

O‘ZBEKISTON RESPUBLIKASI OLIY VA O‘RTA MAXSUS TA’LIM VAZIRLIGI

NAMANGAN MUXANDISLIK`TEXNOLOGIYA INSTITUTI

"KIMYO`TEXNOLOGIYA" KAFEDRASI

**“YUQORI MOLEKULALI BIRIKMALAR KIMYOSI VA
fizikasi” fanidan**

MA’RUZALAR MATNI

Namangang`2015

Uslubiy ko'rsatma 5320400 – Kimyoviy texnologiya (ishlab chiqarish turlari bo'yicha) bakalavriatura ta'lim yo'nalishi talabalari uchun mo'ljallangan bo'lib, Davlat ta'lim standarti, o'quv rejasi va fan dasturi asosida tayyorlandi.

Mazkur uslubiy ko'rsatma talabalarning “**yuqori molekulali birikmalar kimyosi va fizikasi**” fani bo'yicha misol va masalalarni xisoblashda xamda labaoratoiya ishlarida yordam beradi.

Mazkur ko'rsatmalar talabalarning “**yuqori molekulali birikmalar kimyosi va fizikasi**” fani bo'yicha olgan nazariy va amaliy bilimlarini tajribada mustahkamlash, ko'rish hamda talabalarni adabiyotlardan foydalanish ko'nikmasini yaratish imkoniyatini hosil qiladi

Mualliflar:

dotsent D. SHerqo'ziev

Taqrizchilar:

t. f. n. O. Ergashev (NamMTI);

t. f. N. A. Po'latov – (NamMPI)

Uslubiy ko'rsatma “**Kimyoviy texnologiya**” kafedrasining 2015 yil _____ fevraldagi _____ sonli yig'ilishida muhokama etildi va maqullandi.

Kafedra mudiri:

t.f.n., dotsent D. SHerqo'ziev

KIRISH	
MA'RUZA 1	
YUQORI MOLEKULYAR BIRIKMALAR TASNIFI.....	
MA'RUZA 2	
POLIMERLARNI OLISH USULLARI.....	
MA'RUZA 3	
RADIKAL POLIMERLANISH.....	
MA'RUZA 4	
ION POLIMERLANISH.....	
MA'RUZA 5	
SOPOLIMERLANISH.....	
MA'RUZA 6	
POLIKONDENSASIYALASH.....	
MA'RUZA 7	
POLIMERLARNING KIMYOVIY O'ZGARISHLARI	
POLIMERANALOGIK UZGARISHLAR.....	
MA'RUZA 8	
POLIMERLARDAGI TURLI TUMANLIKLAR.....	
MA'RUZA 9	
POLIMERLARNI MAKROMOLEKULALARI TUZILISHI BO'YICHA	
TURLIG`TUMANLIGI, ZANJIR KONFIGURASIYASI,	
MAKROMOLEKULALARNING	
IZOMERLANISHI.....	
MA'RUZA 10	
INDIVIDUAL MAKROMOLEKULALARNING STRUKTURASI.....	
MA'RUZA 11	
POLIMERLAR EGILUVCHANLIGI.....	
MA'RUZA 12	
YUQORI MOLEKULYAR MASSALI BIRIKMALARNING AGREGAT VA	
FAZAVIY	
HOLATLARI.....	
MA'RUZA 13	
SHISHASIMON (AMORF) POLIMERLANISHNING MEXANIK	
(DEFORMATSION) XOSSALASH.....	
MA'RUZA 14	
POLIMERLARNING USTKURTMA (NADMOLEKULYAR)	
STRUKTURASI.....	
MA'RUZA 15	
KRISTALL POLIMERLAR.....	
MA'RUZA 16	
KRISTALL POLIMERLARNI MEXANIK (DEFORMATSION)	
XOSSALARI.....	
MA'RUZA 17.	
POLIMERLARDA RELAKSATSIYA XODISASI.....	
MA'RUZA 18	

POLIMERLARNING CHIN ERITMALASH VA KOLLOID SISTEMALARI.....	
MA'RUZA 19	
POLIMERLARNI SUYULTIRILGAN ERITMALARI.....	
MA'RUZA 20	
POLIMERLARNI PLASTIFIKASIYALASH.....	
ADABIYOTLAR	
RO'YXATI.....	

ANNOTASIYA

Fanning maqsadi talabalar tomonidan yuqori molekulali birikmalar rivojining xozirgi zamon yo'nalishlari, yuqori molekulali birikmalar tuzilishining va xossalarining o'ziga xosligi, polimerlarni olinishi va qayta ishlanishi, turli polimer materiallar va buyumlar, xususan polimer plenka materiallar, qoplama xosil qiluvchilar, sun'iy charm, tola, izolyatsion materiallar olish jarayonlarining asosi bo'lgan bu sinf birikmalarining tub masalalarini o'rgatishdir.

Fanning vazifasi: Talabalar tomonidan yuqori molekulali birikmalar tasniflanishi va nomlanishi, polimer xossalarining o'ziga xosligi, ularning quyi molekulali birikmalardan farqi; yuqori molekulali birikmalar olish jarayonlarining, polimer kimyoviy o'zgarishlarining asosiy usullarini va qonuniyatlarini o'rganish; polimerlarning tuzilishi, agregat, fazaviy va fizik xolatlari, kristall va amorf polimerlarning tuzilishi xaqidagi zamonaviy qarashlarni o'rganish; polimer va ular asosidagi materiallarni turli fizik va fazaviy xolatlardagi mexanik tutishining xususiyatlari; polimerlar erishining qonuniyatlarini o'rganishdir.

«Yuqori molekulali birikmalar kimyosi va fizikasi» fanini tarkibini qo'yidagilar tashkil etadi:

- g` yuqori molekulali birikmalarni quyi molekulali birikmalardan farqi;
- g` yuqori molekulali birikmalardagi turli tumanliklarni baxolash, ularni molekulyar og'irligini, molekulyar massa bo'yicha taqsimlanishini aniqlash;
- g` polimerlanish, polikondensatsiyalanish, polimeranologik o'zgarishlar kabilar bilan yuqori molekulali birikmalarni sintez qilish;
- g` individual makromolekula tuzilishi;
- g` yuqori molekulali birikmalarni agregat, fazaviy, fizik xolatlari;
- g` yuqori molekulali birikmalarni fizik mexanik xossalarining xususiyatlarini namoyon bo'lishi va fizik xolatlarining o'ziga xosligi;
- g` ikki, uch komponentli polimerlar asosidagi sistemalarning fazaviy diagrammalari;
- g` polimer eritmalarining qovushqoqlik xossalari bo'yicha molekulyar og'irligini aniqlash;
- g` kontsentrangan, suyultirilgan eritmalarini farqi, oqish egri chizig'i va ular asosida polimerlar eritmasini reologik xossasi.

KIRISH

Xozirgi kunda fanni va texnikaning rivojini sanoatni diyarli barcha tarmoqlarida keng qo'llaniladigan polimerlarsiz tassavvur qilib bo'lmaydi.

Yukori molekulyar birikmalarning unikal xossalari sintetik va sun'iy tolalarda, kauchuk va rezinalarda, plenkalarda, koplamalarda, sun'iy charmda namoyon bo'ladi. Sanab o'tilgan materiallarni faqat yuqori molekulyar birikmalardan (YuMB) olish mumkin. Sintetik YuMB konstruksion materiallar g`rangli va qora metallarni o'rinbosari sifatida ma'lum bo'lib bunda buyumlarni tannarxi va vazni kamayadi.

YuMB dan olingan materiallar avtomobil, kemasozlik, aviasozlik va mashinosozlikda, radioelektronika va elektronika, qurilishda, qishloq xo'jaligida, tibbiyotda, oziqg'ovqat va yengil sanoatda keng qo'llaniladi. Ammo sanoat tarmoqlarining polimerlarga bo'lgan talabi, ularni ishlab chiqarish suratlaridan ilgarilab ketmokda.

"Polimerlar kimyosi va fizikasi" kursi polimerlar va ularni buyumga qayta ishlash haqidagi fanning asosi bo'lib,unga kirishdir.

Ma'ruza 1

Yuqori molekulyar birikmalar tasnifi

YuMB (polimer)ning molekulasi yoki makromolekula (yunonchadan makrosg`katta, buyuk) yuzlab va minglab atomlardan tashkil topgan, ular o'zaro bo'sh valent bog'lar bilan bog'langandir.

Kelib chiqishi va olinish usuliga qarab YuMB tabiiy, sun'iy va sintetik polimerlarga bo'linadilar.

Tabiiy materiallardan ajratib olingan polimerlar tabiiy polimerlar deyiladi (tsellyuloza, kanifol, shellak).

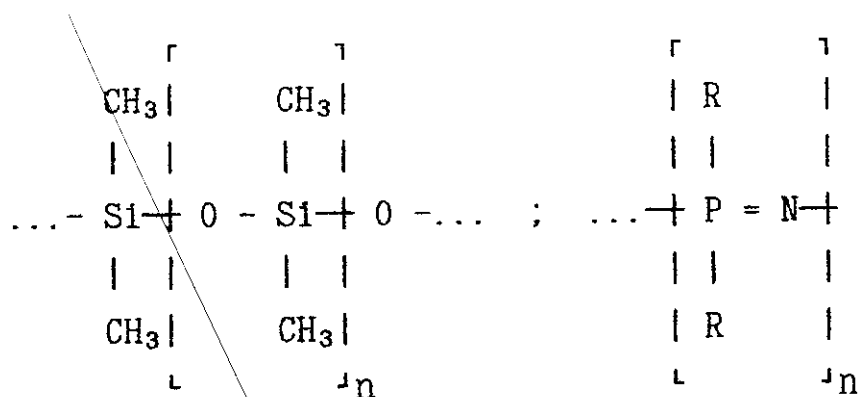
Tabiiy polimerlarni kimyoviy modifikatsiyalab olingan polimerlar tabiiy polimerlar deyiladi (tsellyuloza efirlari).

Quyi molekulyar birikmalardan sintetik usulda olingan polimerlar sintetik polimerlar deyiladi (PE, PS, PVX, PK, PA va x.k). Elementar zvenoning kimyoviy tuzilishi bo'yicha polimerlar organik, noorganik va elementoorganik polimerlarga bo'linadilar.

Organik polimerlar Sg`N bog'lar, funktsional guruxlar saqlab tarkibida azot, kislorod, galogen kabi atomlar bo'lishi mumkin.

Noorganik polimerlar Sg`N boglarni saqlamaydi.

Elementoorganik polimerlar organik va noorganik guruxlardan tashkil topadi.

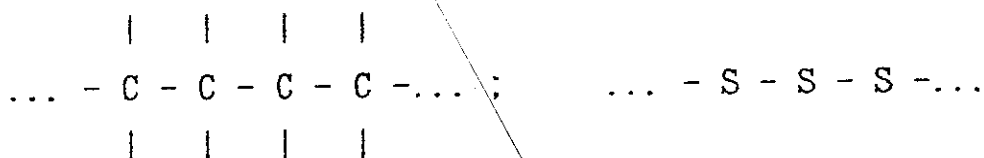


R g` organik radikal

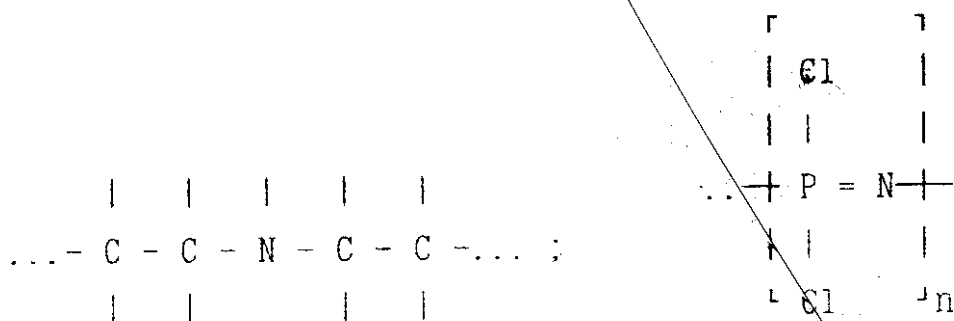
Bog`larning qutblanganligiga qarab polimerlar qutbli va qutbsizlarga bulinadilar.

Asosiy zanjir atomlarining tabiatiga qarab polimerlar gomozanjirli va geterozanjirli bulinadilar.

Gomozanjirli polimerlarda asosiy zanjir bir xil atomlardan tashkil topgan bo`ladi.



Geterozanjirli polimerlarda asosiy zanjir ikki va undan ortiq atomlardan tashkil topgan bo`ladi.



Makromolekulasi bir xil qaytariluvchan zvenolardan tashkil topgan polimer GOMOPOLIMER deyiladi.

Makromolekulasi bir necha turdagi monomer zvenolaridan tashkil topgan polimerlar SOPOLIMERLAR deyiladi. Sopolimerlarning quyidagi turlari mavjud:

Statistikg` A A V A V V A g`

Tartibli ketmag`ket .....g` A V A V A V A g`

Blokg`sopolimerlar ..... - A A A A V V V g`

Payvand sopolimerlar - A A A A A A A g`





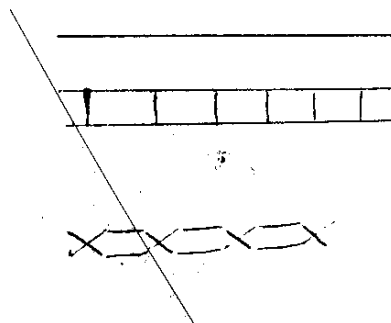
A va V g` qaytariluvchan zvenolarni shartli belgisi

Asosiy zanjir tuzilishiga qarab makromolekulalarni chiziqli juft chiziqli, tarmoqlangan va tursimon turlarini farqlanadi.

chizikli

juft chizikli

Narvon polimerlar

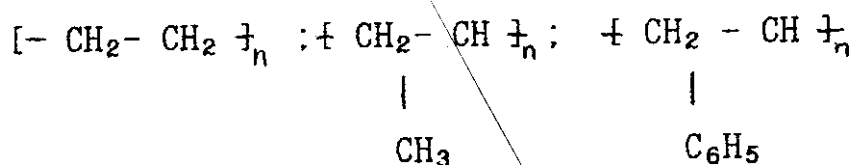


MB to'g'risida umumiy ma'lumotlar

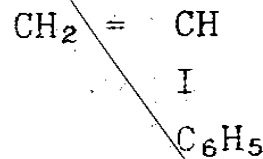
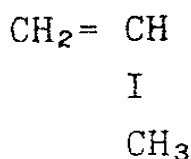
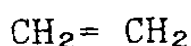
Modda polimer xolatining xususiyalari

YuMB makromolekulasi bir xil atom guruxlaridan, ya'ni ELEMENTAR ZVENOLARdan, KAYTARILUVCHAN ZVENOLARdan tashkil topgan.

Masalan:



Polimerlar olish uchun kullaniladigan kuyi molekulyar birikmag`lar MONOMERLAR deb ataladi.



Makromolekula zanjiriga kirgan elementar zvenolar soni POLIMERLANISH DARAJASI (n) deb ataladi. Polimerning MOLEKULYAR MASSASI quyidagiga teng

mg` zveno molekulyar massasi

n g` polimerlanish darajasi

$$M_{\text{h m}} \cdot n$$

Molekulyar massasi 400g`6000 oralikda yetgan YuMB OLIGOMERLAR deb atadadi.

Makromolekulalarning eng muxim xususiyatlaridan biri ularning **zanjir tuzilish**ga ega ekanligidir, ya'ni molekula buylama o'lchamining ko'ndalang o'lchamidan juda katta ekanligidir. Makromolekulaning zanjir tuzilishi ularda kuyi molekulyar birikmalardan farqlovchi bir qator xossalar namoyon bulishiga sababdir.

Birinchidan, makromolekulaning zanjir tuzilishi ular urtasidagi boglanishning o'ta mustaxkamligini belgilaydi. Bu polimerlarga tola va plenka hosil qilish imkoniyatini beradi.

Ikkinchidan, zanjir tuzilish makromolekulalarning boshqa muxim xossasi bo'lgan egiluvchanlik bilan birga fakat ularga xos bulgan xossa g` elastiklikni, ya'ni kichik yuklanish ta'sirida katta qaytar deformatsiyalanish kobiliyatini namoyon bo'lishini keltirib chiqaradi.

Uchinchidan, makromolekulaning zanjir tuzilishi va katta o'lchamlari YuMB va quyi molekulyar birikmalarning erish jaraenlaridagi muxim farqlarning sababchilaridir. YuMBning erishdan oldin ularni bo'kishi kuzatiladi.

Polimerlar uchun ularni zanjir tuzilishi bilan boglik xolda makromolekulalarni kimeviy uzini tutishining bir kator xususiyatlari mavjuddir. Bular jumlasiga tushanish, kooperativ jaraenlar, funksional guruxlar reaksiey aktivligaga kushni zvenolarning ta'siri kabilar kiradi.

YuMB va kuyi molekulyar birikmalar atomlar orasidagi bog tabiati bir xil bulib, organik kimyoning deyarli barcha qonunlari YuMB ga xam ta'luklidir.

YuMB va kuyi molekulyar birikmalar o'rtasidagi asosiy farqlar quyidagilardir:

	KMB	YuMB
Molekulyar massa	< 10 000	> 10 000
Sof toza modda	individual modda	noindividual modda (turli tumanlik xos)
Erish	bukishsiz amalga oshadi	odatda bukish bilan boradi
Uchuvchanlik	qisman uchuvchan	uchuvchan emas
Molekula shaklining ta'siri	deyarli yuk	katta

Statistik



Taroqsimon

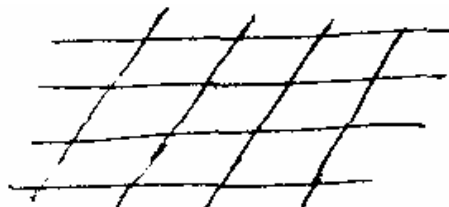


yulduzsimon

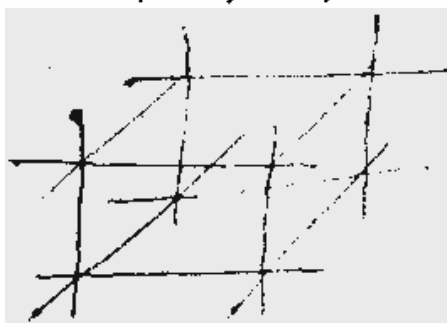


to'rsimon

Parket



fazoviy



Asosiy terminologiya

Makromolekula g`	uzaro kimeviy bog`lar bilan bog`langan atomlar guruxidan tashkil topgan molekula bo`lib, uning molekulyar massasi 10000 dan ortiq.
Polimerlar g`	yukori molekulyar birikmalar (termin ko`proq sintetik polimerlarga nisbatan qo`llaniladi)
Elementar g`	zvenolar urtasida bir turdagi bog`lar xosil kilish yo`li bilan makromolekula xosil kiluvchi mustakil birlikni tashkil qiluvchi atomlarning minimal guruhi
Polimerlanish darajasig`	makromolekuladagi elementar zvenolar soni
Polimergomog`logi k kator	u tarkibi va tuzilishi bir xil bulgan, ammo molekulyar massasi bilan fark kiluvchi YuMB
Molekulyar massa buyicha turlig` tumanlik	amalda istalgan YuMB polimergomologik katorni tashkil qiluvchi makromolekulalardan tashkil topgan bo`lib, mavjud uslublar bu aralashmani aloxida fraktsiyalarga ajratish imkonini bermaydi
Taksimlanish funktsiyasi g`	molekulyar massa buyicha polidisperslik kiymatig` ning matematik ifodasi bulib, MM buyicha turlig`tuman bulgan kgolimerning 1 g da ma`lum molekulyar massali moddaning mikdorini (massaviy taqsimot funktsiyasi) yoki 1 mol moddada berilgan polimerlanish darajali makromolekulalar sonini (sonli taksimot funktsiyasini) kursatadi
O`rtacha MM g`	molekulyar massa buyicha turlig`tuman bulgan moddaning ayrim molekulalarining MM yigindisini massaga (urtacha vazniy MM) yoki makromolekulalarning umumiy soniga (urtacha sonli MM) nisbati.

Fraktsiyalash g`	MM buyicha taxminan bir xil bulgan makromolekulyarni ajratib olishning eksperimental uslubi. Ravshanki, ayrim fraktsiyalarda MM buyicha polidisperslik kamayadi va taksimlanish yakkolrok bulib koladi. Fraktsiyalash taksimlanish egri chizigini kurishda xam qo`llaniladi
Polimeranalog`gik uzgarishlar	polimerlanish darajasini uzgartirmasdan YuMB olish
Chiziksimon, rotarmoklangan, to`rsimon YuMB g`	zanjir konfiguratsiyasi xisobiga xosil bulgan makg` molekula tuzilishi
Konfiguratsiya g`	makromolekulani tashkil kiluvchi atomlarni ma`lum fazoviy joylashishi bulib, u issiklik xarakati natijasida uzgarmaydi.
Konformatsiya g`	Makromolekulalarda uni tashkil kilgan atomlar, atom guruxlari (xusuoan yenaki tamokdagilari) urtasidag`gi uzaro ta`sir va absolyut noldan farkli istalgan temperaturada issiqlik xarakati mavjuddir. Bu xar bir vakt davomida makromolekulaga muayan konformatsiya xosligini keltirib chikaradi. Xar bir konformatsiya fazoda atom, atom guruxlarining ma`lum bir tartibda joylashishi bilan xarakterlanadi. Bir konformatsiyadan ikkinchi konformatsiyaga o`tish issiklik ta`sirida yoki tashki kuchlar ta`sirida kimeviy boglar uzilmasdan σg`bog atrofida burilish, tebranish xisobiga amalga oshadi
Bukish g`	kattik moddalarni uz xajmini va og`irligini oshirib, suyuklik yutish kobiliyatidir. YuMB ning bukish darajasi makromolekulaning shakliga va o`lchamiga bog`liq. Chiziksimon va tarmoklangan makromolekulalar cheksiz bukadi, tursimon polimerlar esa chekli bukadi.
Polimerlanishg`	tuyinmagan monomerlardan kuyi molekulyar birikmalar ajralib chikmasdan radikal yoki ion zanjir reaksiyalari mexanizmi bilan boradigan YuMB sintez qilish jarayoni.
Sopolimerlanishg`	turli monomerlarni bir biri bilan reaksiyaga kirishib YuMB xosil kiladigan polimerlanish jaraeni
Polikondensatsiyala nishg`	big` yoki polifunksional kuyi molekulyar birikmalardan YuMB sintez kilish jaraeni bug`lib, unda kuyi molekulyar birikmalar ajralib chikadi.

Tayanch suz va iboralar

Polimer, makromolekula, elementar zveno, monomer, polimerlanish darajasi, makromolekula xususiyatlari, yukori molekulyar birikmalar

klassifikatsiyasi, asosiy zanjir tabyati, kura, sopolimer, gomopolig`mer, asosiy zanjir tuzilishi buyicha.

Kaytarish uchun savollar

1. Makromolekula strukturasi qanday parametrlar bilan xarakterlanadi?
2. Qaysi polimerlarni organik, noorganik, elementoorganik, gomopolimer va geterozanjirli polimerlar deyiladi?
3. Yuqori molekulyar birikmalar qanday tasniflanadi?
4. Yuqori molekulyar birikmaga ta`rif bering.
5. Yuqori molekulyar birikmalarga oid qanday asosiy atamalarni bilasiz?
6. Yuqori molekulyar birikmalarni sanoatda va turmushda tutgan urni xasida gapirib bering.
7. Yuqori molekulyar birikmalarni quyi molekulyar birikmalardan afzallik va kamchiliklari.
8. Yuqori molekulyar birikmalarni o`ziga xos xususiyatlari.
9. Qanday polimerlarni sun`iy, sintetik va tabiiy polimerlar deyiladi? Misol keltiring.
10. Polimerlarni chiziqli, tarmoqlangan va to`rsimon turlariga ta`rif bering.

Foydalanish uchun adabiyotlar

Asosiylari

1. Kuleznov V.N., Shershnev V.A. Ximiya i fizika polimerov. M., Vqsshaya shkola, 1988, 312 s.
2. Semchikov Yu.D., Jiltsov S.F., Kataeva V.N. Vvedenie v ximiyu polimerov. M.: Vqsshaya shkola, 1988, 151 s.
3. Askarov M.A., Yeriev O., Yodgorov Ye. Polimerlar fizikasi va kimyosi. Toshkent. O`qituvchi, 1993.

Qo`shimchalari

1. Strepixeev A.A., Derevitskaya V.A. Osnovq ximii vqsokomolekulyarnqxoedineniy. M.: Ximiya, 1976, 437 s.

Ma`ruza 2

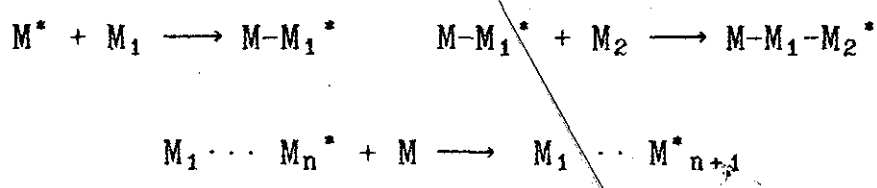
2g`bob. POLIMERLARNI OLISH USULLARI

Polimerlar kuyi molekulyar moddalardan ikki xil uslubda sintez kilib olinadi: polimerlanish va polikondensatsiyalanish. Polikondensatsiyalanishda monomerlar funktsional guruxlar buyicha reaksiya tufayli birikajlar. Bunda reaksiyaning kuyi molekulyar maxsuloti ajralib chikadi. Polimerlanishda makromolekulalar tuyinmagan bog`larni yoki xalkani ochilishi xisobiga xosil buladi.

YuMB olishning ana shu asosiy usullarini ko`rib chikaylik.

Polimerlanish

O'sayotgan zanjir olishda joylashgan aktiv markazga monomer molekulalarini ketmag'ket birikishi bilan boradigan zanjir reaksiya POLIMERLANISH deyiladi. Bunda aktiv markazni zanjir bo'ylab siljishi kuzatapadi.



Polimerlanish zanjir reaksiyalar turkushga kirib, uning konuniyatlariga buysinadi. Zanjir reaksiyalar deb aktiv zanjirlar (aktiv markazlar) xosil kilib, bu aktiv markazlarning har biri ketmag'ket reaksiyalar zanjirini keltirib chikaradigan reaksiyalarga aytiladi. Aksariyat xolatda aktiv zarrachalar sifatida tashqi elektron kavatida juftlanmagan elektronga ega bulgan radikallar qatnashadi.

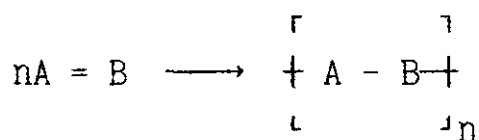
Polimerlanish quyidagi asosiy boskichlarni o'z ichiga oladi: aktiv markazni xosil bulishi, zanjir usishi va zanjir uzilishi. Aktiv markazni xosil bo'lishi katalizator yoki initsiataorni monomer bilan ta'sirlashishi natijasida sodir buladi. Bu boskich energiya sarfini talab kiladi va past tezlik bilan xarakterlanadi. Zanjir usishi monomer molekulalarini aktiv markazga birikishi bilan sodir buladi. Va aktiv markazni birikkan molekulaga kuchishi sodir buladi. Bu bosyuvchi energiya ajralib chiqishi bilan boradi va yuqori tezlik bilan xarakterlanadi.

MATERIAL va KINETIK ZANJIRLARNI farklashadi. Material zanjir deganda molekulani tashkil kiluvchi zvenolar soni yoki polimerlanish darajasi, kinetik zanjir deganda initsiirlash natijasida xosil bulgan bitta erkin radikalga tugri keluvchi birikish elementar aktlar soni tushinidadi. Zanjir uzilishi (bunda material zanjir uzilishi tushuniladi) reaksiyasida aktiv zanjirlarni dezaktivlanishi sodir bulib makromolekula usishi tuxtaydi.

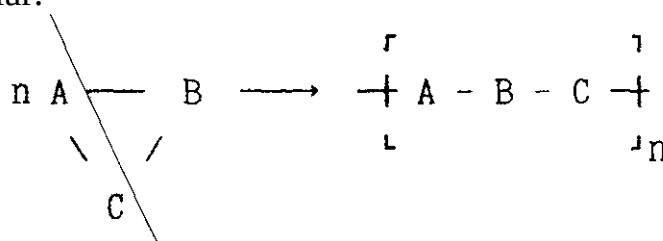
Polimerlanishda aktiv mayukaz sifatida bitta yoki ikkitta juftlanmagan elektroni bulgan elektroneytral zarrachalar g' erkin radikallar, musbat yoki manfiy zaryadlangan zarrachalar – ionlar, ion radikal namoyon bo'lishi mumkin. Aktiv markaz tabiatiga qarab radikal va ion polimerlanishlarni farklashadi.

Polimerlanish sodir bulishi uchun monomer molekulasini tuyinmagan boglar (tuyinmagan monomerlar), nobarkaror xalkalar yoki reaksiyon faol funktsional guruxlar saklashi kerak.

TUYINMAGAN MONOMERLAR polimerlanish jarayonida ochiladigan ikkilamchi va uchlamchi qo'sh bog'lar ($>ShS<$, $g'S\equiv Sg'$, $>ShO$, $g'ON$ va boshkalar) saklovchi moddalar (olefinlar, dien va atsetilen uglevodorodlar, nitrillar va boshkalar) dir. Bu monomerlar, quyidagi sxema buyicha polimerlanadilar:



Halka ochilishi xisobiga polimerlanadigan monomerlar (Olefinlarning oksidlash, laktamlar, laktonlar va boshkalar) quyidagi sxema buyicha polimerlanadilar:



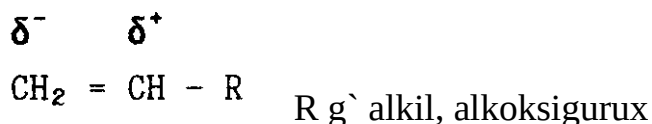
Monomerlarni polimerlanish kobiliyati termodinamik va kinetik faktorlar bilan belgilakadi.

Kinetik faktorlar. Zrkin radikapga nisbatan monomerning aktivligi qo'sh bog yonidagi o'rinbosar tabiati bilan belgilanadi. Bu olefinlar uchun xam, dienlar uchun xam xarakterlidir. O'rinbosarlar ta'siri elektron (induksion va sopryajenie yoki ta'sirni qo'sh boq orqali uzatish effektlar) va sterik effektlar bilan belgilanadi.

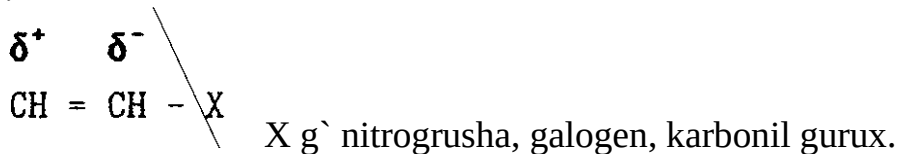
Sopryajeniya yoki ta'sirni qo'sh bog' orqali uzatish effekta $\pi g'$ bogining elektron bulutini urinbosarlar tomonga siljishini keltirib chikarib, qo'sh bogni kutblanishiga, bo'shashishiga va demak, monomerni reaksiion faolligini ortishiga olib keladi. Yunaltirilgan sopryajenie qo'sh bog' buylab kutblanishni yengillaytiradi, masalan:



Musbat induksion effekt metilen guruxining uglerodada ortikcha elektron zichligini yuzaga keltiruvchi o'rinbosarlarga g' elektron donorlariga xosdir:

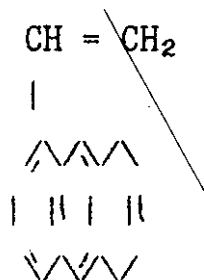


Manfiy induksion effekt elekttron aktseptorlari bulgan urinbosarlar uchun xosdir. Ortikcha elektron zichlik urinbosar boglangan uglerod atomida xosil buladi.



Agar monomer molekulasida bir nechta urinbosarlar bulsa sterik faktorlar belgshovchi rol uynay boshlaydilar: o'rinbosarni kiritilishi qo'sh bogni to'silishiga olib kelib, monomerni reaksiion faolligini susayishini keltirib

chikaradi. Bunda urinbosarlarni soni, joylashsh xarakteri, ulchami axamiyatga ega. Masalan, antratsen



stirolga qaraganda reaksion foalligi kamrok. O‘rinbosarlar simmetrik joylashganda qo‘sh bog‘ni kutblanishi sodir bo‘lmaydi, ammo o‘rinbosarlarni to‘siq (ekran) vazifasini bajarishi polimerlanishga yul qo‘ymaydi. Aksincha urinbosarlar nosimmetrik joylashganda qo‘sh bog‘ kuchli kutblanadi va bu turdagi monomerlar oson polimerlanadilar. Masalan 1,1 g` dixloretnan  $\text{SN}_2$  h  $\text{SS1}_2$  oson polimerlanadi, 1,2g`dixloretnan $\text{S1}_2\text{S}$ h SS1_2 esa polimerlanmaydi.

O‘rinbosarlarni monomerni polimerlanishiga tasiri dien uglevodorodlarda yana xam murakkabrokdir (jadval)

Jadval.

Uribosarlarni dienlarni polimerlanish tezligiga ta’siri

Monomer	Formulasi	Nisbiy polimerlanish tezligi
Butadien g`1,3	$\text{SN}_2\text{hSN} - \text{SN hSN}_2$	1.0
2g`metilbutadieng`1,3 (izopren)	$\text{SN}_2\text{hS} - \text{SN hSN}_2$ SN_3	1.25
Pentadieng`1,3 (piperilen)	$\text{SNhSN} - \text{SN hSN}_2$ SN_3	0.38
2,3g`dimetilbutadieng`1,3	$\text{SN}_2\text{hS} - \text{S hSN}_2$ $\text{SN}_3 \text{SN}_3$	3.75
1g`xlorbutadieng`1,3	$\text{S1C hSN} - \text{SN hSN}_2$	8.75
2g`xlorbutadieng`1,3 (xloropren)	$\text{SH}_2 \text{hS} - \text{SN hSN}_2$ Cl	875
2,3g`dixlorbutadieng`1,3	$\text{SH}_2 \text{hS} - \text{S hSN}_2$ $\text{Cl} \quad \text{Cl}$	2500

Jadvaldan kurinadiki, birinchi va to‘rtinchi uglerod atomidagi elektronodonor urinbosarlar polimerlanish tezligini kamaytiradilar, aksincha ikkinchi va uchinchi uglerod atomidagi urinbosarlar tezlikni biroz oshiradilar. Elektrooaktseptor tabiatidagi urinbosarlar esa monomerlar aktivligini

oshiradilar va bu effekt urimbosarlar urtadagi uglerod atomlarida bo'lsa, ayniqsa kuchli buladi.

Termodinamik Faktorlar. Monomerni polimerlanish kuyidagi shart bajarilganda mumkin buladi:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S < 0$$

,u yerda, ΔG , ΔH , ΔS g` monomerni polimerga aylangandagi sistemannng Gibbs erkin energiyasini, entalpiya soni va entropiyasinng o`zgarishi.

Tuyinmagan monomerlarni polimerlanishi xoli uchun $\Delta H < 0$, $\Delta S < 0$. Bu shuni angalatadiki, polimerlanish jarayoni kandaydir chegaraviy temperaturadan past temperaturada mumkin buladi. Sababi $\Delta H > T\Delta S$, yoki $T < T_q = \frac{\Delta H}{\Delta S}$

bo`lganda $\Delta G < 0$ bajariladi.

(bu yerda T_{ch} g` polimerlanishni yukori chegaraviy temperaturasi).

$T > T_{ch}$ va $\Delta G > 0$ xolda polimerlanish termodinamik takiklangan bulib fakat makromolekulalarni depolimerlanishi mumkin.

$T < T_{ch}$ va $\Delta G < 0$ xolda sistemada polimerlanish g` depolimerlanish muvozanati o`rnatiladi

Keltirilgan xulosalar polimerlanish jarayonida monomer va polimerni kontsentratsiyalari o`zgarimas bo`lgan xol uchun chiqarildi. Bu xol, masalan geterofazali polimerlanishda va massada polimerlanishda kuzatiladi

Kengrok tarkalgan erituvchida yoki massada shmogen polimerlanishda monomerning kontsentratsiyasi polimerlanish jarayonida o`zgaradi. Bu sistemalar uchun polimerlanishning chegaraviy muvozanat temperaturasi monomerning muvozanat kontsentratsiyasiga boglik:

$$T_q = \frac{\Delta H^0}{\Delta S^0 + R \ln [M]}$$

ΔH^0 , ΔS^0 – polimerlanishning standart entalpiyasi va entropiyasi.

Polimerlanishshshg standart Gibbs energiyasi, entalpiyasi va entropiyasi eritmada sof monomerni yeki 1 mol monomerni amorf polimerga aylanishiga taaluklidir.

Polimerlanisho`ng issiklik effekta boglarning energiyasi orali xisoblanishi mumkin:

$$-\Delta H = 2E_{6q} - E_{ukq}$$

bu yerda, $Y_{e_{bch}}$, $Y_{e_{ikch}}$ g` mos ravishda birlamchi va ikkilamchi bog`larning energiyasi.

Etilen xosilalari uchun $2E_{6ch} > Y_{e_{ikch}}$, shuning uchun bu monomerlarni polimerlanishi ekzotermik jarayondir. Uglerodg`uglerod kush bogli monomerlarning polimerlashsh issiklik effekti kush bog bilan boglangan uglerod atomidagi urinyosarning borligiga boglik (jadval).

Jadval

Kush bogli ayrim birikmalarning polimerlanish issiklik effekti va polimerlanishning chegaraviy temperaturasi

Monomer	ΔN , kJ/mol	T_{ch} , K	Monomer	ΔN , kJ/mol	T_{ch} , K
Etilen	94.3	624	Formaldegid	21.0	393
Stirol	75.8	670	Atsetaldegid	0	242
Metilakrilat	78.0	g°	Atseton	0	100
Metilmetakrilat	55.3	470	Atsetonitril	$g^{\circ} 15.5$	g°

Bu bogaiklik birinchi navbatda bunday urinbosarlarni kush bog bilan uzaro bog'likq aloqadorlik (sopryajenie) effekti va bu effekt xisobiga kush \yugning ochilish energiyasining kamayishi bilan tushuntiriladi. Qo'sh bog'ga nisbatan og'xolatga ikkinchi o'rinbosarni kiritilishi polimerlanish issikjk effektini yana xam ko'proq kamaytiradi. Qo'sh bog' xosil qilishda geteroatom katnashgan birikmalar uchun polimerlanish issiklik effektining sezilarli kamayishi xosdir.

