

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



BUXORO MUXANDISLIK TEXNOLOGIYA INSTITUTI

"KIMYOVIY TEXNOLOGIYA" KAFEDRASI

5320400 – “Kimyoviy texnologiya” (*yuqori molekulali
birikmalar*) yo`nalishida tahsil olayotgan talabalar
uchun “YUQORI MOLEKULALI BIRIKMALAR KIMYOSI VA
FIZIKASI ” fanidan

MA'RUZALAR MATNI



BUXORO – 2019

Ma'ruzalar matni "OMKT" kafedrası yigilishida muhokama qilindi va o'quv jarayonida qo'llash uchun tavsiya etildi.

Bayonnoma № 1 26.08.2019 yil

Ma'ruzalar matni Bux MTI uslubiy kengashida ko'rib chiqildi va bosmaga tavsiya etildi.

Bayonnoma №1 29.08.2019 yil

Muallif :

Sadirova S.N.

"OMKT" kafedrası katta o'qituvchisi

Taqrizchilar:

Mavlonov B.A.

"GKQIT" kafedrası dotsenti

Temirova M.I

"OMKT" kafedrası dotsenti

MA`RUZA №1

Mavzu: Reja: Yuqori molekulali birikmalar va ularni sanoatda tutgan o`rni.

1. Yuqori molekulali birikmalar tavsifi
2. Yuqori molekulali birikmalar turlari

Foydalanilgan adabiyotlar

1. M.A. Askarov, O.M. Yoriev, N. Yodgorov “Polimerlar fizikasi va ximiyasi”, T., O`qituvchi, 1993 yil, 348 bet
2. Asqarov M.A., Ismoilov I.I. Polimerlar kimyosi va fizikasi, Toshkent, “O`zbekiston“, 2004, 416 b G.P.

YuMB (polimer)ning molekulasi yoki makromolekula (yunonchadan makros-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).

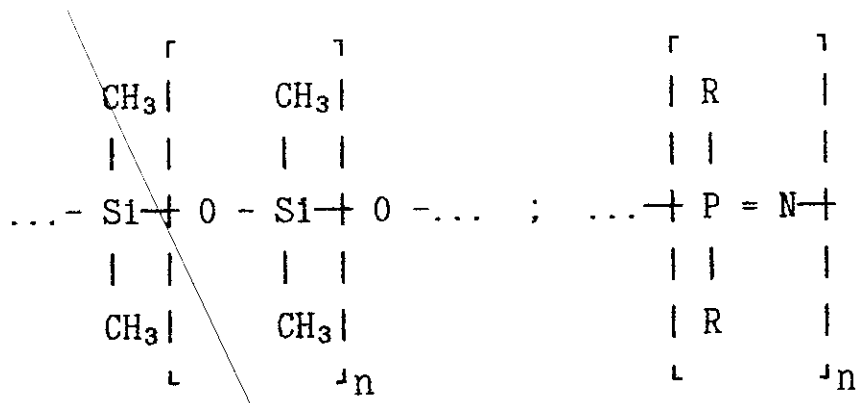
Tabiiy polimerlarni kimyoviy modifikatsiyalab olingan polimerlar tabiiy polimerlar deyiladi (tsellyuloza efirlari).

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 C-H bog`lar, funktsional guruxlar saqlab tarkibida azot, kislorod, galogen kabi atomlar bo`lishi mumkin.

Noorganik polimerlar C-H boglarni saqlamaydi.

Elementoorganik polimerlar organik va noorganik guruxlardan tashkil topadi.

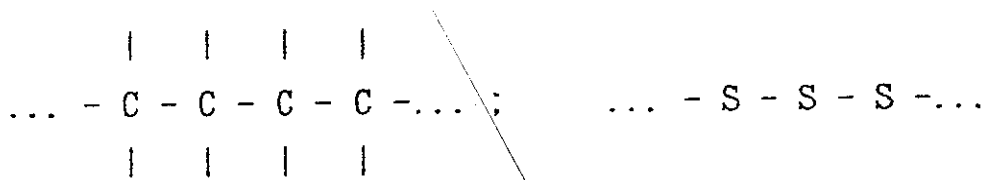


R - organik radikal

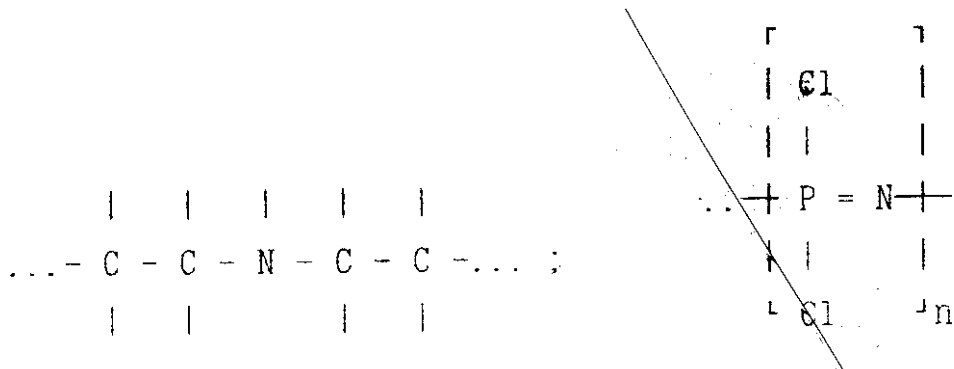
Bog'larning qutblanganligiga qarab polimerlar qutbli va qutbsizlarga bulinadilar.

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:

Statistik- A A V A V V A -

Tartibli ketma-ket- A V A V A V A -

Blok-sopolimerlar - A A A A V V V -

Payvand sopolimerlar - A A A A A A A -

V V
V V
V V
V V

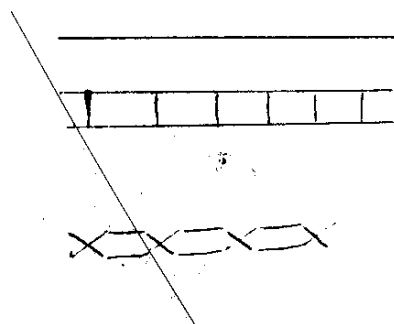
A va V - qaytariluvchan zvenolarni shartli belgisi

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

chizikli

juft chizikli

Narvon polimerlar

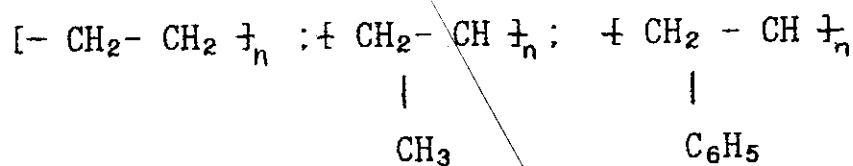


YuMB to'g'risida umumiy ma'lumotlar

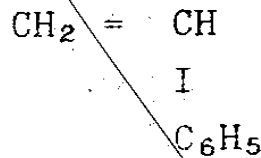
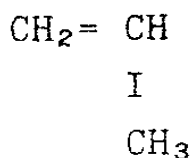
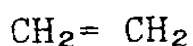
Modda polimer xolatining xususiyalari

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

Masalan:



Polimerlar olish uchun kullaniladigan kuyi molekulyar birikma-lar MONOMERLAR deb ataladi.



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

iuyidagiga teng

$M = m \cdot n$

m- zveno molekulyar massasi

n - polimerlanish darajasi

Molekulyar massasi 400-6000 oralikda etgan 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 - 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 kuyi 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, funktsional 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.

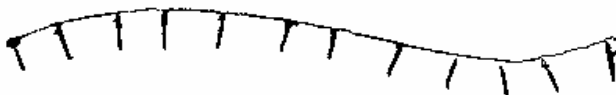
YuMB va kuyi molekulyar birikmalar o'rtasidagi asosiy farqlar quyidagilardir:

	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

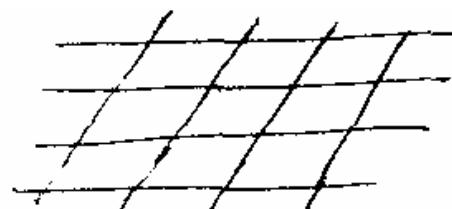


yulduzsimon

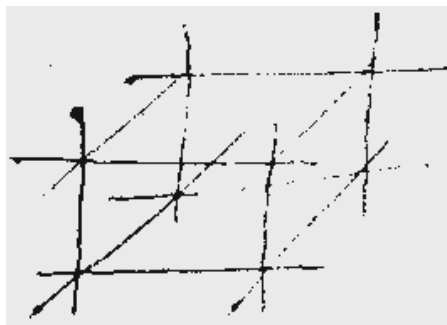


to'rsimon

Parket



fazoviy



Asosiy terminologiya

Makromolekula -	uzaro kimeviy bog'lar bilan bog'langan atomlar guruxidan tashkil topgan molekula bo'lib, uning molekulyar massasi 10000 dan ortiq.
Polimerlar -	yukori molekulyar birikmalar (termin ko'proq sintetik polimerlarga nisbatan qo'llaniladi)
Elementar -	zvenolar urtasida bir turdagi bog'lar xosil kilish yo'li bilan makromolekula xosil kiluvchi mustakil birlikni tashkil qiluvchi atomlarning minimal guruhi
Polimerlanish darajasi-	makromolekuladagi elementar zvenolar soni
Polimergomo-logik kator	u tarkibi va tuzilishi bir xil bulgan, ammo molekulyar massasi bilan fark kiluvchi YuMB
Molekulyar massa buyicha turli-tumanlik	amalda istalgan YuMB polimergomologik katorni tashkil qiluvchi makromolekulalardan tashkil topgan bo'lib, mavjud uslublar bu aralashmani aloxida fraktsiyalarga ajratish imkonini bermaydi
Taksimlanish funksiyasi -	molekulyar massa buyicha polidisperslik kiymati- ning matematik ifodasi bulib, MM buyicha turli-tuman bulgan kgolimerning 1 g da ma'lum molekulyar massali moddaning mikdorini (massaviy taqsimot funksiyasi) yoki

	1 mol moddada berilgan polimerlanish darajali makromolekulalar sonini (sonli taksimot funksiyasini) kursatadi
O'rtacha MM -	molekulyar massa buyicha turli-tuman bulgan moddaning ayrim molekulalarining MM yigindisini massaga (urtacha vazniy MM) yoki makromolekulalarning umumiy soniga (urtacha sonli MM) nisbati.
Fraktsiyalash -	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
Polimeranalogik uzgarishlar	polimerlanish darajasini uzgartirmasdan YuMB olish
Chiziksimon, rotarmoklangan, to'rsimon YuMB -	zanjir konfiguratsiyasi xisobiga xosil bulgan mak- molekula tuzilishi
Konfiguratsiya -	makromolekulani tashkil kiluvchi atomlarni ma'lum fazoviy joylashishi bulib, u issiklik xarakati natijasida uzgarmaydi.
Konformatsiya -	Makromolekulalarda uni tashkil kilgan atomlar, atom guruxlari (xusuoan enaki tamokdagilari) urtasida-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 σ -bog atrofida burilish, tebranish xisobiga amalga oshadi
Bukish -	kattik moddalarni uz xajmini va og'irligini oshirib, suyuqlik yutish kobilyatidir. YuMB ning bukish darajasi makromolekulaning shakliga va o'lchamiga bog'liq. Chiziksimon va tarmoklangan makromolekulalar cheksiz bukadi, tursimon polimerlar esa chekli bukadi.
Polimerlanish-	tuyinmagan monomerlardan kuyi molekulyar birikmalar ajralib chikmasdan radikal yoki ion zanjir reaksiyalari mexanizmi bilan boradigan YuMB sintez qilish jarayoni.
Sopolimerlanish-	turli monomerlarni bir biri bilan reaksiyaga kirishib YuMB xosil kiladigan polimerlanish jaraeni
Polikondensatsiyala nish-	bi- yoki polifunksional kuyi molekulyar birikmalardan YuMB sintez kilish jaraeni bu-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 tabyatiga kura, sopolimer, gomopoli-mer, asosiy zanjir tuzilishi buyicha.

Kaytarish uchun savollar

1. Makromolekula strukturasi kandy parametr lar xarakterlaydi?
2. Kaysi polimerlarni organik, noorganik, elementoorganik, gomopolimer va geterozanjirli polimerlar deyiladi?
3. Yukori molekulyar birikmalar kandy tasniflanadi?

4. Yukori molekulyar birikmaga ta'rif bering.
5. Yukori molekulyar birikmalarga oid kanday 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 chiziqsimon, tarmoqlangan va to'rsimon turlariga ta'rif bering.

MA`RUZA №2

MAVZU: Yuqori molekulali birikmalar to'g'risida umumiy ma'lumotlar.

Reja:

1. Yuqori molekulali birikmalar kimyosining asosiy tushunchalari
2. Yuqori molekulali birikmalarning xossalari
3. Yuqori molekulali birikmalarning nomlanishi va sinflarga ajratilishi

Foydalanilgan adabiyotlar

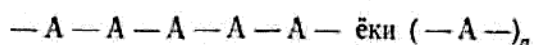
3. M.A. Askarov, O.M. Yoriev, N. Yodgorov "Polimerlar fizikasi va ximiyasi", T., O`qituvchi, 1993 yil, 348 bet
4. Asqarov M.A., Ismoilov I.I. Polimerlar kimyosi va fizikasi, Toshkent, "

1. Yuqori molekulari birikmalar kimyosining asosiy tushunchalari

Polimer soʻzi grekcha, “polimeros” soʻzidan olingan boʻlib, (poli- koʻp, meros – uzunlik), uning maʼnosi – molekulari juda uzun ximiyaviy moddalar demakdir. Odatda molekulyar ogʻirligi 5000 dan bir necha milliongacha boʻlgan moddalar yuqori molekulyar birikmalar, hisoblanadi. Molekulyar ogʻirligi 500 dan 5000 gacha boʻlgan moddalar xossalari jihatidan past molekulyar birikmalarga ham yuqori molekulyar birikmalarga ham oʻxshaganligi uchun rasman oligomerlar deb ataladi. Oddiy quyi molekulyar moddalarning nisbiy molekulyar massasi baʼzangina 300-400 lar atrofida boʻladi. Masalan, tabiiy kauchukning nisbiy massasi 70000 – 2500000 atrofida (suvning nisbiy massasi 18 ga teng)

Yuqori molekulyar birikma molekulasining massasi katta boʻlganligi uchun molekularni *makromolekulalar* deb ataladi. Koʻpchilik yuqori molekulyar birikmalarning makromolekulalari koʻp marta takrorlanadigan bir xil tarkibli atomlar gruppasi – oddiy boʻgʻinlar – zvenolardan tuzilgan boʻladi. Masalan: tabiiy kauchukning makromolekulalarini juda koʻp sondagi $-S_5N_8-$ tarkibli oddiy zvenolar tashqil etadi. Ular oʻzaro kimyoviy bogʻlar bilan birikib polimerlarni hosil qiladi

Yuqori molekulyar birikmalar molekulari oddiy boʻgʻinlardan tashqil topgan boʻlib, ular quyidagicha oʻzaro bogʻlangan boʻladi:

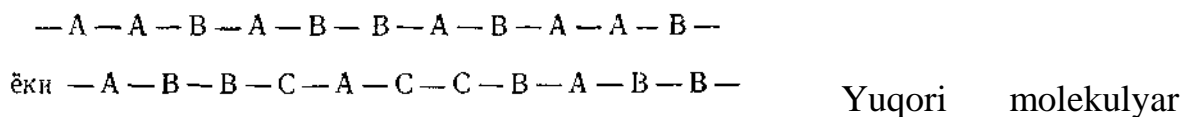


bu erda, A— takrorlanuvchi zveno; p — boʻgʻinlar soni boʻlib, polimerlanish darajasini ifodalaydi. Polimerlanish darajasi polimerning molekulyar massasi (M) va monomer molekula massasi (t) bilan oʻzaro: $R = M/t$ nisbatda bogʻlangan boʻladi. Bundan $M = R \cdot t$, yaʼni polimerning molekulyar massasi (M), uning oddiy

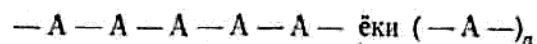
bo'g'in molekulyar massasi (t) ning polimerlanish darajasi (R) ga ko'paytmasiga teng.

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

V Bir xil tarkibli monomerlardan hosil bo'ladigan makromolekulani gomopolimerlar deyiladi. Polimer hosil bo'lishida turli xil monomerlar ishtirok etsa, turli tarkibli zvenolar ko'p marta takrorlansa, bunday polimerlarni sopolimerlar deyiladi. Masalan, tarkibi turlicha bo'lgan monomer zvenolarni A, V, S deb ifodalasaq ulardan hosil bo'lgan sopolimerlarning tuzili-shi quyidagicha bo'ladi:



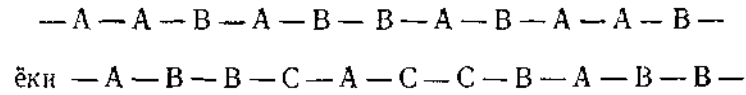
birikmalar molekulasi oddiy bo'g'inlardan tashqil topgan bo'lib, ular quyidagicha o'zaro bog'langan bo'ladi:



bu erda, A— takrorlanuvchi zveno; p — bo'g'inlar soni bo'lib, polimerlanish darajasini ifodalaydi. Polimerlanish darajasi polimerning molekulyar massasi (M) va monomer molekula massasi (t) bilan o'zaro: $R = M/t$ nisbatda bog'langan bo'ladi. Bundan $M = R \cdot t$, ya'ni polimerning molekulyar massasi (M), uning oddiy bo'g'in molekulyar massasi (t) ning polimerlanish darajasi (R) ga ko'paytmasiga teng.

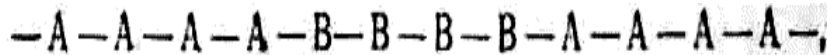
Polimerlarni hosil qiladigan quyi molekulyar moddalarni monomerlar deyiladi (mono — bir demakdir). Agar polimer hosil bo'lishida monomer molekulasi to'liq o'zgarmagan holda makromolekula tarkibiga utsa, takrorlanuvchan zvenoni monomer bo'g'in deb ataladi.

V Bir xil tarkibli monomerlardan hosil bo`ladigan makromolekulani gomopolimerlar deyiladi. Polimer hosil bo`lishida turli xil monomerlar ishtirok etsa, turli tarkibli zvenolar ko`p marta takrorlansa, bunday polimerlarni sopolimerlar deyiladi. Masalan, tarkibi turlicha bo`lgan monomer zvenolarni A, V, S deb ifodalasaq ulardan hosil bo`lgan sopolimerlarning tuzili-shi quyidagicha bo`ladi:



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

Ba`zi sopolimerlar makromolekulasida monomer zvenolari batartib joylashgan bo`ladi. Masalan:



bunday sopolimerlar blok sopolimerlar deyiladi.

Makromolekulani asosiy zanjiriga ikkinchi biror-bir monomer zvenolari quyidagicha bog`langan bo`lsa, bunday sopolimerlar-ga payvand sopolimerlar deyiladi.

Endi makromolekulada yonma-yon joylashgan monomer zvenolarini bir-biriga nisbatan turli fazoviy holatlarini (konfiguratsiyalarini) qarab chiqamiz. Shuni eslatib utish kerakki, bu holatlar «yaqin tartibli» tuzilish deb yuritiladi va uz navbati-da bu «yaqin tartibli» konfiguratsiyalar struktur va fazoviy izomerlarga bo`linadi.

2. Yuqori molekularli birikmalarning xossalari

Yuqori molekularli birikmalarni alohida sinf sifatida o'rganishning sababi ularning ba'zi hollarda ajoyib xossalarni namoyon etish bilan birgalikda, xalq xo'jaligining turli sohalarida keng miqyosida qo'llanishidir. Polimerlar kimyosi va sanoati xalq xo'jaligining barcha sohalariga yangi-yangi kimyoviy maxsulot-tola, plastmassa, sintetik kauchuk lok va bo'yoqlar etkazib beradi.

Polimerlar unchalik yuqori bo'lmagan haroratda, tarkibi buzilmasdan bir necha cho'zish, bo'kish qobiliyatiga ega. Ularning bu holati yuqori elastiklik xossasi deb ta'riflanib shinalar va boshqa rezina-texnik buyumlar ishlab chiqarish sanoatida foydalaniladi.

Metallar 500-1500 C haroratida eriydi. Polimerlar ulardan farqli unchalik yuqori bo'lmagan haroratda (150-300 C) oquvchan holatda o'tish qobiliyati tufayli ulardan buyum tayyorlashni ancha osonlashadi.

Polimerlar tola va parda (plenka) hosil qilish qobiliyatiga egakim, bunday qobiliyat boshqa hech qanday sinfdan uchramaydi. Polimerlarning bu qobiliyati, ulardan har xil tola va matolar, pardalar (plenka), sun'iy chirm olish imkonini beradi.

Polimerlar kichik zichlikka ya'ni 1- 2 g/sm.kub ega bo'lishi bilan birga, ularning solishtirma mustahkamligi yuqori bo'ladi. Ularning bunday xossasi kichik massali yuqori mustahkamlikka ega buyumlar tayyorlash imkonini beradi: masalan (avia va kemasozlikda metal o'rnida ishlatilishi, uchish masofasini uzaytiradi).

Polimerlar yuqori dielektrik xarakterga egadir. Shuning uchun ham ulardan elektrizolyatsiyalash materiallari tayyorlanadi.

oddiy moddalarning birlashtirilishi natijasida hosil qilinadi, shuning uchun ham ular sintetik polimerlar gruppasini tashkil etadi.

MA`RUZA №3

MAVZU: Yuqori molekularli birikmalar hosil bo'lish reaksiyalari.

Reja:

1. Polimerlanish jarayonlari

2. Polimerlanishning asosiy bosqichlari
3. Radikal polimerlanish jarayonlari

Foydalanilgan adabiyotlar

5. M.A. Askarov, O.M. Yoriev, N. Yodgorov “Polimerlar fizikasi va ximiyasi”, T., O`qituvchi, 1993 yil, 348 bet
6. Asqarov M.A., Ismoilov I.I. Polimerlar kimyosi va fizikasi, Toshkent, “O`zbekiston“, 2004, 416 b G.P.

