda

$$([M^+][A^-])_1 = ([M^+][A^-])_2$$

C_1 deb polielektrolitni ionogen guruhlarini, C_2 deb elektrolitning dastlabki mollar konsentrsiyalarini belgilaymiz. Muvozanat tashqil topganda quyi molekulyar elektrolitni bir qismi 1-nchi tomonga o'tadi va uning 2-nchi tomonidagi konsentrsiyasi ΔC ga kamayadi. Qabul qilingan qiymatlarni yuqoridagi tenglamaga qo'yamiz:

$$(C_1 - \Delta C) * (\Delta C) = (C_2 - \Delta C)^2 \text{ bu yerdan } C = \frac{C_2^2}{C_1 + 2C_2}$$

Yuqorida berilgan ifodadan quyidagi xulosaga kelish mumkin:

$$1) C_1 \gg C_2 ; C \rightarrow 0 \quad 2) C_1 \gg C_2 ; C = \frac{C_2}{2} \quad 3) C_1 = C_2 ; C = \frac{C_2}{3}$$

Shunday qilib, polielektrolitning konsentrsiyasi quyi molekulyar elektrolitning konsentrsiyasiga yaqin bo'lsa, quyi molekulyar elektrolit yarim o'tkazgich membrananing ikkala tomonida bir tekis tarqalmas ekan. Agar polielektrolitning konsentrsiyasi yuqori bo'lsa u egallagan tomonga tashqarida joylashan elektrolit o'ta olmas ekan. Bunday holat, masalan biologic sistemalarda kuzatiladi. Biologik hujayralarda nisbatan ko'p miqdorda (10%-gacha) amfoter xarakterga ega bo'lgan polielektrolit bo'ladi. Polielektrolitning ionogen guruhlarining hujayradagi konsentrsiyasi, hujayrani o'rab olgan tashqi muhitdagi ionlarning konsentrsiyasidan bir daraja yuqori bo'ladi. Shuning uchun tashqaridagi ionlar hujayraning ichiga juda oz miqdorda kirishdi va bu holat hujayradagi tuzlarning tarkibini doimiy ushlab turishga yordam beradi.

Poliionlar bilan ularga qarama-qarshi zaryadlangan ionlarning ta'sirlanishi, quyi molekulyar ionlarning bog'lanishiga olib keladi. Qarama-qarshi ionlarning bog'lanishi esa ularning eritmadagi muvozanat konsentrsiyalarining kamayishiga, makroionni koordinasion atrofida esa ortishiga olib keladi. Ion almashinuv smolalarining sig'imi yuqorida aytib o'tilgan hodisalarga ancha bog'liq bo'ladi. Bog'langan ionlarning miqdorini potesimetrik titrlash yoki elektroforez orqali o'tkazish

mumkin. Buning uchun dastlabki va ion bog'langan polielektrolitlar boshqa – boshqa titrlanadi va potesimetric egri chiziqlaridagi farq yordamida “ α ” – ni har xil qiymatlardagi bog'langan ionlarning soni topiladi. Elektroforez usulida esa polianion va ionlar bilan bog'langan polianionni elektroforetik harakatchanligi aniqlanadi, birikmalarining zaryadlarini hisoblash orqali bog'langan qarshi ionlarning zaryadlarini yig'indisi topiladi.

Polielektrolitlar yordamida kimyoviy energiya mexanik energiyaga aylantirish ham mumkin bo'ladi. Polielektrolitlarni kimyoviy mashinani modeli sifatida qo'llash mumkinligini birinchi bo'lib V/Guk ko'rsatib berdi. U gliserin bilan tiqilgan vinil sperti va akril kislotasining sopolimeridan suvda bo'kadigan ip yaratdi. pH ga qarab akril kislotasining bo'g'inlari ikki xil: dissosiyalangan va dissosiyasiyalanmagan ko'rinishda bo'ladilar:



pH >> 7 bo'lganda akril kislotasining bo'g'inlari to'liq dissosiyalangan bo'ladi. Zaryadlarning itarilishi hisobiga makromolekula yoyiladi va sopolimerdan yasalgan ip eng maksimal uzunlikka ega bo'lib qoladi. Eritmaga kislota qo'shilganda karboksil guruhlar dissosiyalanmagan ko'rinishga o'tadi, makromolekulalar o'rala boshlaydi, natijada ip qisqaradi va mexanik ish bajaradi. Ishning qiymati polielektrolitning erkin energiyasi o'zgarishi miqdoriga teng bo'ladi:

$$A = RT \ln K - RT \ln K_0$$

Bu yerda K va K_0 cho'zilgan va cho'zilmagan ipni tarkibidagi karboksil guruhlarining ionlanish konstantalari.

Yuqorida ko'rsatilgan jarayonlar mushaklarning cho'zilishi va qisqarishining biologik modeli sifatida ham ko'rilishi mumkin.

3. Polielektrolit eritmalarining gidrodinamik xossalari

Polielektrolit eritmalarining qovushqoqligini konsentrasiyaga bog'liqligi elektrolitmas polimerlarnikidan farq qiladi.

polielektrolit eritmasini suyultirishi bilan uning keltirilgan qovushqoqligi, elektrolitmas polimerlarnikiga o'xshab kamayishi o'rniga, aksincha ortib boradi. Bu hodisani quyidagicha tushuntirish mumkin: eritmaning suyultirishi polielektrolit molekulalaridan ionogen guruhlarini ko'proq dissosiyalanishiga olib keladi, natijada makromolekula ichidagi bir xil zaryadlar orasida elertroststik itarilish kuchayadi va u yoyiladi. Yuqorida ko'rsatilgan hodisaga “polielektrolit bo'kishi” deyiladi. Bunday “bo'ishdan” elektrolit qo'shish bilan qutilish mumkin, chunki elektrolit tarkibidagi ionlar makromolekulaning zaryadlarini ekranlaydi, natijada elertrostatik itarilish yo'qoladi (2- rasmdagi ikkinchi chizma) Ayniqsa qovushqoqlikni o'rganishda izoion suyultirish usuli katta ahamiyatga egadir. Eritmaning ion kuchini doimiy qilib ushlab tirish uchun uning kamayishini quyi molekulayar elektrolit qo'shish yordamida qoplash mumkin. Eritmaning umumiy ion kuchi (I) quyi molekulayar elektrolit (I_{qme}) va polielektrolitning (I_{pe}) ion kuchlarini yig'indisidan iborat bo'ladi.

$$I = I_{qme} + I_{pe}$$

Ion kuchini doimiy ushlab turishning murakkabligi I_{pe} qiymatini noaniqligidadir. Agar polielektrolit kuchli bo'lsa:

$$I_{pe} = c\psi$$

Bu yerda c – polielektrolitning konsentrasiyasi mol/l

Ψ -bog'lanmagan qarama –qarshi ionlarning uzishi.

Odatda ψ -1 chunki qarama –qarshi C_0 konsentrasiyaga ega bo'lgan polielektrolitning tuzli suvdagi eritmasini $X \infty$ doimiy konsentrasiyali neytral eritmasi bilan suyultiriladi. Amalda suyultirishni to keltirilgan qovushqoqlikning konsentrasiyaga bog'liqligi to'g'ri chiziq ko'rinishiga kelmaguncha, tuzning har xil konsentrasiyali eritmlari bilan olib boriladi. Bu holda tuzning konsentrasiyasi dastlabki polielektrolit eritmasining ion kuchiga teng bo'lib qoladi, ya'ni

$$X \infty = C_0 \phi$$

Tenglamadan foydalanib bog'lanmagan qarama –qarshi ionlarning va $(1-\phi)$ bog'langan qarama –qarshi ionlarning ulishini topish mumkin.

Polielektrolit eritmalarining qovushqoqlikni konsentrasiyaga bog'liqligini ifodalash uchun Fuoss quyidagi empirik tenglamasini taklif qilgan:

$$\frac{\eta_{sol}}{C} = \frac{A}{1 + B\sqrt{C}} \quad (19.3)$$

Bu tenglamadan ko'rinishidagi qovushqoqlik $\frac{1}{\sqrt{C}}$ ga to'g'ri proporsionaldir. Agar $C \rightarrow 0$ bo'lsa, tenglama quyidagi ko'rinishga keladi.

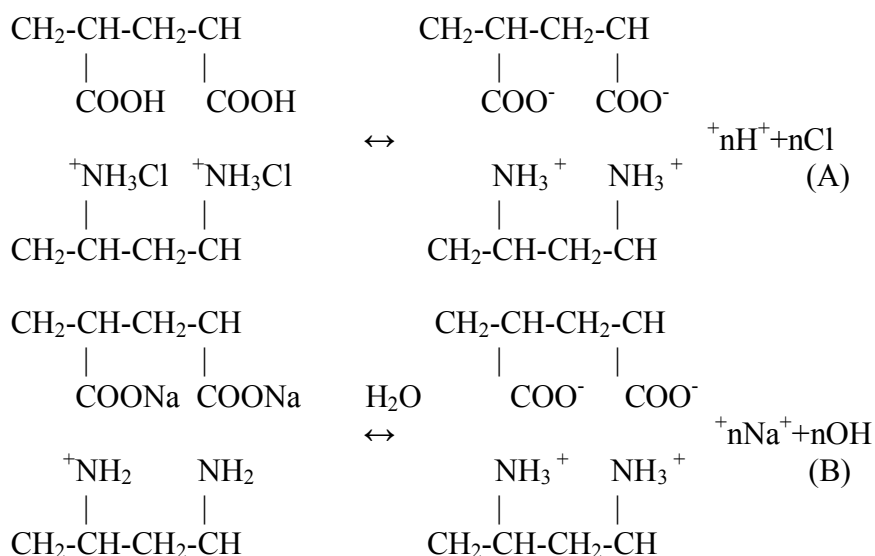
$$\frac{C}{\eta_{sol}} = \frac{1}{A} + \frac{B}{A}\sqrt{C} \quad (19.4)$$

Bu yerda A va B kostantalaridir: A – maksimal ionlangan polimer molekula hajmini ko'rsatadi, B- polion va unga qarama –qarshi zaryadlangan ionlar orasidagi elektrostatik tortishuv qiymatini belgilaydi.

Polielektrolit makromolekulasida har xil tabiatli guruhlar bo'lganligi makromolekula ichida har xil ta'sirlar (ya'ni: elektrostatik, gidrofob va vodorod bog'lar) paydo bo'lishiga olib keladi va neytral polimerga qaraganda polielektrolit zanjirlarini harorat, pH va erituvchilar ta'sirida konformasion o'zgarishlarga moyilligi oshadi. Makromolekulaning konformasiyasini o'zgarishi haqida Mark-Kun Xauvinkning $[\eta] = KM^\alpha$ tenglamasidagi α ning qiymatiga qarab aytib berish mumkin. Ma'lumki α makromolekulani eritmadagi konformasiyasiga bog'liq bo'lib makromolekula globula shaklida bo'lganda 0 qiymatni va tayoqchsimon bo'lganda 2 qiymatni qabul qilishi mumkin. Polielektrolit eritmasida ion kuchi ancha katta bo'lgan hollarda $\alpha=0,5$ ga, ya'ni zanjir statistik kalava shaklini egallaydi, ion kuchi kamayishi bilan α parametrning qiymati ortib boradi. Zaryadlangan holdagi kuchsiz polielektrolitlar va α – spiral holatdagi polipeptidlar uchun $\alpha = 1,5 - 2$ oralig'ida bo'ladi. Polielektrolit bo'kishi, qovushqoqlikni pH ga yoki ionlanish darajasiga bog'liqligini o'rganilgahda ham kuzatiladi. Kuchsiz polikislotaqa ishqor qo'shilganda, suvli eritmada ionlarga to'liq ajraydian polimer tuz hosil bo'ladi. Shuning uchun neytrallanish darajasi ortishi bilan zanjirdagi bir xil zaryadlarning miqdori ko'payib boradi va ularning orasidagi elektrostatik tortishuv kuchlari paydo bo'ladi. Bu esa polielektrolitlarning konformasiyasini yoyilishiga olib keladi. Konformasiyani o'zgarishi esa eritmaning qovushqoqligini bir necha marotaba ortishiga olib keladi. (19.3-rasm) Makromolekulani maksimal yoyilishi $\alpha=0,5-0,8$ qiymatlarida kuzatiladi. Dissosiyalanish darajasi yuqori bo'lgan nuqtalarda qovushqoqlikning kamayishi esa ion kuchini oshishi bilan tushuntirish mumkin.

4. Polielektrolit makromolekulalari orasidagi kooperativ reaksiyalar

Quyi molekulyar elektrolitlar orasida boradigan kimyoviy reaksiyalar bilan polielektrolitlar orasida boradigan reaksiyalar kooperativ xususiyatga ega bo'lganliklari bilan farq qiladilar misol tariqasida kislotali va ishqoriy muhitlar almashuvi reaksiyasini ko'rib chiqamiz:



Ikkala reaksiya ham muvozanat o'ng tomonga siljigan yani kuchsiz polimer kislotasi kuchli quyimolekulyar kislotatani, uning polimer asos bilan bergan tuzidan siqib chiqargan kuchsiz polimer asos esa polimer kislotaning tuzi bilan ta'sirlanib kuchli asos hosil qiladi. Agar yuqorida ko'rsatib o'tilgan reaksiyalar quyimolekulyar elektrolitlar oralarida borganda muvozanat asosan chap tomonga qarab siljigan bo'lar edi (A) va (B) reaksiyalarning mahsulotlaridan biri, dastlabki polimer komponentlarning stexiometrik nisbatda olingandagi va reaksiya to'liq borganda, tuz holdagi komplekslari bo'lib erimaydigan bo'ladilar va muvozanat o'ng tomonga siljigan bo'ladi.

Polielektrolitlar orasida boradigan reaksiyani tugallanish darajasini 0-ni tuz hosil qilgan funksional guruhlarni umumiy funksional guruhlardagi ulushi sifatida aniqlash mumkin (qarama-qarshi zaryadlangan poliektrolitlar aralashmada ekvimol nisbatda bo'lganda):

$$\Theta = C_q / C_0$$

Bu yerda C_k ion bog'larni hosil qiluvchi funksional guruhlarning konstratsiya (mol/l bo'g'in bo'yicha) C_0 -poliektrolitning dastlabki konsentratsiyasi.

Kuchsiz kislota va poliasos to'zining aralashmasini potensimetrik titrlash egri chizig'idan eritmani har xil pHlaridagi 0-ni qiymatini quyidagi formula orqali hisoblash mumkin:

$$C_k = \Theta C_0 = \frac{q_{NaOH}}{V_0} + [H^+] - [H^+]_{pk} \quad (19.5)$$

Bu yerda q NaOH qo'shilgan ishqorning miqdori mol/ekv, V_0 - reaksiya aralashmaning halmi μ : $[H^+]$ - eritmadagi vodorod ionlarinig konsentratsiyasi mol/l $[H^+]_{PK}$ - reaksiyaga kirisha olmagan polikislotani eritmaga chiqarayotgan protonlarning konsentratsiyasi mol/l.

Tenglamadagi uchinchi a'zo $[H^+]_{PK}$ amaliy usul bilan aniqlab bo'lmisligi uchun uni $[H^+]_{PK} = \sqrt{K_{har.pk} C_0}$ tenglama yordamida hisoblash mumkin Bu yerda poliektrolitning xarakteristik ionlashish konstantasi. Lekin 19.5 tenglama bo'yicha hisoblar eritmaning pH ko'rsatkichi shu yoki unga teng vaqtdagina bajarilish mumkin

Ishqoriy muhitda boradigan kuchsiz asos va polikislota tuzi orasidagi reaksiyalarda 0 quyidagi tenglama orqali topiladi:

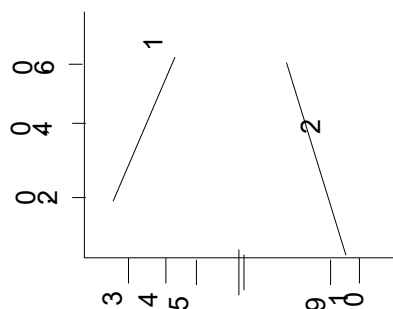
$$C_K = \Theta C_0 = \frac{q_{HCl}}{V_0} + [OH^-] - [OH^-]_{PA} \quad (19.6)$$

Bu yerda - qo'shilgan kislotaning ekvivalent miqdori $[OH^-]$ - reaksiya aralashmadagi gidrooksid ionlarining konsentratsiyasi mol/l; $[OH^-]_{PA}$ -reaksiyaga kirishmagan poliasosning gidrooksid ionlarni konsentratsiyasi mol/l, uni $[OH^-]_{PA} = \sqrt{\frac{K_w C_0}{K_{har.PA}}}$ tenglama yordamida hisoblanadi

K_w -suvning ion ko'paytmasi, $K_{har.PA}$ - polielektrolitning xarakteristik ionlanish konstanstasi

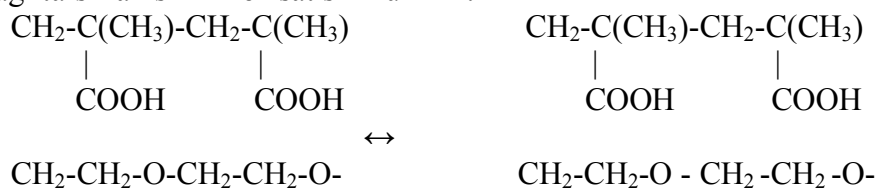
Yuqorida ko'rsatilgan tenglama bo'yicha hisoblarni faqatgina eritmani pOH^- ko'rsatkich poliasosning pOH^- dan katta yoki unga teng bo'lganida bajarish mumkin.

Tajribada keltirilgan θ -ni pHga bog'liqligini polielektrolitlar orasida boradigan reaksiyalar pH o'zgarishining juda tor oralig'ida kooperativ mexanizm bo'yicha borishlarini ko'rsatadi. Bu reaksiyalarni muhim xususiyatlaridan biri, qatnashyotgan reagentlarning polimerlanish darajasi yetarli darajada katta bo'lsa, reaksiyani muvozanat funksional guruhlarni lokal konsentratsiyasiga bog'liq bo'lgan tarzda polimerlarning eritmadagi umumiy konsentratsiyasiga bog'liq emasligidir. Shuning uchun polielektrolitlarni konsentratsiyasi bir necha barobar oshirilishi ham θ -ni pH ga bog'liqligiga ta'sir qilmaydi 19.4 rasmda polikislota va poliasosning tuzi orasida hamda poliasos bilan polikislota tuzi orasida boradigan reaksiyaning pH ga bog'liqligi keltirilgan



19.4 rasm. Polikislota bilan poliasosni tuzi orasida (1) hamda poliasos bilan polikislota tuzi (2) orasida boradigan almashuv reaksiyasining unumini muhitning pH ga bog'liqligi

Koopirativ reaksiyaning yana bir misoli sifatida polimetakril kislota bilan polietilenglikol orasidagi ta'sirlanishini ko'rsatish mumkin:



Bu reaksiya makromolekulyar orasida ketma-ket vodorod bog'lar hosil bo'lishi bilan boradi. Makromolekulyarni qutbli guruhlarini o'zaro bog'lanishi polikompleks zarrachalarining gidrofobligi oshishiga va ularni globula shakliga kelishiga olib keladi. Shunig uchun reaksiyani borishini sitemaning qovushqoqligini o'zgarishini orqali kuzatish mumkin. Polimetakril kislotasini suvdagi eritmasini polietilenglikolni eritmasini qo'shilsa sistemani qovushqoqligini keskin kamayadi va ekvimolyar nisbatda eng minimal qiymatiga ega bo'ladi

Polikompleksning barqarorligini ta'sirlanayotgan makromolekulalarning uzunligiga bog'liq bo'lishligi .

POLIMER+OLIGOMER=POLIKOMPLEKS

ko'rishidagi reaksiyalarda yaqqol namoyon bo'ladi, bu yerda polimer va oligomerlar o'zaro ta'sirlana oladigan makromolekulalar bo'lib oligomer zanjirining uzunligi polimer zanjirining uzunligidan ancha kichikdir. Bunday reaksiyalarda muvozanat konstantasi qiymati oligomer uzayishi ortib boradi.

$$\Delta G = -RT \ln K - \Delta H - T \Delta S$$

qiymati

tenglamada ko'rinib turibdiki K-muvozanat konstantasining

qiymatlarga bog'liq bo'ladi Masalan "n" ta quyimolekulyar

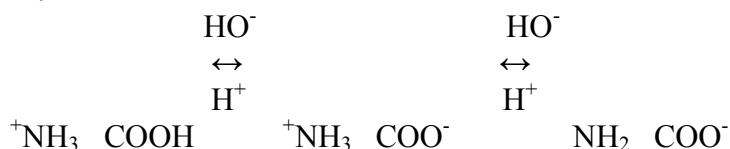
molekulalar polimer zanjiri bilan ta'sirlashsa $\Delta H = n\Delta H_{zn}$ miqdoridagi energiya yutug'iga ega bo'lgan holda $\Delta S = n\Delta S_{zn}$ energiya yo'qilishini kuzatamiz Agar "n" ta zvenolardan iborat bo'lgan oligomer zanjiri polimer molekulasini bilan ta'sirlashsa energiya yutug'i $n\Delta H_{zn}$ dan iborat bo'ladi lekin entropiya hisobiga energiya kamayishi, bo'g'nlar zanjirga bog'langan bo'lganligi uchun, kamroq bo'ladi. Bu esa muvozanatni doim polikompleks hosil bo'lish tomoniga siljitadi .

Agar sistemada oligomer molekulari har xil uzunlikda bo'lsa, polimer tanlash yo'li bilan zanjiri uzunroq bo'lgan oligomer bilan ta'sirlanadi. Agar bir xil uzunlikdagi har xil oligomer matritsa bilan reaksiya kirishsa unda matritsa birinchi holda bog'lanish energiyasi yuqoriroq bo'lgan oligomer bilan bog'lanadi .

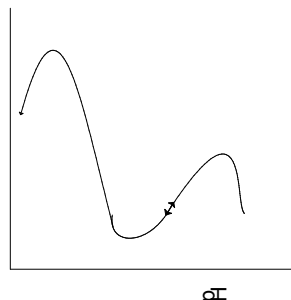
5. Poliamfolinlarning o'ziga xos xususiyatlari

Poliamfolit makromolekulalari bir vaqtda ham kislotali ham asosli guruhlariga egadir. Muhit pH ga qarab ular yoki polikislota yoki poliasos xossalarini namoyon qilishlari mumkin va bu holatlarda ularga, yuqorida bayon etilgan polielektrolitlar xossalarining barchasi xosdir. Lekin poliamfolitlar, har xil tabiatli guruhlar tutganlari uchun o'zlariga xos xususiyatlarga ega bo'ladilar. Poliamfolitlarni o'zlariga xos bo'lgan xususiyatlarni ular eritmalarining qovushqoqligi bilan pH ga bog'liqligini o'rganishda yaqqol ko'rish mumkin bo'ladi.

Poliamfolitlarni o'zlariga xos bo'lgan xususiyatlarini ular eritmalarining qovushqoqligini pH ga bog'liqligini o'rganishda yaqqol ko'rish mumkin bo'ladi. Masalan, birorta oqsilning (jelatinani) eritmasini qovushqoqligini pH ga bog'liqligini ko'rib chiqaylik (14.6 rasm). Eritmada, vodorod ionlarining ma'lum bir konsentrasiyasida, har qanday amfoter birikmada ionlangan asosli guruglarning soni ionlangan kislotali guruhlarining soniga teng bo'lib qoladi va bunday holat izoelektrik holat deb ataladi. Oqsil molekulasini izoelektrik holatida ionlangan guruhlariga ega bo'lishiga qaramasdan, elektroneytral bo'ladi. Shartli ravishda bu holatni quyidagicha ko'rish mumkin:



Oqsillarning kislotaligi asoslilikidan kuchliroq bo'lganligi uchun, izoelektrik niqtasi $pH=7$ dan pastroq boladi. Ya'ni, izoelektrik niqtada, oqsil eritmasidagi ortiqcha karboksil guruhlarining ionlanishini bosib turish uchun ozgina kislota bo'lmog'i lozim.



19.6 rasm. Poliamfolit eritmasini qovushqoqligini pH ga bog'liqligi

Izoelektrik niqtada, makromolekulani butun uzunligi bo'yicha, bir xil miqdorda ionlangan asosli va kislotali guruhlar joylashtirilganligi uchun, bukuluvchan makromolekula o'ralma (kalava) shakliga o'tadi. Har xil zaryadlangan ionogen guruhlarining tortilishi hisobiga, bu o'ralmaning zichligi maksimal entropiya yoki statistik ehtimollik hisoblariga javob beradigan o'ralmaga qaraganda zichroq bo'ladi. Shuning uchun izoelektrik niqtada javob beradigan $pH=4,7$ jelatinaning eritmasi eng kichik qovushqoqlikka ega bo'ladi va bu holatda eritmadagi makromolekulalar qo'zg'almagan o'ralma (globula) shaklini egallab turishadi.

Ishqor yoki kislota qo'shilganda jelatinaning ionlanish darajasini oshiradi va pH ning ortishi kislota guruhlarini, pH ning kamayishi esa asosli guruhlarini dissosiasiyalanishiga olib keladi.

Ikkala kuzatilayotgan holatda ham, yangi paydo bo'lgan bir xil zaryadlar hisobiga polimer zanjiri yoyiladi va molekulyar o'ralmaning zichligi, bukuluvchan makromolekula hosil qilaoladigan o'ralmaning zichligiga qaraganda ancha kamayadi va bu esa eritmaning qovushqoqligini juda ham ortib ketishiga olib keladi. Kislotali va asosli guruhlarining dissosiasiyalanishi ma'lum bir darajaga etganda (ko'pincha 80%), pH ning o'zgarishi eritmaning qovushqoqligini kamayishiga olib keladi. Chunki endi qo'shilayotgan elektrolitlarning ionlari polimer zanjirining zaryadlarini to'sadi va ularning o'zaro itarilishiga halaqit beradi.

Shuni ham aytib o'tish kerakki polimer eritmalarining osmatik bosimini qiymati ularning makromolekulalarini hajmiga bog'liq bo'ladi. ($P=q/MRT/(V-B)$; bu yerda B -makromolekulaning hajmi). Shuning uchun polielektrolit eritmalarining osmatik bosimi pH ga juda bog'liq bo'ladi va bu bog'lanish η - pH bog'lanishga o'xshab ketadi.

Tayanch so'z va iboralar

Polielektrolitlar - eritmalarda ionlarga ajrala oladigan yuqori molekulyar birikmalar

Polikislotalar – tarkibida kislotali guruhlar tutgan polimerlar

Poliasoslar – tarkibida asosli guruhlar tutgan polimerlar

Poliamfolitlar – tarkibida kislotali va asosli guruhlar tutgan polimerlar

Savollar

1. Polielektrolitlarning sinflanishi va ularga misollar keltiring
2. Polielektrolitlarning ionlanishi quyi molekulyar elektrolitlardan qanday farqlanadi?
3. Polielektrolit eritmalaridagi Donnan muvozanatiga tushuncha bering
4. "Polielektrolit bo'kish" nima?
5. Nima sababdan polielektrolitlarning suvli eritmalarining xarakteristik qovushqoqligini aniqlashda izoion suyultirish olib boriladi?
6. Nima sababdan polielektrolit eritmalarining qovushqoqligi pH ga bog'liq?
7. Polielektrolitlar haqida tushuncha bering
8. Polielektrolitlarning izoelektrik niqtasi nima?
9. Interpolimer reaksiyalarga misollar keltiring
10. Nima sababdan interpolimer reaksiyalarning tugallanish darajasi pH ga bog'liq bo'lmaydi?

20-ma'ruza. Polimerlarning strukturasi va fizik mexanik xususlari.

Reja

1. Polimer molekulasi qayishqoqligi
2. Chiziqli amorf polimerlarning fizikaviy holati va xususiyatlari

1. Polimer molekulasining qayishoqligi

Molekuladagi qayishqoqlik mohiyatini tushunish oson bo'lsin uchun, avvalo etan va dixloreten molekulalarini ko'rib chiqaylik. Etan molekulasining modeli 20.1 rasmda keltirilgan.



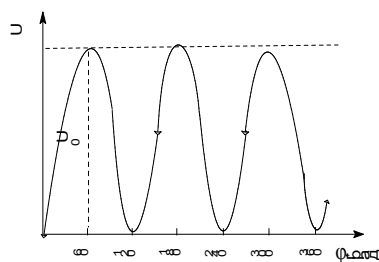
20.1 – rasm. Etan molekulasining fazodagi joylashuv holatlari

a- sis; b- trans -holatlar

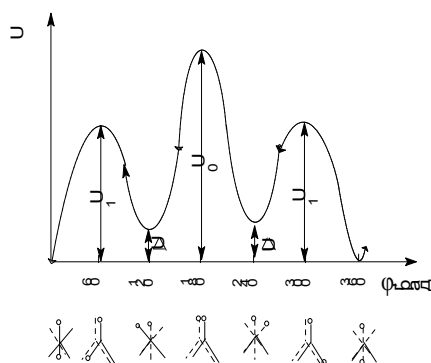
Molekula o'z o'qi atrofida aylanadi, deb faraz qiladigan bo'lsak, bunda vodorod atomlarining fazodagi o'rni C-C bog' o'qi atrofida o'zgarib, etan molekulasini turli konformasion shaklga ega bo'lishi mumkin. Bir holatda birinchi metil guruhdagi vodorod atomlari ikkinchi metil guruhdagi vodorod atomlari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

Molekula bir holatdan ikkinchi holatga o'tganda, uning potensial energiyasi U burilish burchagi φ ga mos ravishda o'zgaradi, ya'ni $U = f(\varphi)$ bo'ladi. Agar etan molekulasini (a) holatdagi potensial energiyasini U_1 (b) holatdagi potensial energiyasini U_2 desak, ular bir- biriga teng bo'lmaydi: $U_1 \neq U_2$ Etan molekulasining potensial energiyasini burilish burchagiga bog'liq holda o'zgarishi rasmda ko'rsatilgan. Rasmdan ko'rinib to'ribdiki, burilish burchagi 360° ga etganda etan molekulasining potensial energiyasining o'zgarishi har 60° da maksimum va minimumlardan o'tadi va minimumlar burchakning 0° ; 120° ; 240° ; 360° qiymatlariga mos keladi.

Dixloreten molekulasining simmetriya darajasi etan molekulasidan kam bo'lganligi uchun atomlar guruhlarining bir- biriga nisbatan fazoda erkin aylanishi natijasida bir xil ehtimollikka ega bo'lgan 4 xil shakl o'zgarishi sodir bo'lishi mumkin. Qolgan shakl holatlari shu shakl o'zgarishining ko'zgudagi aksidir. Bunda molekulaning potensial energiyasining burilish burchagiga bog'liq holda o'zgarishi, etan molekulasiga qaraganda ancha murakkab bo'lib φ burchakning 0° ; 120° ; 240° qiymatlaridan minimumga ega bo'ladi (15.2-15.3- rasm). Energiyaning maksimum va minimum holati orasidagi farq energetik yoki potensial g'ov (to'siq) deb ataladi.



20.2 – rasm. Etan molekulasida potensial energiyaning metal atomlar guruhini burilish burchagiga bog'liqligi.



20.3 – rasm. 1,2-dixloretnan molekulasi potentsial energiyani metal guruhini burilish burchagiga bog'liqligi.

Etan molekulasida uchun energetik g'ov 11,7 kJ/mol ga teng. Demak, etan molekulasi ham ichki aylanish chegaralangan bo'lib, u potentsial g'ov tufayli erkin bo'lmaydi. Muvozanat holat atrofida esa metil guruhlar minimum potentsial energiya bilan tebranishi mumkin.

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

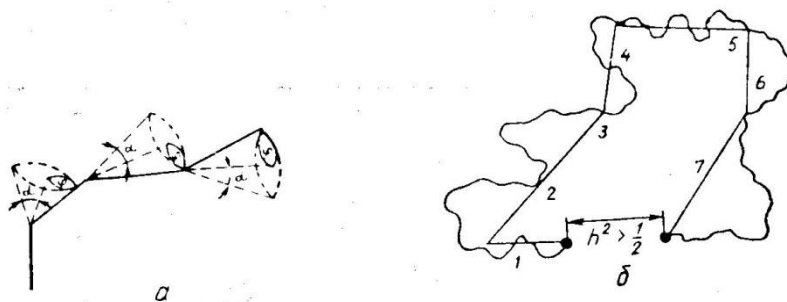
Issiqlik harakati natijasida uzunligi yetarlicha katta bo'lmagan makromolekula fazoda asta – sekin har xil shakllarni, ya'ni cho'zinchoq yoki chigal tartibsiz g'ujanak shakllarni olishi mumkin.

Polimer zanjirlarining issiqlik harakati tufayli hosil bo'lgan bunday aylanish izomerlari makromolekulalarining konformasiyalari deb ataladi (15.4-a rasm)

Makromolekulada konformasiyalar soni shu molekulaning fazoda joylashgan uchlari orasidagi masofa uzunligiga bog'liq. Masofa uzunligi qancha kichik bo'lsa, makromolekulaning shakl o'zgarishi shuncha ko'p va alohida olingan har qaysi konformasion holat barqaror bo'ladi. Demak, makromolekula uchlari orasidagi masofa uzaygan sari konformasiyalar soni kamayib boraveradi va bu masofa molekulaning xususiy uzunligiga teng bo'lganda, konformasiya soni birga teng bo'ladi. Bunday holat tashqi energiya hisobiga molekulani uchlari cho'zib, atomlarni bir chiziqqa tizilganda sodir bo'lishi mumkin. Amalda u kamdan – kam hollarda ro'yobga chiqadi. Aksincha, makromolekulaning chigal, tartibsiz g'ujanak holati ko'proq uchraydi.

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

Makromolekulalarning har xil konformasiyalarga o'tish xususiyati makromolekula qayishqoqligini xarakterlaydi. Makromolekula qayishqoqligini statik buralgan zanjir uchlari kvadrat masofasi bilan belgilash mumkin. Zanjir qanchalik qayishqoq, h^2 shunchalik kichik bo'ladi. Aksincha bo'lganda esa, ya'ni zanjir qanchalik qattiq bo'lsa, h^2 ning qiymati shunchalik katta bo'ladi. (20.4-b, rasm)



20.4-rasm Makromolekulaning fazodagi konformasion holatlari (a) va ularning makromolekula zanjiri uchlari orasidagi masofadagi bog'liqligi (b)

Makromolekula qayishqoqligini miqdoriy xarakterlash uchun segment tushunchasi kiritiladi. Bu tushunchaning mohiyati quyidagicha. Chegaralangan aylanma harakat tufayli makromolekula zanjiridagi ayrim guruhlar va bo'g'inlarining aylanishi erkin bo'lmaydi. Ularning aylanishiga har xil energetik to'siqlar qarshilik qiladi. Biroq makromolekula zanjirining shunday modelini ko'zimiz oldiga keltirish mumkin, unda zanjirning ayrim qismlari erkin aylana olsun. Ammo bunday

uchastkaning kattaligi haqiqiy bo'g'inning o'lchamidan katta bo'ladi. Bunda makromolekuladan paydo bo'ladigan konformasiyalar soni har ikki qism uchun ham bir xil bo'ladi.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Harorat past bo'lsa, makromolekulaning potensial energiya qiymati energetik to'siq ko'rsatgichidan ancha kichiq bo'ladi, bunda bo'g'inlar muvozanat holat atrofida tebranma harakat qila oladi. Harorat ortishi bilan issiqlik harakat energiyasi oshadi, bunda tebranma harakat kuchayib,

alohida bo'g'inlarning aylanishiga imkoniyat yaratiladi. SHu sababdan zanjir qayishqoq bo'lib, materilaning elastigi oshadi. Masalan, polistrol yoki polimetilmatakrilat uy haroratida dag'al bo'lib 80 * da esa elastiklakka ega bo'ladi. SHuningdek, xona haroratida cho'ziluvchan bo'lgan elastik tabiiy kauchuk harorat pasaygach, dag'al va mo'rt bo'lib qoladi.

2. Chiziqsimon amorf polimerlarning fizikaviy holati ba xususiyatlari

Ma'lumki moddalarning qaynash haroratlari molekulyar og'irlik ortib borishi bilan ko'tariladi. Odatda polimerlarda molekulyar og'irlik nihoyatda katta bo'lgani uchun ularning qaynash haroratlari juda yuqori bo'ladi. SHuning uchun hamma mavjud bo'lgan polimerlarning qaynash haroratlari ularning parchalanish haroratidan yuqori bo'ladi, shu sababdan polimerlarni gazsimon holatga o'tkazib bo'lmaydi.

Demak, quyi molekulyar moddalarda uch agregat holat – gazsimon suyuq va qattiq holat mavjud bo'lgani holda polimerlar faqat ikki agregat holatda qattiq va suyuq holatlarda bo'lishi mumkin.

Qattiq moddalar kristall yoki amorf holda bo'lgani singari polimerlarda ham amorf yoki kristall holatlar mavjud. Oddiy jismlarning amorf holatlari yaxshi o'rganilgan. Ko'pgina hollarda jismlarni o'ta tez sovitsak, amorf ko'rinishga o'tadi. Masalan, glesirin yoki suvni tez sovitganimizda hosil bo'lgan amorf massa tiniq va mo'rt bo'lib, shishani eslatadi. Moddalarning bunday holati *shishasimon holat* deyiladi.