ΔN° , ΔS° larning ma'lum kiymatlaridan monomerning muvozanat kontsentratsiyasi va polimerlanishning chegaraviy temperaturasi xisoblab topilishi mumkin. Jadvaldan ko'rinadiki, vinil monomerlarining polimerlanish issiklik effektining qiymati katta bo'lgani uchun ularning polimerlanishning chegaraviy temperaturasi xam kattadir. –ShO qo'sh bog' bo'yicha polimerlanadigan asosiy monomerlarning polimerlanish issiqlik effekti juda kichik va nolga yaqindir. Shuning uchun, formaldegiddan boshqa aldegid va ketonlarni polimerlari olinmagan. Sababi ular faqat manfiy temperaturadagina termodinamik turg'undirlar.

Tayanch so'z va iboralar

Polimerlanish, zanjir reaksiyalar, polimerlanish boskichlari, aktiv markaz, zanjir usishi, kinetik zanjir, material zanjir, zanjir uzilishi, monomerlar polimerlanish kobiliyati, indastion effekt, sopryajenie effekti, urindoshlar polimerlanishga ta'shri. Termodinamik faktorlar.

Kaytarish uchun savollar

2. Polimerlanish bu kanday reaksiya? Zanjir reaksiyalar xakida nima bilasiz?
3. Polimerlanishni polikondensatsiyadan farkini ayting.
4. Polimerlanish boskichlariga tavsif bering.
5. Zanjir uzatilishi nima?
6. Monomerlarni polimerlanish kobiliyati kanday faktorlar bilan belgilanadi?
7. Monomerlarni polimerlanish kobijyatiga ta'sir kiluvchi kinetik faktorlarni tavsiflang.
8. Monomerlarni polimerlanishga ta'sir kiluvchi termodinamik faktorlarni tavsiflang.
9. Polimerlanish reaksiyasi mexanizmi xaqida gapirib bering.
10. Faol markaz tabiatiga ko'ra qanday polimerlanish reaksiyalarini farqlash

mumkin?

Foydalanish uchun adabietlar

Asosiylari

1. Kuleznov V.N., Shershnev XV.A. Ximiya i fizika polimerov. M., Vqsshaya shkola, 1988, 312 s.
2. Semchikov Yu. D. Jiltsov S.F., Kashaeva V. N. Vvedenie v ximiyu polimerov. M., Vqsshaya shkola, 1988, 151 s.
3. Askarov M.A., Eriev O., Yedgorov Ye. Polimerlar fizikasi va kimyosi, Toshkent, Ukituvchi, 1993

Qo'shimchalari

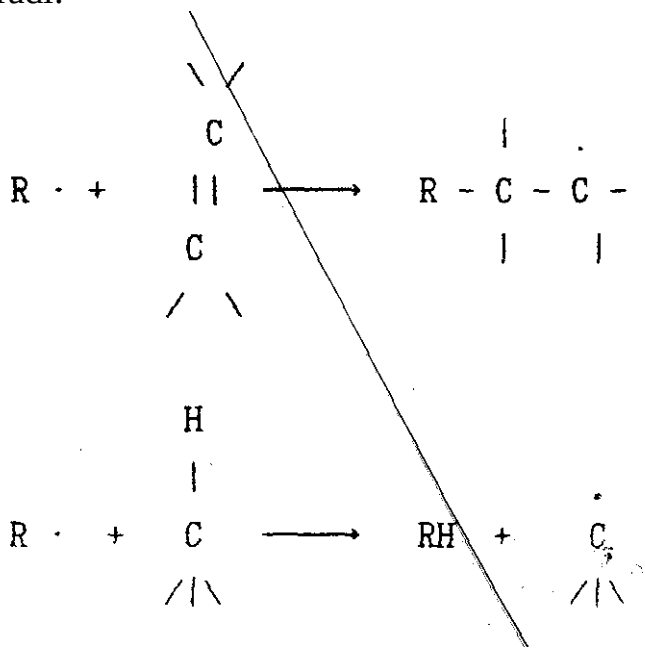
1. Strepixeev A. A., Derevitskaya V.A. Osnovq ximii vqsokomolekulyarnqx soedineniy. M.:Ximiya, 1976, 437s.
2. Praktikum po vqsokomolekulyarnqm soedineniyam Pod red. Kabanova V.A. M.: Ximiya, 1985, 224 s.
3. Praktikum po ximii i fizike polimerov / Pod red. Kurenkova V.F., M.: Ximiya, 1978.

Ma'ruza 3

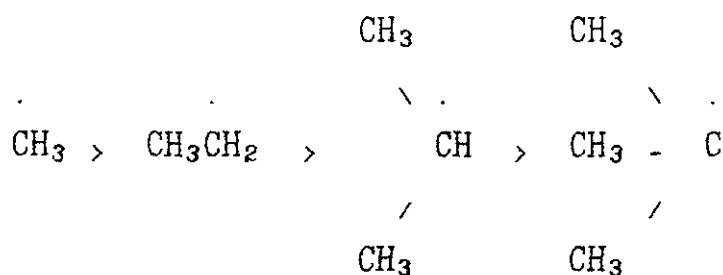
RADIKAL POLIMERLANISH

Radikal polimerlanishda aktiv markaz erkin radikaldir. Radikal polimerlanish barcha zanshr reaksiyalar kabi uch boskichdan iboratdir: aktiv markazni xosil bulishi, zanjir usishi va zanjir uzig'lishi. Bu boskichlarni batafsilrok kurib chikaylik.

Aktiv mashsazni xosil bulishi. Aytib utilganidek aktiv markaz sifatida erkin radikallar yuzaga chikadi. Ular tashki elektron kog`bigida juftlanmagan elektronlar bulishi xisobiga elektrofil xosg`salarni namoen yutsadi. Bu aktiv zarrachalar $\pi g`$  va  $\sigma g`$ boglarni elektron juftlari bilan ta'sirlashib, uni erkin radikalga aylantiradi:



Erkin radikallar xosil kilish energiyasi quyidagi katorda kamayib boradi:



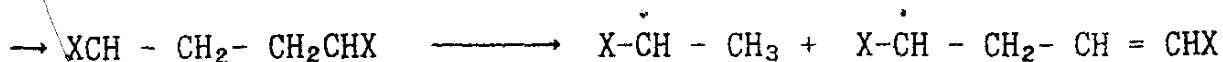
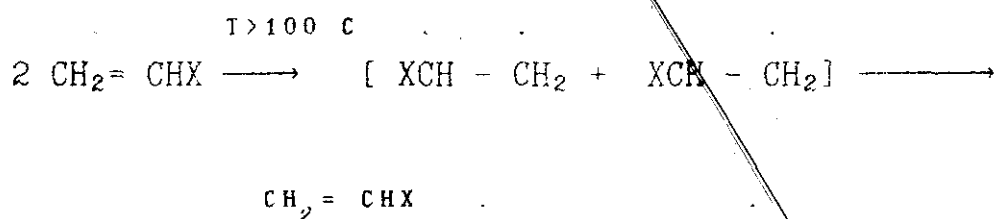
birlamchi ikkilamchi uchlamchi

Radikalni xosil kilishga kancha kam energiya sarf kilinsa, u shuncha oson xosil qiladi va turgun buladi. Shu sababli turgunligi bo'yicha yuqorida keltirilgan radikallar quyidagi katorga joylashadilar:

uchlamchi > ikkilamchi > birlamchi > SN_3

Radikal polimerlanishda aktiv markazni xosil kilishni bir necha xil usullari bor: termik initsirlash, fotokimeviy initsirlash, radiatsion initsirlash, kimeviy initsirlash.

Termin initsirlash. 100°S dan yukorida sezilarli darajada ketadi. Aksariyat xollarda turli kushimchalarning termin parchalanishi xisobiga sodir buladi. Shu kunga kejb fakat stirol va metilmetakrilat monomerlarining uzi initsirlab, termik polimerlanishi isbot kilingan. Termik initsirlash kuyidagi sxema bo'yicha ketadi:

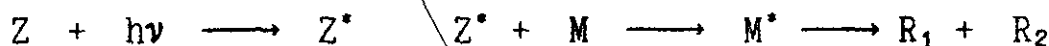


Fotokimeviy initsirlash. Radikallar monomerni ultrabinafsha nur ($X \text{ h}$ 400 nm) bilan nurlantirilganda kuyidagi sxema buyicha xosil buladi:



M^* g` monomerning ko'zg'algan molekulasi

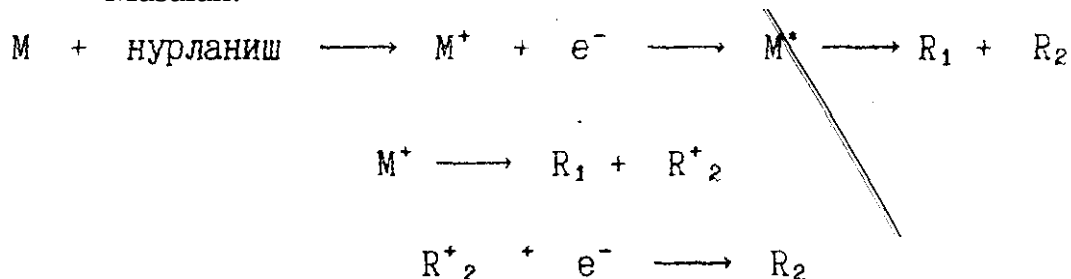
Ultrabinafsha nurlarni tulkin uzunligi oblastida monomer nurlarni yutmasa radikal xosil kilish uchun fotosensibilizatorlar, ya'ni kuzgolish energiyasini monomer molekulasiga beruvchi birikmag'lar kulaniladi.



Fotosensibilizatorlar sifatida π -elektronlari oddiy bog bilan oralatib (sopryajenie) kelgan birikmalar ishlatiladi, masalan benzofenon $S_6N_5S O S_6N_5$.

Radiatsion initsirlash. Radioaktiv, nurlanish ta'sirida monomer, erituvchi molekulari yoki kushimchalar elektron yo'qotib ionlanadilar va keyingi utishlar xisobiga radikalar xosil buladi.

Masalan:

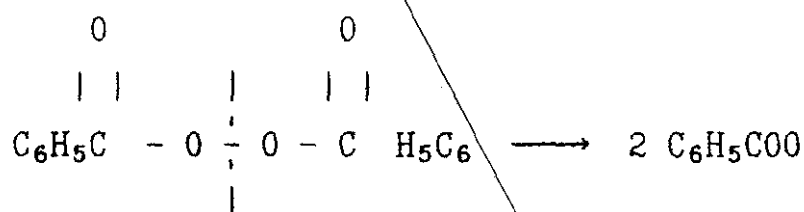


bu yerda, M^+ g' kation va elektronni rekombinatsiyalanishi hisobiga xosil bulgan monomerning qo'zg'olgan molekulasini.

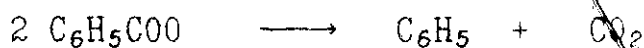
Agar qo'zg'olish energiyasi bog energiyasidan yukori bulsa kuzgolgan molekula radikallarga parchalanadi.

Kimeviy initsirlash. Aktiv markaz xosil kilish uchun erkin radikal xosil qilib oson parchalanadigan moddalar qo'llaniladi. Bu moddalar turkumiga peroksidlar, gidroperoksidlar, azog' va dig'azobirikmalar, oksidlanishg'kaytarilish sistemalari kiradi.

Peroksidlar kullanilganda erkin radikalarni xosil bulishg'ning asosiy reaksiyasi O_2 bogining gomolitik parchalanishidir. Parchalanish tezligi peroksidning tuzilishiga va muxitga boglik. Peroksidlarning tipik vakili benzoil peroksid bulib, u $(27 \text{ g}^{\circ} 60)^{\circ}S$ da ikkita benzoat radikaliga parchalanadi:

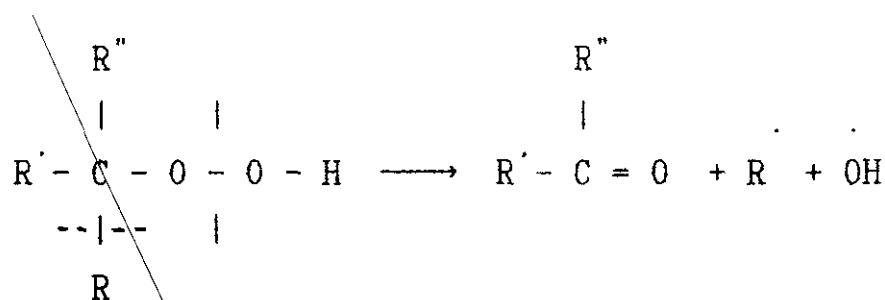


Xosil bulgan benzoat radikallari yana fenol va SO_2 radikallariga parchalanadi::

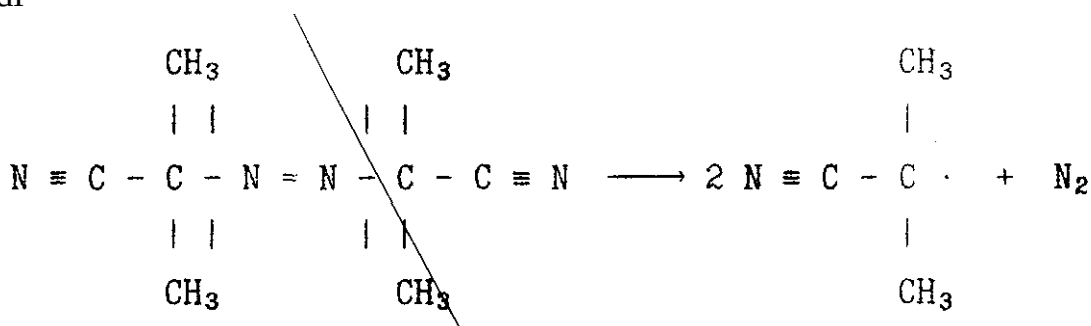


Benzoil peroksidni parchalanishi kizdirilgavda tezlashib, kislorod ishtirokida sekinlashadi.

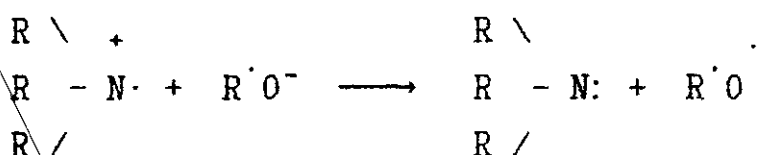
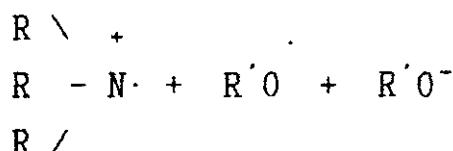
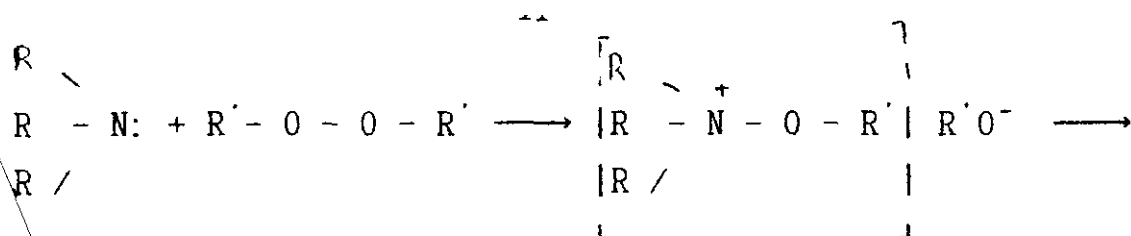
Gidroperoksidlarning erkin radikallar xosil kildib parchalanishi O_2 bogini uzilishi xam xisobiga boradi:



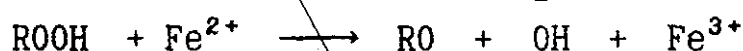
Azobirikmalardan initsiator sifatida azobisizobuironitril ishlatiladi, Bu oirikma S – N bog buyicha ikkita radikalga parchalanib, natijada azot ajralib chikadi



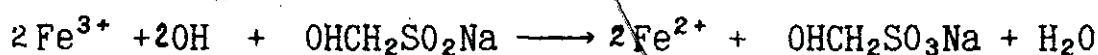
Radikal polimerlanishni initsirlashda oksidlanishg`kaytarilish sistemalari xam kullaniladi. Buchinitsiatorlarni avfzallik tarafi shundaki, initsiatorni erkin radikallarga parchalanish energiya aktivatsiyasi past bulib, polimerlanish jarayonini past temperaturada olib borish imkonini beradi va energiya sarfini kamaytiradi. Masalan, termik initsirlashda initsiatorni erkin radikallarga parchalanish jaraenining aktivlanish energiyasi 125g`170 kJ/mol bulsa, oksidlanish kaytarilish initsiatorlarining parchalanish jaraening aktivlanish energiyasi 50g`84 kJ/moldir. Oksidlanishg`qaytarilish sistemalariga misollar:



Kaytaruvchilar sifatida ikki valentli temirning tuzlari, sul'fitlar, tiosul'fatlar, oksikislotalar xam ishlatiladi. Hidrog`peroksidlarni ikki valeo`uo` tuzlari ishtirokidagi parchalanishi kug`yidagicha ketishi mumkin:



Initiatorni parchalanishni keltirib chikadigan Fe^{2+} ionlarini tiklash uchun sistemaga oksidlovchi qo'shiladi:



Zanjir usishi. Makromolekula xosil bulishiga olib keladigan radikal polimerlanishning asosiy boskichidir. To'yinmagan monomerg`ning aktiv markazga xar bir birikishida monomerning  $\pi$ g`bogi uziladi va erkin radikalning juftlanmagan elektrshi bilan σ g`bog xosil buladi. Bunda  $\pi$ g`bogshng ikkinchi elektroni juftlanmay qoladi va aktiv markaz tuzilishi saklanib koladi.



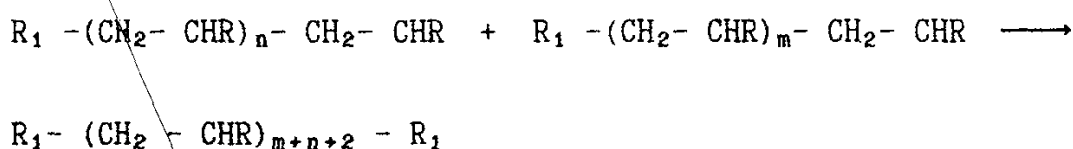
Zanjir o'sishi reaksiyasining aktivlanish energiyasi 17g`42 kDj/mol ga teng bulib reaksiya ulkan tezlik bilan boradi. Masalan, 1 sekundda 10000 tagacha monomer birikishi mumkin. Zanjirning usish reaksiya tezligi monomerning reaksiyaga kirishish kobiliyatiga va usayotgan polimer) radikalning aktivligiga boglik. Zanjir o'sish reaksiyasining tezhgiga erkin radikallar tuzilishi eng katta bulib, u aktiv radikalparni monomer molekulasiga birikish tezligini belgilaydi. Masalan, erkin radikallarni elektromanfiyligi ortishi bilan ularni etilen molekulasiga birikish tezligi ortadi va bu

reaktsiyaning aktivlanish energiyasi kamayadi. Radikal polimerlanishda xosil bulayotgan polimerii tuzilishi monomer tuzilishi va uning pog`limerlanish sharoiti bilan aniklanadi. Ammo zvenolarini joylashish rostlangan polimerii radikal polimerlanish bilan olib bulishi qiyin.

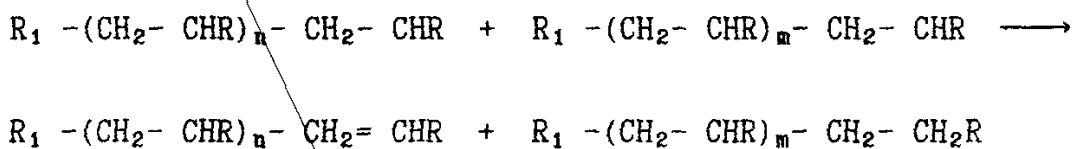
Shunday kilib, zanjir usishi makroradikalni aktiv markazini monomerni π g`bogi bilan tasirlashishi bilan boradi. Natijada yangi uglerod g` uglerod bog xosil buladi. Juftlanmagan elektron esa birikkan monomerning oxirgi uglerodiga kuchadi. Tartibli tuzilishga ega bulgan polimerii radikal polimerlanish bilan olish mushkuldir.

Zanjir uzilishi. Polimerlanish jarayoning yakuniy elementar boskichidir. Zanjir uzilishi usaetgan ikkita makroradikalning to`qnashishi xisobiga sodir buladi. Bu reaksiya butun polimerlanish jarayonida ketadi, lekin sistema kovushkokligi kichik bulgan boshlangich etaplari uchun eng xarakterlidir. Zanjir ushshshi xisobiga xar uzunlikdagi makromolekulalar xosil buladi. Zanjir uzilishi reaksiyasining tezligi zanjir usishi reaksiyasining tezligidan ancha yukori bulib, uning aktivlanish energiyasining kiymati nolga yakindir. Zanjir uzilishi

a) rekombinatsiya xisobiga

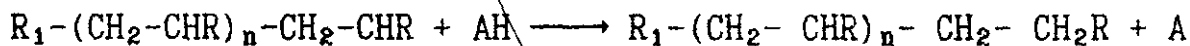


б) диспропорционирование хисобига



sodir buladi.

Polimerlanishda zanjirni uzatish reaksiyasi kuzatiladi.



Kinetik zanjirni uzatilish reaksiyasi deb, radikalni noaktiv molekula bilan reaksiyaga kirishib, noaktiv makromolekula, noaktiv molekuladan esa kinetik zanjirni davom ettirish kobiliyatiga ega radikal xosil bulish reaksiyasiga aytiladi.

Agar zanjirni uzatilishi reaksiyasi natijasida zanjirni usishiga olib kelmaydigan maxsulot xosil bulsa, u xolda AN ingibitor deb ataladi.



bu yerda Z g` ingibitor molekulas

Ingibitorlar sifatida aromatik aminlar, aromatik nitrobirikmalar, xinonlar va bir biri bilan reaksiyaga kirishmaydigan, ammo aktiv radikallar bilan disproportsialanish, rekombinatsiya reaksiyalarkga kirishadigan turgun erkin

radikallar ishlatiladi, ingibitorlar monomerlarni, tarkibida kush bogi bor oligomerlarni saqlash, tashish jaraenida uzg`uzidan polimerlanishini oldini olish maqsadida qo`llaniladilar. Ayrim xollarda ingibitorlar monomerlar polimerlanish tezligini kamaytirish maqsadida xam ishlatiladilar. Bu xolda ulashi sekinlatuvchilar deb atashadi. Yngibitorlar va yeeg`kinlatuvchilarsh ta`siri ... rasmda yakkol kursatilgan

Radikal polimerlanish kinetikasi

Kinetika bu kimyoviy reaksiyalar, jaraenlar tezligi, unga ta`sir kiluvchi omillar xakidagi ta`limotdir. Reaksiyaning (kinetik konukiyatlarini bilish, reaksiya tezligiga ta`sir qiuvchi turli omshsharni aniklash natijaviy maxsulotni olish shartg`sharoitlarini mukobillashtirish imkonini beradi.

Radikal polimerlanish tezligi v ni monomer kontsentratsiyasi $[M]$ va initsiator kontsentratsiyasi $[I]$ bilan boglovchi tenglamani kuyidagi ikkita farazni kabul qilib xosil kilish mumkin:

1. Statsionar xolat printsipini, ya`ni polimerlanish boshlanishi bilan radikallar kontsentratsiyasi $[R]$ tezlikda doimiy kiymatga ega bulib koladi va keyinchalik uzgarmaydi;

2. Radikallarni reaksion aktivlik polimerlanish darajasiga boglik emas (Flori printsipti)

Initisirlash boskichining tezligi kuyidshgi tenglama orkali topiladi:

$$V_{in} = k_{in}[I]$$

Zanjir usishi boskichining tezligi kuyidagiga teng

$$v_p = k_p[M][R\cdot]$$

Zanjirni uzilish boskichining tezligi

$$v_{yz} = k_{yz}[R\cdot]^2$$

Statsionar xolatda $[R] = \text{const}$ $v_{in} = v_{uz}$, $k_{in}[I] = k_{uz}[R]^2$. Bu ifodadan

$$[R\cdot] = \frac{\sqrt{k_{in}}}{\sqrt{k_{yz}}} \sqrt{[I]}$$

Polimerlanish tezligi zanjir usishi boskichining tezligiga teng. U xolda

$$V = - \frac{dM}{dt} = k_p[M][R\cdot] = \frac{k_p(k_{in})^{1/2}}{(k_{yz})^{1/2}} [M][I]^{1/2} \quad (*)$$

Xosil kilingan ifodadan kurinadiki, radikal polimerlanishning tezligi kvadrat iddiz ostidagi initsiator kontsentratsiyasiga, vonomer kontsentratsiyasiga proporsionaldir. Ortacha polimerlanish darajasi material zanjirni usish va uzilish boskichlarining tezliklari nisbatiga teng:

$$\frac{1}{\bar{P}} = \frac{k_{yz}[R\cdot]}{k_p[M]} + \frac{k_{nn}[I]}{k_p[M]} + \frac{k_s[S]}{k_p[M]} + \frac{k_m}{k_p}$$

$$v_p = k_p[M][R\cdot] \text{ dan } [R\cdot] = \frac{v_p}{k_p[M]}; \quad \frac{k_{nn}}{k_p} = C_{nn}; \quad \frac{k_s}{k_p} = C_s; \quad \frac{k_m}{k_p} = C_m$$

bu yerda S_{in} , S_s , C_m g` initsiatorga, erituvchiga, monomerga zanjir uzatilishining nisbiy konstantalari. Oxirgi yezilganlarni xisobga olib polimerlanish darajasini xisoblash tenglamasi quyidagi kurinishga keladi:

$$\frac{1}{\bar{P}} = \frac{k_{yz} V}{k_p^2 [M]^2} + C_{nn} \frac{[I]}{[M]} + C_s \frac{[S]}{[M]} + C_m \quad (**)$$

(**) radikal polimerlanishning zasosiy tenglamasi bulib, zanjir uzatilishi konstantalarini, k_{uz}/k_r^2 va initsirlash samaradorligini topish uchun qo`llaniladi. Polimerlayishni olib borish shartg`sharoitiga karab bu tenglama soddalashadi. Masalan, massada polimerlanish, initsiator zanjir uzatilish reaksiyasida katnashmaydigan xol uchun (**) tenglama quyidagi kurinishga keladi:

$$\frac{1}{\bar{P}} = \frac{k_{yz} V}{k_p^2 [M]^2} + C_m$$

k_{uz}/k_r^2 va S_m larni topish uchun initsiatorning turli kontsentratsiyalarida polimerlanishni olib, $1/\bar{P}$ g` $V/[M]^2$ bogliklik kuruladi. Olingan tugri chizikning abtissa ukiga nisbatan xosil kilgan burchagining tangensi tezliklar nisbatini, ordinata ukini kesgan masofasi esa zanjir uzatish konstantasi kiymatini beradi.

Radikal podimerlanishga turli faktorlarning ta`siri

Polimerlanishni olib borish temperaturasini ortishi jaraen tezligini ortashiga va polimerlanish darajasini kamayishiga olib keladi.

Jaraenni odshb borish bosimining ortishi polimerlanish tezligini xam, polimerlanish darajasini xam ortishiga olib keladi. Masalan, bosimni atmosfera bosimiga nisbatan 1000 marta ortirish stirolni initsiator ishtirokidagi polimerlanish tezligini 10 marta, polimerlanish darajasshi esa ikki marta usishiga olib keladi.

Tayanch soʻz va iboralar

Radikal polimerlanish, iyuo`irlash, biradikal, termik initsirlash, radiatsion initsirlash, fotokimeviy initsirlash, kimeviy initsirlash, erkin radikallar, xosil bulishi, benzoil peroksidi, diazobirikmalar, oksidlanishg`kaytarilish sistemasi, zanjir usishi, zanjir uzilishi, ingibitorlar, zanjir uzatilishi, radikal polimerlanish kinetikasi, radikal polimerlanish ta'sir kiluvchi omillar.

Kaytarish uchun savollar

1. Radikal polimerlanish nima?
2. Aktiv markazni xosil kilishni kanday usuullarini bilasiz?
3. Radikal polimerlanishda zanjir usishiga tavsif bering.
4. Zanjir uzilishi kanday sodir quladi?
5. Ingibitorlar nima va ular kanday vazifa bajaradi?
6. Zanjir uzatilishi reaktsiyasi xakida nima bilasiz?
7. Radikal polimerlanish tezligi kanday faktorlarga boglik?
8. Radikal polimerlanishga ta'sir kiluvchi omillarni tavsiflang.
9. Termik initsirlash, fotokimyoviy initsirlash, radiatsion initsirlash xakida suzlab bering.
10. Radikal polimerlanishda faol markaz xosil qiluvchilar turkumiga qanday moddalar kiradi?

Foydalanish uchun adabietlar

Asosiylari

1. Kuleznov V.N., Shershnev V. A. Ximiya i fizika polimerov. M., Vqsshaya shkola, 1988, 312 s.
2. Semchikov Yu.D., Jiltsov S.F., Kataeva V.N. Vvedenie v ximiyu polimerov. M., Vqsshaya shkola, 1988, 151 s.
3. Askarov M.A., Yeriev O., Yedgorov Ye, Polimerlar fizikasi va kimyosi. Toshkeng, Ukituvchi, 1993.

Kushimchalari

1. Strepixeev A.A.. Derevitskaya V.A. Osnovq ximii vqsokomolekulyarnqx soedineniy. M., Ximiya, 1976, 437 s.
2. Oudian Dj. Osnovq ximii poshmerov .M.Mir. 1974, 614 s.
3. Praktikum po vqsokomolekulyarnqm soedineniyam Pod red. Kabanova V. A. M., Ximiya, 1985, 224 S.
4. Praktikum po ximii i fizike polimerov / Pod red. Kurenkova V.F., M., Ximiya, 1978.

Ma'ruza 4

ION POLIMERLANISH

Bu turdagi polimerlanishda aktiv markaz vazifasini usaetgan zanjir uchidagi ionlar bajaradi va u karamag`karshi ion bilan ion juftini xosil kiladi.

Kation va anion polimerlanishni farqlashadi. Ion polimerlanishga S h S, S h O, S $\equiv$ N boglar saklovchi birikmalar va geteroxalkali birikmalar uchraydi.

Kation polimerlanish. Kation polimerlanishda usayotgan zanjir musbat zaryadlangan buladi. Kation polimerlanish katalizator ishtirokida boradi. va katalizator sifatida Lyuis kislotalari, ya'ni elektronoaktseptor bshikmalar ishlatiladi. Keng tarkalgan katalizatorlar quyidagilardir:

1) Proton kislotajr: NSIO₄, N₂SO₄, N₃RO₄, NS1 va boshkalar;

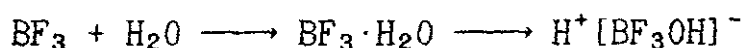
2) Aproton kislotalar: Lyuis kislotalari, Fridel'g`Krafts katalizatorlari, metallarning koordinatsion tuyinmagan tuzlari guruxiga mansub birikmalar – MeX<sub>n</sub> (x g` galogen). Masalan, VF₃, AlS1₃, SnSl₄, TiS1₄, FeS1₃ va boshkalar.

Aproton kislotalarni soka'galizatorlar g` proton donorlari ishtirokida katalitik samaradorliga oshadi.

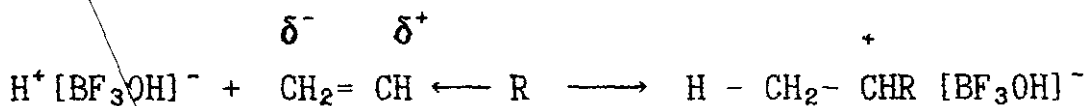
Kation mexanizm buyicha elektsh) nodonor urinbosarlar saklovchi etilen xosilalari, masalan karbonil guruxi saklovchi vinil monomerlari, akrilonitril, izobutilen, trioksan, tetragidrofuran va shu kabilar.

Kation polimerlanishga misol tarikasida tuyinmagan monomerlarni Lyuis kislotalari ishtirokida polimerlanishini kurib chikaylik:

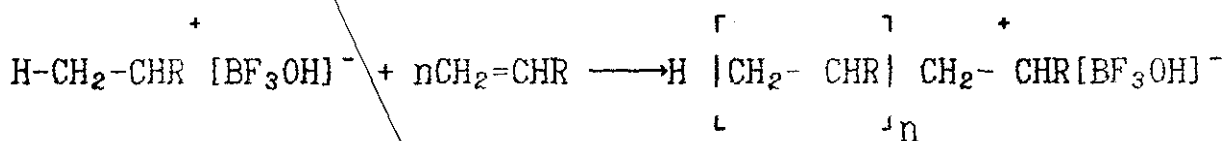
Aktiv markazning xosil bulishi katalizator va sokatalizator kompleksining xosil bulishi:



Kompleks monomer molekulasini bilan ta'sirlashadi:



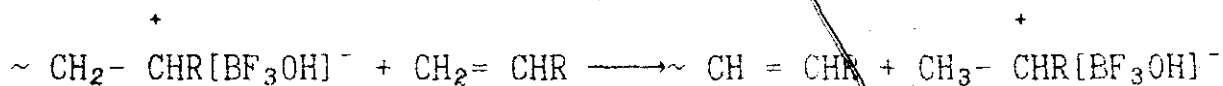
Zanjir usishi. Monomerni makrokationga birikish xisobiga sodir buladi yoki boshkacha kilib aytganda monomer zanjir oxirida joylashgan ion adfti orasiga birikadi.



Zanjir uzilishi. Aksariyat xollarda monomolekulyar buladi. Bunda vodorod kationini ichki molekulyar uzatilishi xisobiga aktiv markazni dezaktivatsiyasi kuzatiladi.



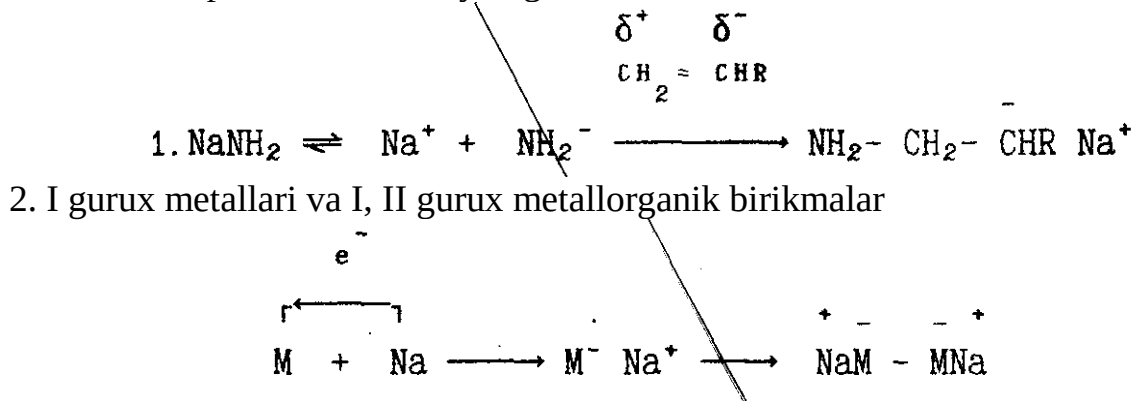
Zanjir uzatilishi» Kation polimerlanishda monomerga zanjir uzatilishi muxim rol uynaydi. Sabab u polimerii mumkin bulgan molekulyar massasi kiymatini belgilaydi. Bu reaksiya molekulararo vodorod kationini uzatilishi xisobigauboradi.



Kation polimerlanishning tezligi monomer va katalizator kontsentratsiy lariga proporsionaldiir.

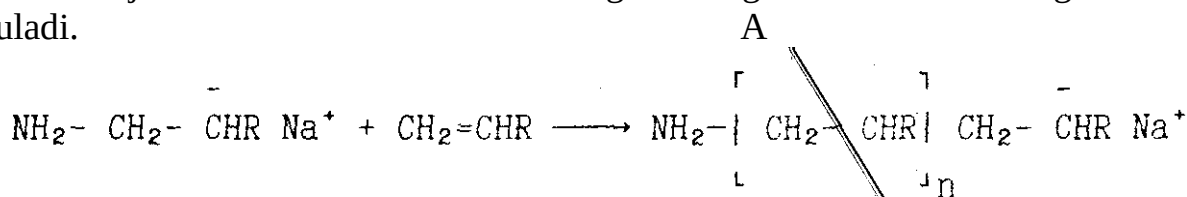
Anion polimerlanish. Bu turdagi polimerlanishda usaetgan zanjir uz oxirida manfiy zaryad tutadi. Anion polimerlanishning katalizatorlari sifatida Lyuis asoslari, ya'ni elektronodonor birikmalar, masalan ishkoriy metallar, davriy sistemaning I va II guruxlari metallarining xosilalari (alkillar, arillar, algolyatlar, amidlar va oshkalar) ishlatiladi. Anion polimerlanishga eletronoakg`tseptor urinbobarlar saklovchi tuyinmagan monomerlar, masalan, akrilatlar  $\text{SN}_2$ hSNg`SOOR va sopryajenie yeki ta'sirni kush bog orkali uzatish energiyasi yukori bulgan monomerlar (stirol, dienlar) moyilrok buladilar. Bu birikmalarda elektronoaktseptor urinbosarlar kuy bog elektron bulutini siyraklashishiga sababchi buladilar.

Anion polimerladish kuyidagicha boradi:

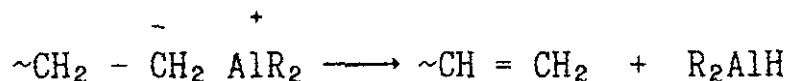


Aktiv markazni xosil bulishi

Zanjir usishi. Monomerni makroionga xetmag`ket birikishi xisobiga sodir buladi.

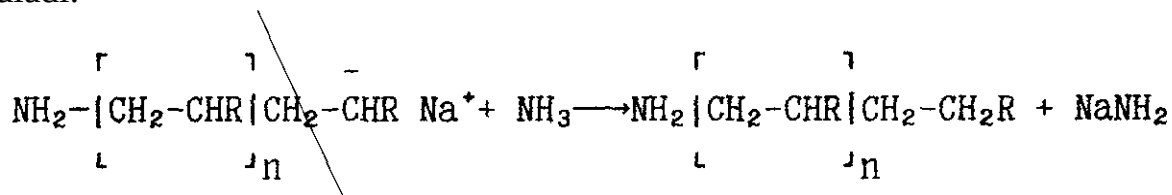


Zanjir uzilishi. Gidridg`ionni karamag` karshi ionga yeki monomer molekulyasiga utishi bilan sodir buladi.