Kirish kxismida yuxori molekulyar birikmalar haqida umumiy ma`lumot berilishi bilan bir qatorda, bu birikmalarning tuzilishi va ularning tabiatda uchrashi haqida muhim ma`lumot-lar berildi. Yuqori molekulyar birikmalarning olinish jarayonini chuqur urganish bilan hosil bulayotgan yuqori molekulyar birikmalarning xossalarini oldindan aniqlash mumkin. Molekulyar massani ortib borishi bilan makromolekulaning asosiy xossalarini keskin o`zgarishi bu jarayonni nazorat qilib borish imkonini yaratadi. Shu sababdan makromolekulaning tarkibi, polidispersligi, tuzilishi, uning molekulyar massasi polimerning asosiy xususiyatlarini belgilaydigan omillardir. Shuningdek makromolekula zanjirida monomer zvenosining ketma-ket joylanishi va uning fazoviy tuzilishi, zanjirda bir xil ximiyaviy xossali monomer zvenosining bo`lishligi va joylanish tartibi yuqorida keltirilgan xususiyatlarning asosini belgilaydi. Binobarin, hosil bulayotgan yoki sintez qilinayotgan yuqori molekulyar birikmalarning o`lchami, polimerning qanday uzunchoq yoki tarmoq-langani, molekula massasini katta yoki kichik bo`lishligi polimerlanish jarayonini urganish asosida yotadi. Binobarin, yuqori molekulyar birikmalar olishning asosiy usullari va ja-rayonlarini urganib turli tuzilishga ega bo`lgan hamda sanoat uchun kimmatli texnik xossalar namoyon xiladigan polimer mate-riallarini olish mumkin bo`ladi.

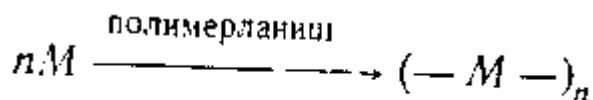
Yuqori molekulyar birikmalar monomerlardan asosan polimerlanish va polikondesatlanish reaksiyalari orkxali olinadi.

1. Polimerlanish jaraenlari

Molekulasida bir yoki bir necha xil aktiv funkcionalar bo`lgan quyi molekulyar moddalar — monomer molekullarining o`zaro birikib, govori molekulyar birikma hosil qilish jarayoniga polimerlanish deyiladi.

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

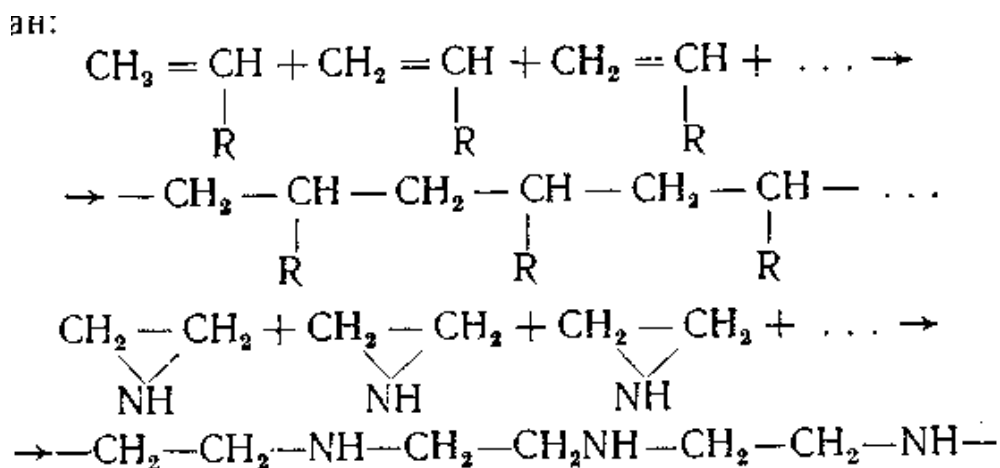
Polimerlanish jarayonida govori molekulyar birikmalardan boshqa qushimcha mahsulot hosil bo`lmaydi, chunki jarayon nihoya-sida hosil bo`lgan polimer tarkibi dastlabki moddaning tarkibiga mos kelishi kerak. Shu sababli polimerlanish jarayonini umumiy xolda quyidagicha ifodalash mumkin:



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

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

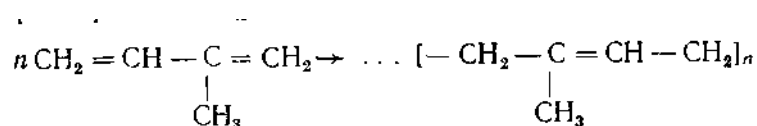
Polimerlanish jarayoni asosan qushbog` yoki uchlamchi bog`larning uzilib monomer zvenolari orasida yangi birlamchi bog`lar hosil qilishi orqali amalga



oshishi mumkin. Masalan:

Shu bilan bir qatorda polimerlanish jarayonlari monomerlarning tabiatiga, aktivligiga va jarayon sharoitiga qarab molekulalararo taʼsir natijasida geterologik parchalanish, yaʼni ionlarga ajralish yoki gomolitik parchalanish, yaʼni aktiv erkin radikallar hosil boʻlishi natijasida polimerlanish jarayoni amalga oshadi.

Baʼzi xollarda polimerlanish jarayoni, zaryad uzatuvchi komplekslar (ZUK) taʼsirida sodir boʻladi. Polimerlanish natijasida monomer molekulasida tuzilishidagi toʻyinmagan R, toʻyingan birlamchi valent bogʻlarga aylanadi: dien, uglevodo-



rodlarda esa qoʻshbogʻlar kamayib boradi. Masalan:

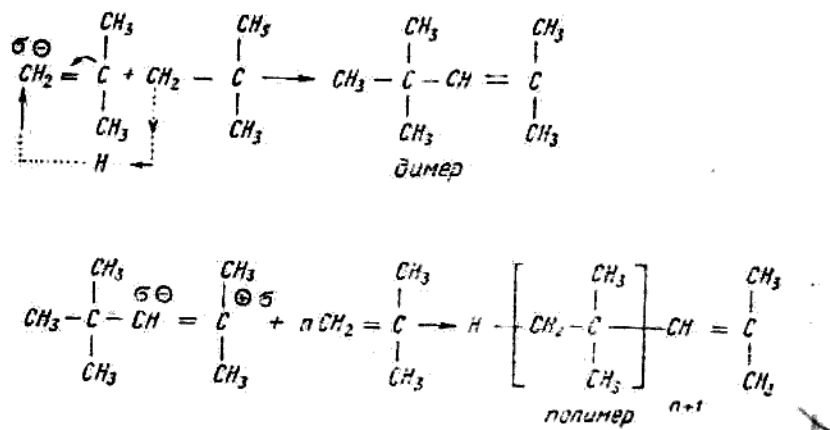
Yuqorida qayd etilgan toʻyinmagan uglevodorodlar va ularning bir qator hosilalaridan polimerlanish tufayli sanoat uchun qimmatli xomashyo xisoblangan karbozanjirli yuqori molekulyar birikmalar olinadi. Bular orasida polietilen, polipropilen xar xil fazoviy tuzilishga ega boʻlgan polibutilen, polivinilxlorid, poliviniledenxlorid, polivinilftorid, turli xil kauchuklar, teflon, yuqori haroratga chidamli ftoroplastlar, poliakrilatlar, polivinilacetatlar, poliakrilonitril va ularning oʻzaro polimerlanishidan hosil boʻlgan sopolimerlar koʻplab ishlab chiqarilmoqda. Sintetik tola, sunʼiy charm va plastmassa-larning qator turlarini ishlab chiqarishda, asosan, etilen va uning hosilalari polimerlanadi.

Tarkibida ikki qoʻshbogʻ boʻlgan dien, uchlamchi bogʻi boʻlgan acetilen uglevodorodlarning polimerlari asosida kauchuklar, yuqori temperaturaga chidamli materiallar olinadi.

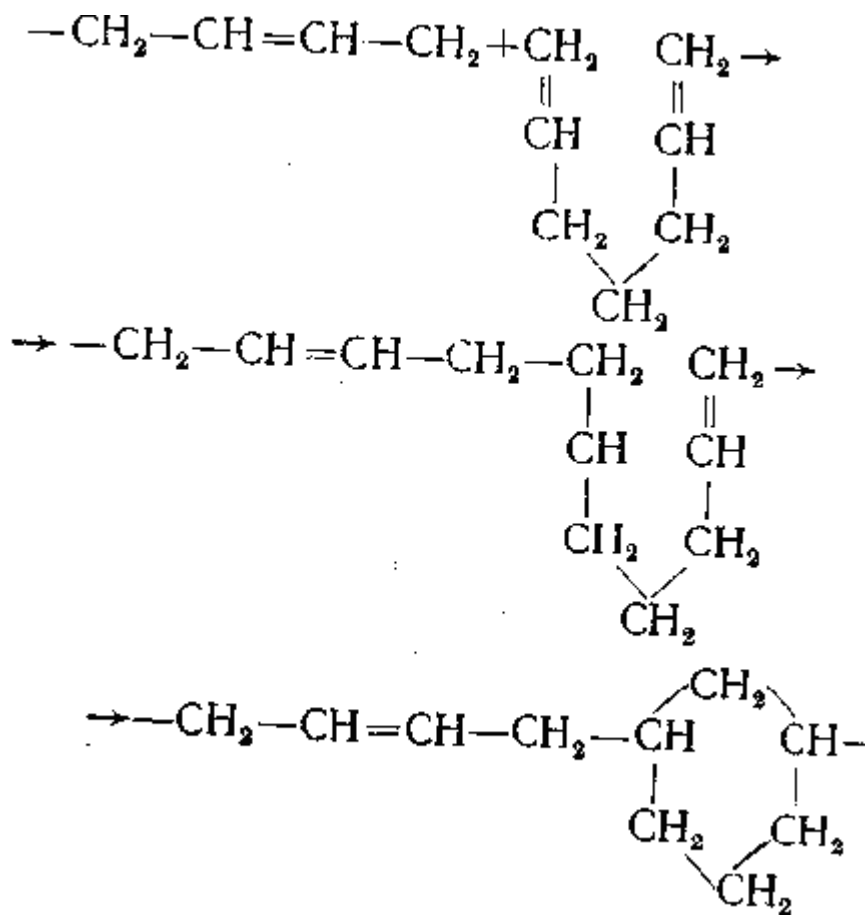
moddalar hosil bo`lishi bilan utadi. Agar oraliq mahsulotlar beqaror va umri qisqa bo`lsa, zanjir mexanizmga ega polimerlanish sodir bo`ladi. Monomerlarning bosqichli polimerlanishida hosil bulayotgan makromolekulaning molekulyar massasi kichik bo`ladi. Lekin zanjirli polimerlanishda hosil bo`lgan polimerlarning massasi katta, mingdan tortib bir necha un millionlar-A ni tashqil qiladi. Bu holda chiziqli makromolekulalar hosil bo`ladi. Zanjirli mexanizmida monomerlarning polimerlanish darajasi yoki molekulyar massasi jarayonning borish tezligiga qarab birdaniga eng yuqori ciymatiga erishadi. Bundan yuqori molekulyar moddalar o`rtacha molekulyar massasi va prli-disperslik darajasi, hosil bulayotgan mahsulotning asosiy xossa-lari polimerlanish jarayonining xarakteriga va uning kineti-kasiga bog`liq bo`ladi. Bosqichli jarayonni reaksiyaning istalgan vaqtida tuxtatish va hosil bo`lgan dimer, trimer, tetramer, oli-gomer va shu kabi birikmalarni sof holda ajratib olish mumkin.» / Bunda dastlabki monomerning o`zaro birikish, oraliq mahsulot-larning bir-biri bilan yoki monomer bilan reaksiyaga kirishish xususiyatlari deyarli bir xil bo`ladi, ikkita (yana yangi) monomer molekulasining o`zaro birikish reaksiyasi amalga oshishi uchun ta-laygina energiya talab qilinadi (chunki monomerlar aktivlan-ganidagina reaksiyaga kirisha oladi).

Polimerlanish jarayoni monomer molekulalarining o`zaro va oraliq mahsulotlar bilan birikishi uchun reaksiyaga kirishayot-gan molekuladan biror atomning tezda boshqa molekulaga kuchishi, ya`ni «migraciyasi» natijasida ham sodir bula oladi. Polimer-lanishning bu turiga bosqichli yoki migracion polimerlanish deyilib, jarayon monomer molekulasidagi aktiv atomning (yoki ionning) kuchishi natijasida ruy beradi. V"

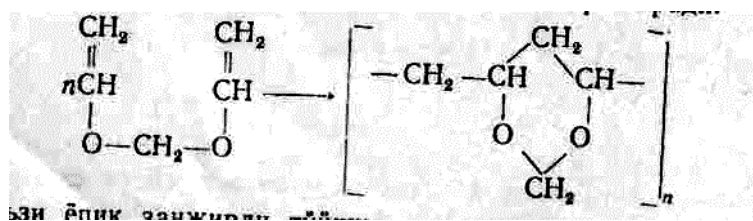
Polimerlanishning bu turiga izobutklenning sul'fat kislotasi ta'sirida polimerlanishi misol bula oladi.



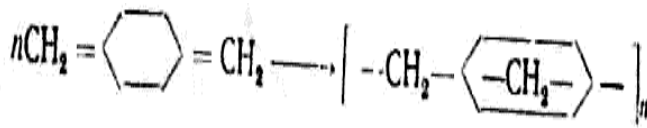
Olefinlar va ularning hosilalari orasida izobutilenga o'xshash bunday talabga javob beradigan monomerlar deyarli kam, shuning uchun polimerlanishning bu turi olefinlarda kam uchraydi. Biroq shunday qator monomerlar mavjudki, ular ma'lum sharoitda, migracion polimerlanadi, lekin dastlabki monomer zvenosining garkibi oxirgi mahsulot tarkibi va tuzilishi bilan ham farq-li ravishda o'zgaradi. Bunday polimerlanish jarayoni polimer makromolekulasining ichki qismida yangi bog'lanishlarning hosil bo'lishi bilan yoxud bir yoki bir necha atomlar guruxi zanjir buylab kuchishi yoki jarayon davomida quyi molekulyar moddalar ajralib chiqishi bilan boshqa jarayonlardan farq qiladi. Ba'zi xollarda dien uglevodorodlarning polimerlanish jarayonida, aniqrori zanjirning o'sishi paytida monomer halqasining ichki qismida yangi atomlararo bog'lanishlar hosil bo'lishi natijasi-da zanjir uchida yopiq halqali monomer qismlari hosil bo'ladi. Masalan:



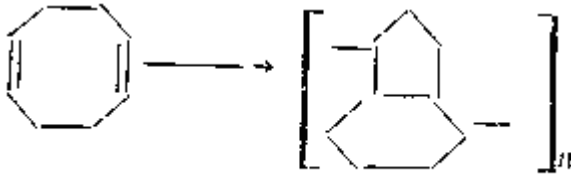
Bunday jarayon paytida nafaqat 5—b a`zoli yopiq halqa hosil bo`lishi kuzatiladi. Ichki va molekulalararo polimerlanishda qushbog`lar hamda funkcionalar orqali ajratilgan tuzilishdagi monomerlarning polimerlanishi tufayli yopiq getero-halqali yuqori molekulyar moddalar hosil bo`lishi kuzatiladi. Bunday monomerlar gruppasiga divinilacetatlar, diallilefir-lar, diallilammoniyli tuzlari va xokazolar kiradi:



Ba`zi yopiq zanjirli to`yinmagan monomerlarning polimer lanishi natijasida ham zanjirning ichki qismida qushimcha yangi bog`lar hosil qilgan yopiq zanjirli polimerlar hosil bo`ladi. Chasalan: 1,4-dimetilciklogeksanning polimerlanishi natijasida

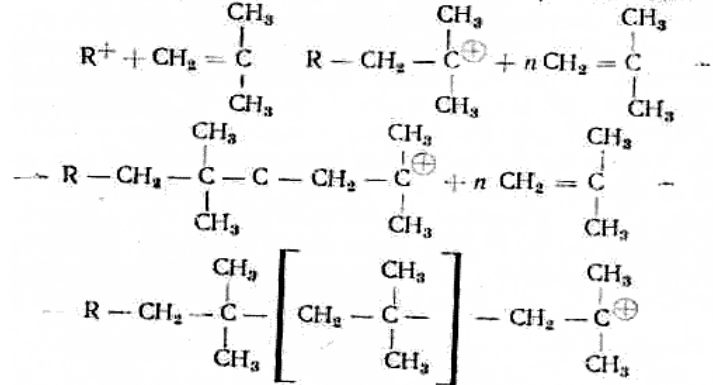


poli 1,4- dimetilciklogeksan, shuningdeq 1,5-ciklooktadien po-limerlanganda poli 1,5-ciklooktadien hosil bo`ladi.

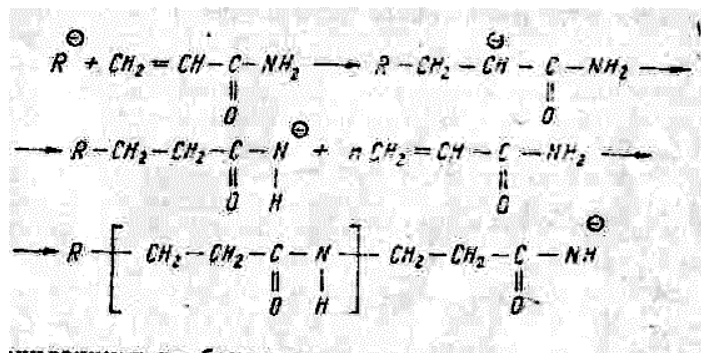


Zanjirning rivojlanish davrida bir yoki bir necha atomlar grup-pasining kuchishi (yoki siljishi) bilan boradigan polimerlanish jarayonida ko`pincha vodorod atomining gidrid yoki proton holda kuchishi kuzatiladi. Masalan: molekulasi

2-mercapto-2-metilpropan kationli polimerlanganda:



tarmoqlangan tuzilish-ga ega bo`lgan a-olefinlar kationli polimerlanganda:



Xuddi shuningdeq ba`zi amidlarning polimerlanishi

yoki propilenning va boshqa monomerlarning katalizatorlar ish-tirokida polimerlanishida xam xuddi shu axvol kuzatiladi. Bulardan tashqari polimerlanish jarayonida N atomidan ogirroq atomlar yoki atomlar gruppasining migratsiyasi xam ba`zi hollarda kuzatiladi. Masalan, xlor ioni yoki metil gruppasi va boshqa atomlar gruppasining reaksiya natijasida ko`chishi kabi hollar haqida keyinroq izomerizatsion polimerlanish qismida batafsil tuxtalib utamiz.

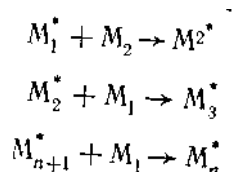
2. Polimerlanishning asosiy bosqichlari

Polimerlanish jarayonini zanjirning o`shishiga olib keladigan aktiv markazning tabiatiga va zanjirning o`shish qonuniyatiga qarab bir-biridan quyidagicha ajratiladi.

1. Radikal polimerlanish jarayonini boshlovchi aktiv markazi sifatida, monomer molekulasi gromolitik parchalanishi natijasida hosil bo`lgan erkin radikallar muhim rol` uy-naydi.

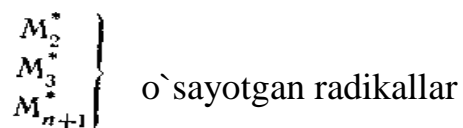
2. Ionli polimerlanish jarayonini boshlovchi aktiv markaz sifatida qushbog`ning geterolitik parchalanishi natijasida hosil bo`ladigan ionlar yoki ion-radikallar asosiy omil hisoblanadi. Demak polimerlanish jarayonida o`sayotgan makromolekulalarni makroradikallar (radikal polimerlanish-da) makroionlar (ionli polimerlanishda) hosil qiladi. Shunday qilib, polimerlanish jarayoni uziga xos murakkab sistema bo`lib, boshqa zanjirli ximiyaviy jarayonlar kabi asosan uchta oddiy reaksiyalardan; aktiv markazning paydo bo`lishi, zanjirlarning o`shishi va zanjirlarning uzilishi kabi bosqichlardan iboratdir. Aktiv markazning hosil bo`lishi uchun katta energiya talab qilinadi. Shu sababdan bu bosqich kichik tezlik bilan boradi. Tashcaridan berilgan energiya (issiqlik yorug`lik ul`trabinaf-sha nur, radiatsion, rentgen va lazer nurlari xamda ximiyaviy energiya) yordamida monomer molekulasi ximiyaviy bog`ning uzilishi natijasida monomer aktivlanadi, ya`ni molekula biri-kish yoki o`shish xususiyatiga ega bo`ladigan aktiv markaz hosil qiladi:

Makromolekula zanjirning o`shishi kam miqdor energiya talab qil-sa, bu



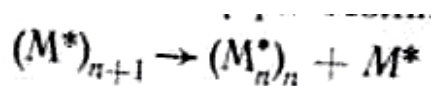
jarayon juda katta tezlik bilan boradi.

Bu erda: M_1 — monomer molekulasini



Makromolekulyar zanjirning o'sish jarayoni, ya'ni polimer zanjirining quyidagidagi monomer bo'g'inining aktivligi yoqolguncha yoki monomer miqdoriniig hammasi sarflanib tugaguncha davom etishi mumkin.