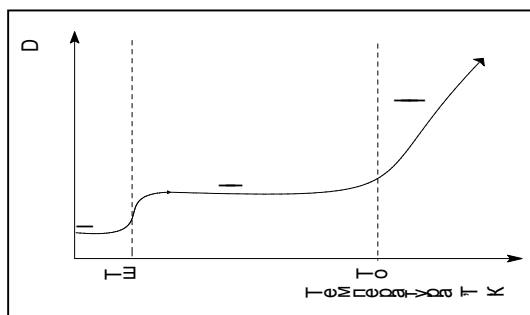
Amorf polimerlar ham bir qator fizikaviy xususiyatlari va tashqi ko'rinishi bilan oddiy shishaga o'xshab ketadi. Ular tashqi kuch ta'sirida ozgina deformasiyaga uchraydi. Ma'lum sharoitda mo'rt bo'ladi. SHuning uchun polimerning bu fizikaviy holati *shishasimon holat* hisoblanadi.

Suyuq holatdagi polimerlar ham amorf tuzilishda bo'lib, ko'p xususiyatlari bilan oddiy suyuqliklarni eslatadi. Ular ham ozgina tashqi kuch ta'sirida shaklini qaytmas darajada o'zgartiradi. Ammo suyuqliklardan polimer suyuqliklarining qovushqoqligi juda katta bo'lishi bilan farq qiladi. Shuning uchun ham polimerlarning oquvchanligi oddiy suyuqliklar oquvchanligidan tubdan farq qiladi. Polimerlarning bunday holati *qovushqoq – oquvchanlik holati* deyiladi.

Amorf polimerlarda yuqorida qayd qilingan ikki holatdan tashqari elastiklik holati deyiladi. Bu holat faqat polimerlar uchun xosdir. Shu holatdagi polimerlar uncha katta bo'lmagan kuch ta'siri ostida katta qaytar demormasiyaga uchraydi. Bu holat polimerlarning qovushqoq – oquvchan holati bilan shishasimon holati orasida vujudga keladi.

Demak, polimerlarda deformasiyalanish yuqori bo'lgani uchun ularni shishasimon holatdagi modda deb qarab bo'lmaydi, ikkinchidan, yuqori elastiklik holatida u oddiy suyuqliklardek oquvchanlikka ega bo'lmay qaytar tarzda deformasiyalanadi. SHunday qilib, chiziqli amorf polimerlar uchun uchta fizikaviy holat: *shishasimon, yuqori elastiklik va qovushqoq – oquvchan holatlar* mavjud. Bu holatlarning har birida o'ziga xos mexanikaviy va fizikaviy xususiyatlar bor. Texnikada ulardan keng foydalaniladi. Masalan, qayta ishlash sharoitida shishasimon holatda bo'lgan polimerlar tola, lak, kinolentalar olishda qo'llanilsa, oddiy sharoitda yuqori elastik holatdagilari rezina sanoatida ishlatiladi. Nihoyat, zarur bo'lsa, polimerlarni qayta ishlashdan oldin oquvchan holatga o'tkaziladi. Shuning uchun shishasimon holatdan yuqori elastiklikka, undan qovushqoq-oquvchan holatga o'tish haroratlari amorf polimerlarning asosiy xususiyatlarini belgilaydi.

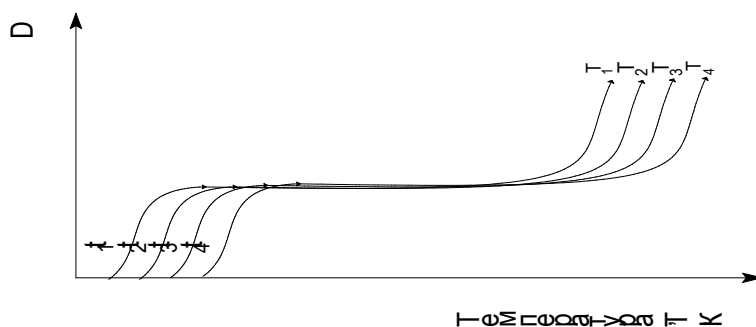
Polimerlarni bir holatdan ikkinchi holatga o'tish haroratlari oraliq'i termomexanik usul bilan aniqlanadi. Bu usul polimer deformasiyasini doimiy mexanik kuch ta'siridagi keng harorat oraliq'ida o'lchashga asoslangan. Odatda tajriba uchun turli maxsus qurilma asboblardan foydalaniladi va olingan natijalar asosida o'rganilayotgan polimer deformasiyasining haroratga bog'liqlik grafigi chiziladi. Bu grafik «Termomexanik egri chiziq» deb ataladi. 15.5 rasmda chiziqsimon amorf polimerlarga xos bo'lgan termomexanik egri chiziqlar keltirilgan.



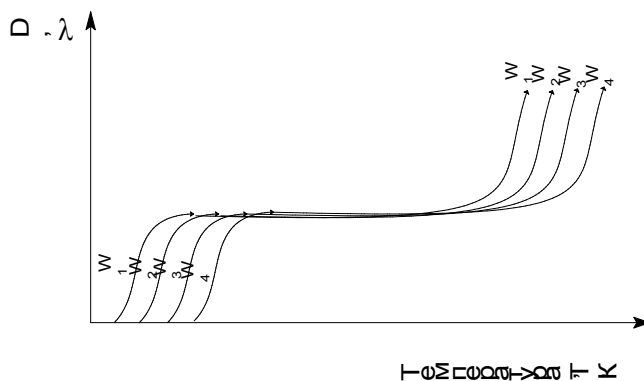
20.5- rasm. Chiziqsimon amorf polimerning termomexanik egri chizig'i

20.5 rasmdan ko'rinib turibdiki, shishalanish haroratigacha (T_{sh}) polimer moddalari qattiq holatda bo'lib, kam deformasiyalanadi. Mavjud hamma polimerlar shartli ravishda qabul qilingan T_{sh} - haroratidan past haroratlarda shishasimon holatda bo'ladi (I holat). Harorat ko'tarilishi bilan deformasiya sezilarli o'rta boradi. Bunda qattiq va mo'rt bo'lgan polimer jism avval yumshab, so'ngra elastiklasha boradi. (T_0). Bu (II holat) – oraliq polimerning yuqori elastiklik holati bo'lib, bu oraliqdagi polimer qaytar deformasiyaga uchraydi. Harorat yana ko'tarilsa, deformasiya juda tez oshib ketadi. Harorat T_0 - dan yuqori bo'lganda polimer qovushoq- oquvchan holatga o'tadi. Bu holatda polimer namunasi qaytmas deformasiyaga uchraydi. (III holat) (20.5- rasm)

Shunday qilib, chiziqsimon amorf polimerlar qizdirilganda shishasimon holatdan yuqori elastik holat orqali qovushoq- oquvchan holatga o'tadi. Bir holatdan ikkinchi holatga o'tishda ma'lum harorat oralig'i mavjud bo'lib, bu oraliqlarning katta – kichikligi polimerning tuzilishi, kimyoviy tarkibi va ta'sir etuvchi kuch tezligiga hamda haroratning ko'tarilishiga bog'liq bo'ladi. 20.6, 20.7 – rasmlarda berilayotgan kuch va haroratning ko'tarilish tezligi ta'sirida polimerlarning deformasiyalanish grafiklari keltirilgan.

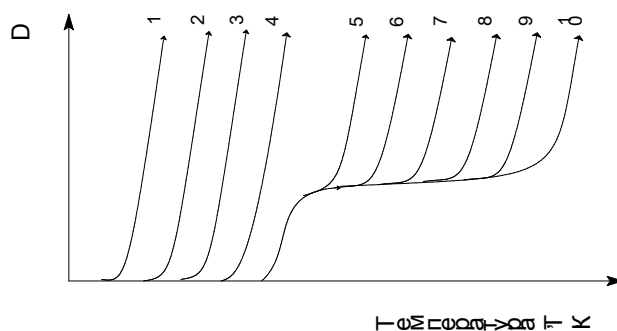


20.6-rasm. Termomexanik egri chiziqqa tashqi kuch chastotasining (F) ta'siri



20.7-rasm. Ta'sir etuvchi kuch doimiy bo'lganda termomexanik egri chiziqni haroratni ko'tarilish tezligiga bog'liqligi

Rasmdan ko'rinadigan, ta'sir etuvchi kuch tez- tez takrorlanganda, hamda harorat ko'tarilishining tezligi oshganda yuqori elastiklik va plastik deformasiya nisbatan yuqori harorat oralig'ida namoyon bo'ladi. Qisqasi polimer namunasining shishalanish va oquvchan holatlarga o'tish chegarasi haroratning o'sish tomonga siljigan bo'ladi. SHuning uchun polimer moddalarining shishalanish va oquvchanlik haroratlarini taqqoslashda, ularning termomexanik egri chiziqlari bir xil sharoitda olingan bo'lishi shart. Amorf polimerlarning uch fizikaviy holatni alohida – alohida o'rganishdan avval polimer molekulyar massasining T_{sh} va T_0 ga ta'sirini, shuningdek, yuqori elastik holat harorat oralig'ining nimalarga bog'liq ekanligini ko'rib chiqamiz.



20.8-rasm. Bir gomologik qatordagi chiziqsimon amorf polimerlarining qovushqoq- oquvchan holatga o'tish haroratini polimerlanish darajasiga bog'liqligi (rasmda raqamlanish soni ortishi bilan molekulyar massasi ortib boradi)

20.8- rasmda bir gomologik qatordagi chiziqsimon amorf polimerlarining termomexanik egri chiziqlari keltirilgan. Bu gomologik qatorning quyi a'zolari (1-4 egri chiziqlar) faqatgina shishasimon va oquvchan holatlar uchun berilgan, bu holatda ularning mexanik xususiyatlari quyi molekulyar amorf moddalar xususiyatiga o'xshaydi. Qatorning polimerlanish darajasi oshib borishi bilan polimerlarga xos elastik (4-10 egri chiziqlar) namoyon bo'ladi. Rasmdan yana shu narsa ayonki, quyi molekulyar amorf moddalarning T_{sh} va T_0 lari bir- biriga juda yaqin, gomologik qatorda bu oraliqning o'sishi bir xil. Polimer moddalar uchun esa T_{sh} va T_0 ning molekulyar massaga qarab o'zgarishi turlicha: molekulyar massaning ortishi bilan T_0 kattalashib borgan sari T_{sh} deyarli o'zgarmay qoladi. Bu quyidagi xol bilan bog'liq: Oquvchanlik – butun molekulaning siljishidir. SHu sababdan molekula uzunligining ortishi bilan T_0 ning ko'tarilishi tabiiy. YUqori elastik holat esa makromolekulaning qayishqoqligi, ya'ni makromolekula alohida qismlari sinmentlarining harakatiga bog'liq. SHuning uchun makromolekulaning uzunligi o'z sigmentining uzunligidan kattalashgach, yuqori elastik holat boshlanish harorati molekulyar massaga bog'liq bo'lmay qoladi, ya'ni T_e turg'unligicha qolaveradi. Bundan segment kichik bo'lsa ham molekulyar massasi kichik bo'lgan polimerda shishalanish harorat mavjud va yuqori elastik holat vujudga kelaveradi degan xulosa kelib chiqadi. Demak, segmentning kattaligi mazkur polimerning yuqori elastiklik holati namoyon bo'lgandagi molekulyar massasi ko'rsatgichiga teng bo'ladi. Segmentning molekulyar og'irligini bilgan holda Kargin va Slonimskiy formulasi asosida polimerning molekulyar massasini topish mumkin:

$$\lg M = \lg M_c + \frac{B(T_0 - T_{sh})}{C + (T_0 - T_{sh})} \quad (20.1)$$

bu erda M – polimerning molekulyar massasi; M_c - segmentning molekulyar massasi; T_0 ; T_{sh} - polimerning oquvchanlik va shishalanish haroratlari; B va C lar esa har qaysi polimer gomologik qator uchun xos bo'lgan konstansalar.

Polimerlarning termomexanik egri chizig'i faqat molekulyar massaga bog'liq bo'lmasdan, balki makromolekuladagi bo'g'inlarining kimyoviy tarkibi va tuzilishiga ham bog'liqdir.

Amalda T_{sh} va T_0 larning qiymati bir- biridan keskin farq qilishi mumkin. SHuning uchun goho faqat ikki va hatto bir fizikaviy holatga ega bo'lgan polimerlar ham uchrab turadi. Masalan, parchalanish harorati shishalanish haroratidan yuqori-yu, oquvchanlik haroratidan past polimer qizdirilganda u yuqori elastik holatga o'ta boradi: ammo uni qovushoq – oquvchan holatga o'tkazib bo'lmaydi, chunki u parchalanib ketadi. Bunday polimerlarga poliakrilonitril, polivinilxlorid, polivinil spirt va boshqalar misol bo'la oladi. Polimer zanjiri qancha dag'al bo'lsa, polimerda T_{sh} shu qadar yuqori bo'ladi. U qizdirilganda yuqori elastik holatga o'tmasdanoq parchalanib ketadi. Masalan, nitrosellyuloza va sellyulozaning bir qator efirlari faqat shishasimon holatdagina mavjud.

Shunday qilib, polimerlarga uch fizikaviy holat mansub bo'lsa ham, ba'zi hollarda ular goh yuqori elastiklikka, goh qovushoq – oquvchanlikka, goho ikkalasiga ham ega bo'lmasligi, mumkin, ammo barcha polimerlar uchun shishasimon holat mavjud.

21-ma'ruza. Polimerlarning fazaviy holatlari.

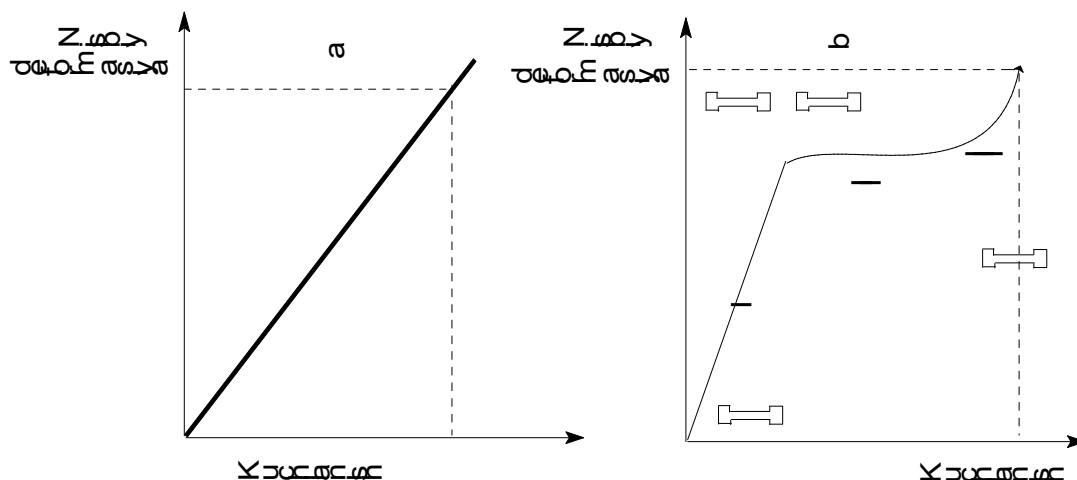
Reja

1. Amorf polimerlarning shishasimon holati
2. Qovushqoq – oquvchanlik holati
3. Amorf polimerlarning yuqori elastik holati

Amorf polimerlarning shishasimon holati

Polimer moddalarining shishasimon holati past molekularli moddalarning shishasimon holatidan keskin farq qiladi. Bu holatda polimerlar yaxshi deformasiyalanish xossasi borligi bilan xarakterlanadi. Odatda past molekularli birikmalarda yuqori elastiklik holati mavjud bo'lmaganligi uchun, ular sovitilganda oquvchan holatdan to'g'ridan – to'g'ri shishasimon holatga o'tadi. Bunda ularning molekularidagi aylanma va ilgarilanma harakatlar deyarli yo'qolib, faqat tebranma harakat nisbatan yuqori bo'ladi. Tashqi kuch ta'sirida molekularni o'zaro o'rin almashinishga majbur etish, ular orasidagi bog'lanishning o'zilishiga va pirovardida jism shaklining buzilishiga olib keladi. Shuning uchun ham shishasimon ko'rinishdagi past molekulyar moddalar mo'rt bo'lib, tashqi kuch ta'sirida tezda sinadi.

Polimerlarda esa suyuq holatdan shishasimon holatga o'tish yuqori elastik holat orqali sodir bo'ladi. Bunda polimer o'z elastikligidan ayrilish uchun qayishqoqligini butunlay yo'qotishi kerak. Polimerlarni shishalanish jarayonida makromolekula bo'g'inlarining ma'lum qismigina o'z harakatchanligini yo'qotadi. Bu holatda makromolekulada harakatlar asosan uning uchlari va yon guruhlari hisobiga, shuningdek makromolekulaning qayta orientasiyalangan va harakatchanligini saqlab qolgan ma'lum qismi borligi tufayli ruyobga chiqadi. Harakatchanligini yo'qotgan bo'g'inlarning uzunligi segmentlar qiymatidan kichik bo'lgandagina molekulaning qayishqoqligi yo'qolib polimer shishasimon holatga o'tishi mumkin. Shishasimon holatda polimerlar mexanik nuqtai nazardan egiluvchanlik modelini doimiy saqlaydigan moddalarga, ya'ni ideal egiluvchan jismlar (guk jismlari) toifasiga kiradi. Bunday xulosa polimerlarni kichik kuchlanishlar ta'siri ostida egiluvchanligini o'rganishni taqazo etadi. Shishasimon amorf polimerlar ikki holatda mo'rt va mo'rtmas holatlarda bo'lishi mumkin. Bu holatlar esa mo'rtlanish harorat chegarasi bilan farqlanadi. Mo'rtlanish haroratidan pastda polimerlar mo'rt jismlarga o'xshash bo'lib, juda kam deformasiyalanadi. Bunda deformasiyaning rivojlanishi Guk qonuniga bo'ysunadi. (20.9 – rasm, a)



20.9-rasm. Bir o'q bo'ylab cho'zilayotgan polimer namunasini mo'rt (a) va plastic o'zilishida (b) nisbiy deformasiya bilan kuchlanish orasidagi bog'lanish

Agar deformasiyani 1-3 foizdan oshirmoqchi bo'lsak, polimer mo'rt jismlardek uziladi yoki sinadi. Demak, shishasimon polimerlarning tashqi ta'sir ostida ozgina deformasiyalanib uzilish yoki sinish harorati polimerning mo'rtlik harorati T_m deyiladi. Xo'sh, mo'rtlik harorati nimalarga bog'liq?

T_m - avvalo polimer makromolekulasining qayishqoqligiga bog'liq. Darhaqiqat, makromolekulaning qayishqoqligi katta bo'lganda, ya'ni segment qiymati kichik bo'lganda, polimerni sovitish jarayonida harakatchanligini yo'qotgan halqalarning soni ko'p bo'ladi. Bunda molekular o'z joylashuvini tez va tartibli o'zgartirib, zich struktura hosil qiladi. Demak, molekula

qancha qayishqoq bo'lsa, shishasimon holatda polimer makromolekulalari shuncha zich joylashadi, ya'ni polimer ancha mo'rt bo'ladi. Bunday strukturali makromolekulaning deformasiyalanishi juda katta kuch talab qiladi. Bu kuch ta'siri ostida polimer egilish yoki cho'zilishga ulgurmay o'zilib ketadi. Bunday polimerlar masalan, tabiiy kauchuk, poliizobotilenda T_m - deyarli T_o ga teng bo'ladi, ya'ni ayni polimerning mo'rtmas holati bo'lmaydi.

Polimerning mo'rtlik harorati unga ta'sir qilayotgan kuch kattaligiga va bu kuchning berilish tezligiga ham bog'liq. Polimerning cho'zilishi va unga ta'sir qancha kam bo'lsa, mo'rt holatdagi polimer namunasi past haroratda o'ziladi. SHuning uchun goho bir polimer uchun har xil aniqlangan. T_m bir- biridan bir oz farq qiladi.

Agar polimer molekulasining qayishqoqligi kam bo'lsa, molekulalar shishasimon holatda g'ovak struktura hosil qiladi. Bunday shishasimon polimerlarda g'ovak joylashgan segmentlar orasidagi o'zaro ta'sir kam bo'lganligan ularda majburiy elastik deformasiyani ko'zg'ash imkoniyati bo'ladi.

Zanjiri dag'al polimerlarda, masalan, amorf polimetilmatakrilat va polietilentereftalatda mo'rtlik harorati shishalanish haroratidan ancha past bo'ladi va shuning uchun mo'rtmas holat harorati bir necha o'n harorat darajasiga teng bo'ladi. Bunday polimerlar shishasimon holatda katta kuch bilan cho'zilsa, u o'z shaklini birmuncha o'zgartira oladi (15.9 - rasm). Ular qattiq moddalar kabi tashqi kuch ta'siridan avval kam cho'ziladi, ya'ni «Bo'yincha» hosil bo'lishi bilan xarakterlanadi, lekin kuchning ortishi bilan shishasimon namunadagi «bo'yincha» o'zayadi. Nixoyat, «Bo'yinchada» uchinchi bosqichda o'zilishi sodir bo'ladi. Polimerning bu bosqichdagi mexanikaviy xususiyati oddiy qattiq moddalarniki singari bo'ladi. Birinchi va uchinchi bosqichlarda sodir bo'layotgan cho'zilish ta'sir kuch olinishi bilanoq yo'qoladi. Ikkinchi bosqichdagi cho'zilishi esa ta'sir etuvchi kuch olinishi bilan deyarli o'zgarmay qoladi. SHuning uchun bu hodisani qaytmas deformasiya deyish mumkin. Ammo, aslida bu qaytar deformasiyadir; chunki namuna shishalanish haroratidan yuqorida cho'zilganda, ta'sir etuvchi kuch olinishi bilan material o'z shaklini qayta egallaydi. SHishasimon holatda makromolekuladagi harakat tezligi muhit qovushoqligi ta'siridan juda oz o'zgaradi. Tashqi kuch bu harakatni birmuncha tezlashtirishi mumkin. Tashqi kuch ortib borishi bilan egiluvchan molekulalar fragmentlarining o'rin almashishlari tezlashadi. Hosil bo'lgan «bo'yincha»da esa makromolekulalar tashqi ta'sir kuchi yo'nalishi bo'ylab orientasiyalana boshlaydi. Qisqasi, izotrop holatdan majburiy elastikligi makromolekulalarning bir- biriga nisbatan harakatiga, bo'lar orasidagi o'rtacha masofaning o'zgarishiga bog'liq bo'lmay, egiluvchan zanjirsimon molekulalar fragmentlarining shakl o'zgarishiga bog'liq bo'ladi. SHakl tashqi kuch ta'sirida o'zgarganligidan shishasimon holatdagi polimer majburan deformasiyalanadi. Amalda makromolekulalari orientirlangan mustahkam va pishiq polimer tolalar va plenklar tayyorlashda shishalanish va mo'rt holga o'tish haroratlari oraliqida polimerlar qayta ishlanadi.

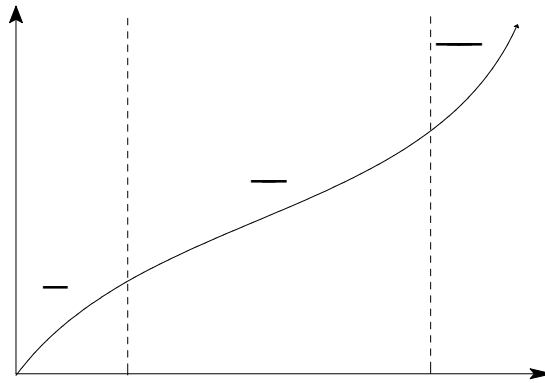
3. Amorf polimerlarning yuqori elastik holati

Polimerlarning yuqori elastik holati ularning shishalanish harorati bilan qovushoq – oquvchan holatga o'tish harorati oraliqida yotadi. Polimerlarda bu holatda juda katta qaytar deformasiya (yuqori elastik holat) borligi bilan xarakterlanadi. Bunday polimerlarni yaqqol misoli sifatida to'rsimon tuzilishga ega bo'lgan kauchukni (rezinani) ko'rsatib o'tishimiz. mumkin.

Odatda yuqori elastik holatdagi polimerlar oddiy qattiq jismlardan elastik deformasiyaning yo'zlab – minglab martaba kattaligi bilan farqlanadi. Ayniqsa biror qattiq jism, shuningdek yuqori elastik holatdagi polimer materiallarni bir kattalikdagi deformasiyaga uchratilsa, kuchlarning farqi hayratda qoldirarli darajada katta bo'ladi. Masalan, diametri 1 mm bo'lgan po'latsimon simni ** o'zaytirish uchun 1600 * kuch sarflansa, shuncha kalanlikedagi kauchuk ipni 1 % ga cho'zish uchun 0,001 * kuch sarflanadi. Demak, po'latning YUng moduli kauchuknikidan taxminan 160000 marta katta ekan.

Darhaqiqat, polimer yuqori elastik holatda o'ta sezilarli darajada katta deformasiyaga uchraydi. SHuning uchun uni shishasimon qattiq modda deb bo'lmaydi. Polimer bu holatda qaytmas oquvchanlikka ega emas – tashqi kuch ta'siri bo'lmasa u ma'lum shaklga ega. Demak, u oddiy oquvchan suyuq modda ham emas. Bundan tashqari elastiklik modulining harorat ortishi bilan ko'tarilishi, ya'ni tashqi deformasiyalovchi kuchga qarshilikning gazlardagidek ortishi, yuqori elastik holatdagi polimerlarning gazlarga o'xshashligini ko'rsatadi. Polimerlarning yuqori elastik

holatdagi bunday xususiyatlari makromolekula zanjirining qayishqoqligidan kelib chiqadi. Alohida olingan bo'g'inlarning murakkab tebranma, aylanma harakati natijasida polimer makromolekulalari muvozanat holda ko'pincha betartib, g'ujanak shaklda bo'ladi. Molekula tashqi kuch ta'sirida to'g'rilanayotganda bo'g'inlarning tebranma harakati tashqi kuchga qarshilik qilgani uchun deformasiyaga qarshi kuch vujudga keladi. Elastiklik mohiyatini yaxshi tushunish uchun kauchukning cho'zilish deformasiyasini ko'rib chiqaylik. Kauchuk namunasi ozgina kuchlanish ta'sirida ham yaxshi deformasiyalanadi. Bunda namunaning hajmi o'zgarmasdan cho'ziladi. Demak, kauchukni deformasiyalanish jarayonida makromolekulalar orasidagi masofa o'zgarmasdan doimiylikicha qoladi. Sistemaning ichki energiyasi ham o'zgarmaydi. (20.10 - rasm) .



20.19-rasm. Yuqori elastik holatdagi polimerni cho'zilish deformasiyasining kuchlanishiga bog'liqligi

Rasmda bir o'q bo'ylab cho'zilayotgan kauchukni elastik deformasiya yo'li ko'rsatilgan. Rasmdan ko'rinib turibdiki, faqatgina kam (2-3) kuchlanish ostida deformasiya bir – biriga to'g'ri proporsional bo'lib, GUK qonuniga rioya qiladi. Bu esa deformasiyaning 1 bosqichiga to'g'ri keladi, 2 bosqichda esa kuchlanishning ozgina o'zgarishi namunani juda katta deformasiyalanishiga olib keladi. Bu bosqichda elastik moduli doimiy bo'lmay, ta'sir etayotgan tezligiga va kattaligiga bog'liq bo'ladi. Shunga qaramasdan egiluvchanlik modulining qiymati 0,2 –1 MPa orasida yotadi. Bu ko'rsatgich taxminan gazlarning egiluvchanlik moduliga tengdir. Harorat ko'tarilishi bilan elastiklik moduli oshadi, elastik deformasiyaning ortishi namunaning isishi bilan boradi. Rasmdagi uchinchi qismda esa katta kuchlanish ostida ham deformasiyalanish juda oz bo'ladi. Bu esa deformasiya natijasida namunaning ichki strukturasi o'zgarish sodir bo'lishini ko'rsatadi, ba'zan esa deformasiya polimerda kristallanish jaryoni borishi bilan xarakterlanadi. SHunday qilib, makromolekulaning qayishqoqligi yuqori elastik deformasiyaning sodir bo'lishiga sababchi bo'ladi. Demak, polimerning elastikligi *bir tomondan* makromolekula qayishqoqligiga va *ikkinchi tomondan* polimerga elastiklik beruvchi kuch ta'siri tezligiga bog'liq bo'ladi.

Eni polimer namunasining bir o'q bo'ylab cho'zilish qonuniyatlarini termodinamika nuqtai nazaridan ko'rib chiqaylik.

Termodinamikaning birinchi qonuniga binoan: $\delta Q = dU + \delta A$ (1)

bunda δQ - deformasiyalanuvchi namunaga berilgan juda kichik issiqlik miqdori;

dU - deformasiyalanayotgan namuna ichki energiyasining o'zgarishi;

δA - sistemaning deformasiya vaqtida bajargan eng kichik ishi.

(δQ va δA - issiqlik va ishning xarakteristik funksiya emasligini ko'rsatadi; dU esa ichki energiyaning xarakteristik funksiya ekanligini ko'rsatadi, chunki U sistemaning faqat dastlabki va oxirgi holatlarga bog'liq)

Termodinamikaning ikkinchi qonuniga binoan: $\delta Q \leq TdS$ (2)

bunda T - absolyot harorat;

dS - deformasiyalanayotgan namuna entropiyasining o'zgarishi.

Bu ikki formuladan quyidagi formulaga ega bo'lamiz.

$TdS \geq dU + \delta A$ (3)

Namuna tashqi kuch f ta'sirida dl ga o'zaytirilsa, $f dl$ ish bajariladi, desak $\delta A = - f dl$ bo'ladi. Buni (3) formulaga qo'yib, $\delta U - TdS - f dl \leq 0$ (4) ni olamiz.

Muvozanat sharoitida (4) formuladan chap qismi nolga teng. Agar cho'zilish jarayoni izotermik bo'lsa,

$$f dl = \delta (U - TS) = gF \quad (5)$$

Bu tenglamadagi $f = U - TS$ namunaning erkin energiyasi (Gelm Golsning erkin energiyasi) (5) formuladan

$$f = \left(\frac{dF}{dl}\right)_T = \left(\frac{dU}{dl}\right)_T - T\left(\frac{dS}{dl}\right)_T$$

(6) tenglamadan ko'ramizki, namunani deformasiyalash uchun berilgan kuch deformasiya vaqtida ichki energiya va entropiya o'zgarishining qarshiligiga uchraydi.

Shunday qilib, polimerlarning deformasiyalanishida vujudga keladigan elastiklik faqat ichki energiya va entropiya o'zgarishi bilan ruyobga chiqadi.

Elastiklikning bir ko'rinish bo'lmish ideal kristall elastikligi misolida $\left(\frac{dS}{dl}\right)_T = 0$ ekanligini eslaylik. Chunki ideal kristall panjaralarida molekula, atom yoki ionlar qat'iy aniq tartibda joylashgan bo'ladi. Fazoviy panjaraga joylashgan zarrachalar orasidagi bir-biriga ta'sir etish kuchlari baravar taqsimlanganligi sababli ular muvozanat holatida bo'ladi. Bunday sistemaga tashqi kuch ta'sir ettirilsa, modda zarrachalarining bir qismi siljiydi – muvozanat buziladi. Kristalldan tashqi ta'sir kuchga qarshi yo'nalgan kuch paydo bo'ladi. Berilayotgan tashqi ta'sir kuch kristall fazoviy panjarasidagi modda zarrachalarining o'zaro ta'sir kuchini engishga qaratilganidan unga qarshi yo'nalgan kuch kristall ichki energiyasining o'zgarishi hisobiga amalga oshadi. SHunday qilib, ideal kristalllarga tashqi kuch ta'sir qilinganda $f = \left(\frac{dU}{dl}\right)$ bo'ladi. Elastiklikning yana bir ko'rinishi ideal gaz elastikligidir. Ideal gazlarda gaz molekullarning o'zaro ta'sir kuchi bo'lmaydi va shuning uchun ham ideal gazning energiyasi gazning hajmiga bog'liq emas, ya'ni $\left(\frac{dU}{dl}\right)_T$.

Bunday gaz siqilganda $f = - T\left(\frac{dS}{dl}\right)_T$ bo'lib, sistemada muvozanat holat qaror topadi. Demak, ideal gaz siqilsa, uning entropiyasi kamayadi.

Nazariy va amaliy jihatdan aniqlanganki, yuqori elastik holatdagi polimerlarda, termodinamik qaytar deformasiya jarayonida (deformasiya 150% dan kam bo'lganda) ichki energiyani o'zgarishi namunaning cho'zilishiga bog'liq emas. Demak, bunday holda $f = - T\left(\frac{dS}{dl}\right)_T$ bo'ladi, ya'ni polimer namunasi cho'zilganda uning entropiyasi kamayadi. Ichki energiyaning o'zgarishi nol bo'lsa ($dU = 0$), tashqi kuch ta'sirida bajarilayotgan ishning hammasi termodinamikaning birinchi qonuni (1) ga binoan issiqlikka aylanadi: $\delta A = \sigma Q$

Shuning uchun tashqaridan berilayotgan kuch polimer namunasi adiabatik cho'zilishida issiqlikka aylanib, yuqori elastik holatdagi polimerning isishiga sababchi bo'ladi.

Qovushoq- oquvchan holati

Qovushoq-oquvchan holat yuqori molekulyar moddalar uchun asosiy fizikaviy holatlardan biri hisoblanadi. Bu holat polimerlarda mexanik kuch ta'siri ostida qaytmas deformasiyaning, ya'ni oqish hodisasining kuzatilishi bilan xarakterlanadi. Oqish - bu makromolekulalarning issiqlik harakati tufayli bir-biriga nisbatan fazoda geometric siljish jarayonidir. Qovushoq -oquvchanlik deganda kristallanadigan polimerlarning suyuqlanmalari, qovushoq-oquvchanlik haroratidan yuqori holatda bo'lgan amorf polimerlar suyuqlanmasini, shuningdek polimer eritmaları va dispersiyalarining oqishini tasavvur qilishimiz kerak. Polimerlarning qovushoq-oquvchan holatdagi, reologik xossalarini shu polimerning kimyoviy tarkibi va strukturasi bilan bog'liq ekanligini nazarda tutib o'rganish polimerlarni fizik- kimyosi kursining, shuningdek, hozirgi zamon fan va texnika taraqqiyotining dolzarb mavzularidan biri hisoblanadi. Chunki, ko'pgina polimerlarning qayta ishlash

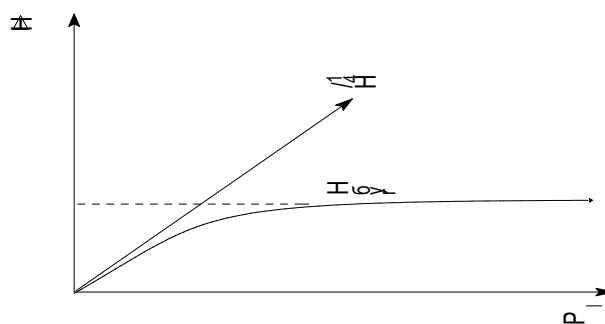
jarayonlari ularning qovushoq-oquvchan holatida amalga oshiriladi. Oquvchan jismlarning eng asosiy xarakterlovchisi uning qovushoqligidir.

Odatda quyi molekulyar suyuqliklarni *Nyuton suyuqliklari* deyiladi. Bunday suyuqliklarni siljish tezligi tashqi kuch ta'siriga to'g'ri proporsional bo'ladi. Oqayotgan suyuqlikning qovushoqligi esa, deformasiya sharoitiga bog'liq bo'lmay, doimiy bir xildaligicha qoladi. Polimerlar esa qovushoq-oquvchan holatda Nyuton qonuniga bo'ysunadi. Bunda qovushoqlikning anomal effekti kuzatiladi, yoki boshqacha aytganda oqish jarayonida polimer suyuqlanmalari va eritmalarining qovushoqligi doimiy bo'lmasdan siljish tezligi oshishi bilan kamayadi. Qovushoqlikning bunday anomalligi polimerlarning oquvchan holatini asosiy xususiyatlaridan biridir. Umuman olganda polimer suyuqlanmalarining qovushoqligi ularning oqish sharoitiga qarab 1000 martagacha kamayishi mumkin. Polimerlarda molekulyar massaning taqsimlanishi qovushoqlikning anomalligiga kuchli ta'sir ko'rsatadi. Polimerni polidispersligi qanchalik yuqori bo'lsa, qovushoqlik oqish jarayonida shinchalik ko'p kamayadi. Monodispers polimerlarda qovushoqlikning anomal effekti kuzatilmaydi. Ularning suyuqlanmalarining oqishi Nyuton suyuqliklariidek bo'ladi. Qovushoqlikning anomal effekti molekulyar massasi kichik bo'lgan polimerlarda kuzatilmasligi mumkin. Masalan, quyidagi polimerlarda qovushoqlikning anomal effekti sodir bo'lishi uchun ularning molekulyar massasi polietilenda $9 \cdot 10^3$, polistirolida taxminan $4 \cdot 10^4$, poliizobotilenda $1,7 \cdot 10^4$, polimetilmetakrilatda $4 \cdot 10^5$, tabiiy kauchukda esa $5 \cdot 10^5$ u.b.dan katta bo'lishi kerak. Aks holda bu polimerlarda anomal effect sodir bo'lmaydi. Polimerlarning plastic deformasiya davrida harorat qovushoqlikka turlicha ta'sir etadi. Agar polimer suyuqlanmasining harorati $T(T_{sh} - 120^0)$ bo'lsa, u holda qovushoqlik quyidagi formula bo'yicha aniqlanadi.

$$\mu = Ae^{\frac{E_{akt}}{RT}}$$

Bu yerda A-konstanta; E_{akt} -qovushoq oquvchanlikning faollanish energiyasi; R-universal gaz doimiyligi.