Yukorida keltirilgan misol uchun zanjir uzilishi gidridg`ionni erituvchi molekulasidan usaetgan makroionga utishi xisobiga sodir

buladi.



Anion polimerlanishning printsiplari shundaki, 6u usulda "tirik polimerlar" olish mumkin. ya'ni polimerlanishni zanjir uzilishsiz va uzatilishsiz olib borish mumkin. Agar bu sistemaga yana monomer kushilsa polimerlanish tiklanadi.

Anion polimerlanish usuli bilan sanoat mikiesida kauchuklar, poliamidlar, poliformaldego, polietilenoksid olinadi.

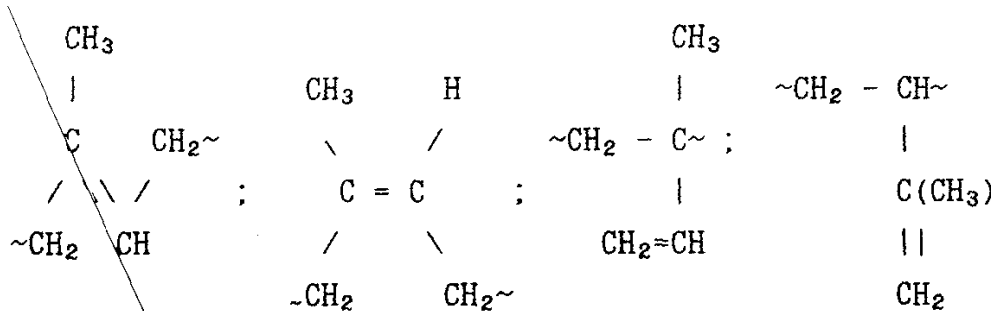
IONG`KOORDINACION POLIMERLANISH

Iong`koordinatsion polimerlanishning oddiy ion polimerlanishdan farki shundaki. bu polimerlanishda aktiv markaz xosil bulishida monomer molekulasida katalit sistema ishtirokida yoki katalizator sirtida ma'lum bir fazoviy xolatni egajaydi. Kullaniatgan katalizator, monomer tabiatiga karab iong`koordinatsion polimerlag`nishning aniong` koordinatsion polimerlanish va Siglerg`Natta katalizatorlari ishtirokidagi polimerlanish turlari mavjud.

Dienlarning aniong`koordinatsion polimerlanishi. Bu turdagi g` polimerlanishni izopren monomeri misolida kurib chikaylik.

1 2 3 4

Izopren $\text{SN}_2\text{hS}(\text{SN}_3)\text{g}^{\text{SNhSN}_2}$ polimerlanish sharoitiga karab kuyidagi turdagi izomer zvenolarni xosil kilishi mumkin:



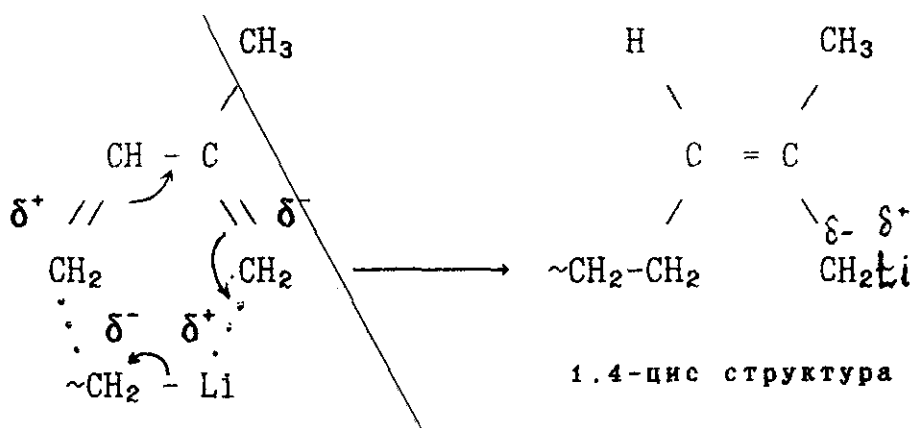
1.4 g` trans,

1.4 g` tsis

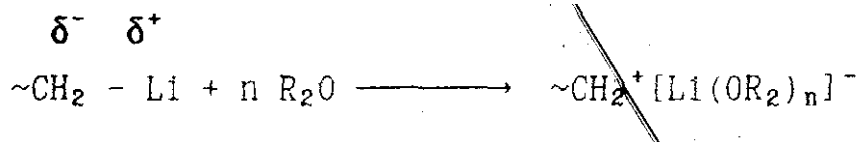
1 . yg`birikish

3,4g`birikish

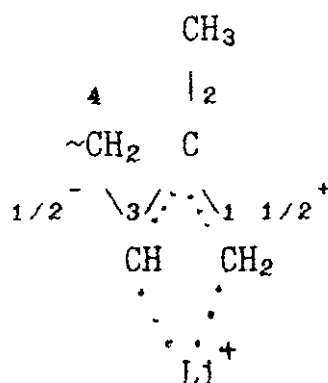
Bu turdagi izomerlarni xosil bulishi katalizator tabiatiga boglikdir. Masalan, kuyidagi turdagi orientatsiyalanish kuzatilganda 1,4g`tsis izomerlar xosil bulishi kursatilgan:



Bu katalitik sistemaga elektronodonor erituvchilarni kushish, masalan, efir, tetragidrofuran, alkilaminlar va shu kabilar S – Li bogini kuchli (xatto ionlarga parchalanish darajasigacha) kutblanishiga olib keladi.



Bu katalitik sistemada izopren quyidagicha koordinatsiyalanali

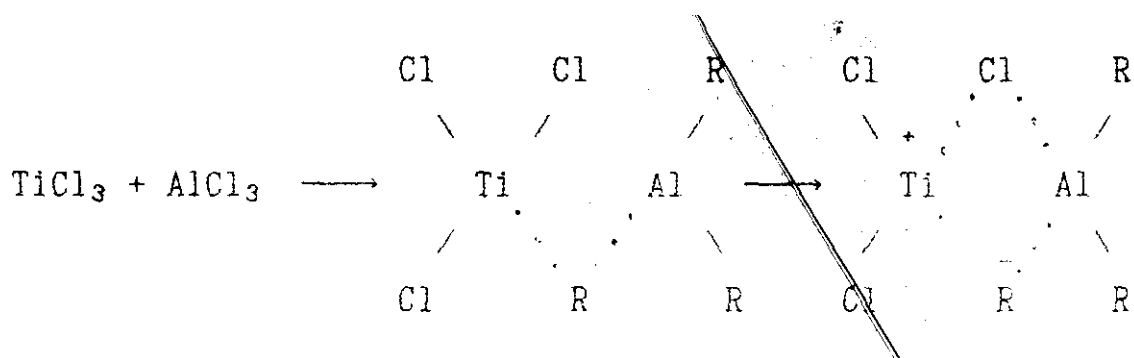


Bu aktiv markazga monomer 1g` uglerod atomiga yeki 2g` uglerod atomiga birikishi mumkin. Natijada mos xolda 1.4 g` trans yeki 3,4 g` birikish izomerlari xosil buladi.

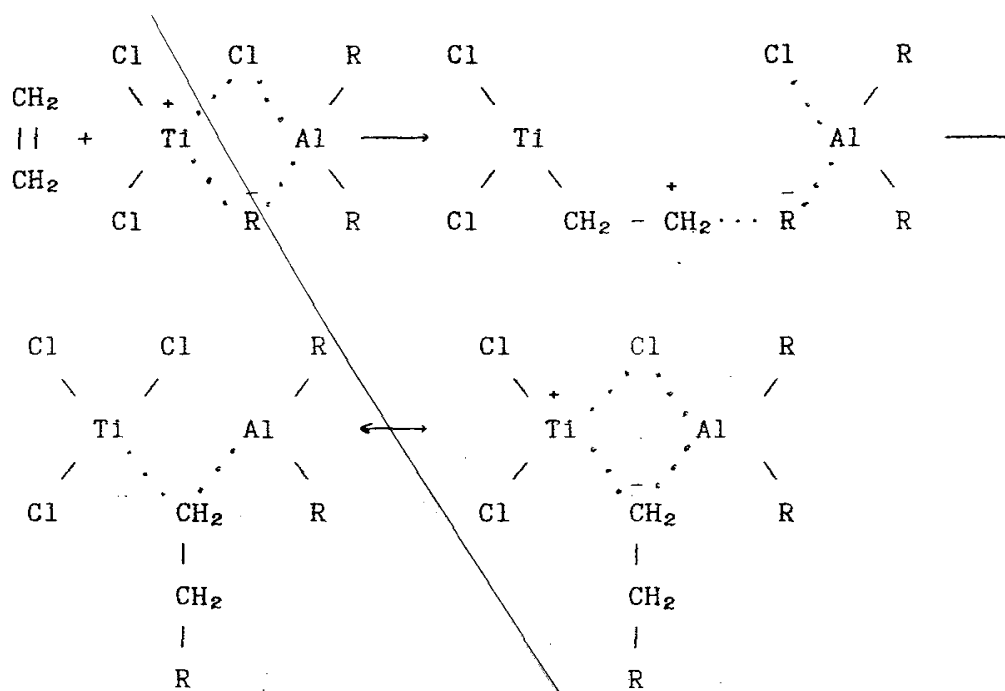
Siglerg` Natta katalizatorlarida polimerlanish.

Bu turdagi katalizatorlarga Ig`II gurux elementlarining organik birikmalarini IVg`VIII gurux uzgaruvchan valentli elementlari tuzlari bilan xosil kilgan katalitik sistemalar kiradi. gomogen va geterogen Siglerg`Natta katalizatorlari mavjud. Geterogen katalizatorlarda asosan izotaktik polimerlar olinadi. Gomogen katalizatorlar ishtirokida esa bundan tashkari sindiotaktik polimerlar xam sintez kilish mumkin.

Eng keng kullaniladagan katalitik sistemalardan biri $\text{TiSi}_3 + \text{AlSi}_3$ dir. Bu birikmalar kooshinatsion kompleks xosil kiladilar va bu kompleksda Ti atomi alkil guruxi bilan ta`sirlashib kisman musbat zaryadga, alkil radikali eca kisman manfiy zaryadga ega buladi:



Initsirlash jaraenida monomer musbat kutblangan Ti atomida koordinatsiyalanadi va u bilan π g` kompleks xosil kiladi. Bu kompleks keyinchalik  $\sigma$ g`kompleksga aylanadi. Bunday shakl uzgarishlar katijasida monomer T1 g` S bogi buyicha kompleks tarkibiga kiradi.



Zanjir usishi xam xuddi shunday mexanizm buyicha sodir buladi va xar bir birikishdan sung aktiv markaz tiklanadi. Siglerg`Natta katalizatorlari ishtirokida polimerlanishda xam zanjir uzilishi anion polimerlanishda ketadigan reaksiyalar o`bi sodir buladi. Masalan, gidrid ionni monomerga yeki qarshi ionga
uzatish xisobiga zanjir uziladi.

Takrorlash uchun savollar

1. Ion polimerlanish radikal polimerlanishdan farqini bayon kiling.
2. Kation polimerlanish nima?
3. Kation polimerlanishda farl markaz xosil ilish uchun qanday moddyalar ishlatiladi?
4. Kation polimerlanish mexanizmi kanday boskichlardan iborat?
5. Kation polimerlanish tezligiga anday omillar ta'sir kursatadi?

6. Anion polimerlanish nima?
7. Anion polimerlanishda faol markaz xosil kilish uchun kaday moddalar ishlatiladi?
8. Anion polimerlanish mexanizmi kaday bosqichlardan iborat?
9. Ion – koordinatsion polimerlanishni bayon kiling.
10. Siglerg`Natta katalizatorlari ishtirokida polimerlanish usuli bilan kaday polimerlar sintez kqilish mumkin?

Foydalanish uchun adabiyotlar

Asosiylari

1. Semchikov Yu.D., Jiltsov S.F., Kashaeva V. N. Vvedenie v ximiyu polimerov. M., Vqsshaya shkola,1988, 151 s.
2. Askarov M.A.,Ayxodjaev B.O., Alovitdinov A. B. Polimerlar kimyosi, Toshkent, Ukituvchi, 1988 i.

Kushimchalari

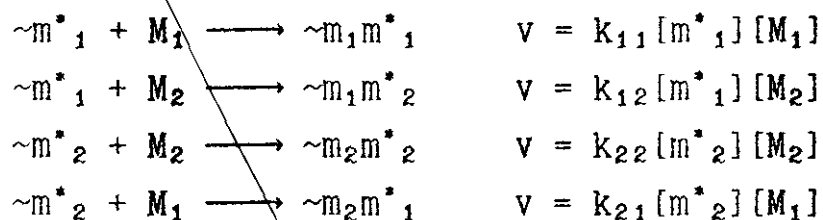
1. Strepixeev A.A., Derevitskaya V.A. Osnovq ximii vqsokomolekulyarnqx soedineniy. M., Ximiya, 1976, 437 s.
2. Praktikum po vqsokomolekulyarnqm soedineniyam Pod red. Kabanova V. A. M. Ximiya, 1985, 224 S.
3. Praktikum po ztsmii i fizike polimerov / Pod red. Kurenkova V.F.. M., Ximiya, 1978.

Ma'ruza 5

SOPOLIMERLANISH

Ikki yoki undan ortik monomerlarni birgalikda polimerlanishi sopolimerlanish deyiladi. Sopolimerlanish kup tonnajli polimerlarg`ni xossalarni modifikatsiya kilishning kulay va samarali uslubi bulgani uchun amalda keng kulaniladi.

Sopolimerlanishda sopolimer tarkibi monomerlar aralashmasining tarkibi bshshn moe kelmaydi. Ikki monomer sopolimerlanganda zanjir usishi kuyidagi reaksiyalar xisobiga borishi mumkin:



бу ерда $[M_1]$, $[M_2]$ - M_1, M_2 мономерларнинг концентрацияси:

$[m^*_1]$, $[m^*_2]$ - M_1, M_2 мономерларининг звенолари билан тугаган

актив занжирларнинг концентрацияси

Sopolimer tarkibidagi monomerlarning soniyaviy yoki joriy kontsentratsiyalari va dastlabki monomerlar aralashmasidagi monomerlar

kontsentratsiyalarni boglovchi tenglama tarkibning differentsial tenglamasi deyiladi va u quyidagi kurinishga ega;

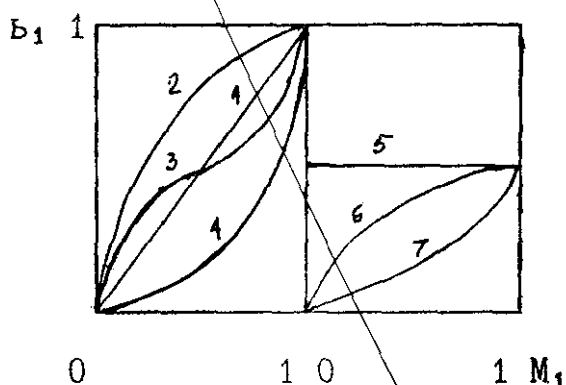
$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \frac{r_1[M_1] + [M_2]}{r_2[M_2] + [M_1]} \quad (*)$$

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}}; \quad r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}}$$

bu tenglamada
sopolimerlanish konstantalari yeki
monomerlarning niobiy aktivlik
konstantasi.

Tarkib tenglamasining grafik
shakli r_1, r_2 konstantalari belgilab

beruvchi sopolimerlarning tarkib egri chizigidir.



m_1, M_1 g' M_1 monomerning sopoli mer tarkibidagi va monomerlar aralashmasidagi molyar ulushi

1 - $r_1 = r_2 = 1$; 2 - $r_1 > 1; r_2 < 1$

3 - $r_1 < 1; r_2 < 1$; 4 - $r_1 < 1; r_2 > 1$

5 - $r_1 \rightarrow 0; r_2 \rightarrow 0$; 6 - $r_1 \rightarrow 0; r_2 < 1$

7 - $r_1 \rightarrow 0; r_2 > 1$

Keltirilgan tarkiblar egri chizigi quyidagi xollarga mos keladi:

1) $r_1 \approx r_2 \approx 1$ (1g'egri chizik) g' sopolimer tarkibi monomerlar aralashmasining tarkibiga teng, sopolimer zanjirida zvenolarning taksimlanishi statistik. Bunda sopolimerlanish ideal sopolimerlanish deyiladi.

2) $r_1 > 1; r_2 < 1$ (2g'egri chizik), $r_1 < 1; r_2 > 1$ (4g'egri chizik) g' monomerlar aralashmasining barcha nisbatarida sopolimer aktivrok monomer zvenolari bilan boyigan. Zvenolashi zanjirda taksimlanishi statistik.

3) $r_1 \rightarrow 0; r_2 \rightarrow 0$ (5g'egri chizik) g' sopolimer zanjirida monomer zvenolarining muntazam ketmag'ketligi kuzatilalb, Monomerlar aralashmasining istalgan tarkibida monomer koldiklarining nisbati 1:1 tarkibli sopolimer xosil buladi.

4) $r_1 < 1$; $r_2 < 1$ (3g`egri chizik) va )  $r_1 \rightarrow 0$ ;  $r_2 < 1$  (6g`egri chizik)g` sopolimer tarkibida monomer zvenolarini ketmag`ket kelishi kuzatiladi, ammo ketmag`ket ulanishlarda tartib bulmaydi.

Kurib utilgan barcha xollarda $r_1 \cdot r_2 \leq 1$ /

Monomerlarni konversiya darajasi ortishi bilan sopolimer tarkibi doimo uzgarib turadi. Bunga sabab sopolimerlanish davomida monomerlar aralashmasida aktivrok monomer mikdori kamayib boradi. Konversiya darajasi yukori kilib olingan sopolimerlar turli tarkibli fraktsiyalarni saklaydi, ya`ni kompozitsion turli tumanlikka ega. Odatda bu xolat sopolimerlar xossalariga salbiy ta`sir kursatadi.

SANOATDA POLIMERLANISHNI OLIB BORISH USULLARI

Sanoatda polimerizatsiyalanish yuli bilan polimerlar kuyidagi usullarda olinadi:

Massada (blokda) polimerlanish. Bu usulda polimerlanish initsiator ishtirokida olib boriladi. Initsiatorlar sifatida organik peroksidlar ishlatiladi. Odatda bu usulda polimerlanishda tayer polimer reaksiya olib borilgan vdish shaklini oladi. Jaraen borishi davomida xosil bulgan polimer mikdorining ortishi xisobiga sistema kovushkokligi seking`asta ortib ooradi. Bu uz navbatida reaksiya natijasida ajralib chikkan issiklikga tashki muxitga tarkatishini kiyinlashtiradi. Bunda zanjir reaksiyaining uzilishining extimolligi ortishi xisobiga tayer polimerning molekulyar massasi kichik va molekulyar massa buyicha taksimlanishi esa keng buladi.

Bu usul bilan polistirol, polimetilmetakrilat kabi polimerlar ilinadi.

Kattik fazada polimerlanish. Polimerlanish monomerning suyuklanish temperaturasidan past temperaturada olib boriladi. Bu usul polimerlanishni initsirlash kiyinligi tufayli keng kullanilmaydi.

Eritmada polimerlanish. Bu polimerlanish ion mexanizmi buyicha polimerlar sintez kilishda keng kullaniladi. Bu usudtsa ikkita xol bulishi mumkin: monomer va tayer polimer erituvchida eriydi va monomer erituvchida eriydi, tayyor polimer chukmaga tushadi. Birinchi usudtsa polimerning eritmasi xosil bulib, u lok deyiladi va bu polimerlanish usuli lok polimerlanish deb xam ataladi. Ikkinchi xolda polimer chukmaga tushadi, polimerlanish geterogen polimerlanish deyiladi. Tayer polimer chukmaga tushganligi tufayli oson ajratib olinadi. Eritmada polimerlanishda reaksiya natijasida ajralib chikkan issiklikni tashki muxitga tarkalishi yengilashadi. Bundan tashkari reaksion muxitni aralashtirish osonlashadi, eritmani texnologii boskichlarga yetkazib berish osonlashadi. Bundan tashkari polimerii molekulyar massasini va molekulyar massaviy taksimlanishini rostlash imkoni paydo buladi.

Emulsiyada polimerlanish. Eng keng tarkalgan polimerlanishini olib borish usuli bulib, sanoatda ishlab chikarilaetgan aksariyat polimerlar shu usulda olinadi. Emulsiyada polimerlanish olib borish sistemasi dispersion muxit sifatida suvdan. monomerdan, initsiatordan, emulgatordan va boshka kushimchalardan, masalan, reaksion muxitni rN ni rostlovchi modalardan iborat buladi. Emulgator, monomer, initsiator turiga karab sistemada polimerlanish

monomer g` suv sirt chegarasida, monomer saklovchi emulgator mitsellalarida, ayrim xollarda esa monomerni suvdagi chin eritmasida ketishi mumkin. Xosil bulgan polimerii yukori disperslangan suspenziyasini (lateksni) buzib tayer polimer ajratib olinadi.

Bu usulning afzalliklari: reaksiyon muxit sifatida zararsiz bulgan suvni kullanilishi, moddalarni aralashtirishni osonligi, ajralib chikaetgan issiklikni atrof muxitga tarkatish yengillashadi, reaksiya tezligini rostlash. makromolekula strukturasini, molekulyar massasini rostlash osonlashadi.

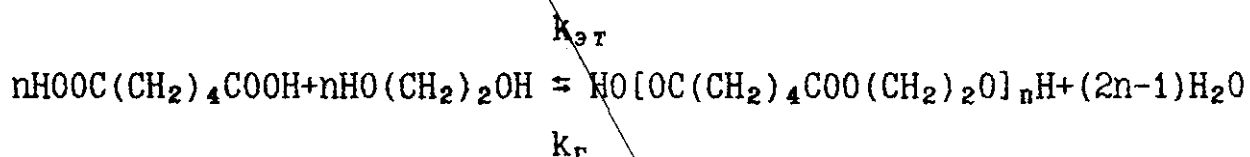
Bu usulda polivinilxlorid, polistirol, polimetilmetakrilat, polkvinilatsetat, poliakrilonitril, bu monomerlarni butadien bilan bipolimerlari, polixloropren kabi polimerlar sintez kilinadi.

Ma'ruza 6 POLIKONDENSASIYALASH

Polikondensatsiya polimerlarni sintez kilishni keng tarkalgan uslubidir.

Yukori molekulyar birikmalarni polifunksional birikmalarni funksional guruxlari reaksiyalari xisobiga xosil bulish reaksiyami POLIKONDENSASIYA deyiladi. Polikondensatsiya kuyi molekulyar birikmalar ajralib chikishi bilan boradi.

Polikondensatsiya reaksiyasi xisobiga yukori molekulyar birikmalar xosil bulishining asosiy sharti bu dastlabki monomerlarning tarkibida eng kamida ikkita funksional guruxining mavjudligidir. Aksariyat xolatlarda polikondensatsiyalanish xisobiga yukori molekulyar birikmalar (YuMB) xosil bulish reaksiyalari kaytardir.



Reaksiyaning muvozanat konstantasi K_m tugri reaksiya (efir xosil bulish) tezlik konstantasini teokari reaksiya (gidroliz) tezlik konstantasiga nisbatiga teng.

$$K_m = \frac{k_{\text{эr}}}{k_r}$$

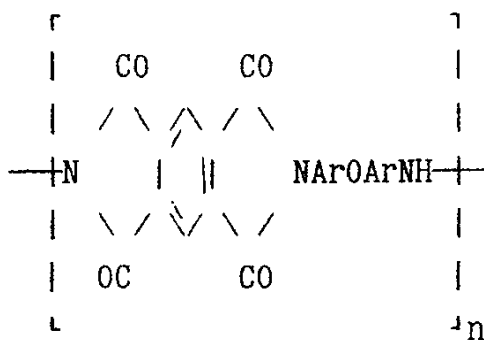
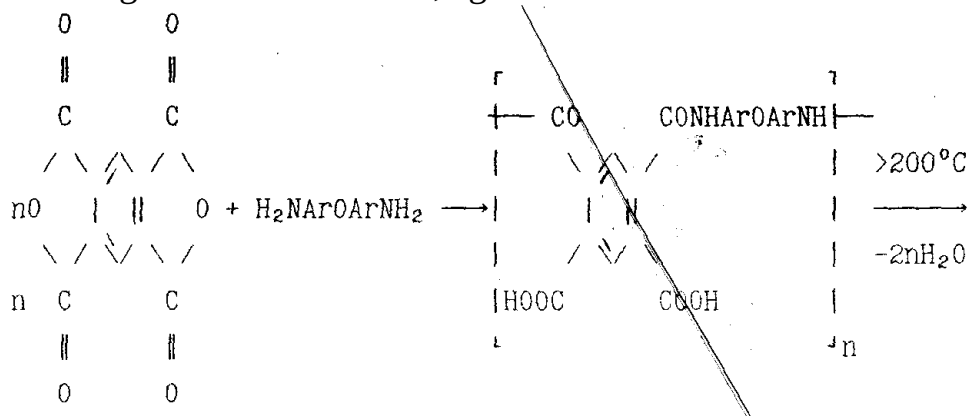
Muvozanat konstantasining kiymatiga karab jaytar ($K_m < 10$) va qaytmas ($K_m > 10^3$) polikondensatsiyalarni farqlashadi.

Polikondensatsiyalashni xarakterli belgilaridan biri polimerii molekulya massasining bir tekis ortib borishidir bulib, oralik birikmalar reaksiyaning istalgan boskichida reaksiyey muxitdan ajrag`tib olinishi mumkin.

Poo`kondensatsiyalanishda ikkita turli funktsional guruxlarni saklovchi shr turdagi monomerlar katnashsa bunday polikondensatsiyag`lanish gomopolikondensatsiya deyiladi. Agar polimer xar biri bir turli funktsional guruxlari tutuvchi, ammo turli sinflarga oid mo~ nomerlardan olinsa, polikondensatsiyalanish geteropolikondensatsiya deyiladi.

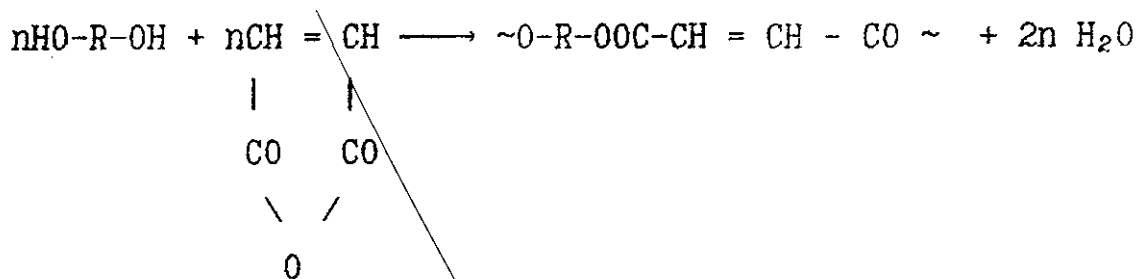
Xosil bulaetgan polimer zanjirining konfiguratsiyasiga karab chizikli, tursimon xalkalanish bilan polimer xosil kiluvchi dolig`kondensatsiyalanishlarumavjud. Tursimon polimer xosil kiluchi polig`kondensatsiyalanishda uch va undan ortik funktsional gurux saklovchi monomerlar ishtirok etadilar. Chizikli polimer xosil kiluvchi polig`kondensatsiyada molekulyasida ikkita, ya`ni bifunktsional monomerlar ishtirok etadi. masalan adipin kislotasi bilan etilenglikolning reaksiyasi (yukorida keltirilgan reaksiyaga karalsin). Xalkalanish bilan polimer xosil kiluvchi polikondensatsiya ikki boskichda boradi, Birinchi boskichda chizikli polikondensatsiya ketadi, ikkinchisida esa xalkalanish sodir buladi. Masalan, piromellit angidrini

4,4'g`diaminodifenil efiri bilan reaksiyasi:

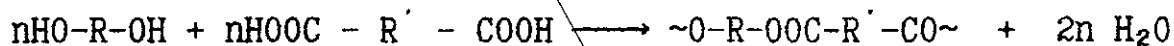


Polikondensatsiya usuli bilan kuyidagi keng tarkalgan polimerlar sintez kilinadilar:

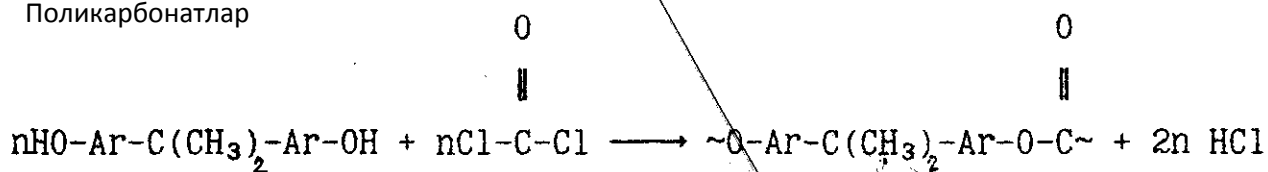
Tuyinmagan murakkab poliefirlar



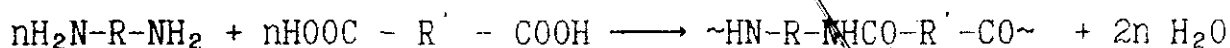
Tuyingan murakkab poliefirlar



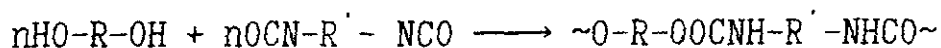
Поликарбонатлар



Полиамидлар



Полиуретанлар



Turlangan polimerlarni polikondensatsiya uslubi bilan sintez kilishda shkromolekulalarni choklanishi, ya'ni gel xosil bulishi. reakodya tuganganligining kanday darajasida sodir bulyshini bilish muxim axamiyatga ega. Gel xosil bulishdagi reaksiya tugallanganlik darajasi Korozers tenglamasidan topiladi.

$$X_{kp} = \frac{2}{f_{ypr}}$$

bu yerda, X_{kr} g` reaksiya tugallanganligining kritik darajasi:
 $f_{o'rt}$ g` bir molekula ga tugri kelgan funktsional guruxdar soni,
 ya'ni urtacha funktsionallik.

Misol. Mos ravio`a funktsionalligi 3 va 2 bulgan glitserinning va ftal kislotasining pollikondensatsiyasi natijasida tursimon polimer xosil buladi. Funktsional guruxlarning ekvimolyar mikdorlarida reaksiyada 2 mol glitserin va 3 mol ftal kislotasi katnashishi kerak. Demakki, besh molekula reagentlarga 12 ta funktsional gurux turi kelayapti. U xolda $f_{o'rt}$ g`  $12 / 5$  h 2,4 va  $X_{kr}$  g` $2 / 2,4$ h 0,833

Podikondensashmdanishning kinetikasi. Reaktsiya tezligi monomerlarning funktsional guruxini sarfi – $d[M]/dt$ orkali aniklanadi. Polikondensatsiyaning tugallanganligi, ya'ni reako`yaning tugallanganlik darajasi kuyidagicha topiladi:

$$X = \frac{[M_0] - [M]}{[M_0]}$$

bu yerda $[M_0]$, $[M]$ – funktsional guruxlarning dastlabki va joriy kontsentratsiyalari.

Reagentlarning ekvimolyar mikdorlarining aralashmasi uchun kuyidagi tenglama xaklidir:

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_{yc}[M]^2$$

Bu tenglamani integrallash reaksiyani tugallanganlik darajasini vaktdan boglik tenglamasiga olib keladi

$$[M]_0 k_{yc} t = \frac{X}{1 - X} \quad (*)$$

Agar polikondensatsiyada kislota, masalan adipin kislotasini glikollar bilan reaksiyasida, katnashsa, u xam monomer, xam katalizator vazifasini utaydi. Bu xol uchun reaksiya tezligi kuyidagi tenglamadan topiladi:

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_{yc}[M]^3$$

Kaytar polikondensatsiyanishda polimerlanish darajasi kuyidagi ifodadan aniklanadi:

$$p = \sqrt{K_m / [S]}$$

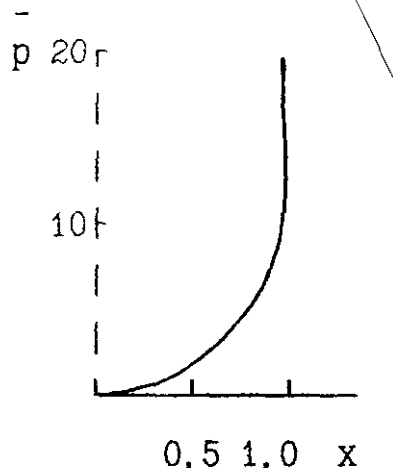
bu yerda $[S]$ g` kuyi molekulyar birikmaning muvozanat kontsentratsiyasi.

Bu tenglamadan kurinadiki, kaytar polikondensatsiyanishda yukori molekulyar polimer xosil bulishi uchun kuyi molekulyar birikmani reaksion muxitdan iloji boricha tula chikazib tashlash kerak.

Polimerlanish daranasi va reaksiyani tugallanganlik darajasi orasidagi bogliklik Korozers tenglamasi bilan ifodalanadi.

$$\bar{p} = \frac{1}{1-x} \quad (**)$$

Bu bog'liklik grafik kurinishi quyidagicha



Rasmdan va formuladan ko'rinadiki, 50% funktsional guruxlar reaksiyaga kirishgach, polimerlanish darajasi 2 ga teng buladi, x=0,90 bulsa $\bar{p}$ 10 va faqat x=0,99 bulsa yuqori molekulyar birikma hosil buladi. (*) va (**) tenglamalardan quyidagi tenglama kelib chikadi

$$\bar{p} = k_p [M_0] t$$

Bu tenglamadan ko'rinadiki, polimerlanish darajasi polikondensatsiya vaqtiga to'g'ri proportsionaldir.

Ikkita turli sinflarga mansub monomerlarni polikondensatsiyalanishida polimerlanish darajasiga funktsional guruxlarni noekvivalentligi salbiy ta'sir kursatadi. Funktsional guruxlarning noekvivalentligi funktsional guruxlar konsentratsiyalarining nisbatiga tengdir g' $[M_1][M_2] \leq 1$. Reaksiyaning tugallangalik darajasi birga yaqin bulgan xol uchun

$$\bar{p} = \frac{1 + [M_1][M_2]}{1 - [M_1][M_2]} \quad (***)$$

$[M_1][M_2] \rightarrow 1$ $\bar{p} \rightarrow \infty$ buladi. Bir monomerni miqdori 1% oshib ketsa $\bar{p}$ 200. Bu qoida funktsional guruxlarning noekvivalentlik koidasi deb ataladi. Polikondensatsiya usuli bilan olinayotgan polimerlarning molekulyar massasi monofunktsional kushimchalarning borligiga juda ta'sirchandır. Bu bog'liklik quyidagi ko'rinishga ega $\bar{p} = 1/N$ (monofunktsional birikmalarning molyar ulushi). Bu tenglikdan ko'rinadiki, monofunktsional birikmalar reaksiyon muxitidan doimo chiqarib turilishi kerak.

Tayanch suz va iboralar

Sopolimerlanish, sopolimerlanish konstantalari, sopolimer tarkibi, polimerlanish massada, polimerlanish eritmada, polimerlanish emulsiyada, polimerlanish sustsenziyada, polikondensatsiyalanish, turlari, reaksiya yunalishi. Korozers tenglamasi, funktsional guruxlar noekvivalentligi koidasi, massada polikondensatsiya, eritmada polikondensatsiya, fazalar chegarasida polikondensatsiya.

Kaytarish uchun savollar

1. Sopolimerlanish reaksiyalari kanday reaksiyalar va ularni kullanilish imkoniyatlari kanday?
2. Sopolimeri kimeviy tarkibi va monomerlar aralashmasi tarkibi urtasidagi bogliklik kanday?
3. Sopolimerlanish konstantalari nima?
4. Polikondensatsiya nima va yukori molekulyar birikmalar xosil bulishining asosiy sharti kanday?
5. Polikondensatsiyalanish turlarini baen kiling.
6. Polikondensatsiya usuli bilan kanday polimerlar sintez kilinadi?
7. Polikondensatsiya reaksiyalarini qanday konuniyatlarini bilasiz?
8. Sanoatda polimerlanishni olib borish usullarini bayon qiling.
9. Massada, qattiq fazada polimerlar olish usullarini kamchiliklari va afzalliklari xaqida soʻzlab bering.
10. Eritmada, emul'siyada polimerlanish usullarini kamchiliklari va afzalliklari xaqida suzlab bering.

Foydalanish uchun adabiyotlar

Asosiylari

1. Kuleznov V.N., Shershnev V.A. Ximiya i fizika polimerov. M.: Vqsshaya shkola, 1988, 312 s.
2. Andrianova G. P., Shestakova I. S., Kukidi D.A., Kasyanova A.A. Ximiya i fizika vqsokomolekulyarnqx soedineniy v proizvodstve isskustvennoy koji, koji i mexa. M.: Legpromizdat, 1987, 463 s.
3. Semchikov Yu.D., Jiltsov S.F. .Kataeva V.N. Vvedenie v ximiyu polimerov. M., Vqsshaya jola, 1988, 151 s.
4. Askarov M.A., Ayxodjaev B.O., Alovitdinov A. B. Polimerlar kimyosi, Toshkent, Oʻqituvchi, 1988.

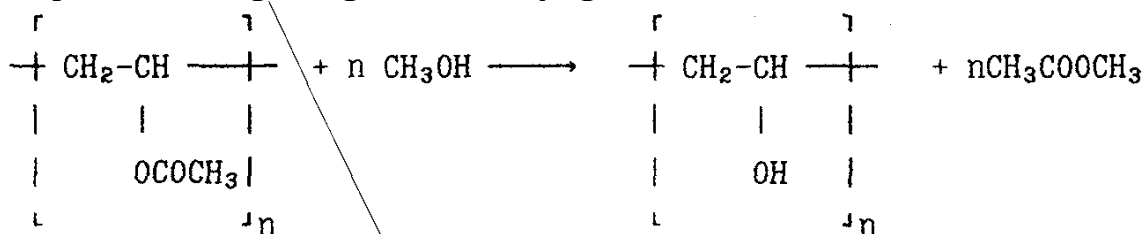
Kushimchalari

1. Strepixeev A.A., Derevitskaya V.A. Osnovq ximii vqsokomolekulyarg`nqx soedineniy. M., Ximiya, 197b, 437 s.
2. Praktikum po vqsokomolekulyarnqm soedineniyam Pod red. Kabanova V.A. M.: Ximiya. 1985, 224 s.
3. Praktikum po ximii i fizike polimerov / Pod red. Kurenkova V.F., I, Ximiya. 1978.