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



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

MA`RUZA №4

MAVZU: RADIKAL POLIMERLANISH

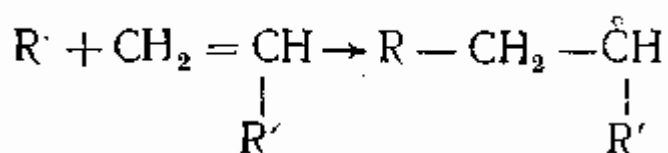
Reja:

1. Radikal polimerlanish jarayonlari xususiyatlari
2. Radikal polimerlanish jarayoni bosqichlari

Foydalanilgan adabiyotlar

7. M.A. Askarov, O.M. Yoriev, N. Yodgorov “Polimerlar fizikasi va ximiyasi”, T., O`qituvchi, 1993 yil, 348 bet
8. Asqarov M.A., Ismoilov I.I. Polimerlar kimyosi va fizikasi, Toshkent, “O`zbekiston“, 2004, 416 b G.P.

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

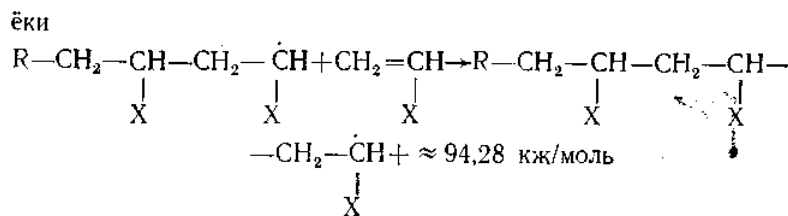
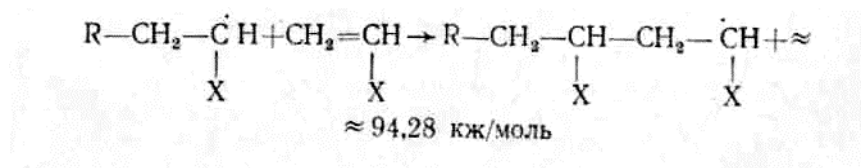


Bu erda:

Ra — juftlashmagan aktiv elektronga ega bo`lgan atom yoki atom-lar gruppasi (radikal).

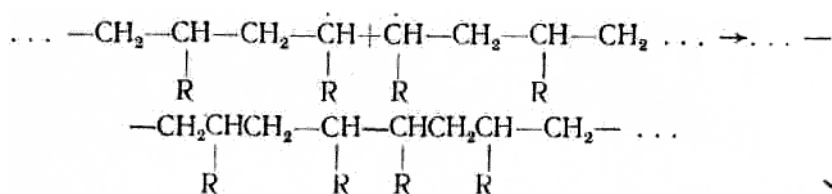
Utkazilgan amaliy tajribalar tahlili shuni ko`rsatadiki, erkin radikallar reakcion muhitda polimerlanish jarayonining boshlanishidan to oxirigacha mavjud bo`ladi. Demak polimerlanish jarayonida erkin radikallarning miqdori makromolekula HOSIL bo`lishigacha orta boradi, bunda monomer molekulasi uzi-ning keyingi molekulasi bilan birikib, yangi erkin radikallar hosil qiladi. Zanjirning o`shish

jarayoni monomer molekulasi bilan erkin radikallar orasidagi juda ko'p elementar (oddiy) reaksiyalardan iborat bo'lib, polimerlanish davrida makromolekula zanjirining massasini ortishiga olib keladi. Natijada o'sayotgan erkin radikalli zanjirning monomer molekulasi bilan tuq-nashishi va birikishi natijasida makromolekulaning uzunligi tobora orta boradi. O'sayotgan radikal bilan monomerlarning uza-ro ta'sir reaksiyasi natijasida monomer molekulasi tarkibi-dagi qushbog'ning 1 bog'i uzilib, birlamchi, st-bog'ga aylanib, tuyi-nib boradi. Albatta vd/shbog'ning uzilishi natijasida, reaksiya issiqlik ajralib chqyshi bilan boradi. Ajralib chikdan issiq-lik mikdori ya- va a-bog'larning energiya farciga tengdir. Masalan:



yoki

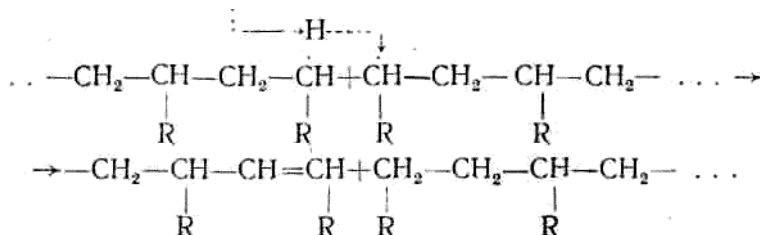
Zanjirning uzilish jarayoni makroradikaldagi mavjud erkin radikallarning reakcion muhitdan yuqolishi bilan boradi. Re-akciyada zanjirning uzilishi ikkita o'sayotgan makroradikalla-rining o'zaro birikishi natijasida vujudga keladi. Bu esa radikallarning «o'zaro birikish» (rekombinaciya) reaksiyasi deyiladi. Rekombinaciya natijasida reakcion muhitdagi aktiv zarracha-larning soni kamayib,



2. Взаимодействие свободных радикалов с мономером

ular yuq bo'lib ketadi: zanjir uziladi. Masalan:

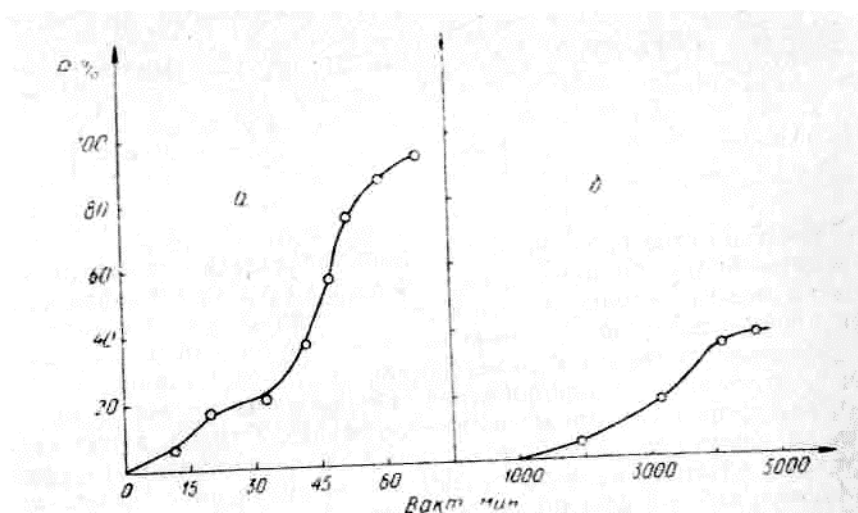
2. Vodород atomining ajralishi yoki zanjir buylab uzatilishi natijasida o'sayotgan zanjir oxirida qushbog' hosil bo'ladi va natijada zanjir uziladi. Bu reaksiyani disproporciyalanish reaksiyasi deb yuritiladi.



Polimerlanish jarayonida zanjirning uzatilishi muhim reak-ciyalardan biri hisoblanadi. Bu reaksiyaning borishi, shart-sha-roitlari haqida keyinroq batafsil tuxtalib utamiz.

Shunday qilib, radikal polimerlanish zanjirli ko'p bosqich-li ximiyaviy reaksiyalardan biri bo'lib, uning tezligiga reaksiya olib boriladigan reaktorning shakli, muhiti, dastlabki modda-larning tozaligi ta'sir etadi. Boshlangich davrning mavjudligi va reaksiyaning kinetik egri chizigini — z-ko'rinishli ekanligi, bu jarayon radikal jarayon ekanligini ko'rsatadi (6-rasm).

erkin radikalli polimerlanish jarayoni biror ta'sir natijasida radikallarga tez parchalanadigan moddalar yordamida tez-lashadi va bu moddalarni iniciatorlar — r



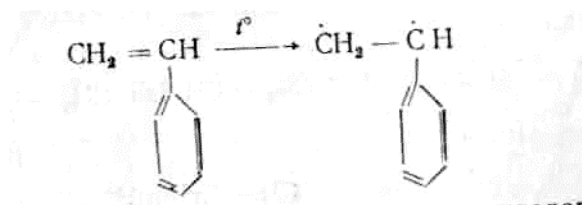
6-rasm. Xloroprenning polimerlanish egri chizigi (a), inhibitor ta'sirida strolning polimerlanish egri

e a k i i y a n i tez-lashtiruvchi moddalar deyiladi. Polimerlanish jarayoni paytida radnkallar bilan tez birikib, bu jarayonni sekin-lashtiradigan va uii tuxtadigan moddalarni ingibitorlar deyiladi. Demak polimerlanish jarayonida bu moddalardan

foydalangan xrla reaccion muxtgdagi erkin radikallar mikdorini oshirib yoki kamaytirib, polimerlanish jarayonini boiqarish mumkin. Iniciator ishtirokida polimer-lanishda kam energiya sarflanadi va jarayon oson kechadi. Turli moddalarning parcha-lanib, erkin radikallar hosil qilishi doimo modda molekulasiga ma`lum bir energiya berilishi tufayli vujudga keladi. Demak erkin radikallarning xosnl bo`lish jarayoni ham, uslubiga qarab, termiq fotoximiyaviy, rentgen, lazer va radiacion nurlar ta`sirida amalga oshadi.

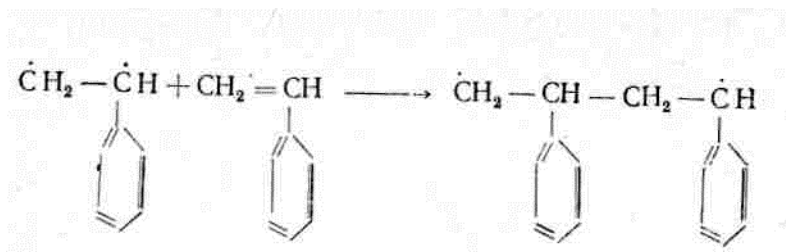
Radikal polimerlanishni tezlashtirish uslublari

Issqlik ta`sirida radikal polimerlanish jarayoni tezla-shadi, bunday polimerlanish termik polimerlanish de-yilib, toza monomer molekulasidagi qushbog` issiklik ta`sirida uzilib erkin radikallar, ya`ni aktiv markaz hosil qiladi.



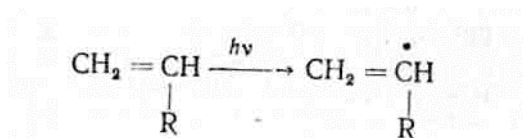
Masalan:

Hosil bo`lgan aktiv biradikallar monomer molekulalari bilan birikib usuvchi biradikalli zanjirga aylanadi:



O`sayotgan aktiv biradikalli zanjir navbatdagi monomer molekulalari bilan birikib makroradikallarga aylanadi. Termin polimerlanish jarayoni juda sekin boradi va harorat darajasi orta borishi bilan reaksiyaning tezligi ortadi. Ko`pchilik monomerlar termik polimerlanishga juda suet kirishadi. Masalan, vinilacetat, akrilonitril, vinilxlorid kislorod ishtirokisiz harorat ta`sirida polimerlanmaydn.

Stirol, akril kislota va uning hosilalari juda sekin polimerlanadi, harorat darajasi ortishi bilan polimerlanish jarayoni ancha tezlashadi. Monomerlarning yoruglik nuri taʼsirida polimerlanishi fotokimyaviy polimerlanish deyiladi. Bunda monomer molekulasiga maʼlum miqdorda kvant nur energiyasi yutilishi natijasida erkin radikal hosil boʻladi. Dastlab berilgan kvant energiya yutilishi bilan, monomer molekulasidagi qushbogʻning l-elektronlari galayonlanib aktiv energetik holatga utadi; ma-salan:

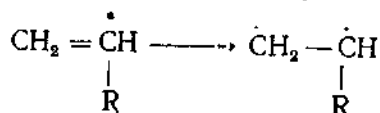


Bu erda:

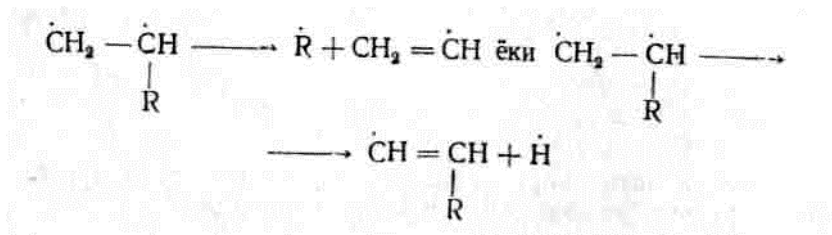
p — Plank doimiyligi

V — nur tulqinlarining 1 sekunddagi tebranishlar soni (yaʼni chastotasi)

Aktivlangan monomerda ichki molekulyar oʻzaro taʼsir tufayli avval katta energiyali biradikal hosil boʻladi:



sungra, biradikal gomolitik parchalanib, ikkita monoradikalga ajraladi:



Takrorlash uchun savollar

1. Polimerlanish jarayonini taʼriflang
2. Qanday moddalar polimerlanish jarayoniga kirisha oladi?
3. Qoʻshbogʻning uzilishi natijasida boradigan polimerlanish jarayoni mexanizmini koʻrsating
4. Erkin radikallar hosil boʻlishi natijasida boradigan polimerlanish jarayoniga misol keltiring.

5. To'yinmagan uglevodorodlar va ularning hosilalaridan olinadigan karbozanjirli polimerlarni aytib o'ling.
6. Polimerlanish jarayoni bosqichlarini tushuntiring.
7. Polimerlanish jarayonida zanjirning uzilish sabablarini ayting.
8. Iniciatorlar va ingibitorlar qanday moddalar?
9. Aktiv markaz hosil qilish qanday amalga oshiriladi?
10. Radikal va ionli polimerlanish jarayonlari qanday farqlanadi?

Kationli polimerlanish

Reja:

- 1.Kationli polimerlanish
- 2.Anionli polimerlanish

Foydalanilgan adabiyotlar

1. M.A. Askarov, O.M. Yoriev, N. Yodgorov “Polimerlar fizikasi va ximiyasi”, T., O`qituvchi, 1993 yil, 348 bet
2. Asqarov M.A., Ismoilov I.I. Polimerlar kimyosi va fizikasi, Toshkent, “O`zbekiston“, 2004,416 b G.P.

Monomerlarning ionli polimerlanish jarayoni katalizator-lar ishtirokida boradi. Ionli polimerlanish xam radikal polimerlanishga o`xshash zanjir reaksiyalardan iborat bo`lib, faqat o`sayotgan zanjir uchidagi radikal urnida kation yoki anion bo`ladi. O`sayotgan makromolekula uzining musbat yoki manfiy zaryadlarini zanjir buylab uzatishi orqali polimer zanjirining o`shishiga imkoniyat tugiladi. Shu sababdan o`sayotgan makroionning zanjir uchida hosil kilgan ionining zaryadiga qarab kationli va anionli polimerlanish sodir bo`ladi.

Shunday qilib, ionli iniciatorlar yoki jarayon tezligini ionlar yordamida tezlashtiruvchi moddalar ishtirokida sodir bu-ladigan polimerlanish jarayoni ionli polimerlanish deyiladi.

Organik modda molekulasi tarkibidagi uglerod atomining .zaryadlangan zarracha — ion holida mavjud bo`lishini Val`den 1903, Tang 1921 yillarda ba`zi organik moddalarning eritmalarini elektr utkazuvchaklik xossalarini urganish natijasida aniqlagan edilar. Keyinchalik N. B`errum 1926 yilda ximiya faniga juft zaryadli ionlar tushunchasini kiritdi. Faynman naftalinning natriyli tuzining ePR spektrini urganib, organik anionlarning metall atomlari bilan ion jufti holida mavjud bo`lishini fizikaviy usullar yordamida isbotladi. Shunday qilib, fanda yuqori reakcion aktivlikka ega bo`lgan ionlar

ta'sirida yuqori molekulyar birikmalar olish usuli ishlab chiqildi va uning asosida ko'p mikdorda sanoat ahamiyatiga ega bo'lgan polimerlar ishlab chiqarilmoqda. Shuningdek ionli polimerlanish jarayonida faqat vinil monomerleri asosidagina emas, balki tarkibida aldegid, nitril, oksid gruppalari bo'lgan monomerlar asosida ham yuqori molekulyar birikmalar olish mumkin bo'ldi.

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

1. KATIONLI POLIMERLANISH

1877 yilda A. M. Butlerov izobutilenni sul'fat kislota ish-tirokida birinchi marta polimerlab, poliizobutilen hosil qildi. Demak kationli polimerlanish kuchli kislotalar va tez ionlar-ga ajraluvchi ionli tezlashtirgichlar (katalizatorlar) ishtirokida olib boriladi, bunday ionli tezlashtirgichlar elektronlar-nimg kuchli akseptorlari (yutuvchilari) hisoblanib, ximiyaviy jihatdan barqaror moddalar hisoblanadi. Ionli tezlashtirgichlar sifatida ko'pincha Fridel — Krafts katalizatorlari ishlatiladi, ularni polimerlanish jarayonidagi nisbiy aktivligi quyidagi tartibda o'zgarib boradi:

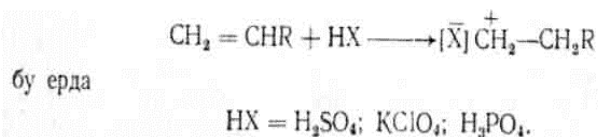


Kationli polimerlanish nazariy jihatdan birmuncha yaxshi urgakilgan bo'lib, uning tezligi polimerlanish muhitining dielektrik doimiyligiga, monomerlarning tuzilishiga va tabiati-ga bog'liq bo'ladi.

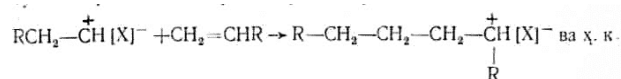
Kationli polimerlanishning asosiy xususiyatlaridan biri shundan iboratki, unda harorat pasayishi bilan jarayonning tezligi ortib boradi.

Kationli polimerlanishda aktiv markazning hosil bo'lishi uglerod atomining bir elektronliyu yuqotib karboniy ioniga aylanishiga asoslangandir.

Katalizatorlar sifatida kuchli kislotalar ishlatilganda monomer molekulasining to'g'ridan-to'g'ri protonlanishi natija-sida karboniy ioni hosil bo'ladi:

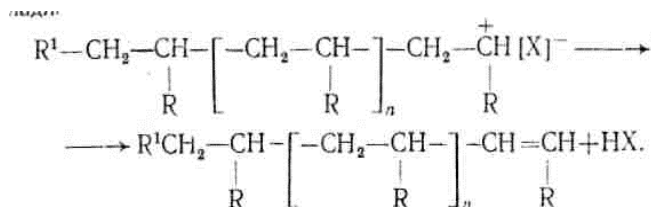


Bunda hosil bo'lgan karboniyon monomer molekulasi bilan biri kib, zanjirning o'sishini boshlab beradi va uzining musbat zaryadit sunggi birikkan



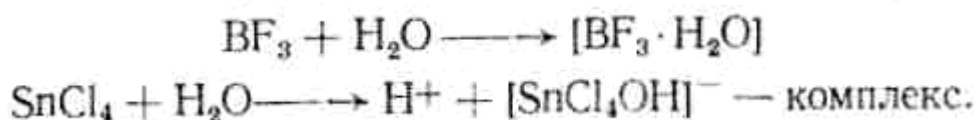
monomer molekulasiga uzatadi.

Reaksiyadan katalizatorning ajralib chiqishi natijasida zanjir uziladi:

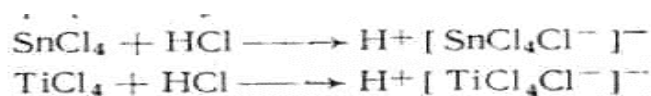


ba'zan monomerning aktivlanish energiyasini kamaytiruvchi moddalar sokatalizatorlar ishlatiladi. Protonga donor bo'lgan moddalar (suv, kislotalar) sokatalizatorlar deyiladi.

Masalan, izobutilen oddiy sharoitda va havosiz muxitda 5pS14 katalizator ta'sirida polimerlanmaydi. Nam havo ta'sirida esa tezda polimerlanadi. Bu sistemada ham xavo tarki-bidagi suv zarrachalari sokatalizatorlik vazifasini utaydi va u katalizator molekulasi bilan birikib reaksiyaga aktiv bo'lgan kompleks hosil qiladi.



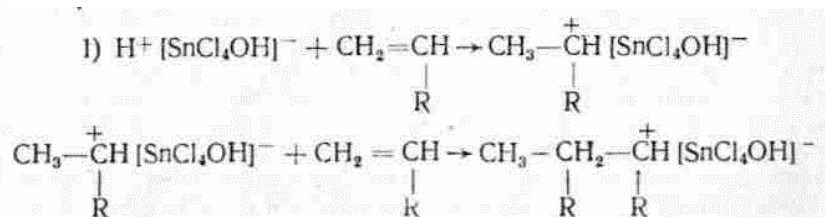
Shuningdeq mineral kislotalar ta`sirida ham aktiv kompleks birikmalar hosil



bo`ladi:

Kation polimerlanish jarayonining mexanizmi quyidagi sxema orqali ifodalanadi.

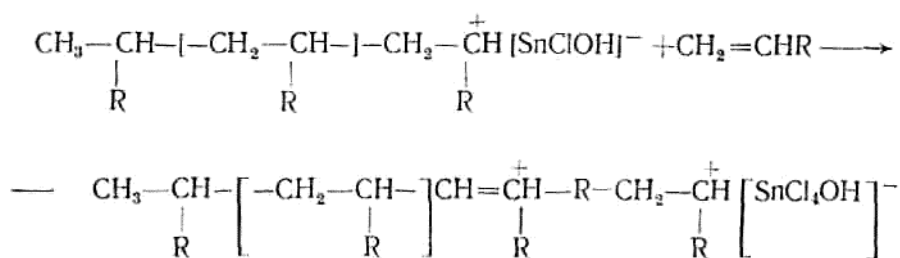
1. Jarayonning boshlangich paytida katalizator va monomerdan hosil bo`lgan aktiv kompleks keyingi monomer molekulasiga bilan birikib, molekulada aktiv



markaz—karboniy kationni hosil qiladi:

3) Zanjirning uzilishi aktiv markazning monomer molekulasiga uzatilishi natijasida sodir bo`ladi.