Tajriba ko'rsatishicha, quyi molekulyar suyuqliklar bug'lanish issiqligi ΔH_Q bilan qovushoq-oquvchanlikning faollanish energiyasi (E) orasida ma'lum bog'lanish mavjud bo'lib, $\Delta H_Q = 4E$ ga tengdir. Biror polimer gomologik qator uchun bug'lanish issiqligi orqali qovushoq-oquvchanlikning faollik energiyasi aniqlangan bo'lsa, keltirilgan tenglik shu gomologik qatorning dastlabki a'zolari uchungina to'g'ri keladi (15.11-rasm). Polimerlanish darajasi ortib borishi bilan tenglik buziladi va qovushoq-oquvchanlik faollik energiyasi bug'lanish issiqligining $\frac{1}{4}$ qismidan ancha kichik bo'lib qoladi. Molekulyar massa kattalashgach, qovushoq-oquvchanlik faollik energiyasining polimerlanish darajasiga bog'liqligi kamayadi. Bu hol makromolekula oqishi jarayonida u bir joydan ikkinchi joyga ko'chmasligini, bunda harakatlarining juda ko'p marta takrorlanishi natijasida sodir bo'ladi.



20.11-rasm. Qovushoq-oquvchanlik holatining faollanish energiyasi bilan polimerlanish darajasi orasidagi bo'liqlik. H_{bug} ,- bug'lanish issiqligi

Qovushoq-oquvchanlik faollanish energiyasi qiymati yordamida makromolekulaning biror segmenti harakatini aniqlash va shundan makromolekula-egiluvchanligi qiymatini topish mumkin. Ma'lumki, qovushoq-oquvchanlikning faollanish energiyasi qancha katta bo'lsa, segment shuncha katta va makromolekulasining zanjirli tuzilishi ham oqish vaqtida ro'y beradigan deformasiyaga ta'sir qiladi. Polimer oqayotganda makromolekulalar to'g'rilanadi. Binobarin, oqish jarayonida vujudga keladigan xarakterli qaytar deformasiya yuqori elastic deformasiya bilan birga namoyon bo'ladi.

Polimerlarda kimyoviy oqish ham kuzatiladi. Polimer qovushoqligi juda katta bo'lganda oqish jarayonida makromolekulaning harakati qiyinlashadi. Buning natijasida makromolekula mexanik kuchlanishga ega bo'lib qoladi. Mexanik kuchlanish ta'sirida esa makromolekuladagi ayrim kimyoviy bog'lar o'zilib, radikallar hosil bo'lishi kuzatiladi. Hosil bo'lgan radikallar segmentlarga nisbatan kichik bo'ladi. Makroradikallar o'ta faol hamda harakatda bo'lgani sababli o'zaro birikib turli xil makromolekulalar hosil qila olishi mumkin. Bu jarayonlar polimerlarning kimyoviy oqishi mexanizmi orqali tushuntirila oladi.

Polimerlarning yuqorida aytib o'tilgan 2 oquvchan ko'rinishi bir vaqtda sodir bo'ladi, ammo ularning o'zaro nisbatlari bir xil emas. Bunday nisbat polimerning qayishqoqligiga bog'liq. Agar polimerda qovushoqlik nisbatan katta bo'lmasa, oqish vaqtida makromolekulada bog'lar o'zilmaydi va demak, kimyoviy oqish sodir bo'lmaydi. Polimer qovushoqligining ortishi bilan ularda kimyoviy oqish ko'paya boradi. Bu esa ularning struktura tuzilishida qisman o'zgarishlarga olib keladi.

Tayanch soʻz va iboralar

Shishasimon holat- jismlarni o'ta tez sovitsak, amorf ko'rinishga o'tishi, masalan, glesirin yoki suvni tez sovitganimizda hosil bo'lgan amorf massa tiniq va mo'rt bo'lib, shishani eslatadi.

Qovushqoq – oquvchanlik holati- suyuq holatdagi polimerlar ham amorf tuzilishda bo'lib, ko'p xususiyatlari bilan oddiy suyuqliklarni eslatadi. Ular ham ozgina tashqi kuch ta'sirida shaklini qaytmas darajada o'zgartiradi. Ammo suyuqliklardan polimer suyuqliklarining qovushqoqligi juda katta bo'lishi bilan farq qiladi. SHuning uchun ham polimerlarning oquvchanligi oddiy suyuqliklar oquvchanligidan tubdan farq qiladi.

Savollar

1. Shishasimon holat deb nimaga aytiladi?
2. Qovushqoq – oquvchanlik holatga mosol keltiring
3. Polimerlarda yuqori elastik holat qanday vujudga keladi?
4. Termodinamik egri chiziq deganda nimani tushunasiz?
5. Qanday haroratda polimer shishasimon holatda bo'ladi?
6. Polimer namunasi qanday holatda qaytmas deformasiya holatga uchraydi?
7. Parchalanish harorati shishalanish haroratidan yuqori-yu, oquvchanlik haroratidan past polimer qizdirilsa u yuqori elastik holatga o'ta boradi, ammo uni qovushqoq – oquvchanlik holatga o'tkazib bo'lmaydi, bunday polimerlarga misol keltiring.
8. Qanday polimerlar faqat shishasimon holatda mavjud?
9. Agar polimer suyuqlanmasining harorati 120°S bo'lsa u holda qovushoqlik qanday formula bilan aniqlanadi?
10. Polimerning dispersligi qovushoqlik oqish jarayoniga qanday ta'sir qiladi?

22-ma'ruza. Polimerlarning plastifikatsiyalash

Reja

1. Amorf polimerlar plastifikatsiyasining umumiy xarakteristikasi
2. Polimerlarning plastifikatsiyalanish mexanizmi

1. Amorf polimerlar plastifikatsiyasining umumiy xarakteristikasi

Polimerni plastifikatsiyalanishni, ya'ni polimer birikmaga quyi molekulyar moddalar qo'shib, uning xususiyatini o'zgartirishni, polimerning quyi molekulyar moddada yoki, aksincha, quyi molekulyar moddaning polimerda erish jarayonining xususiy holi deb qarash mumkin. Shuning uchun ham plastifikator polimerga qo'shila olishi shart, chunki moddalar o'ziga o'xshash moddalardagina yaxshi eriydi. Agar plastifikator polimerga begona bo'lsa yoki oz moyil bo'lsa, u yuqori molekulyar birikmalar bilan emulsiya hosil qiladi. Hosil bo'lgan emulsiya zarrachalari bir-biri bilan qo'shilib, yiriklashadi; yiriklashishning davom erishidan tomchilar hosil bo'ladi va, nihiyat, tomchilar polimer sirtiga tepib chiqadi. Albatta, bu noto'g'ri plastifikatsiyalanishdir. Polimerga plastifikator qo'shilganda ana shunday bir jinsli sistema hosil bo'lsa, uning mexanik elektrik va shu kabi bir qator xususiyatlari yomonlashadi. Demak, plastifikatorning polimerga qo'shila olishi juda katta ahamiyatga ega ekan.

Plastifikatorning tabiati yuqori molekulyar birikmaga mos kelganda konsentrlangan bir jinsli eritma hosil bo'ladi. Bu xuddi polimerning erituvchida erishi kabi ikkala turdagi molikulalar

orasidagi bog'lanish energiyasi bilan entropiyaga bog'liq, ya'ni $\Delta F = \Delta U - T\Delta S < 0$. Shuning uchun qutblangan polimerlarga qutbsiz plastifikatorlar va, aksincha, qutblanmagan polimerlarga qutbsiz plastifikatorlar to'g'ri keladi. Masalan, tabiiy kauchuk uchun neftning yuqori haroratda qaynaydigan mahsulotlari (masalan: vazalin, gudron va h.k.); poloxlorpren uchun dimetilftalat, dibutilsebasinat va shu o'xshashlar, nitroselyuloza va asetaselyuloza uchun esa ftalatlar, trikrezilfsfat kabi quyi molekulyar plastifikatorlar ishlatiladi.

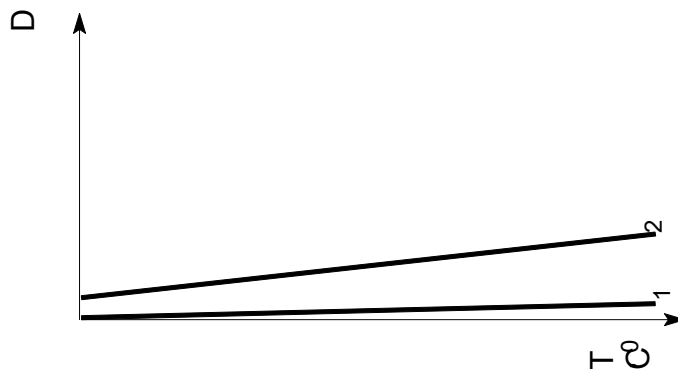
Plastifikator polimerga ma'lum haroratda aralashtirib yoki kalandarlab qo'shiladi. Agar plastifikatorning polimerda erishi harorat pasayishi bilan kamaysa, plastifikasiyalangan mahsulot sovitilganda ortiqcha plastifikator polimer sirtiga bo'rtib chiqadi. Shunday bo'lmasligi uchun avvalo polimer bilan plastifikatorning bir-birida eruvchanlik darajasini bilib, uni polimerda eriy oladigan miqdorda qo'shish zarur. Bunday polimer eritmasining qovushqoqligi kattaligidan polimer-plastifikator eruvchanlik diagrammasini olish qiyinligini nazarda tutish kerak. Plastifikator polimerga moyil bo'lishidan tashqari, u zaharli bo'lmasligi, bug' bosimi kam bo'lishi, yonmaydigan va arzon bo'lishi dardkor.

Ma'lumki, chiziqsimon zanjirli amorf polimerlar shishasimon, yuqori elastic va qavushqoq-oquvchan holatda bo'ladi. Bu holatlarning harorat chegaralari polimerning shishalanish haroratiga, oquvchanligiga va kimyoviy parchalanishiga bog'liq. Polimer turiga, makromolekulasining egiluvchanlik darajasiga qarab ma'lum haroratda shu holatlarning birida bo'ladi. Masalan, kauchuklar 50-60 bilan 140-150 orasida polistirol yoki polometilmetakrilat 80-90 bilan 180-190 orasida yuqori elastic holatda bo'ladi. Ma'lumki, hamma polimerlar ham yuqori elastic holatda bo'lavermaydi. T_{sh} va T_{oq} si yuqori bo'lgan polimerlarqizdirilganda parchalanadi. Masalan, selyuloza va uning ba'zi efilari faqat shishasimon holatga ega bo'lganligidan qizdirilganda yuqori elastic holatga o'tmasdan parchalanib ketadi. Polivinilxlorid yuqori elastic holatga o'tadi-yu, ammo qovushqoq-oquvchan holatga o'tguncha parchalanadi. Bunday polimerning T_{sh} va T_{oq} larini istagan tomonga surish uchun ularga plastifikator qo'shiladi.

Plastifikator yuqori haroratda polimaerni yumshatish uchungina emas, balki yuqori elasticlik haroratini pasaytirish maqsadidam qo'shiladi. Masalan, polimerning sivuqqa chidamliligini oshirish uchun, ya'ni yuqori elasticlik haroratini quyi haroratini oshirish maqsadida polimerga plastifikator qo'shiladi.

Polimerning qovushqoq-oquvchanlikka o'tish haroratini pasaytirish maqsadida unga plastifikator qo'shiladi. Natijada polimerni qayta ishlash yengillashadi.

Polimer egiluvchanlik, buqiluvchanlik xossalari oshirish maqsadida ham plastifikasiyalanadi. Ba'zi polimerlar shishasimon holatda ishlatiladi. O'z-o'zidan ma'lumki, bunday hollarda polimerda yuqori elasticlik va demak, oquvchanlik oz bo'lsa bo'lmasligi kerak. Polimerlarni toza shishasimon holatda ishlatish ko'pincha ko'ngilsiz oqibatlariga olib keladi, chunki bunda polimer mo'rt bo'ladi. Polimer plastifikasiyalash yo'li bilan ko'ngilsiz hodisalarning oldini oldini olish mumkin. Bunda polimerga qo'shiladigan plastifikatorning miqdori shunday bo'lishi kerakki, plastifikasiyalangan polimer qizdirilganda plastifikator faqat shishasimon holatda bo'lsin. Plastifikator tabiati va miqdori to'g'ri tanlansa, polimerlarning mo'rtligi kamayib, elastikligi oshadi. Buni 22.1- rasmdan ko'rish mumkin.



22.1-rasm. Polimer deformasiyasiga plastifikatorlarning ta'siri.
1- plastifikasiyagacha; 2- plastifikasiyadan so'ng.

Shunday qilib, polimerning yuqori elastikligi, qovushqoq-oquvchanlisi, elastikligi va ijodiy xususiyatlarini oshirish maqsadida polimerga quyi molekulyar moddalar qo'shiladi, ya'ni polimer plastifikasiyalanadi. Plastifikasiya – birikmalarning bir-birida eruvchanligining bir ko'rinishidir.

2. Polimerlarning plastifikasiyalanish mexanizmi

Polimerga quyi molekulyar moddalar qo'shib, uning yuqori elastikligi va qovushqoq-oquvchanligini oshirish, ya'ni polimerning shishalanish T_{sh} va oquvchanlik Toq haroratlarini o'zgartirish molekulalararo va makromolekula ichra bo'ladigan ta'sirni kamaytirishga asoslangan

Ikkala komponent qutblangan bo'lgandagi plastifikasiya mexanizmi, qutblanmagan komponentlar orasidagi plastifikasiya mexanizmidan farq qiladi.

Qutblangan polimerlar plastifikasiyalanishining molekulyar mexanizmini S.N.Jurkov yaratgan. Qutblangan polimerlarni molekula shakli va o'lchami turlicha bo'lgan bir qancha qutblangan suyuqliklar bilan plastifikasiyalash shuni ko'rsatdiki, polimerning shishalanish holatga o'tish harorati pasayishi, molekula shakli va o'lchamidan qat'iy nazar, unga yutilgan plastifikatorning miqdoriga to'g'ri proporsional ekan:

$$\Delta T_{sh} = k(C / M) = kn \quad (22.1)$$

Bunda : n - yutilgan molekular soni

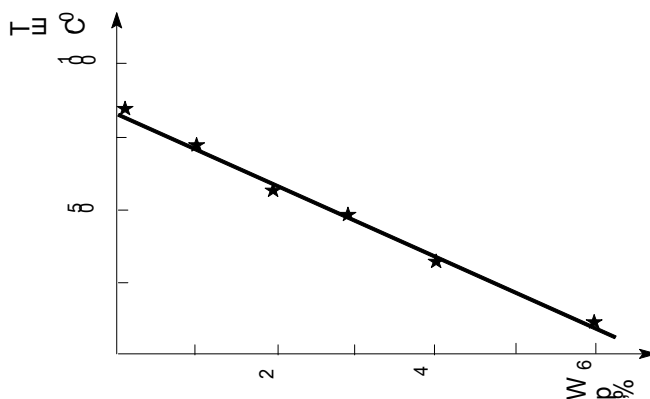
k – mazkur polimerga ta'luqli, plastifikator tabiatiga bog'liq bo'lmagan turg'un son

Qutblanmagan polimerlar uchun T_{sh} ning o'zgarishi murakkab. Ular uchun tenglamadagi k -turg'unmas, u yutilayotgan quyi molekular modda tabiatiga bog'liq: u plastifikator molekulasi uzunligining ortishi bilan kattalashadi.

Tajribalardan olingan ma'lumotlar asosida polimerlarning plastifikasiyalanish mexanizmi ustida quyidagicha mulohaza yuritish mumkin: ma'lumki, qutblanmagan zanjirsimon makromolekulalar qutbli qismlari orasida molekulalararo ta'sir kuchi mavjudligidan polimerda fazoviy turlanish vujudga keladi. Fazoviy turlanish hosil bo'lish energiyasi uncha ko'p bo'lmasa ham issiqlik harakati energiyasiga yaqin. Haroratning ko'tarilishi bilan bu bog'lar uziladi, haroratning pasayishi bilan bog'larning soni ortadi, ya'ni yuqori elastik holatdagi polimer shishasimon holatga o'tadi.

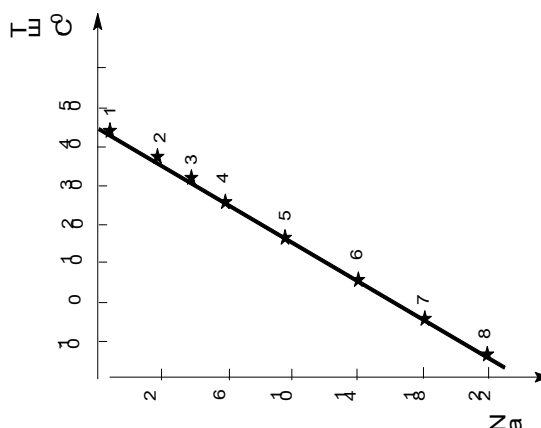
Polimerga qutbli suyuqlik qo'shilganda qutblangan molekulalar makromolekulaning qutbli qismlari bilan ta'sirlashadi, natijada, makromolekulalar orasidagi o'zaro ta'sir kamayadi. Bu hol fazoviy turlangan bog'lar sonining kamayishiga va natijada polimerning yuqori elastik holatdan shishasimon holatga o'tish harorati pasayishiga olib keladi. Demak, polimerning qutbli guruhlari o'rtasidagi o'zaro ta'sirni kamaytirish qutbli molekulalar soniga, polimer T_{sh} sining pasayishi va plastifikatorning molyar qismigagina bog'liq ekan. 22.2- rasmda keltirilgan tajriba ma'lumotlari buning isbotidir.

Yuqorida aytilganlar qutblanmagan polimerlar uchun to'g'ri kelmaydi, chunki ularda polimer makromolekulasining istalgan uglevodorod halqasi qo'shilayotgan modda bilan bog'lana oladigan faol markaz bo'la oladi. Shuning uchun yutilayotgan plastifikator molekulalarning soni qancha ko'p bo'lsa, molekulalar zanjirlari orasidagi bog'ning soni shuncha kamayadi.



22.2-rasm. Polimetilmetakrilatning shishalanish harorati bilan plastifikatorning molyar ulushi orasidagi bog'liqlik

Bu hol yutilayotgan molekulaning o'lchamiga bog'liq: yutilayotgan molekula radikali uzunligi qancha katta bo'lsa, makromolekulaning shuncha ko'p faol markazi bilan qo'shila oladi. 17.3-rasmda uglevodorod radikalining o'sib borishi bilan polimerning plastifikasiyalanishi qanday o'zgarishi ko'rsatilgan.



22.3-rasm. Polivinilbutiralning shishalanish harorati bilan plastifikator molekulasida zanjiridagi uglerod atomlari soni o'rtasidagi bog'liqlik:

1-oksalat kislotaning dietilefiri; 2- oksalat kislotaning dibutilefiri; 3- qahrabo kislotaning dibutilefiri; 4- adipin kislotaning dibutilefiri; 5- qahrabo kislotaning digeksilefiri; 6- sebasin kislotaning digeksilefiri; 7- sebasin kislotaning dioktilefiri

Bu rasmdan polvinil butiral miqdorini baravar miqdorda (0,05 mol) umumiy formulasi $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{OCO}(\text{CH}_2)_m\text{OCO}(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ ko'rinishdagi efirlar qo'shilganda uning plastifikasiyalanishi uglevodorod radikalining uzunligiga bog'liq ekanligi ko'rinib turibdi.

Kargin va Slonimskiy o'z ishlarida T_{sh} ning molekulalararo ta'sir natijasidagina emas, balki molekulalar ichra ta'sir hisobiga ham kamayishini ko'rsatadilar. Shuning uchun polimerda T_{sh} ning pasayishi umuman makromolekula halqalari harakatchanligiga, boshqacha aytganda, sistemaning mikroqovushqoqligiga bog'liq.

Polimerga quyi molekulyar birikmalar qo'shilganda sistemaning mikroqovushqoqligi kamayadi. Sistema mikroqovushqoqligining kamayishi va makromolekula zanjirli halqalari harakatchanligining ortishi faqat molekulalararo va ular ichra ta'sir kamayishi hisobiga bo'lmay, balki makromolekulalar orasidagi o'rtacha masofaning ortishi natijasidagi halqalarning fazkoviy siljishiga ham bog'liq. Qayd etilgan faktorlarning roli polimer va plastifikatorning xiliga qarab turlicha bo'ladi.

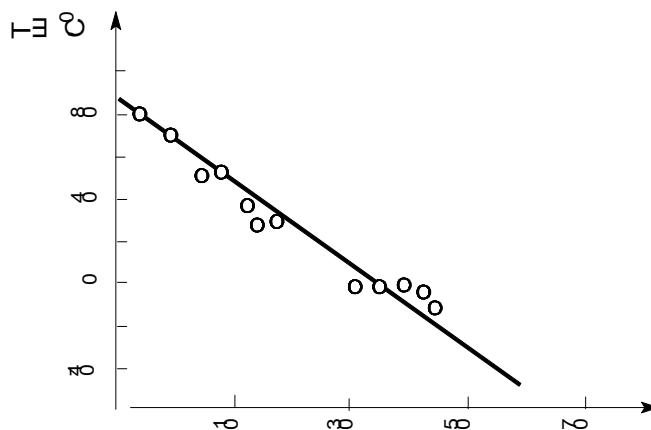
Qutblangan polimerlar qutbli plastifikator ta'sir ettirilgandagi mikroqovushqoqligi kamayishi makromolekulalar ta'sirning kamayishi hisobiga bo'ladi. Shuning uchun ham Jurkovning molyar qism qoidasi plastifikasiyalanish jarayonining bir xususiy holi bo'lib, qutblangan oddiy sistemalar uchungina xos. Agar sistema qutblangan bo'lmasa yoki qutblanganligi kam bo'lsa, mikroqovushqoqlik makromolekulalar ta'sirning kamayishi hisobiga emas, balki yuqorida aytilganidek, fazoviy effekt hisobiga boradi. Bu hol qutblanmagan yoki kam qutblangan polimerlar shishalanish haroratini plastifikatorning hajmiy konsentratsiyasi bilan to'g'ri chiziqli bog'langanligiga olib keladi:

$$\Delta T_{sh} = K\phi \quad (22.2)$$

Bunda: K – mazkur polimerga xos, plastifikator tabiatiga bog'liq bo'lmagan koeffesient

ϕ – polimerdagi plastifikatorning hajmiy konsentratsiyasi

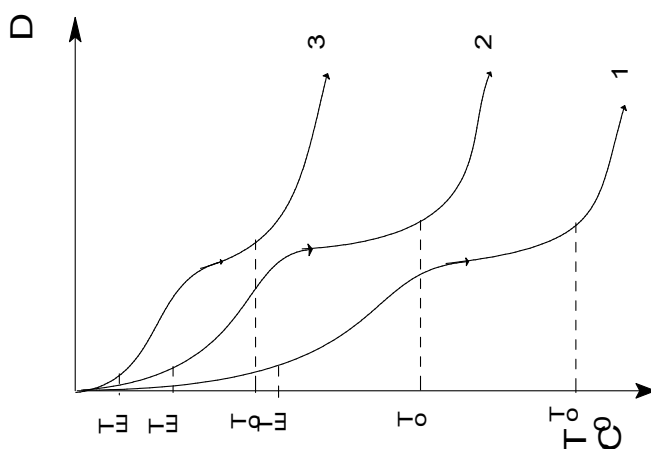
Bundan ko'rinadiki, polimerga bir xil hajmiy qismda qo'shilgan plastifikatorlar polimerning shishalanish haroratini bir xil kamaytiradi. Buni 22.4 – rasmda keltirilgan amorf polistirolning plastifikasiyalanishidan ko'rish mumkin.



22.4 – rasm. Amorf polistirolning shishalanish haroratining plastifikator hajmiy konsentratsiyasiga bog'liqligi.

Plastifikasiyalanish jarayonining molyar qismi va hajmiy qism qoidalari plastifikasiyaning faqat ikki umumiy holini ta'riflaydi. Bu ikki qoidaning har qaysisiga juda oz sistema itoat qiladi. Polimerning plastifikasiya mexanizmi bu qoidalardan chetlanishi tez-tez uchrab turadi, ko'pincha har ikkala mexanizm bir vaqtda sodir bo'ladi.

Endi plastifikatorning chiziqsimon polimer deformasiyasiga ta'sirini ko'rib chiqaylik. Agar egiluvchan makromolekulali polimer plastifikasiyalansa egiluvchanlik yanada oshadi va bu hol T_{sh} va T_{oq} ning kamayishiga olib keladi. 22.5- rasmda ko'rsatilganidek, polimerga plastifikator qo'shilishi bilan polimerning yuqori oquvchanlik holati quyi harorat tomon siljiydi va bu holatning kengligi kamayadi.



22.5- rasm. Egiluvchan polimerlarning turli haroratdagi deformasiyaga plastifikatorning ta'siri: 1- plastifikatorsiz. 2,3- plastifikator qo'shilgan polimerlarning deformasiyasi

Polimerga qo'shiladigan plastifikator miqdorini yanada orttirib boraverilsa, polimer qaytadan yuqori elastic holatni egallaydi, bu hol polimerning plastifikasiyalanish holatidan plastifikatordagi eritma holiga aylanganligini bildiradi.

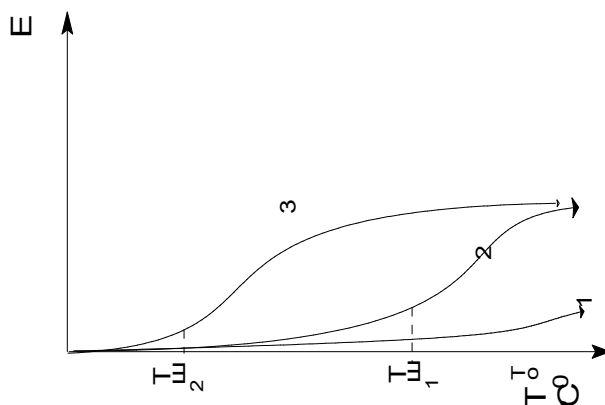
Agar makromolekula dag'al bo'lsa polimerda plastifikator miqdori ortishi bilan sistemada yuqori elasticlik yangidan namoyon bo'lmaydi. Plastifikator qo'sha boorish polimerni shishasimon holatdan oquvchan holatga o'tkazadi va natijada polimerning T_{sh} si ham kamayadi.

Ba'si hollarda polimer makromolekulasi dag'al bo'lsa ham qo'shilayotgan plastifikator ta'sirida yuqori elasticlikka erishish mumkin. Bu 22.6- rasmda ko'rsatilgan. Dag'al zanjirli makromolekula plastifikasiyalanganda yuqori elasticlikning vujudga kela olishi makromolekula funksional guruhlar bilan plastifikator o'rtasida kuchli ta'sirchan bog' hosil bo'lishi va buning natijasida polimer egiluvchanligining ortishi bilan tushuntiriladi.

Toza holda yuqori elastic holatiga ega bo'lmaydigan polimerlarni plastifikasiyalab bo'lmaydi, yuqori elastic holat hosil qilish hamda shu asosida yuqori elastiklik harorati chegaralarini kengaytirish polimerlarni qayta ishlash texnologiyasi imkoniyatlarini kengaytiradi.

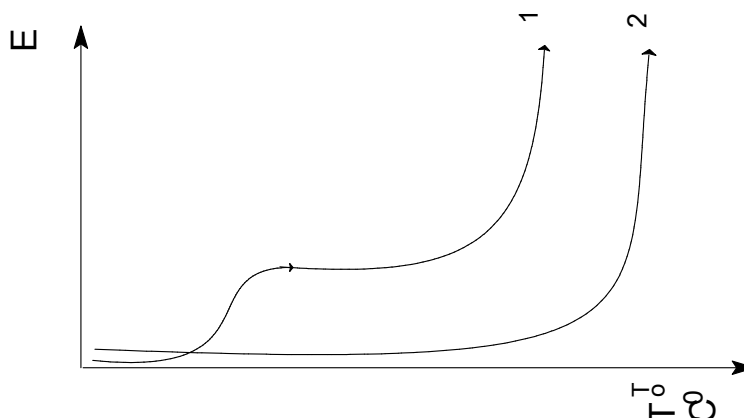
Shishasimon holatdagi polimerlarni ham plastifikasiyalab elastic qilish mumkin.

Makromolekula egiluvchanligi qancha katta bo'lsa, makromolekulalar fazoviy shuncha zich joylashadi va undan yasalgan buyumning egiluvchanligi kam bo'ladi. Masalan, kauchuk va shunga o'xshash polimer makromolekulalari o'ta egiluvchan bo'lganligidan fazoda shunday zich joylasadiki, natijada shishasimon holatda mo'rt bo'ladi.



22.6- rasm. Ba'si dag'al polimerlarning turli haroratlardagi geformasiyasiga plastifikatorning ta'siri:
1- plastifikatorsiz. 2,3- plastifikator qo'shilgan polimerlarning deformasiyasi

Makromolekulalar ta'siri kuchi ko'p bo'lsa, ularning joylashuvi zich bo'lmaydi. Bunday polimerlarga selyuloza va uning efirlari misol bo'la oladi. Ulardan buyum tayyorlashda polimerni plastifikator ishtirokida qayta ishlab, uning elastikligini oshirish kerak. Polimerga plastifikator qo'shilganda makromolekulalararo ta'sir kuchlar kamayib undagi bo'shliqlar plastifikator molekulalari bilan to'ldi, polimerning elastikligi ortadi. Ammo bundan har qanday quyi molekulyar modda dag'al zanjirli polimerga plastifikator bo'la oladi degan xulosa kelib chiqmaydi. Makromolekula egiluvchanligini oshiradigan quyi molekulyar moddalar polimer elastikligini oshirish uchun ishlstilmaydi, chunki makromolekula egiluvchanligini oshib ketganda polimer shishasimon holatda mo'rt bo'lib qoladi. 22.7- rasmda asetilselyulozaning trifenilfosfat bilan plastifikasiyalanishi berilgan.



22.7- rasm. Plastifikatorli(1) va plastifikatorsiz (2) asetilselyuloza deformasiyasining haroratga bog'liqligi.

Bu birikmaning elastik deformasiyasi 20 dan 220 gacha bir xil, u makromolekulaning ma'lum tartibdagi zichligidan kelib chiqadi. Agar shunday asetilselyuloza 34% trifenilfosfat bilan plastifikasiyalansa, elastik deformasiyaning harorat chegarasi kengayadi (2 egri chiziq) Elastik deformasiyasi 40 gacha o'zgarib, undan keyin tez ortadi va 200 dan yuqori qovushqoq-oquvchan

holatga o'tadi. Demak, plastifikator ta'sirida asetilselyulozaning egiluvchanligi va zichligi ortadi. U 40 dan past haroratda mo'rt bo'aldi.

Shunday qilib, polimerning plastifikatsiyalanishida makromolekula va quyi molekulyar moddalar tuzilishining roli katta ekan.

Tayanch so'z va iboralar

Plastifikatsiya – birikmalarning bir-birida eruvchanligining bir ko'rinishidir.

Savollar

1. Polimerni klassifikatsiyalashdan maqsad nima?
2. Agar klassifikator polimerga begona bo'lsa nima hosil bo'ladi?
3. Qutblangan polimerlar klassifikatsiyalashning molekulyar mexanizmini kim yaratgan?
4. Polimerga klassifikator qo'shilishi bilan polimerning qanday holati quyi harorat tomonga siljydi?
5. Qanday holatda polimerning elastikligi ortadi?
6. Iviq qachon hosil bo'ladi?
7. Haroratning ortishi iviq hosil bo'lishiga qanday ta'sir ko'rsatadi?
8. Iviqning o'ziga xos qanday xususiyatlarini bilasiz?

23-ma'ruza. Kristall polimerlar.

Reja

1. Polimerlarning kristall holati
2. Kristall polimerlarning xususiyatlari
3. Kristall polimerlarning strukturasi

1. Polimerlarning kristall holati

Polimerlarda tartibli, ya'ni kristallik strukturalarning hosil bo'lishi uchun ularning segmentlarida harakatchanlik juda yuqori bo'lishi kerak. Demak, makromolekulaning tuzilishi bilan uning kristallanishi orasida ma'lum bog'lanish borligini nazarda tutish kerak. Molekulasi chiziqli tuzilishga ega bo'lgan polimerlar yaxshi kristallana oladi. Agar makromolekulalar tarmoqlangan tuzilishga ega bo'lsa, ularning kristallanishi chegaralangan bo'ladi. Odatda yon guruhlari tobora ko'p tarmoqlangan sari polimerning kristallanish xususiyati sekin-asta kamayib boradi va nihoyat bu xususiyat butunlay yo'qoladi. Polimerlarning kristallanish xususiyati ularning stereokimyoviy tuzilishi bilan ham bog'langan bo'ladi. Polimerlarda stereotartibda tuzilishning ikki asosiy tipi: izotaktik va sindiotaktik tuzilishi ma'lum. Agar karbozanjirli polimerlarning asosiy zanjirini bir tekislikda deb qarasa, uglerod atomlari bilan bog'langan o'rinbosarlar asosiy zanjir tekisligiga nisbatan turlicha joylashishi mumkin. Stereotartibli izotaktik polimerlarda barcha o'rinbosarlar zanjir tekisligiga nisbatan bir tomonda joylashadi, sindiotaktik polimerlardagi o'rinbosarlar asosiy zanjir tekisligiga nisbatan navbatma-navbat yuqori va pastga joylashadi. Stereotartibli polimerlar katta hajmli o'rinbosarlarga ega bo'lsa ham, juda yaxshi kristallanish xususiyatiga ega. Misol tariqasida izotaktik polistiro'l va polimerpropilen, sindiotaktik metilmetakrilat kabi yuqori kristallangan polimerlarni keltirish mumkin. Shunday qilib, polimerlarning kristallanishi uchun zarur bo'lgan sharoitlardan biri kristall panjara hosil qilish uchun zarur bo'lgan makromolekulalarning harakatchanligidir. T_{sh} dan pastda makromolekula harakatchanligi juda oz bo'lganligi uchun polimerlar kristallanmaydi. Kristallanish haroratining eng yuqori chegarasi polimer kristallarining suyuqlanish harorati hisoblanadi. Kristallanish harorati shishalanish va suyuqlanish haroratlari orasida bo'lib, kristallanish tezligi odatda maksimumdan o'tadi, chunki shishalanish harorati atrofida makromolekula harakatchanligi ehtimoli, suyuqlanish harorati yaqinida esa kristallanish markazi hosil bo'lish ehtimoli juda oz. Turli polimerlarning kristallanish tezligi odatda keng intervalda o'zgaradi va makromolekula zanjirining simmetriya darajasi yon o'rinbosarlarning bor-yo'qligi va makromolekula egiluvchanligi kabi qator faktoqlarga bog'liq bo'ladi. Umuman polimerlarda kristall strukturalarning hosil bo'lishi ikki bosqichda boradi, *birinchidan* amorf polimerlarda amorf polimerlarda kristallanish ko'rtagini hosil bo'lishi bo'lsa, *ikkinchidan* kristallning o'sish jarayonidir. Ikkinchi bosqich makromolekula segmentlarning o'sayotgan kristallar chegarasiga diffuziyalanish jarayoni natijasida ro'yobga chiqadi. Bu har ikkala jarayon bir vaqtda yoki ketma-

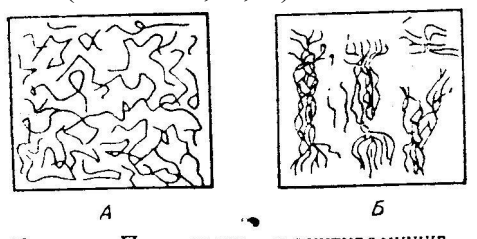
ket borishi mumkin, bu holatda kristallanish kinetikasi ularning tezliklarining nisbatlariga bog'liq bo'ladi. Odatda kristallanish va kristallarning o'sish jarayonini Kolmogorov – Avram formulasi yaxshi ifodalaydi:

$$C_t = 1 - \exp(-ztn) \quad (23.1)$$

Bu yerda C_t - ma'lum vaqtdagi kristallanish darajasi; z - kristallanish tezligi konstantasi, n - kristallning hosil bo'lish va o'sishiga bog'liq bo'lgan kattalik.

Polimerlarni kristallanish tezligi, odatda yarim kristallanish vaqti bilan xarakterlanadi va $\tau_{\frac{1}{2}}$ deb belgilanadi yoki boshqacha aytganda, shu kristallanish sharoitida polimerning yarim kristallanishi uchun ketgan vaqt, demakdir. Polimerlarning kristall tuzilishi past molekulyar moddalarning kristall strukturadan farq qiladi. Kristall polimerlar rentgenogrammasida aniq difraksion qism bilan bir qatorda amorf moddalar uchun xos bo'lgan diffo'ziyalangan qism ham bo'ladi.

Demak, kristall polimerlar strukturasi kristall va amorf tuzilishiga ega bo'lgan qismlar mavjud. Shuning uchun ham kristall polimerlarning zichligi kristall va amorf moddalar zichligining o'rtacha qiymati bilan ifodalanadi, ularning infraqizil spektrlarida kristall va amorf holatlar uchun xarakterli bo'lgan ikki xil chiziq bo'ladi (16.6-rasm, A, B).