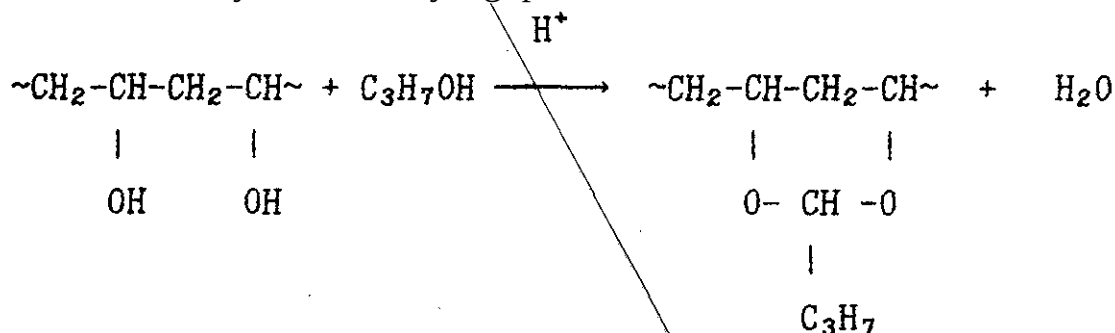
Ma'ruza 7

POLIMERLARNING KIMYOVIY O'ZGARISHLARI POLIMERANALOGIK O'ZGARISHLAR

Xozirgi kunga kelib yaratilgan polimer materiallarning kup turliligi sanoatda ishlab chivarilaetgan oz sonli polimerlarni polimeranalogik uzgartirishlar kimyosining rivojlanishi bilan boglik. Masalan, polivinil spirti fakat polimeranalogik uzgarishlar tufayligina olinishi mumkin:

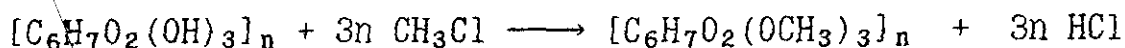


Polimeranalogik uzparishlar sanaotda chikarilaetgan polimerlar xossasini yaxshilash uchun yoki ulardan yangi polimerlar olish uchun kulaniladi.

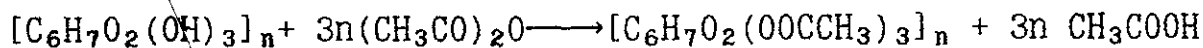


Polimeranalogik uzgarishlar ayrim kiyinchilik bilan qayta ishlanadigan polimerlarni yengil kayta ishlanajgan xolga utkazish imkonini beradi. Masalan, suklanmalari orkali kayta ishlab bulmaydigan tsellyulozani kuyidagi uzgarishlar hisobiga qulay qayta ishlanadigan xolga keltirish mumkin:

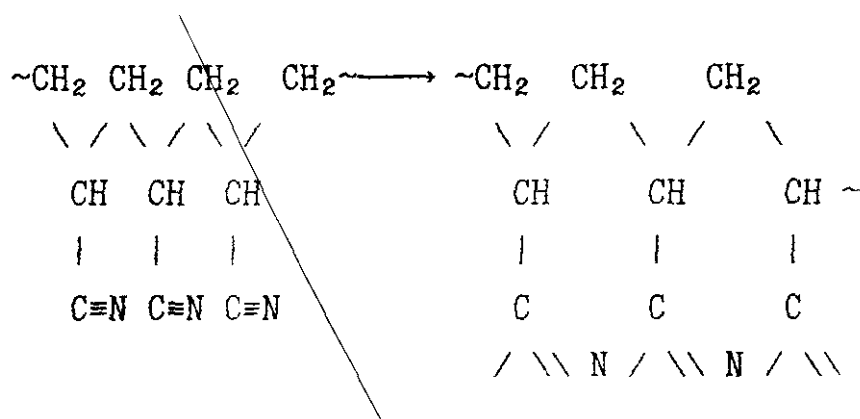
oddiy efirlarini olish xisobiga



мураккаб эфирларини олиш хисобига



Ichki molekulyar xalkalanishni ham polimeranalogik o'zgarishlarga kiritisa buladi. Masalan, poliakrilonitrilni xalkalanishi:



Tayanch suz va iboralar

Polimeranalogik uzgarishlar, polimeranalogik uzgarishlar yangi polimer sintez qilish, polimeranalogik uzgarishlar polimerlarni modifikatsiyalash, polimeranalogik uzgarishlar xossalarni yaxshilash.

Kaytarish uchun savollar

1. Polimeranalogik uzgarishlar polimeyular reaksiyalarining kaysi turiga kiradi?
2. Polivinil spirti kanday olinadi?
3. Sanoatda chikaetgan polimerlarni xossasini yaxshilashda polimeranalogik uzgarishlarni roli kanday?
4. Sellyulozani traditsion uslublarda kayta ishlash uchun nima qilish kerak?
5. Ichki molekulyar xalkalanish kaysi turdagi reaksiyalarga kiradi?
6. Polimer tarkibidagi funktsional guruxlarni boshqa guruxlarga almashtirib yangi polimer sintez qilishga misollar keltiring.
7. Polimeranalogik uzgarishlarnnng uziga xos xususiyatlarini bayon qiling.
8. Polimeranalogik uzgarishlar polimerning urtacha molekulyar massasiga kanday ta'sir kursatadi?
9. Polimeranalogik uzgarishlar nima uchun qo'llaniladi?
10. Amalda polimeranalogik uzgarishlar kaiday sharoitda olib boriladi?

Foydalanish uchun adabietlar

Asosiylari

1. Kuleznov V.N., Shershev V. A. Ximiya i fizika polimerov. M.:Vqsshaya shkola, 1988, 312 s.
2. Semchikov Yu. D., Jiltsov S.F., Kataeva V.N. Vvedenie v ximiyu polimerov. M. Vqsshaya shkola, 1988, 151 s.
3. Askarov M.A. Yoriev O., Yodgorov Ye. Polimerlar fizikasi va kimyosi. Toshkent, O'qituvchi, 1993.

Qo'shimchalari

1. Strepixeev A.A., Derevidkaya V.A. Osnovq ximii vqsokomolekulyarnqx soedineniy. M.. Ximiya, 1976, 437 s.
2. Praktikum po ximii i fizike polimerov / Pod red. Kurenkova V.F., M.: Ximiya, 1978.

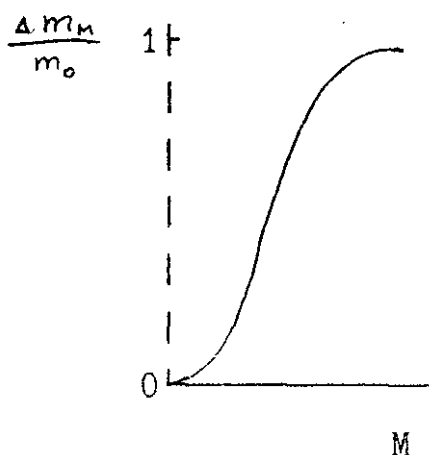
MA'RUZA 8

POLIMERLARDAGI TURLI TUMANLIKLAR

Polimerlarni xosil bulishini statistik xarakteri xamda ularni sintez qilishda qo'shimcha reaksiyalarning mavjudligi sababli ular turli sondagi zvenolardan tashkil topgan makromolekulalar majmuidan iboratdir. Makromolekulalar turli uzunlikka va molekulyar massaga ega buladilar. Shu sababli polimerda molekulyar massa bo'yicha turli tumanlik kuzatiladi, ya'ni u polidispersdir. Yukoridagilardan kelib chikib, polimerni molekulyar massasi deganda uni o'rtacha qiymati tushiniladi. Shuni aytib o'tish kerakki, bir xil o'rtacha molekulyar massaga ega bo'lgan polimerlar polidisperslik bo'yicha farklanadilar. Bunday sistemalar uchun molekulalar soni MST va molekulalar massasi MMT buyicha taksimlanish xosdir.

Integral va differentsial taksimlanish va ularga mos egri chiziqlar majuddir.

Integral taksimlanish egri chizigi bu molekulyar massa va polimerning shu yeki shuning atrofida molekulyar massali barcha fraktsiyalarning integral ulushi urtasidagi bog'liklikdir.



Taksimlanishning differentsial egri chizigi fraktsiyalarshshg mol yoki massa ulushini molekulyar massaga bog'liqligidir. Fraktsiyalarning mol ulushini molekulyar massaga bog'likligi molekulalar soni buyicha taksimlanish (MST), massa ulushini molekulyar massaga bog'likligi molekulalar massasi bo'yicha taksimlanish (MMT) deyiladi.

Fraktsiyalarning mol ulushi quyidagiga teng:

$$\frac{1}{N_0} \frac{dN_M}{dM}$$

m_m – fraktsiyaning integral ulushi;

m_0 – umumiy massa,

$0 < m/m_0 < 1$

N_0 – molekulalarning umumiy soni

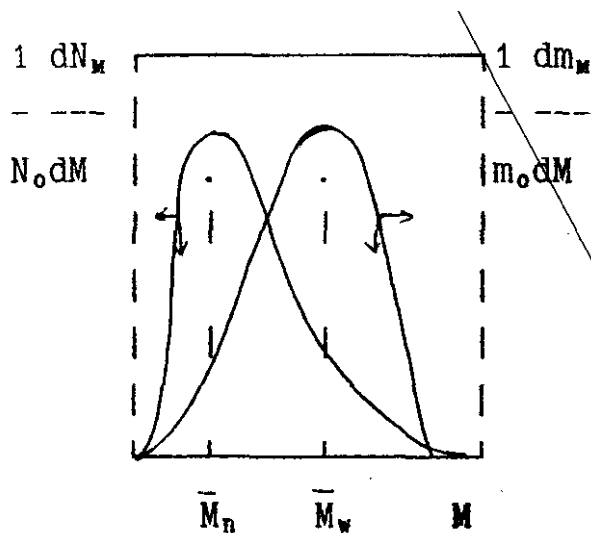
N – molekulyar masasi M ga teng bo'lgan molekulalar massasi.

Fraktsiyalarning massa ulushi quyidagiga teng:

$$\frac{1}{m_0} \frac{dm_M}{dM}$$

m_0 – polimerning umumiy massasi;

m_m – molekulyar masasi M ga teng bo'lgan polimer massasi.



Molekulalar soni va molekulalar massasi bo'yicha taksimlanishlar quyidagi kurinishga ega:

Rasmdan kurinadiki MST va MMT egri chiziqlari birg'biriga mos tushmaydilar. MST polimerdagi kuyi molekulyar massali fraktsiya borligiga, MMT esa yukori molekulyar massali fraktsiya mavjudligiga ta'sirchandır.

Egri chiziklardagi maksimumlar soniga qarab unimodal, bimodal

va polimodal taksimlanishlarni farqlashadi

Molekulyar massa bo'yicha taksimlanishni xarakterlash uchun molekulyar massaning urtacha qiymatidan va taksimlanish kengligidan foydalanadilar.

Molekulalar soni buyicha o'rtacha molekulyar massani (sredneg'chislovaya molekulyarnaya massa) M_n ni MST dan aniklashdi. M_n g' taksimlanish egri chizigi bilan chegaralangan maydon og'irlik markazining abtsissadagi qiymatidir (A nukta):

$$\bar{M}_n = \sum_{i=1}^N n_i M_i = \frac{M_1 N_1}{N_1}$$

n_i g' molekulyar massasi M ga teng makromolekulalarning i g' fraktsiyasining mikdoriy ulushi n_i h N_i / N_1 g' fraktsiyalar soni;

N_1 g' molekulalar massasi M_1 ga yeng bulgan molekulalar soni Molekulyar massasi yuqori bo'lgan polimerlar uchun yigindini integral bilan almashtirish mumkin:

$$\bar{M}_n = \int_0^{\infty} \rho_n(M) M dM$$

$\rho_n(M)$ g' MST ning uzluksiz differentsial sonli funktsiyasi;

$\rho_n(M) dM$ g' molekulyar massasi M dan $M + dM$ gacha oralikda yotgan molekulalarning sonli ulushi.

Xuddi shunday molekulalar massami bo'yicha urtacha molekulyar massa (srednemasovaya molekulyarnaya massa) M_w quyidagiga teng:

$$\bar{M}_w = \frac{\sum_{i=1}^N \omega_i M_i}{\sum_{i=1}^N \omega_i} = \frac{\sum_{i=1}^N N_i M_i^2}{\sum_{i=1}^N N_i M_i}$$

$$\omega_i = \frac{N_i M_i}{\sum_{i=1}^N N_i M_i} - \text{molekulyar massasi } M_i \text{ bulgan makromolekulalarning ig'fraksiyasining massaviy ulushi.}$$

MMT ning uzluksizligi xoli uchun

$$\bar{M}_w = \frac{\int_0^{\infty} \rho_w(M) M^2 dM}{\int_0^{\infty} \rho_w(M) M dM}$$

$\rho_w(M) = \rho_n(M)M/\bar{M}_n$ ga teng bulgan taksimlanishning uzluksiz differentsial massaviy funktsiyasi;

$\rho_w(M)dM$ g` molekulyar maosasi M dan $M + dM$ gacha oralikda yotgan molekulalarning massa ulushi

$\bar{M}_w / \bar{M}_n$ nisbat POLIDISPERSLIK deb ataladi. $\bar{M}_w / \bar{M}_n$ h1 polimer monodispers, $\bar{M}_w / \bar{M}_n > 1$ g` polidispers bo`ladi. Sintetik va aksariyat tabiiy polimerlar uchun $\bar{M}_w / \bar{M}_n$ h 2 g`2,5 ga teng.

Misol. A polimer mavjud bulib, K_m h 10^3 ga teng bulgan 100 ta, M h 10^4 bulgan 200 ta va M h 10^5 bulgan 200 ta molekulalardan iborat. Molekulalar soni bo'yicha o'rtacha molekulyar massani, molekulalar massasi bo'yicha o'rtacha molekulyar massani va polidisderslikni xisoblang.

Echish:

$$\bar{M}_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} = \frac{100 \cdot 10^3 + 200 \cdot 10^4 + 200 \cdot 10^5}{100 + 200 + 200} = 44000$$

$$\bar{M}_w = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i} = \frac{100 \cdot 10^6 + 200 \cdot 10^8 + 200 \cdot 10^{10}}{100 \cdot 10^3 + 200 \cdot 10^4 + 200 \cdot 10^5} = 91000$$

$$\bar{M}_w / \bar{M}_n = 91000 / 44000 = 2,07$$

MST va MMT taksimlanipshi polimerii fraktsiyalarga ajratish yo‘li bilan aniklanash.

Molekullar soni va massasi bo‘yicha o‘rtacha molekulyar massalardan tashkari qovushkoklikni diffuziya koeffitsienlarini uzgarishidagi gidrodinamik xossalar tsuyicha urtacha molekulyar massalarni aniklash mumkin. Umumiy xolda bu bog‘liklar kuyidagi kurinishga ega:

$$\bar{M}_q = \frac{\int_0^{\infty} \rho_n(M) M^q dM}{\int_0^{\infty} \rho_n(M) M^{q-1} dM}$$

q h 1 bo‘lsa $\bar{M}_n$; qh2 bo‘lsa $\bar{M}_w$; qh3 bo‘lsa $\bar{M}_z$ va q h 4 bo‘lsa $\bar{M}_{z+1}$ hosil buladi.

Odatda $\bar{M}_n < \bar{M}_w < \bar{M}_z < \bar{M}_{z+1}$

Tayanch suz va iboralar

Polimerlar, turlig`tumanliklar, qo‘shimcha reatsiyalar, polidisperslik, o‘rtacha molekulyar massa, molekulalar soni bo‘yicha taqsimlanish, molekulalar massasi bo‘yicha taqsimlanish, integral taqsimlanish, differentsial takimlanish, molekulalar soni buyicha taksimlanish, molekulalar massasi buyicha taksimlanish, taksimlanish egri chizigi, molekulalar soni buyicha o‘rtacha molekulyar massa, molekulalar massasi buyicha o‘rtacha molekulyar massa, polidisperslik darajasi.

Qaytarish uchun savollar

1. Polimerliyuda turlig`tumanliklar vujudga kelishning sababi nimada?
2. Polidisperslik buyicha farkanadigan sistemalar uchun kang`day turdagi taksimlanishlar xosdir?
3. Integral, differentsial taksimlanish nima?
4. Molekulyar massa buyicha turlig`tumanliklarni kanday turlari mavjud?
5. Taksimlanish egri chizigi kanday kurinishga ega?
6. Molekulalar soni bo‘yicha urtacha molekulyar massa kaysi formuladan topiladi?
7. Molekulalar massasi bo‘yicha o‘rtacha molekulyar massa qaysi formuladan topiladi?
8. Polidisperslik darajasi nima va u qanday xisoblanadi?
9. Polidisperslik qanday usullar bilan aniqanadi?
10. Analitik fraktsiyalash usulini tushuntiring.

Foydalanish uchun savollar

1. Kuleznov V.N., Shershnev V.A. Ximiya i fizika polimerov. M., Vqsshaya shkola, 1988, 312 s.
2. Andrianova G.P., Shestakova I.S, Kukidi D.A., Kasyanova A.A. Ximiya i fizika vqsokomolekulyarnqx soedineniy v proizvodstve isskustvennoy koji, koji i mexa. M. Legpromizdax 1987, 463 s.
3. Semchikov Yu. D., Jiltsov S.F., Kataeva V.N. Vvedenie v ximiyu prlimerov.M., Vqsshaya shkola, 1988, 151 s.
4. Askarov M, A., Ayxodjaev B.O., Alovitdinov A. B. Polimerlar kimyosi, Toshkent, O'qituvchi, 1988.

Ma'ruza 9

POLIMERLARNI MAKROMOLEKULALARI TUZILISHI BO'YICHA TURLIG`TUMANLIGI. ZANJIR KONFIGURASIYASI, MAKROMOLEKULALARNING IZOMERLANISHI

Zanjir konfiguratsiyasi makromolekulaning kimeviy strukturasi aks ettiradi. Bog uzunliklarining va valent burchaklarning muayan kiymatlari bilan aniklanuvchi cho'zilgan zanjir atomlarini o'zaro joylashishi KONFIGURASIYA deyiladi.

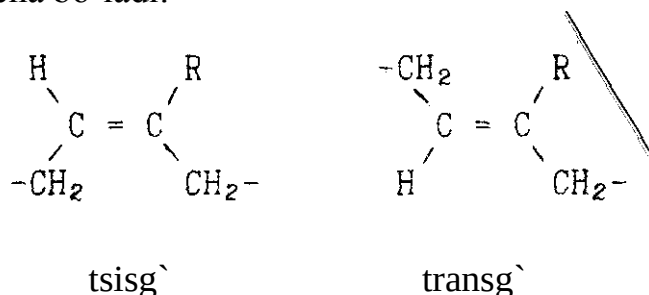
Zanjir konfiguratsiyasi fakat kimyoviy boglarni uzish, ya'ni kimeviy reaksiya xisobiga uzgarishi mumkin.

Zanjirning kamtashluvchan bulagining konfiguratsiyasi monomer zvenolarining zanjir bshlab orientatsiyalanishi, zvenolarning birikish konfiguratsiyasi (yaqin masofadagi tartib), kaa bloklarni birikish konfiguratsiyasi (uzoq masofadagi tartib), polimer zanjiri tekisligiga nisbatan urinbosarlarning fazoda joylashishi va geometrik (tsisg` va transg`) izomeriya, (agar zanjirda kush bog bulsa) va zanjir konfiguratsiyasi bilan ayushshnadi.

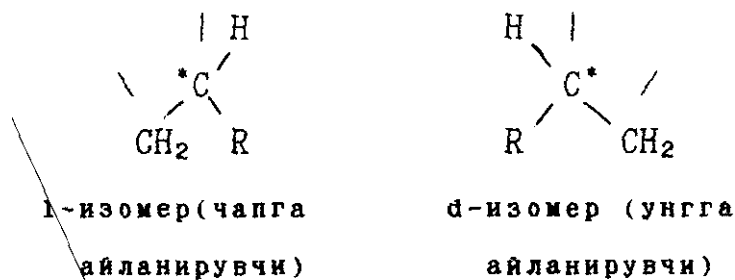
Yakin masofadagi tartib bu bir necha kushni zvenolar uzunligida ularning tartibli joylashishi.

Uzoq masofadagi tartib bu zvenolar o'lchamidan juda katta masofada ularni tartibli joylashishidir.

Zveno konfiguratsiyasi tarkibida to'yinmagan bog' bo'lgan zanjir uchun quyidagicha bo'ladi:

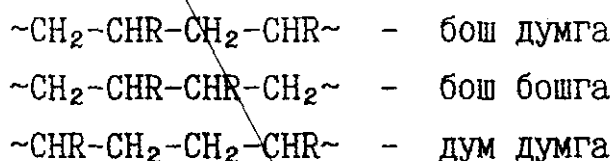


Asimmetrik uglerod atomini ushlab turuvchi to'yingan zanjir uchun quyidagi konfiguratsiyalar xos:



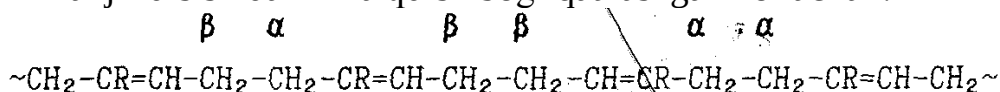
Zvenolarni zanjir buylab yaqin masofada tartibli joylashishi g`strukturaviy izomerlanishni va fazoda tartibli joylashishi g` fazoviy izomerlanishni farqlashadi.

Makromolekula xosil bulishi jaraenida monomer koldiklari birg`biri bilan turlicha birikishi mumkin: boshg`boshga ($\beta\text{g}\beta$), dumg`dumga ($\alpha\text{g}\alpha$) va bosh dumga ($\alpha - \beta$) kabi. Masalan:

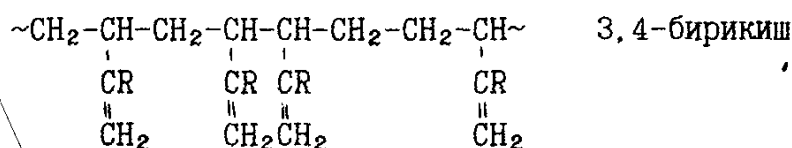
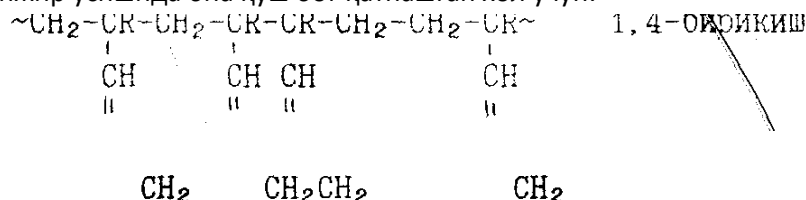


Dien uglevodorod polimerlarida quyidagi izomerlar mavjud bulishi mumkin:

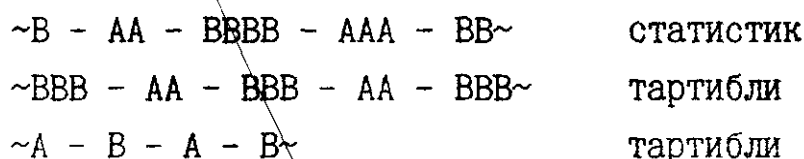
zanjir o`shida ikkila qo`sh bog` qatnashgan hol uchun:



zanjir uchi bina qo`sh bog` qatnashgan hol uchun:

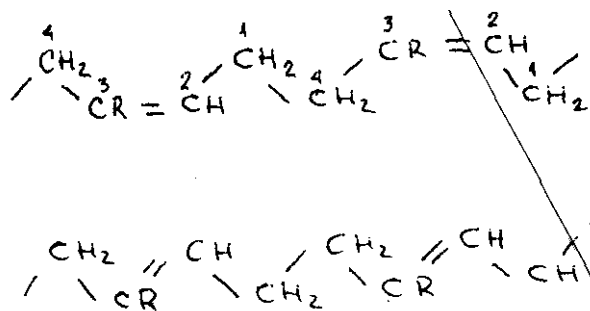


Sopolsherlarda xosil bulishi mumkin bulgan strukturaviy izomerlar soni ortadi. Sopolimerlarda monomer zvenolarini zanjir bo`ylab statistik yoki tartibli taqsimlanishi bo`lishi mumkin.



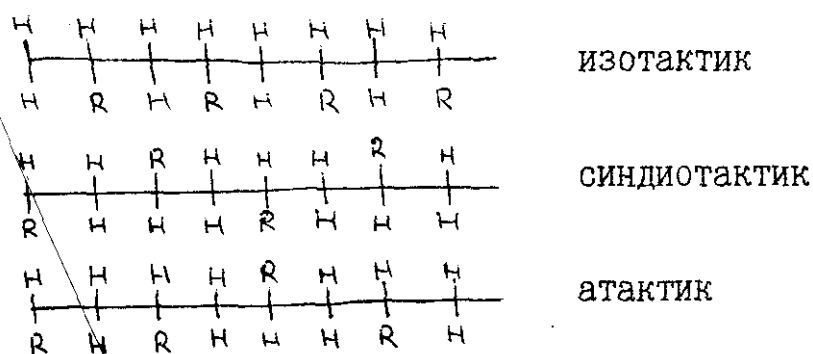
Fazoviy izomeriya Stereo (fazoviy) tartibli polimerlarda oldingi va keyingi birikuvchi zvenolar bir xil izomer shaklida bo`ladi. —
 $\text{SN}_2\text{g}\text{SRg}\text{SNg}\text{SN}_2\text{g}$ zvenolardan tashkil topgan polimerlarda zvenolarni

1,4g`tsisg`, 1,4g`transg` birikishi hisobiga quyidagi stereo izomer strukturalar hosil bo`ladi.



Bu turdagi polimerlar uchun stereoizomer tekisligi bulib qo`sh bog`lar tekisligi xizmat kiladi.

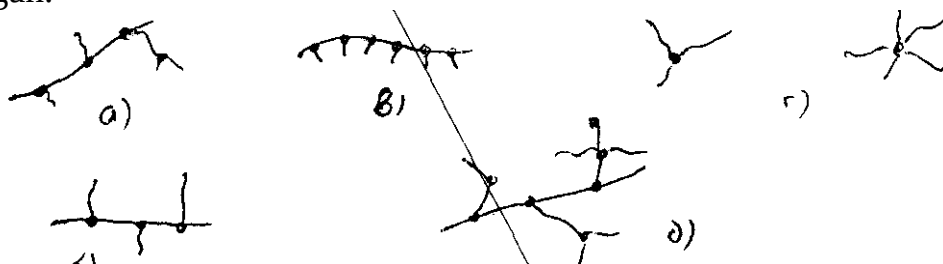
Stereoizomer tekisligiga nisbatan o`rinbosalarni joylashishi buyicha izotaktik, sindiotaktik va ataktik polimerlarni farqlashadi.



Zanjir konfiguratsiyasi zvenolar yoki bloklarni ketmag`ket uzoq masofada tartibli joylashishib birikishi bilan aniklanadi. Bunda chizikli polimer hosil bo`ladi.

Ko`p polimerlarda tarmoqlanish kuzatiladi.

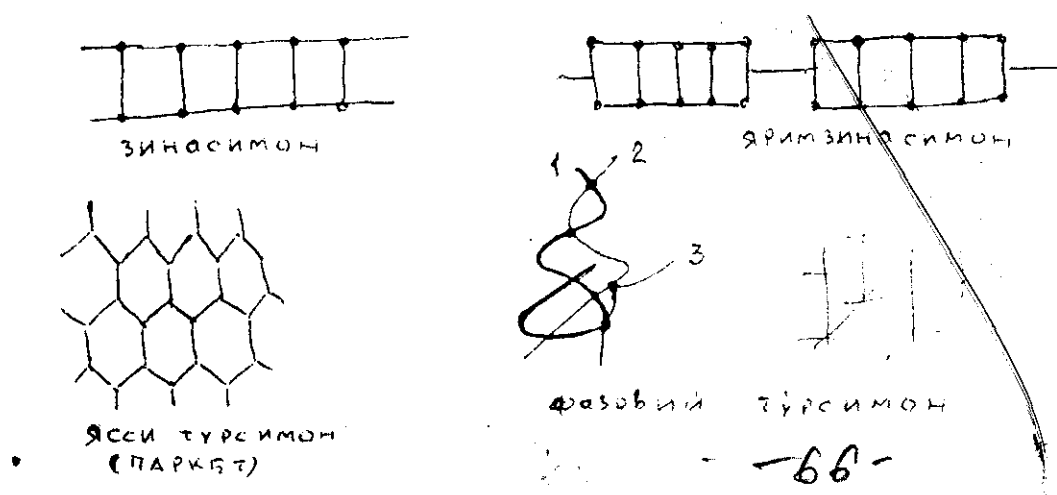
1 uzunlikdagi asosiy zanjir bilan birga u bilan kimyoviy bog`langan l<sub>1</sub> uzunlikdagi yonaki zanjirlari ham bo`lgan polimerlar tarmoklangan polimerlar deyiladi. Yonaki va asosiy zanjirlar bir xil zvenolardan tashkil topgan.



a) g` kalta yonaki zanjirli, b) uzun yonaki zanjirli, v) taroqsimon, g) yulduzsimon, d) statistik tarmoklangan polimerlar.

Makromolekulalar o`zaro ko`prik bog`lar bilan biriksa to`rsimon polimerlar hosil bo`ladi.

To`rsimon polimerlarning quyidagi turlari mavjuddir:



Polimerlarni kimyoviy tarkibi buyicha turliq`tumanligi

Bu turdagi turli tumanlikda bitta zanjirda turli tartibdagi zvenolar mavjud buladi. Masalan polivinil spirti, tsellyuloza efirlari va x.k. Odatda bu turdagi turli tumanlik polimer analogik o`zgarishlar bilan olingan polimerlarda ko`proq uchraydi.

Tayanch so`z va iboralar

Ko figuratsiya,yakin masofadagi tartib, uzok masofadagi tartib, zveno konfiguratsiyasi, strukturaviy izomeriya, sopolimerdagi strukturaviy izomeriya, fazoviy izomeriya, zanjir konfiguratsiyasi, tarmoqlangan, chiziqli, turlangan polimerlar, kimyoviy tarkib bo`yicha turliq`tumanlik.

Kaytarish uchun savollar

1. Konfiguratsiyaga ta`rif bering.
2. Polimerlar uchun konfiguratsiyaning kandy turlari xosdir?
3. Zveno konfiguratsiyasi nima?
4. Kandy fazoviy izomerlarni bilasiz?
5. Sopolimerlar uchun kandy strukturaviy izomeriya xos?
6. Fazoviy izomeriya nima?
7. Zanjir konfiguratsiyasi kandy buladi?
8. Polimerlardagi kimyoviy tarkib bo`yicha turliq`tumanliklar qandy bo`ladi?
9. Zanjir konfiguratsiyasini qandy o`zgartirish mumkin?
10. Makromolekula xosil bulish jarayonida monomer qoldiqlarini bir biri bilan birikish turlarini ko`rsating (boshg`boshga, boshg`dumga, dumg`dumga).

Foydalanish uchun adabietlar

Asosiylari

1. Kuleznov V.N., Shershnev V.A. Ximiya i fizika polimerov. M., Vqsshaya shkola, 1988, 312 s.
2. Semchikov Yu. D., Jiltsov S.F., Kataeva V.N. Vvedenie v ximiyu polimerov. M.: Vqsshaya shkola, 1988, 151 s.

3. Askarov M. A., Yoriev O., Yodgorov Ye. Polimerlar fizikasi va kimyosi, Toshkent, O'qituvchi, 1993.

Qo'shimchalari

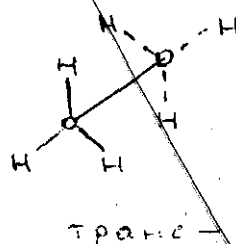
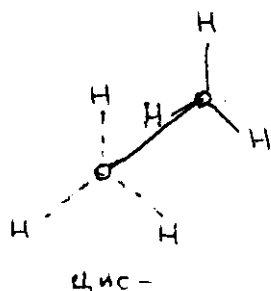
1. Strepixeev A.A., Derevitskaya V.A. Osnovq ximii vqsokomolekulyarg`nqx soedineniy. M.: Ximiya, 1976, 437 s.
2. Oudian Dj. Osnovq ximii polimerov. M.: Mir, 1974, 614 s.
3. Perepechko I.I. Vvedenie v fiziku polimerov. M.: Ximiya, 1978, 312 s.

MA'RUZA 10

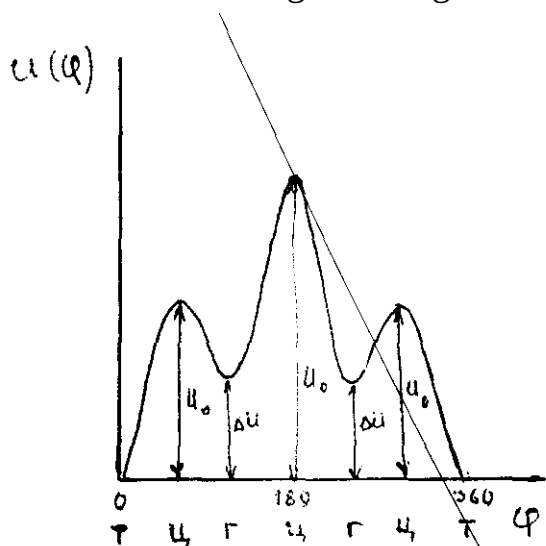
Individual makromolekulalarning strukturasi

Makromolekulalarning o'lchami, shakli va konformatsiyasi.

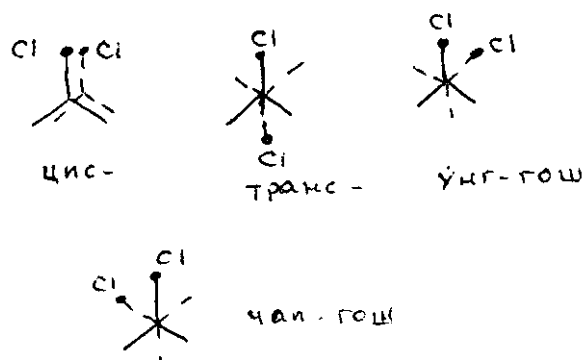
Makromolekulalarning o'lchamlari uning uzunligi va diametri bilan aniklanadi. Makromolekulada uni tashkil kalgan atomlar, atomlar guruxlari (xususan bnaki tarmokdardagi) o'rtasidagi o'zaro ta'sir va absolyut noldan farqli istalgan temperaturada issiklik harakati mavjuddir. Bu har bir vaqt davomida makromolekulaga konformatsiya xosilligini kelib chikaradi. Har bir konformatsiya fazoda atom, atom guruhlarning ma'lum bir tartibda joylashishi bilan xarakterlanadi. Bir konformatsiyadan ikkinchi konformatsiyaga o'tish issiqlik yoki tashqi kuchlar ta'sirida kimyoviy bog' uzilmasidan σ g' bog atrofida burilish, tebranish xisobiga amalga oshadi. Minimal energetik xolatga to'g'ri keluvchi konformatsiya turgun bo'lib konformer deyiladi. Konformatsion izomerlarga organik moddalarg'ning tsig' va transg' izomerlanishi misol bo'la oladi. Masalan, etan molekulasida quyidagi ikkita xolatlar bo'lishi mumkin:



Transg' forma energetik eng kulay xolatdir va unga minimal energiya to'g'ri keladi. Konformatsion o'zgarish bitta SN_3g guruxini σ g'bog' atrofida 60° ga burilishi hisobiga sodir bo'ladi. Bunda sistemaning potentsial energiyasi U_T dan U_{ts} h U_0 gacha o'zgaradi. Bu burilishni amalga oshirish uchun potentsial to'siqni (U_0) oshib o'tish kerak bo'ladi.



Molekula strukturasiining murakkablashishi potentsial to'siq (U_0) ni oshirib, oddiy bog'lar atrofida aylanishi yanada qiyinlashtiradi. Masalan, dixloretnan $S1SN_2SN_2S1$ quyidagi holatlarda bo'lishi mumkin.



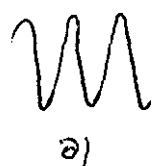
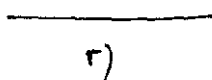
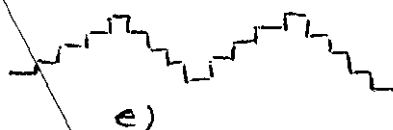
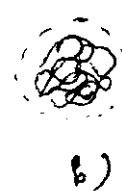
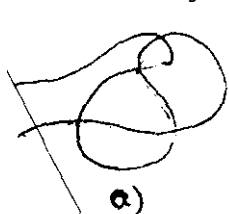
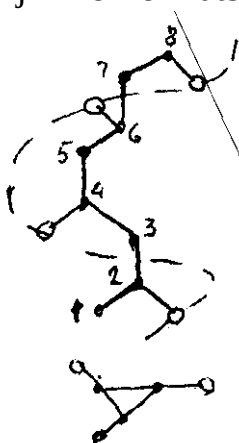
Gosh shaklning transg` shakliga nisbatan turgunligi kam ( $U_G > T_t$ ) Bir konformatsiyadan ikkinchi konformatsiyaga utish uchun  $kT > U_0$  bulishi kerak.  $U_0$  ning kiymati (mikdori) o`rinbosar turiga, uning qutbliligiga bog`liq: o`rinbosarni qutbliligi va hajmi ortishi bilan U_0 ortadi.

Monomerlardan polimerlarga o`tilganda aylanishning tormozlanganligi ortadi. Polimerlarda aylanishi amalga oshishi uchun zanjirdagi valent burchaklari mustaxkamlanmagan va asosiy zanjirlardagi o`rinbosarlarning ta`siri bo`lmasligi kerak. Bunday zanjirning zvenolari istalgan konformatsiyalarni qabul qila oladi. Bunday zanjirlar amalda uchramaydi va ularni erkin tuzilgan zanjirlar deyiladi.

Real makromolekulalarda valent burchaklar mustahkamlangandir. Bu konformatsiyalar sonini kamayishiga olib keladi.