Shunday qilib, kinetik zanjir shu tartibda davom etadi. Zanjirning uzilishi esa katalitik aktiv kompleksning ajralib chixishi natijasida sodir bo`lishi mumkin:



Keltirilgan polimerlanish jarayoni mexanizmining sxema-sidan ko`rinib turibdiki, kationli polimerlanish davrida mak-roion zanjirining oxirgi monomer xalqasidagi qushbog`ning elektron buluti bog` buylab, uglerod atomidan siljishi natijasida bu uglerod atomi musbat zaryadlangan karboniyonga ay-lanadi. Bunday karbokation, elektron zichligi ortiq bxlgan qushbog`ning SN2 — gruppasi bilan

oson birikadi va natijada monomer molekulari o`sayotgan polimer zanjirida kdt`iy tar-tib bilan «boshga — dum» holida birikib boradi.

Kationli polimerlanishda katalizator bilan sokatalizator-ning mikdori stexiometrik nisbatda bo`lganda polimerlanish tezligi ortib, hosil bulayotgan polimerning molekulyar massa-sining kamayishiga olib keladi. Bundan tashkdri sokataliza-torning aktivligi muxdtning xarakteriga bog`liq bo`ladi. Masa-lan, xlorid kislota qutbli erituvchilar muhitida polimerla-nishni tezlashtirib yuboradi. Natijada makromolekula zanjiri yuqorida keltirilgan qonuniyat asosida usib boradi.

Zanjirning uzilishi monomolekulyar mexanizm qonuiiyatlari asosida boradi (va bu holat amaliy tajribalar yordamida isbotlangan).

Stirolning ZpSC ishtirokida polimerlanishi misolida ko`rganimiz kabi polimerlanish tezligi katalizatorning mikdoriga to`g`ri proporcional bo`ladi. O`rtacha polimerlanish darajasi esa katalizator mikdoriga bog`liq bo`lmay, monomer mikdoriga to`g`ri proporcionaldir.

Ionli polimerlanish jarayoni uchun sistemada sodir bo`lishi mumkin bo`lgan hamma elementar reaksiyalarni xdsobga olib, kation polimerlanishining aloxida boscichlari uchun jarayon-ning tezligini quyidagi tenglamalar orkdli ifodalash mumkin.

a) Aktiv markaz hosil bo`lishi tezligi $x = k_x [M] [Kat]$; bu erda, $[M]$ — monomer mikdori; $[Kat]$ — katalizator mikdori.

b) Zanjirning o`shishi $a_2 = k_2 [M] [M^+]$, bu erda, $[M^+]$ — makroi-on mikdori.

v) Zanjirning uzilishi $yu_3 = k_3 [M^+]$.

Stacionarlik tartibiga asosan $VI = `3$, u holda,

$$k_1 [M] [Kat] = k_3 [M^+] \text{ fa } [M^+] = \frac{k_1}{k_3} [M] [Kat].$$

Polimerlanish darajasi zanjirning o`shish va uzilish tezliklarining nisbatiga teng bo`ladi.

$$P = \frac{v_2}{v_3} = \frac{k_2 [M] [M^+]}{k_3 [M^+]} = \frac{k_2}{k_3} [M]$$

Демак,

$$P = \frac{k_2}{k_3} [M]$$

Polimerlanish darajasi monomer miqdoriga proporcional bo`lib, katalizatorning miqdoriga bog`liq emas.

Kationli polimerlanish jarayonining aktivlanish energiyasi radikalli polimerlanish jarayonidagiga kdraganda kichik qiymatga ega. Ba`zan uning kdymati 63 kJ/mol` ni tashqil etadi. Shuning uchun ham kdt`iy tartibli tarmokdanmagan yuqori molekulyar birikmalar kationli polimerlanish usuli bilan— 40—50°Sda olinadi.

Kationli polimerlanishning umumiy tezligi.

$$v_{\text{umumiy}} = v_1 P = k_1 [M] [\text{Kat}] \frac{k_2}{k_3} [M] = k_{\text{ym}} [\text{Kat}] [A]^2$$

monomer miqdoring o`zgarmasligini e`tiborga olib,

$$v_{\text{ym}} = k_{\text{ym}} [\text{Kat}]$$

Demak polimerlanish jarayonining tezligi katalizator miq-doriga proporcional bo`ladi.

2. ANIONLI POLIMERLANISH

To`yinmagan organik birikmalarning anionli polimerlani-shini ilmiy jihatdan sistematik urganishga asrimizning 20- yil-larida Cigler va S. V. Bebedev asos solishgan. Keyingi yillar-da anion polimerlanishining amaliyot va nazariyasini ishlab chikdan kimyogarlarning juda katta makta'blari Rossiyada (S. S. Medvedev va V. V. Komarovlarning) va chet ellarda (AQSh da M. Martin, Germaniyada Shul`c, Kern, Bayuoter, Konada) etishib chiqdi.

Aktiv markaz karboanion bilan monomerlarning birikib yuqori molekulyar birikmalar hosil qilish jarayoni — anion polimerlanish deb ataladi. Anion polimerlanishga ko'p sonli, turli xil tuzilish va tartibga hamda xossalarga ega bulgan monomerlar uchraydi. Bunday monomerlardan eng muhimlari quyidagilar hisoblanadi:

a) To'yinmagan birikmalar $SN_2 = SX'U$

U — vodorod, alkil.

X—Kushbog'dagi elektron bulutning zichligini kamaytiruvchi urinbosarlar ($—NO_2$, $—SN$, $—SOON$, $—S_6N_5$, $—SN = SN_2$).

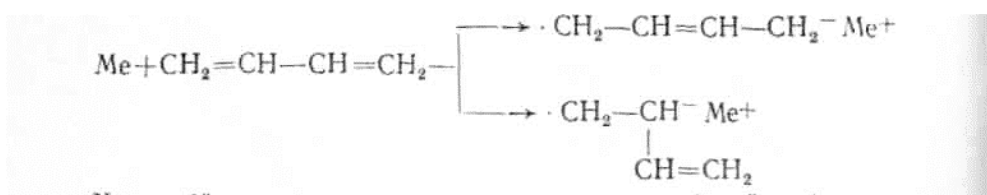
b) Tarkibida karbonil gruppasi bo'lgan birikmalar.

v) Kat0R geterohalqali birikmalar — a, (3 va h da — oksidlar, tioefirlar, laktonlar, laktamlar, siloksan va boshka birikmalar.

Anionli polimerlanish katalizatorlari sifatida ishcoriy metallar va ularning amidlari, metallorganik birikmalar, yuxori valentli metall oksidlari va elektrodonor xossasiga ega bo'lgan koordinacion birikmalar ishlatiladi.

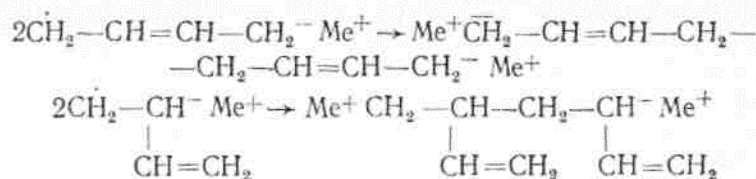
Polimerlanishning aktiv markaz hosil bo'lishi bosqichida katalizator bilan monomer molekulalarining o'zaro ta'snri natijasida monomer molekulasida tarkibidagi uglerod atomi kar-boanionga aylanadi. Sistemada aktiv markaz hosil bo'lishining bu turi, polimerlanish jarayonini icqoriy metallar va uning tuzlarini eritmasi yoki metallamidlar ishtirokida, suyuq ammiak muxitida olib borilganda kuzatiladi. Monomerlarning polimerlanishini qutbli erituvchilar muhitida ishqoriy metallar yoki metallorganik birikmalar ta'sirida olib borilganda polimerlanish jarayonining dastlabki bosqichida ion juftlari — aktiv komplekslar hosil bo'ladi.

To'yinmagan birikmalarning metall atomlari bilan o'zaro ta'siri natijasida



ion-radikallar hosil bo'ladi:

Hosil boʻlgan ion-radikallar monomerning bir yoki bir nechta molekulasini



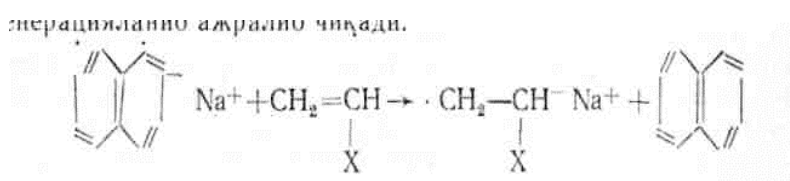
bilan tezda birikib aktiv kompleks — bifunktsional ionlar hosil qiladi.

Bu reaksiyada metallorganik birikmalar hosil boʻlishi mumkin. Bu birikmalar anion polimerlanishni boshlab beruvchi iniciatorlar boʻlib qoladi. Bundan tashqari ishchilik metallarning naftalin bilan hosil qilgan komplekslari ham anion polimer-

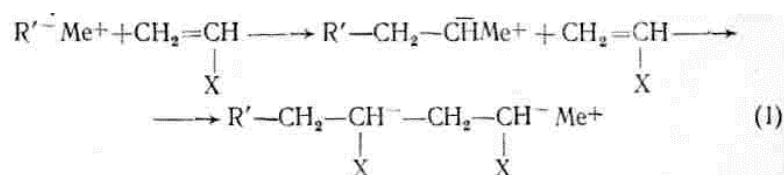


lanishning katalizatorlari sifatida ishlatiladi.

Hosil boʻlgan ion-radikal monomer molekulasini bilan birikib aktiv markaz hosil qiladi va naftalin molekulasini qayta regeneratsiyalanib ajralib chiqadi.

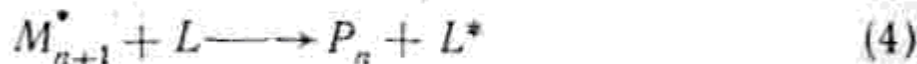


Polimer zanjirining oʻsishi monomer molekulasining metall bilan birikishidan boshlanadi.



Anion polimerlanish jarayonining umumiy sxemasi ham boshqa turdagi polimerlanish jarayonlari kabi aktiv markazning xosil boʻlishi (2), zanjirning

o`lishi (3), zanjirning uzati-lishi (4) va uzilishi (5) kabi reaksiyalardan iborat bo`ladi:



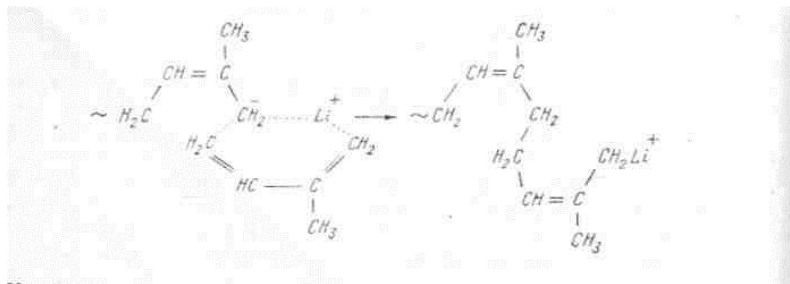
Jarayon davomida makroanion o`sayotgan polimer zanjirining oxirida manfiy zaryadni saxlab keladi, bu makroanion metallning musbat zaryadi bilan ion juftini hosil qiladi. O`sayotgan makromolekula zanjirining uchiga joylashgan ion jufti uz aktivligini uzoq vaqtacha yukotmaydi. Polimerlanuvchi sistemada makromolekula zanjirining o`lishi monomerning butun miqdori sarflanib bulguncha davom etib, kiskd vaznli yuqori molekulyar birikma hosil bo`ladi.

Bunday polimerlar makromolekulasi zanjirida polimerlanishni davom ettira oladigan juda aktiv «tirik» monomer bo`g`ini saklanib qoladi.

Polimer zanjirining o`lish tezligi sistemaning haroratiga va ion juftlarning xarakteriga bog`liq: harorat ortishi bilan zanjirning o`lish tezligi ortib boradi. Makromolekula zanjiri uchidagi juftlar orasidagi bog`ning mustaxkamligi ham ion radiusining o`lchami ortishi bilan o`zgarib boradi. Bir suz bilan aytganda, ion jufti orasidagi bog`ning mustaxkamligi metall ionining o`lchami ortishi va erituvchi molekulalarining sol`vatlanish xossalari o`zgarishi bilan pasayib boradi. Metall-organik birikmalarning ma`lum darajada erituvchi muxitida associlanishi tufayli polimerlanish jarayonida zanjirning o`lish tezligi katalizatorning miqdoriga proporcional bo`ladi.

Polimerlanish jarayonining tezligi katalizator tarkibidagi metallning ion radiusi o`lchami kattalashishi bilan ortib boradi. Masalan, dien uglevodorodlarini litiy ta`sirida (1—4 tartibda) o`zaro birikib, hosil bulayotgan bir juft dimer monomer molekulasi bilan birikib yopiq xdlkdli kompleks bi-rikmaga aylantirish orkdli

bog'lash mumkin. Anion polimerlanish jarayonida bu kompleks kuchli koordinacion ta'eirga zga bo'lmaydi. Natijada makromolekula zanjirida cis — konfi-guraciyali monomer bo'g'larining mikdori kamayib, trans — konfiguraciyali monomer bo'g'larining mikdori ortadi.



Kutbli erituvchilar muxitida esa o'sayotgan makroion bilan kdrama-kdrshi ionni't o'zaro ta'siri kamayishi sababli sistemada erkin karboanionlar hosil bo'ladi va ular zanjir usi-shini tezlashtirib yuboradi.

Ko'pincha anion polimerlanish jarayonida o'sayotgan makromo-tekulalar mikdori kinetik zanjirning o'sishiga bog'liq bo'lmaydi. Shu sababdan ham reaksiya uchun olingan monomer mikdori butunlay sarf bo'lgandan keyin hosil bo'lgan makromolekula zanjirining uchida ion jufti sakdanib kx>ladi. Zanjirning uzilishi bilan boradigan jarayonlarda, fakdt bitta o'sayotgan makromolekula kdnashadi. Zanjirning uzilishi zanjirning uchidagi monomer xdlqasidan gidrid ionining yoki anionning uza-tilishi natijasida sodir bo'ladi. Shuningdek o'sayotgan zanjirning gidrid ionini yoki anionni tutib kolishi natijasida xam zanjir uziladi.

Takrorlash uchun savollar

1. Ionli polimerlanish jarayonining mohiyatini tushuntiring.
2. Fridel`-Krafts katalizatorlarning aktivligi qanday tartibda o'zgarib boradi
3. Sokatalizatorlar qanday moddalar hisoblanadi
4. Anionli polimerlanishda aktiv markaz qanday hosil qilinadi

MA`RUZA № 7

SOPOLIMERLANISH REAKSIYALARI QONUNIYATLARI.

Reja:

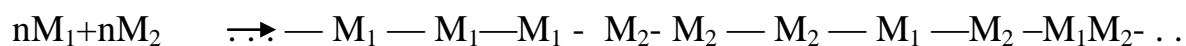
- 1.Sopolimerlanish jarayoni
- 2.Payvand va blok sopolimerlar olish
- 3.Ciklik polimerlanish.

Foydalanilgan adabiyotlar

1. M.A. Askarov, O.M. Yoriev, N. Yodgorov “Polimerlar fizikasi va ximiyasi”, T., O`qituvchi, 1993 yil, 348 bet
2. Asqarov M.A., Ismoilov I.I. Polimerlar kimyosi va fizikasi, Toshkent, “O`zbekiston“, 2004,416 b G.P.

1.Sopolimerlanish jarayoni

Ikki yoki undan ortiq tur monomerlarning birgalikda polimerlanish jarayoni sopolimerlanish jarayoni deyiladi; hosil bo`lgan yuqori molekulyar birikmalar esa sopolimerlar deb ataladi. Sopolimerlar makromolekulasining tarkibi reakciya uchun olingan monomerlarning molekula qoldiqlari-dan— bo`g`inlaridan tashqil topadi. Makromolekulaning tarkibi faqat bir xil monomer molekula bo`g`inlaridan tashkil topgan polimerlar gomopolimerlar deyiladi. Gomopolimerlanish jarayonida faqat bir turdagi o`sayotgan zanjirni tashqil etsa, sopolimerlanish esa bir necha xil ko`rinishdagi o`sayotgan zanjirlardan iborat bo`ladi. xozirgi paytda ikki monomerdan tashqil topgan binar sistemalarning sopolimerlanish jarayoni ancha yaxshi urganilgan bo`lib, sopolimerlanish kuyidagi sxema tarzida ifodalanadi:



Bu jarayon umumiy xolda M_1 va M_2 monomerlarning aktiv radikal ta'sirida o'zaro reaksiyaga kirishishi natijasida yangi aktiv markazlar xesil qilib, ulardan biri M_1 — monomer bo'g'inlari-dan, ikkinchisi esa M_2 —monomer bo'g'inlaridan x/esnl bo'lgan radikallardir. Demak:



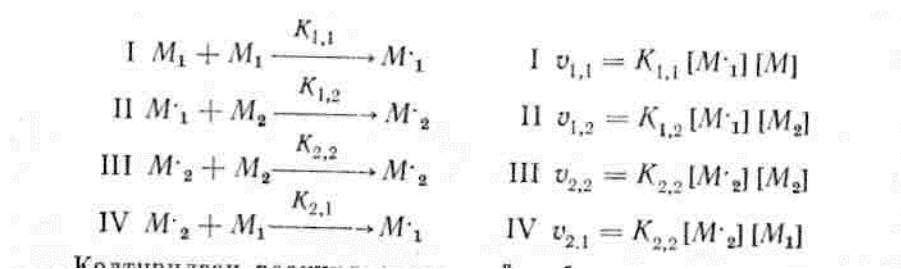
Bu erda o'sayotgan radikal M_1 M_1 — monomer kismidan, M_2 esa M_2 monomer qismidan iborat deb qaraladi. rhasil bo'lgan aktiv markazlar M_1 monomer molekulasi va M_2 — monomer molekulasi bi-lan o'zaro birikishi mumkin. Bu reaksiyalarning sodir bo'lish exdimolligini amaliy tajribalar yordamida anikugash mumkin.

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

Sopolimerlanish jarayonida o'sayotgan radikallar bilan mono-| merlarning o'zaro ta'sirlashuvi natijasida turt turdagi reaksiya sodir bo'ladi.

Agar M_1 va M_2 monomerlardan aktiv markazlar hosil bo'lish tez lcgini k_{11} , k_{22} , k_{12} va tezlik doimiyliklarini k_{11} va k_{22} bilan, ora" liq reaksiyalar tezliklarini k_{12} , k_{21} va k_{12} , k_{21} bilan belgilasaq u xolda sopolimerlanish jarayonlar kuyidagi elementar reaksiyalardan iborat bo'ladi

Keltirilgan reaksiyalardan q-aysi birining tezligi kattaroq bo'lsa, hosil bulayotgan sopolimerlarning tarkibi, usha reaksiyaga muvofiq birikayotgan monomer bo'g'inlari bilan boyigan bu'ladi.



2. PAYVAND VA BLOK SOPOLIMERLAR OLISH

Tabiiy, sintetik va sun`iy yuqori molekulyar birikmalarning sanoat talabiga javob bera oladigan qator xossalarini tako-millashtirish maqsadida payvand va blok (qushma) sopolimerlar olish usullaridan keng foydalaniladi.

Blok va payvand sopolimerlar makromolekula zanjiri chi-ZIQLI tuzilishiga ega bo`lib, ikki yoki undan ortiq turdagi mono-merlar bo`g`inidan tashqil toptan molekulyar zanjir qismlari-dan iborat bo`ladi. Bu molekulyar zanjirning uzunligi bir necha unlab parametr ga teng bo`ladi. Blok sopolimerlar makromolekulalari o`zaro ximiyaviy borlar bilan birikkan ikki xil yaxlit-yaxlit polimer zanjirlaridan tuzilgan bo`ladi.



Payvand sopolimer makromolekulasining tuzilishi tarmoq-lang an bo`ladi. Ularning asosiy zanjirini tashqil etgan A monomer bo`g`inlaridan iborat makromolekulaga yon tarmoq hosil qilib, boshqa V monomer bo`g`inlaridan iborat molekulyar kiem birikkan bo`ladi:



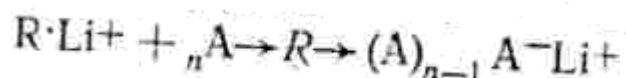
Blok va payvand sopolimer makromolekulalari zanjiriga ko'pchilik qismlari turli monomer bo'g'inlaridan iborat bo'lib, ularning ba'zi xossalari shu monomerlar gomopolimerlarining xossalarini ifodalaydi. Masalan, yon tarmori polistirol zanjiridan tashqil topgan tabiiy kauchukning payvand sopolimeri-ning kinetik zanjiri ikkita maksimumdan iborat bo'lib, ular-a,an biri tabiiy kauchukning molekulyar zanjiriga tegishli —40°C %a namoyon bo'lsa, ikkinchisi—KXU'S da kuzatilib, u polistirolning molekulyar zanjirini xarakterlaydi. \U

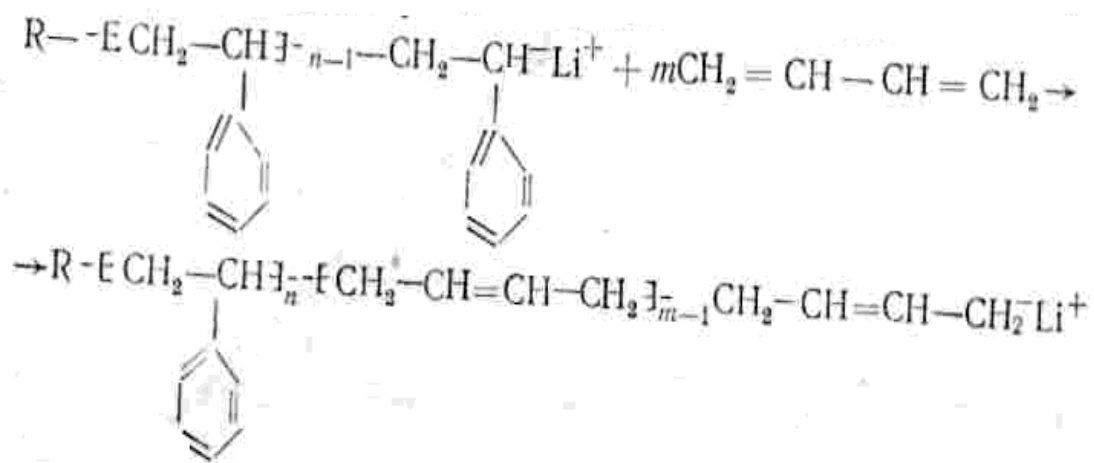
Blok sopolimerlarning olinish usullari

Blok sopolimerlar asosan ikki yoki undan ortiq monomer-larni OOSQICHLI polimerlanish usuli bilan yoki chiziqsimon zan-kirli gilasaq u holda sopolimerlanish jarayonlar kuyidagi elementar reaksiyalardan iborat bo'ladi.