23.1-rasm. Polimerlar stukturasining sxemasi:

A- amorf polimer, B-kristall polimer

Chiziqsimon polimerlar rengenogrammasini o'rganish asosida makromolekulada kristall qismlarning kamligi aniqlangan, ya'ni molekula butunligicha kristallanmaydi, balki molekulaning faqat ma'lum qismigina kristallangan bo'ladi. Rasmda polimerning bunday strukturasi sxematik tarzda ko'rsatilgan. Bir-biriga parallel joylashgan molekulalarda bir necha kristall qismlar bo'ladi. Kristall qismlar o'z navbatida bir-biriga parallel joylashadi. Kristall qismlar orasidagi molekula modda xossalarini namoyon qiladi. Quyi molekulyar suyuqliklarda molekula qismlarining kristallga joylashib qolgan suyuqlikda hech qanday o'zgarish yo'zaga keltirmaydi, chunki barcha molekulalar o'zlarining nisbiy joylashuvini istagancha o'zgartira olishi mumkin. Polimerlarda bunday emas. Kristall zanjirli makromolekulalarning qayta joylashuvi ularning deformasiyalanishiga olib keladi, natijada amorf fazada kristall panjarani bo'zishga intiluvchan kuchlanish paydo bo'ladi. Bunday kuchlanish esa kristallning o'sishiga qarshilik ko'rsatadi. Natijada kristall va amorf faza orasida ma'lum energetik muvozanat qaror topadi.

Yuqorida aytilgan kristallni bo'zishga intiluvchi amorf fazadagi kuchlanish kristallanish jarayoni davon etaversa, u ham to'xtovsiz ortib boraveradi. Kristallarning suyuqlanish jarayonida ichki kuchlanish aksincha, to'xtovsiz kamayib boradi. Natijada qolgan kristall qismlarning suyuqlanish harorati o'zliksiz bo'ladi. Bu esa kristall polimerlarning aniq bir haroratda emas, balki haroratlar intervalida suyuqlanishiga sabab bo'ladi.

Odatda kristall polimerlar ikki xil struktura tuzilishiga ega bo'lgani uchun ularni o'rganish birmuncha murakkab. Bunday polimerlarning xossalarini o'rganish uchun ko'pgina kristall va amorf qismlar nisbatidan iborat kristallanish darajasi, bu qismlarning shakli va o'zaro joylashuvi har bir fazadagi joylashuvning tartib darajasi aniqlanib, olingan natijasidan foydalaniladi. Amalda ko'pincha faqat kristallanish darajasidan foydalaniladi. Polimerlarning kristallanish darajasi – zichlik, suyuqlanish issiqligi, rentgenografiya va shunga o'xshash qator usullar bilan aniqlanadi.

a) Z i c h l i k u s l i. Agar polimerda kristall va amorf ulushlarning olingan alohida zichliklari ma'lum bo'lsa, o'rganilayotgan polimer namunasining zichligini tajribada topish orqali quyidagi formula yordamida, kristall va amorf qismlar orasidagi nisbatni hisoblab topish mumkin:

$$\gamma = \frac{d_k(d - d_A)}{d(d_k - d_A)} \cdot 100 \quad (23.2)$$

Bu yerda: d-namunaning amalda topilgan zichligi;

d_k -kristall faza zichligi;

d_A -amorffaza zichligi;

γ -kristallanish darajasi (% da).

Amalda kristall faza zichligi rengenografik usul bilan aniqlangan kristallografik yacheyka asosida hisoblab chiqariladi, amorffaza zichligi esa polimerning suyuq yoki eritma holidagi zichligini o'lchash orqali topiladi. Bunda kristall va amorffazalardagi amorffaza zichligi bir xil deb shartli qabool qilinadi, chunki kristall polimerdagi amorffazaning zichligi alohida olingan amorffazalar zichligidan birmuncha kichik bo'ladi. Shuning uchun kristallanish darajasi zichlik bo'yicha topilsa, uning miqdori haqiqiy qiymatidan kam chiqadi.

b) Suyuqlanish issiqligi usuli. Odatda kristall va amorffaza nisbati o'rganilayotgan namunaning suyuqlanish issiqligi orqali quyidagi nisbatda xarakterlanadi.

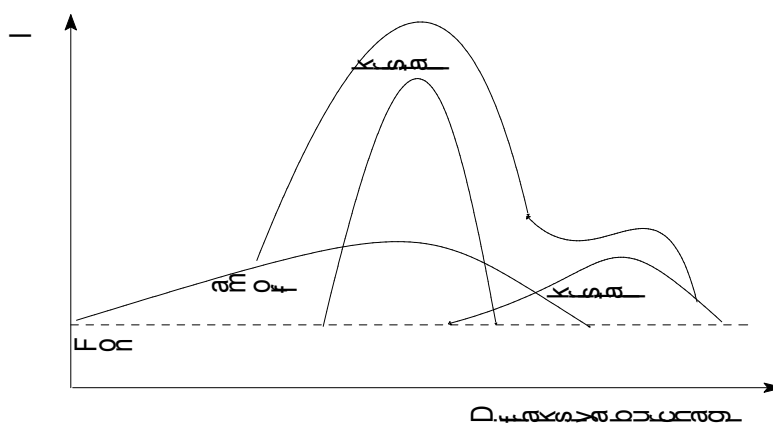
$$\gamma = \frac{H_a - H}{\Delta H_{kp}} \cdot 100 \quad (23.3)$$

Bu yerda: H- o'rganilayotgan polimer namunasining issiqlik sig'imi;

ΔH_{kp} -polimer gomologik qatorning eng soda vaqili kristallarining issiqlik sig'imi;

H_a -suyq-amorffazalarning issiqlik sig'imi.

v) Rentgenografik usul. Kristall va amorffaza orasidagi nisbatni rengenografik usul yordamida ham aniqlash mumkin. Buning uchun polimerning kristall va amorffazalariga tegishli difraksiya maksimumlarining nisbiy intensivligini aniqlash zarur. Rasmda makromolekulasi yo'naltirilgan (oriyentatsiyalanmagan) polimer uchun roentgen nurining tarqalish burchagi bilan uning intensivligi orasidagi bog'liqlik egri chizig'i berilgan. Rasmdan ko'rinib turibdiki, fon, amorffaza va kristall fazalar borligini ko'rsatuvchi chiziqlar o'qqilarini ajratish, bu chiziqlar ostidagi maydonni o'lchash hamda nurning tarqalish burchagiga ma'lum tuzatishlar kiritish yo'li bilan amorffaza va kristall fazalar orasidagi nisbatni xarakterlovchi qiymatni topish mumkin (23.2-rasm).



23.2-rasm Kristall holatdagi polimerda rentgen nurining tarqalish burchagi bilan uning intensivligi orasidagi bog'liqlik

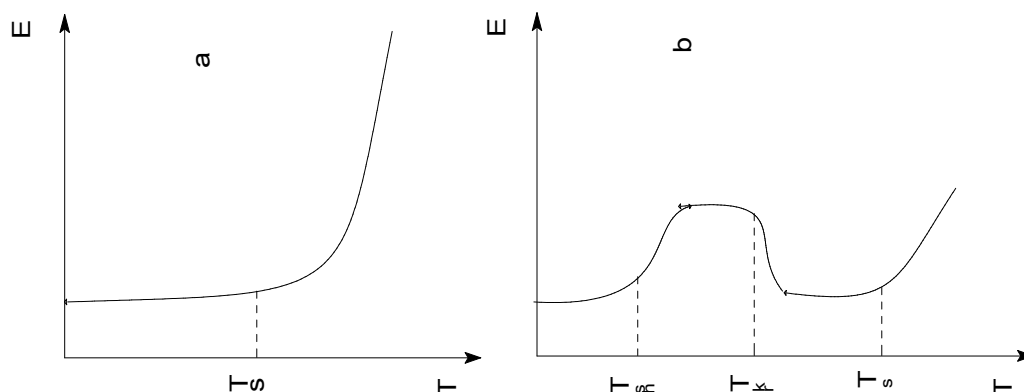
Kristallanish darajasini topishda ko'p qo'llanuvchi usullar asosan ana shu uch usuldan iboratdir.

Polimerlarda kristallanish darajasining o'zgarishi, uning ko'pgina fizik va mexanik xususiyatlarining o'zgarishiga olib keladi.

Masalan: kristallanish darajasining ortishi bilan polimerning dag'alligi, elastiklik moduli ortadi; deformatsiyalanishi hamda eruvchanligi kamayadi. Shuning uchun kristallanish darajasidan ko'pincha kristall holatdagi polimer xossalari xarakterlash uchun foydalaniladi.

4. Kristall polimerlarning xususiyatlari

Yuqorida aytilganidek, polimerning kristallanishi makromolekula kristall qismlarining o'zaro birgalikda (parallel, yonma-yon, ustma-ust) joylashib kristall panjara hosil qilishidan iborat. Kristall polimerdagi molekularning bir konformasion holatdan ikkinchi konformasion holatga o'tishi kristall panjara buzilishi bilan amalga oshadi. Bunda nisbatan katta bo'lmagan tashqi kuch ta'sirida molekula qayishoqligi va demak, yuqori elastik holati butunlay yo'qoladi. Shuning uchun yuqori elastic holatdagi yumshoq polimer kristallansa, u doimo qattiq bo'lib qoladi, ya'ni uning elastiklik moduli ortib, deformasiyalanish qobiliyati kamayadi. Kristall polimerning termomexanik egri chizig'i ifoda etilgan rasmda bu o'z tasvirini topgan (16.8-rasm).

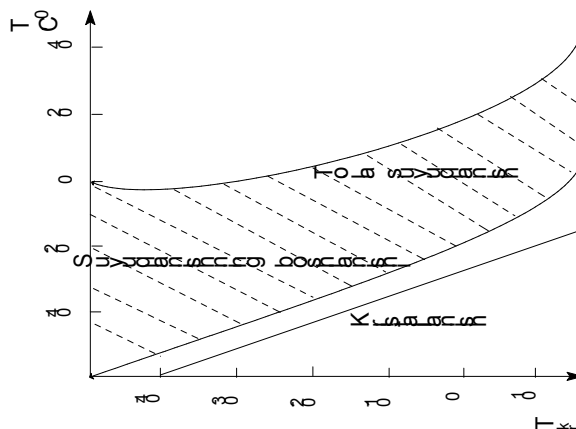


23.4-rasm. Kristall (a) va kristallanuvchi (b) amorflangan polimerlarni termomexanik egri chiziqlari

Odatda harorat oshirilsa, kristall polimer namunasi suyuqlanib to'g'ridan-to'g'ri oquvchan holatga o'tadi. Demak, kristall strukturali tuzilishga ega polimerlarda yuqori elastik holat amaliy jihatdan mavjud bo'lmaydi. Yana shuni ham aytib o'tish kerakki, biz ko'rayotgan holda polimerning oquvchanlik haroratidagi kristallarning tuzilishi va suyuqlanish haroratiga bog'liq, chunki, $T_c > T_o$, suyuqlangan kristall polimerlar tez sovitilganda kristallanishiga ulgurmay qolgan makromolekular ham yuqori elastic holatga ega bo'lishi mumkin. Bu holda harorat pasayishi bilan polimer avval yuqori elastic holatga o'tadi, so'ngra esa shishalanish haroratida qotadi. Bunday amorf polimer qizdirilsa, ko'pincha isitish jarayonida kristallanish hodisasi ro'y beradi. Bu holda polimer avval yuqori elastic holatga o'tib, so'ngra kristallanadi. Natijada deformasiyalanish keskin kamayadi va polimerning termomexanik egri chizig'ida maksimum hosil bo'ladi. Yuqori elastiklikka o'tishdagi biz ko'rgan hollar bir termodinamik fazadan ikkinchi fazaga o'tishdagi muvozanatsiz jarayonlar bilan bog'liq bo'ladi.

Shunday qilib, kristall polimerlarning suyuqlanishida ularning o'ziga xos xarakterli xususiyatlar yo'zaga keladi. Quyimolekulyar kristall moddalar muayyan bir haroratda suyqlansa, polimer moddalar esa ma'lum haroratlar oralig'ida suyuqlanadi. Chiziqsimon yuqori molekulyar birikmalarning aniq bir haroratda suyuqlanmasligi polimerlarning katta-kichik molekulalardan iborat ekanligidir, lekin bu – suyuqlanish harorati intervali polidisperslikka bog'liq degan gap emas. Polimerning suyqlanish harorati intervali uning kristallanish darajasiga, ya'ni amorf va kristall baza nisbati o'zgarishiga bog'liq. Kristall yacheykada makromolekulaning faqatgina kichkina bir bo'lakchasi joylashganligi tufayli, makromolekularning uzun-qisqaligi amalda polimerning suyuqlanishiga ta'sir etmaydi.

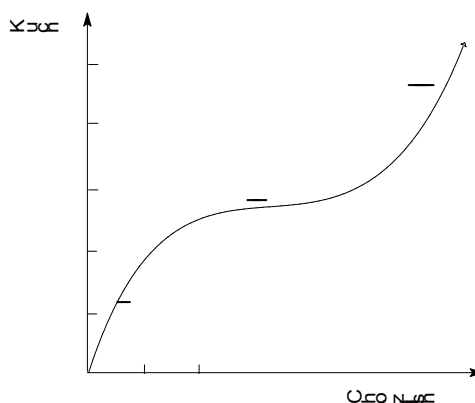
Polimerlarni uzoq saqlash yoki haroratda kristall holatga o'tkazish kabi ichki kuchlanishni kamaytiruvchi omilla holatga o'tkazish kabi ichki kuchlanishni kamaytiruvchi omillar uning suyuqlanish haroratining oshishiga olib keladi. Bu esa o'z navbatida polimerni suyuqlanish harorat intervali kamayishiga sabab bo'ladi. 16.9-rasmda tabiiy kauchuk suyuqlanish haroratining kristallanish haroratiga bog'liqligi ko'rsatilgan.



23.5-rasm. Tabiiy kauchuk suyuqlanish haroratining kristallanish haroratiga bog'liqligi

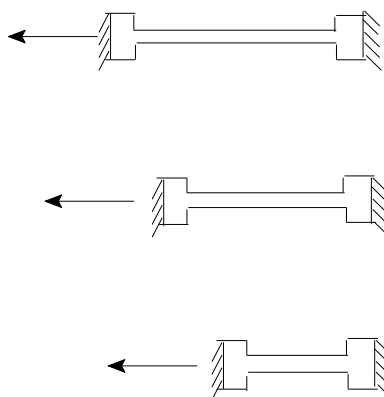
Endi kristall holatdagi polimerlarning deformasiyalanishdagi ba'zi bir xususiyatlarini ko'raylik.

Kristall polimerlarning mexanik xossalarini katta harorat intervalida sinchiklab o'rganish kristall polimerlarda cho'zilish deformasiyasining o'sishi uch bosqichli ekanligini ko'rsatdi. Ba'zi kristall polimerlar uchun bu uch bosqich bir-biridan sezilarli darajada ajralgan bo'ladi. Buni kristall polimer cho'zilishining berilgan kuchga bog'liqligi grafigidan ko'rish mumkin. 16.10-rasmda kristall polimer cho'zilishining xarakterli egri chizig'i ko'rsatilgan.



23.6-rasm. Kristall polimerlarda nisbiy cho'zilishning berilayotgan kuchga bog'liqligi

Deformasiyaning birinchi bosqichida namuna ozgina cho'ziladi, cho'zilishning qiymati ta'sir etuvchiga proporsional bo'ladi. Polimerlar strukturasiqarab, cho'zilish deformasiyasi bir % dan bir necha o'n % gacha boradi. Cho'zish davom ettirilganda namunaning bir qismida ko'ndalang kesimi kichik bo'lgan "bo'yincha" hosil bo'ladi (16.11-rasm). Shundan polimer o'zgarmas kuch ta'sirida uzayib boraveradi, deformasiyaning qiymati esa bir necha yo'z % ga yetishi mumkin. Rasmda bu bosqich gorizontall uchastka (II) ga to'g'ri keladi.



23.7-rasm. Kristall polimerlarning cho'zilishiga "bo'yin" hosil bo'lishi va o'sish sxemasi:

1-“bo'yin” hosil bo'lishi; 2-“bo'yin”ning o'sishi; 3- namunaning to'laligicha “bo'yin” ga aylanishi

Namunada “bo'yincha” o'zgaras kuch ta'sirida cho'zilishida davom etavergach, u butunlay kesmasi o'lchoviga namunaning kuchlanib cho'zilishi va o'zilishini ifodalaydi. Egri chiziqning bu (III) qismini katta-kichikligi polimerning turiga qarab o'zgaradi, ba'zi hollarda u ham bir necha yo'z foizga yetadi.

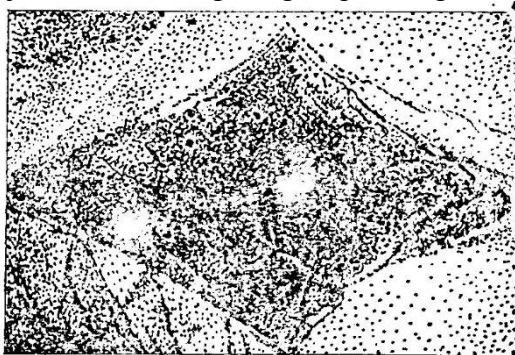
Deformasiyalanayotgan polimer namunasida “bo'yincha” hosil bo'lishi bilan materialda optic va mexanik anizotropiya yo'zaga kela boshlaydi.

Haqiqatan ham “bo'yincha”dan yangi namuna kesib olib uni yana cho'zsak, cho'zilish avvaliga kuch yo'nalishi ta'siriga bog'liqligicha qoladi, ya'ni namuna bo'yi va eni bo'ylab bir xil mexanik xossaga ega bo'lmaydi. Cho'zishni avvalgi kuch yo'nalishi bo'yicha davom ettirilsa, deformasiya uncha katta bo'lmaydi. Ko'ndalangiga cho'zilganda esa namuna kuchli deformasiyaga uchrab, yuqorida keltirilgan uch bosqichni bosib o'tadi. Namunaning bu cho'zilishining II bosqichida to'xtatib, undan yana yangi “bo'yincha” qirqib olsak, u birinchi “bo'yincha” kabi optic va mexanik anizotrop bo'ladi. Lekin ular bir-biridan faqat fazoda bir-biriga nisbatan 90^0 ga burilganligi bilan farqlanadi.

Kristallari tartibli joylashgan polimer namunasi birinchi marta ko'ndalang yo'nalishida cho'zilsa, kristall panjaralar tashqi kuch ta'sirida betartiblashib qoladi. Binobarin, “bo'yincha” hosil bo'lish va uning yanada uzayish jarayonini namunaning kuch maydonida qayta kristallanish (rekristallizasiya) deb qarash kerak. “Bo'yincha” hosil bo'lishidagi shartli kuchlanish esa rekristallanish kuchlanishi deb ataladi. Rekristallanish kuchlanishi polimerning kristall panjarasi mustahkamligini ifodalaydi. Ma'lumki, kristallning suyuqlanish harorati qancha yuqori bo'lsa, faza o'zgarishiga olib keluvchi kuchlanish shuncha katta bo'ladi.

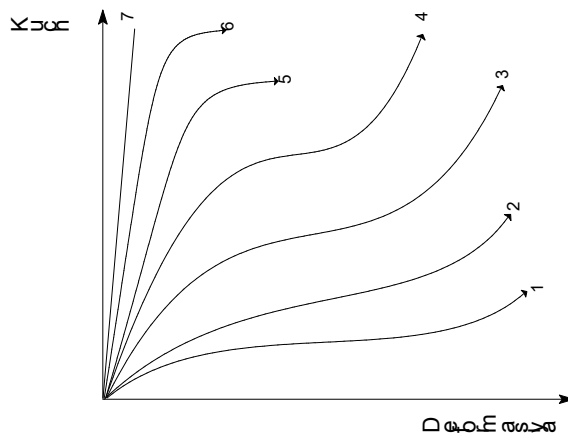
Birinchi qarashda “bo'yincha” hosil bo'lishi va uning rivojlanish jarayoni qaytmas jarayondek tuyuladi va ikkinchi bosqichda rivojlanayotgan deformasiya istagancha saqlanib qolinishi mumkindek to'yuladi. Ammo cho'zilgan polimer namunasi suyuqlanish haroratiga yaqin haroratda qizdirilsa, avvalgi shakl va hajm o'z holatiga qaytadi. Demak, kristall polimerlarning bunday deformasiyasi o'z tabiati bilan yuqori elastik hisoblanishi mumkin.

Ta'riflanayotgan deformasiya jarayoni doimo uch bosqichda bo'lavermaydi. Masalan, kristall holdagi polistirol yoki polietilentereftalat xona harorati ta'sirida cho'zilsa, jarayonning birinchi bosqichidayoq mo'rt polimerda bo'lgani kabi, uzilish sodir bo'ladi. Bu hodisa kristall polimerlarda bo'ladigan deformasiyani ko'p jihatdan haroratga bog'loq ekanligini ko'rsatadi.



23.2-rasm. Polietilenning 78^0 Sda ksiloldagi 0,01% li eritmasidan olingan monokristali. (5000 marta kattalashtirilgan)

23.3-rasmda kristall polimerlarning turli haroratlarda cho'zilish egri chiziqlari ko'rsatilgan.



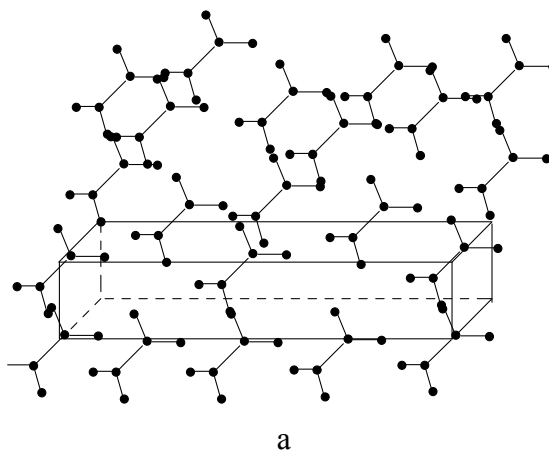
23.3-rasm. Kristall polimerlarning cho'zilishiga haroratning ta'siri (grafikdagi sonlarning ortishi bilan harorati pasayadi)

Ulardan ko'rinib turibdiki, past haroratda cho'zilish jarayonining birinchi bosqichidayoq namuna buziladi. Bu rekristallanish kuchlanishining kattaligi o'sa borib, polimer mustahkamligining pasayganligidan darak beradi. Shuning uchun buzilish, rekristallanish jarayoni boshlanishidan avval boshlanadi. Harorat ko'tarilishi bilan "bo'yincha" paydo bo'ladi, ammo bunda rekristallanish kuchlanishi polimer mustahkamligi bilan taxminan teng bo'lib qolganligidan buzilish "bo'yincha"ning o'sish jarayonida ro'y beradi. Yuqori haroratda deformasiya jarayoni to'la rivojlanadi. Biroq haroratni yana oshirish rekristallanishi kuchlanishi va polimer pishiqqligining ijobiy kamayishiga olib keladi. Namunaning suyuqlanish haroratida kristall polimerning cho'zilish chizig'idagi bo'kliklar tekislanadi va elastic polimerning cho'zilishi egri chizigi S shakliga yaqinlashadi.

Kristall polimerlarda deformasiya jarayoni molekulyar massaga ham bog'liq. Bu holda turli molekulyar massaga ega bo'lgan namunalarning cho'zilish egri chiziqlari bir-birining ustida yotadi-yu, ammo o'zilish deformasiyasi chizig'i esa bir-biridan farq qiladi. Namuna molekulalarning uzunligi qancha kichik bo'lsa, u nisbiy o'zayishning shunchalik kichik qiymatida o'ziladi. Quyi molekulyar namunalar mo'rt bo'lganligi uchun chozilishning birinchi bosqichidayoq o'ziladi.

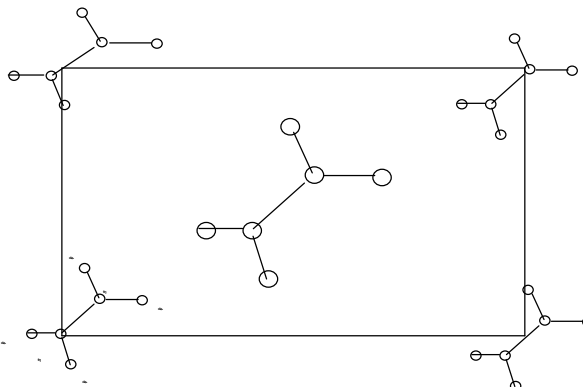
5. Kristall polimerlarning strukturasi

Kristall polimerlarning tuzilishi turli- tuman bo'lib, ko'pincha monokristall, globilyar, fubrilyar, palaxsasimon va sferalit ko'rinishida uchraydi. Kristall polimerlarda, ularning qanday tuzilishidan qat'iy nazar elementar kristallografik yacheyka mavjud bo'ladi. Kristall polimerlarda eng oddiy struktura, past molekulyar moddalardagi bir necha atomlardan hosil bo'ladi. Bu yacheykada atomlar muayyan tartibda va masofada joylashgan bo'lib, ularning holati shu kristallik panjarani tashqil qilgan atomlar orasidagi masofa yoki panjaraning davriylik parametrlari A ; B va C hamda ularning fazada joylashgan tekisliklar orasidagi burchaklar α ; β ; γ ning qiymatlari bilan xarakterlanadi. Bunday kristallografik yacheyka misol sifatida polietilenni o-rombik ko'rinishdagi fazoviy tuzilishiga ega bo'lgan yacheykasini keltirishimiz mumkin (23.14(a)-rasm).



23.14(a)-rasm. Polietilenni kristallografik yacheykasida makmolekula zanjirining joylanishi va shu zanjirning fazodagi konfiguratsiyasi

Bu yacheykada davriylik parametrlari $a=0,70$; $b=0,43$ va $c=0,25$ nm ga teng bo'lib, polietilen makromolekulasi muayyan tekislikda joylashgan zigzag bir qismi bilan kristallik yacheyka hosil qilishda ishtirok etadi. Polietilenni elementar yacheykasida 5 ta makromolekula ishtirok etib, bu makromolekulalarning 4 tasi yacheyka qoburg'asining uchlarida va bittasi shu yacheykaning o'rtasida joylashgandir (16.14(b)-rasm).



b

23.14(b)-rasm. Kristall panjaraning tekislikdagi proeksiyasi

Umuman kristallografik yacheyka har qanday kristall polimerlar uchun birlamchi elementar tuzilish bo'ladi. Bu yacheykalarni bir-biriga nisbatan muayyan tartibda joylashuvchi polimerlarda bo'ladigan kristallik holatlarni yuzaga keltiradi va ularning morfologiyasini xarakterlab beradi. Endi polimerlarning kristallik tuzilishini alohida-alohida ko'rib chiqaylik.

Monokristallar. Polimer monokristallari o'zining elementar yacheykalarining kristallografik o'qi bo'ylab bir xilda oriyentatsiyalanib joylashishi bilan xarakterlanadi. Hamma monokristallar o'zining tartiblik darajasini boshqa kristallik ko'rinishidagidan yuqori bo'lishligi bilan farq qiladi yoki boshqacha aytganda, monokristallar kam defektli bo'ladi. Monokristallar tuzilishiga qarab uch ko'rinishga ajratiladi; bular – palaxsasimon, fibrillyar va globo'lyar ko'rinishlardir. Odatda polimer monokristallari ularning suyultirilgan eritmalarida (eritma konsentratsiyasi 1% dan kam) kristallab olinadi. Masalan: chiziqsimon polietilenni ksiloldagi yoki benzoldagi suyultirilgan eritmasini 353 – 358 K da uzoq vaqt saqlab to'rganimizda palaxsasimon rombik ko'rinishda monokristall hosil bo'ladi (16.15-rasm).

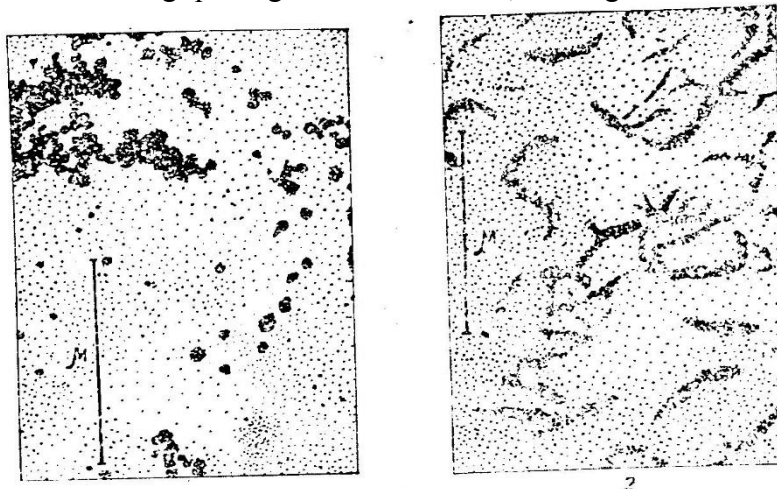


51- рasm. Полиэтиленнинг палахсаси-
мон кристаллари.

23.15-rasm. Polietilenni palaxsasimon kristallari

Polimer monokristallarning tashqi ko'rinishi polimerlarning kimyoviy tuzilishiga va kristallarning hosil bo'lish sharoitiga bog'liq bo'ladi. Palaxsasimon monokristallar yupqa plastinkalardan iborat bo'lib, qalinligi 10-20 nm va tomonlarning uzunligi 1 mkm gacha yetishi mumkin. Bu palazsalar lomellalar deb ataladi. Shuning uchun ko'pgina hollarda palaxsasimon kristallarni lomellyar kristallik tuzilishlar deyiladi. Bu lomellalarda makromolekulalar sirt energiyani kamaytirib, termodinamik qulay holatni egallaydi; ularning bir-biriga nisbatan joylashishi 16.17-rasmda ko'rsatilganidek bo'ladi. Bunda makromolekulalar o'z-o'zidan 180° ga bo'qilib lentasimon ko'rinishni egallaydi, makromolekulaning uzunligiga qarab, buqilish bir necha marta takrorlanishi

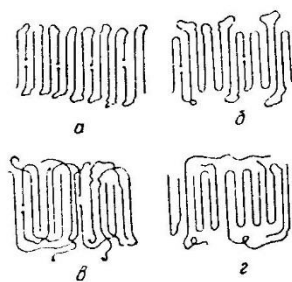
mumkin. makromolekula uchlari chiqib to'rgan joylari kristallanish defektlari kuzatiladi. Shuning uchun monokristallarda kristalla darajasi juda yuqori bo'lsa ham u 100 nm ga yetmaydi. Endi fibrillayr hosil bo'lishini ko'rib chiqaylik. Agar polimer suyuqlanmalarini sekin-asta sovutsak, yoki nisbatan konsentrlangan polimer eritmalaridan erituvchini bug'lantirsak, fibrillayr ko'rinishdagi polimer kristallari hosil bo'ladi. Bu kristallar o'zining tashqi ko'rinishi bilan lentaga o'xshash bo'ladi. Odatda bunday kristallarning qalinligi 10-20 nm bo'lib, uzunligi bir necha mkm ga yetadi.



23.16- rasm. Elektron mikrofotografiyalari:

- 1) Poliakril kislotaning globullari (250000 marta kattalashtirilgan); 2) uning 0,0001%li eritmadagi molekulari (50000 marta kattalashtirilgan)

Fibrilyar kristallarda makromolekulyarning zanjiri kristalning uzunligiga nisbatan perpendikulyar holatda o'z-o'ziga nisbatan 180° da bo'laklanib-bo'laklanib joylashgan bo'ladi. Tabiiy polimerlarning ko'pchiligi fibrillalar tashqil topgan monokristall tuzilishiga ega bo'ladi. Bunday polimerlarga sellyuloza va fidilyar tuzilishidagi oqsil moddalarni misol sifatida ko'rsatish mumkin. Bu polimerlarda mikrofibrillalar lentasimon o'ram (spiral) ko'rinishda joylashgan bo'lib, ularda amorf qismlar bo'lmaydi; fibrilyar kristallik tuzilishiga ega bo'lgan polimerlardagi mikrofibrillarni sxematik tuzilishi 16.16-rasmda ko'rsatilgan.

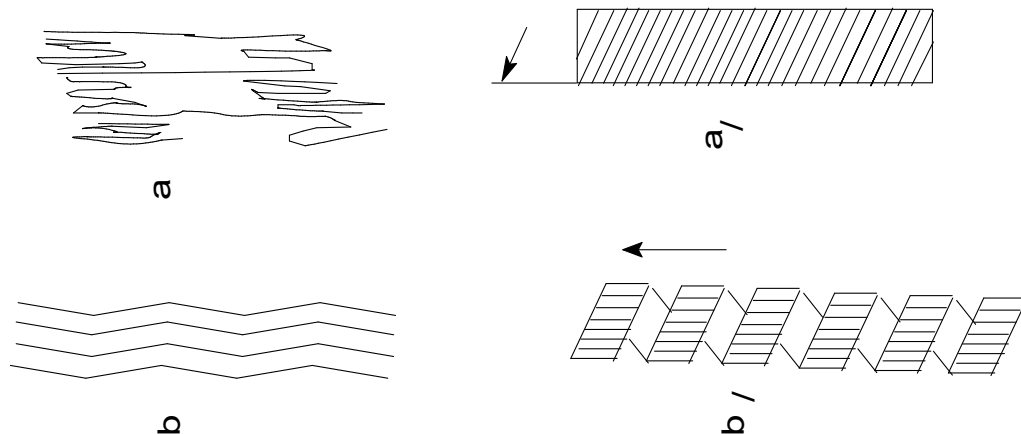


23.17-rasm. Makromolekula zanjirining Polimer kristallaridagi joylashish holati

23.18-rasm. Polimerning fibrilyar tuzilishi

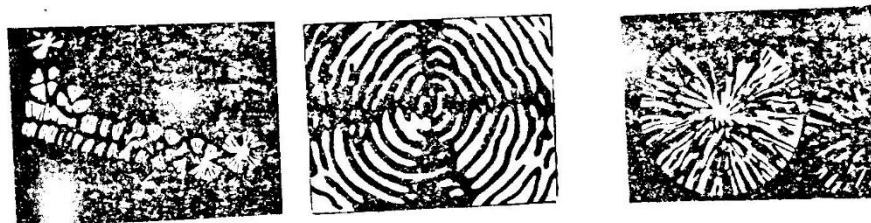
Rasmdan ko'rinib turibdiki, sellyuloza makromolekularining bo'lamasiga joylashish o'qi mikrofirillalarining joylashish o'qlari bilan bir tomonga yo'nalgandir. Xulosa qilib aytganda, fibrilyar kristall ko'rinishidagi tabiiy polimerlarning kristall panjarasi defektsiz bo'ladi. Biologik polimerlar uchun globulyar kristall ko'rinish xarakterlidir.

Bunday polimerlarda kristall panjara tugunlarini alohida-alohida makromolekulalar tashqil qilgan bo'lib, ular buralgan globulyar konformatsiyaga ega. Bunday buralgan makromolekulalar fazoda o'zaro tartib bilan joylashgan bo'lib, monokristallardagidek tuzilishga ega. Sintetik polemirlar uchun bunday ko'rinishdagi kristallar olinmagan. (16.19-rasm. a,b)



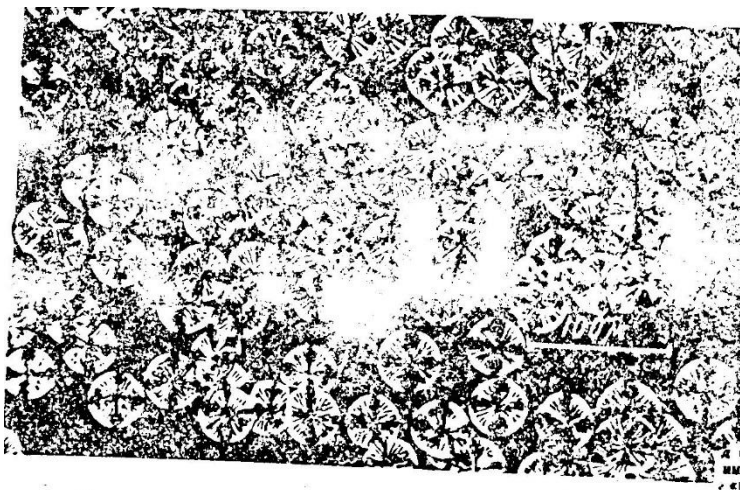
23.19-rasm. Mikro fibrill tuzilish modeli a,b – sellyuloza monokristallardagi mikro fibrillalar
a- oqsil moddalardagi mikro fibrillalar, g-sferolitlardagi mikro fibrillalar (A-amorf qism, K-kristall qism)

Endi kristall polimerlarning sferolitli tuzilishini ko'rib chiqaylik. Polimerlarni sferolitli tuzilishi polikristall to'zulish bo'lib odatda polimer suyuqlanmasini sekin-asta sovitishda yoki polimer eritmasida erituvchini buglatishda shuningdek polimerlarni eritmada cho'ktirishda hosil bo'ladi. Polimer sferolitlari shu sferolitning markaziga nisbatan simmetriyaga ega bo'ladi. Sferolitlarning o'sishi shu markazda kristallanishini boshlovchi orientatsiyasi bir xida bo'lgan lomelalarni o'zaro birikishi bilan boradi. Sferolitlarning katta-kichikligi va shartli molekula zanjirining tabiatiga uning olinish sharoitiga, sovish yoki cho'kish tezligiga bog'liq. Sferolitlar bir necha mikrondan millimetrgacha qattalikda bo'lishi mumkin. Sferolitlarning hosil bo'lishida kristallanishni boshlovchi ko'rtaklar qam bo'lib kristallarning o'sish tezligi katta bo'lsa simmetrik strukturaning o'sishi ikki yoki uch yo'nalishlarida sodir bo'ladi. Kristallarning bunday tuzilishini nur shu'lasimon struktura deyiladi. Sferolitlar tuzilish xususiyatlariga qarab halqasimon va shu'lasimon sferolitlarga bo'linadi. (16.20-rasm)



23.20-rasm. Polimer kristallarning sferolitli strukturasi: a) nur-shu'lasimon sferolit; b)halqasimon sferolit; v) sferolit tasmasi (izotaktik polistirol)

Halqasimon sferolitlarda sferolitning radiusi bo'ylab amorf va kristall qismlar navbatma-navbat joylashadi. Shu'lasimon sferolitda esa amorf maydonlar o'ziga xos ko'ra fon hosil qilib, «mal'tiya bo'ti» ko'rinishini eslatadi.(23.21-rasm)



23.21-rasm. Kristall holatdagi polistirol sferolitlari

Agar kristallanish darajasi yuqori bo'lsa, sferolitlarning kristall sirtlari ustma-ust qoplanishi mumkin, bunda hamma sferolitlar tasmasimon ko'rinishda bo'lib bir-birlari bilan bog'langan bo'ladi. Bunda sferolitlarni polemirlardan erituvchi yordamida ekstraktsiya qilib ajratib bo'lmaydi, chunki ular o'zaro bir butun bo'lib bog'langandir. Umuman olganda sferolitli kristall polemirlarning asosiy fizikaviy, mexanikaviy xossalari shu sferolitlarning tuzilishi va ularning katta-kichikligiga bog'liq bo'ladi. Shuning uchun sferolitlarning tuzilishi va ularning shakli va katta-kichikligiga ta'sir etuvchi omillarni o'rganishga qatta ahamiyat beradi.