Konformatsiyalar soni va ularning mavjudlik ehtimolligi molekulyar va makromolekulalararo ta`sirining mavjudligi bilan belgilanadi. Yuqorida aytilganlar bilan birga polimerlarda yaqin va uzoq masofadagi tartiblarning mavjudligi oddiy bog atrofida aylanishining tormozlanganligining sababchilaridir. Zanjir buylab uzoq masofada o`rinbosarlarni fazoda birg`biriga nisbatan joylashishi uzoq masofada konformatsion tartib namoyon bo`lishiga olib keladi.

Zanjir konformatsiyasi bu issik,lik xarag`kati va tasho` kuchlar ta`sirida makromolekula ega buladigan ulcham va ma`lum bir o`akldir. Makromolekulalarning k;ug`yidagi konformatsiyalarini fark;lashadi:

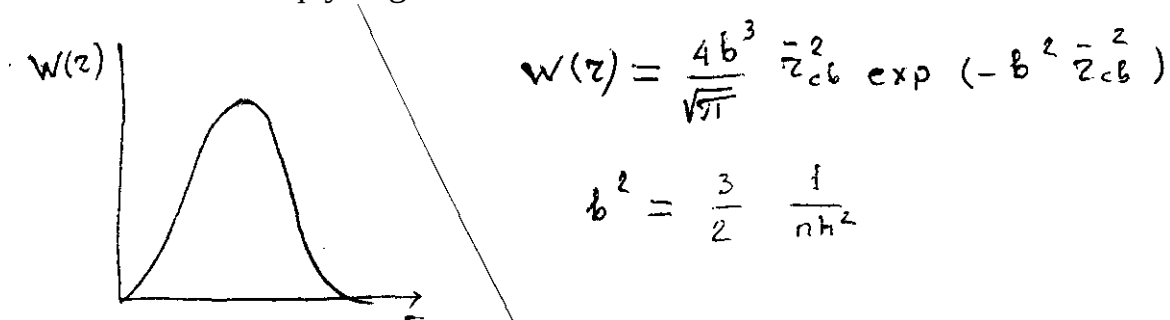


a) statistik talaba; b) spiral; v) globula; g) chizikli (tor); d) buklangan; ye) kalenval tirsakli). Tashki faktorlar (temperatura va kuchlanish) ta'sirida makromolekula konformatsiyasi uzgarishi mumkin. Shu sababli g'alayonlatuvchi faktorlar yo'qligidan konformatsiya xdkida suz yuritish mumkin.

Makromolekula uzunligining xarakteristikasi konformatsiyadan kat'iy nazar uning uchlari orasidagi masofa r dir. Butunlay yoyilgan zanjir uchun $r = r_0$. Bu zanjir uzunligini konj. yoki zanjirning gidrodinamik uzunligi deb ataladi. Butunlay uraltn makromolekula uchun $r = 0$. Oraliq konformatsiyalar uchun $0 < r < r_0$. Makromolekula doimo harakatda bo'lib konformatsiya o'zgarib turgani uchun r o'rtacha qiymat bo'lib makromolekula bir uchidan ikkinchi uchiga utkazilgan vektordir.

Makromolekula uchlari orasidagi masofa shu masofani urtacha kvadrati r^2 yoki o'rtacha kvadrat masofa $(r^2)^{1/2}$ bilan xarakterlanadi.

Makromolekula uchlari orasidagi masofaning absolyut qiymatining taqsimlanish egri chizigi quyidagi ko'rinishga ega bo'lib bu taqsimlanishning matematik ifodasi quyidagichadir.



$W(r)$ g' zanjir mavjudligishshng termodinamik ehtimolligi;

n g' qaytariluvchi zvenolarning soni;

h g' zveno uzunligi;

r_{sv} g' erkin tuzilgan zanjir uchlari orasidagi masofa;

b g' konstanta.

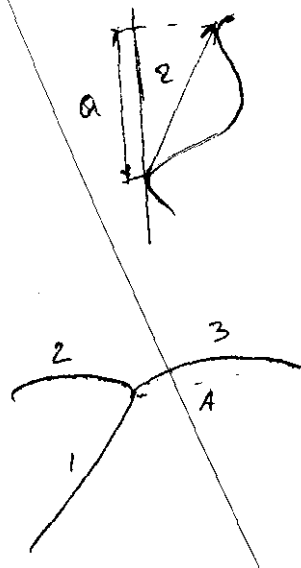
Zanjir uchlari urtasidagi ehtimolligi eng katta masofa quyidagi formula buyicha aniqlanadi:

$$r_{\text{bog, max}}^2 = \frac{3}{2} n l_{\text{zb}}^2 = n l_{\text{bog}}^2 \frac{1 + \cos \beta}{1 - \cos \beta} = l_{\text{bog}}^2 \sqrt{2 M / M_{\text{zb}}}$$

l_{bog} g' bog' uzunligi; $n h M / M_{\text{zv}}$ (M va M_{zv} g' polimer va zvenoning MM; β g' valent burchakka qo'shimcha burchak,

Makromolekulalarning halqalanganlik darajasi $1/(r)^{1/2}$ nisbat bilan baholanadi, ya'ni u ham polimerning MM bog'liq.

Makromolekula uchlari orasidagi masofa uning persistent uzunligi, bilan ham baholanishi mumkin. Agar makromolekulami uzluksiz chuvalchang sifatida qarasak, r vektorning kalava uchiga o'tkazilgan urinmadagi proektsiyasi zanjirning persistent uzunligidir.



Makromolekulada shunday uchastkalarni (bulaklarni) ajratish mumkinki, ularning konformatsiyasi zanjirning boshqa uchastkalariga bog'liq bo'lmaydi. Zanjirning bunday uchastkasi A ning holati qo'shni uchastkalarga bog'liq bo'lmaydi va ularni termodinamik segment yoki kun segmenti deyiladi.

Real zanjirlar uchun makromolekula uchlari orasidagi masofaning absolyut qiymatlarining taqsimlanishi quyidagicha ifodalanadi:

$$W(\bar{r}) = \frac{4b^3}{\sqrt{\pi}} \bar{r}^2 \exp(-b^2 \bar{r}^2)$$

$$b^2 = \frac{3}{2} \frac{1}{A^2 z}$$

A g` segment uzunligi, z g` segmentlar soni, r^2 g` real zanjir uchlari orasidagi masofaning kvadrati..

Taqsimlanish egri chizigining maksimumida kalava o'lchami quyidagiga teng:

$$\bar{r}^2 = \frac{3}{2} z A^2 = n l^2 \cos \beta \frac{1 + \cos \beta}{1 - \cos \beta} \frac{1 + \cos \varphi}{1 - \cos \varphi}$$

φ g` aylanish imkoni bo'lgan o'rtacha burchak  $\cos \varphi$ ,  $r^2$  g` cho'zilgan konformatsiya bo'lish ehtimolli katta bo'lgan hol. $\cos \varphi$ bu erkin aylanishning sharti bo'lib, barcha tormozlangan aylanish hollari uchun $\cos \varphi$ quyidagicha aniklanadi:

$U_0(\varphi)$ g` aylanishning potentsial to'sig'i;

k g` Boltsman konstantasi.

Oxirgi ifodadan ko'rinadiki, 2 ta chegaraviy holat mavjud.

$U_0(\varphi) \ll kT$ – aylanish tormozlanmagan bo'lib makromolekula cheksiz sonli konformatsiya qabul qiladi.

$U_0(\varphi) \gg kT$ – aylanish tormozlangan sistema energiyasi $U_0(\varphi)$ ni yengib o'tishga yetmaydi. Makromolekula cho'zilgan zanjir shaklda buladi.

Tayanch suz va iboralar

Konformatsiya, konformer, tsisg`, transg`izomerlanish, potentsial tusiq, erkin tuzilgan zanjir, uzoq masofada konformatsion tartib, makromolekula konformatsiya turlari, zanjir gidrodinamik uzunligi, makromolekula uchlari orasidagi masofa, taksimlanish egri chizigi, termodinamik segment, erkin aylanish sharti.

Qaytarish uchun savollar

1. Makromolekula konformatsiyasi deganda nima tushuniladi?
2. Kandy konformatsion izomerlarni bilasiz?

3. Ichki aylanishga karshlik kiluvchi potentsial tusik nima va uning kiymati nimalarga boglik buladi?
4. Erkin tuzilgan zanjir deb nimaga aytiladi va uni vazifasi nima?
5. Makromolekulani konformatsiyalarini qanday turlari mavjud?
6. Makromolekula konformatsiyasini miqdoriy baxolash uchun qanday ko'rsatkich ishlatiladi?
7. Zanjir uchlari orasidagi masofani taqsimlanish egri chizig'i va unga mos keluvchi matematik ifodani bayon kiling. Makromolekula uchlari orasidagi masofani baxolashni yana kanday mezonlari bor?
8. Termodinamik segment tushunchasini tavsiflab bering.
9. Makromolekulaning erkin aylanish shartini tavsiflab bering.
11. Zanjir konformatsiyasi nima?

Foydalanish uchun adabietlar

Asosiylari

1. Kuleznov V.N., Shershnev V.A. Ximiya i fizika polimerov. M., Vqsshaya shkola, 1988, 312 s.
2. Semchikov Yu. D., Jiltsov S.F., Kataeva V.N. Vvedenie v ximiyu polimerov. M.: Vqsshaya shkola, 1988, 151 s.
3. Askarov M. A., Yoriev O., Yodgorov Ye. Polimerlar fizikasi va kimyosi, Toshkent, O'qituvchi, 1993.

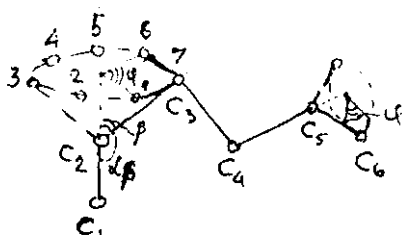
Qo'shimchalari

1. Strepixeev A.A., Derevitskaya V.A. Osnovq ximii vqsokomolekulyarg'nqx soedineniy. M.: Ximiya, 1976, 437 s.
2. Oudian Dj. Osnovq ximii polimerov. M.: Mir, 1974, 614 s.
3. Perepechko I.I. Vvedenie v fiziku polimerov. M.: Ximiya, 1978, 312 s.

Ma'ruza 11

Polimerlar egiluvchanligi

Polimerlarning fizik xossalari ularning kimviy tuzilishi bilan belgilanadi. Biroq fizik xossalari va kimyoviy tuzilish orasidagi bog'liqlik o'ta murakkabdir. Bu bog'liqlikni tushunish uchun polimerlarning egiluvchanligi termini kiritilgan bo'lib, ichki molekulyar issiqlik harakati yoki tashqi kuchlar ta'sirida makromolekulani o'z konformatsiyasini o'zgartirish qobiliyati polimerning egiluvchanligidir. Egiluvchanlik faqat polimerlarga xos bo'lib, ularning muhim xossasidir. Makromolekulalar konformatsiyasi zvenolarning asosiy zanjirning σ g' boglari atrofida tormozlangan aylanishi natijasida o'zgaradi. Shunday kilib zanjir egiluvchanligi makromolekulalardagi σ g' bog atrofida ichki aylanishning yengilligi bilan belgilanadi. Zvenolarni g'Sg'Sg' bog atrofida aylanishini quyidagicha tasavvur qilish mumkin.



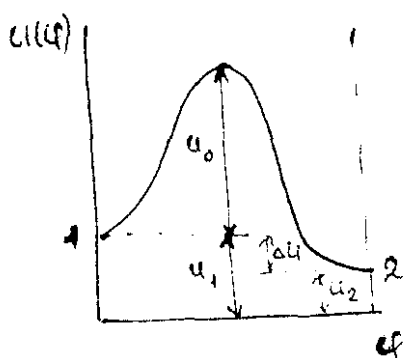
α g' valent burchak

β g' valent burchakni tuldiruvchi burchak

φ g' ichki aylanish burchagi

1, 2, 3, 4, 5, 6 va punktir chiziq g' suyultirilgan eritmalarda aylanish traektoriyasi;

1, 6, 7 va uzluksiz chiziq g' qattiq agregat holatda ilgari lanmag' kaytma tebranish oblasti.



U_1 energiyali bir konformatsiyadan U_2 energiyali ikkinchi konformatsiyaga zvenosini φ burchakka burilish natijasida σ g' bog atrofida aylanayotgan zvenoning $U(\varphi)$ potentsial energiyaning o'zgarishi quyidagi ko'rinishga ega.

Termodinamik egiluvchanlik

Ichki issiqlik harakati natijasida 1g' konformatsiyadan 2g' konformatsiyaga o'tish qobiliyati bilan xarakterlanadi. ΔU ning qiymatiga bog'liq.

Termodinamik egiluvchanlik quyidagi ko'rsatgichlar bilan baholanadi: birlik parametri (σ_j)

$$\sigma_{\varphi} = \frac{(\bar{z}^2)^{1/2}}{(\bar{z}_{\varphi T_3}^2)^{1/2}}$$

g' real zanjirning uchlari o'rtasidagi urtacha kvadrat masofa.

$$(\bar{z}_{\varphi T_3}^2)^{1/2}$$

g` erkin tuzilgan zanjirning uchlari o`rtasidagi o`rta kvadrat masofa.

Bu kursatgich sigmentlari valent boglar atrofida aylanishadi, ularning deformatsiyaga uchramagan holatida qo`llaniladi. Bunda nadmolekulyar strukturaga uzgarmas bo`ladi.

Termodinamik sigmentning uzunligi (A)

Bu n g` sonli zvenoning shunday ketmag`ketlio`ni, u uzini n+1 zvenoga bogliq bo`lmagan holda tutadi. Butkul egiluvchan zanjir uchun A qaytariluvchi elementar zveno uzunligiga teng. Butkul bikr zanjir uchun Ahl (l g` zanjirning gidrodinamik uzunligi).

Persistent uzunlik (a) ham egiluvchanligini xarakterlaydi. Odamda $a \approx A/2$.

Florining egiluvchanlik parametri (f_0) makromolekuladagi egiluvchan boglar miadorini xarakterlaydi. Bu parametr egiluvchanlikning miqdoriy kriteriysidir.

$f_0 > 0.63$ egiluvchan polimer

$f_0 < 0.63$ bikr zanjirli polimer.

Termodinamik egiluvchanlik polimerning kimyoviy tuzilishiga bogliq. Dien qatorga mansub ($g`SN_2g`SNhSNg`SN_2g`$) polimerlar vinil polimerlardan ko`ra ko`proq egiluvchan buladilar. $g`Sig`Og`$ ,  $g`Sg`Og`$ kabi boglar saqllovchi zanjirlarning ham egiluvchanligi yuqori bo`ladi.

Vinil polimerlarda zanjirga qutbli o`rinbosarlarning kiritilishi ularning egiluvchanligini biroz kamaytiradi. Polimerlarda Ng`bog hosil kiluvchi guruxlar, o`rinbosarlarning bo`lishi aromatik guruxlarning bo`lishi egiluvchanlikni kamayishiga olib keladi.

Kinetik egiluvchanlik

Bir konformatsiyadan ikkinchi konformatsiyaga o`tish tezligini ko`rsatadi. Bu utishda potentsial to`siqni yengib o`tish kerak bo`ladi. Kinetik egiluvchanlik potentsial to`siq qiymatidan molekulyar massadan, polimerlarning choklanish darajasidan va temperaturaga boglik.

Potentsial to`siq qo`shni zvenolardagi atom va atom guruxlarning o`zaro ta`siri bilan belgilanib o`rinbosarlarning kutbliligiga bog`liq. Potentsial to`siq qiymat kichik bo`lgan polimerlar yuqori kinetik egiluvchanlikka ega. Odatda polimer tarkibida gruppalarning bo`lishi, o`rinbosarlarning hajmini ortishi kinetik egiluvchanlikni kamaytiradi. Kinetik egiluvchanlik kinetik sigment qiymati bilan baholanadi. Kinetik sigment deganda zanjirning kinetik egiluvchanligini namoen qila oladigan uzunligi tushuniladi.

Polimerning molekulyar massasi

Bu kursatgich potentsial tusiq balandligiga ta`sir qilmaydi. Ammo zanjir uzunligining o`sishi kinetik egiluvchanchanlikni ortishiga olib keladi.

Polimerning turlanish darajasi

To`rsimon struktura hosil bo`lishi va uning zichligining ortishi egiluvchanlikni kamaytiradi.

Temperatura

Temperatura ortishi bilan makromolekulaning kinetik energiyasi ortadi. Natijada potentsial tusikni oshib utish ehtimolligi ko'payadi, bu o'z navbatida kinetik egiluvchanligining ortishiga sabab buladi.

Aloxida makromolekula uchun qayd qilingan qonuniyatlar makromolekulalar to'plamidan tashkil topgan (kondensirovannoe sostoyanie) polimerlar uchun ham tadbiq qilinishi mumkin. Bu holatdagi polimerlarning ksinetik egiluvchanligining o'lchami sifatida mexanik sigment namoyon bo'ladi. Mexanik sigment polimer molekulyar zanjirning shunday mingiyal qiymatiki, undan boshlab kinetik egiluvchanlik namoyon bo'ladi. Bir xil molekulyar massa qiymatida mexanik sigmentning kattaligi shishalanish va oquvchanlik temperaturasiga bog'lik.

T_{sh} g' egiluvchanlik namoyon bo'lishning quyi temperatura chegarasidir;

T_0 g' konformatsiya uzgarishining yuqori temperatura chegarasidir.

Qattiq agregat holatdagi polimerlarda kinetik egiluvchanlik ularning molekulyar massasiga bog'liq emas. Lekin polimerlarning molekulyar va nadmolekulyar strukturasiga bogliq. Amorf polimerlarning egiluvchanligi yuqori. Orientatsiyalanish kinetik egiluvchanlikning kamayishiga olib keladi.

Tayanch suz va iboralar

Egiluvchanlik, ichki aylanish, aylanaetgan zveno potentsial energiyasi, aylanish extimolligi, termodinamik egiluvchanlik, kinetik egiluvchanlik, termodinamik egiluvchanlik baxolash, bikrlilik parametri, termodinamik segment uzunligi, persistent uzunlik, Flori egiluvchanlik parametri, zanjir kimeviy tuzilishi termodinamik egiluvchanshshgiga ta'siri, kinetik egiluvchanlik, tasir qiluvchi omillar, potentsial tusiq, kinetik segment, polimer molekulyar massasi, polimer turlanish darajasi, temperatura, mexanik segment.

Kaytarish uchun savollar

1. Polimerning egiluvchanligi deganda nima tushunasiz? 2. Zanjir egiluvchanligi nima bilan belgilanadi?
3. Oddiy bog' atrofida aylanaetgan zvenonng potentsial energiyasi qanday o'zgaradi?
4. Zanjir egiluvchanligini qanday turlarini farqlashadi?
5. Termodinamik egiluvchanlik nima?
6. Termodinamik egiluvchanlik qanday ko'rsatkichlar bilan baxolanadi?
7. Polimerning kimyoviy tuzilishining termodinamik egiluvchanlikka ta'siri qanday bo'ladi?
8. Kinetik egiluvchanlik nima?
9. Kinetik egiluvchanlik qanday omillarga boglik?

10. Bikrlik parametri nima va u qanday ifodalanadi?

Foydalanish uchun adabietlar

Asosiylari

1. Kuleznov V.N., Shershnev V.A. Ximiya i fizika polimerov. M., Vqsshaya shkola, 1988, 312 s.
2. Semchikov Yu. D., Jiltsov S.F., Kataeva V.N. Vvedenie v ximiyu polimerov. M.: Vqsshaya shkola, 1988, 151 s.
3. Askarov M. A., Yoriev O., Yodgorov Ye. Polimerlar fizikasi va kimyosi, Toshkent, O'qituvchi, 1993.

Qo'shimchalari

1. Perepechko I.I. Vvedenie v fiziku polimerov. M.: Ximiya, 1978, 312 s.

Ma'ruza 12

Yuqori molekulyar massali birikmalarning agregat va fazaviy holatlari **Polimerlarda fazaviy o'tishlar** **Agregat va fazaviy xolatlar**

Quyi molekulyar massali birikmalar 3 xil fazaviy xolatlarda bo'lishi mumkin: kristall, suyuq va gazsimon. Bu xolatlar molekulalarni birg'biriga nisbatan joylashish tartibi bilan farklanadi.

Kristall fazaviy xolat kristall panjaraning mavjudligi va fazoda uning yo'nalishida polimerlar yoki atomlar joylashishida uzoq masofada tartib bilan xarakterlanadi.

Suyuq fazaviy xolatni ko'pincha amorf holat deyiladi. Bunga sabab unda kristall panjaraning yo'qligi va atom va molekulyar joylashishida yaqin masofada tartibning mavjudligidir. Amorf moddalar ham molekula yoki atomlarning zich joylashuvi bilan xarakterlanadi Ammo bu zichlik kristall jinslar zichligidan kichikdir. Polimeralar 2 xil fazaviy xolatda: kristall va amorf xolatlarda bo'ladilar.

Quyi molekulyar massali birikmalar 3 xil agregat xolatda bo'ladilar: gazsimon suyuq va qattiq. Bu xolatlar atom va molekulyar joylashish zichligida, xarakatlanish xarakterida va mexanik ta'sir natijasida uzini tutishi bilan farqlanadi. Qattiq agregat xolatga kristall va amorf fazaviy xolatlar mos tushadi. Qattiq amorf jismlar shishasimon jismlar deb ataladi. Polimerlarning suyuq agregat xolatiga qovushqoq oquvchan xolat deb ataladi.

Yuqori qaytar deformatsiya xarakterli bo'lgan polimerning holati yuqori elastik xolat deyiladi. Shishasimon, yuqori elastik va qovushqoq, oquvchan xolatlar polimerlarning fizik xolatlari deyiladi. Suyuq polimerlarning qattiq shishasimon xolatga o'tish temperaturasi shishalanish temperaturasi deyiladi. Polimerda sezilarli qovushqoq oquvchanlik deformatsiyasi uchraydigan temperatura okuvchanlik temperaturasi deyiladi.

Fazaviy utishlar Bir fazoviy holatdan 2g`fazoviy holatga o'tishi fazaviy o'tishlar deyiladi. Bu o'tishlar molekulaning joylanishini o'zgarishi bilan va moddaning termodinamika xossalari uzgarishi bilan bog'liq. Birinchi va ikkinchi turdagi fazaviy utishlarni farklashadi.

Birinchi turdagi fazaviy utish ichki energiyani, xajmni, entropiyani o'zgarishi bilan sodir bo'lib unda issiqlik effekti kuzatiladi.

Ikkinchi turdagi fazaviy utish ichki energiyani, entalpiyani, xajmni va temperaturaning uzluksiz o'zgarishi bilan sodir bulib, issiqlik yutilmaydi ham, ajralib chiqmaydi ham. Ammo erkin energiyani bosim va temperatura buyicha 2g`xosilalari sakrab o'zgaradi. Demak, moddaning issiklik sigimi, xajm kengayishining issiqlik koeffitsienti va izotermik siqiluvchanlik kabi xossalari sakrab o'zgaradi.

Kristallanish bu birinchi turdagi fazaviy o'tish bo'lib makromog`lekulalarning joylashish tartibini va ularni termodinamik xossalag`rini uzgarishi bilan xarakterlarni, issiqlik effekti bilan sodir buladi. Shishalanish yuqori elastik holatdan shishasimon holatga o'tish bo'lib fazaviy o'tish emasdir.

Shishasimon x.olat va shishalanish

Shishasimon holat (qattiq agregat holat) makromolekulaning joylashish zichligining yukoriligi bilan xarakterlanadi. Ularning joylashish zichligi joylashish koeffitsienti bilan baholanadi.

Segmentlarning strukturaviy relaksatsiya vaqti quyidagi formuladan topiladi:

$$\tau^* = A \exp (U/kT)$$

Ah 10^{12} g` konstanta, U g` segmentlarning xfrakatlanishining aktivlanish energiyasi. K g` Boltsman doimiysi; T – temperatura

Shunday kilib, temperaturaning kamayishi τ^* ni o'sishiga olib keladi. Bosim ortishi bilan U ni va τ^* ning ortishi kuzataladi.

Shishalanishning kinetik relaksatsion nazariyasi bu hodisani doimiy normal bosimda temperatura kamayishi yoki doimiy temperaturada bosim ortishi Bilan relaksatsion hodisalarning sekinlashishi kabi talkin qiladi.

Erkin xajm nazariyasi

Bu nazariya asosida shishalanish jaraenida erkin xajm U_s ning kamayishi yetadi. Jism sovitalganda namunada erkin xajm kamayishi sodir buladi.

Erkin xajm nazariyasida shishalanish temperatura sifatida sovitish jarayonida erkin xajmning malum bir uzgarmas qiymatini egallash temperaturasi kabul qilinadi

Shishalanish temperaturasi quyidagi nisbatda anikdanadi:

$$T_{\beta_1} \Delta\beta = f_c; \quad T_{\beta_2} \Delta\beta = V_c/V_T$$

$\Delta\beta\beta_1 - \beta_2$; β_1 va β_2 g` shishalanish temperaturasidan yuqoridagi (β_1) va pastdagi (β_2) xajmiy kengayishning issiqlik koeffitsienti.

$$f_c^e = \frac{V_c^e}{V_T}$$

f_c^e g` geometrik erkin xajmning ulushi

Termodinamik nazariya

Bu nazariya shishalanishning sistemani konformatsion entropiyasi S ning kamayishi bilan boradigan utish deb qaraydi. Shishalanish sistemaning adnformatsion entropiyasini minimal qiymatida sodir bo`ladi. Bu qiymat kuyidagi nisbatdan topiladi:

$$\Delta S = \Delta C_p \ln (T_m/T_2)$$

Tg g` sistemaning konformatsion entropiyasi nolga teng buladigan temperatura. Odatda T_2 shshalanish temperaturasiidan 50% ga kam buladi.

Shishalanishning molekulyar va molekulalararo ta`sirlanish natijasida tugunchalar dosil bo`lib, fluktuatsion tur xosil bulishi bilan xam boglashadi. Bu tur x,osil bulishi uchun molekulyar va molekulalararo ta`sir energiyami issiklik xdrakati energiyasidan katta bulishi kerak.

Polimer faqat temperaturaning pasayishi va bosimning ortishi xlsobigagina emas, balki mexanik maydon ta`sirida xam shishasimon holatga utadi. Bu jarayon mexayik shishalanish deyiladi.

Mexanik ta`sir natijasida makromolekulani konformatsiyasini uzgartirish qobiliyati kuchning ta`sir qilish vaqti t_D va bir konformatsiyadan ikkinchi konformatsiyaga o`tish uchun zarur bulgan vaqt t_n nisbati bilan belgilanadi. $t_n/t_d > 1$ polimer uzini biki sistema kabi tutadi va u konformatsiyasini uzgartira olmaydi. $t_n h T^* U$, u holda mexanik shishalanish sharti $T^*/t_d > 1$ buladi.

Mexanik shishalanish natijasi polimer shishasimon holatga o`tish temperaturasi mexanik shishalanish temperaturari deyiladi.

Mexanik kuch ta`sir qilish tezligi juda kichik bulsa  $T_{msh} h T_{sh}$ , katta bulsa  $T_{msh} > T_{sh}$  bo`ladi.

Tayanch suz va iboralar

Fazaviy xolat, amorf moddalar, polimerlar fazaviy xolati, aregat xolat, shishasimon jismlar, kovushkoq okuvchan xolat, elastik xolat, shishalanish temperaturasi, okuvchanlik temperaturasi, fazaviy utishlar, shishasimon xolat, shshalanish, nazariyalari, relaksatsion kinetik nazariya, erkin xajm nazariyasi, termodinamik nazariya, mexanik shishalanish

Kaytarish uchun savollar

1. Polimerlar qanday agregat xolatlarda bula oladi?
2. Polimerlar ketszday fazaviy xolatlarda bula oladi?
3. Polimerlarga kanday fizik xolatlar xos?
4. Birinchi va ikkinchi fazaviy utishlar nima?
5. Kristallanish va shishalanish fazaviy utishlarga kiradimi?
6. Shishalanish nima va shasimon xolat xususiyatlari kanday?

7. Shishalanishning relaxatsion kinetik nazariyasini baen kiling.
8. Shishalanishi erkin xaam nazariyasini baen kiling..
9. Shishalanishning termodinik nazariyasini baen kiling.
10. Mexanik shishalanish nimaga uni yuzaga kelish shartlari qanaka?

Foydalanish uchun adabiyotlar Asosiylari

1. Semchikov Yu.D., Jiltsov S.F., Kashaeva V. N. Vvedenie v ximiyu polimerov. M., Vqsshaya shkola, 1988, 151 s.
2. Askarov M.A., Ayxodjaev B.O., Alovitdinov A. B. Polimerlar kimyosi, Toshkent, Ukituvchi, 1988 i.

Kushimchalari

4. Strepixeev A.A., Derevitskaya V.A. Osnovq ximii vqsokomolekulyarnqx soedineniy. M., Ximiya, 1976, 437 s.
5. Praktikum po vqsokomolekulyarnqm soedineniyam Pod red. Kabanova V. A. M.: Ximiya, 1985, 224 S.
6. Praktikum po ztsmii i fizike polimerov / Pod red. Kurenkova V.F.. M., Ximiya, 1978.

Ma'ruza 13

Shishasimon (amorf) polimerlanishning mexanik (deformatsion) xossalash

Mexanik xossalari polimerga mexanik kuch ta'sir qilganda uning strukturasining, o'lchamining va shaklining o'zgarish darajasini belgilaydi. Mexanik kuchlarning ta'sir qilish vaqti va qiymatiga qarab polimer materiallar deformatsiyalanadilar yoki ularning yaxlitligi buziladi.

Deformatsion xossalari polimer materiallarni mexanik kuchlanish ta'sirida deformatsiyalanishini xarakterlaydi.

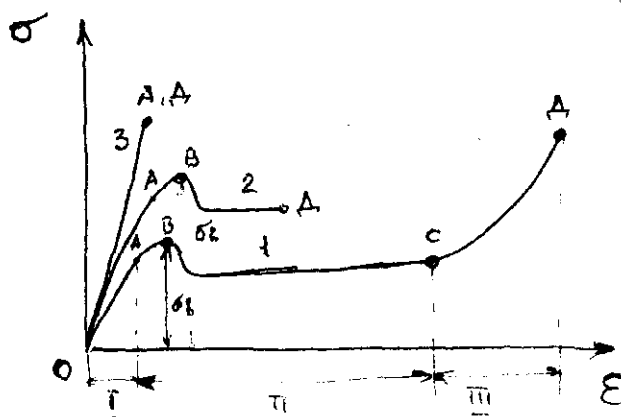
Mexanik xossalari polimer materiallarning mexanik kuchlanish ta'sirida buzilishiga qarshilik kursatish qobiliyatini xarakterlaydi.

Deformatsiyalanish polimer strukturasining va uning xossalariining uzgarishi bilan sodir bo'ladi. Deformatsiya qancha ko'p (kuchli) bulsa, struktura va xossalarning o'zgarishi shunchalik ko'p buladi.

Polimerlarning deformatsion xossalari odatda kuchlanish g` deformatsiya egri chizgi bilan baxolanadi. Shishasimon poimerlar uchun bu egri chizik; kuyidagi kurinishga ega. Shakldan ko`rinadiki, polimerlarning kuchlanish deformatsiya

egri chizigini uch bosqichga bulish mumkin.

1g`bosqich. (OA uchastkasi) polimer qayishqoq deformatsiyalanadi, deformatsiya Guk konuniga buysunadi (kuchlanish deformatsiyasiga tugri proporsional



boglik). Namuna shakli deyarli o'zgarmaydi. Polimerii deformatsion xossalari qayishqoqlik moduli Y_e va qayishqoq deformatsiya Y_e bilan baholanadi,

2g`bosqich. A nuqtadan boshlanadigan kuchlanishning ozgina uzgarishda namunani kuchli (kup) deformatsiyalanishi bilan xarakterlanadi. Bu bosqichdagi deformatsiya shishasimon polimerii "sovuk holda oqishi" deb ham ataladi. Bu bosqich boshida V nuqtada kuchlanish biroz kamayib kamuna ingichkalashadi. Bu namunada buyincha xosil bo'lishiga olib keladi. Namunaning keyingi deformatsiyalanishi buyinchaning chuzilishi hisobiga ruy beradi. Buyincha butun namuna uzunligiga tarqalmaguncha chuziladi. Bunda buyincha kalinligi o'zgarmaydi.

3g`bosqich. S nuqtada barcha namuna bo'yinchaga o'tib bo'ladi. Namuna buyincha shakhsitsa butun uzunligi buylab chuzila boshlaydi. D nuqtada namuna uzgaradi. Bu bosqichda kuchlanish chuzilishga deyarli proporsional uzgaradi.

2g`bosqichda erishilgan deformatsiya namunadan kuch ta'siri olib tashlangandan keyin xam saklanib koladi, ammo bu deformatsiya chin plastik deformatsiya emas. Agar buyinchali namuna kdzdirilsa yoki buktirilsa. buyincha yuqolib namuna dastlabki shaklini tiklaydi. Bu 2g`bosqichdagi deformatsiya yukori elastik deformatsiya ekanligidan dalolat beradi. Odatdagi yuqori

elastik deformatsiyadan farkda u shishalanish temperaturasidan quyida kuzatiladi va uning namoyon bulishi uchun katta miqdorda kuch kerak. Bu xodisa majburiy (zo'raki) yuqori elastik deyilib kuzatilagan deformatsiya majburiy elastik deformatsiya (ϵ_v) deyiladi. Uni yuzaga keltirish kuchlanish esa majburiy yukori elastiklik chegarasi (τ_v) deyiladi.

Kuchlanish g` deformatsiya egri chizigi keltirilgan shaklda 1g`egri chiziq tula, 2g`egri chiziq tula bulmagan deformatsiya egri chiziklaridir.

Buyincha hosil bo'lish yoki sovuk holda oqish mexanizmi 1g`bosqidagi qayishqoq deformatsiyalanishda namunada erkin xajmning ortishi Bilan tushuntiriladi. Bunda kuchlanish ta'sirida makromolekulaning konformatsiyasining o'zgartirish imkonini oshirib, orientatsiyalangan holatga o'tishini ta'minlab beradi, ya'ni polimer yuqori elastik deformatsiyalanish qobiliyatini namoyon kiladi, Bu jarayonga relaksatsion xodisa xarakterlidir. Relaksatsion hodisalar mavjudligi tufayli deformatsiyalanishda A nuqtadan keyin kuchlanish τ ning biroz kamayishi kuzatiladi

Namunaga kuchlanish ta'sir etishi atomlar, atomlar guruxlarining oddiy boglar atrofida aylanishining aktivlanish tusigining qiymatining kamayishiga olib keladi va sovuq holda oqish ehtimolg`

ligini oshiradi. Bu relaksatsion xodisalarni tezlashishiga ham olib keladi. Strukturaviy relaksatsiya vakgi τ^* va kuchlanish bilan belgilanadi.

$$\tau_i^* = B_i \exp \frac{U_0 - \sigma_i \alpha}{kT}$$

U_0 g' atomlar xdrakatlanishining aktivlanish energiyasi;

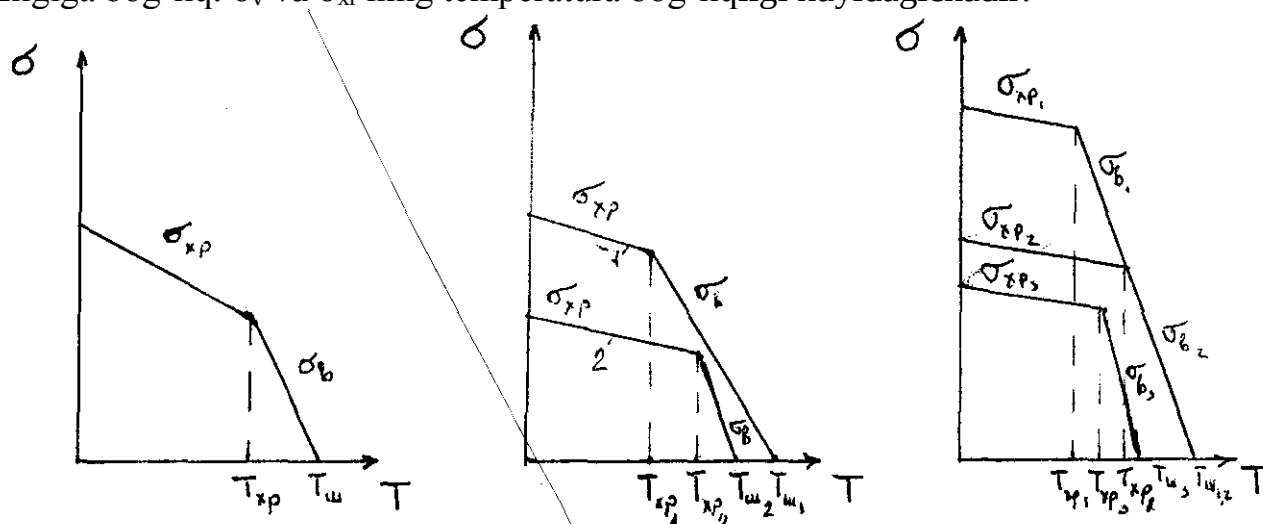
α g' konstanta kuchlanishning kichik qiymatlarida $\alpha\sigma \ll U_0$ va tenglama relaksatsiyani issiqlik harakatiga boglovchi

$$\tau^* hV \text{ yexr } U_0(kT)$$

tenglamaga utadi.

Shishasimon holatda $U_0 \gg (kT)$ bo'lib τ^* ning qiymati yuqori buladi. σ ning katta qiymatlarida ($\alpha\sigma$ g' U_0) bo'lib relaksatsiya vakti qisqarib makromolekula konformatsiyasini uzgartira oladi, ya'ni u yukori elastik deformatsiya namoyon kiladi.

Majburiy yuqori elastiklik chegarasi σ_v temperatura ortishi bilan yoki deformatsiyalanish tezligining kamayishi bilan kamayadi. Bunda deformatsiyalanish darajasi ortadi. Kandaydir temperaturada σ_v nying qiymati polimerning murt buzilish kuchlanish qiymatiga mos tushib qoladi, ya'ni σ_v g' $h\sigma_{xr}$. Bu temperaturada murtlik temperaturasi (T_{xr}) deyiladi. Bu temperaturada deformatsiyalanish egri chizig'i tula bo'lmaydi (3 egri chizik;) va polimer yaxlitligi murt buziladi: A va D nuqtalar ustmag'ust tushadi. Murtlik temperaturasi T_{xr} hamm shishalanish temperaturasi kabi nomuvozanat xarakteristikadir, U deformatsiya turiga siqilish, cho'zilish, siljish va kuchlanish tezligiga bog'liq. σ_v va σ_{xr} ning temperatura bog'liqligi kuyidagichadir:



Misol tariqasida PS va PMMA (T_{sh} 373 K va 383 K mos ravishda) uchun shu boglanishlarni kurib chikaylik. Temperatura o'zgarishi bilan σ_{xr} ning kichik qiymati va σ_v nshg usish tezligining yuqoriligi sababli PS yuqoriroq T_{xr} ega va majburiy yuqori elastiklik intervali ($\Delta T_{vh} T_{sh} g' T_{xr}$), PMMA dan kichikroq bo'ladi. Shu sababli PS zarbaga chidamsiz buladi.