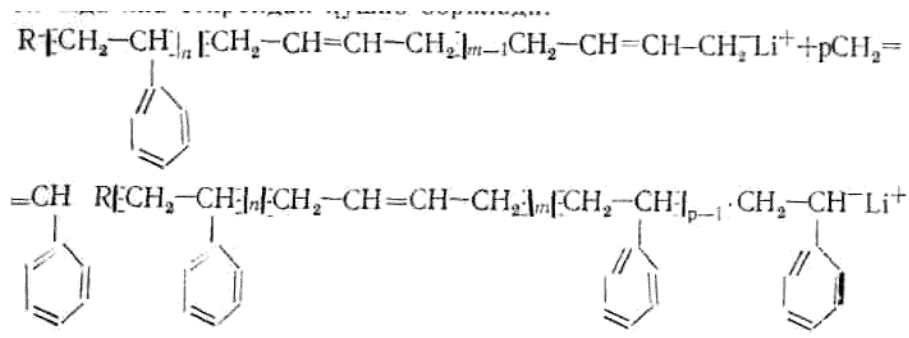
polimerning boshqa monomer (gomopolimer). bilan sopolimerlanish natijasida olish mumkin. xar ikkala usulda xam yulimerlanishning dastlabki bosqichida uchida V monomerni bi-shktira oladigan aktiv markaz tutgan A monomer bo'g'inlaridan [borat molekulyar zanjir hosil bo'lishi bilan boshlanadi. Masa-[an, stirolning butadien yoki izopren bilan blok (qushma) sopolimerini olishda avval litiy-organik katalizator ishtirokida glevodorodli erituvchi muhitida stirol polimerlanadi

Zhosil bo'lgan polistirol zanjirining uchida aktiv ionlar-ing saqlanishi xisobiga sistemaga butadien yoki izoprenni ku-;ish (V) bilan polimerlanish jarayoni davom etadi:



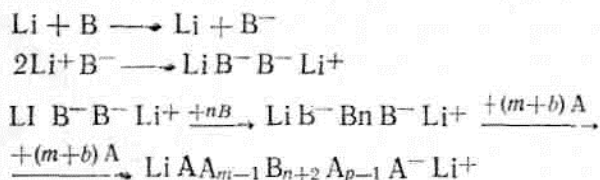


Sanoat uchun axxamiyatli xossalarga ega bo`lgan sopolimer olishda yana



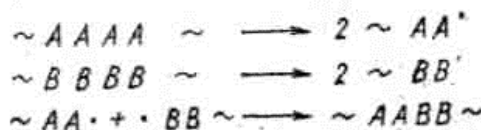
stiroidan kxshib boriladi:

Polimerlanish uchun olingan stirol butunlay sarflangandan sung hosil bo`lgan polimer katalizatoridan va erituvchidan ajra-tib tozalanadi. Bu usul bilan olingan blok (qushma) sopolimer oddiy xona haroratida vulkanizatorga o`xshash xossaga ega bo`lib, 140°C dan govorila rezina aralashmalari uchun xomashyoga o`xshash yoki termoplastlarga o`xshash tez cayta ishlovchan bo`ladi. Shuning uchun bunday kxushma sopolimerlarni ter moelastoplastlar deyiladi. Bundan tashqari butadienni litiy metalida polimer-lab, stirol bilan qushma sopolimerlar olish mumkin. Bu usulda o`sayotgan zanjirni har ikkala tomoniga stirol birikib (A) aktiv bifunkcional gruppalarni hosil qilgani uchun uchlamchi— qushma yaxlit sopolimerlar olinadi.

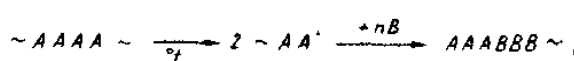


Ammo hosil bo`lgan termoelastoilastning tarkibida turli qoldixlar aralashmasi mavjudligi tufayli uning sifati va ba`zi xossalari pasayadi. Bulardan tashxari, qushma sopolimerlar xuyidagi usullar bilan olinadi:

1) Ikki xil polimer makromolekulalari fizikaviy ta`sir (val`clash, ul`tratovush tulkshnlari, xar xil nur va h. q) ida makroradikallarga aylanib, ularning rekombinaciyalanishi tu fayli qushma sopolimerlar hosil bo`ladi:

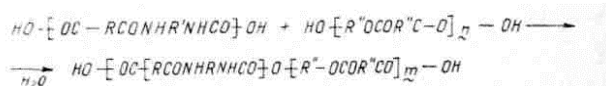


2) Biror polimer makromolekulalarini aktivlash yuli bi lan makroradikallar hosil cilinadi va bu aktiv markazlarga boshqa monomer ta`sir ettirib, qushma sopolimer olinadi.



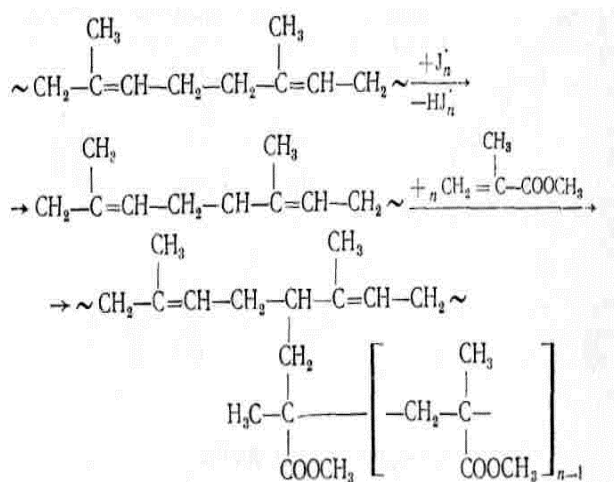
3) Makromolekulalarining uchlarida har xil funkional atomlar guruhi tutgan ikkala olngomer yoki polimerning o`zaro polikondensatlanishi natijasida kushma sopolimer olinadi.

Masalan, poliamid bilan poliefirning o`zaro ta`siri tufayli poliamidoefirlar hosil bo`ladi:



Payvand sopolimerlarning olinish usullari

Payvand sopolimerlanish jarayonidan asosan tabiiy polimer-larga yangi xususiyatlar berish maqsadida foydalaniladi. Jum-ladan sellyuloza, kauchuk va shunga o`xshash polimerlarni payvand sopolimerlarini olish bilan ularning bir kxator xossalari yax-shilanib, turli materiallar olishda asosiy xomashyo sifatida ishlatiladi. Kauchukning payvand sopolimerlarini olish uchun uni turli radikal hosil qiluvchi moddalar bilan xayta ishla-nadi. Bunda kauchuk makromolekulasi zanjirida aktiv markaz-lar hosil bo`ladi. Bu aktiv markazlar monomer molekulari-ning yon tarmogini hosil kshlib polimer zanjiriga birikishini tezlashtiradi. Misol tariqasida kauchukning metilmetakrilat bilan hosil kalgan payvand sopolimerlarini olish jarayonini keltirish mumkin:

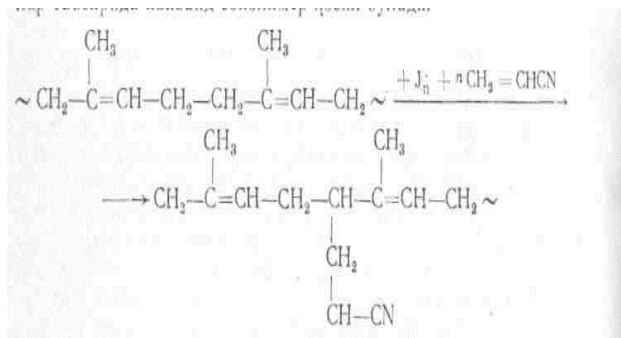


Bu erda Lp — iniciator radikali.

Jarayon davrida payvand sopolimer bilan birgalikda iqla-tilgan* monomerlarning gomopolimeri xam hosil bo`ladi. Tabiiy kauchukning payvand sopolimerlari eritmada yoki muayyan aralash-tirgichlarda kauchuk yoki uning lateksini monomerda buktirib turli iniciatorlar ishtirokida (shu iniciatorlarning parcha-lanish haroratida, 60—80°S) cayga ishlab olinadi.

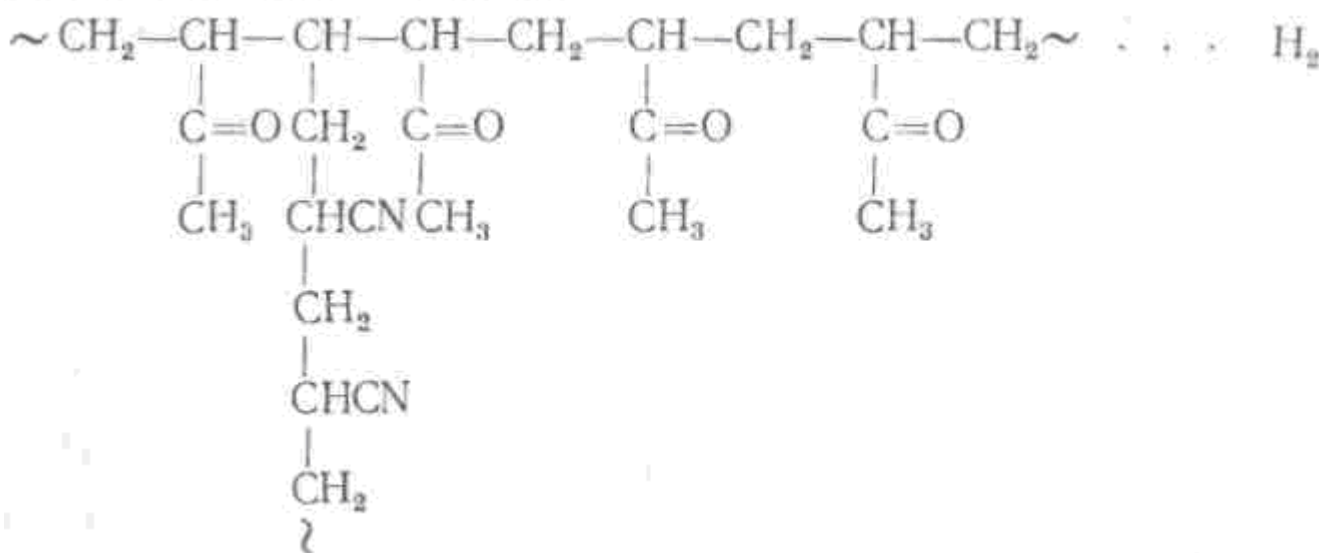
Shuningdeq payvand sopolimerlarni quyidagi usullar bilan Ham olish mumkin:

1) Monomerning polimerlanish reaksiyasi biror polimer ish tirokida olib boriladi: polimer makromolekulasi zanjirida aktiv markazlar hosil bo`ladi za zanjirning monomerga uzatilihi natijasida payvand sopolimerlar olinadi. Masalan, ta-



biy kauchuk stirol va akrilonitril bilan turli xil iniciator lar ta`sirida payvand sopolimer hosil bo`ladi.

2) Polimer makromolekularini dastlab turli usulda ionlashtirib yoki nurlar ta`sirida aktivligini oshirib, keyin ularga monomerlar ta`sir ettirish yuli bilan payvand sopolimerlar olinadi; masalan, polivinilketonlar bilan akrilonitril aralashmasini ul`trabinafsha nurlar ta`sirida polimerlab payvand sopolimerlar olinadi:



Ma'ruza №7

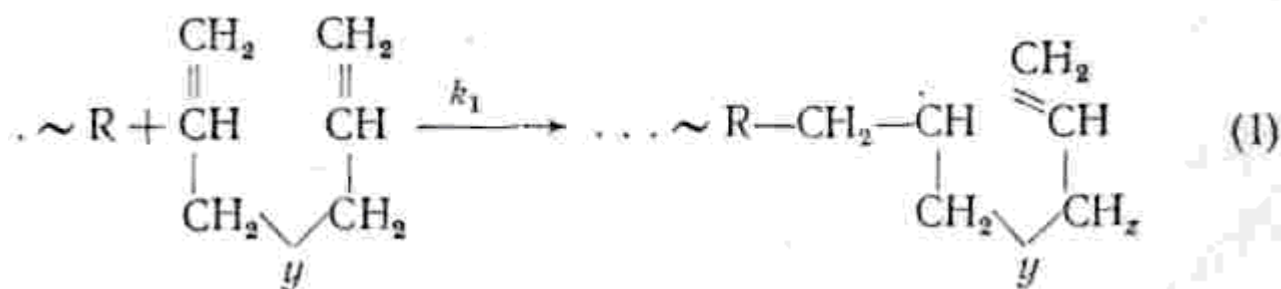
Xalqa tuzilishdagi monomerlarning polimerlanishi

Tarkibida ikki qushbog' tutgan monomerlarning molekulararo ta'siri natijasida halqali makromolekulalar hosil qilib polimerlanishi — ciklik yoki yopiq zanjirli polimerlanish deyiladi. Chunonchi, dien uglevodorodlarning polimerlanishi natijasida asosiy makromolekula zanjiri yopiq monomer halqalardan iborat bo'lgan polimerlar hosil bo'ladi. Hosil bo'lgan polimerlar tarkibida qushborning yuqligi chiziqli makromolekula zanjiri yopiq bo'g'inli (xalkali) polimerlanish ja-rayonida hosil bo'lganligidan darak beradi.

Yopiq halqali polimerlanish uzining xarakteriga kura ikki xil tarzda: zanjirli yoki boschikli mexanizm bo'yicha sodir bu-lishi mumkin. eng ko'p tarqalgan yopiq halqali polimerlanish turlaridan biri — ichki va molekulararo ta'sir natijasida molekulari zuriqishga uchramagan yopiq zanjirli dien organik birikmalarning polimerlanishidir.

Masalan, radikal iniciatorlar ta'sirida pentadienning-1,6 va 2,5-hosilalarining polimerlanishi natijasida makromolekulaning asosiy zanjirida olti a'zoli alifatik yopiq bo'g'in-lardan iborat polimerlar hosil bo'ladi.

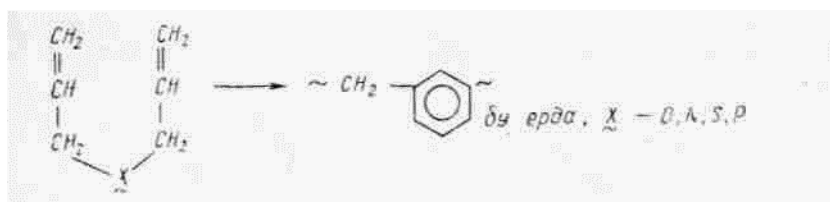
Polimerlanish jarayonining mexanizmi quyidagicha tavsiflanadi. Aktiv markaz tutgan usayottan zanjirning uchi erkin radikalning bimolekulyar ta'siri natijasida dien molekulari-ning qushbog'laridan biri bilan birikadi.



Qushbog' bilan ralayonlangan uglerod atomining ichki molekulyar o'zaro ta'siri natijasida yopiq xalqada aktiv markaz hosil bo'ladi;

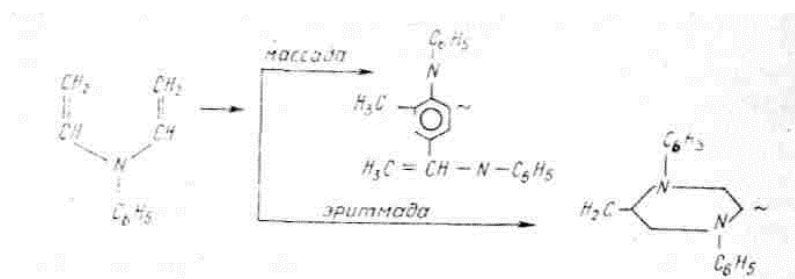
Uz-o`zidan ma`lumki, [M] monomerlarning polimerlanishi natijasida makromolekula zanjirida yopiq halqaning hosil bo`lishi monomerning tabiatiga, tuzilishiga xamda polimerlanish jarayonining shart-sharoitiga bog`liq bo`ladi. Yopiq zanjirli polimerlanishning asosiy xususiyatlaridan biri shundaki, bu usul yordamida yuqori uziga xos xossalarga ega bo`lgan kamyob, karbo- hamda geterozanjirli polimerlar, sopolimerlar olinadi. Masalan, akril va metakril anhidrid, N — metildimetakrilamid va boshqa simmetrik dien organik birikmalar qushbog`larining aktivliklari tufayli radikal polimerlanishga oson uchrab, yopiq halqali polimerlar hosil qiladi.

Shuningdeq diallil birikmalarining yopiq halqasi radikal polimerlanish asosida, bir qator getero halqali polimerlar sintez qilingan:



Polimerlar zanjirida yopiq monomer halqalari ikki yoki un-dan ortiq monomer molekulalarining o`zaro ta`siri natijasida hosil bo`lishi mumkin.

Masalan, GxD— divinilanilin (1,4-dien)ning radikalli polimerlaiishida makromolekula zanjirida yopiq monomer xal•qalari monomerning ikki



molekulasini o`zaro ta`sirlashuvi tufayli hosil bo`ladi;

Xuddi shunday yopiq halqadi polimerlar malein anhidrid bilan divinil efirini sopolimerlanishi natijasida ham hosil bo`ladi.

Vinilacetatning divinilacetal bilan yopiq xalqali sopolimerlanishi natijasida komponentlarning har qanday nisbatlarida ham polimerlanib azeotrop tarkibli sopolimerlar hosil bo'ladi.

Yopiq halqali polimerlarning tuzilishini urganish uchun ularni kaliy perxlorat bilan qo'shib yuqori haroratda qizdiriladi, hosil bo'lgan aromatik uglevodorodlar hosilasini ajratib olib, dastlabki birikmalarning tarkibi va tuzilishi IQ YaMR, UF spektroskopik usullari bilan o'zaro solishtirib aniqlanadi.

Takrorlash uchun savollar

- 1.Sopolimerlar deb nimaga aytiladi
- 2.Blok va payvand sopolimerlar qanday faqlanadi
- 3.Payvand sopolimerlar qanday usullar bilan olinadi
- 4.Yopiq halqali polimerlanishning xususiyatlarini ayting

Tayanch iboralar sopolimer,blok sopolimer,payvand sopolimer,yopiq zanjirli polimerlanish,aktiv markaz,

MA`RUZA № 8

POLIKONDENSATLANISH

Reja:

1. Polikondensatlanish reaksiyalari
2. Polikondensatlanish jarayonining kinetikasi
3. Migracion (bosqichli) polimerlanish
4. Polikondensatlanish jarayonining texnologik usullari

Foydalanilgan adabiyotlar

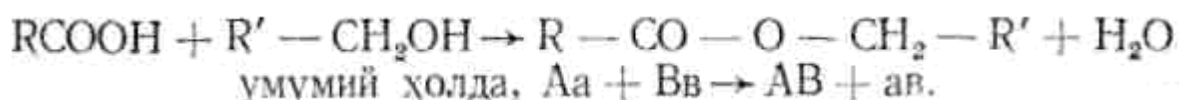
1. M.A. Askarov, O.M. Yoriev, N. Yodgorov “Polimerlar fizikasi va ximiyasi”, T., O`qituvchi, 1993 yil, 348 bet
2. Asqarov M.A., Ismoilov I.I. Polimerlar kimyosi va fizikasi, Toshkent, “O`zbekiston“, 2004, 416 b G.P.

1. Polikondensatlanish reaksiyalari

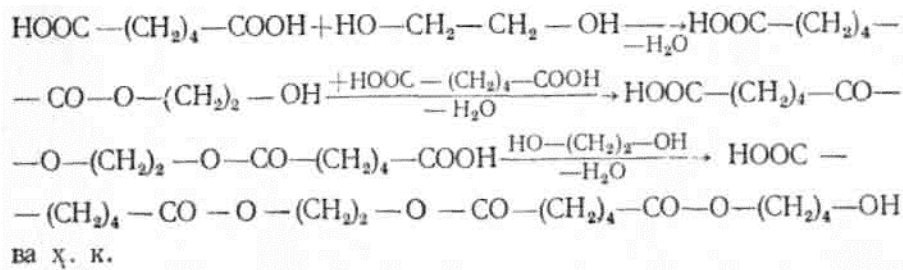
Molekulasining tarkibida bir necha funkcionalar guruhini tutgan moddalarning o`zaro bir-biri bilan bosqichma-bosqich birikishi natijasida yuqori hamda quyi molekulyar birikmalar hosil bo`lishi bilan boradigan jarayonlarga polikondensatlanish jarayonlari deb ataladi.

Bunday tipdagi jarayonlarga misol kxilib dikarbon kislotalarining ikki atomli spirtlar — glikollar bilan o`zaro birikib poliefirlar hosil bo`lish jarayonini keltirish mumkin.