Tayanch soʻz va iboralar

Relaksion hodisalar - ma'lum vaqt oralig'ida biror sistemada muvozanatga keluvchi jarayonlar
Gisterizis sirtmog'i (halqasi) - kuchning ortishi bilan deformasiyaning ortishi, kuchlanishning kamayishida deformasiyaning pasayishidagiga qaraganda doimo kam bo'ladi. Bu bog'lanishlarni ko'rsatuvchi grafik halqa

Savollar

1. Relaksion hodisalar deb nimaga aytiladi?
2. Relaksion hodisalar qachon yaxshi kuzatiladi?
3. Suyuqliklarning qovushqligi relaksion hodisaga bog'liqmi? Izohlab bering
4. Relaksasiya vaqti nimaga bog'liq?
5. Polimerlarda sodir bo'lgan siljuvchanlikni tushuntirib bering .
6. Siljuvchanlik chizig'i deb nimaga aytiladi ?
7. Polimerlarga kuch ta'sir ettirilsa relaksion hodisasi qanday o'zgaradi ?
8. Gisterizis sirtmog'i deganda nimani tushunasiz ?
9. Gisterizis halqasining shakl va maydoni nimaga bog'liq ?
10. Gisterizis halqasining maydoni qaysi formula bilan ifodalanadi ?

24-maʼruza. Polimerlarning kimyoviy tuzilishi.

Reja

1. Polimerlarning kimyoviy xossalari
2. Polimeranalogik o'zgarishlar.
3. Makromolekulalarning ichida boradigan reaksiyalar.
4. Makromolekulararo reaksiyalari.
5. Vulkanlanish reaksiyalari.
6. Harorat ta'sirida polimerlarni qotirish.
7. Oqsil moddalarni oshlash

1. Polimerlarning kimyoviy tuzilishi

Barcha polimerlar o'z makromolekulalarning tuzilishiga qarab, past molekulyar organik moddalarga xos bo'lgan hamma reaksiyalarga kirisha oladi. Bunday reaksiyalar natijasida

polimerlarning xossalari tubdan o'zgaradi, bu esa o'z navbatidan bir tur polimerdan, xossalari butunlay boshqacha bo'lgan ikkinchi tur polimerlar hosil qilishga imkon beradi.

Odatda organik moddalarga xos bo'lgan gidrogenlanish, xlorlanish, sulfolanish, nitrolanish, alqillanish va atsillanish reaksiyalarini polimerlarda ham olib borganimizda xossalari butunlay o'zgargan polimerlar olinadi. Bu hodisa polimerlarning modifikatsiyalanishi deyiladi.

Polimerlarga xos bo'lgan bunday reaksiyani birinchi bo'lib 1833 yilda Brakkonni tabiiy polimer-sellyulizani nitrolab, organik erituvchilarda erishi, portlovchanlik xususiyati va boshqa qator xossalari jihatidan sellyulizani olishni amalga oshirgan. Birinchi marta kontsentrallangan nitrat kislotada paxtani eritish orqali nitrosellyuliza olingan.

Polimerlarga xos reaksiyalar faqatgina ularni modifiqatsiyalash uchun qo'llanilmasdan, balki polimerlarning tuzilishini o'rganish uchun ham ishlatiladi. Masalan, sirka ангидрид ta'sirida sellyuliza makromolekulasini atsetillash-sellyuliza-sellyulizani modifiqatsiyalash reaksiyasiga misol bo'la oladi. Birinchidan, bu reaksiya yordamida sellyuliza makromolekulasidagi gidroksil guruhlarining soni aniqlansa, ikkinchidan, hosil qilingan atsetillyulozadan sun'iy tola, plyonka va plastmassa buyumlar tayyorlanadi.

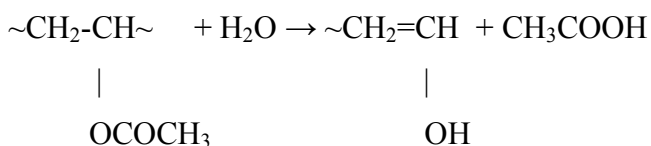
Polimerlarga xos bo'lgan hamma reaksiyalarni polimerlardagi kimyoviy o'zgarishlar yoki makromolekulyar reaksiyalar deyiladi. Yuqori molekulyar birikmalardagi kimyoviy o'zgarishlar quyidagi 4 turga ajratiladi.

1. Polimeranalogik o'zgarishlar. Bunday o'zgarishlarda makromolekulalar o'zidagi funktsional guruhi hisobiga past molekulyar reagentlar bilan kimyoviy reaksiyaga kirishadi.
2. Makromolekulalarning funktsional guruhi hisobiga yoki past molekulyar reagentlar ta'sirida makromolekula ichida boradigan reaksiyalar.
3. Makromolekulalararo boradigan reaksiyalar. Bu reaksiyalar makromolekulaning funktsional guruhi hisobiga yoki past molekulyar moddalar yordamida borishi mumkin. Bu holatda makromolekulalar orasida ko'ndalang kimyoviy bog' hosil bo'lishi natijasida makromolekulalar tiqilib qoladi. Texnikada bunday reaksiyalar vulkonlanish, oshlash va harorat ta'sirida qotish jarayonlari deyiladi.
4. Makromolekulalar zanjirining qamayishi bilan boradigan reaksiyalar yoki boshqacha aytganda destruktiv reaksiyalari.

Endi yuqorida qayd qilib o'tilgan makromolekulalarga xos to'rt tur reaksiyalarini alohida-alohida ko'rib chiqamiz.

2. Polimeranalogik o'zgarishlar.

Polimeranalogik o'zgarishlar makromolekulaning yon tomonida joylashgan funktsional guruhlar tuzilishining o'zgarishi bilan boradi. Bunday reaksiyalar past molekulyar moddalarining atomlari yoki atomlar guruhi molekulalarining yoniga kelib o'tirishi yoki mavjud bo'lgan boshqa funktsional guruhlar bilan urin almashinishi mumkin. Lekin polimeranalogik o'zgarishlar natijasida makromolekulaning asosiy zanjirining tuzilishida va shu zanjirning polimerlanish darajasida hech qanday o'zgarish bo'lmaydi. Polimeranalogik o'zgarishlar yordamida monomer moddasi bo'lmagan polimerlarni ham sintez qilish mumkin. Buni yaqqol misoli sifatida polivinilatsetatni ishqoriy muhitda gidrolizlar polivinil spirt olish reaksiyasini ko'rsatish mumkin:

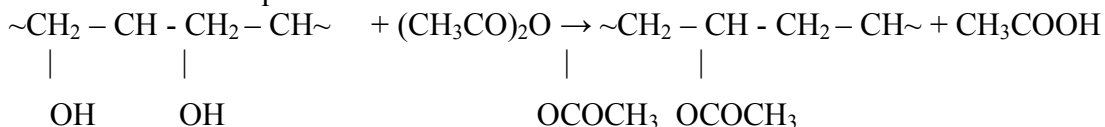


Monomer ko'rinishidagi vinil spirt mavjud bo'lmasa ham sanoatda uning polimeri yuqoridagi yo'l bilan hosil qilinadi. Odatda polimerlardagi kimyoviy o'zgarishlarni polimer eritmalarida amalga oshirish maqsadga muvofiqdir. Agar unda polimer eritmasining kontsentratsiyasi qancha ko'p bo'lsa, shu polimer makromolekulasining reaksiyaga kirishuvchi reagentlar bilan ta'sirlashuvi osonlashadi

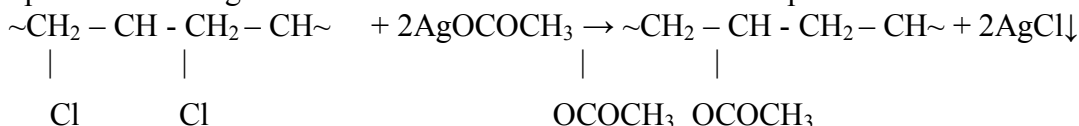
va reaksiya mumkin qadar oxirigacha boradi. Ba'zi hollarda polimerlarni eritish imkoniyati bo'lmasa, reaksiyalar bo'ktirilgan polimerlarda olib boriladi.

Albatta, bunda reaksiya tezligi eritmasidagi holatdan ancha kichik bo'lib, reaksiya kirishuvchi reagentning polimerga difuziyanlash xususiyati bilan xarakterlanadi.

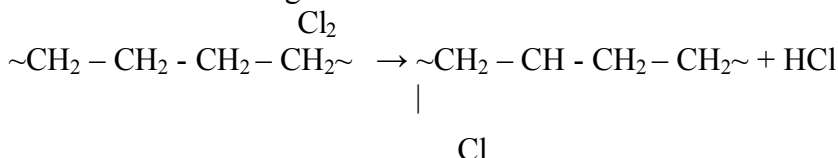
Agar biz yuqorida hosil qilingan polivinil spirtga sirka andigirid ta'sir ettirsa yana polivinilatsetatni hosil qilishimiz mumkin:



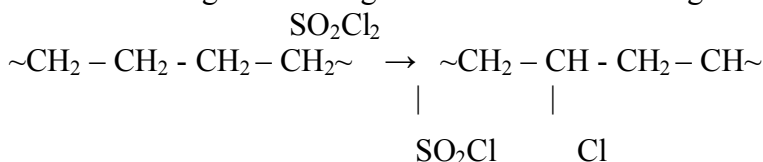
yoki polivinil xloridga kumush atsetat ta'sir ettirsak bunda ham polivinilatsetat hosil bo'ladi:



olingan polivinilatsetatni o'rtacha polimerlanish darajasini dastlabki polivinilatsetatning polimerlanish darajasiga teng bo'lib chiqadi. Polietilin makromolekulasini xlorlaganimizda uning strukturasida funktsional guruh hosil bo'ladi:

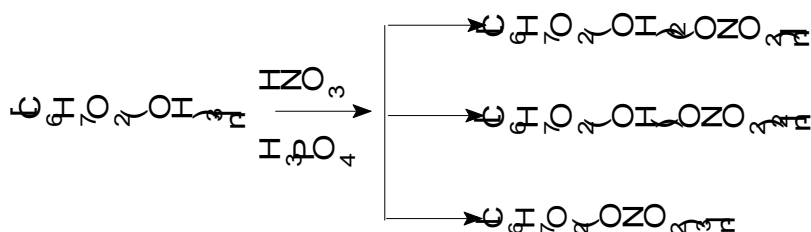


Polietilin makromolekulasiga xlor atomining kirishishi polimerning kristallanish darajasini qamaytiradi, zichlikni oshiradi. Polimerning termomexanik xossalari ham o'zgaradi. Agar xlorning polimerdagi miqdori 25-40% ga etsa, polietilin qauchuklarga xos bo'lgan xususiyatlarga ega bo'ladi. Agar polietilinga bir vaqtning o'ziga sulfit angidrid va gaz holdagi xlor ta'sir ettirsak, makromolekulaning strukturasiga xlor hamda sulfoxlor guruhlarini kirishini kuzatishimiz mumkin:

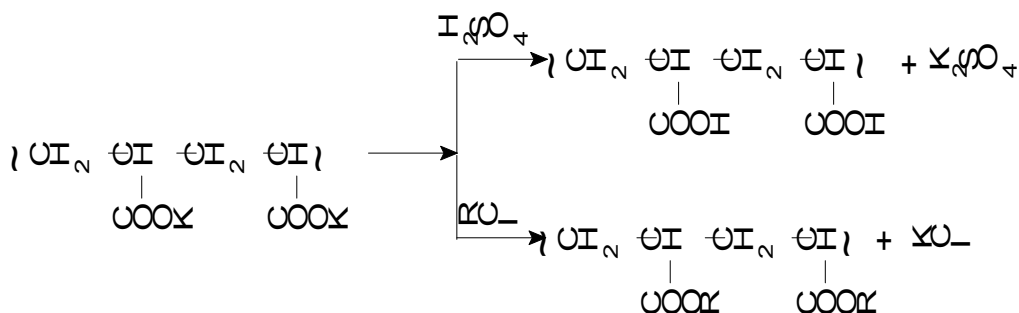
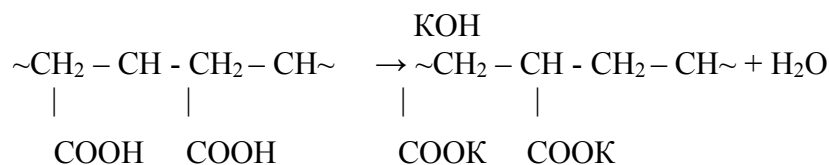


Xlorsulfolangan polietilin gazlarini o'tqazmasligi yuqori adgeziyaga ega bo'lishligi, shuningdek vulkanizatsiyaga uchrash xususiyati borligi bilan farqlanadi.

Sellyuloza nitrat va fosfat kislotalar aralashmasi bilan nitrolansa, hosil bo'lgan nitrosellyulizing polimerlanish darajasi dastlabki polimernikidan farq qilmaydi. Bunda sellyuloza bo'g'inining tarkibidagi 3 ta gidroksid guruhning harakatchan vodorodlarning hammasi yoki sharoitga qarab bitta ikkitasi nitroguruh bilan urin almashishi mumkin. Reaksiya natijasida makromolekula bo'g'inida bita, ikkita yoki uchta nitroguruh bo'lgan sellyuliza hosil bo'ladi.

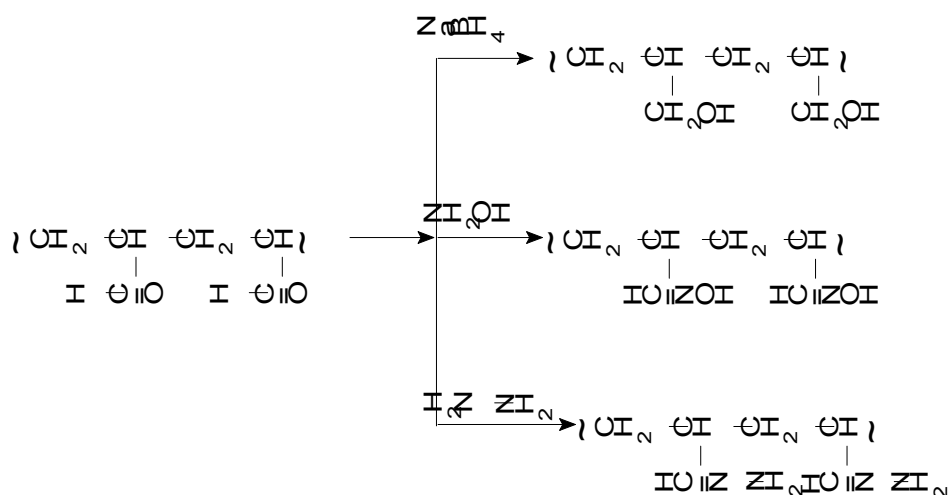


Polimeranalogik o'zgarishlarning oddiy reaksiyalardan birini poliakril kislotada kuzatish mumkin. Masalan, poliakril kislotada ishqor ta'sir etilsa, tuz hosil bo'ladi. Agar shu tuzga kislotaga eritmasi qo'shilsa, qaytadan poliakril kislotaga ajralib chiqadi. Galoidalqillar ta'sir ettirilsa poliakril kislotaning murakkab efirlari hosil bo'ladi:

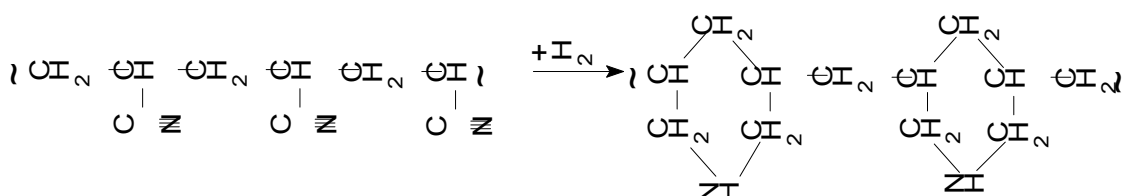


Bunday reaksiyalar natijasida ham makromoleklarning polimerlanish darajasi o'zgarmsdan qoladi.

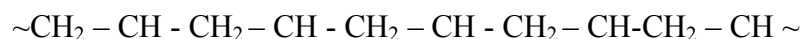
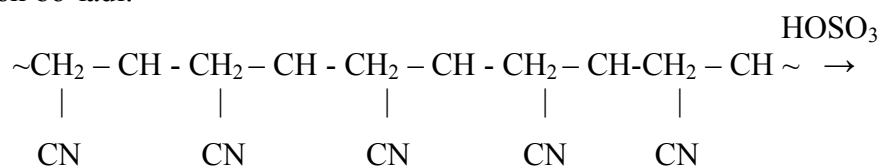
Polialdegidlar ham, past molekulyar aldegidlar kabi o'rin olish, birikish va qaytarilish reaksiyalariga oson kirishadi. Masalan, poliakrolein qaytarilganda poliallilspirt hosil qilsa, gidroqsilamin bilan birikqanida esa oksim hosil bo'ladi. Poliakroleinni gidrazin bilan reaksiyasi Yana ham oson boradi; bunda makroleinning poligidrazoni hosil bo'ladi. Reaksiyalarning sxemasi quyidagicha ko'rinishga ega:



Poliakrilonitrilni gidrogenlaganimizda zanjirda aminnoguruhlar bilan bir qator pipiridin halqalari hosil bo'ladi.

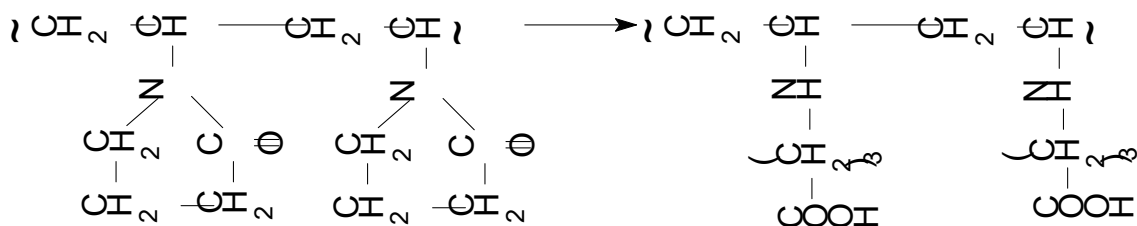


Agar shu poliakrilonitrilga spirtli muhidda (400 Kda) kontsentrlangan sulfat kislota ta'sir ettirsak, tarkibida 86%gacha murakkab efir va 5%gacha karboksil guruh bo'lgan sopolimer hosil bo'ladi:

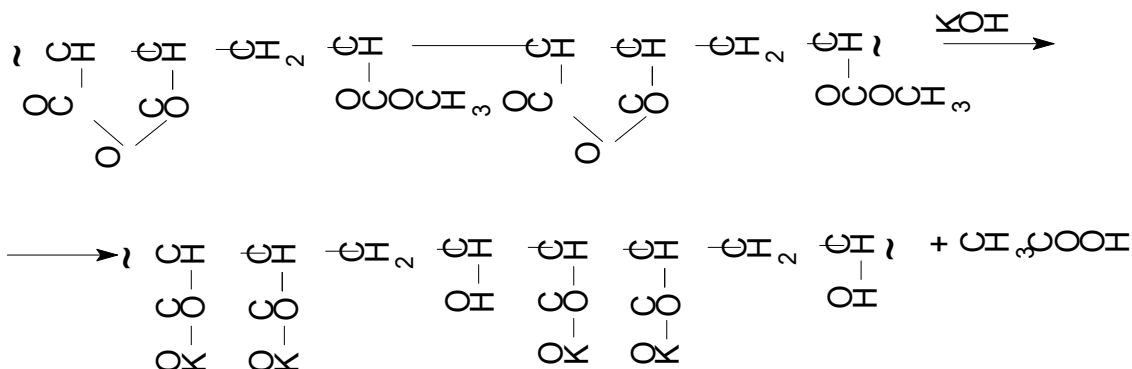




Ba'zi polimerlar ishqoriy gidrolizga uchratilsa makromolekulaning yonida joylashgan halqalar paydo bo'lishi mumkin. Masalan, polivinilpirrolidonni gidrolizlanishi:



Bu reaksiyaga o'xshash jarayonni Malein anhidrid va vinilatsetat sopolimerlarda ham kuzatish mumkin:



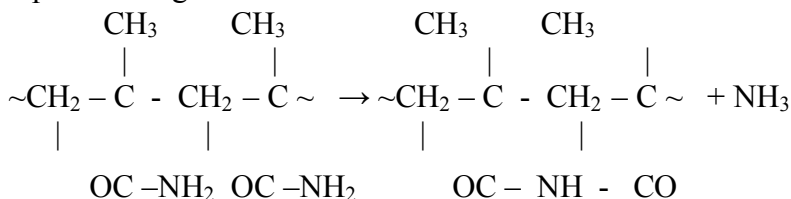
Yuqorida keltirilgan har ikkala holatdagi polimerlarning gidrolizlanish reaksiyada makromolekulalarning polemirlanish darajasi o'zgarmaydi.

Demak, polimeranologik o'zgarishlar yordamida polimer makromolekulalarining polimerlanish darajasini o'zgartirmagan holda turli-tuman xossalarga ega bo'lgan polimerlar va sopolimerlar sintez qilish mumkin.

3. Makromolekulaning ichidagi o'zgarishlar reaksiyalari

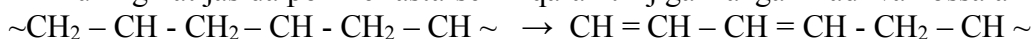
Makromolekulalarning ichida boradigan reaksiyalarda faqat shu makromolekulaning funksional guruhlari yoki ma'lum atomlari ishtirok etishi mumkin. Buning natijasida makromolekulaning tuzilishini, ba'zi makromolekula tarkibining o'zgarishini kuzatish mumkin. Lekin bunday jarayonlarda makromolekulalarning quyi molekulyar reagentlar bilan birikishi kuzatilmaydi; odatda bunday reaksiyalar yorug'lik, yuqori energiyali nurlar, issiqlik va kimyoviy reagentlar (polimer bilan reaksiyaga kirishmaydigan) ta'sirida boradi.

Makromolekulalarning ichida boradigan o'zgarishlar bir necha turga bo'linadi. Bularga asosan makromolekulaning yonida joylashgan guruhlarning o'zaro ichki o'zgarishlari, makromolekulaning asosiy zanjiridagi reaksiyalar, shuningdek makromolekulada ichki izomerlanishga olib keluvchi o'zgarishlarni ko'rsatib o'tish mumkin. Endi bir necha reaksiyalarni ko'rib chiqaylik. Agar metakrilamitni polimerlanish jarayonida harorat ko'tarilsa, ammiak ajralishi bilan polimerning strukturasi siklik tuzilish hosil bo'ladi:



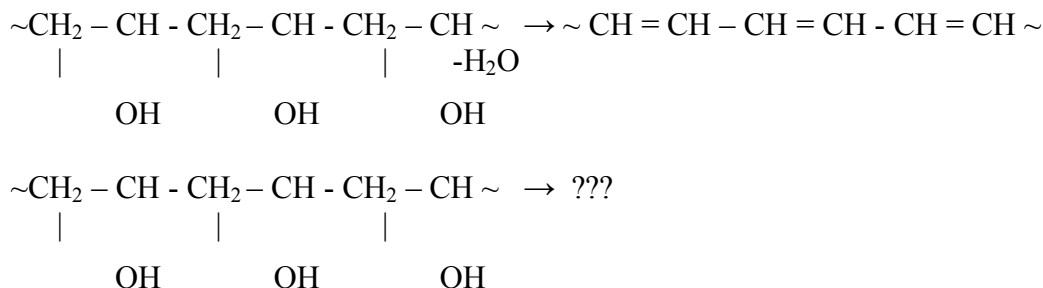
Polivinilxlorid makromolekulasida degidroxlorlash reaksiyasi natijasida yonma-yon joylashgan uglerod atomlarida ko'pgina qo'shbog'lar hosil bo'ladi.

Buning natijasida polimer asta-sekin qaramtir jigar ranga kiradi va xossalari yomonlashadi:



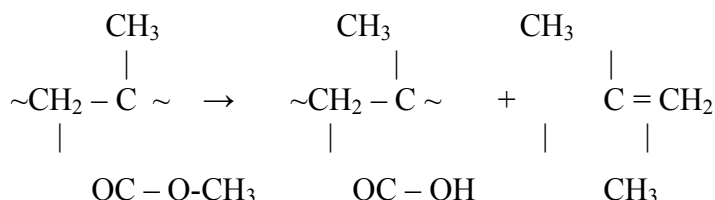
$$\begin{array}{ccccccc} & | & & | & & | & \\ & \text{Cl} & & \text{Cl} & & \text{Cl} & \\ & | & & | & & | & \end{array} \quad \text{-HCl} \quad \begin{array}{c} | \\ \text{Cl} \end{array}$$

Polivinil spirtning digidratlanish reaksiyasi murakkab jarayon bo'lib, bunda bir vaqtning o'zida polivinilen hamda halqani tuzilishiga ega bo'lgan polimer hosil bo'lishi mumkin.

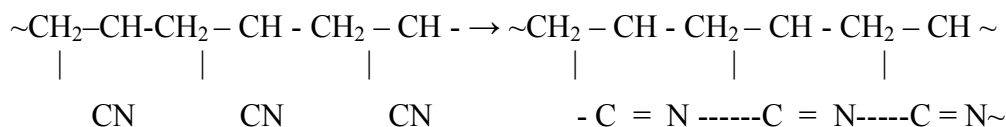


Polimetakrilatlarda ham makromoleklani yonidagi funktsional guruhlarda ichki qayta guruhlanish kuzatilishi mumkin. Masalan, uchlamchi butilmetakrilatni (430-440K) pirolis qilinganda polimetakril kislotasi hosil bo'ladi.

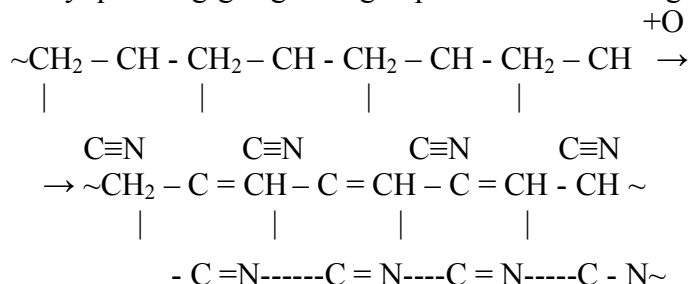
Makromolekulalarning ichki izomerlanish jarayonini esa izobutilenning ajralib chiqishi bilan boradi.



Ba'zi polemirlarni havosiz joyda qizdirganimizda ularning makromolekulasida yopiq halqali tuzilish hosil bo'ladi. Bu reaksiya akrilonitril polimerli misolida quyidagicha boradi:

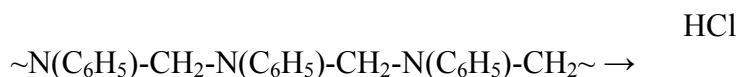


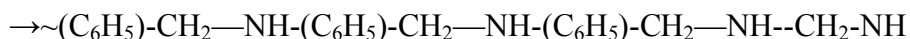
Polimetakrilonitrin ham pirolis qilinganda yokoridagiga o'xshash yopik halqali tuzilish kelib chiqadi. Agar shu yopiq halqali tuzilishning hosil bo'lish jarayoni ma'lum miqdordagi kislarod ishtirokida olib borilsa polimer tarkibida ko'p miqdorda yonma-yon joylashga qo'shbog' hosil bo'ladi. Bunday qo'shbog'ga ega bo'lgan polimer turli xil rangda bo'lgan issiqlikga o'ta chidamlidir.



Hosil bo'lgan bu mahsulot «qo'ra orlan» deb yuritiladi. U ochiq alangada 700-800°Sda qisqa vaqt oraligida xossalarini o'zgartirmaydi. Shuning uchun bu polimerlardan yuqori haroratlarda foydalaniladi.

Makromolekulaning asosiy zanjirida bo'ladigan ichki izomeriyada poliandrogroformaldegidanilinni kislotali muhidda polibenzilaminga aylanish reaksiyasini misol sifatida keltirish mumkin.





Demak, makromolekulaning ichida boradigan reaksiyalar tufayli ba'zi hollarda ularning xossalari yaxshilansa, ba'zi hollarda esa polimerning fizikaviy-kimyoviy xossalari yomonlashadi.

25-ma'ruza. Polimerni kimyoviy modifikatsiyalash.

Reja

1. Makromolekulalararo reaksiyalari.
2. Vulkanlanish reaksiyalari.
3. Harorat ta'sirida polimerlarni qotirish.
4. Oqsil moddalarni oshlash

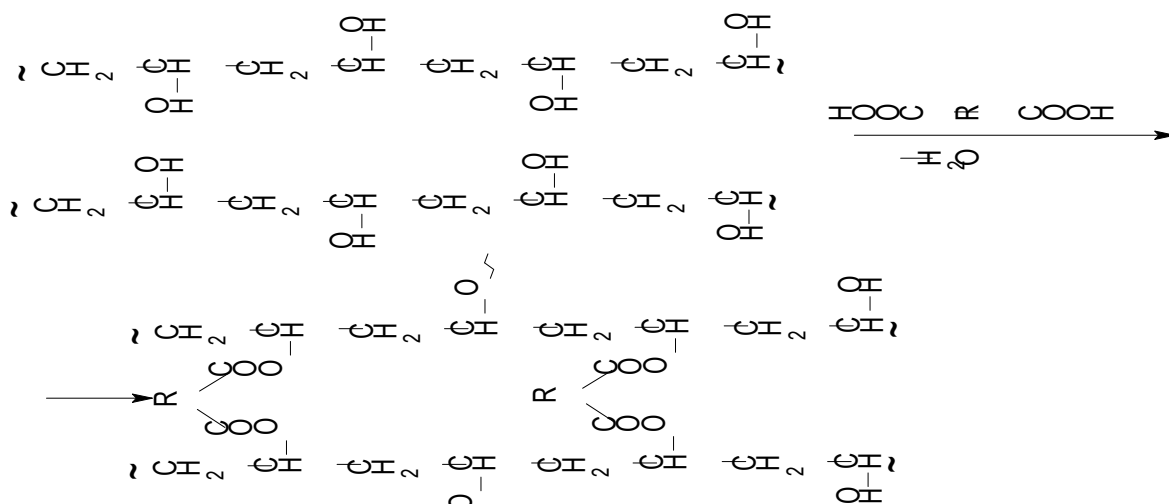
1. Makromolekulalararo reaksiyalari

Makromolekulaaro reaksiyalar deganda asosan, makromolekulalarni ko'ndalang bog'lar orqali bir-birlari bilan tiqilish reaksiyalarini tushunmok kerak. Bunday reaksiyalar natijasida fazoviy (ya'ni to'rsimon tuzilishga ega bo'lgan) polimerlar hosil bo'ladi. Makromolekulaning choklanish tufayli ularning termodinamik hamda kinetik mustaqilligi yo'qoladi. Shuning uchun bunday polimerlar issiqlik ta'sirida suyuqlanmaydi, erituvchilarda esa erimaydi. Makromolekulada choklanish tufayli texnologik jihatdan har tomonlama qulay va yaxshi xossalar vujudga kelishi mumkin. Fikrimizni dalili sifatida vulkanlanish reaksiyalarini qayd etib o'tishimiz mumkin. Shu birgina vulkanlanish jarayonini o'rganish va uning ilmiy natijalarini sanoat va texnikada tadbik etish katta-katta iqtisodiy samaradorlikqa olib keladi. Demak, makromolekulalararo boradigan reaksiyalarni o'rganish ham ilmiy ham amaliy ahamiyatga ega.

Odatda to'rsimon polimerlar asosan 2 usul bilan olinadi.

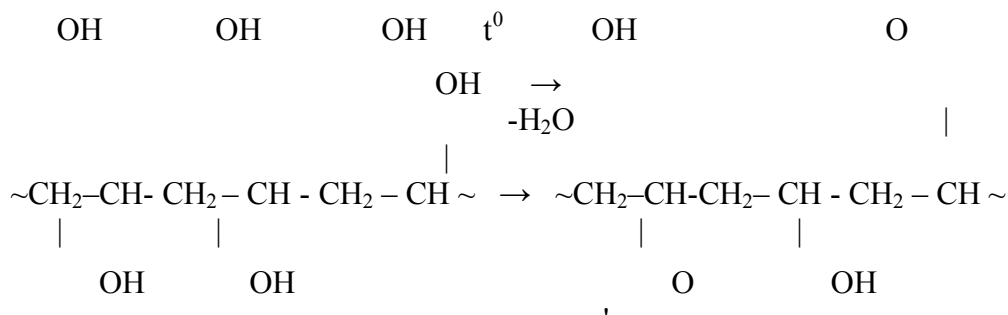
B i r i n c h i usul, tayyor polimer makromolekulalarini choklovchi reagentlar ishtirokida tikish, shuningdek inisirlanish reaksiyalarini ro'yobqa keltiruvchi omillar, radiasion nurlantish, yuqori harorat ta'sir ettirish bilan amalga oshiriladi.

I k k i n c h i usul, polifunksional monomerlar yoki shunga o'xshash oligomerlar bizga aniq bo'lgan polimerlanish yoki poligondentsiyalanish reaksiyalari bo'yicha choklanadi. Chiziqsimon tuzilishdagi makromolekulalarni ikki funksional guruhlariga bo'lgan birikmalar o'zaro choklash sxemasini quyidagicha tasvirlash mumkin.

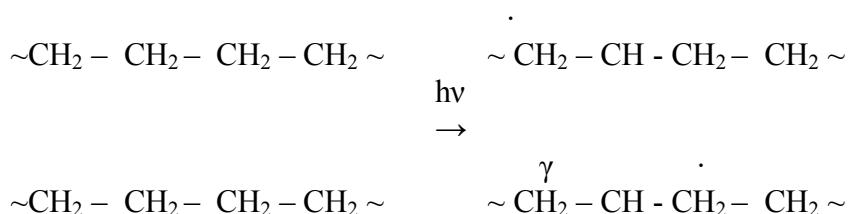


To'rsimon polimerlar choklovchi reagentlar bo'lmaganda ham makromolekulaning reaksiyaga kirish qobiliyatiga ega bo'lgan funksional guruhlariga hisobiga choklana oladi. Masalan, polivinil spirtni qo'shib yuqori haroratda dirganimizda suv ajralishi bilan choklanish sodir bo'ladi.

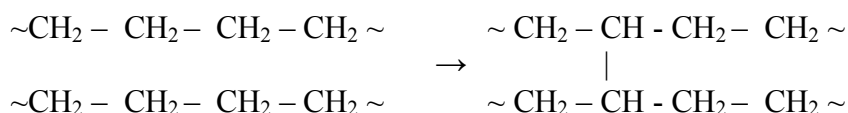




Polimerlarni (radiatsion yoki fotokimyoviy usulda) nurlantirganda erkin radikallar paydo bo'ladi, bu radikallar o'zaro birikganida makromolekulalararo choklar hosil bo'lishi mumkin. Polietilinni nurlantirganda $-\text{CH}_2$ -guruhlaridan vodorotni ajratish hisobiga makroradikallar hosil bo'ladi:



Hosil bo'lgan makroradikallarning rekombinasiyalanishi natijasida ko'ndalang kimyoviy bog'lar hosil bo'ladi:



Agar bog'lar nisbatan qam bo'lsa polimerlarning xossalari rezinamikiga o'xshash bo'ladi, bog'lar ko'payib ketsa, ebonitsimon qattiq jism hosil bo'lib, erituvchilarda mutloqo buklanmaydigan holga keladi. Makromolekulalar choklanganida ularning molekulyar massasi keskin ortib ketadi. Odatda chiziksimon makromolekulalarning moksimal molekulyar massasi 10^{-8} dan oshmaydi. Choklangan polimerlarda esa molekulyar massasi shu polimer sintez qilinayotgan idishning hajmiga bog'liq bo'ladi. Buni quyidagicha tushunish mumkin. Monomer molekulasining massasi 100 bo'lsa, polimerlanishni olib boruvchi idishning hajmi 1000sm^3 ga teng deb olinsa u holda to'rsimon tuzilishga ega bo'lgan polimerning massasi 10^{-27} ga teng bo'lishi kerak edi. Bu esa chiziksimon polimerning molekulyar massasidan cheksiz katta demakdir. Amalda esa bunda bo'lmaydi. Chunki makromolekulalarning yaxlit bitta gigant ko'rinishida hosil bo'lishiga qarshilik ko'rsatvchi kinetik va termodinamik omillar mavjud.