Makromolekulalarning joylashish zichligining kamayishi, MM ning ortishi T_{xr} ni kamaytiradi. Makromolekulalar joylashish zichligining

kamayishi erkin xajmni oshirib relaksatsiyani tezlashtiradi. Bu σ_v ning kamayishiga olib keladi. MM T_{sh} , σ_{xr} va T_{xr} larga ta'sir qiladi.

Shunday qilib shishasimon xolatda polimerlarning deformatsion xossalari qayishqoqlik moduli, majburiy yuqori elastiklik va uning temperaturaga bogliq holda o'zgarishi qayishqoq va majburiy elastiklik deformatsiyalar qiymati bilan xarakterlanadi.

Tayanch so'z va iboralar

Deformatsion xossalari, mexanik xossalari, deformatsiyalanish. kuchlanishg`deformatsiya egri chizigi, amorf polimer deformatsiyalanish bosqichlari, buyincha, majburiy yuqori elastiklik, majburiy elastik deformatsiya, majburiy yuqori elastiklik chegarasi, buyincha xosil bo'lish sababi, deformatsiyalanishda relaksatsion xodisalar, mo'rt buzilish, mo'rt buzilish kuchlanishi, mo'rtlik temperaturasi

Kaytarish uchun savol`r

1. Mexanik kuchlar ta'sir kilganda polimerlar uzini kanday tutadi?
2. Polimerii deformatsiyalanish kanday sodir buladi?
3. Amorf polimerlarni deformatsiyalanish xoli uchun kuchlanishg`deformatsiya egri chizigi kanday kuriyushga ega?
4. Amorf polimerlarni deformatsiyalanish mexanizmini baen kiling.
5. Majburiy yukori elastiklik deganda nimani tushunasiz?
6. Buyincha va buyincha xosil bulish sabablarini nimadan iborat?
7. Murtlik, murtlik temperaturasi, murt buzilish va uni temperaturaga boglikligi haqida tushuntirish bering.
8. Polimerii mexanik xossalari nimani xarakterlaydi?
9. Shishasimon polimer uchun kuchlanishg`deformatsiya egri chizig`ini tushuntiring.
10. Shishasimon polgsherlar kuchlanishg`deformatsiya egri chizig`i xar bir bosqichini tushuntirib bering.

Foydalanish uchun adabietlar

Asosiylari

1. Kuleznov V.N., Shershnev V.A. Ximiya i fizika polimerov. M., Vqsshaya shkola, 1988, 312 s.
2. Semchikov Yu. D., Jiltsov S.F., Kataeva V.N. Vvedenie v ximiyu polimerov. M.: Vqsshaya shkola, 1988, 151 s.
3. Askarov M. A., Yoriev O., Yodgorov Ye. Polimerlar fizikasi va kimyosi, Toshkent, O'qituvchi, 1993.

Qo'shimchalari

1. Perepechko I.I. Vvedenie v fiziku polimerov. M.: Ximiya, 1978, 312 s.

MA'RUZA 14

POLIMERLARNING USTKURTMA (NADMOLEKULYaR) STRUKTURASI

Moddaning asosiy xossalari molekulalarning strukturasi va tarkibigagina bog'lik bulmay, balki molekulalarning uzaro joylashig`shiga ham, ya'ni jismning strukturasi xam bog'likdir.

Molekulalarni uzaro turlicha taxlanishi natijasida yuzaga

kelgan trukturalar ustkurtma (nadmodekulyar) strukturalar deb ataladi.

Ustkurtma struktura elementlarini uzaro joylashishi, ulchamlarini makromolekula va monomer zvenolarining konfiguratsiyasiga va konformatsiyasiga, ayrim atomlar ulchamiga, struktura xosil bulish sharoitiga, uni davomiyligiga va tezligiga, xamda shu kabi boshka faktorlarga bog'lik. Ustkurtma struktura polimerlarni fizik xossalarni, fizikg`kimeviy jarayonlar tezligi va mexanizmini belgilab bergani uchun uni urganish aktual ahamiyatga ega. Ustkurtma strukturalarning turiga qarab kristall va amorf polimerlarni farklashadi.

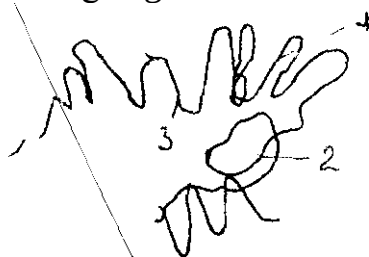
Amorf polimerlashing ustkurtma strukturasi. Uzok vakt amorf polimerlarga xaotik ravishdagi kalavalar majmui deb karalar edi. Ammo bu tassavurlar amorf polimerlar namoyon qilayotgan xossalarga mos tushmaydi. Amorf polimerlarda xam tartibli; joylashishni mavjudg`ligini quyidagi faktorlar kursatadi:

1. BVir xil tarkibli amorf va kristall polimerlarni zichliklari birg`biridan kam farkanadilar. Agar amorf polimerlarda tartibli joylashgan makromolekulalar tuplami bulmasa uni zichligi kristall polimernikidan keskin fark qilishi kerak edi.

2. Amorf polimerlarda kristallanish tezligining yukoriligi. Agar amorf polimerlarda makromolekulalarning tartibli joylashishi bulmasa ularni kristallanish tezligi amalda kuzatilaetganidan juda kichik bulishi kerak edi.

3. Turli fizikg`ximik uslublar yerdamida (rentgen nurlarni va neytronlarni difraktsiyasi. elektron mikroskopiya va x.k.) amorf polimerlarda zvenolarning lokal tartibli joylashgan soxalari mavg`judligi kursatildi. Bunda tartibli va notartibli soxalar urtasida keskin chegara bulmaydi.

Amorf polimerlar tuzilishining extimolligi mumkin bulgan modellaridan bittasi quyidagi ko`rinishga ega:



1 g` domenlar; 2 g` pomenlararo fazo; 3 g` boglovchn zanjirlar

Domenlar bitta yeki 1)ir nechta makromolekulalarni kup marta taxlanib o`zaro parallel joylashgan uchastkalaridan tashkil topadi.

Domenlarni tartiblilik darajasi, o`lchami, soni va o`uzaro joylashishi polimerii sovitish sharoitiga bog`liq. Domenlar zarodqsh xosil kig`luvchilik vazifasini bajarishi mumkin va amorf strukturadan kristall strukturaga utish tipidagi strukturadir. Domenlar urtasida domenlararo amorf uchastkalar (2} mavjuddir. Ayrim

makromolekulalar bir necha domenlar xosil kilishda ishtirok etib, ularni boglovchi (utuvchi) (3) zanjirlar deyishadi.

Amorf polimerlarning boshka modeli bo'yicha ularda klasterlar mavjuddir. Klasterlar makromolekulalar tartibli zich joylashgan soxalardir. Klaster zichligi polimerni urtacha zichligidan yuqori, ammo ularni zichligi va tartiblilik darajasi, kristallarnikidan kichik buladi. Klasterlarda zanjirlar morfologiyasi polimerii molekula darajasidagi strukturasi molekulyar massasi, fluktuatsion tur mavjudligi bilan belgilanadi.

Kristall polimerlarni ustkurtma strukturasi. Kristall polimerlar uchun strukturaviy elementlarni kup majmui xarakterli bulib, ular, ustkurtma strukturami turli pogonalar qatlamini ifodalaydi. Kristall soxalarda makromolekulalar ma'lum bir kat'iy tartibda joylashadilar: makromolekula uklari birg'biriga parallel, uni uchlari esa kristall yuzasida yetadi. Kristallografii uklarning bittasi makromolekula o'qi yo'nalishiga mos tushadi. Shakli buyicha kristallografik yacheykalar (uychalar) bir necha turga bulinadilar: kub, ortoromb, geksagonal va x.k. Uychaga butun makromolekula joylashmaydi, balki uni kichik bir kismi kiradi (bir necha kaytariluvchan zveno). Shu sababli polimerning elementar uychasi kuyi molekulyar massali shu kabi moddalarning uychasiga uxshaydi. Ammo polimer kristalli uziga xos xususiyatlarga xam ega. Xususan:

1. Polimerlarni kristalllarida kristall soxalar bilan birga amorf uchastkalar xam mavjud. Amorf uchastkalarga yaqin masofadagi tartiblilik xosdir. Kristall fazalarda esa makromolekulalar eng tartibli va zich yaoylashganlar. Kristall fazaning zichligi polimerning urtacha zichligidan, xamda amorf fazaning zichligidan yukori buladi. Polimer namunasidagi kriotallangan polimerii ulushi kristallik darajasi deyiladi. Xona temperaturasida aksariyat polimer larni kristallik darajasi 10g`90% atrofida buladi. Masalan: Polietilen

yukori	zichlilik	60g`90	Polikaproamid	30g`60
kuyi	zichlilik	40g`60	Polietilevtereftalat	0g`60
Polipropilen		40g`70	Polivinilxlorid	0g`40
Sellyuloza		30g`70	Polixloropren	10g`30

Massa buyicha (K_m) va xajm buyicha (K_x) kristallik darajasi zichlikni bilgan xolda aniklanishi mumkin:

$$K_x = \frac{\rho - \rho_a}{\rho_{kp} - \rho_a} ; \quad K_m = \frac{\rho - \rho_a}{\rho_{kp} - \rho_a} \cdot \frac{\rho_{kp}}{\rho_a} = K_x \frac{\rho_{kp}}{\rho}$$

Kristallik darajasi makromolekulalar tuzilishining tartiblilikiga va kristallanish sharoitiga boglik. Orientatsiyalanish kristallik darajasini ortishiga olib keladi. Polimerii olish sharoiti makromolekula tartiblilikini belgilashi xisobiga kristallik darajasini uzgartiradi.

2. Makromolekulalar egallagan xajmni umumiy xajmga nisbati g` molekulyar joylatsish koeffitsienti polimer kristallarida quyi molekulyar birikmalar kristallarining shu kursatkichidan ancha kichik bulib, 0,65 g` 0,73 chegarasida buladi.

3. Bitta makromolekula kup marta kristallografii uychaga kirganligi sababli kristall va amorf fazalar urtasida anik chegara bulmaydi.

4. Kristallar nuksonlar kupligi bilan xarakterlanadi, ya'ni kristallar ichida tugri uch o'Ichamli tartibdan chetga chiqish bilan xarakterlanadi. Polimer kristallarning yukori nuksonli bulishining okibati sifatida ularni suyuklanish temperaturasi nazariy bashorat kilinganidan kam buladi.

5. Polimer kristallar uchun taxlangan struktura xosdir. Kristallanish jaraenida usayotgan kristall ma'lum uzunlikka yetgach, u uzi uzining ustiga buklanib taxlana boshlaydi va yana kristall ichiga kirib taxt xosil kiladi. Taxt xosil kilib paytiga sistemani erkin energiyasini minimumi tugri keladi. Demakki, taxlangan strukturani xosil bulishi termodinamika nuktai nazaridan yutuk beradi. Bunday struktura kup polimer va oligomerlar uchun tajribada aniklangan. Taxlangan struktura xosil bulishida nuksonlar odatda taxtlar sirtiga sikib chikariladi.

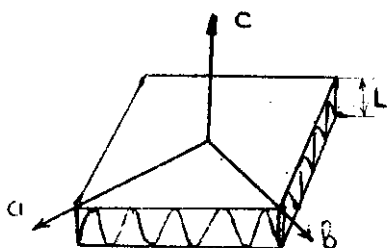
6. Bitta polimerning uzi turli morfologiyali va nuksonli kristall strukturalar majmui bilan xarakterlanadi. Bunday turli tumanlikning sababi makromolekulalarni molekulyar massasi bo'yicha polidispersligida, tartiblilik darajasida, konfiguratsiyasidadir. Bundan tashkari polimerlarni strukturasi kayti ishlash jarayonida uzgaradi va uni olib borish sharoitiga boglik.

Polimerlarning kristall strukturalarining eng keng tarkalgan turlari kuyidagilardir: kristallitlar, monokristallar, fibrillalar, sferolitlar.

Kristallit bu kristallografik uklari yagona orientatsiyalangan eng kichik kristall usmasidir. Makromolekula uzunligi kristallitning maksimal ulchamidan katta bulgani uchun u kup marta buklanib taxlangan konformatsiya xosil kiladi.

Monokristall odatda elementar uychalardan tashkil topib, kristallografik uklarni yagona orientatsii bilan xarakterlanadi. Barcha monokristallar yuqori darajadagi tartib, ya'ni kusionlar soni kichikligi bilan ajralib turadi. Tuzilishi buyicha monokristallar uch turga bulinadilar: plastinkasimon, fibrillyar, kalavasimon.

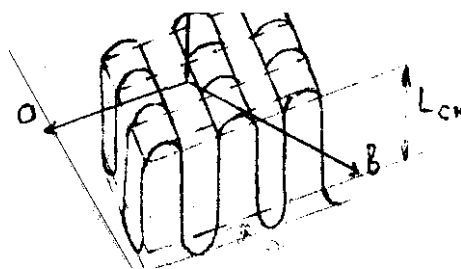
Plastinkasimon monokristallar ko'pincha romb shaklidagi yupka plastinkalardan (kalinligi 10×10^{-6} m, tomonlari 1 mkm gacha) tuzilgan bo'ladi. Shu sababli aksariyat xollarda plastinkasimon kristallarni lamellar (g'shaki) deb atashadi.



Bunda s uk makromolekula uki mos tushadi va lamel tekisligiga perpendikulyardir.

Lamellarda makromolekula konformatsiyasi

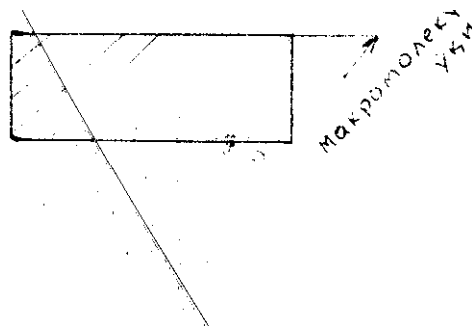
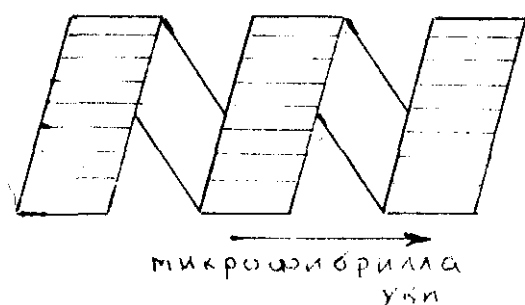
taxlangan bulib, makromolekulani 180° bukilishi yuli bilan xosil buladi. taxlanish jaraenida makromolekula kristalldan chiqqan joyiga kaytib kirishi mumkin, qaytib kirmasligi mumkin, ma'lum bir masofadan keyi kirishi mumkin yoki umuman



bilan

kirmasdan erkin uch bulib kristall sirtida qolishi mumkin. Tartibsizlikka olib keladigan holatlar kristallarda taxlanish tartibini buzishiga olib keladi. Shu sababli monokristallar eng mukammal kristall strukturalar bo'lishiga qaramay, ularda kristallik darajasi 100% bo'lmaydi. Bir qism molekulalar kristallga kirmay nukson uchastkalarni, yani amorf fazani tashkil kiladi. Chuzilgan zanjirlardan iborat monokristall polimerlardagi eng mukammal kristall strukturalardir. Lamellar monokristallarning birlamchi elementlari bulib, ular turli shakdsagi morfologik strukturalarga jamlanishi mumkin: terrasasimon monokristallar, ichi bush piramidalar, yulduzsimon dendritlar.

Fibrillyar monokristallar tuzilishini kurib chikishdan oldin fibrilla tushunchasida to'xtab o'taylik. Birg'biriga nisbatan parallel joylashgan tugrlangan zanjirlardan xosil bulgan agregatlar (zanjirlar tuplami) Fibrilla deyiladi. Odatda fibrilla uzunligining kiymati kundalang ulchamidan bir necha barobar katta buladi. Fibrillyar kristallar kalinligi 10g`20 nm bulib, uzunligi esa bir kancha mikronlarga yetadi. Fibrillyar kristallar mikrofibrillalardan tashkil topgan buladi. Mikrofibrillalar tugrlangan zanjirlardan yoki bukilib taxlangan konformatsiyali zanjirlardan tashkil topgan buladi ( g`shakl). g`

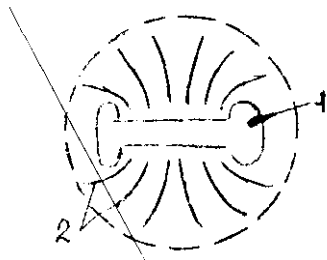


Fibrillyar monokristall xosil kiluvchi polimerlarga misol bo'lib tsellyullozani kursatish mumkin. Bu polimerning aloxida mikrofibrillalari spiralga uralgan tasmani tashkil qiladi.

Tasmada esa makromolekulalar buklangan xolatda buladilar. Monokristallardagi mikrofibrillalar amorf uchastkalarni saklamaydi, deyarli nuksonsizdirlar.

Globullyar (Kalava) monokristallarda kristall turlarning tugunlari kalavasimon konformatsiyadagi makromolekulalardan tashkil topgan. Bunday kristallar ulchamlari bo'yicha yuqori bir jinsli bo'lgan biopolimerlar uchun xosdir.

Sferolitlar markazga nisbatan simmetriyaga ega bulgan polikristallik strukturalardir.



- 1 - сферолит маркази
- 2 - сферолит нурали

Markazlardan sferolitlashi usishi boshlanib, usish bir xil orientatsiyali lamellarni birikish xnsobiga sodir buladi. Simmetrii strukturalarni usishi ikki yeki uch

yunalishda bulishi mumkin. Markazdan usib chikaetgan bu strukturalar nurlar deyiladi. Monokg`ristallardagi mikrofibrillalardan farkli sferolitlarni tashkil kilgan fibrillalar amorf va kristall uchastkalardan tashkil topib, ular utivchi zanjirlar bilan boglangan.



Sferolitlarni nuksonlilik darajasi mokokristadlarnidan yuqori bulib, ayrim polimerlar uchun 50g`80% gacha boradi. Tuzilishining xususiyatlariga ko`ra sferolitlar radial va xalkasimon turlarga bo`linadi. Xalkasimon sferolitlarda fibrillalar xalka bo`lib joylashadi. Radial sferolitlarda esa amorf uchastkalar kushuv alomatini (maltiya kremtini) xosil kiladilar. Yukori kristallanish darajasida ayrim sferolitlar uz yuzalari bilan ta`sirlashb sferolit tasmalarini xosil kiladilar.

Shuni aytish kerakki, monokristallar suyultirilgan eritmalaridan kristallanganda xosil bulsa, sferolitlar kontsentrlangan eritmalar va polimer suyuqlanmalaridan xosil buladi.

Yukorida ko`rib o`tilgan barcha ustkurtma strukturalar issiklik xarakatining xal qiluvchi ta`sirida shakllanadi. Tashki deformatsiyalanish ta`sirida ustkurtma struktura o`zgaradi va polimer orientatsiyalangan xolatga utadi.

Tayanch suz va iboralar

Polimerning fizik strukturasi, ustkurtma (nadmolekug`lyar) struktura, amorf polimerlar ustkurtma strutskturasi, amorf polimerlar makromolekulalr joylashishida tartib, amorf polimerlar tuzilishining modeli, klasterlar, kristall polimerlar ustkurtma strukturasi, polimer kristallari uziga xos xususiyatlari, kristallanish darajasi, molekulyar taxlanish koefitsienti, kristallit, monokristalllar, lamellar, fibrillyar monokristall, fibrilla globulyar monokristallar, sferolitlar, utivchi zanjirlar.

Kaytarish uchun savollar

1. Polimerlarni nadmolekulyar strukturasi deb nimaga aytiladi?
2. Nadmolekulyar struktura kanday omillarga bezlik? Nadmolekulyar struktura kanday jaraenlarni belgilab beradi?
3. Amorf polimerlarda tartibli joylashuv borligini kanday faktlar isbotlaydi?
4. Amorf polimerlarni tuzilishni kanday modellarini bilasiz?
5. Polimerlar kristalini tuzilishi kanday?
6. Polimer kristallarini xususiyatlari kanday?
7. Kristall polimerlarning nadmolekulyar strukturasi tavsiflab bering.
8. Domenlar qanday uchastkalar va u qaysi polimer uchun xos?
9. Polimerlarni kristallanish darajasi deganda nimani tushunasiz?
10. Polimerlarning kristall strukturalarining eng kup tarqalgan turlarini aytib bering.

Foydalanish uchun adabietlar

Asosiylari

1. Kuleznov V.N., Shershnev V.A. Ximiya i fizika polimerov. M., Vqsshaya shkola, 1988, 312 s.
2. Semchikov Yu. D., Jiltsov S.F., Kataeva V.N. Vvedenie v ximiyu polimerov. M.: Vqsshaya shkola, 1988, 151 s.
3. Askarov M. A., Yoriev O., Yodgorov Ye. Polimerlar fizikasi va kimyosi, Toshkent, O'qituvchi, 1993.

Qo'shimchalari

1. Strepixeev A.A., Derevitskaya V.A. Osnovq ximii vqsokomolekulyarg`nqx soedineniy. M.: Ximiya, 1976, 437 s.
2. Oudian Dj. Osnovq ximii polimerov. M.: Mir, 1974, 614 s.

Ma'ruza 15

Kristall polimerlar

Polimenrlarning kristall zvenolarining va makromolekulalarining joylashishida uzoq masofada 3 ulchamli tartibga ega. Bunda kristall o'qlaridan bittasining yo'nalishi makromolekula yunalishi bilan mos tushadi. Shu sababli kristall polimerlarda zvenolarning joylashishda uzoq masofada tartib bo'lishi kerak, ya'ni uning makromolekulasi tartibli tuzilgan bulishi kerak. Kristallarda makromolekulalar joylashsh zichligi maksimal bulishi kerak.

Kam tartibli amorf xo'atdan zanjirlari taxlangan kristall xo'atga utish makromolekula konformatsiyasining uzgarishini talab kdladi. Shuning uchun kristallanuvchi polimer ma'lum bir termodinamik va kinetik egiluvchanlikka ega bulishi kerak.

Kristallanish mexanizmi

Kristallanish ikki bosqichdan iborat: kristallanish markazining xosil bulishi, bu markazlarda kristallarning o'sishi. Kristallanish markazining xosil bulishi. Polimer suyuqlanmasida yoki eritmasida strukturaviy assotsiatlar hosil bulishiga yoki yo'qligiga olib keluvchi issiqlik fluktuatsiyasi mavjuddir.

Kristallanish markazi hosil bo'lishida erkin energiya uzgaradi. Bu uzgarish markazdagi molekulalarning umumiy miqdoriga boglik. Kristallanish markazining kritik ulchamiga n_{kr} erkin energiyaning maksimal qiymati to'g'ri keladi. n_{kr} da erkin energiyaning qiymati musbat bulib zarodqshlar xqli byokaror emas va zarodqsh o'sish zarodqshning yuqolish ehtimolidan katta. Zarodqsh ulchamining ortishi bilan erkin energiya kiymati manfiylashadi, yani sistema erkin energiyasi kamayadi. Gomogen va geterogen kristall markazi hosil bulishini farklashadi, gomogen zarodqsh xosil bo'lishida barqaror kristallanish markazi hosil bo'lishi amorf fazada makromolekularning agregatsiyalanishidir. Bu zarodqshlar hosil bulish tezligi kristallanish temperaturasi bilan belgilanadi. Zarodqsh hosil bo'lish tezligini temperaturaga boglikligi kuyidagi tenglama bilan ifodalanadi.

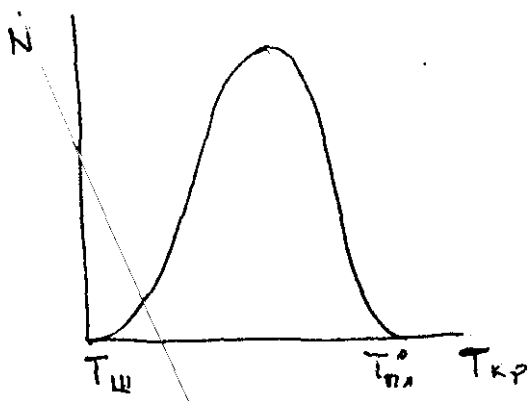
$$\dot{N} = N_0 \exp \left[- \frac{\Delta E}{kT} - \frac{\psi' (T_{n1}^0)^\alpha}{T_{kp} (\Delta T)^\alpha} \right]$$

$$\psi' = \frac{S \bar{\sigma}^{(\alpha+1)}}{K (\Delta H_{n1})^\alpha \rho_{kp}}$$

$\dot{N}$ g` xajm birligida vaqt birligida xosil bulgan zarodqshlar soni;
 N_0 g` konstanta;
 ΔE g` erkin aktivlanish energiyasi;
 T_{pl}^0 g` kristallarni suyulish temperaturasi muvozanat kiymati;

$$\Delta T = T_{n1}^0 - T_{kp}$$

T_{kr} g` kristallanish temperaturasi;
 $\bar{\sigma}$ g` fazalar chegarasi hosil bulish energiyasining o`rtacha qiymati;
 ΔN_g g` suyuklanishning solishtirma issiqligi
 σ, α g` koeffitsientlar;
 ρ_{kr} g` kristall zichligi.



Tenglamadan kurinadiki kristallanish markazi xosil bulish tezligini temperturaga boglikligi maksimumga ega.

T_{pp} ga yaqin temperaturada barqaror zarodqsh hosil bo`lishi extimolli kam. Bunga sabab makromolekulalarning yuqori harakatchanligidir. Shishalanish temperaturasi yaqin temperaturada ham zarodqsh hosil bulish tezligi kichkina. Sababi sistemaning ichki energiyasi makromolekula konformatsiyasini uzgartirib zich joylashish

amalg oshishiga yetmaydi.

Geterogen kristallanish suyuq fazada polimer tabiatidan farqlanuvchi tabiatli qo`shimchalar yoki maxsus kushilgan moddalar sun`iy struktura hosil qiluvchilar borligi xisobiga hosil buladi. Bu xolda zarodqsh hosil bo`lish tezligi geterogen struktura xosil qiluvchilar yuzasida makromolekulalar adsorbtsiyasi bilan belgilanadi.

Kristallning usishi

Kristallanish jarayonida kristallanish markaziga makromolekula sigmentlarining birikishi sodir buladi. Kristallarning usish tezligini ifodalovchi tenglama quyidagichadir.

$$\dot{G} = \dot{G}_0 \left[- \frac{\Delta E}{kT} - \frac{\psi'' (T_{nn})^{\kappa}}{T (\Delta T)^{\alpha}} \right]$$

$\dot{G}_0$ g` konstanta;

$\dot{G}$ g` krsitallarning usish tezligi;

Kristall usish tezligining temperaturasi bogliqligi maksimumga ega bulib u T_{pp} tomonga siljigandir. Bu makromolekulalar harakatchanligining kristall usish tezligiga kuproq ta'sir qilishi bilan bogliq. Kristallar o'sishi bir, ikki va uch o'q bo'ylab sodir bo'ladi. Bunda mos ravishda qalamcha, disk va sferalar hosil buladi. Kristallarning usishi ikkita usuvchi kristall uchrashganda sodir bulib, butun massa birinchi fazoviy holat g` kristall holatga utadi.

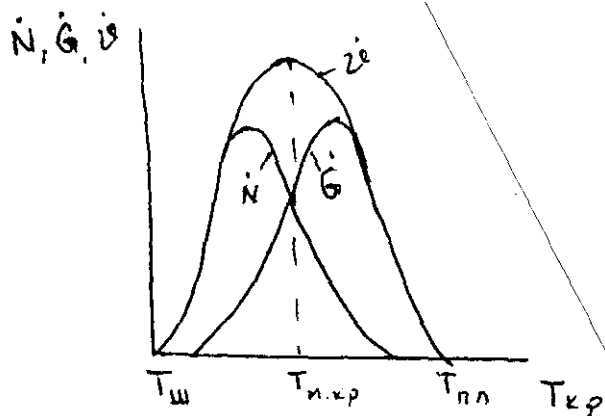
Kristaldanishning tezligi kristallanishning umumiy tezligi kristallanish markazining hosil bulishi va kristallar usish tezligi bilan belgilanadi va quyidagi tenglama bilan ifodalanadi:

$$\dot{v} = \dot{v}_0 \left[- \frac{\Delta E}{kT} - \frac{\psi (T_{nn})^{\alpha}}{T (\Delta T)^{\alpha}} \right]$$

Kristallanish tezligish temperaturaga bogliqligi maksimumga ega bulgan egri chizo`dir. Maksimumga tugri keluvchi temperaturada maksimal kristallanish temperaturasi deyiladi. U polimerning strukturasiga kuprok egiluvchanligiga boglik.

$T_{m.kr.1}$ K polimer 203 – 219 polisiloksan
218 tsisg` 1,4g` polibutadien 248
tsisg` 1,4g` poliizopren.

Egiluvchanlik kamyishi bilan $T_{m.pr}$ ortadi. Kristallanish tezligini vaqtga boglikligi Avraami g` Kolmogorov tenglamasi bilan ifodalanadi.



$$K_t = 1 - \exp(-k_k t^{n_k})$$

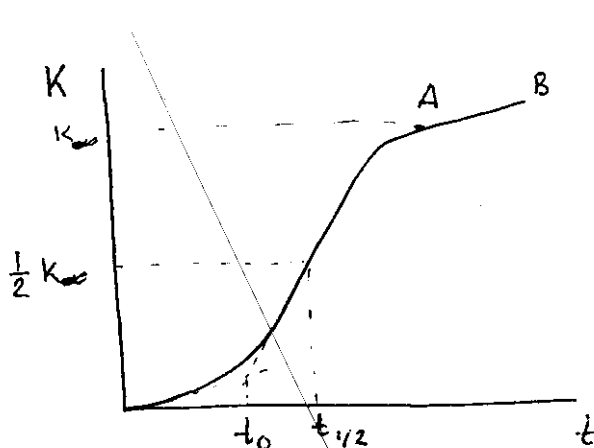
K_t g` t vaktdagi

kristallanish darajasi;

k_k g` kristallanish tezlik konstantasi;

n_k g` konstanta zarodqsh xosil bulish va kristallar usishini xarakterlaydi.  $n_k$  h 1g`4

Kristallanish izotermasi ikkita uchastkadan iborat: S g` shaklidagi egri chiziq



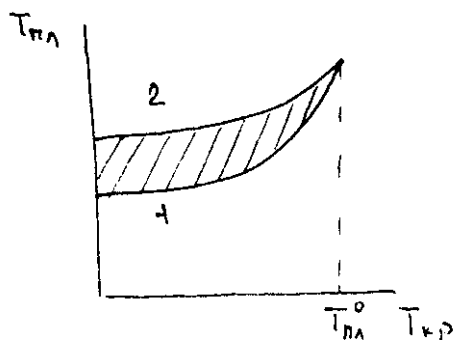
(AO) Avraami g` Kolmogorov tenglamasi bilan ifodalanadi va AV uchastka, bu yerda vakt davomida kristallanish darajasi deyarli tugri chizik shaklida ortib boradi. OA birlamchi AV g` ikkilamchi kristallanish t_0 g` induksion davr bulib bu vakt da

deyarli kristall fazaga aylanish bulmaydi.

Kristallanish sharoiti asosan kristall strukturaning morfolog`giyasi deffektnostligini belgilaydi.

Kristallning suyuqlanishi

Kristallizatsiya – suyuq kam tartibli holatidan tartibli qattiq holatga o`tish – issiqlik ajralishi bilan boradi. Teskari jarayon suyuqlanish issiklik yutilishi bilan sodir bulib u ham birinchi turdagi fazoviy o`tishdir. Suyuqlanish temperaturasi sifatida kristallarning suyuqlanishi sodir bulgan temperatura kabul kilingan.



Polimer kristallarning farkli tarafi ularni ng surukturasini polimorfligidir va u sovitilganlik darajasi kancha ko`p bulsa, shunga yuqori bo`ladi, Brchuz navbatida suyuqlanish temperaturasi T_{pl} va kristal lanish temperaturnoy T_{kr} urtasidagi bogliklik borligini kursatadi va suyuqlanishni temperatura oralgida sodir bulishini keltirib chiqaradi. Yuqori va pastki egri chiziqlar kesishgan nukta g`  $T_{pl}$  g` suyuqlanishni muvozanat temperaturasidir. Bu temperaturadan

yuqorida kristallar mavjud bulmaydi.

Suyuqlanish temperaturasi kristall o`lchamlarga, uning defektligiga joylashish, zichligiga va boshqa faktorlarga bogliq. Masalan, laminar kristallarning suyuqlanishida birinchi navbatda buklanmalar oblasti suyuqlanib, lekin jarayon kristall ichkarisiga karab tarkaladi. Suyuqlanish muvozanat temperaturasi

$$T_{pl}^0 \text{ h } \Delta N_{suyuq} / \Delta S_{suyuq}$$

ΔN_{suyuq} g` suyuqlanish entalpiyasi;

ΔS_{suyuq} g` suyuqlanish entropiyasi. Masalan:

	T_{pl}^0	ΔN_{suyuq} , kDj/mol	ΔS_{suyuq} , Dj/(mol)*K)
PE	418	4,0	9,8
PP	445	10,9	24,3
PS	513	8,4	16.3
Butilkauchuk	272	12,7	46.7

Keltirilgan misolda kurinadiki, egiluvchan polimerning T_{pl}^0 si kichik buladi, ΔS_{suyuq} esa yukori buladi.

Turli faktorlarning kriso`llanishga ta`siri

Kuchlanishning kristallanishga ta`siri

Ekspluatatsiya kilish jarayonida polimerlardan olingan buyumlar kuchlanish ta`sirida buladilar. Biz yuqorida ko`rib o`tgan kristallanish konuniyatlari sistemaga kuchlanish tatsir qilmagan xol uchun topilgan. Kuchlanish kristallanish mexanizmini o`zgartirmaydi.

Kristallanish tezligi va kuchlanish o'rtasidagi bog'liqlik quyidagicha ifodalanadi.

$$t_{1/2} = t_{1/2}^0 \exp(-\sigma\beta)$$

$t_{1/2}$, $t_{1/2}^0$ g' kuchlanish ta'sir qilayotgan va qilmayotgan hol uchun kristallanishning yarim davridir.

σ g' kristallizatsiya sodir buladigan kuchlanishdir.

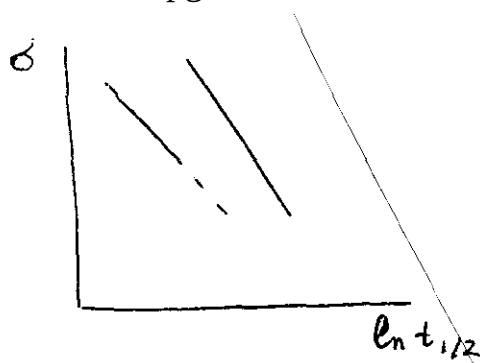
β g' konstanta, polimer strukturasiga bog'lik.

Bu tenglamani logarifmlasak

$$\ln t_{1/2} = \ln t_{1/2}^0 - \beta\sigma$$

ya'ni $\ln t_{1/2}$ g' σ urtasidagi bog'liqlik tugri chiziq bo'ladi va to'g'ri burchak zichligidan "V" ning qiymatini topish mumkin.

Chuzilish deformatsiyasi natijasida chuzilgan zanjirlardan tashkil topgan kristallar ulushi tortib, taxlangan zanjirlardan (konformatsiyadagi) tuzilgan



kristallar ulushi kamayadi. Bu oldin chuzilgan polimerlar kristallanishda "Shishg'kabob" tipidagi struktura yuzaga kelishiga sabab buladi.

Namunaga ta'sir kilayotgan kuchlanish uning suyuqlanish temperaturasi ham oshiradi. Suyuqlanish temperaturasi T_{sq} ning kuchlanishga ta'siri quyidagi formula bilan ifodalanadi

$$T_{ck} = T_{ck}^0 \exp(a\sigma) \quad (*)$$

T_{sq}^0 g' shu T_{sq} dagi T_{sq} ; a g' konstanta bo'lib kuchlanishning T_{sq} ga ta'sirini kursatadi. Kristallarning suyuqlanish temperaturasi bosimga ham bog'lik va quyidagicha ifodalanadi:

Odatda bosim monokristallar olish uchun ishlatiladi. Elastog'merlarning kristallanishi amorf polimerlarni deformatsiyalanishi jaraenidayoq sodir buladi. Agar deformatsiyalanish $T_{kr} > T_{sk}$ sharoitda, ya'ni amorf holatga olib borilsa, chuzilish darajasi ortib borishi bilan T_{sq} usadi va deformatsiyaning qandaydir Yeg' E_{sq} da T_{sq} h T_{kr} .

(*) tenglamadan kuchlanishi sh σ_{sq} , ya'ni chuzilishda kristallanish boshlanadigan kuchlanish qiymatini topish mumkin. Kristallanish boshlanadigan deformatsiya qiymati Y_{eq} T_{sq} va a ortishi bilan kamayadi.

Chuzilishdagi kristallanish jarayoni noizotermikdir, chunki deformatsiyalanish darajasi ortishi bilan T_{sq} o'sadi. Bundan tashqari kristallanish jaraenida kristallarni orientatsiyalanishi bilan murakkablashadi.

Polimer strukturasshing kristallanishga ta'siri

Polimerning kimeviy tuzimshi, zanjir konfiguratsiyasi, molekulalar massasi kristallanish jarayoniga xususan kristallanish markazi hosil bulish va kristall usish, jarayonlari kinetikasiga ta'sir qiladi. Polimerning kogeziya energiyasini ortishi zarodqsh hosil bulish energiyasini kamaytirib, kristalllar usish energiyasining ortishiga olib keladi. Ikkinchi faktor belgidovchi bulgani uchun umumiy kristallanish tezligi xam kamayadi.