Organik kimyo kursidan ma`lumki, karbon kislotalarining spirtlar bilan o`zaro ta`siri natijasida murakkab efirlar hosil bo`ladi:

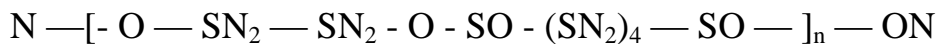


Bu erda A va V o`zaro ta`sirlashayotgan molekularning qol-diklari; a va v — funkcionalar guruh, av — jarayonda hosil bo`ladigan quyi molekulyar modda. Keltirilgan misolda yuqori molekulyar birikmalar hosil bo`lmaydi, chunki kondensatlanish jarayoni davom etishi uchun hosil bo`lgan reaksiya mahsulotida —SOON va —ON funkcionalar gruppalar etishmaydi. Demak zanjirli kondensatlanish jarayonini davom etishi uchun dastlabki moddalar molekulasining tarkibida ikki yoki undan ortiq funkcionalar guruh mavjud bo`lishi kerak va ularning o`zaro kondensatlanishi (birikishi) natijasida jarayonning keyingi har bir bosqichida

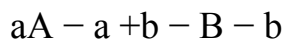
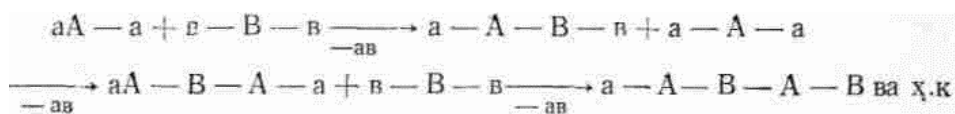


dastlabki moddalar kabi funkcionalar guruxlari tutgan oraliq birikmalar hosil kxilib, zanjir borgan sayin rivojlana borishi keraq Misol sifatida adipin kislotasining etilenglikol bilan ko`p martalab kondensatlanishi natijasida yuqori molekulyar birikma poliefir hosil bo`lishini kurish mumkin:

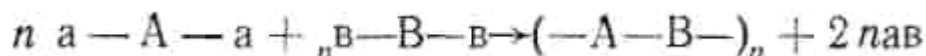
Bunday o`zaro ta`sir natijasida chizicsimon poliefir hosil bo`ladi;



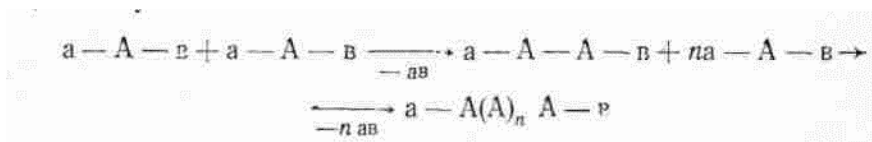
Umumiy holda polikondensatlanish reaksiyalari:



shaklida tavsiflanadi. Agar polikondensatlanish reaksiyasida ikki turdagi bir xil funkcionalar atamlar guruhi tutgan birikmalar qat-nashsa, bunday jarayon geteropolikondensatlanish deyiladi va umumiy holda quyidagicha ifodalanadi:

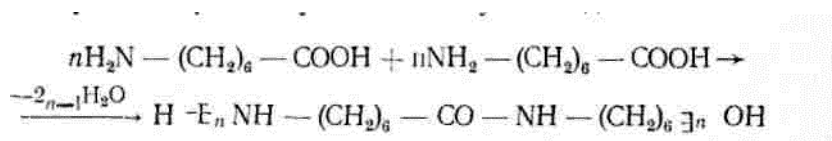


Agar bir moddaning o'zida xar xil funkcionalar atamlar guruhi bo'lsa-yu, ular o'zaro ta'sirlashib yuxori molekulyar birikma hosil qilsa, bunday jarayon



gomopolikondensatlanish "deyiladi. Bu jarayonni quyidagi umumiy tenglama bilan ifodalash mumkin.

Bunday reaksiyaga aminokislotalardan poliamidlarning olinish jarayoni misol bula oladi. Aminoentant kislotasidan polienant hosil bo'lish jarayoni bunga misol

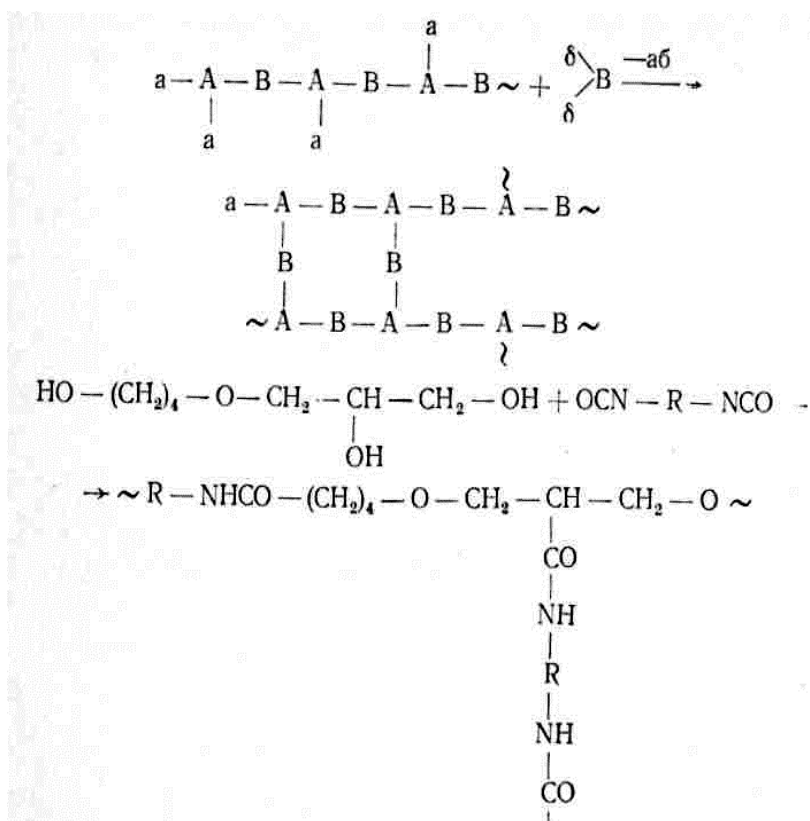


bula oladi:

Bifunkcional birikmalarining polikondensatlanishi natijasida faqat chiziqsimon polimerlar hosil bo'lsa, bunday jarayon chiziqsimon polikondensatlanish jarayoni deyiladi.

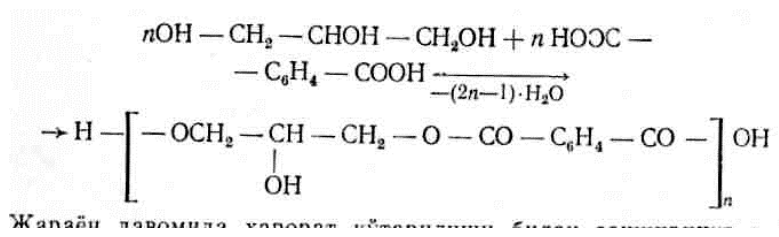
Polikondensatlanish jarayonida ikkitadan ortiq funkcionalar atamlar guruhi tutgan monomerlar qatnashsa, fazoviy tursimon tuzilishga ega bo'lgan polimerlar hosil bo'ladi. Bunday jarayonni uchlamchi fazoviy polikondensatlanish deyiladi. Misol tariqasida butandiol va glicerin aralashmasini izocionatlar bilan polikondensatlanish jarayonini ko'rsatish mumkin. Bu jarayonda o'sayotgan zanjirlar tarkibidagi funkcionalar atamlar guruhlari glicerin molekulasining qoldiqlari

bilan o`zaro ta`siri tufayli ular bir-biri bilan tiqilib, fazoviy tursimon tuzilishga ega



bo`lgan polimerlarni xx>sil shladi:

Uch atomli spirtlar bilan dikarbon kislotalarining polikondensatlanishidan chiziqsimon tuzilishga ega bo`lgan polimerlar xam xossh bo`ladi. Bu erda Kt — zanjirning chiziqsimon kismi. x I licerin oilan para-ftal kislotasining polikondensatlanish jarayonining birinchi boskichida glicerin bifunkcional monomer sifatida catnashio, chiziq-simon tuzilishga ega gliftal polimerlarni hosil kiladi.



Jarayon davomida harorat ko'tarilishi bilan zanjirning gli-adrin molekulasi koldiklari mavjud bo'lgan qismida (ya'ni uning uchida) funkcionallik bilan o'sayotgan zanjir o'zaro ta'sirlanib, to'rsimon tuzilishga ega bo'lgan polimer hosil qiladi.

x Polikondensatlanish jarayonida ko'p funkcionallikka ega bo'lgan monomerlar bilan turli xil funkcionallik guruxugar tut-gan dimer, trimer, tetramer oligomerlar bilan o'zaro ta'sir-lashuvi bosqichma-bosqich tartibda boradi. Fazoviy polikondensatlanish davrida erituvchilarda eritmaydigan polimerlar hosil bo'ladi. Chunki, chiziqsimon tuzilishga ega o'sayotgan zanjirning funkcionallik guruxugari ta'sirida makromolekulaning mustahkam kimyoviy bog' hosil qilib tikilishi tufayli unga erituvchi molekulalarini ta'siri juda kam bo'ladi. Aralashmada saqichsimon birikmaning hosil bo'lishi sistema :xovushoqligining ortib borishi bilan sodir bo'ladi. Shu sababli o'sayotgan zanjirning funkcionallik guruxugari dimer, trimer, oligomer bilan o'zaro ta'sirlanish reaksiyasi susayadi va bu bosqichda polikondensatsiyalanish jarayoni tuxtaydi, faqat ayrim hollardagina oxirigacha boradi. Shu bilan bir qatorda reaksiya aralashma birdaniga ikki kismga ajraladi; eritmaydigan saqichsimon modda va eriydigan mahsulotdan iborat bo'ladi. Saqichsimon moddadan eriydigan mahsulotni erituvchilar yordamida ekstraktsiya QILISH yuli bilan ajratib olinadi.

Reaksiya aralashmaning kislotalar (fazalarga) ajralish nuktasini ? arakterlaydigan kattalik (R) bilan ishoralanadi va uni reaksiya turgallanishini n g kritik darajasi (R_c) deyiladi. Saqichsimon moddaning erimasligi, uning tarkibidagi makrozanjirlarning o'zaro kimyoviy mustahkam bog' xoeil kilib bir-biri bilan tikilgan birlamchi molekulyar turdan iborat bo'lganligi uchun erituvchi molekulalari ularni bir- biridan ajrata olmaydi. Saqichsiadon moddaning hosil bo'lish nukxtasida molekulyar massaning o'rtacha soniy qiymati unchalik katta bo'lmay, o'rtacha vazniy qiymati cheksizlikka intiladi, ya'ni yuqori molekulyar massaga ega bo'lmaydi.

eriydigan mahsulotning miqdori saqichsimon modda hosil qilish nuqtasiga erishilgandan keyin keskin kamayadi; qovushoq reaksiya aralashma oldiniga elastik

yumshoq, keyin esa suyuq-lanmaydigan va erimaydigan mahsulotga— katronga aylanadi. Pirovardida, reaksiyaga faolligi kuchliroq funksional guruhlar ning makromolekula turi ichida bir-biridan uzoq joylash-gani uchun ularning ko`pchiligi jarayon davrida saqlanib ushlab, ya`ni chiziksimon polikondensatsiyalanish jarayoniga nisbatan uchlamchi polikondensatsiyalanish jarayonida qatnashayotgan monomer-larning funksional aktiv guruxugaridan foydalanish darajasi kam bo`ladi. Uchlamchi polikondensatsiyalanish va polimerlanish jarayonlarini amaliyotda qullanilganda ayrim xollarda uchta mu-Him bosqichlarga e`tibor beriladi.

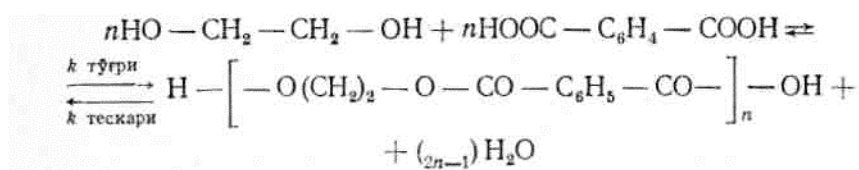
Birinchi bosqich: $R < R_{kr}$ bo`lganda reaksiya massada ko`proq chiziqsimon makromolekulyar zanjirning o`shish tezligi ustun bo`lganligi tufayli hosil bo`ladigan polimer eruvchan va harorat ta`sirida su-yuklanuvchan bo`ladi.

Ikkinchi bosqich: $R \approx R_{kr}$ reaksiya muhitda o`sayotgan zanjirda tur-simon tuzilish boshlanib, erimaydigan polimer hosil bo`ladi, ammo u elastik va yumshoq holatda bo`ladi, bu bosqichni hamma vaqt xam ku-zatib bulavermaydi.

Uchinchi bosqichda ($R > R_{kr}$) hosil bo`lgan polimer suyuqlanmaydi va erituvchilarda erimaydi.

Ko`pchilik hollarda jarayonni ma`lum sharoitlarda utar holatda tuxtatib, reaksiya massani kizdirib yoki ma`lum miqdor-da monomerlar yoki katalizatorlar qushish bilai reaksiyani qaytadan davom ettirish mumkin. Bu utar holat bosqichini polimerlarni qayta ishlash (shakllantirish) davrida turridan-turri olib borib haroratga, agressiv muhit ta`siriga chidamli mahsulotlar olinadi. Shu sababdan ham yuqori molekulyar birikmalar ishlab chiqarish jarayonida polimerlarni termoreaktiv, (harorat ta`siriga chidamli — reaktoplast) harorat ta`sirida suyuqlanmaydigan va erimaydigan holatga utadigan polimerlarga va termoplastik harorat ta`sirida qayta ishlaganda plastiklik xossasini yuxotmaydigan polimerga bo`linadi. Shu sababdan xam hozirgi kunda yuqori molekulyar birikmalar (poliamidlar, poliefirlar, fenol-formal`degid, mochevina-formal`degid, melamino-formal`degid, dician — diamid, kremniy — organik polimerlar) olishda, polikondensatsiyalanish jarayonlaridan keng foydalaniladi.

Polikondensatlanish jarayoni dastlabki reaksiyaga kiri-shayotgan monomerlarning tuzilishiga, tabiatiga va reakcion muhitning sharoitiga bog'liq bo'lib, muvozanatli (kaytar) va muvozanatsiz (qaytmas) polikondensatlanish jarayonlariga bu-linadi. Muvozanatli polikondensatlanish jarayonining asosiy belgilaridan biri, sistemada boradigan o'zaro ta'sir reaksiya-sining qaytarligidir. Jarayon davrida polimer zanjirining o'sish reaksiyasi bilan bir qatorda, sistemada hosil bulayotgan quyi molekulyar maxsulot ta'sirida o'sayotgan zanjirning parchalanish reaksiyasi bilan birgalikda zanjirlararo boshkxa reak-ciyalar ham sodir bo'ladi. Bunday jarayon uchun misol tariqa-sida, murakkab poliefirlarning hosil bo'lishini keltirish mumkin (etilenglikol bilan tereftalat kislotasining polikon-densatlanish reaksiyasi):



To'g'ri reaksiya tezligining doimiyligi bilan teskari reaksiya tezli-gini doimiyligini o'zaro nisbati — polikondensatlanish muvozanatining doimiyligi

$$K_M = \frac{M_{\text{тугри}}}{M_{\text{тескари}}}$$

deyiladi na kuyidagicha ifoda-lanadi:

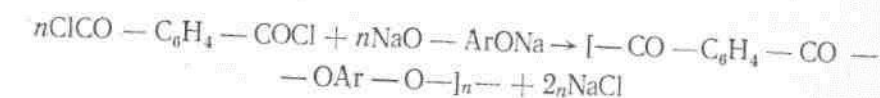
Muvozanatli polikondensatlanish jarayoni uchun K ning qiymati unchalik katta emas ($K_t < 102$). Poliefirlar olish uchun esa muvoza-nat doimiyligining ciymati $K_M < A - 10$ bo'lishi keraq Shuning uchun xai hosil bulayotgan polimerning mivdorini oshirish uchun reaksiya muxitidan dosil bulayotgan quyi molekulyar moddani chiqarib tu-rish kerak bo'ladi. Buning uchun jarayonni havosiz muhitda (vakuumda) olib boriladi. Sistema haroratini oshirib, kuyi molekulyar mahsu-lot reakcion muxddadan chiqarib turiladi. Ba'zi hollarda katalizator (masalan,

natriy alyuminat) kushiladi; reakcion muxitning qopu-shok/shgini kamaytirish uchun sistemaga inert erituxchilar qo`shib turiladi. Agar muvozanat doimiyligining qiymati $K_p > Y_{u3}$ dan katta bo`lsa, u holda polikondensatlanish jarayoni amaliy jixatdan kayt-mas xarakterga ega bo`ladi.

Bunday jarayonlarda quyidagi hollardagi zanjir parchalanishining oldini olish mumkin.

1. Qaytar reakciyalarning tezligi kichik bo`lganida polikondensatlanish jarayoni uncha yuhori bo`lmagan haroratda ham tez-gina boradi. Masalan, poliefir olish uchun glikol bilan dikar-bon kislota aralashmasi urniga dikarbon kislotaning xlor angidridi bilan glikolyatlar olinsa, polikondensatlanish jarayoni oddiy laboratoriya sharoitida bir necha daqiqalar ichida sodir bo`ladi.

2. Polikondensatlanish jarayonida hosil bulayotgan polimer makromolekulasi ajralib chiqayotgan quyi molekulyar moddalar bilan o`zaro ta`sirlashmasligi tufayli va jarayon davomida kaytar reakciyalar kuzatilmaydi. Masalan, polikarbonatlar olishda dikarbon kislotalarni xlor angidridi bilan natriy fenolyatlarning o`zaro ta`siri natijasida ajralib chiqadigan osh tuzi hosil bulayotgan polimer makromolekulasi bilan o`zaro reakciyaga kirishmaydi:



XVIIILIN SHUNINGDEK...

Xuddi shuningdeq amaliy jixatdan qaytmas polikondensatlanish jarayonlariga polifenolformal`degid, polisiloksan, polialkilenglikol, poliuretanlarning polirekombinatlanish jarayonlari va boshqa bir qator reakciyalarni kiritish mumkin.

Polikondensatlanish jarayonlarining dastlabki bosxichida monomer molekulasining asosiy miqdori bir-biri bilan reakciyaga kirishib, dimer, trimer va oligomerlar hosil qiladi va ular o`zaro birikib polimerlanish zanjirini yaratadi.

Demak jarayonning keyingi polimer hosil bo'lish bosqichida reakcion sistemada zanjirning o'sishida dastlabki monomerlar qatnash-maydi.

2.POLIKONDENSATLANISH JARAYONINING KINETIKASI

1877 yilda N. A. Menshutkin kondensatlanish jarayonini chuqur urganib, quyidagi xulosaga keldi: jarayonning tezligi yor kislotasining va spirtning zanjirini uzunligiga bog'liq bul-masdan, gidroqsil va karboksil gurudlarning molyar miqdoriga borlikdir.

Darhahikat, poliefirlar har kandy polimerlanish dara-jasida polimer zanjirining ikkala uchida ham karboksil va gidroqsil atomlar guruhi tutgan bo'lib, u kislota va spirtli xossalarga ega bo'ladi. Shu sababdan polikondensatlanish kine-tikasini ifodalashda har ikkala funkcionat atomlar gurudini faolligi bir xil deb olib, ular polimer zanjirini uzunligiga borliq emas, degan mulohazaga asoslanadi. Bu qoida Flori kxoi-dasi deb dam yuritiladi. Bu qoida bir kator tajribalarda isbotlangan bo'lib, uni qullash amaliy natijalarni hisoblash-da birmuncha engillik turdiradi. Shu bilan bir qatorda fizi-kaviy va ximiyaviy omillar ta'sirida funkcionat gurudlarning reakciyaga faolligi o'zgarib turishini ko'rsatuvchi xulosalar ham bor.

Polikondensatlanish kinetikasini aniq hisoblab chixish uchun monomerning polimerga aylanish darajasi tushunchaeidan foydalanamiz. Polimerga aylanish darajasi vakt t birligi ichida o'zaro ta'sir reakciyasiga xatnashayotgan funkcionat guruhlar QISMINI ifodalaydi. Ma'lum / vakt- birligi ichida reakciyaga xatnashayotgan funkcionat gurudlarning miqdori bir-biriga teng $[a] = [v]$ deb~polikondensatlanish jarayonining tezligini xuyi-dagi tenglama orkxali ifodalash mumkin.

$$-\frac{dCa}{dt} = -\frac{dCb}{dt} = k [Ca] [Cb] \quad (1)$$

$$[a] = [b] \text{ бўлгани учун } \frac{dCa}{dt} = k [Ca]^2 \quad -\frac{dCa}{[Ca]^2} = k dt \quad (2)$$

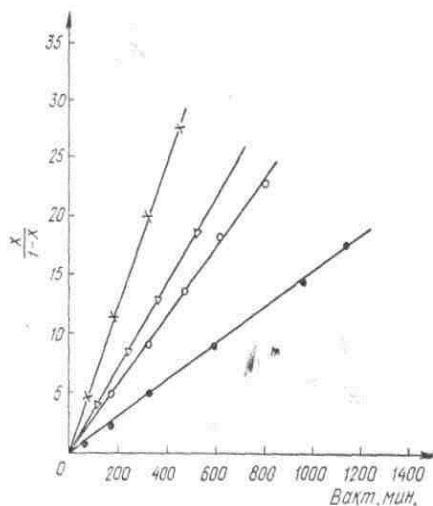
Bu tenglamani $S_{a0} - S_a$ oralig uchun integrallab, polimerga aylanish darajasini X bilan ishoralasak:

$$X = [Ca_0] - \frac{Ca}{[Ca_0]} \quad (3), \quad (2) \text{ dan } \frac{1}{[Ca]} - \frac{1}{[Ca_0]} = kt + K$$

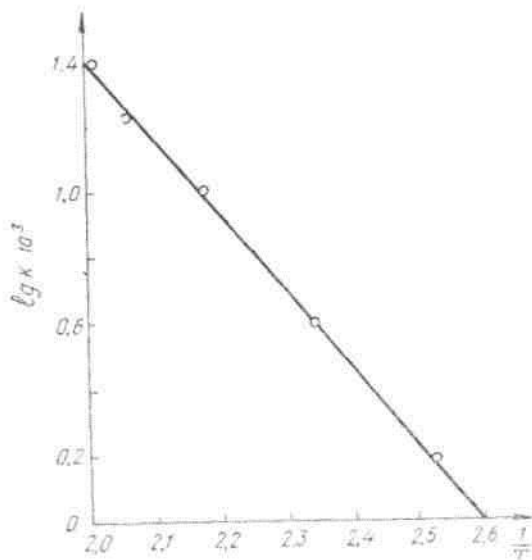
$$kt Ca_0 = \frac{X}{1-X} \quad (4)$$

Bu tenglama qaytmas va qaytar jarayonlarning dastlabki bos-qichlari uchun xanoatlanarli hisoblanadi (chunki u holda qaytar reaksiyaning borishi e'tiborga olinmaydi). (4) tenglamadan o'zaro reaksiyaga kirishayotgan moddalarning miqdori ularning umumiy molekulari soni N ga proporcionalligini inobatga olib, t va d oraligi uchun:

$$\frac{1}{N} = kt + K$$



22-расм. Полимерланиш даражасини реакция вақтига боғлиқлиги (адипин кислотасининг декаметилэтилгликол билан поликонденсатланиши).