Shuning uchun to'rsimon polimerlarda yaxlit yirik-yirik molekulyar (lekin cheksiz katta bo'lmagan) zarrachalar bo'lishi bilan bir qatorda, sistemada ajratib olish imkoniyati bo'lgan zol' zarrachalari paydo bo'ladi.

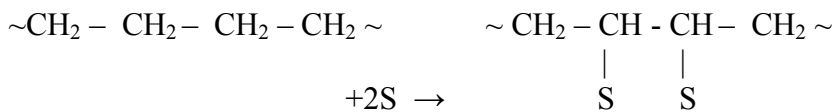
Shuni qayd etib o'tish kerakki, choklangan polimerning morfologiyasi choklanish darajasi bilan bog'liq bo'ladi. Agar makromolekulalar juda siyrak choklangan bo'lsa ularning morfologiyasi chiziksimon polimerlar morfologiyasidan deyarli farq qilmaydi. Siyrak choklangan polimerlarda chiziksimon polimerlarga xos bo'lgan globo'lyar, sferolit, fibrilyar tuzilishlar mavjud bo'lishi mumkin. Makromolekulalar «Zich» choklangan bo'lsa faqat globo'la ko'rinishidagi struktura hosil qilish imkoniyatga ega bo'ladi.

Odatda bunday polimerlar uchun faqat amorf ko'rinish mavjuddir, chunki makromolekulalar aro choklar zanjirning zich joylashishiga halaqit beradi.

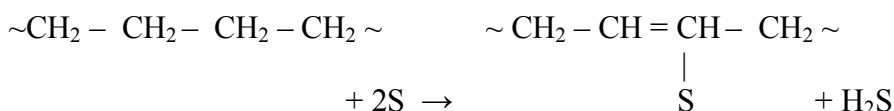
2. Vulkanlanish reaksiyalari

Kauchuk makromolekulalarining kimyoviy bog'lar orqali choklanish reaksiyalari - vulkanlanish deyiladi. Tabiiy qauchukni vulkanlanish 1832 yilda Charlz Gudir tomonidan qashf etilgan. Vulkanlanish natijasida qauchukning fizikaviy-mexanikaviy xossalari keskin o'zgaradi. Qauchukni vulkanlash odatda oltigugurt bilan tezlashtiruvchilar va aktivatorlar ishtirokida amalga

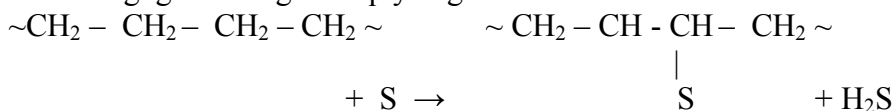
oshiriladi. Tezlashtiruvchilar sifatida ko'pincha, merkaptanlar, sianidlar va shunga o'xshash moddalar, faolatorlar sifatida esa ko'p valentli metallarning oksidlari ishlatiladi. Oltingugurtning qauchuk makromolekulasi bilan o'zaro ta'sirlanish mexanizmini ko'rib chiqaylik qauchuk makromolekulasining oltingugurt molekulasi bilan choklanishi bu reaksiyani asosida. U quyidagi sxemaga binoat sodir bo'ladi:



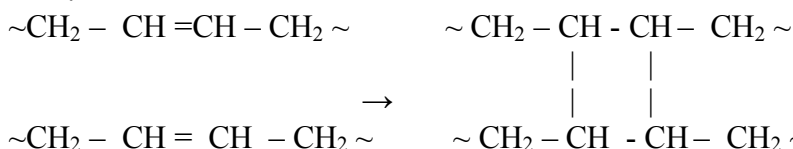
Reaksiya 2 makromolekulaning vodorod atomlari oltingugurt bilan almashinib, vodorod sulfid ajralib chiqishi bilan ham borishi mumkin:



Bir atom oltingugurt birikganda quyidagi ko'rinish besh a'zoli sikl hosil bo'lishi mumkin:

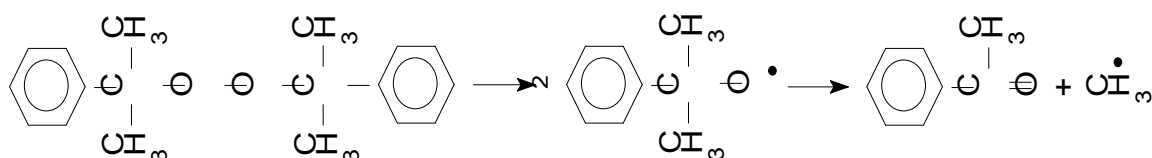


Vulkanlanish jarayonida qo'shbo'g'lar ochilib o'zaro to'yinishi va to'rsimon polimer hosil bo'lishi mumkin:

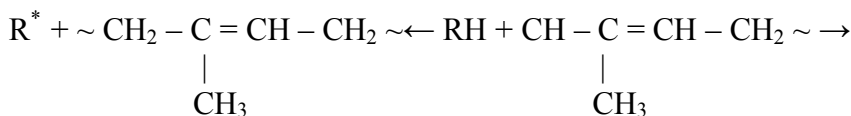


Texnikaviy vulkanizat tarkibida oltingugurt miqdori polimerning bir elementar halqasi 0,01dan to 1 atombacha to'g'ri keladi. Kimyoviy bog'langan oltingugurt miqdorining ortishi kauchuk qattiqligi va zichligini oshiradi. Masalan, kauchukning barcha qo'shbo'g'lari oltingugurt ko'priklari(>35%) bilan bog'lansa, texnikada e b o m i t deb ataladigan qattiq va murt mahsulot hosil bo'ladi.

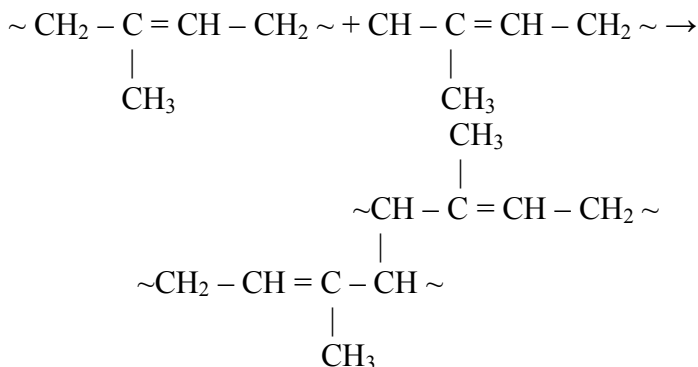
Kauchukni vulkanlash uchun nitrobrikmalar, peroksidlar, diazobrikmalar ishlatilishi ham mumkin. Bu moddalar vodorod aktseptorlari xisoblanadi va ular bilan choklash, kumin pereoksidi misolida quyidagicha borishi mumkin. Vulkanlash reaksiyasi natijasida kumil pereoksidi 411-422°Kda parchalanib erkin radikal hosil qiladi:



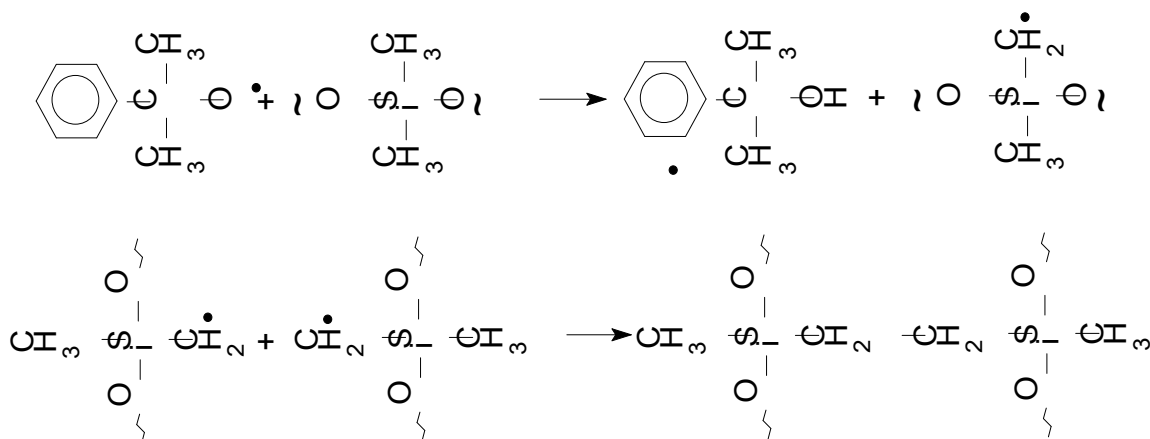
Pereoksiddan hosil bo'lgan erkin radiqallar anchagina faol bo'lgan metilen vodorodi bilan o'zaro ta'sirlashganda qauchuk makroradikallarini hosil qiladi:



Makroradikallar o'zaro rekombinasiyalanganda vulkanlangan qauchuk hosil bo'ladi. Reaksiya quyidagi sxema bo'yicha boradi



Ayniqsa dimetilsiloksan, etilenpropilin va boshqa to'yingan kauchuklarni vulkanlashda pereoksidlar boshqa tipdagi vulkanlovchi moddalarga qaraganda yaxshi samara beradi.



Peroxidli to'yingan vulkanizatlar, masalan, kremniy organik qauchuklar sovuq va issiq iqlimli sharoitlarda ishlatilish xossasi bilan boshqa qauchuklardan farq qiladi.

3. Harorat ta'sirida qotirish yoki oddiyroq qilib aytganda qattiqlashtirish

Harorat ta'sirida qotirish yoki oddiyroq qilib aytganda qattiqlashtirish deb polifunksional monomerlar yoki oligomerlardan to'rsimon ko'rinishdagi qattiq polimerlar hosil qilish jarayoniga aytiladi. Bu jarayonda sodir bo'ladigan o'zgarishlar polimerlanish yoki polikondensatlanish reaksiyalari qonuniyatlari asosida boradi. Suyuq holatdagi monomer yoki oligomer moddasini qattiq holatda o'tkazishdan maqsad, biror bir konstruksion buyumga shakl berish va shu shaklni polimerlarning fazoviy tuzilishi holatida saqlab qolishdir.

Qotish mexanizmi oligomerlarning kimyoviy to'zulishiga qotiruvchi moddalarning tabiatiga, shuningdek, qotish jarayonini qaysi usulda olib borish sharoitiga bog'liq bo'ladi. Qotish jarayoni asosan 2 bosqichda boradi.

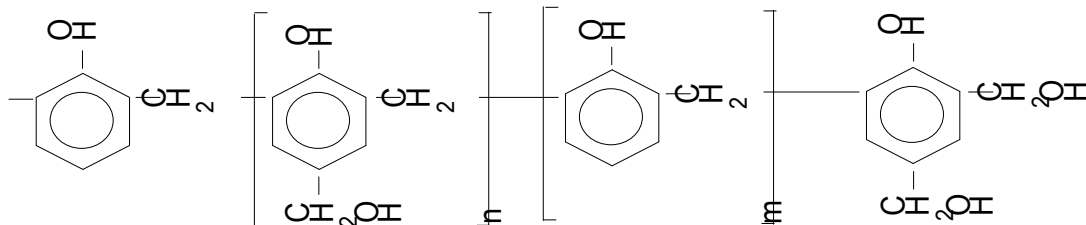
Birinchi bosqichda fazoviy tuzulish hosil bo'lishligi tufayli reaktсион aralashma eruvchanligi va oquvchanligini yuqotadi. Qotuvchi sxema eruvchanligini yuqotib iviqsimon holda o'tgan vaqtini gel hosil qilish nuqtasi deyiladi. Qotuvchi moddalar qo'shilgan vaqtdan boshlab, sistemani oquvchanlik va qayta iglash imkoniyatini yuqotguncha o'tgan davrni aralashmaning yashash kobiliyati deyiladi. Odatda sistemaning yashash qobiliyati haroratda va qotiruvchi moddalarning miqdoriga bog'liq bo'ladi.

Aralashmani qotish kinetikasi va qovushoqligining ortishi qotish jarayonini boshlangich holatdagi mexanizmiga bog'liq bo'ladi. Agar qotish jarayoni polimerlanish mexanizmi bo'yicha borsa, qotish jarayonini boshlanishi uzoq induksion davrni talab qiladi. Bunda qotuvchi aralashmaning kovushokligi juda sekin o'zgaradi. Qotish jarayoni polikondensatlanish mexanizmi asosida borsa, qotishning induksion davri kuzatilmaydi. Aralashmaning qovushoqligi esa qotiruvchi moddalar qo'shilgan davrdan boshlab gel hosil qilguncha keskin ortib boradi.

Qotishning ikkinchi bosqichida sistema to'g'ri choklanadi. Qotish tezligi gel hosil bo'lish davridan boshlab asta-sekin susayadi. Buning asosiy sabablari sistemada funksional guruhlar

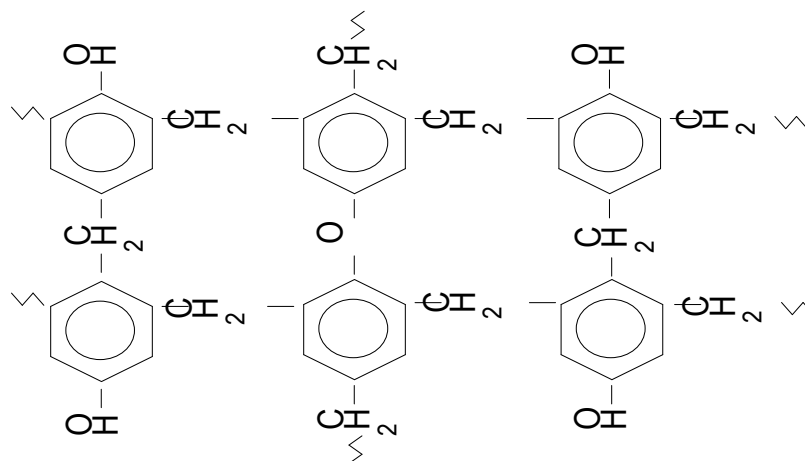
miqdorining kamayib borishi, difuziylanish jarayonining keskin qiyinlashuvi, shuningdek qotayotgan polimer sigmentlarining haraqatchanligi qamayishidir. Qotish kinetikasiga harorat samarali ta'sir ko'rsatadi. Qotish jarayoni to'liq holda borishi uchun harorat aralashmaning shishalanish haroratidan yuqori bo'lishi kerak.

Qotish jarayonining ekzotermik ekanligi, qotish kinetikasiga va haroratiga ta'sir etadi. Qotish reaksiyalariga tegishli bo'lgan bir nechta misollarni ko'rib chiqaylik. Fenolformaldegid smolalari asosida plastmassalar ishlab chiqarishda asosiy xomashyo oligomer ko'rinishidagi rezol smolasi bo'lib, uning tuzilishi quyidagi ko'rinishdadir:

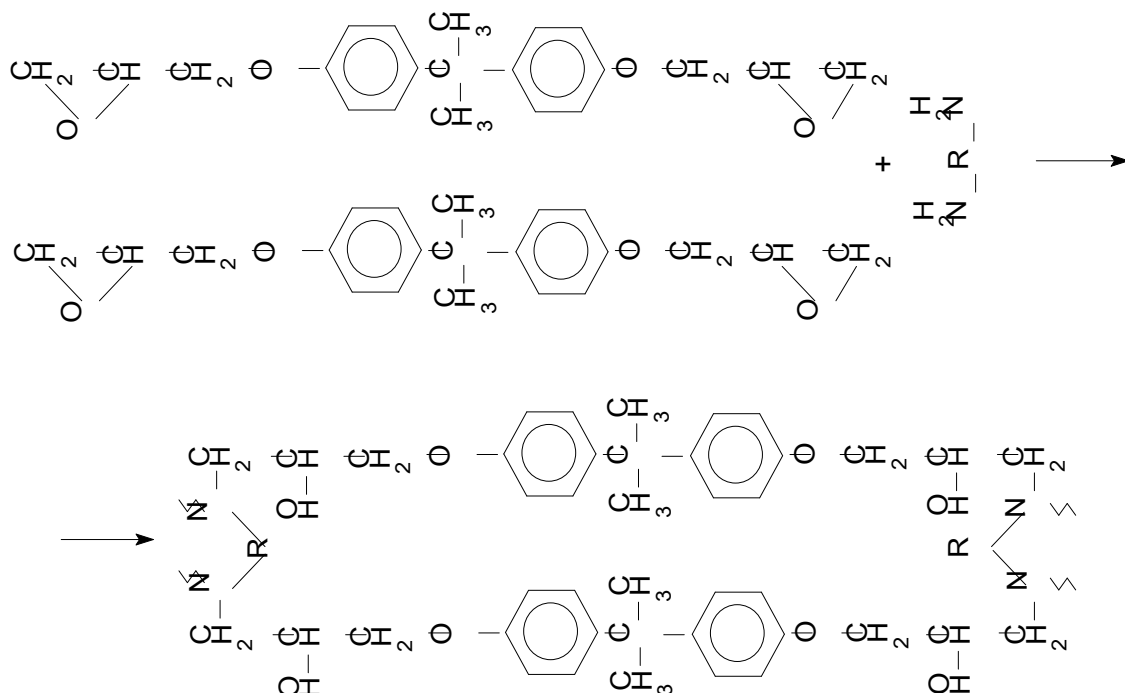


Bu erda ($m=2-5$; $n=4-10$) oligomerni molekulyar massasi 400-1000 atrofida.

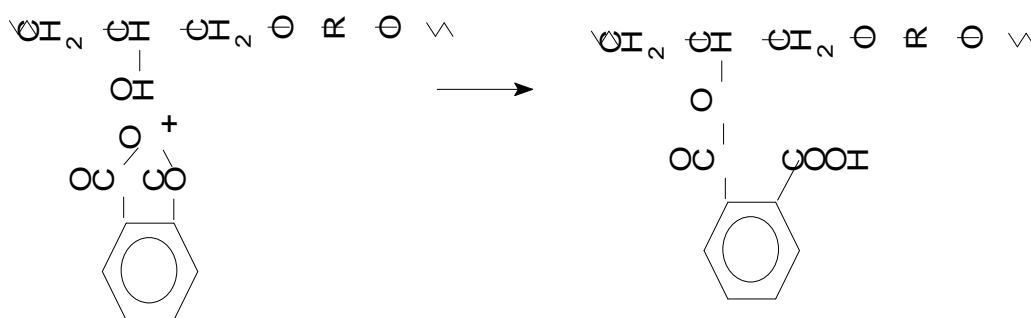
Rezol smolasi qizdirilganda polikondensasiya reaksiyasi boradi. Natijada quyidagi fazoviy tuzilishga ega bo'lgan polimer-rezit hosil bo'ladi:



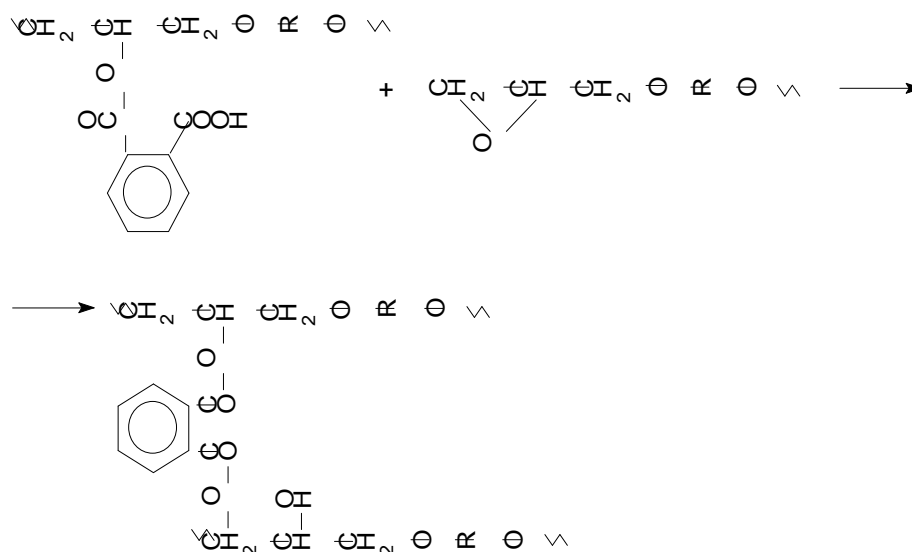
Rezit qizdirilganda yumshaydi, erituvchilarda esa bo'kmaydi va erimaydi. Tarkibida epoksid ($=S-S=$) yoki glitsidil $-CH_2-CH-CH_2$ guruhi bo'lgan oligomerlar monomerlar yoki polimer ishtirokida ham qotishi mumkin. Bu esa o'z navbatida qotish jarayonining, shuningdek, olinayotgan polimerning xossalarini keng ko'lamda o'zgartirishga imkon beradi. Ko'p hollarda qotish jarayonida qizdirilmasdan ham borishi mumkin. Masalan, alifatik diaminlar ishtirokida qotish jarayoni sovuq holda ham boradi:



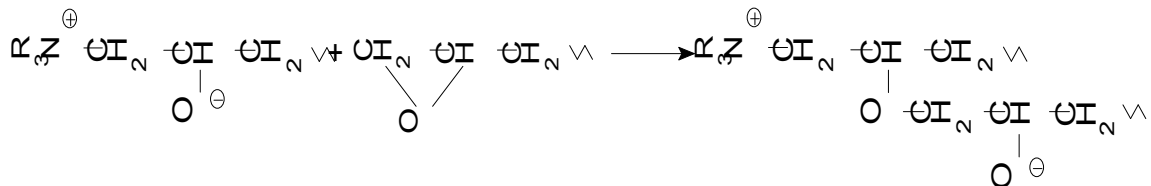
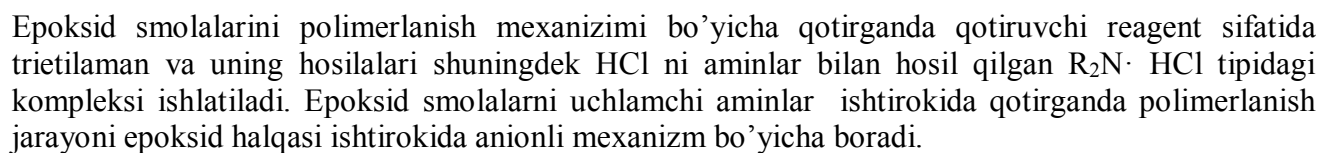
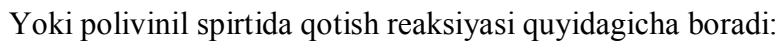
Dikarbon kislotalar yoki ularning anhidridlari ishtirokida qotish jarayonlari epoksid smolalaridagi gidroksil guruhlari hisobiga boradi:



Hosil bo'lgan karboksil – COOH guruhidagi harakatchan vodorod atomi o'z navbatida epoksid guruhi bilan reaksiyaga kirishib yangi gidroksil guruhini hosil qiladi.

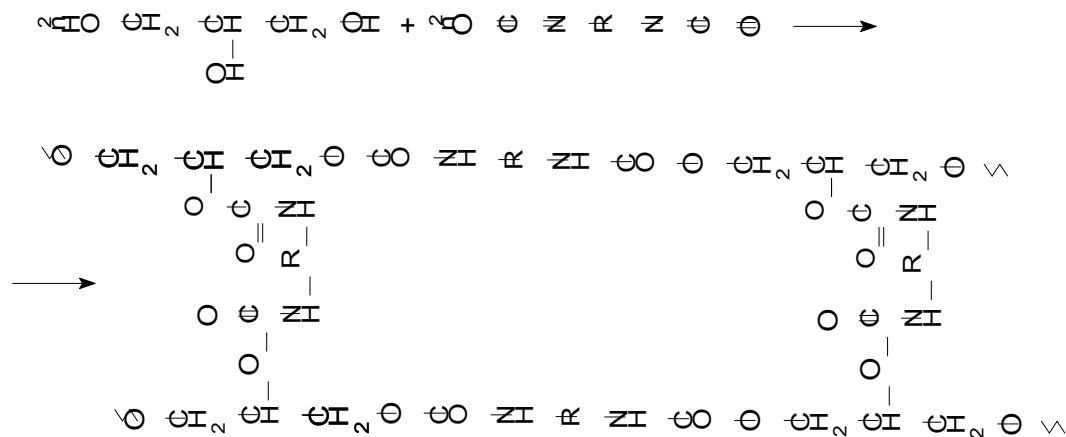


Hosil bo'lgan yangi gidroksil guruhi boshqa anhidrid molekulasini bilan o'zaro ta'sirlashib fazoviy tuzilishga ega bo'lgan polimer molekulasini hosil qiladi. Qotish jarayoni bikapbon kislotalar ishtirokida borganda ham karboksil guruhi epoksid yoki gidroksil guruhlari bilan o'zaro reaksiyaga kirishadi:

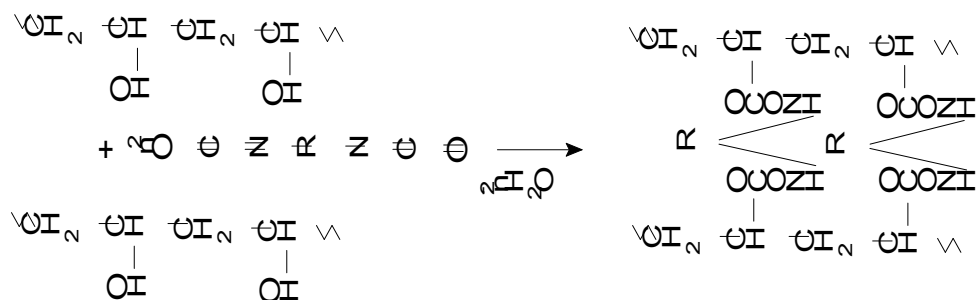


Amalda lok bo'yoq qoplamalarini shakllantirishda qotish jarayonlari muhim rol o'ynaydi. Bu hollarda ham qotish jarayonlari muhim rol o'ynaydi. Bu hollarda ham qotish jarayonlari polimerlanish yoki polikondensatlanish mexanizmi bo'yicha boradi. Sanoatda poliefir qoplamalarini qotirishda turli xil monomerlar (stirol, metilmetakrilat, xlorstirol) ishlatiladi. Bu monomerlar poliefirlar bilan sopolimerlanadi va qotganda pishiq va mustahkam qoplama qavatini hosil qiladi. Poliefir smolalarining qotish jarayoni radikal mexanizm bo'yicha boradi. Bunda peroksid yoki boshqa tipdagi inisiatorlar ishlatiladi va sistemaning harorati 350-420⁰K oralig'ida to'tib turadi. Agar tezlashtiruvchi moddalar (yani uchlamchi aminlar, kislotalar) ishlatilsa, qotish jarayni sovuq holda boradi.

Poliurenat qoplamalarini hosil bo'lishi ham polikondensatlanish mexanizmi bo'icha boradi. Bu holda stro'turasida gidroksil guruhi bor bo'lgan monomer yoki oligomerlar izosianatlar bilan reaksiyaga kirishadi; natijada to'rsimon ko'rinishdagi plastmassalar hosil bo'ladi.



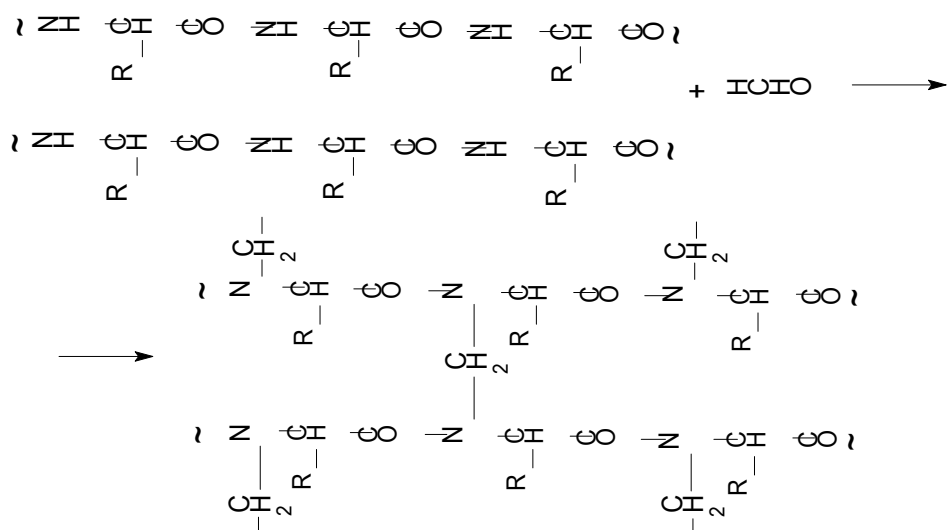
Polovinil spirit izosianatlar ishtirokida choklangan polivinilkarbamidlarni hosil qiladi:



4. Oqsil moddalarini oshlovchi

Oqsil moddalar makromolekulasining funktsional guruhlarini oshlovchi moddalar bilan o'zaro ta'sirlashib ko'ndalang kimyoviy bog'lar bilan birikishiga o'sha deyiladi. Oshlash jarayoni charm va muyna ishlab chiqarish sanoatida asosiy bosqich hisoblanadi. Teri va muynalarni oshlash maxsus darslik adabiyotlarida ko'rib chiqiladi. Bu erda bu masalani polimerlar kimyosi va fizikasi nuqtai nazaridan qarab chiqamiz. Asosan oqsillardan tarkib topgan terilarning oshlanishi tabiiy poliamidlarni kimyoviy reaksiyaga uchratishdir. Bu reaksiya natijasida choklangan polimer hosil bo'ladi. Choklanish terilarning asosini tashqil qilgan oqsil modda kollagen makromolekulasi orasida boradi. Buning natijasida erimaydigan va kam bo'kadigan gidrofob va boshqa turli foydali mexanikaviy xossalarga ega bo'lgan charm va mo'yna hosil qilinadi.

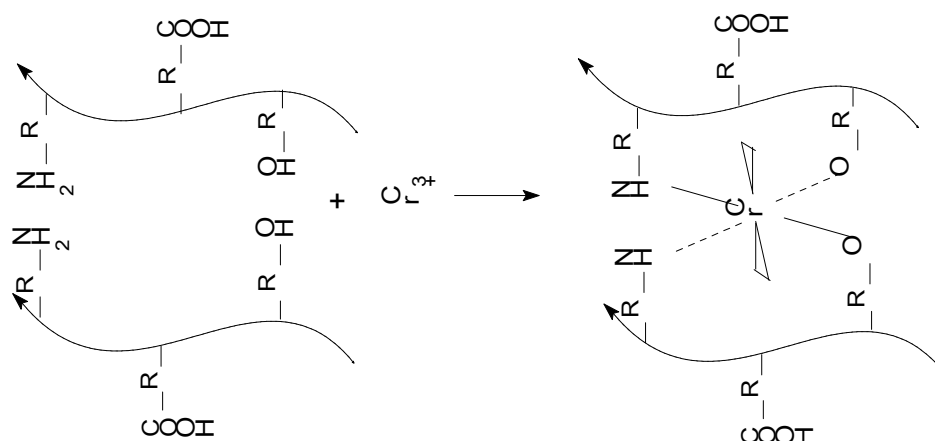
Oqsillarni chumoli aldegid bilan oshlash reaksiyasini sxematik ravishda quyidagicha ifodalash mumkin:



Ko'p hollarda oshlovchi moddalar sifatida o'zgaruvchan valentlikka ega bo'lgan metall komplekslari ishlatiladi. Bu kompleks birikmalar kollagen makromolekulalari bilan kimyoviy bog'lanadi.

Odatda kollagen makromolekulasida kimyoviy tabiati jihatidan turli ko'rinishdagi funktsional guruhlar mavjuddir. Shu funktsional guruhlar metall ionlar bilan kompleks hosil qilib choklanishi mumkin.

Bu reaksiyani quyidagi sxematik ko'rinishda ifodalash mumkin:



Kollagen oshlash mexanizmini o'rganish ancha murakkab jarayondir, chunki kollagen strukturasi o'zi hozirga qadar to'liq o'rganilgan emas. Metall komplekslari bilan oshlangan terilar ham o'zlarining fizik-kimyoviy va fizik-mexanikaviy xossalarini keskin o'zgarishi bilan oshlanmagan teridan tubdan farq qiladi. Shunday qilib, mo'yna va terilarni oshlash jarayonlari ham makromolekulalararo boradigan o'zgarishlarga kiradi. Bunday o'zgarishlar natijasida hosil bo'lgan charm va mo'ynadan har xil buyum va detallar tayyorlanadigan yarim xomashyolar olinadi.

Tayanch so'z va iboralar

Makromolekulaaro reaksiyalar - makromolekulalarni ko'ndalang bog'lar orqali bir-birlari bilan tiqilish reaksiyalardir

Vulkanlanish - kauchuk makromolekularining kimyoviy bog'lar orqali choklanish reaksiyalari.

Oshlash - oqsil moddalar makromolekulasining funktsional guruhlarini oshlovchi moddalar bilan o'zaro ta'sirlashib ko'ndalang kimyoviy bog'lar bilan birikishi

Savollar

1. Polimerlarning modifikasiyalash deganda nimani tushunasiz ?
2. Polimerlarda modifikasiyalashni kim qaysi moddada sinab ko'rgan ?
3. Yuqori molekulyar birikmalardagi kimyoviy o'zgarishlar necha turga ajraladi va qaysilar ?
4. Polimer analogik o'zgarishlarning qanday amaliy ahamiyati bor?
5. Polivinilspirtning monomeri bo'lmagan holda qanday olinadi ?
6. Makromolekulalarning ichida boradigan o'zgarishlar qanday turlarga bo'linadi ?
7. Makromolekulalararo reaksiyalar qanday amalga oshadi?
8. Vulkanlanish reaksiyasi deb nimaga aytiladi ?
9. Gel hosil qilish nuqtasi deganda nimani tushunasiz ?
10. Oshlash jarayoni nima ?

26-ma'ruza. Polimerlanish darajasining kamayishiga olib keluvchi reaksiyalar. Destruksiya.

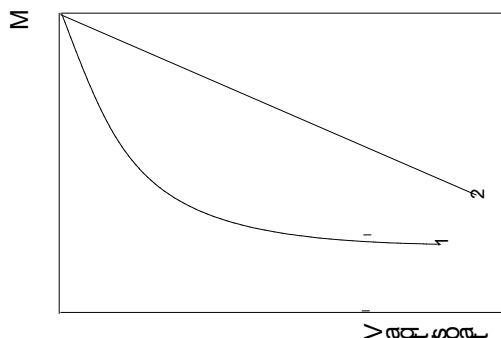
Reja

1. Kimyoviy destruksiyaning jarayonlari
2. Oksidlanish destruksiyasi

Polimer makromolekularida polimerlanish darajasining kamayishi bilan boradigan reaksiyalarni destruksiya reaksiyalari deyiladi. Polimerlardan foydalanish, ularni saqlash va qayta ishlashda, shuningdek kimyoviy o'zgarishlarga uchratish vaqtida destruktiv jarayonlari sodir bo'ladi. Destruksiya natijasida polimerlarning ko'pgina fizik-kimyoviy va mexanikaviy xossalari o'zgaradi (ya'ni yomonlashadi). Bunga asosiy sabab destruksiya vaqtida polimer makromolekulasida boradigan parchalanish reaksiyalaridir. Demak destruktiv jarayonlar ko'p hollarda maqsadga muvofiq, kelmaydigan zararli oqibatlariga olib keladi. Bundan destruksiya jarayonlarining hammasi zararli deb xulosa chiqarish xato bo'lar edi. Ko'p hollarda

tabiiy va sintetik polimerlardan destruksiya yordamida qimmatbaho past molekulyar moddalar hosil qilish mumkin. Masalan, kraxmal va sellyulozani gidrolizlab glyukoza olinadi yoki tabiiy oqsil kollagenin gidrolizlanganda medisinada va oziq-ovqat sanoatida ishlatiladigan har xil aminokislotalarning aralashmalarini hosil qilishi mumkin. Yoki biror bir polimerning strukturasi o'rganish uchun ko'p hollarda uni destruksiyaga uchratish va tahlil qilish foydadan holi emas. Sintetik polimer polimetilmetakrilat destruksiyaga uchratilganda monomer metilmetakrilat olinadi. Demak destruksiya jarayonlari sharoitga qarab foydali yoki zararli bo'lishi mumkin.

Destruksiya jarayonlari ikki qonuniyatga: tasodifiy yoki depolimerlanish qonuniyatlariga bo'ysungan holda boradi. Depolimerlanish—polimerlanishning teskari jarayoni bo'lib, makromolekula tarkibidan monomer molekulasini ketma-ket ajralib chiqishi bilan boradigan reaksiyalardir. Bu ikkinchi holatda polimerning molekulyar massasi tasodifiy qonuniyatga bo'ysunuvchi holatdagiga nisbatan sekin o'zgaradi (19.1-rasm).



19.1-rasm. Polimer molekulyar massasini pasayish kinetikasi.

1- destruksiya tasodifiy qonuniyat bo'yicha borganda

2- depolimerlanish jarayonida

Polimerlarning destruksiya jarayoni tasodifiy qonuniyat bo'yicha o'zgarsa, τ vaqt oraligida hosil bo'layotgan makromolekulaning o'rtacha statistik uzunligi shu makromolekulaning o'rtacha polimerlanish darajasi $\bar{P}_\tau$ va shu polimerning dastlabki polimerlanish darajasi P_0 hamda bog'larning o'rtacha soni $\bar{S}$ bilan quyidagi tenglama bilan ifodalanadi:

$$\bar{P}_\tau = \bar{P}_0 / (S + 1)$$

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

$$V = \ln\left(1 - \frac{1}{P_0}\right) - \ln\left(1 - \frac{1}{P_\tau}\right) = k\tau \quad (19.1)$$

Bu erda k — parchalanish tezligi konstantasi.

τ — parchalanish vaqti.