O'rinbosarlar ta'siri ayniqsa vinil qatoridagi polimerlarda yaqqol ko'rinadi. PE kristallanish tezligi uning sovitish tezligiga deyarli tengdir. Shu sababli, masalan PE 410g`414 K dan xona temperaturasigacha sovitish jaraenida u deyarli tula kristall xolatga

o'tadi. Poliizobutilen esa bu sharoitda yukori elastik xolatda buladi va past temperaturalarda juda sekin kristallanadi. (248g`233 K da $t_{1/2}$ 30 sutka).

Polimer MM usishi sistema kovuipfkligini oshiradi va bu sisg'temani sovitish darajasini oshirish bilan barobardir. Shu sababli zarodqsh dosil bulish tezligi ortib kristallanish tezligi kamayadi. Kristallanish tezligini MM ga boglikdagi ekstremal xarakterga ega. Egiluvchan, zanjir tartibiligi yuo'ori bulgan polimerlar uchun MM ortishi bilan kristallanish tezligi ortadi. Sabab bunda qovushqoqlik ortishi zarodqsh hosil bulish energiyasini kamaytiradi. Polimer egiluvchanligining kamayishi bilan MM ortishi kristallanishning umumiy tezligini kamaytiradi.

Transg` polimerlar tsisg` polimerlarga qaraganda tezroq kristallanadi va yuqoriroq suyuqlanish temperaturasiga egadirlar. Sisg`1,4g`poliizopren xona temperaturasida juda sekin kristallanadi va yukori elastik material kabi deformatsiyalanadi. Transg`1,4g`poliizopren shu sharoitda deyarli butkul kristallangandir. Polimerlarda anomal zvenolarning bulishi kristallanishni deyarli tormozlab qo'yadi. Strukturaviy va fazoviy tartibsizlik kristallanish tezligiga salbiy ta'sir qiladi. Tartiblilik darajasi ortishi bilan zarodqsh hosil bo'lish tezligi kamayadi, chunki zarodqshlarni kristall razmeriga o'sishi uchun sharoit bo'lmaydi. Chizikli polimerlar kristallanishning tezligi bilan xarakterlanadilar.

Tarmoqlanish va ayniiqsa to'rsimon struktura kristallnish tezligiga turlicha ta'sir qiladilar.

Umumiy konuniyat shuki, polimerlarpagi istalgan tartibsizligi (anomal zvenolar, turlanish, tarmoklao'sh) kristallanish tezligiga bir xil ta'sir kiladi sovutish darajasi pastroq bo'lganda xosil bulishini tezlashtiradi va kristall usishini oekinlashtiradi. Sovitish darajasi yukori bulganda ikkala jaraenni sekiklashtiradi. Bu jarayonlarning xdr birini kristallanishning umumiy tezligiga ta'siri makromolekulani kinetik egiluvchanligiga bogliq kristallarni usish tezligi zanjir konfiguratsiyasiga ko'proq bog'liq. Shu sababli bu holda anomal zvenolarning tarmoqlovchi roli choklanishidan kuproq buladi.

Plastifikatorlar

Makromolekulyar egiluvchanligini oshirib fizik tur boglar sonini kamaytiruvchi va erkin xakjmn oshiruvchi plastifikatorlar o'ta

sovitish (pereoxlajdenie) kabi ta'sir kiladilar ya'ni zarodqsh hosil bulish tezligini kamaytiradilar va kristallar hosil bulish tezligini oshiradi. Kristallanishing umumiy tezligini plastifikator kontsentratsiyasiga boglikdagi ekstremal xarakterga ega.

Tuldiruvchilar polimer tuldiruvchi sirt chegarasida kuchlanishni ortirib zorodish horil bo'lish tezligini oshiradi. Bunda mos ravishda kristallanishning umumny tezligi xam ortadi. Ayrim hollarda masalan, elastomerlarda aktiv tuldiruvchilar kristallanishni sekinlashtiradi. Bunga sabab ulj ishtirokida kristallar o'sish tezligining kamayishidir.

Tayanch so'z va iboralar

polimerning kristalli xususiyatlari, kristall xolatga o'tish xususiyatlari, kristallanish mexanizm, kristallanish markazi, xosil bug'lishi, kristall usishi, kristallanish tezligi, maksimal kristallanish temperaturasi, kristall suyuklanishi, struktura polimorfliqi, suyuklag'nish temperaturasini kristallanish temperaturasiga boglikligi, suyuklanish muvozanat temperaturasi, kristallanishga, ta'sir kiluvchi faktorlar: kuchlanish, polimer strukturasini, plastifikatorlar, tuldiruvchilar.

Kaytarish uchun savollar

1. Polimerlarni kristallarini tavsiflab bering.
2. Polimerlarni kristallanish mexanizmi nimadan iborat?
3. Kristallanish markazini xosil bulishini tushuntirib bering.
4. Kristallni usish boskichi kanday utadi?
5. Kristallanish tezligi kanday omillarga boglik?
6. Kristallni suyuklanishi kanday omillarga boglik?
7. Kristallanishga kuchlanish kanday ta'sir kiladi?
8. Kristallanishga polimer strukturasini kanday ta'sir kiladi?
9. Polimer strukturasini (kimyoviy tuzilishi, molekulyar massasi) kristallanishga qanday ta'sir kursatadi?
10. Polimerni suyuklanish xarorati kristallanishga qanday ta'sir kursatadi?

Foydalanish uchun adabietlar

Asosiylari

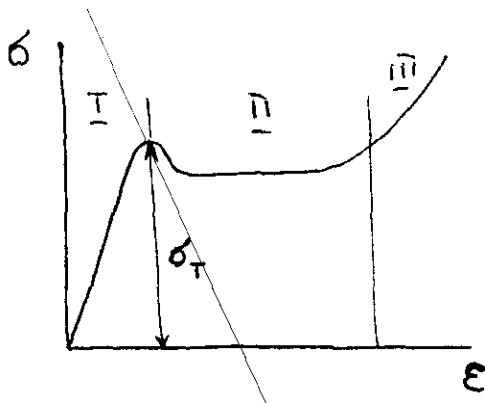
1. Kuleznov V.N., Shershnev V.A. Ximiya i fizika polimerov. M., Vqsshaya shkola, 1988, 312 s.
2. Semchikov Yu. D., Jiltsov S.F., Kataeva V.N. Vvedenie v ximiyu polimerov. M.: Vqsshaya shkola, 1988, 151 s.
3. Askarov M. A., Yoriev O., Yodgorov Ye. Polimerlar fizikasi va kimyosi, Toshkent, O'qituvchi, 1993.

Qo'shimchalari

1. Perepechko I.I. Vvedenie v fiziku polimerov. M.: Ximiya, 1978, 312 s.

Ma'ruza 16

Kristall polimerlarni mexanik (deformatsion) xossalari

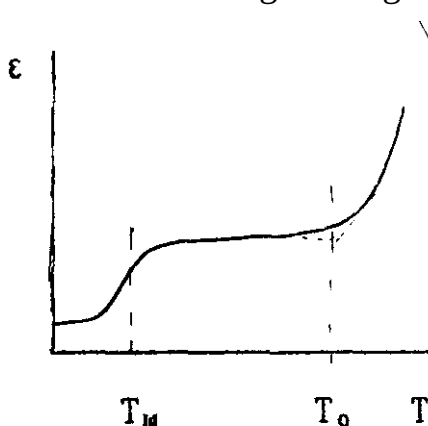


Kristall polimerlar kristall va amorf uchastkalardan tashkil topgandir. Kristall uchastkalar qayishqoq qattiq jismlar kabi deformatsiya lanadi. Amorf uchastkalar sharoitiga karab (temperatura va tezlik) shishasimon ($T < T_{sh}$), yuqori elastik ($T_{sh} < T < T_0$) yoki qovushqoq oquvchan ($T > T_0$) materiallar kabi deformatsiyalanadi. Kristall polimerlar amorf poimerlarga nisbatan yuqoriroq; qovushqoqlik moduliga, kamroq beriluvchanlik (podatlivost) va kamroq tiklanuvchanlik

(vosstanavlivaemost) ga egadirlar. Ammo biki kristall va "beriluvchan" amorf uchastkalarning jamlanishi kristall polimerlarni amorf poimerlarga nisbatan kamroq murtlik namoyon kilish imkonini beradi. Kristall poimerlar deformatsiyalanish egri chizigi tashqi ko'rinishi buyicha shshasimon polimerlarnikiga uxshab ketadi. Unda 3 ta uchastkani ajratish mumkin. 1g`boskichda qayishqoq deformatsiya rivojlanadi va u namunadagi erkin xajmni oshradi. Kristallanish darajasi qancha yuqori bulsa, qayishqoqlik moduli shuncha katta buladi. Bu boskichda dastlabki kristall struktura buziladi. 2g`boskichda kristall struktura qaytadan quriladi va kuchlanish ta'sirida yangi struktura hosil bo'ladi. Bu jarayon rekristallanish deyiladi. Namuna ma'lum bir joyda ingichkalanib "buyincha" hosil buladi. Buyincha hosil bulish kuzatilgan kuchlanish okuvchanlik chegarasi (σ_T) deyiladi. 3g`uchastka boshiga kelib barcha materiallar buyinchaga o'tadi va shu paytdan boshlab bo'yincha deformatsiyalanadi. Kristall va amorf polimerlarda buyincha xosil bo'lish mexanizmi turlichadir. 3g`bosqichga kelib kristall morfologiyasi o'zgaradi: dastlabki (ko'proq sferolidan) fibrillyar strukturaga o'tiladi. Egri chiziq shakli polimerlarning kristallanish darajasiga va jarayonida olib borish sharoitiga bogliq. Strukturani qayta ishlanishi relaksatsion xarakterga ega. Egiluvchan chegarasi deformatsiya tezligi ortadi va temperatura kamayishi bilan ortadi.

AMORF POLIMERLARNING UCh FIZIKAVIY XOLATI.

Amorf polimerlar uchun temperaturaga qarab uch fizik xolat xosdir: shishasimon, yuqori elastik va qovushqoq oquvchan. Fizik xolatlarni mavjudligining temperatura soxasini aniklash uchun termomexanik analiz usuli qo'llaniladi. Polimerni deformatsiyalanishini temperaturaga bog'liqlik egri chizig'i termomexanika egri chizigi deb ataladi.



Egri chizik uch uchastkadan iborat bulib, ular uch fizik xolatga mos keladi.

I g` shishasimon xolat bulib, unga kam darajadagi deformatsiya xosdir;

II g` yukori elastik xolat bulib, unga katta kaytar deformatsiya xosdir

III g` kovushkok okuvchan xolat bulib, unga qaytmas deformatsiya (okish) xosdir.

Polimerii bir fizik xolatdan boshkasiga utishga mos keluvchi ikkita temperatura soxasi mavjuddir. Mos holda shishasimon xolatdan yukori elastik xolatga utish g` shishalanish temperaturasi va kovushkok okuvchan xolatga o`tish temperaturasi g` oquvchanlik temperaturasi deyiladi.

Yukori elastik xolat. Bu xolat uchun katta qaytar deformatsiyag`larning mavjudligi eeng xarakterli belgidir. Yukori elastik deformatsiyasining tabiatini aniqlash uchun ideal kauchukning deformatsiyalanishini ko`rib chiqaylik. Ideal kauchukning deformatsiyalanishida xajm o`zgarmaydi, ya`ni $V = \text{const}$, $T \neq \text{const}$. Bu xol uchun erkin energiyaning o`zgarishi kuyidagiga teng:

$$dF = dU - TdS$$

Bu yerda dU g` ichki energiya;  $T$  g` absolyut temperatura; dS g` entropiya.

Kauchuk chuzilganda $dA = f dl$ (f g` ta`sir kuchi; dl g` deformatsiya) ga teng mexanik ish bajariladi.

$$f dl = dU - T dS$$

$$f = \left(\frac{dU}{dl} \right)_{T, V} - T \left(\frac{dS}{dl} \right)_{T, S}$$

Tenglamadan kurinadiki, ichki energiyani va entropiyani uzgarishi bilan boglik kayishkok kuch mavjud. Ideal kauchuk deformatsiyalanganda xajm uzgarmasligi sababli tenglamaning birinchi xadi nolga aylanadi yukori elastik deformatsiyalanishdagi kayishkok kuch

$$f = - T \frac{dS}{dl}$$

teng buladi, ya`ni yukori elastik deformatsiyalanish entropiyaviy xarakterga ega degan xulosa chikadi.

Shishasimon xolat. Bu amorf polimerlarni qattiq xolatidir. Polimerlarni yukori elastik xolatidan shishashmon xolatiga o`tishi temperaturani pasayishi yoki bosimni ortishi xisobiga sodir buladi. Bu jarayon shishalanish deb ataladi. Shishalanishda issiqlik sig`imini, xajmiy kengayishni temperatura koeffitsienti, termik siqilishning termik koeffitsienti sakrash bilan o`zgaradi. Shishalanish fazaviy o`tish emas. Shishiasimon xolatga utishning sababi temperatura shishalanish temperaturasiga teng bulganda segmentlar uz xarakatchanligini yo`qotishidir. Bunda xarakatchanlikni yukotilishiga molekulalararo ta`sirning ortishi ham sababchi bo`ladi.

Qovushqoq okuvchan xolat. Oqish temperaturasidan yuqori temperaturada polimer oqishga, ya`ni qaytmas deformatsiyalanishga uchraydi. Oqish jaraenida segmentlarni xarakat yo`nalishda siljishi kuzatiladi. Bu makromolekulalarni ham

xarakatiga sababchi buladi.
Segmentlar harakatlanishi uchun ikkita shart bajarilishi kerak: molekulalararo ta'sirni yengishga yetadigan issiqlik energiyasi va segmentlarni siljishi uchun vakant joylarni mavjudligidir.
Molekulyar massa qiymati kritik qiymatdan (ya'ni fluktuatsion tur xosil kila oladigan) yukori bulgan polimerlar suyuklanmalari elastik xossalarni, ya'ni katta kaytar deformatsiyalanishni namoyon kiladi. Suyuklanma qovushqoqligi ta'sir kilaetgan bosimga boglik buladi.

Tayanch suz va iboralar

Kristall polimerlar, deformatsiyalanish egri chizigi, kristall polimerlar deformatsiyalanish mexanizmi, okuvchanlik chegarasi, rekristallizatsiya, amorf polimerlar uch fizik xolati, shishasimon xolat, yuqori elastik xolat, yukori elastik deformatsiya, tabiati, qovushqoq oquvchan xolat, termomexanika egri chizigi

Qaytarish uchun savollar

1. Kristall polimerlarni kuchlanishg`deformatsiya egri chizigi kanday kurinishga ega?
2. Kristall polimerlarni deformatsiyalanish mexanizmi kanday?
3. Okuvchanlik chegarasi deganda nimani tushunasiz?
4. Deformatsiyalanish jaraenida kristall polimer kristall morg`fologiyasi kanday uzgaradi?
5. Rekristallanish jarayoninn tushuntiring.
6. Oquvchanlik chegarasi deganda nimani tushunasiz.
7. Amorf polimerlarni uch fizikaviy xolatini tushuntiring.
8. Amorf polimer kuchlanish deformatsiya egri chizigini tushuntiring.
9. Amorf polimerlar shishasimon xolatini tushuntiring.
10. Amorf polimerlar yuqori elastik va qovushqoq oquvchan xolatlari haqida gapirib bering.

Foydalanish uchun adabietlar

Asosiylari

1. Kuleznov V.N., Shershnev V.A. Ximiya i fizika polimerov. M., Vqsshaya shkola, 1988, 312 s.
2. Semchikov Yu. D., Jiltsov S.F., Kataeva V.N. Vvedenie v ximiyu polimerov. M.: Vqsshaya shkola, 1988, 151 s.
3. Askarov M. A., Yoriev O., Yodgorov Ye. Polimerlar fizikasi va kimyosi, Toshkent, O'qituvchi, 1993.

Qo'shimchalari

1. Perepechko I.I. Vvedenie v fiziku polimerov. M.: Ximiya, 1978, 312 s.

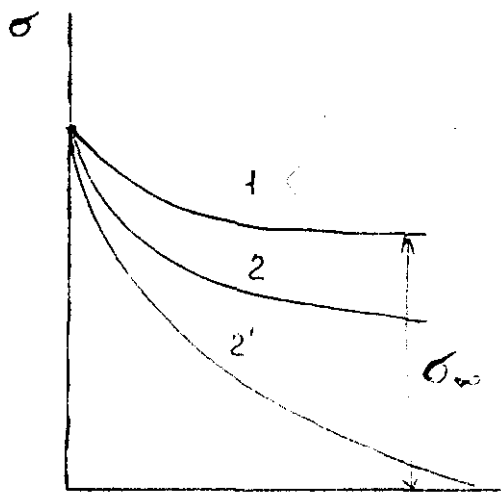
Ma'ruza 17.

Polimerlarda relaksatsiya xodisasi

Polimerlarda fluktuatsion to'ring mavjudligi kuch ta'sir qilish vaqtida sistemani muvozanat konformatsiyasini tiklash imkonini bermaydi. Shunday qilib deformatsiyalanish nomuvozanat xarakterga ega. Shu sababli deformatsiya relaksatsion xarakterga ega deyishadi.

Relaksatsiya lotincha suz bulib "susayish" kuchlanishning kamayishi, dam kabi ma'nolarni anglatadi. Relaksatsiya jarayoni bu ichki kuchlar ta'sirida sistemani nomuvozanat xolatdan termodinamik muvozanat holatiga o'tish jarayonidir, ya'ni bu muvozanat vaqt davomida tiklanadigan jarayondir. Mexanik, elektrik, magnit va boshqa turdagi relaksatsion jaraenlarni farqlashadi. Mexanik relaksatsiya strukturaviy elementlar muvozanati buzilishi natijasida elektrig'elektr dipollarni muvozanati buzilishi natijasida, magnitg'magnit momentlari muvozanati buzilishi natijasida sodir buladi. Mexanik relaksatsion hodisalar 2 turli bo'lishi mumkin: kuchlanish relaksatsiyasi va deformatsiya relaksatsiyasi.

Kuchlanish relaksatsiyasi



Ma'lum bir darajaga deformag'tsiyalangan polierda kuchlanish yuzaga keladi va uning kattaligi deformatsiyalanish tezligiga bog'liq. Tezlik kancha katta bulsa kuchlanish va qayishqoqlik moduli shuncha katta buladi.

1g'to'rsimon polimer, 2,2'g'chiziqsimon amorf polimer, 2g'T da 2'g'T' da $T' > T$.

Qayishqoqlik modulini deformatsiyalanish tezligiga bog'liqligi deformatsiyalanish yuqoriligida ulkan makromole kulalarni strukturalar va ustkkurtma strukturalar kuch ta'sir kilish yunalishda katta kurilishga ulgura olmaydilar va polimerlar kuyi molekulyar massali

qattiq jismlarga xos bulgan qayishkoqlikni namoyon qiladi.

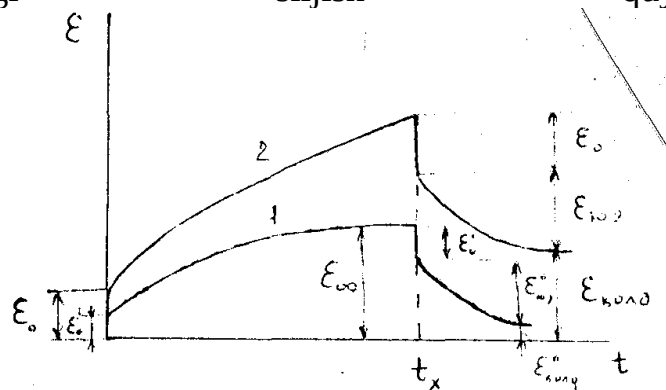
Ma'lum bir uzunlikkacha chuzilgan polimer namunasini shu holda uzok muddatga qoldirilsa unda xosil bulgan kuchlanish seking'asta kamayadi.

Bu strukturaviy elementlarni qayta qurilish relaksatsiya jarayoni borishi bilan suyuqlik va bu jaren tezligi temperaturaga va zanjir egiluvchanligiga bogliq. Strukturaviy elementlarning qayta qurilishi chuzilgan chiziksimon polimerlarda makromolekula konformatsiyasi uzgarishi sababli sodir buladi.

Choklangan polimerlarda ko'prik boglar makromolekulalar xarakatini chegaralab qo'yadi. Shu sababli bu polimerlarda relaksatsiya kuchlanishning ma'lum bir qiymatiga sodir buladi. To'rlanish darajasi kancha yuqori bulsa, relaksatsiya effekti shuncha kam buladi.

Deformatsiya relaksatsiyasi

Doimiy kuchlanish ta'sirida polimer deformatsiyasining vaqt davomida ortib borishi siljish (polzuchest) deyiladi. Bu hodisa polimerlarni siqilish, chuzilish va boshqa turdagi deformatsiyalanishlarida kuzatiladi. Deformatsiya relaksatsiya egri chizigi



ega:

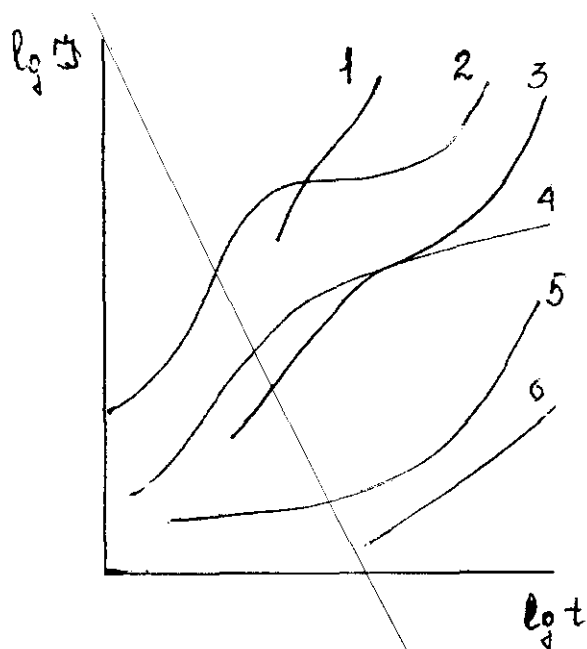
Siljish egri chizigi quyidagicha hosil qilinadi: doimiy kuchlanish ta'sirida namuna vaqt davomida deformatsiyalanadi. Ma'lum bir vaqt (t_x) o'tgach namuna kuchsizlantiriladi va deformatsiya uzgarishi kuzatiladi. Kuch ta'sirida vaqt davomida chiziksimon polimerlarni strukturaviy elementlari seking'asta chuzila boshlaydi va chuzilish yunalishida orientatsiyalanadi. Natijada namuna sekinlik bilan chuziladi. Jaraen boshida deformatsiya eng tez uzgaradi (2g'egri chizik) temperatura ortishi namunada kuchlanish ortishi bilan chuzilish tezligi ortadi. Choklanish esa ou kursatgichni kamaytiradi. Agar ma'lum bir vaktdan sung (1_x) namuna kuchsizlantirilsa (unga dam berilsa), chuzilgan namuna o'zg'o'zidan qiskara boshlaydi, ya'ni sigmentlarning issiqlik harakati hisobiga makromolekulalar yana ehtimolligi eng yuqori va turli bulgan konformatsiyani egallaydilar. Bunda temperatura va makromolekula egiluvchanligi qancha yukori bulsa namunaning kiskarishi shuncha tez buladi. Qiskarish tezligi boshlangich momentda zng yukori bo'ladi, keyinchalik esa anchagina sekinlashadi. relaksatsiya jarayoni tugagach, namunada qoldik; deformatsiya (E_{ost}) qoladi. Bunga sabab yuklanish jarayonida bir kism molekulalrning qaytmas oqishidir (deformatsiyalanishdir). Siqiluvchanlik mikdoran moyillik (podatlivost) kursatgichi bilan xarakterlanadi.

$$\eta = \frac{\epsilon_t}{\sigma}$$

ϵ_t – t vaqt oraligidan keyingi deformatsiya;

σ g' doimiy kuchlanish.

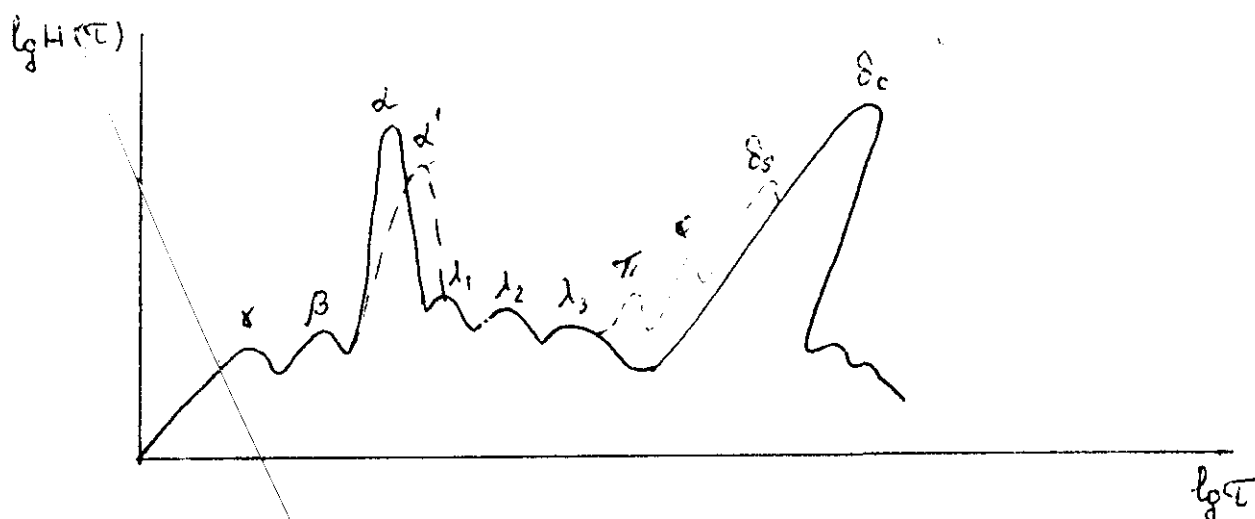
Sikiluvchanlik jarayonida turli polimerlarni moyillik kursatgichi o'zgarishi quyidagi ko'rinishga ega (g' shakl):



- 1 - past MM amorfo chiziqli polimer
- 2 - tarmoqlangan polimer
- 3 - yuqori MM chiziqsimon amorfo polimer
- 4 - tursimon polimer
- 5 - qisman kristall polimer
- 6 - shishalangan polimer

1g`egri chizik va 2,3g`egri chiziqlarni oxiridagi moyiiliklarini keskin o`zgarishi deformatsiyani qaytmasligidan (oqish) dalolat beradi. 2g` va 4g` egri chiziqlarda platoning mavjudligi deformatsiyani kaytarligidan va to`rlangan polimerlar uchun moyillikning muvozanatli qiymati mavjudligidan dalolat beradi. Relaksatsiya jarayonidan polimerning turli struktura elementlari ishtirok etadi. Har bir struktura elementa o`z relaksatsiya vaqtiga ega, relaksatsiya vaqti  $10^{12}$  sek dan ko`p yillargacha oralig`ida yotishi mumkin. Polimerlarning relaksatsion xosalarini berilgan sharoitda relaksatsiyalanayotgan struktura elementlarining turiga va o`lchamiga bog`liq. Shu sababli polimerlarni tula relaksatsion xarakteristikasini olish uchun barcha relaksatsion jarayonlarni yig`indisini (jamlamasini), relaksatsion spektrni ko`rish kerak. Chiziqsimon polimerlarni relaksatsiya vaqtlarini tipaviy spektri quyidagi kurinishga ega:

- 141 -



Relaksatsion spektrdagi maksimumlarga doimiy temperaturada har bir relaksatsiya qilayotgan struktura birligini relaksatsiya vaqtiga tugri keladi. Masalan:

- α g` segmentlar xdrakati;
- β g` monomer zvenolarning xdrakatiga mos keladi;
- γ g` yonaki guruxlar harakatiga mos keladi;

λ g` nadmolekulyar (ustkurma) strukturaga harakati;
 δg ko`prik kimeviy bog`lar harakati to`g`rirog`i
 makromolekulag`larning boglovchi zanjirlar harakakati.

Polimer strukturaning turli tumanligi, tuldiruvchilar mavjudligi, kuprik boglarni xosil bulishi relaksatsion jarabnlarga ta`sir ko`rsatuvchi struktura elementlarini sonini kupayishiga olib keladi. Masalan, strukturasi turashcha va xajmi buyicha farklanadigan yonaki o`rinbosarlarni bo`lishi bir necha γ_1 , γ_2 va x.k. quyi aktivlanish energiyali maksimumlarni paydo bulishiga olib keladi. Sopolimerlarda kristall polimerlarda aloxida monomer zvenolarni, bir monomer zvenosini kristall amorf oblastlarga xarakatchanligiga mos qiluvchi bir necha β o`tishlariga xosil bulgan maksimumlarni paydo bulishiga olib keladi. Xarakatchanligi tirlicha bulgan nadmolekulyar strukturalar xar xil relaksatsiya vaktiga ( $\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3$  va x.k.}.  $\pi$  o`tishlar yeki π relaksatsion jaraen fizik tugunlarda (masalan g`SN...NCg`) dipol g` dipol ta`sirlanish mavjudligi bilan bogliq δ_s , δ_s g` o`tishlar ko`prik (g`Sg`Sg`. g`Sg`Sg`) kimyoviy boglarning xarakati (uzilishi) bilan bogliq tuldirilgan polimerlarda tuldiruvchi sirtida adsorbtsiyalangan makromolekula segmentlarining xarakatchanligi bilan boglik;  $\alpha^1$  g` utish va tuldiruvchi zarrachalarni darakat bilan boglik; φ g` utish paydo buladi.

Berilgan utishni xarakterlovchi xar bir diskret utish vakti temperaturaga bogliq va u ortishi bilan kamayadi. Sababi struktura elementlarning xarakatchanligi ortadi:

$$\tau_1^* = B_1 \exp (U_1/kT)$$

V_1 g` struktura elementa ulchamlariga boglik konstanta;

U_1 g` energetik tusik balandligiga teng bulgan 1 struktura elementini bir muvozanat holatdan ikkinchisiga o`tish aktivlanish energiyasi.

Barcha struktura birliklarining relaksatsiya vaktlarining o`rtacha qiymati  $\tau_{sr}^*$  g` o`rtacha relaksatsiya vaqti deyiladi.

Relaksatsiya jaraenlarining tezligi kuch ta`sir kilish davomiyligiga bogliq. Makromoleklani egiluvchanlikni namoyon kilish ehtimolligi kuch ta`sir kilish vakti (t) va konformatsiyani uzgartirish uchun zarur bulgan vaktga (τ^*) yoki, relaksatsiya vaktlarining nisbatiga boglik g` τ^*/t

Agar $\tau^*/t \gg 1$ relaksatsiya juda sekin ketadi, sababi τ^* ning kiymati katta buladi; $\tau^*/t \ll 1$ bulsa, sistema juda tez relaksatsiyalanadi va muvozanat holatiga utadi. $\tau^*/t \sim 1$ relaksatsion jarayonlar qandaydir ma`lum vakt oraligida sodir bo`ladi (rivojlanadi) va material xossalariga eng kup ta`sir kiladi.

Shunday kilib, relaksatsion xodisalar barcha fizik – shishasimon, yukori elastik va qovushqoq namoyon bo`ladi, lekin relaksatsiya yuqori elastik xolat uchun eng xarakterlidir.

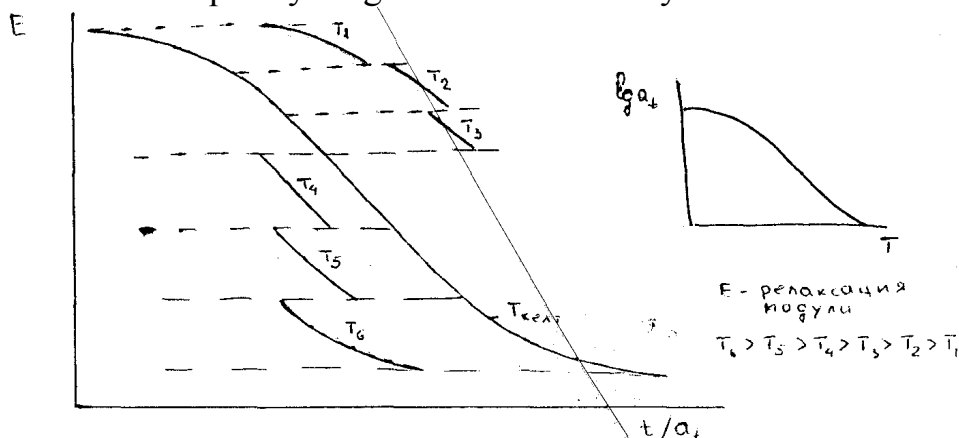
Agar temperatura va kuch ta`sir kilish vakti solishtiriladigan bulsa, shuni ta`kidlash mumkinki, τ^*/t nisbat yoki temperatura ortganda (τ^* kamayadi), yoki t vaqt ortganda kamayadi, ya`ni vaqt va temperatura ta`sirida ekvivalentlik mavjud. Bu printsip (tamoyil) temperatura g` vakt superpozitsiyasi printsipi deb ataladi.

Temperatura T dan T^1 gacha o`zgarganda istalgan relaksatsion xarakteristika “K” kattalikka o`zgaradi. Bu kattalik kuyidagi nisbatdan aniqlanadi:

$$K = \rho_n T / (\rho_n T)$$

ρ_n , $\rho_n^{-1} - T$ va T^1 temperaturalarda polimer zichligi.

Temperatura g' vakt superpozitsiyasi printsipi asosida ta'sir tor tezlik oraligida, relaksatsion xossalarni aks ettiruvchi qandaydir kursatgichni temperaturaga bog'likligini bilgan holda, ta'sir tezligi uzgargan holda istalgan berilgan temperaturada bu xossa qanday o'zgarishini oldindan aytish mumkin.



Relaksatsion modul (E) ning vaktga bog'lik, egri chiziqlar oilasidan keltirish temperaturasi (T_{kelt}) tanlanadi va bu temperatura keltirish temperaturasi deyiladi. Keyin barcha egri chiziqlar vaqtning logarifmik shkalasi buylab siljiriladi. $T > T_{kelt}$ egri chiziqlarni unnga, $T < T_{kelt}$ egri chiziqlari chapga siljiriladi. Shunday qilib, T_{kelt} umumlashgan egri chizik eksperimental ma'lumotlardan ancha kup vakt davrni qamrab oladi. Abtsissa uki buylab kushni egri chizikdar siljigan masofa kedtirish faktori (a_t) deyiladi.

Keltirish faktorini temperaturaga bog'liqligini Vilyams g'Landell g' Fedri tenglamasi yordamida bayon qilinadi.

$$\lg a_T = \frac{C_1 (T - T_{np})}{C_2 + (T - T_{np})}$$

S_1 , S_2 g' emperik konstanta.

Tayanch suz va iboralar

Polimer deformatsiyasi, relaksatsiya tabiati, relaksatsiya, relaksatsiya jaraeni, mexanik relaksatsiya, kuchlanish relaksatsiyasi, relaksatsiya jaraeni temperaturaga, zanjir egaluvchanligiga bog'likligi, deformatsiya relaksatsiyasi, siljish (polzuchest), siljish egri chizigi, koldik deformatsiya, moyillik (podatlivost), moyillik polimer tabiatiga bog'likligi, relaksatsion spektr, o'tish vakti, temperaturaga bog'likligi, temperatura g' vaqt superpozitsiyasi, keltirish faktori.

Kaytarish uchun savollar

1. Relaksatsiya deganda nimani tushunasiz?
2. Kuchlanish relaksatsiyasini tavsiflab Bering.

3. Siljuvchanlik nima va u kanday kuzatiladi?
4. Siljish egri chizigi yerdamida deformatsiya relaksatsiyasini tushuntirib bering.
5. Moyillik nima va moyillik egri chizigi yerdamida deformatsiya tabiatri kanday baxolanadi?
6. Tipaviy relaksatsion spektr yerdamida polimer tugrisida kanday ma'lumotlar olish mumkin?
7. Relaksatsiya vaktiga tavsif bering.
8. Temperaturag` vakt superpozitsiyasi printsipini baen kiling.
9. Chiziqsimon polimerlarni relaksatsiya vaqtlarini spektirini keltiring va tushuntiring.
10. Relaksatsiya xodisasi polimerlarnix qaysi xolati uchun eng xarakterli xisoblanadi?

Foydalanish uchun adabietlar

Asosiylari

1. Kuleznov V.N., Shershnev V.A. Ximiya i fizika polimerov. M., Vqsshaya shkola, 1988, 312 s.
2. Askarov M. A., Yoriev O., Yodgorov Ye. Polimerlar fizikasi va kimyosi, Toshkent, O'qituvchi, 1993.

Qo'shimchalari

1. Strepixeev A.A., Derevitskaya V.A. Osnovq ximii vqsokomolekulyarg`nqx soedineniy. M.: Ximiya, 1976, 437 s.

Ma'ruza 18

Polimerlarning chin eritmalash va kolloid sistemalari

Polimerlarni quyi molekulyar birikmalar bilan ta'sirlashish jarayonlari polimerlarni sintezida, ularni kayta ishlashda va ekspluatatsiya qilishda katta ahamiyatga ega. Polimerlarni quyi molekulyar birikmalar bilan ta'sirlashishida disperslik darajasiga karab chin eritmalar va kolloid sistemalar xosil bulishi mumkin. Chin eritma va kolloid sistemalarni asosiy belgilari quyidagilardir:

Chin eritmalar

1. Komponentlar urtasida moyillik mavjud
2. O'zg'o'zidan xosil bulish
3. Molekulyar yeki ion disperslik
4. Termodinamik barkarorlik
5. Vakt mobaynida disperslik darajasini ortishi
6. Agregatov turgunlik
7. Vir fazalilik
8. Bulinish sirti (chegeta sirti ni) bulmasligi
9. Kaytarlik

Kolloid sistemalar

1. Komponentlar urtasida moyillik yuk
2. Suraki xosil bulishi
3. Kolloid disperslik
4. Termodinamik nobarkarorlik
5. Vakt mobaynida disperslik darajasini kamayishi
6. agregativ noturgunlik
7. Ikki fazalilik
8. sirt chegeraning mavjudligi
9. Kaytmaslik

Sistema komponentlari urtasila moyillik bulsa, ular birg`biri bilan to'qnashganda tashki energiya sarfisi ular bir birida o'zg'o'zidan disperslana boshlaydi va bu disperslanish molekulyar yeki ion darajasigacha astag`sekin davom etadi. O'zg'o'zidan disperlanish xar kanday doimiy bosim va temperaturada sodir bo'ladigan o'zg'o'zidan ketadigan jaraen kabi zrkin energiyani kamayishi va entropiyani ortishi kuzatiladi. Bunda sirt chegarasi bulmagan bir fazali sistema xosil buladi.