23-расм. Полимерланиш тезлиги доимийлигининг реакция ҳароратига боғлиқлик чизиги ($E_0 = 50$ кЖ/моль).

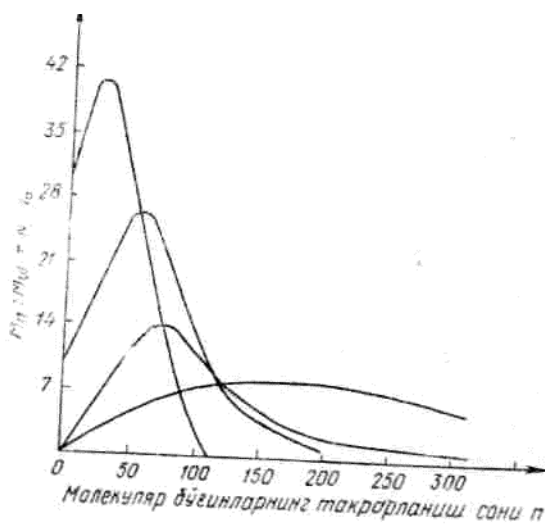
N kiymatini $N_0=N_x$ tenglikdan (5) ga quysaq polimerga ay-lanish darajasi vaqtga nisbatan turri chiziq tenglamasiga ega bulamiz

kuzatilgan amaliy tajribalar bu nazariy tenglamaning turri ekanligini isbotladi (22, 23-raem).

Demak tajriba natijalari asosida polikondensatlanish jarayoni haqiqatan ham ikkinchi tartibli reakciyalar tipiga mansub ekanligi aniqlandi Rasmlar ko`rsatadiki, polimerlanish dараjasining yukrri kxiymatlarida dam chizqli krnuniyat sak/tanib krladi; Demak reakciyaning tezligi funkcional guruh-larning molekulari

o'lchamiga bog'liq emas. Shuningdeq reaksiya tezligi doimiyligini logarifmik qiymatining daroratning teskari qiymatiga turri chizikush bog'lanishi Arrenius tengla-masini tula qanoatlantiradi. Bu xrlatlar N. A. Menshutkin aytgan xulosani tasdiqlaydi.

Polikondensatlanish maxrulotlarini molekulyar massaviy takrim-lanishini disoblash uchun $R_p = xp^{p-1}h(1-x)$ (7) tenglamadan foydalaniladi; bu erda R_p — polikondensatlanish maxrulotning molekulyar massaviy takrimlanishi, p — bo'g'inlarning takrorlanish soni (p — merli molekulalarga oid kiymat), x — 'reakciyaga kirishgan funkcionalar sonining dastlabki gruppalar soniga nisbati, uni reakciyaning tugallanish darajasi (R) deb yuritiladi (24-raem). Reakciyaning tugallanish darajasi kanchalik katta bo'lsa, molekulyar massa shuncha yukri va uning takrimlanish oraliri dam shuncha katta bo'ladi.



24-расм. Занжирдаги ҳалқалар сонига қараб полимер молекуляр қисми массасининг тақсимланиш эгри чизиқлари.

Jarayonning dastlabki bosqichlarida molekulyar massasi kichik bo'lgan polimerlar xreil bo'ladi.

Polifunkcional monomerlar uchun katron xreil bo'lish nuqtasida polimerga aylanish darajasi, ularning funkcionalligiga bog'liq bo'ladi. Agar monomerlarning funkcionallik darajasini, dastlabki monomer molekulalarining sonini, reakciyaga kirishayotgan monomerlarning funkcionalar guruhlarini umumiy sonini reakciyaga

kirish-may dolgan monomerlarning molekular sonini N bilan ishoralar jarayonning tugallanish darajasi (R) quyidagicha ifodalanadi.

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

O`rtacha polikondensatlanish darajasi \bar{x} deb, $N_0 = N_x$ dan $\frac{1}{x} = \frac{N}{N_0}$ bo`ladi desaq u xrla (8) Karozers tenglamasini keltirib chikaramiz.

$$P = \frac{2}{\bar{f}} - \frac{2}{\bar{x} \cdot \bar{f}} \quad (9), \quad \text{bundan} \quad \bar{x} = \frac{2}{2 - Pf}$$

Agar $f > 2$ bo`lsa, u xrla, yukrridagi muloxazalar asosida $\bar{x} = \frac{1}{1 - P}$ bo`ladi. Demak $f > 2$ bo`lganda, p ning qiymati uzluksiz ortib boradi.

($P \rightarrow \infty$) , u xolda nisbat $\frac{2}{x \cdot f} \rightarrow 0$ bo`lib, smola xreil bo`lish nuqtasida jarayonning tugallanish darajasi.

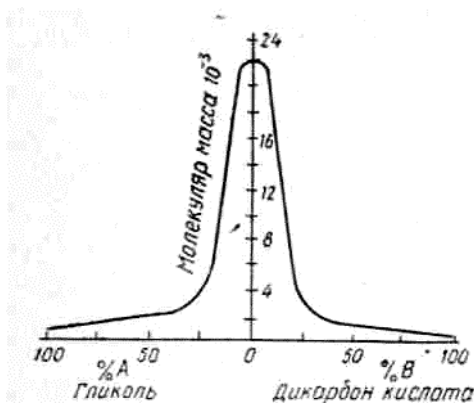
Bu erda N_0 — reaksiyaga kirishgan reaccion aktiv markazlar soni, dastlabki reaccion aktiv markazlar soni, ya`ni polikondensatlanish \bar{x} darajasining o`rtacha klimata. bo`ladi. $\bar{x}_\infty = \frac{2}{f}$ (10)

Demak $f = 2$ bo`lsa,

$$P = 1 - \frac{1}{\bar{x}} \quad \bar{x} = \frac{1}{1 - P}$$

bo`ladi, ya`ni bu xolda sistema da turri zanjirli polimer xreil bo`lishi keraq Agar yoki undan ortiq bo`lsa, polikondensatlanish jarayonning tugallanish darajasi $R = \frac{1}{2}$ bo`lib, uch o`lchamli tursimon tuzilishga ega makromolekula xreil bo`ladi. Qaytar va krytmas polikondensatlanish-ning kinetik ifodasi bir-biridan katta farq

kiladi. Qaytar polikondensatlanish jarayonlari polimerlanish tezligining kichik kMmat-lar bilan, aktivlanish energiyasi esa katta ciymatlar (80— 170 kJ/ mol`) bilan xaryakterlanadi. K>aytmaz jarayonlarda aktivlanish ener-giyasining kiymati kichik (8 — 42 kJ/mol`) bo`lib, polimerlanish tezligi ancha yukrri bo`ladi. Shuning uchun jarayon kuchli ekzotermik xarakterga ega bo`ladi. Polikondensatlanish jarayonlarida zanjirning o`shishi asosiy bosqich hisoblanib, xreil bulayotgan polimerning molekulyar massasi va uning tarkibini molekulyar massaviy takrimlanish oralirini va boshka xususiyatlarini belgilaydi. Zanjir o`shishining



tuxtashiga fizikaviy (sistema kxovuqoklitining ortishi, zanjirdagi faol markazlarning erituvchi molekulari bilan tuzilishi va h.q) va ximiyaviy omil-lar ta`sirida sodir bo`ladi. Yuxorida keltirilgan kinetik tenglamalardan reakcion aralashmada o`zaro ta`sirlashayotgan mod-dalarning ekvimolekulyar miqdor-larini

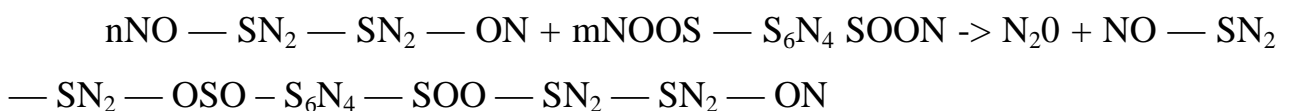
hisoblash uchun foydalansa bo`ladi.

Polikondensatlanish jarayonida, oddiy kon-densatlanish reakciyalaridagi

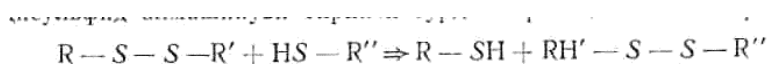
25-раем. Сополимер молекуляр массас
нинг дастлабки мономерлар миқдорига
боғлиқлиги.

kabi reakciyaga kirishayotgan moddalardan bi,rining (masalan, A ning) molyar mshuyurin oshirish yuli bilan reakciyaning qaytarligini yucotish mumki

emas. Chunki, komponentlardan birining molyar micdori ikkin chisinikidan ortib ketsa, shu komponent reakciyaga katta tezlsh bilan kirishib hosil bo`lgan polimer zanjiri esa shu kompo nentning funkcionalarini tutgan monomer bo`g`ini bila: tugallanadi. Natijada reakciyaga kirishuvchi funkcionalarini tenglik sharti buzilib jarayon tez orada t>>xtab xolad* Masalan,



Polisulfid kauchuklarining makromolekulasi ichida tio-disulfid almashinuvi

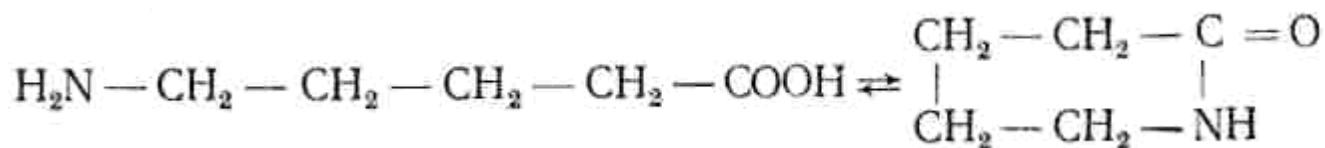


birinchi turdagi reaksiya kabi boradi:

Murakkab efirlarda esa zanjirlararo almashinish reaksiya-si, karboksil yoki gidroqsil atomlar guruhi bilan murakkab efir orasida hamda shu murakkab efir guruhlari orasida xam reaksiyalar sodir bo`ladi.

Polikondensatlanish jarayonida kuzatiladigan reaksiyalar-dan biri, yopiq halqali birikmalar hosil bo`lish reaksiyasidir. Asosan bunday oraliq reaksiyalar bifunkcional monomerlar-ning o`zaro ichki molekulyar ta`siri natijasida yuzaga chicadi.

Masalan, aminokislotalar molekulasidagi funkcional guruhlar bir-biridan kam sonli metilen atomlar guruhi bilan farq qilsa, funkcional guruxxlarning o`zaro ta`siri tufayli yopiq halqa tuzilishiga ega bo`lgan moddalar hosil bo`ladi. Masalan, aminokapron kislotasining kaprolaktamga utishi bunga misol bula oladi:



Bunda 5 ta uglerod atomi tutgan aminokislota 6 a`zoli yopiq halqali laktamga aylanadi. Shuningdeq digalogenidlarning natriy polisulfidi bilan polikondensatlanishi davomida tetra-metil-dixlorid bilan natriy polisulfidning o`zaro ta`siri natijasida tiociklopentan hosil bo`ladi. Bu reaksiya uchun hal-qalanish darajasi polisulfid tarkibidagi oltingugurt atomi-ning soniga, digalogenidning tuzilishiga, dastlabki monomerlar-ning mikdoriga bog`lik bo`ladi. Jarayonning haroratini pasay-tirib va sistemadagi monomerlarning miqdorini oshirish bilan ichki molekulyar o`zaro ta`sir reaksiyasini tuxtatib, monomer-larni halqalanishdan xalos qilish mumkin. Shunday qilib, polikondensatlanish usulining eng qulay

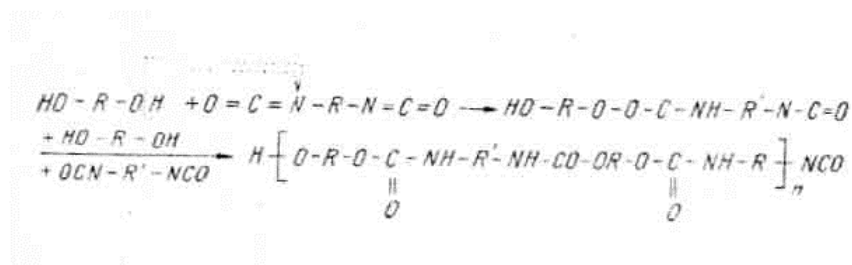
sharoitlarida olingan polimerlarning molekulyar massasi, odatda 50000 dan oshmaydi. Bunga sabab yuqorida kurib utilgan bir necha oraliq reaksiya-larning baravariga sodir bo`lishidir. Bu polikondensatlanish jarayonining ko`p bosqichli ekanligidan ham dalolat beradi. Polikondensatlanish jarayonlari elastomerlar ishlab chixarishda, sintetik tolalar va plastmassalar ishlab chiqarishga nisbatan kam qullaniladi.

Bu usul bilan asosan turli xildagi smolalar, siloksan kau-chuklar, poliuretanlar va bopqa xil kauchuklar olishda foy-dalaniladi.

3. MIGRACION (BOSKICHLI) POLIMERLANISH

Poliuretanlar olish usullaridan biri migracion (bosxich-li) polimerlanishdir. Bu jarayonda o`sayotgan zanjir har bir monomerni biriktirib olish jarayonidan keyin ham reakcion aralashmada barxaror faolligini yuk/etmaydigan aktiv mar-kaz bo`lib coladi. Birikish jarayoni o`sayotgan molekula zanjiriga monomer molekulasidan vodorod atomining kuchishi nati-jasida sodir bo`ladi.

Bosqichma-bosqich jarayonda va asta-sekinlik bilan hosil bulayotgan polimerning molekulyar massasining ortib borishi migracion polimerlanish

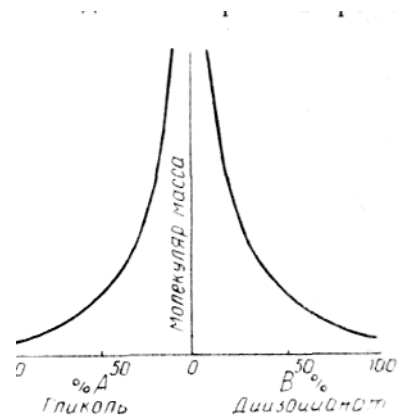


kxshuniyatlarini polikondensatlanish jarayoniga o`xshash va yacin ekanligini ko`rsatadi. Faxat migracion polimerlanish davrida zanjir o`shish jarayonida quyi molekulyar moddalarning hosil bo`lmasligi bilan polikondensatlanishdan farq qiladi. Monomerlarning bir-biri bilan va o`sayotgan zanjir bilan birikish mexanizmi haligacha chuqur ur-ganilmagan. Odatda birikish reaksiyalarida ikkita polifunkcional monomerlar qatnashadi va, albatta, ulardan birining molekulasida faol harakatchan vodorod atomi, ikkinchisida esa uni biriktirib olish xususiyatiga ega

boʻlgan guruh bor bu-lishi keraq Baʼzi hollarda jarayonni tezlatish maksadida uchlamchi aminlar qoʻshiladi. Migracion polimerlanishga misol sifatida glikollar bilan izocionatlardan poliuretanlar hosil boʻlish jarayonini keltirish mumkin:

Koʻp atomli spirtlar bilan triizocionatlarning migracion po-limerlanishi natijasida uchlamchi tuzilishga ega boʻlgan (yoki tarmoqlangan) polimerlar olinadi.

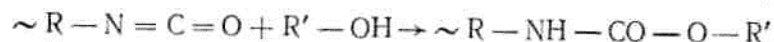
Aromatik izocionatlar bilan dikarbon kislotalarining ikki atomli spirtlari alifatik zocionatlar bilan fenollarga Karaganda polimeolanish reaksiyasiga faolligi kuchliroq boʻladi. Chunki dikarbon kislota tarkibidagi karboksil gu,ruxining reakcion faolligi, ikki tomli spirtlar tarkibidagi gidroqsil gruppasiga nisbatanyuqori boʻladi. Shu sababdan ham polimerlanish jarayoni dikarbon kislotalari ishtirokida kiska vakt oraligida hamda koʻp mikkorda issiqlik ajralib chiqishi bilan boradi. Poliuretanlarning hosil boʻlish jarayoni ekzotermik reaksiyadir. Masalan, 1,6-



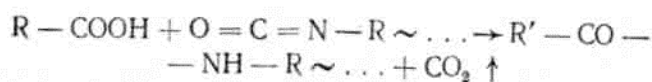
26- расм. Полиуретан молекуляр массасигакомпонентларнинг ўзаро миқдорий нисбатини таъсири

geksametilen-diizocionat va 1,4-butandiolning oʻzaro taʼsiri natijasida 217 kJ/mol` massasiga komponentlarning oʻzaro mikkdoriy nisbatini taʼsiri ajralib chicadi. Bu funkcionall monomerlarning migracion polimerlanish jarayoni, polikondensatlanish kabi, ikkinchi tartibli reaksiyalar kinetikasi asosida boradi. Zanjirning uzilish reaksiyasi polimer zanjiri uchidagi funkcionall guruhlarning xboshqa atom-lar guruxi bilan oʻzaro taʼsiri tufayli sodir boʻladi. Polimerlanish davrida hosil bulayotgan poliuretanlar eritmasining qovushoqligining ortib borishi, reaksiya vactining ortishi bilan poliuretanning oʻrtacha molekulyar massasining ortib borishidan dalolat beradi (26-raem).

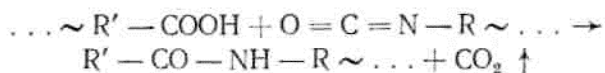
26- raemdan koʻrinib turibdiki, poliuretanning molekulyar massasini maksimum qiymatiga erishish uchun monomerlarning ekvivalent nisbati reaksiya davomida saclanib turishi kerak ekan (Korshak qoidasi). Monomerlardan birini mikkdori ortib qolsa, zanjirning oʻsishi ikkinchi monomerni hammasi sarf bu-lishi bilan birdaniga tuxtab qoladi.



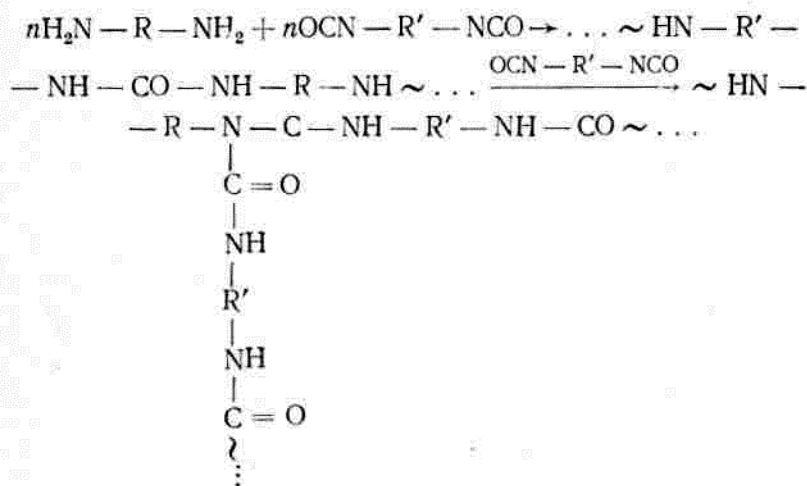
Migracion polimerlanish jarayonida xreil bulayotgan poliuretanning molekulyar massasini nazorat qilish mumkin. Bu-ning uchun reakcion muhitga bir atomli spirtlar yoki birlamchi aminlar qushish bilan zanjirni tuxtatish yoki sekinlashtirish kerak:



Kislotalar ishtirokida izocionat guruxining bir kismi ular bilan ta`sirlashib, natijada SO2 ajralib chixadi. Bu jarayon ishlab chiqarishda penoplastlar olish uchun ishlatiladi:

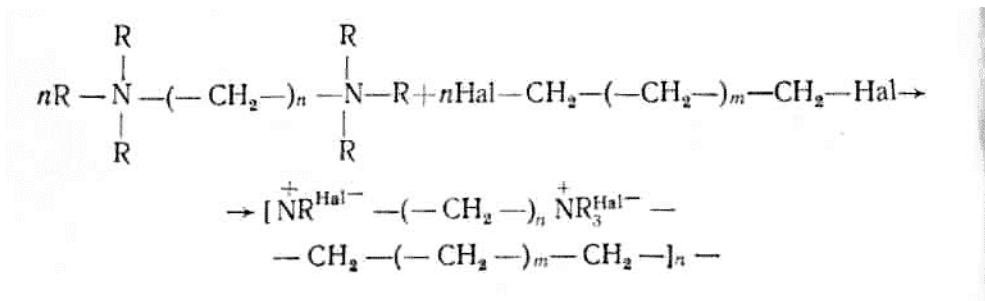


Shuningdek migracion polimerlanish jarayoni diizocionat-lar bilan poliaminlar, alifatik aminlarning o`zaro ta`siri natijasida xam sodir bo`ladi. Bunday xollarda ko`pincha eri-maidigan va suyuklanmaydigan gidrofil` yoki uchlamchi



tikilgan tuzilishga ega bo'lgan polimerlar hosil bo'ladi.