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

Destruksiya mexanik kuchlar ta'sirida borsa, bunga mexano-destruksiya, nur ta'sirida — fotodestruksiya, issiqlik ta'sirida — termodestruksiya, radiasiya ta'sirida — radiasion destruksiya, oksidlovchilar ishtirokida borsa — oksidlanish destruksiyasi; bakteriya va zamburug'lar ta'sirida borsa — biologik destruksiya deyiladi.

Geterozanjirli polimerlarning kimyoviy destruksiyasi yaxshi o'rganilgan. Bunday polimerlarning kimyoviy destruksiyasi zanjirdagi uglerod-geteroatom orasidagi bog'dan boshlanadi. Agar destruksiya to'liq borsa, dastlabki monomer ham hosil bo'lishi mumkin. Bunday reaksiyalar, xuddi organik kimyodagidek gidroliz, alkogoliz, asidoliz, ammonoliz deb ataladi.

1. Kimyoviy destruksiyalanish jarayonlari

Polimerlarning kimyoviy destruksiyasi, amalda katalizatorlar ishtirokida olib boriladi. Bunda muhit sifatida suv ishlatilsa, gidrolitik destruksiya yoki gidroliz deb ataladi. Gidroliz jarayonida uglerod-geteroatom bog'ining o'zil-gan joyiga suv molekulasi birikib oladi.

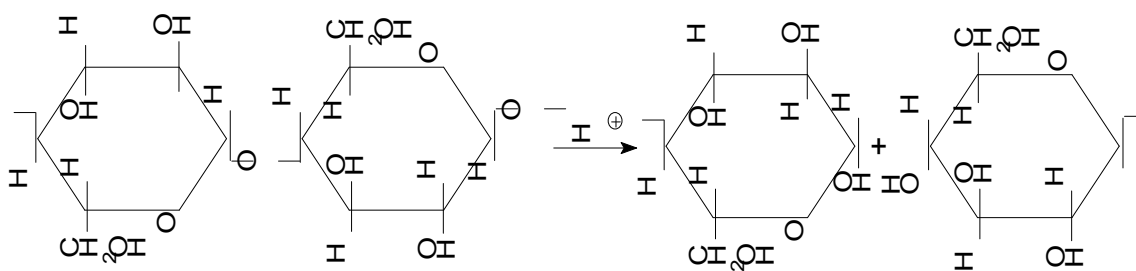
Agar destruksiya reaksiyalari spirt ishtirokida borsa, jarayon *alkogoliz*, muhit sifatida kislota ishlatilganda *asidoliz* deb ataladi. Bu jarayonlar ichida katta amaliy ahamiyatga ega bo'lgani gidroliz reaksiyasidir.

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

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

O'simlik moddalarida sellyuloza bilan bir qatorda katta amaliy ahamiyatga ega bo'lgan boshqa polisaxaridlar: pentozanlar (silan va arabanlar) uchraydi. Sellyuloza to'la gidrolizlanganda — faqat glyukoza, silan gidrolizidan esa — siloza, besh atomli spirtlar, furfural va boshqalar; araban to'la gidrolizlanganda arabinoza hosil bo'ladi.

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

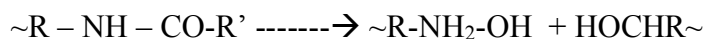
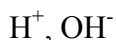


Polisaxaridlar mineral kislotalar ishtirokida oson gidrolizlanadi. Sanoatda katalizator sifatida ko'pincha sulfat va xlorid kislota ishlatiladi. Polisaxaridlarda gidroliz jarayonining tezligi kislota konsentrasiyasiga bog'liq. Polisaxaridlar suyuq kislota ishtirokida juda sekin gidrolizlanadi, uni tezlatish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

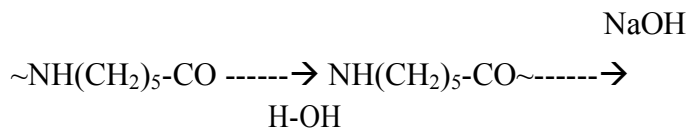
Polisaxaridlar gidrolizida konsentrlangan mineral kislotalar ishlatilsa, reaksiya tezlashadi. Bunda kislota faqatgina katalizator bo'lib qolmay, balki oligosaxaridlar uchun yaxshigina erituvchi bo'lib ham xizmat qiladi.

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

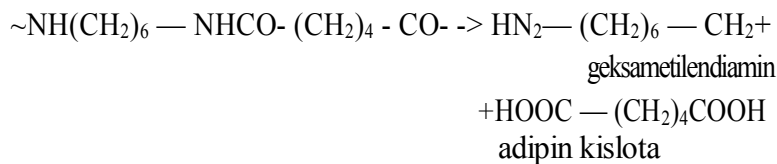
Molekulasida amid bog'lari bo'lgan polimerlar ham kislota va ishqorlar ishtirokida oson gidrolizlanadi. Bunda gidroliz mahsulotlari strukturasida karboksil va amin guruhlar hosil bo'ladi. Ma'lumki, oqsil moddalarining tarkibida mid (peptid) guruhlari mavjud bo'lib, bu guruhlar kislota, ishqor va fermentlar ta'sirida gidrolizlanadi. Buning natijasida 22 xil α -aminokislota, jelatina va shunga o'xshash moddalar hosil bo'ladi.



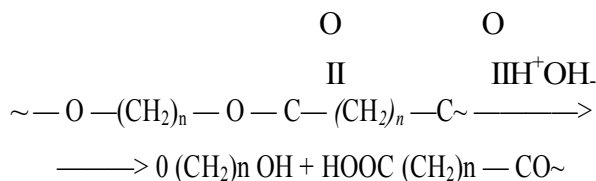
Polikaprolaktamni ishqoriy muhitda qizdirib gidrolizga uchratganda 75-85% miqdorda kaprolaktam olinadi:



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

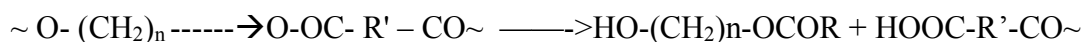


Odatda, murakkab efirlar gidrolizga uchratilganda karbon kislota va spirtlar hosil bo'ladi. Poliefirlar gidrolizidan ham shunday birikmalar hosil bo'ladi:



Poliefirlar gidrolizlanishida kislota va ishqorlar katalizator sifatida ishlatilishi mumkin.

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

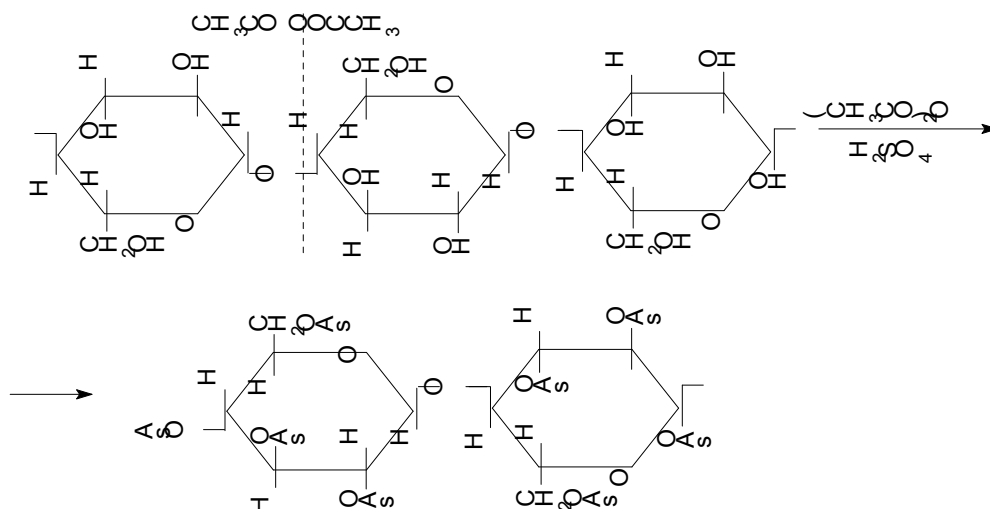


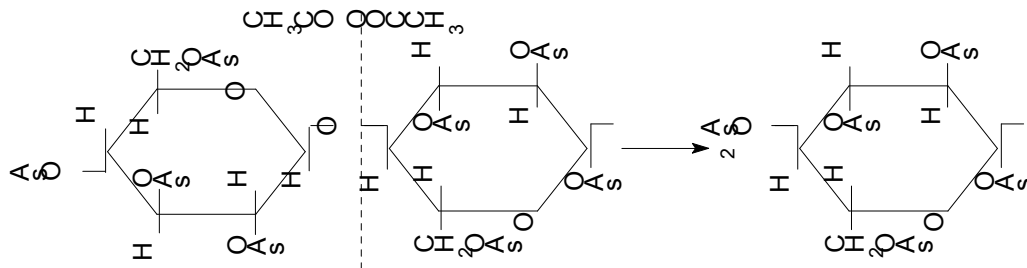
RCOOH

Hosil bo'lgan aminog'ruhning miqdiriga yoki eritma qovushqoqligining o'zgarishiga qarab, asidiliz reaksiyasini to'liq borgan yoki bormaganligini aniqlash mumkin. Asidiliz reaksiyasining tezligi kislotalarning tabiatiga ham bog'liq bo'ladi. Masalan, poliakrilatlar adipin kislotalarning ta'sirida izofal kislotalarga qaraganda bir necha marta tez destruksiya uchraydi. Agar polimerning molekulyar massasi juda yuqori bo'lsa, uning molekulyar massasi asidoliz jarayonida nisbatan kichik molekulyar massaga ega bo'lgan analogiga qaraganda tez pasayadi.

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

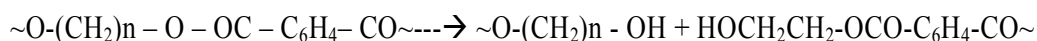
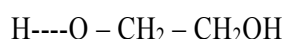
Polisaxaridlarni asidolizga uchratish yo'li bilan tetramer, trimer, dimer va monomerlarni kristall holda ajratib olish mumkin. Agar sellyuloza yuqori haroratda mo'l sulfat kislota ishtirokida sirka angidrid bilan ishlansa, asetillash reaksiyasi bilan bir qatorda makromolekula elementar bo'g'inlari orasidagi glyukozid bog'lar uzilib asidoliz jarayoni ham sodir bo'ladi. Reaksiya nihoyasida esa asosan dimer — oktaasetat sellobioza va pentaasetat glyukoza hosil bo'ladi.



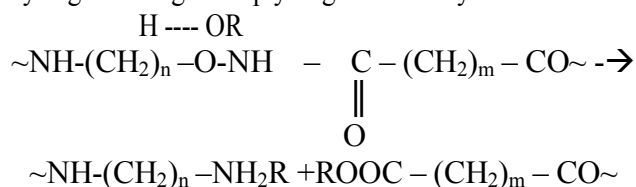


Sellyulozaning to'la asidoliz jarayonidan, asosan, oktaasetat sellyuloza, so'ngra esa uni gidroliz qilib sellobioza olinadi.

Alkogoliz — bu polimerlarning spirtlar ta'sirida parchalanish reaksiyasi hisoblanadi. Ko'pgina polisaxaridlar, murakkab poliefirlar va poliamidlar spirtlar ta'sirida parchalanadi. Alkogoliz jarayonlarida ham gidroliz reaksiyalariga o'xshash kislota va ishqorlar katalizator sifatida ishlatilishi mumkin. Polikarbonatlar alkogoliz reaksiyalariga tez uchraydi. Odatda alifatik poliefirlarning alkogoliz reaksiyasi tezligi aromatik poliefirlarikiqiga qaraganda yuqoriroq bo'ladi. Polietilentereftalatni qaynoq etilenglikol ta'sirida qizdirsak tereftal kislotaning diglikol efiri yoki oligomer ko'rinishida poliefir hosil bo'lib, uning oxirgi bo'g'inida glikol molekulasini o'tirgan bo'ladi:

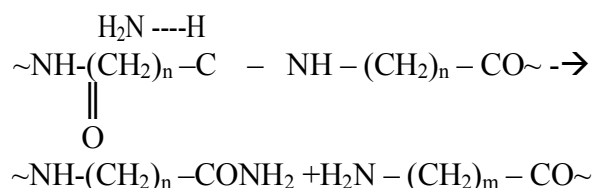


Poliamidlar alkogoliz reaksiyasiga uchraganda quyidagicha reaksiya boradi:



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

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

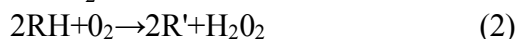


Odatda ammonoliz reaksiyalari poliamidlarni hosil qilish jarayonida ammiak ajralib chiqishi bilan boradi.

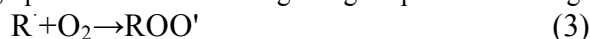
2. Oksidlanish destruksiya

Barcha korbozanjirli va geterozanjirli polimerlar oksidlanish destruksiya uchraydi. Oksidlanish destruksiya mexanizmi kimyoviy destruksiya mexanizmidan tubdan farq qilib, zanjir reaksiyalar qonuniyatiga bo'ysunadi. Oksidlanish destruksiya polimer asosiy zanjirining uzilishi va oksidlanishi bilan bir qatorda undagi funksional guruhlar ham oksidlanadi. Oksidlovchilar sifatida kislorod, ozon va shunga o'xshash boshqa oksidlovchi moddalar ishtirok etadi. Polimerlarda oksidlanish reaksiyasini boshqarish juda qiyin, chunki bunday reaksiyalar erkin radikalli zanjirsimon mexanizm bo'yicha boradi. Polimerlarning oksidlanish jarayoni quyidagi elementar bosqichlarni o'z ichiga oladi:

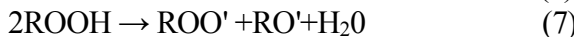
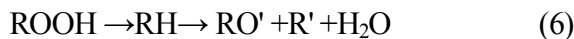
1) Erkin makroradikallarning hosil bo'lishi, masalan:



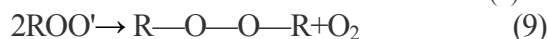
2) Zanjirning o'zatilishi, peroksid radikallarning va gidrope-roksidlarning hosil bo'lishi:



3) Hidroperoksidlarning parchalanishi, zanjirning tarmoqlanishi:



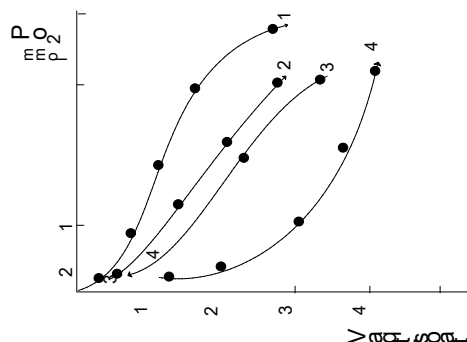
4) zanjirning o'zgilishi.



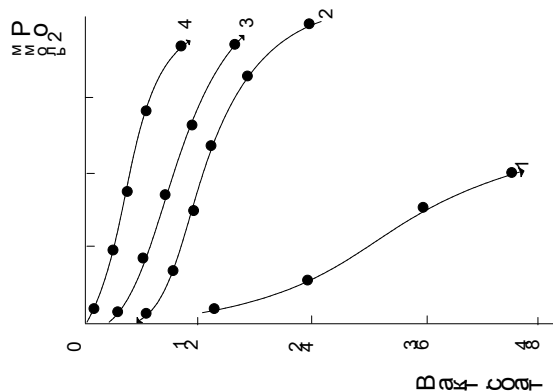
bu yerda R polimerning makromolekulasi. Karbozanjirli polimerlarda oksidlanish reaksiyasi α - metilen guruhidagi bo'sh C—H bog'lar hisobiga boradi.

Polimer molekularining oksidlanish reaksiyalarini tezlatish uchun erkin radikallarni hosil qilish oson bo'lgan moddalar — inisiatorlar va o'zgaruvchan valentlikka ega bo'lgan metallar: temir, mis, marganes, nikel birikmasi qo'shiladi. Bu metall kationlari oksidlanish-qaytarilish reaksiyalarida ishtirok etib, erkin radikallar hosil bo'lishini tezlashtiradi.

Kauchukning oksidlanish destruksiya tezligiga benzoil peroksid va temir stearatning ta'sirini 19.2 va 19.3-rasmlardan ko'rish mumkin. 19.2-rasmda keltirilgan egri chiziqlardan ko'rinadiki, peroksid miqdorining ortishi bilan kauchuk destruksiya tezligi ortib boradi. Temir stearat miqdorining ortib borishi bilan ham oksidlanish destruksiya tezligi ortib boradi (19.2-rasmga qarang).

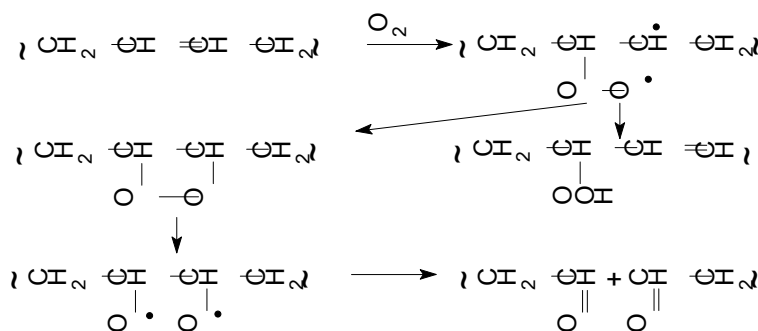


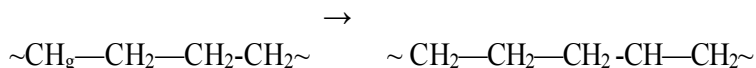
19.2-rasm. 100⁰ da kauchukning oksidlanish destruksiya tezligiga inisiatorning ta'siri. 1. Inisiatorsiz destruksiya; 2. 0,44% 3. 0,55% 4. 1,0% benzoil peroksid ishtirokida destruksiya



19.3-rasm. 130⁰ da kauchukning oksidlanish tezligiga temir stearat miqdorining ta'siri: 1. Temir stearatsiz oksidlanish; 2. 0,5%; 3. 1,0% va 1,15% temir stearat ishtirokida oksidlanish

Oksidlanish destruksiyasining tezligi polimer tezligi tuzilishiga bog'liq bo'ladi. Odatda to'yingan polimerlar to'yinmagan bog'ga ega bo'lgan polimerlarga qaraganda oksidlanish destruksiyasiga ancha chidamli bo'ladi. To'yinmagan polimerlardagi qo'shbog' yoki uchbog' kislorod va ozonni juda oson biriktirib, peroksid va ozonidlarni hosil qiladi. Peroksidlar esa parchalanib, oksidlanish destruksiyasi uchun inisiator bo'ladi. Bu jarayonni quyidagicha sxema bo'yicha ifodalash mumkin:

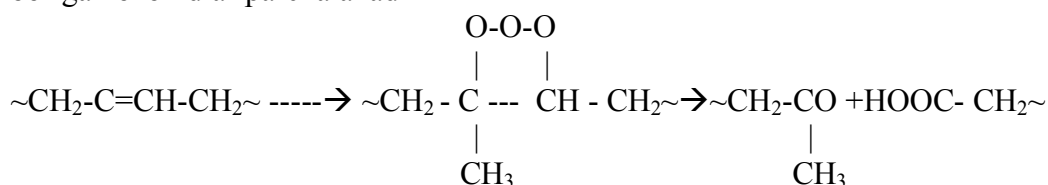

$$\sim\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\sim \xrightarrow{\text{O}_2} \sim\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\underset{\text{OOH}}{\text{CH}}\sim$$
$$\begin{array}{c} \text{O}_2 \qquad \text{OOH} \\ \qquad \qquad | \\ \sim\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}}}-\underset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}}}-\text{CH}_2\sim \longrightarrow \sim\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}}-\underset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}_2}}-\text{CH}\sim \end{array}$$
$$\sim \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 \sim \quad \sim \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \sim$$



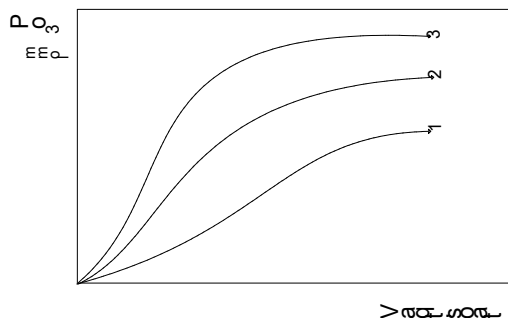
Shuni qayd qilib o'tish kerakki, oksidlanish destruksiya vaqtida polimerning tarkibi o'zgarib boradi. Chunki, oksidlanish jarayonida polimer strukturasi karbonil, karboksil va gidroksil guruhlar hosil bo'ladi. Tabiiy polimerlardan sellyulozaning oksidlanishi juda murakkab jarayon bo'lib, oxirigacha to'liq; o'rganilgan emas. Lekin shunga qaramasdan sellyulozada oksidlanishning ko'pgina bosqichlari turli oksidlovchi reagentlar ta'sirida to'la o'rganilgan. Sellyulozani qayta ishlab oddii efirlar olish jarayoni uning oksidlanish destruksiya asos-langandir.

Turli oksidlovchilarning ta'sir etishi natijasida sellyulozadan hosil bo'lgan mahsulot oksisellyuloza deb ataladi. Bunda sellyulozaning oksidlanish jarayoni juda murakkab bo'lib, bir necha bosqichda boradi. Birinchi bosqichda sellyulozadagi spirt guruhining ma'lum bir qismi oksidlanadi, so'ngra makromolekulaning asosiy zanjirida oksidlanish boradi. Oksidlovchilar bilan yana ta'sirlashuvi natijasida quyi molekulyar mono va dikarbon kislotalar hosil bo'ladi. Sellyulozaning to'la oksidlanishidan karbonat angidrid (SO_2) va suv (N_2O) hosil bo'ladi.

Ozonlash va ozonoliz reaksiyalari ham oksidlanish destruksiya jumlasiga kiradi. Ozonlash reaksiyasida ozon molekulasini to'yinmagan birikmalar bilan ta'sirlashadi. Ozonoliz reaksiyasida esa ozonlanish jarayonida hosil bo'lgan mahsulotlar parchalanib, past molekulyar spirtlar, kislotalar va karbonil guruhi bo'lgan boshqa moddalarni hosil qiladi. Ozon ta'siridagi destruksiya tasodifiy qonuniyatga bo'ysunadi. Bunda ozon molekulasini biror bir qo'shbog'ga birikadi va o'z navbatida hosil bo'lgan ozonidlar parchalanadi



Ozonidlarning parchalanishidan hosil bo'lgan moddalar nima ekanligi ma'lum bo'lganidan keyin shu to'yinmagan polimerning strukturasi o'rganishimiz mumkin. Bundan tashqari poliolefinlarni ozonlash reaksiyalari yordamida chekka halqasida kislorod funksional guruhlar bo'lgan oligomerlar sintez qilish mumkin.



19.5- rasm. Ozonni sintetik kauchuklarga yutilish kinetikasi

Polimerlardan hosil qilingan yupqa pardalarga ozonning yutilish kinetikasiidek S-simon ko'rinishida bo'ladi (19.5-rasm). Polimer tarkibidagi to'yinmagan bog'larning ozonlanishi nihoyasiga etgandan so'ng ozon bilan funksional guruhlar va oksidlanishdan hosil bo'lgan mahsulotlar reaksiyaga kirishadi. Qattiq yoki suyuq holdagi polimerlarda ozonlash reaksiyalarini doimiyliklari bir-biridan deyarli farq qilmaydi. Lekin shishalanish haroratida polimerlarning ozon bilan reaksiyaga kirish xususiyati o'zgaradi.

27-ma'ruza. Fizikaviy destruksiya.

Reja

1. Fizikaviy destruksiya
2. Termik destruksiya
3. Fotodestruksiya
4. Radiasion destruksiya

5. Mexanik destruksiya

1. Fizikaviy destruksiya

Polimerlar faqat oksidlovchilar, kislotalar, ishqorlar ta'sirida emas, balki turli fizikaviy omillar ta'sirida ham parchalanishi mumkin. Asosan yorug'lik radiasiya, mexanik issiqlik va ultratovush kabi fizikaviy omillar polimerlarni parchalanishiga sabab bo'ladi. Ko'p hollarda polimerlarning olinishi, qayta ishlanishi va ulardan foydalanish jarayonlarida destruksiya boradi. Umuman aytganda fizikaviy destruksiya — ko'ngilsiz hodisa, chunki buning oqibatida polimerlarning dastlabki fizika-mexanikaviy xossalari yomonlashib, polimer buyumlarning tezda ishdan chiqishi va eskirishiga olib keladi.

Fizikaviy destruksiya mexanizmini har tomonlama mukammal o'rganish destruktiv jarayonlarning oldini olish, sintez sharoitlarini to'g'ri tanlash, polimerlarni qayta ishlash jarayonini ilmiy asosda tashqil etish va ulardan to'g'ri foydalanish yo'llarini topishga imkon yaratadi. Polimerlarda boradigan fizikaviy destruksiya jarayonini uch bosqichda boruvchi zanjirli jarayon deb qarash mumkin. Birinchi bosqichda faol markazlar hosil bo'ladi, ikkinchi bosqichda zanjir o'sadi va uchinchi bosqichda uziladi. Natijada destruksiyanuvchi polimerlarda molekulyar massa kamayibgina qolmay, balki yangi bog'lar va yangi funksional guruhlar hosil bo'ladi. Bu esa polimer moddasining rangini o'zgarishiga ham olib keladi

2. Termik destruksiya

Polimerlardagi parchalanish reaksiyalari faqat issiqlik ta'sirida borsa, u hodisani termik destruksiya deyiladi. Polimerlardagi termik destruksiya juda keng tarqalgan hodisa bo'lib, zanjirli mexanizmga muvofiq sodir bo'ladi. Destruksiya natijasida polimerlarning molekulyar massasi kamayadi. Termodestruksiya bilan bir vaqtda degidratasiya, sikllanish va shunga o'xshash jarayonlarning sodir bo'lishi polimer tarkibida ya'ni funksional guruhlar paydo bo'lishiga sabab bo'ladi. Barcha zanjirli reaksiyalar kabi termik destruksiya jarayoni oson radikal hosil qiluvchi moddalar ishtirokida tezlashadi. Erkin radikal akseptorlari ishtirokida esa sekinlashadi. Peroksid, o'zgaruvchan valentlikka ega bo'lgan metall ionlari, azo va diazobirikmalar destruksiya jarayonini tezlashtiradi. Masalan, kauchukning suyuq eritmasi inisiator ishtirokida 100° gacha qizdirilsa uning molekulyar massasi juda tez pasayadi. Konsentrlangan eritmalarda esa destruktiv jarayonlar bilan bir qatorda choklanish ham kuzatiladi.

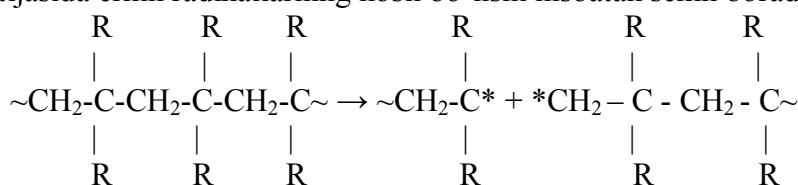
Ba'zan termik destruksiya jarayoni monomer molekulalari hosil bo'lishi bilan borishi mumkin. Bunda ajralib chiqayotgan monomerning miqdori polimer tuzilishiga bog'liq bo'ladi.

Destruksiya jarayoni monomer hosil bo'lishi bilan borsa bunga depolimerlanish deyiladi. Depolimerlanish natijasida toza monomer hosil bo'lsa, bu polimer chiqindilaridan monomerlar olish imkonini beradi. Kauchuk sellyuloza, polistirol va boshqa polimerlarning tuzilishini tekshirishda termodestruktiv jarayonlardan keng foydalanilgan. Demak polimerlarning termik destruksiyasini o'rganish ularning tuzilishini bilishga imkon yaratadi.

Quyidagi jadvalda ba'zi polimerlarning termik destruksiyasidan olingan natijalar keltirilgan.

Jadvaldan ko'rinadiki, polimerning hosil bo'lish issiqligi kam bo'lsa, u oson depolimerlanib, asosan, monomer hosil qiladi. Bunday holni tarkibida to'rtlamchi uglerod atomi bo'lgan polimerlarda ko'p uchratish mumkin.

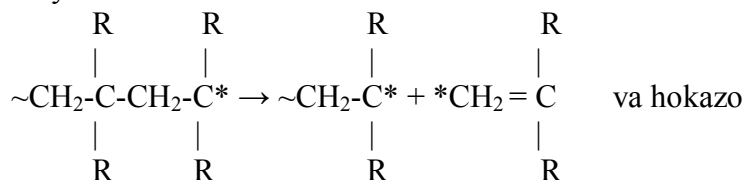
Termik depolimerlanish vaqtida makromolekulaning dastlabki ikki qismga parchalanishi va uning natijasida erkin radikallarning hosil bo'lishi nisbatan sekin boradi.



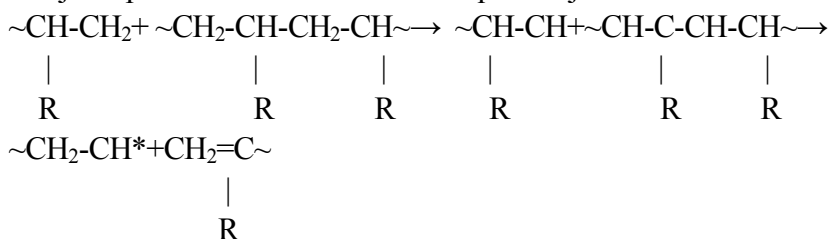
Termik destruksiylanishida monomer hosil bo'lish miqdorini polimerlarning tuzilishi va polimerlanish issiqligiga bog'diqligi

Polimer	Formulasi	Polimerlanish issiqligi (KD) j/mol hisobida	Monomerlarni ng hosil bo'lish % miqdori
1	2	3	4
Polimetilmetakrilat	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \sim\text{CH}_2-\text{C}\sim \\ \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$	41.8 – 54.3	90 – 100
Polimetilakrilat	$\begin{array}{c} \text{COOCH}_3 \\ \\ \sim\text{CH}_2-\text{CH}\sim \\ \\ \text{COCH}_3 \end{array}$	83.6	1
Poli- α -metilstirol	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \sim\text{CH}_2-\text{C}\sim \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	39.7	90
Polistirol	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \sim\text{CH}_2-\text{CH}\sim \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	71.1	40
Poliizopren	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \sim\text{CH}_2-\text{CH}=\text{C}-\text{CH}_2\sim \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	65.9	20 – 50
Polivinil xlorid	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \sim\text{CH}_2-\text{CH}\sim \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	70 – 80	—
Polietilen	$\sim\text{CH}_2-\text{CH}_2\sim$	92 – 104	®
Poliakrilonitril	$\begin{array}{c} \text{CN} \\ \\ \sim\text{CH}_2-\text{CH}\sim \\ \\ \text{CN} \end{array}$	74.3	®
Polimetakrilonitril	$\begin{array}{c} \text{CN} \\ \\ \sim\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)\sim \\ \\ \text{CN} \end{array}$	70	85
Poliizobutilen	$\begin{array}{c} \text{CN} \\ \\ \sim\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2\sim \end{array}$	42	50

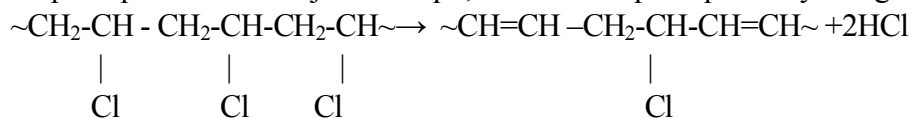
Agar makromolekula tarkibida α -holatda harakatchan vodorod atomlari bo'lmasa, hosil bo'lgan makroradikal oson depolimerlanadi va bunda monomer molekulasi ketma-ket ajralib chiqib boshlaydi:



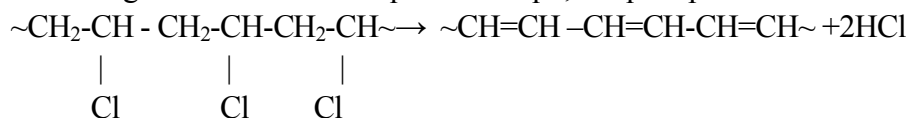
Polimer tarkibida harakatchan vodorod atomi bo'lsa, makro radikalvodorodni tortib oladi. Natijada polimer makromolekulasi orqali zanjir uziladi.



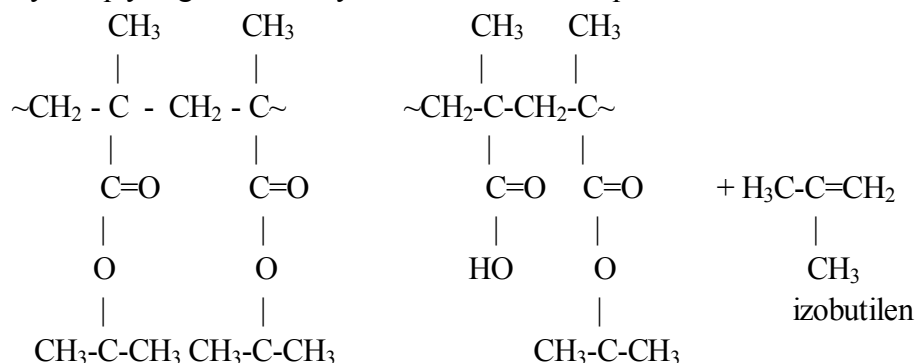
Polivinilxlorid strukturasida termik destruksiya natijasida qo'shbog' hosil bo'ladi. Qancha ko'p miqdor vodorod ajralib chiqsa, shuncha ko'p miqdor to'yinmagan bog'lar paydo bo'ladi:



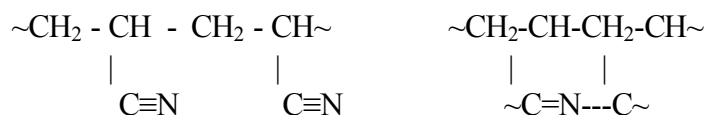
Agar xlor atomlari to'liq ajralib chiqsa, barqaror polien makmolekulasi hosil bo'ladi:



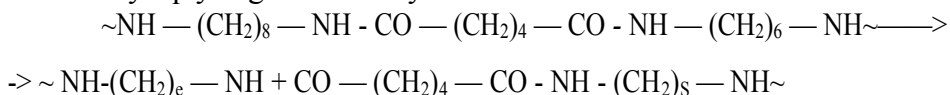
Polivinilasetat va polivinil spirtlarida ham termik destruksiya shunga o'xshash holda boradi. Polivinil asetatning termik destruksiyasi natijasida dastlab sirka kislota ajralib chiqadi va bunda zanjirda qo'shbog' hosil bo'ladi. Bular o'z navbatida qo'shni halqalardan sirka kislota ajralishini tezlashtiradi. Termik destruksiya natijasida ba'zi polimerlar o'z monomerigacha depolimerlanmay, balki miqdoran boshqa monomer hosil qilishi mumkin. Masalan, potsh-uchlamchi butilmetakrilat termik destruksiya quyidagi sxema bo'yicha izobutilen hosil qiladi:



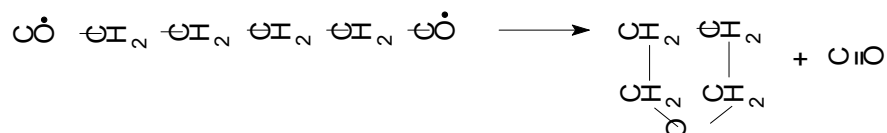
Poliakrilonitrilning termik destruksiyanishidan hech qanday monomer ajralib chiqmaydi. Qo'shni nitril guruhlarning o'zaro ta'siri tufayli quyidagi siklik tuzilishga ega bo'lgan rangli mahsulotlar hosil bo'ladi.



Geterozanjirli polimerlarning termik destruksiyasi ham murakkab mexanizmga ega. Bunda molekula massasining kamayishi bilan bir qatorda turli mahsulotlar ham hosil bo'ladi. Masalan, poligeksametildiaminadipinatning molekulyar massasi 100° dan yuqori haroratda keskin pasayadi va metan, etan, propan, butan, etilen, butilen, siklopentanon va shunga o'xshash birikmalar hosil qiladi. Destruksiya quyidagi sxema bo'yicha boradi

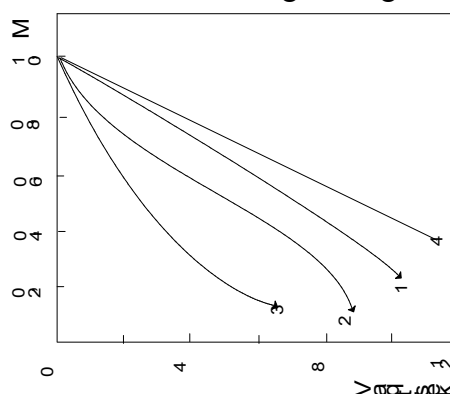


Hosil bo'lgan erkin radikallar uglevodorodlarga aylanadi yoki sikllanadi:



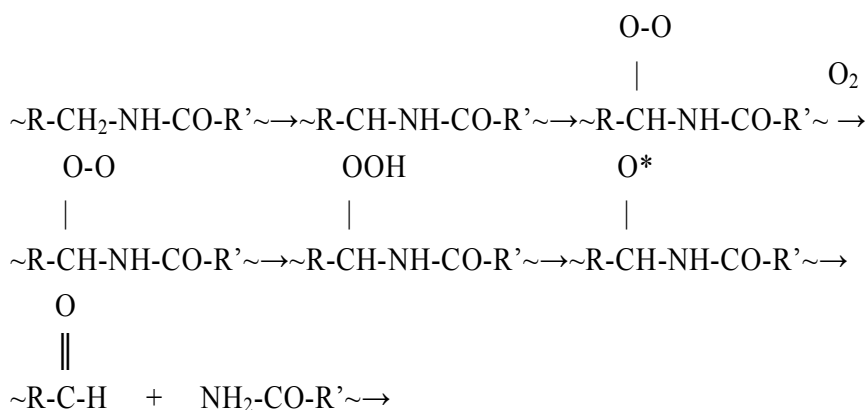
Polimerlarni qayta ishlash va ulardan foydalanish jarayonlarida ko'pincha termik destruksiya kislorod atmosferasida boradi. Bir vaqtda ham issiqlik ham kislorod ta'sirida boradigan destruksiyani termooksidlanish destruksiya deyiladi. Termooksidlanish destruksiylarining tezligi termik destruksiyadan ancha yuqori bo'ladi. Masalan, polipropilen kislorodsiz joyda qizdirilganda parchalanishi 550—570°K da boshlansa, kislorod ishtirokida esa 390—400°K da 30 minut davomida ishlatishga yaroqsiz bo'lib qoladi. Termooksidlanish destruksiyasida ham kislorodni birikishi zanjirli mexanizm

bo'yicha boradi. Haroratning ko'tarilishi parchalanish jarayonini tezlashtiradi. Polimer materiallarining termooksidlanish va termik destruksiya barqarorligini o'rganish ularni standart sharoitda qizdirganda og'irligini yo'qotilishini o'rganishga asoslangan (termogravimetrik tahlil— TGA). Misol tarisida 19.6-rasmda polistirolning azot va havo kislorodi atmosferasidagi termogravimetrik egri chizig'i ko'rsatilgan.