Chin eritmalarida (agar ular cheksiz suyultirilmagan bulsa) erigan moddalar molekullari bir biri bilan ta'sirlashishi natijasida assotsiatlar xosil buladi. Bu assotsiatlar issiklik xarakati ta'sirida qaytar parchalanadilar. Bu tashki sharoitlar o'zgarishi bilan eritma hossalari kaytar o'zgarish imkoniyatini keltirib chikaradi. Masalan, Chin eritmani kizdirish, sovitish, suyultirish, kontsenrtlash mumkin, ammo berilgan temperatura va bosimda eritma kontsentratsiyasini, uni xossalari va strukturasi tayyorlash usulidan qat'iy nazar bir xil bo'ladi. Erishish yuliga boglik bulmagan muvozanat chin muvozanat deyiladi.

Kolloid sistemalarni xossalari va strukturasi odatda ularni tayyorlash usuliga bog'liq bo'ladi. Kolloid sistemalarda doim agregatsiyalash jaraenlari ketadi, ular agregativ barkaror emas, natijada ikkita fazaga ajraladi.

Chin eritmalar

Polimerlarni chin eritmalar o'ziga xos xususiyatga ega bo'lib, bu xususiyatlar ularni quyi molekulyar birikmalar eritmalaridan farqlaydi. Bu xususiyatlar polimer va erituvchi molekullari o'lchamlari urtasidagi ulkan farqdan kelib chikadi. Bu xususiyatlarga

bo'kish, xatto suyultirilgan eritmalarni xam qovushqoqligini yuqoriligi, klassik qonunlar va termodinamika tenglamalaridan bir kator chetga chiqishlar kiradi.

Bukish

Polimer kuyi molekulyar suyuqlik bilan aralashganda (soprikosnovenie) suyuqlik molekulalari polimer fazasiga tezda uta boshlaydilar, makromolekulalar esa erituvchi muxitiga utishga ulgurmaydi: erishdan oldin polimer bukadi.

Bukish bu kuyi molekulyar suyuqliklarni (yoki ularni bug'larini) polimer tomonidan yutilish yoki sorbtsiyalanish jaraenidir.

Bukish jarayoni mikdoran bo'kish darajasi (α) bilan xarakterlanadi

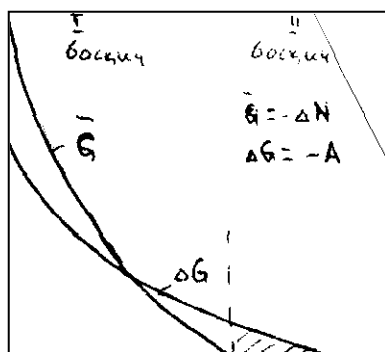
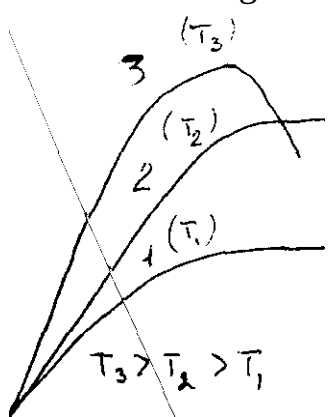
$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0}$$

m, m_0 g' bukishdan oldingi va keyingi polimer massasi

Agar polimer egiluvchan bulsa, polimerii erituvchiga diffuziyasi ancha yengillashadi. Biki zanjirli polimerlar ancha qiyin bo'kadi va bo'kish darajasi qiymati ancha kam bo'ladi. Zanjir bikrligi yukori bulgan polimerlarni bo'qishi uchun polimer va erituvchi urtasida kuchli molekulalararo ta'sir bulishi kerak. Bu ta'sirlashish bukish jaraenida kuzatiluvchi issiklik effektida ifodalanadi. Shunday qilib, suyuqliklarda polimerii bukishi ikkita faktor bilan g' energetik va diffuznoy faktorlar bilan belgilanadi. Bu faktorlarni xar birini roli turli sistemalarda u yoki bu darajada muximdir. Masalan, kauchuk g' benzol sistemasida bukish asosan diffuzion faktor xisobiga, nitrotsellyuloza yeki etilsellyuloza g' atseton sistemasida solvatlanish xisobiga sodir buladi.

Polimer va erituvchi tabiatiga karab bukish chegarali va cheksiz buladi. Chegarali bukishda jaraenning oxirgi natimjasi bukan polimer va kichik kontsentratsiyali eritma, cheksiz bukishda esa polimerii berilgan kontsentratsiyali eritmasidir. Chegarali bukishda berilgan polimer uchun erituvchi "yomon" deb xisoblanadi. Cheksiz bukish "yaxshi" erituvchida sodir buladi. Bukishni kinetik egri chizigi kuyidagi

1 va 2 egri chiziklar chegarasi deyiladi. ortishi bilan ortishi chegarali



kuyidagi kurinishsh ega buladi.

chegaraga ega bulib, U bukish Bukish chegarasi temperatura usadi. Temperaturani T_3 gacha bukishni cheksiz bukishga utishiga olib keladi. Bukish jaraeni ikkita boskichga bulinadi: solvatg'lanish va shaxsan bukish. Birinchi boskichda makromolekulani aktiv erkin funktsional guruxlarini

erituvchi molkulasi bilan ta'sirlashishi sodir^x buladi. Bunda makromolekula va erituvchi urtasig'dagi ta'sir energiyasi makromolekulalar urtasidagi ta'sir energiyasidan yukori bulishi kerak. Ikkinchi boskich da makromolekula aktiv funktsional guruxlarining tula solvatlanganligiga (gid-ratlangan) karamay erituvchi polimer makromolekulalari orasiga ularni siljitib utishini davom ettiradi. Birinchi boskichda $\Delta N < 0$ g' issiklik ajralib chikadi, ikkin-

chi boskichda $\Delta N \neq 0$. Bukish jaraeni uzg'uzidan sodir bulgani uchun u izobarg'izotermik potentsialni kamay ishi bilan sodir buladi ($\Delta G < 0$). Shaklda bu yakkol kursatilgan. $W \neq W_1$ nuqtadan keyin bukish issikligi $\bar{Q} = 0$, ammo bukish ishi bajarilishda davom etadi, polimer xajmi ortadi. Shtrixlangan soxa bu shaxsan bukishdir. Birinchi boskichda $\Delta S < 0$, ikkinchi boskichda $\Delta S > 0$.

Qaytarish uchun savollar

1. Polimerlarni erishi deganda nimani tushunasiz.
2. Polimerlarni chin eritmaları qanday belgilarga ega?
3. Polimerlarni kolloid sistemaları kanday belgilarga ega?
4. Polimerlarni chin eritmaları kanday xosil buladi?
5. Polimerlarni chin eritmalarını bayon qiling.
6. Bukish deganda nimani tushunasiz?
7. Bukish darajasi nima?
8. Bukishga ta'sir qiluvchi kanday omillarni bilasiz.
9. Bukish turlarini tavsiflab bering.
10. Bukish boskichlarini tavsiflab bering.

Polimerlarni erishi

Polimer eritmaları gomogen va termodinamik barkaror sistemalaridir. Eritmani xosil bulishida u yeki bu termodinamik funktsiyani kanday o'zgartirishga qarab polimer eritmaları ideal va real eritmalariga bo'linadilar. Ideal eritmani xosil bulishida entalpiya o'zgarmaydi, ya'ni $\Delta N \neq 0$, entropiyani o'zgarishi esa qo'yidagiga teng.

$$\Delta S_{\text{erit}} = - R \ln N_1$$

N_1 g' erigan moddani molyar ulushi

Ideal eritmalar o'z kimeviy tuzilishi va molekula ulchamlari buyicha yaqin bulgan moddalar aralashtirilganda xosil buladilar. Bu xolda bir jinsli va turli jinsli molekulalarni ta'sirlashish energ'giyasi yaqin buladi. Bundan tashkari ideal eritma xosil bulishida $\Delta V \neq 0$. Ammo ikkita modda aralashganda komponentlarni ta'sirlashish energiyasidagi farq ($\Delta V_{\text{ta's}}$) va ta'sirlashuvchi molekulalar joylashish zichligi va ulchamlari urtasidagi farq (ΔV_{geom}) sababli xajmni o'zgarishi sodir buladi

$$\Delta V_{\text{erit}} = \Delta V_{\text{ta's}} + \Delta V_{\text{geom}}$$

Polimer g' erituvchi sistemasi uchun polimer va erituvchi molekulalarining o'lchamlari orasidagi ulkan farq sababli ikkinchi faktor muxim ahamiyatni kasb etadi. Shunday qilib real eritmalarida $\Delta V \neq 0$.

Polimerlarni real eritmaları atermik va tartabli (regulyar) eritmalariga bo'linadi. Issiqlik effektisiz $\Delta N \neq 0$ xosil bo'lgan eritmalar atermik eritmalar deyiladi. Bunday eritmani xosil bulishi entropiyaviy faktor xisobiga sodir buladi, ya'ni

$$\Delta S_{\text{реал эма}} \gg \Delta S_{\text{идеал эма}}$$

Bunday turdagi eritmalarni egiluvchan kutbsiz polimerlar kutbsiz erituvchilarda, masalan, kauchuk benzolda xosil kiladi. Tartibli (regulyar) eritmalar deb

$$\Delta S_{\text{арал реал эма}} = \Delta S_{\text{арал идеал эма}}$$

va $\Delta N \neq 0$ bo'lgan eritmalarga aytiladi. Bunday eritmalarni xosil bo'lishi kuchli energetik effekt bilan belgilanadi. Bu turdagi eritmalarni bika zanjirli kutbli polimerlar kutbli erituvchilarda, masalan, polivinil spirti tuzlar aralashmasida xosil kiladi.

Tartibsiz (neregulyarniy) eritmalarda $\Delta N \neq 0$.

$$\Delta S_{\text{арал реал эма}} \gg \Delta S_{\text{арал идеал эма}}$$

buladi va egiluvchanlik effekti bo'lmaydi.

Polimerni erish jaraeni xar qanday o'zg'o'zidan boradigan jarayon kabi energiyani F ni yoki izobarg'izotermik potentsial G ni kamayishi bilan boradi ($\Delta G < 0$)

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

ΔN g' issiklik effekti; ΔS – entropiyaning o'zgarishi.

Bunda quyidagi xorllar bulishi mumkin:

1) $\Delta N \neq 0$. Tenglamadagi ΔG $T \Delta S$ ko'rinishga keladi va ΔG ni ishorasini ΔS ishorasiga bog'lik, ya'ni jaraen entropiya faktori hisobiga ketadi.

2) $\Delta N \neq 0$. Erkin energiyani ishorasini uzgarishi ΔN va ΔS ishorag'lariga, hamda $|\Delta N|$ va $|T \Delta S|$ absolyut qiymatlariga bog'lik.

A va V moddalarni aralashishida yigindi issiklik effekti ularni molekulalararo ta'sirlashish energiyalarini algebraik yigindisiga teng

$$Q = k(-E_{11} - E_{22} + 2E_{12} \dots)$$

E_{11} , E_{22} , E_{12} > mos ravishda A , V moddalardagi va ular o'rtasidagi molekulalararo tasir energiyasi

Agar $2E_{12} > (E_{11} + E_{22})$, u xolda $Q > 0$, $\Delta N < 0$ buladi. Kristall polimerlarni eriyshda odatda $E_{12} > E_{22}$ buladi. Bu xolda $Q < 0$, $\Delta N > 0$ va o'zg'o'zidan erish jaraeni fakat $|T \Delta S| > |\Delta N|$ bulganda ketadi. Shu sababli polietilen xona temperaturasida birorta erituvchida eritma xosil kilmaydi. Temperaturani ortishi $|T \Delta S|$ ni oshiradi va erishni yuzaga keltiradi.

Tayanch suz va iboralar

Chin eritmalar. kolloid eritmalar, belgilari, xosil bulishi, assotsiatlar, chin muvozanat, chin eritmalar, bukish, bukish darajasi, bukish issiklik effekti, bukish energetik, diffushon faktorlar, bukish chegarali, cheksiz, bukish chegarasi, bukish boskichlari.

Kaytarish uchun savollar

1. Polimerlarni erishi deganda nimani tushunasiz?
2. Chin eritmalar va kolloid sistemalar kanday belgilarga ega?
3. Chin eritmalar kanday xosil buladi?
4. Polimerlarni chin eritmalarini xususiyatlarini baen kiling.
5. Bukish deganda nimani tushunasiz?
6. Bukish darajasi nima va bukishga ta'sir kiluvchi kanday omillarni bilasiz?
7. Bo'kish kanday faktorlar bilan belgilanadi?
8. Bo'kish turlarini tavsiflab bering.
9. Bo'kish boskichlarini tavsiflab bering.
10. Polimerlarni eritmaları deganda nimani tushunasiz?
11. Polimerlarni ideal eritmaları nima?
12. Ideal eritmalar qanday xosil buladi.
13. Real eritmalar nima va ularni xosil bulish sharoitlari qanday?
14. Erish jarayonida sistema xajmi qanday uzgaradi?
15. Real eritmalar qanday turlarga bulinadi?
16. Atermik eritma nima va u qanday xosil buladi?
17. Tartibli (regulyar) eritmalar xosil bulish sharoitlari qanday?
18. Tartibsiz eritmalar deganda nimani tushunasiz?
19. Erish termodinamikasini bayon qiling.

Foydalanish uchun adabietlar

Asosiylari

1. Kuleznov V.N., Shershnev XV.A. Ximiya i fizika polimerov. M., Vqsshaya shkola, 1988, 312 s.
2. Semchikov Yu. D. Jiltsov S.F., Kashaeva V. N. Vvedenie v ximiyu polimerov. M., Vqsshaya shkola, 1988, 151 s.
3. Askarov M.A., Eriev O., Yedgorov Ye. Polimerlar fizikasi va kimyosi, Toshkent, Ukituvchi, 1993

Qo'shimchalari

4. Strepixeev A. A., Derevitskaya V.A. Osnovq ximii vqsokomolekulyarnqx soedineniy. M.: Ximiya, 1976, 437s.
5. Praktikum po vqsokomolekulyarnqm soedineniyam Pod red. Kabanova V.A. M.: Ximiya, 1985, 224 s.
6. Praktikum po ximii i fizike polimerov / Pod red. Kurenkova V.F., M.: Ximiya, 1978.

Ma'ruza 19

POLIMERLARNI SUYULTIRILGAN ERITMALARI

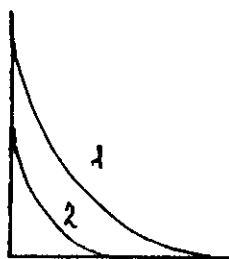
Suyultirilgan va kontsentrlangan polimer eritmalarini farklashadi. Kontsentratsiyasi 1 g/100 ml oshmagan va erigan modda zarrachalari o'rtasida ta'sirlashish amalda yo'q bo'lgan eritmalar suyultirilgan eritmalar xisoblanadi. Ammo polimerlarni xatto suyultirilgan eritmalar uchun xam klassik konunlardan va termodinamika tenglamalaridan bir qator chetga chikishlar kuzatiladi. Bu chetga chiqishlar makromolekula tuzilishining xususiyatlari bilan boglik. Raul konuni bo'yicha

$$P_1 = P_1^0 N_1 \dots$$

R_1 g` eritma ustidagi ermtuvchi buglarini bosimi;

R_1^0 g` sof erituvchi buglarining bosimi;

N_1 g` 1 g` komponentning mol ulushi/



полимернинг

моль улуши

1 - каучук -

бензол;

2 - полистирол -

толуол

Tenglamadan kurinadiki, ideal eritmalar uchun tarkiblarning barcha oraligidja xar bir komponentning eritma ustidagi bosimini eritma kontsentratsiyasiga boglikligi koordinata boshidan utuvchi tugri chiziklar bilan ifodalanadi. Bugning nisbiy bosishning polimerning mol ulushidan (K_y) bog'liqligi kauchukni benzoldagi eritmasi uchun 1g`egri chizik) va polistirolni toluoldagi eritmasi uchun (2g`egri chizik) quyidagi ko'rinishga ega (rasm). Bu sistemalarda Raul konunidan keskin manfiy chetga (og'ish) kuzatladi. Bu turdagi ogishlar polimerlarni, makromolekudalarni kuchli solvatlanishini yuzaga keltiradigan, "yaxshi" erituvchilarda eriganda kuzatiladi.

Polimerlarning eritmalariga, xatto juda suyultirilgan eritmalariga xam Vantg`Goffning klassik tenglamasi kullanila olmaydi. Ideal 'Cheksiz suyultirilgan eritmalar uchun Vantg`Goff tenglamasi quyidagi kurinishga ega

$$\pi = cRT$$

π g` osmotik bosim;  $c$  g` eritma kontsentratsiyam, mol/l

Agar kontsentratsiya g/l ifodalansa, tenglama

$$\pi = \frac{c}{M} RT$$

M g` erigan modda molekulyar massasi

kurinishga keladi. Bu tenglamadan kurinadiki, π h $f(s)$ bogliklik ideal eritmalar uchun tugri chiziq kurinishga ega.

Polimer eritmalari uchun konsentratsiya ortishi bilan osmotik bosim tezrok usadi. Sababi eritmada polimer makromolekulalari egiluvchanlik namoyon qilishi natijasidir. Polimer eritmalari uchun bu bogliklik quyidagi kurinishga ega:

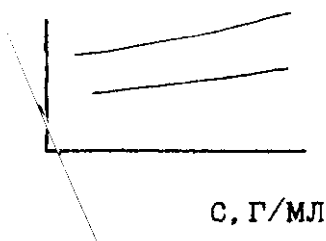
$$\pi = A c + B c^2$$

A, V g` doimiylar; s g` eritma konsentratsiyasi

A va V larni qiymati keltirilgan osmotikxbosimni konsentra tsiya si ga boglikligidan topiladi

$$\frac{\pi}{c}$$

$$\pi/c = A + B c$$



π/s g` keltirilgan osmotik bosim

A h 1/M g` molekulyar massaga bogliq koeffetsient.

Koeffetsient V tugri chizikni abtsissa

ukiga nisbatan xosil bulgan burchagini tangensidan topiladi. Ogish burchagi kancha katta bo`lsa, eritma ideallikdan shuncha kup ogishadi.

Konstanta V polimerni erituvchi bilan ta`sirlashishini xarakterlaydi. V h 0 bulsa, ideal eritma xosil buladi. Polimerlar eritmalari termodinamikasida Flori tenglamasikeng qo`llaniladi

$$\frac{\pi}{c_2} = \frac{RT}{M_2} + \frac{RT}{M_1} \left(\frac{1}{2} - \chi \right) c_2$$

s_2 g` eritma konsentratsiyasi;  $M_1$  va  $M_2$  g` erituvchi va polimer molekulyar massasi; d_1 va d_2 – erituvchi va polimer zichligi;

χ g` erituvchini xarakterlovchi konstanta.

Kichik konsentratsiyalar uchun quyidagi tenglamadan foydalanish mumkin

$$\frac{\pi}{c_2} = \frac{RT}{M_2} + \frac{d_1 RT}{M_1 d_2^2} \left(\frac{1}{2} - \chi \right) c_2$$

$$A = \frac{RT}{M_2} ; B = \frac{RT d_1}{M_1 d_2^2} \left(\frac{1}{2} - \chi \right)$$

Bu koeffetsientlar moe ravishda birinchi va ikkinchi virial koeffitsientlar deyiladi; χ h 1/2 eritma idealyir, chunki V h O. Bung` day erituvchi – erituvchi deyiladi.

POLIMERLARNI SUYuLTIRILGAN ERITMALARINI QOVUSHQOQLIGI

Polimerlar eritmalarini xususiyatlaridan biri ularni kovushkokligini anomal qiymatidir. Nyuton konuniga kura

$$F = \eta S \frac{dv}{dx}$$

F g` ikkita bir biriga tegib turgan katlamlar orasidagi ta'sir kilaetgan kuch; S g` qatlamlar urtasidagi ishkalanish yuzasi maydoni; dV/dx g` okish yunalishiga perpendikulyar yunalishda tezlik gradienti;  $\eta$  g` qovushkoklik koefitsienti yeki kovushkoklik

Kovushkoklik koefitsienti kapillyar viskozimetrlarda aniklanadi. Agar ma'lum hajmdagi (V) suyuqlik ma'lum uzunlikdagi (l) va radiusli (R) kapillyardan okib o'tayotgan bulsa, Puazeyl konuniga kura

$$\eta = \frac{\pi \Delta P R^4}{8 l V} \tau$$

ΔR g` kapillyar uchlaridagi bosimlar farqi;  $\tau$  g` suyuqlik okib utish vakti.

Agar suyuqlik yeki eritma kapillyardan uz vazni ta'sirida okib chikaetgan bulsa

$$\Delta P = g H d$$

g g` ogirlik kuchi tezlanishi; N g` jixoz tizzalarilagi suyuqlik satxining farki; d g` suyuqlikning nisbiy zichligi.

Bu ifodaki Puazeyl tenglamasiga kuysak kuyidagi tenglamaga kelamiz:

$$\eta = \frac{\pi g H d R^4}{8 l V} \tau$$

Bu teyglama buyicha xisoblangan kovushkoklik koefitsienti sug`

yuklikning absolyut kovushkokligi deyiladi. $\frac{\pi g H R^4}{8 l V} = K$

viskozimetr doimiysi deyiladi. U xolda $\eta h K \tau$. K berilgan viskozimetrdan η_0 ma'lum qovushkokli suyuqlikni okib utish vakti buyicha aniklanadi.

Polimer eritmalarini kovushkokligi polimerii molekulyar massasidan, makromolekula egiluvchanligidan, uni erituvchi bilan ta'sirlashsh xarakteridan, boshka teng sharoitlarda eritma konsentratsiyasidan, temperatura va kuyilgan kuchlanishdan bogliq. Polimer eritmaları kovushkokligini urganib, polimerni molekulyar massasini, zanjir uchlari orasidagi o'rtacha kvadrat masofa $(\bar{r}^2)^{1/2}$ hamda polimer va erituvchi urtasidagi ta'sirlanish xarakterini aniklash mumkin.

Polimer eritmasi kovushkokligi (η) erituvchi kovushkokligiga (η_0) nisbatan niobiy kovushkoklik deyiladi

$$\eta_{\text{нисб}} = \eta / \eta_0$$

$$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \eta_{\text{сол}} \quad \eta_{\text{сол}} = \eta_{\text{нисб}} - 1$$

solishtirma kovushkoklik deyiladi va eritma kovushkokligini ortishini xarakterlaydi.

Solishtirma kovushkoklikni kontsentratsiyaga nisbati keltirilgan kovushkoklik deyiladi

$$\eta_{\text{сол}}/c = \eta_{\text{келт}}$$

$\eta_{\text{келт}} hf(c)$ bog'liqlik to'g'ri chiziqdir.

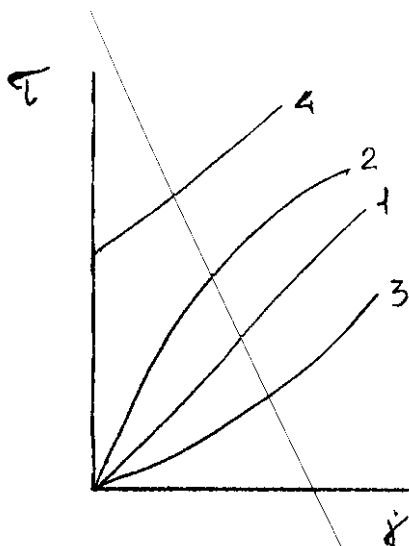
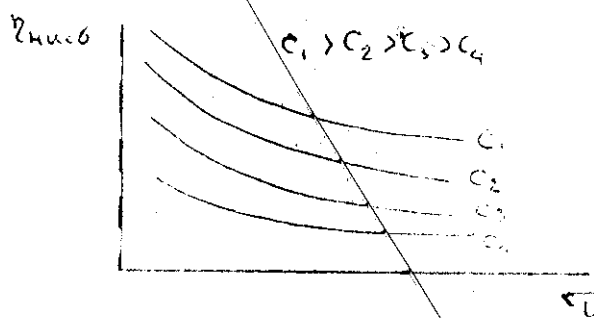
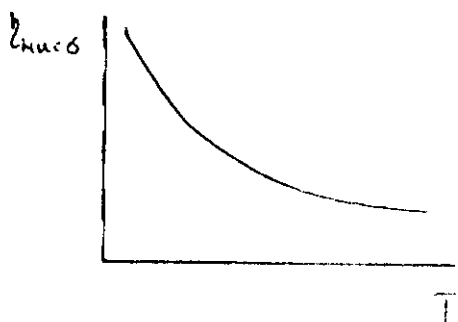
$$\lim (\eta_{\text{сол}}/s)h[\eta]$$

xarakteristik kovushkoklik deyiladi. Xarakteristik kovushkoklik bu cheksiz suyultirilgan polimer eritmalarining kovushkokligi bulib, bu eritmalarda makromolekulalar bir biridan izolyatsiyalangan buladi.

Polimer eritmalarining kovushkokligi temperaturaga va kuyilgan kuchlanishga boglik. Ular Nyuton konuniga bo'ysunmaydidar

$$\eta = \tau / \dot{\gamma}$$

$\dot{\gamma}$ g' siljish tez ligi; τ – siljish kuchlanishi



Shuning uchun bu eritmalar nonyuton suyuqliklar deb atalag'di. Siljish tezligi kiymatining kovushkoklikka ta'siri makromolekulalarni deformatsiyalanish yunalishida orientatsiyalanishi bilan tushuntiriladi. Bunda siljish tezligi ortishi bilan orientatsiyag'lanish darajasi ortadi va kovushkoklik zanjirlarni chegaraviy orientatsiyalanishga moe keluvchi kovushkoklikni ma'lum kiymag'tigacha kamayadi. $\tau g' \dot{\gamma}$ egri chizigini shakliga karab eritmalar nyuton (1), psevopg'lastik (2), dilatant (3) va bingam (4) suyuqliklariga bulinadilar.

Tayanch suz va iboralar

Eritmalar, ideal, real eritmalar, xosil bulish sharoitlari, atermik real eritmalar, regulyar real eritmalar, tartibsiz real eritmalar. erish termodinamikasi. erish issiklik effekti

Kaytarish uchun savollar

1. Polimer eritmasi deganda nimo`i tushunasiz?
2. Polimeklarning ideal va real eritmalari nima va xosil bulish sharoitlari kanday?
3. Erish jaraenida sistema xajmi kanday, uzgaradi?
4. Real eritmalar kaysi turlarga bulinadilar?
5. Atermik eritma nima?
6. Tartibli (regulyar) eritmalar xosil bulish sharoitlari qanday?
7. Tartibsiz eritmalar leganda nima tushunasiz?
8. Erish termodinamikasini baen kiling.
9. Polimerlarni kontsentrangan eritmalarini eritmalarga suyultirilgan ajratish va kriteriysi bormi?
10. Polimer eritmalari uchun Raul qonunidan chetga chiqishni tushuntiring.
11. Polimer eritmalari uchun Vantg`Goffning tenglamasi qanday kurinishga ega?
12. Polimerlarni suyultirilgan eritmalari uchun osmatik bosimni kontsentratsiyaga bog`liqlik tenglamasi qanday kurinishga ega?
13. Varial koeffitsentlarni tavsiflar bering.
14. Erituvchi xarakterlovchi konstanta qayisi tenglamaga kiritilgan va uni qiymati buyicha polimer eritmalarini tabiati qanday aniqlanadi?
15. Kovushqoqlik nima?
16. Absolyut qovushqoqlik qanday aniqlanadi?
17. Qovushqoqlik turlarini bayon qiling.
18. Xarakteristik qovushqoqlik nima?

Foydalanish uchun adabiyotlar

Asosiylari

1. Kuleznov V.N., Shershnev V.A. Ximiya i fizika polimerov. M.: Vqsshaya shkola, 1988, 312 s.
2. Andrianova G. P., Shestakova I. S., Kukidi D.A., Kasyanova A.A. Ximiya i fizika vqsokomolekulyarnqx soedineniy v proizvodstve isskustvennoy koji, koji i mexa. M.: Legpromizdat, 1987, 463 s.
3. Semchikov Yu.D., Jiltsov S.F. .Kataeva V.N. Vvedenie v ximiyu polimerov. M., Vqsshaya jola, 1988, 151 s.
4. Askarov M.A., Ayxodjaev B.O., Alovitdinov A. B. Polimerlar kimyosi, Toshkent, O`qituvchi, 1988.

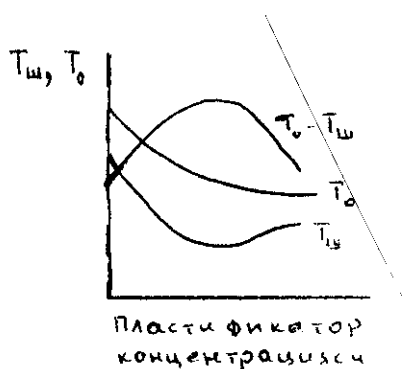
Kushimchalari

1. Strepixeev A.A., Derevitskaya V.A. Osnovq ximii vqsokomolekulyarg`nqx soedineniy. M., Ximiya, 197b, 437 s.
2. Praktikum po vqsokomolekulyarnqm soedineniyam Pod red. Kabanova V.A. M.: Ximiya. 1985, 224 s.
3. Praktikum po ximii i fizike polimerov / Pod red. Kurenkova V.F., I, Ximiya. 1978.

Ma'ruza 20

POLIMERLARNI PLASTIFIKASIYALASH

Polimerii kayta ishlash va ekspluatatsiya kilish kulay bulgan temperatura soxasiga utkazish uchun polimerga plastifikator g` normal temperaturada kam uchuvchan va buglarini bosimi kichik bulgan erituvchilar kiritiladi. Plastifikatorlar kiritilishi shishalanish va okuvchanlik temperaturalar qiymatini kamaytiradi. Kup



mikdorda plastifikator kiritish T_0 g`  $T_i$  intervalini keskin qiskarishiga olib keladi. Plastifikatorlar tanlashda kuyidagi emperik koidaga amal kiladilar: uxshashi uxshashida eriydi. Kutbli polimerlar kutbli kutbli plastifikatorlar bilan yaxshi aralashadi (sovmeo`ayutsya). Bunda shishalanish temperaturasini kamayishi T_{sh} kiritilgan plastifikator mikdoriga (mollar) proportsianaldir

$$\Delta T_m = K m$$

K g` koefitsient;  $m$  g` plastifikator mollar soni.

Bu Jurkov koidasidir.

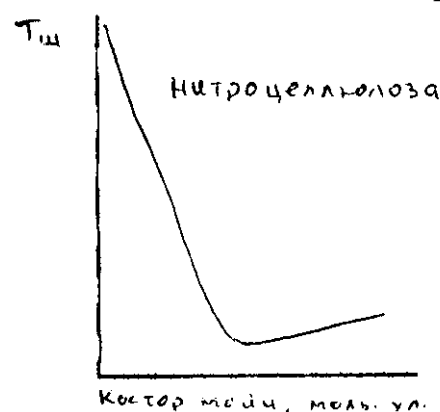
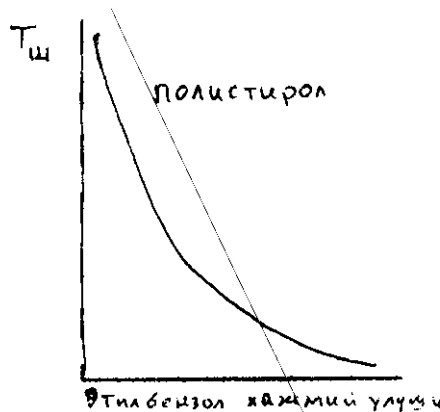
Kutbsiz polimerlar kutbsiz plastifikatorlar bilan yaxshi arag` lashadilar. Bunda plastifikator molekulalarining .shakli va ulchami katta rol uynaydi.

$$\Delta T_m = K \varphi$$

φ g` plastifikatorning xajmiy ulushi.

Plastifikatsiyalash mexanizmi buyicha plastifikatsiyalashda ikki xil xol bulishi mumkin:strukturaviy va strukturalararo.

Strukturaviy plastifikatsiyalashda plastifikator molekeulalag`rini va makromolekulalarni molekulyar darajada aralashuvi kuzatig`ladi. Bunda polimerni kovushkokligi keskin kamayadi va zanjir egiluvchanligi ortadi (g`shakl).



polimer bilan plastifikator uzaro chekli chikishuvchan buladi yeki chikishmaydilar. Bu turdagi plastifikatorlar ta'sir kilish tabiatiga kura strukturaviy plaetifikatolardan farklanadilar. Bu plastifig`katorlarni ta'sir kilish mexanizmi shundaki, plastifikator molekulalari polimerning ustkurtma strukturasi bulakchalari sirtida taksimlanib, sirt "moyi" vazifasini bajaradi va ular xarakatchang`ligini oshiradi. Shu sababli plastifikatsiyalash effekti plastifikatorning juda oz mikdorida (odatda 0.1% atrofida) namoyon buladi (g`shakl). Bu geterogen sistema hosil bulishiga olib keladi. Shu sababli bu sistemalarda Jurkov, Karging`Malinovskiy koidalari ishlamaydi.

Plastifikatorni polimer`plastifikator sistemasida ta'sirig`ni, uni polimer bilan chiqishuvchanligini va bu sistemani qayta ishlash, ekspluatatsiya qilish temperatura oraliqlari bu sistemani fazaviy diagrammalarini qurish yo`li bilan urganiladi.

Tayanch suz va iboralar

Polimerlarning suyultirilgan, kontsentrlangan eritmalarini, polimer eritmalarini xususiyati, Raul konuni, chetga chikish, musbat, manfiy, Vantg`Goff tenglamasi, osmotik bosim, kontsentratsiyaga boglikligi, virial koeffetsientlar, Flori tenglamasi, erituvchini xarakterlovchi konstanta, Nyuton konuni, Puazeyl tenglamasi, kovushkoklik, absolyut kovushqoqlik, nisbiy, solishtirma, keltirilgan kovushqoqlik, xarakteristik qovushqoqlik, okish egri chizigi.

Kaytarish uchun savollar

1. Polimerlarning eritmalarini suyultirilgan va kontsentrlanga eritmalarga ajratish kriteriysi bormi?
2. Polimer eritmalarini uchun klassik konunlardan chetga chikshlar uchun misollar keltiring.
3. Polimerlarni suyultirilgan eritmalarini uchun osmotik bosimni kontsentratsiyaga bogliklik tenglamasi kanda kurinishga ega?
4. Virial koeffetsientlarga tavsiflar bering.
5. Erituvchini xarakterlovchi konstanta kaysi tenglamaga kiritilgan va uni kiymati buyicha polimer eritmalarini tabiati kanda aniklanadi?
6. Kovushkoklik nima?
7. Kovushkoklik turlarini aytib bering.
8. Plastifikatorlar qanda maksadlarda kulaniladi?

9. Plastifikatorlar sifatida kanday moddalar ishlatiladi?
10. Strukturaviy plastifikatsiyalash nima?
11. Strukturalararo plastifikatsiyalash nima?
12. Kayta ishlash jarayoniga polimer tarkibiga kushilgan Plastifikatorlar kanday ta'sir kursatadi.
13. Polimerlarni plastifikatsiyalash mexanizmini bayon kiling.

Foydalanish uchun adabiyotlar

Asosiylari

1. Kuleznov V.N., Shershnev V.A. Ximiya i fizika polimerov. M.: Vqsshaya shkola, 1988, 312 s.
2. Andrianova G. P., Shestakova I. S., Kukidi D.A., Kasyanova A.A. Ximiya i fizika vqsokomolekulyarnqx soedineniy v proizvodstve isskustvennoy koji, koji i mexa. M.: Legpromizdat, 1987, 463 s.
3. Semchikov Yu.D., Jiltsov S.F. .Kataeva V.N. Vvedenie v ximiyu polimerov. M., Vqsshaya jola, 1988, 151 s.
4. Askarov M.A., Ayxodjaev B.O., Alovitdinov A. B. Polimerlar kimyosi, Toshkent, O'qituvchi, 1988.

Kushimchalari

1. Strepixeev A.A., Derevitskaya V.A. Osnovq ximii vqsokomolekulyarg`nqx soedineniy. M., Ximiya, 197b, 437 s.
2. Praktikum po vqsokomolekulyarnqm soedineniyam Pod red. Kabanova V.A. M.: Ximiya. 1985, 224 s.
3. Praktikum po ximii i fizike polimerov / Pod red. Kurenkova V.F., I, Ximiya. 1978.

ADABIYOTLAR

1. Asosiy

1. Kuleznov V.N., Shershnev V.A. Ximiya i fizika polimerov. M.: Vqsshaya shkola, 1988, 312 s.
2. Andrianova G. P., Shestakova I. S., Kukidi D.A., Kasyanova A.A. Ximiya i fizika vqsokomolekulyarnqx soedineniy v proizvodstve isskustvennoy koji, koji i mexa. M.: Legpromizdat, 1987, 463 s.
3. Semchikov Yu.D., Jiltsov S.F. .Kataeva V.N. Vvedenie v ximiyu polimerov. M., Vqsshaya jola, 1988, 151 s.
4. Askarov M.A., Ayxodjaev B.O., Alovitdinov A. B. Polimerlar kimyosi, Toshkent, O'qituvchi, 1988.
5. Askarov M.A., Yoriev O., Yodgorov Ye. Polimerlar fizikasi va kimyosi. Toshkent, O'qituvsi, 1993.

2. Qo'shimcha

1. Strepixeev A.A., Derevitskaya V.A. Osnovq ximii vqsokomolekulyarg`nqx soedineniy. M., Ximiya, 197b, 437 s.

2. Praktikum po vqsokomolekulyarnym soedineniyam/ Pod red. Kabanova V.A. M.: Ximiya. 1985, 224 s.
3. Praktikum po ximii i fizike polimerov / Pod red. Kurenkova V.F., I, Ximiya. 1978.
4. Oudian Dj. Osnovy ximii polimerov. M.: Mir, 1974, 614 s.
5. Braun D., Sherdon G., Kern V. Prakticheskoe rukovodstvo po sintezu i issledovaniyu svoystv polimerov. M.:Ximiya, 1976, 256 s.
6. Kasyanov A.A., Dobrynina L.E. Laboratornyy praktikum po fizike i ximii vqsokomolekulyarnyx soedineniy. M.Legizdat, 1974, 182 s.
7. Peperechno I.I. Vvedenie v fiziku polimerov. M.Ximya, 1978, 312 s.