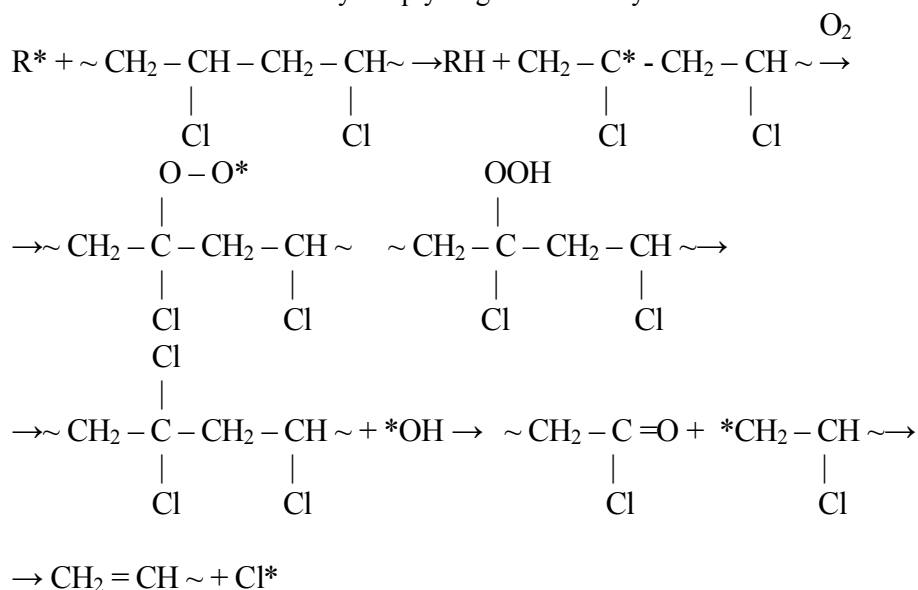


19.6-rasm. Polistirolning azot va havo atmosferasida qizdirilganda tezligiga haroratning ta'siri (A-parchalanmagan massa miqdori) 1- 470 K; 2- 520 K; 3- 570 K; 4-azot atmosferasida 570 K da parchalanish chizig'i

19.6-rasmdan ko'ramizki, kislorod destruksiya jarayonini tezlashtirad. Polistirolni azot atmosferasidagi harorat ta'siriga barqarorligi kislorod atmosferasidagidan ancha yusoridir. Kislorod poliamidlarning termik destruksiyasini ham tezlashtiradi. Poliamidlarda azotga nisbatan α - holatda metilen guruhining vodorodi ajra-lishi bilan termooksidlanish destruksiya boshlanadi:

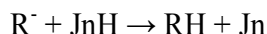
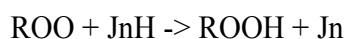


Poliefirlarda ham termooksidlanish destruksiya yukrirdagiga o'xshash mexanizm bilan boradi. Kislorod ishtirokida polivinilxloridning degidroxlorlanish reaksiyasining tezligi ortadi. Bunda termooksidlanish destruksiya quyidagi sxema bo'yicha borishi mumkin:



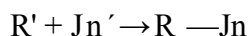
Termooksidlanish destruksiyasi radikalli mexanizm bo'yicha borganligi uchun uni ingibitorlar yoki stabilizatorlar ishtirokida sekinlatish yoki butunlay to'xtatish mumkin. **Stabilizatorlar** destruksiya jarayonini tezligini sekinlashtiruvchi moddalardir. Polimerlarga ingibitorlar qo'shilganda termooksidlanish jarayonida kinetik zanjirning o'sishi yoki tarmoqlanishi to'xtatiladi.

Oksidlanish destruksiyasini pasaytiruvchi stabilizatorlar antioksidantlar deb ataladi. Antioksidantlar sifatida fenollar, aromatik aminlar, sulfidlar va merkaptanlar ishlatilishi mumkin. Ular ikki xil ko'rinishda termooksidlanish destruksiyasining oldini oladi. Birinchidan, oksidlangan zanjirni o'zishi mumkin yoki boshqacha aytganda erkin radikallar bilan o'zaro ta'sirlashib ularni hosil bo'lish bosqichida yo'qotadi (bular jumlasiga amin va fenol tipidagi antioksidantlar kiradi). Ikkinchidan, sistemada hosil bo'lgan peroksid va gidroperoksid guruhlarining radikalli mexanizm bo'yicha parchalanishining oldini oladi (bularga sulfidlar, tiofosfatlar kiradi). Birinchi guruh antioksidantlarida bo'sh bog'langan harakatchan vodorod atomlari bo'ladi. SHuning uchun gidroperoksid radikallari polimerlarga qaraganda ular bilan oson reaksiyaga kirishadi. Ingibitor ishtirokida oksidlanish jarayonini quyidagicha ifodalash mumkin:

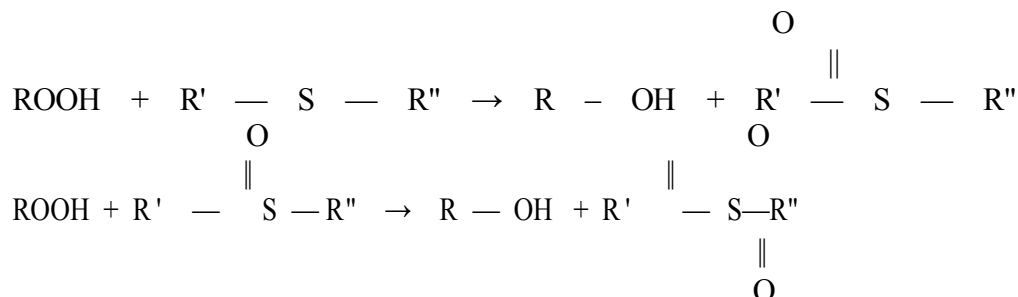


(Bu erda Jn — ingibitor).

Ingibitordan hosil bo'lgan passiv radikallar o'z navbatida sistemadagi boshqla radikallar bilan rekombinasiyalanishi va buning natijasida inert mahsulot hosil bo'ladi va zanjir o'smasdan uzilishi mumkin:



ikkinchi guruh antioksidantlari peroksid va gidroperoksid guruhlarini parchalab barqaror molekulalarni hosil qiladi:



Agar har ikki xil tipdagi antioksidantlar aralashmasi bir vaqtda polimerlarga qo'shilsa, stabillash effekti juda yuqori bo'ladi. Bunday aralashmaga sinergik aralashma deyiladi. Har qanday antioksidantlarda ma'lum konsentrasiyagacha barqarorlashtirish effekti mavjud bo'ladi. Undan yuqori konsentrasiyada effekt kamayib, termooksidlanish tezlashishi mumkin. Antioksidantlarning buiday miqdoriga uning kritik konsentrasiyasi deyiladi.

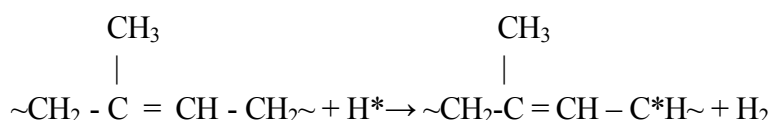
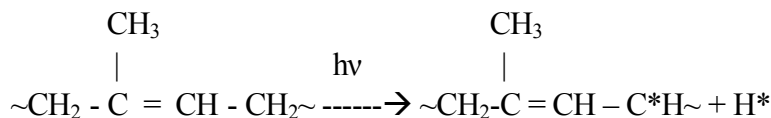
Keyingi yillarda yuqori molekulyar antioksidantlarga qiziqish kuchaymoqda. Bunday antioksidantlar polimerlarga qayta ishlash jarayonida qo'shiladi. Ular polimer tarkibidan yuvilib, migrasiyalanib chiqmasligi hamda atrof-muhitni iflos qilmasligi bilan past molekulyar antioksidantlardan afzal turadi. SHuningdek monomer ko'rinishidagi antioksidantlar bevosita asosiy monomer bilan qo'shma polimerlanib, makromolekulani tarkibida antioksidant fragmenti bo'lgan polimerlar sintez qilinmoqda. Bu polimerlardan foydalanish jarayonida ular o'zini-o'zi stabillaydi, sanoatda bunday polimerlarga stabilizatorlarni qo'shish bosqichi bo'lmasligi bilan energiya xom ashyo va ishchi kuchini tejash mumkin bo'ladi.

3. Fotodestruksiya

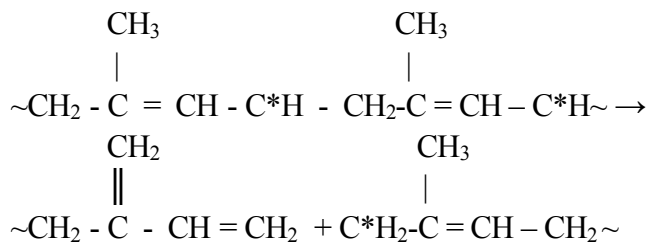
Polimer materiallaridan xalq xo'jaligining turli tarmoqlarida foydalanish jarayonida ularga doimo har xil to'lqin uzunligidagi nurlar ta'sir ettiriladi. Nurning to'lqin uzunligi qancha kichik bo'lsa, polimer materiallariga yorug'lik kvant-larini yutilishi shuncha ko'p bo'ladi, bu esa o'z navbatida makromolekuladagi kimyoviy bog'larning uzilishi va erkin radikallarning hosil bo'lishigai

olib keladi. Ta'sir etuvchi nurlarning to'liq uzunligi 400 nm dan kichik bo'lsa, polimerlarda fotodestruksiya tezlashadi. Makromolekulalarda qisqa to'qimli nurni yo'tadigan guruhlar mavjud bo'lsa, ularda fotodestruksiya sodir bo'ladi. Fotodestruksiya zanjirli jarayon bo'lib radikal mexanizm bo'yicha boradi. Nisbatan past haroratda ham bu jarayon nurni to'liq uzunligiga va intensivligiga qarab tez yoki sekin borishi mumkin.

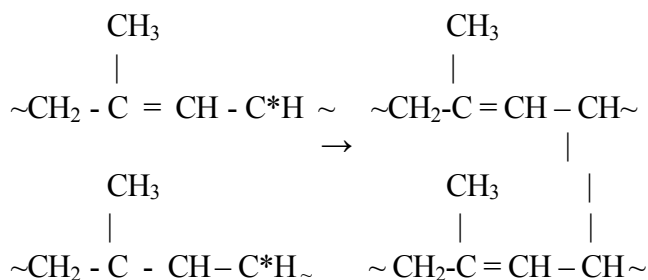
Polimerlar eritmalariga ultrabinafsha nurlar ta'sir ettirganda 2 xil holat kuzatiladi. Birinchidan, fotodestruksiya natijasida eritmaning qovushqoqligi kamaysa, ikkinchidan, hosil bo'lgan makroradikallar orasida choklanish ro'y berib, eritma-gelsimon ko'rinishga o'tishi mumkin. Demak polimerlar nur ta'sir etganda faqat destruksiya reaksiyasi bormasdan strukturalanish (makromolekulalararo reaksiyalar) borishi ham mumkin. Yuqori haroratda polimerlarga ultrabinafsha nur ta'sir etsa, destruksiya tezligi keskin ortadi, bu hodisa fotoliz deb ataladi. Poliizoprenga ultrabinafsha nur ta'sir etsa, vodorod ajralishi bilan erkin radikal hosil bo'ladi:



Vodorodning ajralishi CH_2 – metilen guruhi hisobiga sodir bo'ladi (chunki bu holatdagi $-\text{C}-\text{H}$ bog'ining energiyasi yon uglerod atomida qoshbog' borligi sababli kamaygan bo'ladi) Hosil bo'lgan erkin radikal allil tipida bo'lib, izomerlanishi mumkin. Bunda poliizopren makromolekulasi destruksiyaga uchraydi:

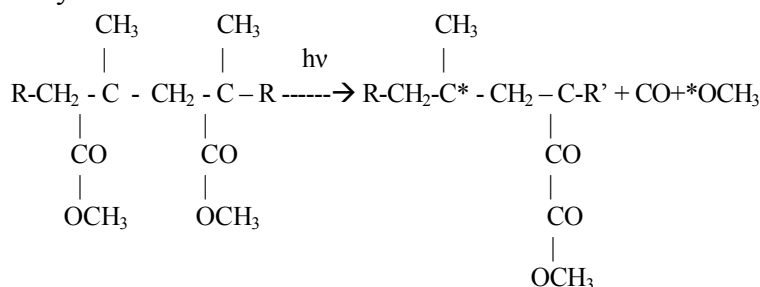


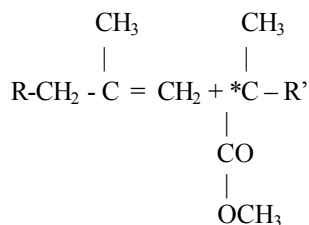
Hosil bo'lgan yangi radikal o'z navbatida boshqa makroradikal bilan ta'sirlashib, choklanishi mumkin:



Bir vaqtni o'zida destruksiya va choklanish reaksiyalarining bopishi tufayli faqatgina o'rtacha molekulyar massa o'zgarmasdan, molekulyar massaning taksimlanish chegarasi ham kengayadi.

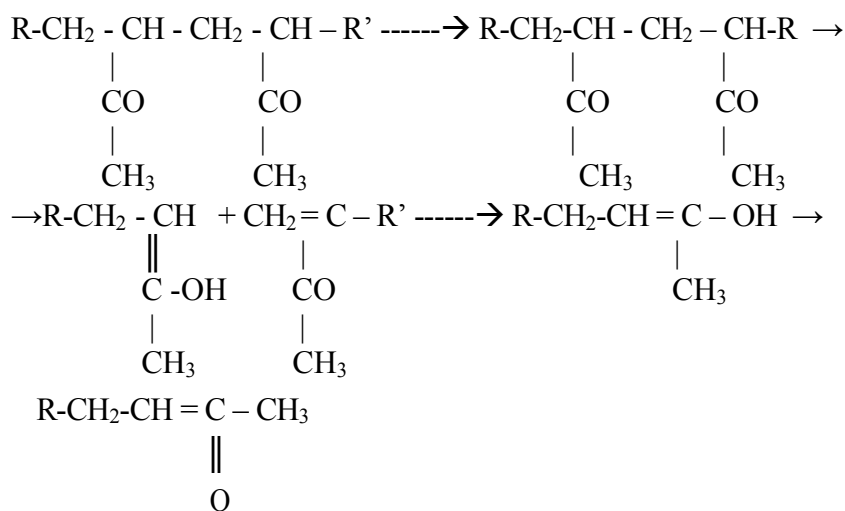
Polimerlar fotodestruksiyasining mexanizmi, shu polimeri yonida joylashgan nurni yutuvchi xromofor guruhlarni tuzilishiga ham bog'liq bo'ladi. Masalan, polimetilmetakrilatning fotodestruksiyasi quyidagi sxema bo'yicha boradi: polimetilmetakrilatning fotodestruksiyasi quyidagi sxema bo'yicha boradi:





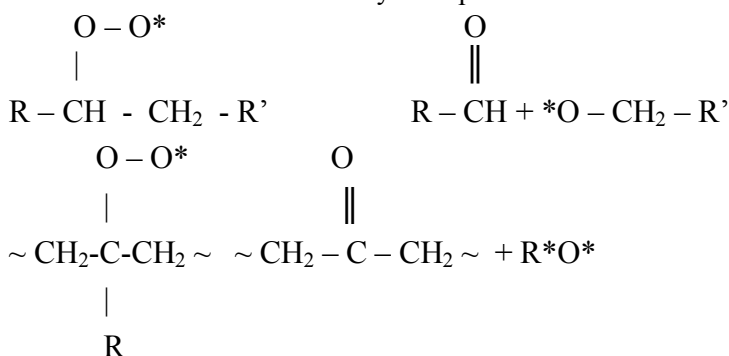
Polimerlar strukturasidagi xromofor guruhlarini o'zgina o'zgarishi ham fotodestruksiya mexanizmini o'zgarishiga olib keladi. Masalan, tuzilishi jihatidan polimetilakrilatga yaqin bo'lgan polimetilvinilketonda destruksiya faqat radikalli mexanizm bo'yicha bormasdan, ichki izomerlanish tufayli vodorod atomini uzatilishi ham kuzatiladi: Polimerlar strukturasidagi xromofor guruhlarini o'zgina o'zgarishi ham fotodestruksiya mexanizmini o'zgarishiga olib keladi. Masalan, tuzilishi jihatidan polimetilakrilatga yaqin bo'lgan polimetilvinilketonda destruksiya faqat radikalli mexanizm bo'yicha bormasdan, ichki izomerlanish tufayli vodorod atomini uzatilishi ham kuzatiladi:

hv

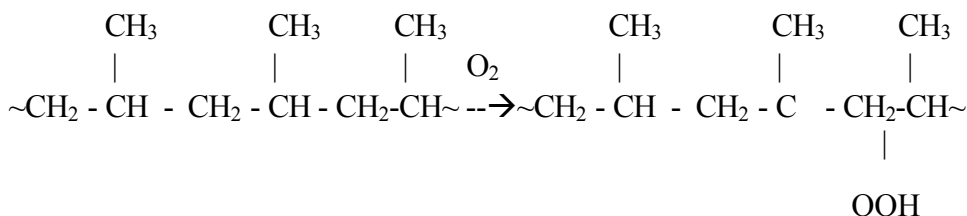


Agar xromofor guruhlar bir-biriga yaqin joylashgan bo'lsa, polimer kam miqdorda nurni yo'tadi, ular orasidagi masofa uzoq bo'lsa, polimerga ko'proq nur yutiladi. Ko'p hollarda fotokimyoviy destruksiya gidrolizlanish, oksidlanish, ozonlanishi va shun-ga o'xshash qator omillar bilan birgalikda sodir bo'ladi. Natijada fotodestruksiya jarayoni tezlashadi.

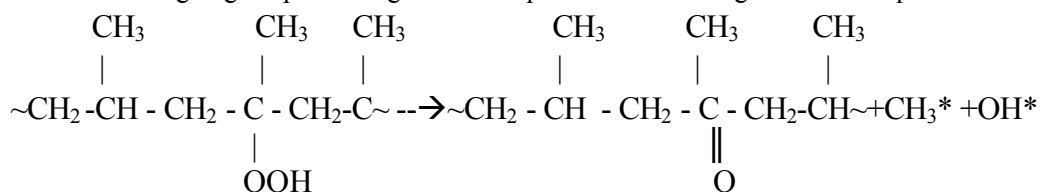
Fotooksidlanish destruksiyasida peroksid makroradikallari hosil bo'ladi. Parchalanishi quyidagicha boradi:



Fotooksidlanish destruksiyasidagi bunday reaksiyalar natijasida spirtlar, aldegid va ketonlar, shuningdek peroksid birikmalar hosil bo'ladi. Fotooksidlanish destruksiyasining mexanizmi poliolefinlarda to'liq o'rganilgan. Masalan, polipropilenning destruksiyasi gidroperoksid guruhlarining hosil bo'lishi bilan boshlanadi.



Hosil bo'lgan gidroperoksid guruh tezda parchalanib keton guruhini hosil qiladi:



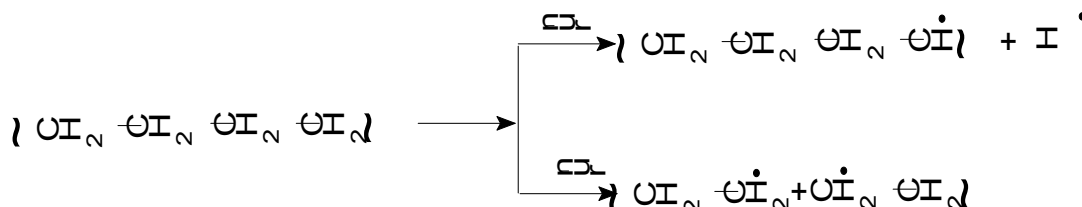
Geterozanjirli polimerlar sellyuloza, poliefirlar, poliamidlar yorug'lik nuri ta'sirida karbozanjirli polimerlarga nisbatan tez destruksiya uchraydi. Chunki bunday polimerlarda xromofor guruhlar asosiy zanjirda joylashgan bo'lib, destruksiya bevosita o'sha joydan boshlanadi.

4. Radiasion destruksiya

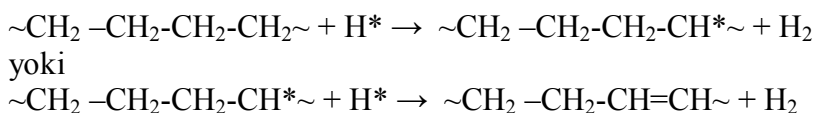
Polimerlarda rentgen va γ -nurlar, neytronlar, protonlar, tezashtirilgan elektronlar va α -zarrachalar ishtirokida radiasion destruksiya (radioliz) boradi. Ma'lumki, bunday nurla-nishlarning energiyasi 9—10 eV; polimerlarda esa kimyoviy bog'larning energiyasi 2,5—4 eV ga tengdir. Shuning uchun bunday nurlanishlar kimyoviy bog'ni o'zlashiga olib keladi. Yuqori energiyali nurlanish polimerlarni hamma vaqt ham radiolizga uchratavermaydi, chunki bunday nurlanish jarayonida energiyaning ma'lum miqdori issiqlik ko'rinishida sistemadan tashqi muhitga tarqaladi. Aynihsa, polimer tarkibida aromatik guruhlarining mavjud bo'lishligi, ularning radioliz jarayoniga barqarorligini oshiradi. Radiofaol nurlar ta'sirida polimerlar xossalari istagancha o'zgartirish mumkin. Nurlanish intensivligini boshqargan holda polimerlarga suyuqlanmasligi erituvchilarda erimasligi shuningdek issiqlik va kimyoviy ta'sirlarga barqarorlik darajasini oshirish mumkin. Masalan, polietilenga qisman nur ta'sir ettirilsa, uning eruvchanligi yo'qoladi, issiqlik va kimyoviy reagentlarga chidamliligi ortadi. Ionlangan nurlar ta'sirida boruvchi jarayonlarning xarakteri polimerlarning turiga bog'liq bo'ladi.

Radiofaol nur ta'sirida polimerdagi bog'lar uzilishi ham mumkin. Bunda xarakterli makroradikallar va harakatchan metil-, etil- va shunga o'xshash radikallar hosil bo'ladi. Quyi radikallar makromolekula bilan to'qnashib undan vodorod atomini tortib oladi va reaksiya sferasidan uchuvchan moddalar sifatida chisib ketadi.

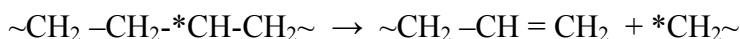
Polietilenning radiasion destruksiya sxemasini ko'rib chiqaylik. Nur ta'sirida makroradikallar quyidagi sxema bo'yicha hosil bo'ladi:



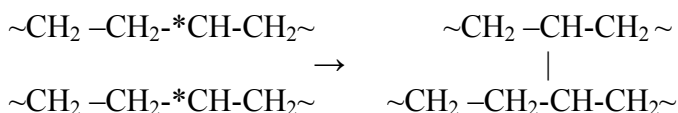
Hosil bo'lgan harakatchan radikallar polietilen bilan reaksiyaga kirishadi:



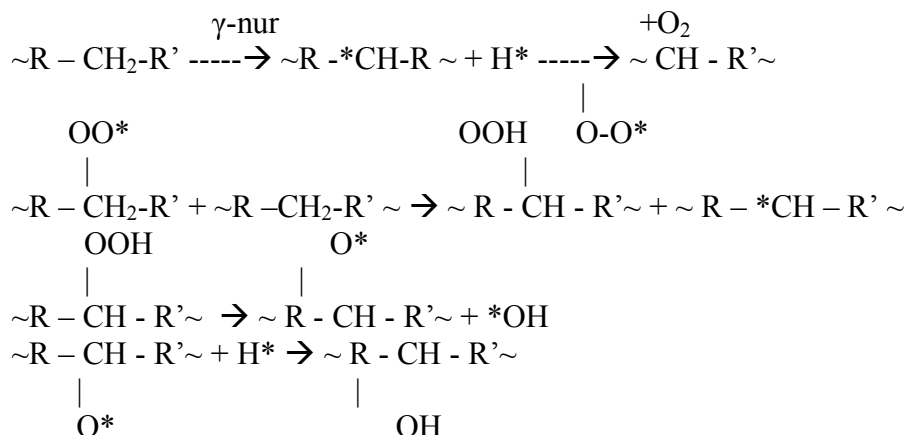
Makroradikal o'z navbatida qo'shbog'li makromolekula hosil qilib, metilen bo'g'iniga faol markazni uzib yuborishi mumkin:



Ikki makroradikal rekombinatsiyasi natijasida to'rlangan polimer hosil bo'lishi mumkin.



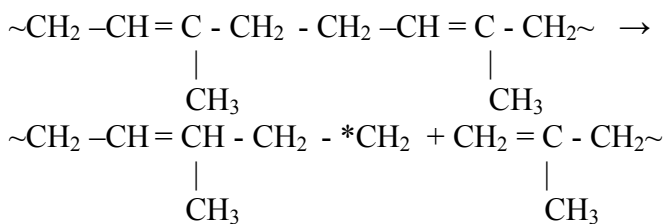
Shuni qayd qilish kerakki, radifaol nurlar ta'sirida turli polimerlar turlicha o'zgarishga uchraydi. Ularning ba'zilari to'la destruksiyanadi, ba'zilari esa o'zaro bog'lanadi-choklanadi. Yuqori haroratda yoki havo kislorodi ishtirokida radiasion destruksiya juda tez boradi. Bunday sharoitda polimerlarning radiolizm oksidlanish reaksiyalari bilan birgalikda sodir bo'ladi:



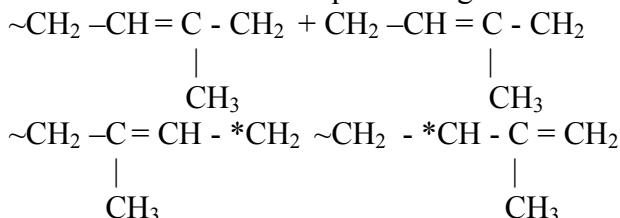
Radiasion oksidlanish destruksiyasining intensivligi polimer materialiga kislorod molekulasining diffuziyanish tezligiga hamda sistemadagi radioliz mahsulotlarining tabiatiga bog'liq bo'ladi. Radiasion destruksiya nurlantirish to'xtatilgandan so'ng ham davom etishi mumkin.

5. Mexanik destruksiya

Mexanik kuchlar ta'sirida sodir bo'ladigan kimyoviy jarayonlar mexanik-kimyoviy jarayonlar deyiladi, bunday jarayonlar polimerlarni qayta ishlashda va ularni ekspluatatsiya qilishda ko'p sodir bo'ladi. Polimerlar qayta ishlash jarayonida maydalanadi, yoyiladi, elaklanadi. Ulardan buyumlar tayyorlashda esa sharoitga qarab, polimer presslanadi, cho'ziladi, buklanadi va hokazo. Polimer materialini qayta ishlash va ulardan foydalanish bilan bog'liq bo'lgan jarayonlar polimerlarning tuzilishi va xossalari o'zgarishiga olib keladi. Bunday jarayonlar polimerlarni "qaritadi". Mexanik ta'sir ostidagi polimerda ichki kuchlar bir tekis taqsimlanmaydi, ular polimer zanjirining ayrim joylarida to'planib, kimyoviy bog'larni uzadi. Kimyoviy bog'larni uzilishi natijasida makroradikallar hosil bo'ladi:



Bu makroradikallar barqaror bo'lgan radikallarni hosil qilib izomerlanishi mumkin.



Demak polimerlarning mexanik-kimyoviy destruksiya ham erkin radikal hosil bo'ladi. Bu jarayon ham zanjirli jarayon bo'lib, ma'lum uch bosqichdan iborat. Mexanik ta'sir natijasida polimerlarning o'rtacha polimerlanish darajasi kamayadi, molekulalararo bog'larning ba'zilari uzilganligi uchun polimerlarning eruvchanligi ortadi, elastomerlarning plastikligi kichrayadi, maktomolekulaning konformatsiyasi o'zgaradi, chidamliligi kamayadi, yangi funksional go'ruhlarni hosil bo'ladi.

Har qanday polimerlar mexanik destruksiyaning ma'lum chegarasi mavjud. Bu chegarada polimerlarning molekulyar massasi M_0 ga teng bo'lsa polimer yana mexanik destruksiyaga uchratilganidan keyin uning molekulyar massasi M dan kichik bo'lmaydi.

Destruksiya jarayonida ma'lum vaqtdan so'ng polimerlarning molekulyar massasini quyidagi formuladan topish mumkin:

$$M_t = (M_0 - M_\infty) \cdot e^{-kt} + M_\infty \quad (19.2)$$

bu yerda M_0 -polimerning dastlabki molekulyar massasi; k -mexanikaviy destruksiyaning tezlik doimiysi bo'lib polimerning kimyoviy tabiatiga bog'liq.

Quyidagi ba'zi polimerlar uchun M va K ning qiymatlari keltirilgan:

Polimer	M , molekulyar massa	$K(c^{-1})$
Polivinilasetat	11000	0,0468
Polimetilmetakrilat	9000	0,1200
Polistirol	7000	0,0945
Polivinil spirt	4000	0,0237

Polimerning dastlabki molekulyar massasi qanchalik katta bo'lmasin mexanik destruksiya jarayonida uning molekulyar massasi shuncha pasayadi. Lekin shunday bo'lsa ham, M ning qiymati polimer namunasining dastlabki polimerlanish darajasiga bog'liq bo'lmaydi.

Polimerning mexanik destruksiyasi havo ishtirokida borsa, bunda oksidlanish destruksiyasi ham sodir bo'ldi. Polimer yana chuqu o'zgarishga uchraydi. Mexanikaviy krekingda hosil bo'ladigan makroradikallar dan turli monomerlarning polimerlanishida inisiator sifatida foydalanish mumkin. Polimerlar biror boshqa monomer ishtirokida maydalansa, asosan blok sopolimerlar hosil bo'ladi. Agar ikki polimer aralashmasi maydalansa, hosil bo'lgan turli makroradikallarning rakombinasiyasi natijasida blok sopolimerlar kelib chiqadi, Masalan tabiiy va sintetik kauchuk bilan fenolformaldegid smolasi polisterol bilan kraxmal aralashmalaridan blok sopolimerlar olingan. Tekshirishlar mexanik-kimyoviy usullar yordamida har xil birikmalar olish mumkinligini ko'rsatadi.

Tayanch so'z va iboralar

Destruksiya reaksiyalari- polimer makromolekulalarida polimerlanish darajasining kamayishi bilan boradigan reaksiyalar

Gidrolitik destruksiya yoki gidroliz- polimerlarning kimyoviy destruksiyasi katalizatorlar ishtiroki sifatida suv ishlatilgan jarayon

Agar destruksiya reaksiyalari spirt ishtirokida borsa, jarayon alkogoliz, muhit sifatida kislota ishlatilgan asidoliz deb ataladi.

Termik destruksiya- polimerlardagi parchalanish reaksiyalari faqat issiqlik ta'sirida boradigan reaksiyalar

Antioksidantlar - oksidlanish destruksiyasini pasaytiruvchi stabilizatorlar

Sinergik aralashma - agar har ikki xil tipdagi antioksidantlar aralashmasi bir vaqtda polimerlarga qo'shilsa, stabillash effekti juda yuqori bo'ladigan aralashmalar

Fotoliz - yuqori haroratda polimerlarga ultrabinafsha nur ta'sir etsa, destruksiya tezligi keskin ortish hodisasi.

Savollar

1. Destruksiya deb nimaga aytiladi ?
2. Destruksiya jarayoni qachon sodir bo'ladi? Misollar keltiring.
3. Destruksiya jarayonining ahamiyatli tomoni bormi ?
4. Destruksiya jarayoni tashqi ta'sir ostida borishiga qarab necha turga bo'linadi ?
5. Kimyoviy destruksiyaga misollar keltiring
6. Oksidlanish destruksiya mexanizmi bilan kimyoviy destruksiya mexanizmi bir biridan qanday farq qiladi ?
7. Qanday hollarda fizikaviy destruksiya sodir bo'ladi ?
8. Termik destruksiya deb nimaga aytiladi ? misollar keltiring
9. Termooksidlanish destruksiya termik destruksiyadan qanday farq qiladi ?
10. Antioksidantlar deb nimaga aytiladi ? misollar keltiring

11. Foto destruksiya deb nimaga aytiladi ?
12. Radiatsion destruksiya mexanik destruksiyadan farqi nimada ?

ASOSIY ADABIYOTLAR

1. Аскарлов М.А., Ёриев М., Ёдгоров Н. Полимерлар физикаси ва химияси. Тошкент 1993.
2. Шур А.М. Высокомолекулярное соединения. Учебник, М.: Высшая школа. 1981.
3. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. Учебное пособие. М.: Химия, 1978.
4. Стрепихеев А.А. Деревицкая В.А. Основы химии высокомолекулярных соединений. Учебное пособие, М.: 1976.
5. Оудиан Дж. Основы химии полимеров. М. 1978. изд.Химия.
6. Мусаев У.Н., Бабаев Т.М., Курбанов Ш.А., Хакимжонов Б.Ш., Мухамедиев М.Г. Полимерлар кимёсидан практикум. Тошк. Университет, 2001.

QOʻSHIMCHA ADABIYOTLAR

- 7 Говарикер В.Р., Висванатхан Н.В., Шридхар Дж. Полимеры. М.: Наука, 1990, 396 с.
8. Каргин В.А., Слонимский Г.Л. Краткие очерки по физико-химии полимеров, М. Химия. 1967.
9. Кулезнев В.Н., Шершнева В.Л. Химия и физика полимеров, М. 1978.
10. Мусаев У.Н., Бобоев Т.М., Хакимжонов Б.Ш., Мухамедиев М.Г. Полимерларнинг физик кимёси. Тошкент. ТошДУ. 1994.
11. Курбанов Ш.А., Мусаев У.Н., Киличев С. Полимерларнинг кимёвий хоссалари ва деградацияси. ТошДУ.1998
12. Практикум по высокомолекулярным соединениям. Под ред. В.А. Кабанова, М.: Химия, 1985.
13. Мусаев У.Н. Юкори молекулали бирикмалар кимёси, маърузалар матни, 1999.
14. Шестаков А.С. Высокомолекулярные соединения: Практикум.
- Воронеж: Изд-во ВГУ, 2005. - 48 с.

jami: 11
varaqling old qismi:
44,1,42,3,40,5,38,7,36,9,34,11,32,13,30,15,28,17,26,19,24,21
=====
varaqling orqa qismi:
22,23,20,25,18,27,16,29,14,31,12,33,10,35,8,37,6,39,4,41,2,43

jami: 11
varaqling old qismi:
88,45,86,47,84,49,82,51,80,53,78,55,76,57,74,59,72,61,70,63,68,65
=====
varaqling orqa qismi:
66,67,64,69,62,71,60,73,58,75,56,77,54,79,52,81,50,83,48,85,46,87

jami: 11
varaqling old qismi:
132,89,130,91,128,93,126,95,124,97,122,99,120,101,118,103,116,105,114,107,112,109
=====
varaqling orqa qismi:
110,111,108,113,106,115,104,117,102,119,100,121,98,123,96,125,94,127,92,129,90,131

jami: 11
varaqling old qismi:
176,133,174,135,172,137,170,139,168,141,166,143,164,145,162,147,160,149,158,151,156,153
=====
varaqling orqa qismi:
154,155,152,157,150,159,148,161,146,163,144,165,142,167,140,169,138,171,136,173,134,175

jami: 11
varaqling old qismi:
220,177,218,179,216,181,214,183,212,185,210,187,208,189,206,191,204,193,202,195,200,197
=====
varaqling orqa qismi:
198,199,196,201,194,203,192,205,190,207,188,209,186,211,184,213,182,215,180,217,178,219

jami: 10
varaqling old qismi:
260,221,258,223,256,225,254,227,252,229,250,231,248,233,246,235,244,237,242,239
=====
varaqling orqa qismi:
240,241,238,243,236,245,234,247,232,249,230,251,228,253,226,255,224,257,222,259