Migracion polimerlanishga o'xshash polimerlanish jarayonlari-dan biri ionogen polimerlarning hosil bo'lish reak-ciyalaridir. Bu reakciyalar asosan polifunkcional diaminlar bilan digalogenid birikmalarning o'zaro ta'siri natijasida



ruvi beradi, masalan:

4. POLIKONDENSATLANISH JARAYONINING TEXNOLOGIK USULLARI

Polikondensatlanish jarayoni ishlab chikarishlarda asosan to'rt xil usul bilan olib boriladi.

1. **Monomerlarni kotishmada** (massada) 200°C haroratda qizdirish yuli bilan polimerlanish olib boriladi. Jarayonda boshqa qo'shimcha reakciyalarni hamda parchalanish reakciyasini kamaytirish maqsadida polimerlanish jarayonini inert gazlar (argon, geliy) muhitida olib boriladi. Polikondensatlanish jarayonining oxirida hosil bo'lgan mahsulotni quyi molekulyar moddalardan tozalash maqsadida, reakciya mahsuloti vakuumda ma'lum vaqt oralig'ida ushlab turiladi. Shu usulda olingan polimerlar maydalanib qayta ishlash uchun tayyor qilib quyiladi.

2. Polikondensatlanish jarayonini monomerlar eritmasida olib boriladi, bu jarayon haroratni pasaytirishga imkon beradi. Buning uchun erituvchi sifatida, ikkala monomer eriydigan erituvchi tanlab olinadi.

3. Jarayonni bir-biri bilan aralashmaydigan ikkita faza chegarasida olib borib poliamidlar, poliefirlar, poliuretanlar olinadi. Ikkala faza chegarasida polimer plyonka holda hosil bo`ladi va doimo faza chegarasidan ajratib olinadi. Bu usul bilan olinadigan polimerlarning molekulyar massasi boshqa usullari bilan olingan polimerlar molekulyar massasidan doimo yuqori bo`ladi.

4. Monomerlarni qattiq holatda polikondensatlash usuli hozirgi paytgacha kam o`rganilgan. Shunga qaramasdan, bu usul bilan suyuqlantirish haroratiga etmasdan parchalanadigan monomerlardan polimerlar olishda qo`llaniladi.

Polikondensatlanish jarayonining texnologik usullaridan foydalanib amalda ishlab chiqarilayotgan va sanoatda keng tarqalgan polimerlardan, turli xil plastmassalar, kauchuklar, sintetik tolalar va elastomerlarni ko`rsatish mumkish.

Takrorlash uchun savollar

1. Polikondensatlanish jarayonlari deb nimaga aytiladi
2. Geteropolikondensatlanish gomopolikondensatlanishdan qanday farqlanadi
3. Migracion polimerlanish mohiyatini tushuntiring
4. Polikondensatlanish qanday texnologik usullar bilan amalga oshiriladi

Tayanch iboralar

geteropolikondensatlanish, gomopokondensatlanish, migracion polikondensatlanish, polikondensatlanish usullari, ekvivalent miqdor

Polimerlarnin kimyoviyreaksiyalari.

Umumiyholatlar.

Reja:

1. Polimeranologik o`zgarishlar
2. Makromolekulalarning ichida boradigan reaksiyalar
3. Makromolekulalararo reaksiyalar
4. Destrukciya reaksiyalari va ularning oldini olish usullari

Foydalanilgan adabiyotlar

1. M.A. Askarov, O.M. Yoriev, N. Yodgorov “Polimerlar fizikasi va ximiyasi”, T., O`qituvchi, 1993 yil, 348 bet
2. Asqarov M.A., Ismoilov I.I. Polimerlar kimyosi va fizikasi, Toshkent, “O`zbekiston“, 2004, 416 b G.P.

1. Polimeranologik o`zgarishlar

Barcha polimer moddalar uz makromolekulalarning tuzili-shiga qarab, past molekulyar organik moddalarga xos bo`lgan xamma reaksiyalarga kirisha oladi. Bunday reaksiyalar natija-sida polimerlarning xossalari tubdan o`zgaradi, bu esa uz nav-batida bir tur polimerdan, xossalari butunlay boshqacha bo`lgan ikkinchi tur polimerlar hosil qilishga imkon beradi. Odatda organik moddalarga xos bo`lgan gidrogenlanish, xlordanish, sul`-folanish, nitrolanish, alkillanish va acillanish reaksiyalarini polimerlarda ham olib borganimizda xossalari butunlay o`zgar-gan polimerlar olinadi. Bu xodisa polimerlarning modifika-ciyanishi deyiladi. Polimerlarga xos bo`lgan bunday reaksiya-ni birinchi bo`lib 1833 yilda Brakkonni tabiiy polimer— sellyulozani nitrolab, organik erituvchilarda erishi, portlov-chanlik

xususiyati va bopqa qator xossalari jihatidan sellyulo-zadan farq qiluvchi nitrat sellyulozani olishni amalga oshirgan. Birinchi marta koncentrlangan nitrat kislotada paxtani eritish orqali nitrosellyuloza olingan.

Polimerlarga xos reakciyalar faqatgina ularni modifika-ciyalash uchun qullanilmasdan, balki polimerlarning tuzilishini urganish uchun ham ishlatiladi. Masalan, sirka anhidrid ta`si-rida sellyuloza makromolekulasini acetillash — sellyulozani modifikaciyalash reakciyasiga misol bula oladi. Birinchidan, bu reakciya yordamida sellyuloza makromolekulasidagi gidroqsil gruppalarining soni aniqlansa, ikkinchidan, hosil kxilingan ace-tilsellyulozadan sun`iy tola, plyonka va plastmassa buyumlar tayyorlanadi.

xPolimerlarga xos bo`lgan hamma reakciyalarni polimerlar-dagi ximiyaviy o`zgarishlar yoki makromolekulyar reakciyalar deyiladi. Yuqori molekulyar birikmalardagi ximiyaviy o`zgarishlar quyidagi turt turga ajratiladi:

Polimeranalogik o`zgarishlar. Bunday o`zgarish-larda makromolekulalar o`zidagi funkcionalar gruppasi hisobiga past molekulyar reagentlar bilan ximiyaviy reakciyaga kirishadi.

Makromolekulalarning funkcionalar gruppasi hisobiga yoki past molekulyar reagentlar ta`sirida makromolekula ichida boradigan reakciyalar.

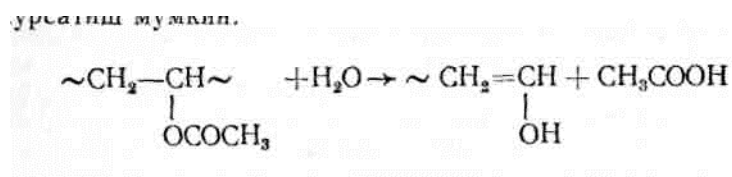
Makromolekula l araro boradigan reakciyalar. Bu reakciyalar makromolekulaning funkcionalar gruppasi hisobiga yoki past molekulyar moddalar yordamida borishi mumkin. Bu holatda makromolekulalar orasida kundalang ximiyaviy bog` hosil bo`lishi natijasida makromolekulalar tikxilib qoladi. Texnikada bunday reakciyalar vulqonlanish, oshlash va harorat ta`sirida qotish jarayonlari deyiladi.

Makromolekulalar zanjirining kamayishi bilan boradigan reakciyalar yoki boshqacha aytganda, destrukciya reakciyalar i. h

endi yuqorida qayd qilib utilgan makromolekulalarga xos turt tur reakciyalarni alohida-alohida kurib chiqamiz.

Polimeranalogik o`zgarishlar makromolekulaning yon tomoni-da joylashgan funkcionalar gruppalar tuzilishining o`zgarishi bilan boradi. Bunday reakciyalarda

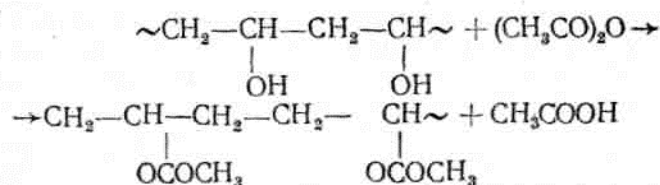
past molekulyar moddalar-ning atomlari yoki atomlar gruppasi makromolekulalarning yoni-ga kelib utirishi yoki mavjud boʻlgan boshqa funkcionl gruppalar bilan urin almashinishi mumkin. Lekin polimeranologik oʻzgarishlar natijasida makromolekulaning asosiy zanjirining tuzilishida va shu zanjirning polimerlanish darajasida hech qanday oʻzgarish boʻlmaydi. Polimeranologik oʻzgarishlar yorda-mida monomer moddasi boʻlmagan polimerlarni ham sintez qi-lish mumkin. Buni yakdol misoli sifatida polivinilacetatni ishxoriy muxitda gidrolizlab polivinil spirt olish reaksiyasini koʻrsatish mumkin:



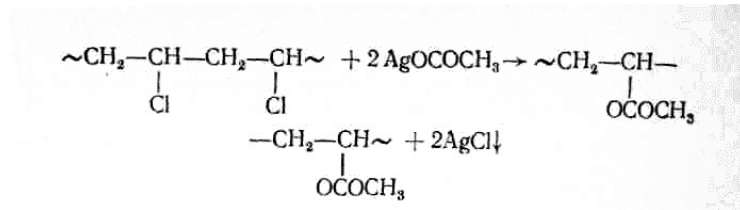
Monomer koʻrinishidagi vinil spirt mavjud boʻlmasa ham sanoat-da uning polimeri yucoridagi yul bilan hosil qilinadi. Odatda polimerlardagi ximiyaviy oʻzgarishlarni polimer eritmala-rida amalga oshirish maxsadga muvofikdir. Agar bunda polimer eritmasining konsentrაციyasi qancha kichik boʻlsa, shu polimer makromolekulasining reaksiyaga kirishuvchi reagentlar bilan taʼsirlashuvi osonlashadi va reaksiya mumkin qadar oxirigacha boradi. Baʼzi hollarda polimerlarni eritish imkoniyati boʻlmasa, reaksiyalar buktirilgan polimerlarda olib boriladi.

Albatta, bunda reaksiya tezligi eritmasidagi holatdan ancha. kichik boʻlib, reaksiyaga kirishuvchi reagentning polimerga dnf-fuziyalanish xususiyati bilan xarakterlanadi.

Agar biz yuqorida hosil qilingan polivinilspirtga sirka angidrid taʼsir ettirsaq yana polivinilacetatni hosil qilishi-miz mumkin:



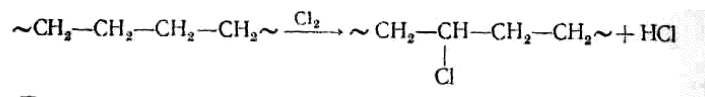
yoki polivinil xloridga kumush acetat taʼsir ettirsaq bunda ham polivinilacetat hosil



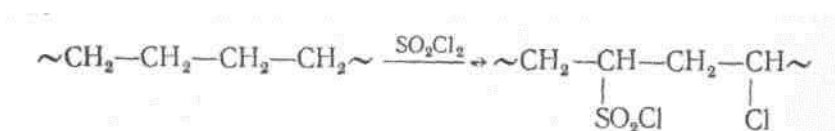
boʻladi:

olingan polivinilacetatni oʻrtacha polimerlanish darajasi dastlabki polivinilacetatning polimerlanish Darajasiga teng boʻlib chiqadi. Polietilen makromolekulasini xlorlaganimizda uning strukturasi funksional gruppasi hosil boʻladi:

Polietilen makromolekulasiga xlor atomining kirishi polimerning kristallanish darajasini kamaytiradi, zichligini esa oshiradi. Polimerning

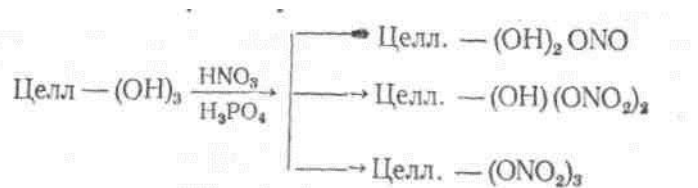


termomexanik xossalari ham oʻzgaradi. Agar xlorning polimerdagi miqdori 25—40% ga etsa, polietilen kauchuklarga xos boʻlgan xususiyatlarga ega boʻladi. Agar polietilenga bir vaqtning oʻzida sulfit anhidrid va gaz holidagi xlor taʼsir ettirsaq makromolekulaning strukturasi xlor hamda sulfoxlor gruppalarini kirishini kuzatishimiz mumkin:



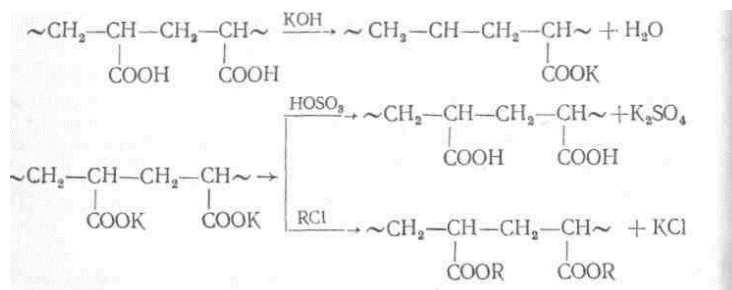
Xlorsulfolangan polietilen gazlarni utkazmasligi, yuqori adgeziyaga ega boʻlishligi, shuningdek vulkanizatsiyaga uchrash xususiyati borligi bilan farqlanadi.

Sellyuloza nitrat va fosfat kislotalar aralashmasi bilan nitrolansa, hosil boʻlgan nitrosellyulozaning polimerlanish darajasi dastlabki polimernikidan farq qilmaydi. Bunda selluloza boʻgʻini tarkibidagi uchta gidroksid gruppining harakatchan vodorodlarining hammasi yoki sharoitga qarab bitta-ikkita-si nitrogruppa bilan



urin almashishi mumkin. Reaksiya natijasida makromolekula boʻgʻinida bitta, ikkita yoki uchta nitrogruppa boʻlgan selluloza hosil boʻladi.

Polimeranalogik oʻzgarishlarning oddiy reaksiyalaridan birini poliakril kislotada kuzatish mumkin. Masalan, poliakril kislotaga ishqor taʼsir ettirilsa, tuz hosil boʻladi. Agar shu tuzga kislota eritmasi qushilsa, qaytadan poliakril kislotaga aj-



ralib chiqadi, galoidalkillar taʼsir ettirilsa poliakril kislotaning murakkab efirlari hosil boʻladi:

Bunday reaksiyalar natijasida ham makromolekulalarning polimerlanish darajasi oʻzgarmasdan qoladi.

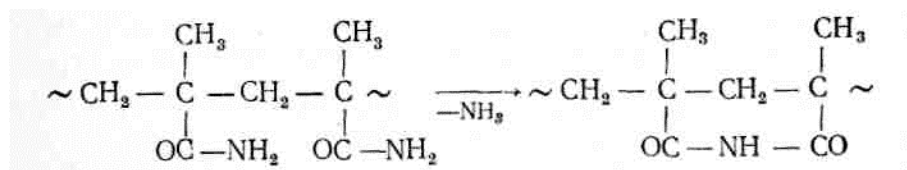
Polialdegidlar ham, past molekulyar aldegidlar kabi urin olish, birikish va qaytarilish reaksiyalariga oson kirishadi. Ma-salan', poliakrolein qaytarilganda poliallilspirt hosil qil-sa, gidroqsilamin bilan birikkanida esa oksim xosil boʻladi. Poliakroleinni gidrazin bilan reaksiyasi yana ham oson boradi; bunda akroleinning poligidrazoni hosil boʻladi. Reaksiyalar-ning sxemasi quyidagicha koʻrinishga ega:

Yuqorida keltirilgan har ikkala xrlatdagi polimerlarning gidrolizlanish reaksiyasida makromolekulalarning polimerlanish darajasi o`zgarmaydi.

Demak polimeranalogik o`zgarishlar yordamida polimer makromolekulalarning polimerlanish darajasini o`zgartirmagan Holda turli-tuman xossalarga ega bo`lgan polimerlar va sopoli-merlar sintez qilish mumkin.

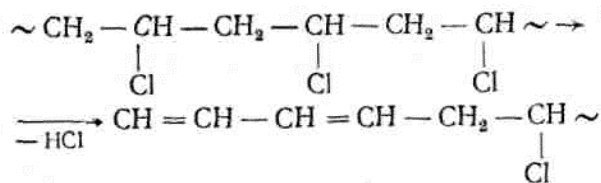
2. MAKROMOLEKULALARNING ICHIDA BORADIGAN REAKCIYALAR

Makromolekulalarning ichida boradigan reaksiyalarda faqat shu makromolekulaning funkcional gruppalari yoki ma`lum atomlari ishtirok etishi mumkin. Buning natijasida makromolekulaning tuzilishini, ba`zi makromolekula tarkibining uzgarishini kuzatish mumkin. Lenin bunday jarayonlarda makromolekulalarning kuyi molekulyar reagentlar bilan birikishi kuza-tilmaydi; odatda bunday reaksiyalar yorurliq yuqori energiyali nurlar, issiqlik va ximiyaviy reagentlar (polimer bilan reak-ciyaga kirishmaydigan) ta`sirida boradi. Makromolekulalarning ichida boradigan o`zgarishlar bir necha turga bo`linadi. Bularga asosan makromolekulaning yonida joylashgan gruppalarning uz-aro ichki



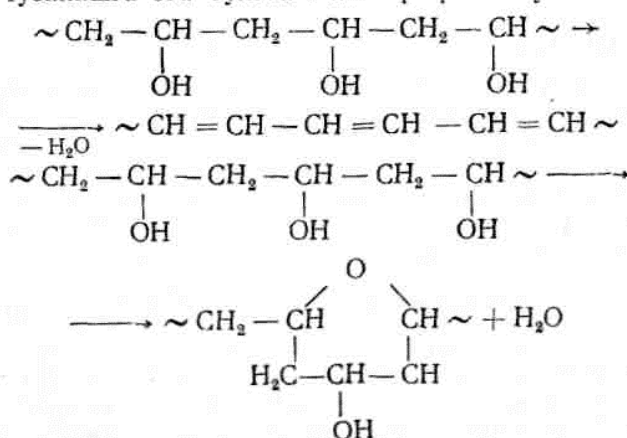
o`zgarishlari, makromolekulaning asosiy zanjiridagi reaksiyalar, shuningdek makromolekulada ichki izomerlanishga olib keluvchi o`zgarishlarni ko`rsatib utish mumkin. endi bir nechta reaksiyalarni kurib chiqayliq Agar metakrilamidni poli-merlanish jarayonida harorat kutarilsa, ammiak ajralishi bilan polimerning strukturasi ciklik tuzilish hosil bo`ladi:

Polivinilxlorid makromolekulasida degidroxlorlash reaksiyasi natijasida yonma-yon joylashgan uglerod atomlarida ko'pgina kushborlar hosil bo'ladi.



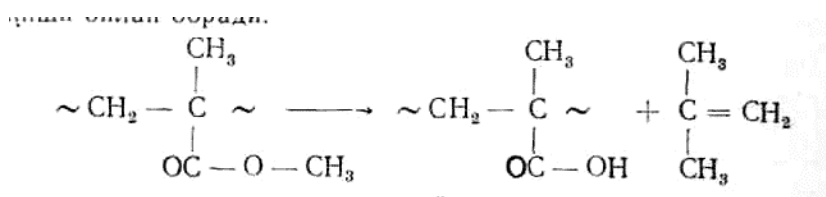
Buning natijasida polimer asta-sekin qoramtir jigar rangga kiradi va xossalari yomonlashadi:

Polivinil spirtning degidratlanish reaksiyasi murakkab jara-yon bo'lib, bunda bir vaqtning o'zida polivinilen hamda yopiq halqali tuzilishga ega bo'lgan polimer



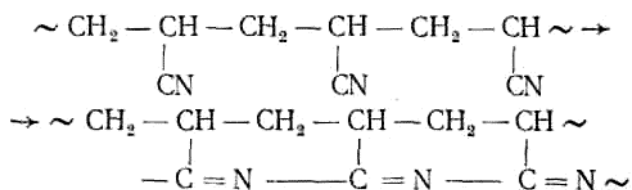
hosil bo'lishi mumkin:

Polimetakrilatlarda ham makromolekulaning yonidagi funktsional gruppalarda ichki qayta gruppalanish kuzatilishi mumkin. Masalan, uchlamchi butilmetakrilatni (430—440 K) piroliz qi-linganda polimetakril kislota hosil bo'ladi. Makromolekula-



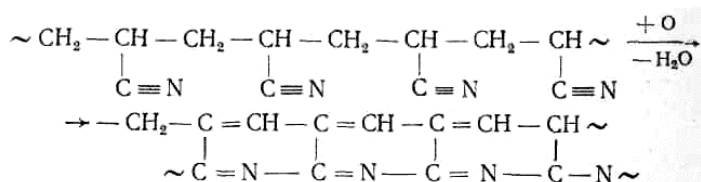
ning ichki izomerlanish jarayoni esa izobutilenning ajralib chiqishi bilan boradi.

Ba`zi polimerlarni havosiz joyda qizdirganimizda ularning makromolekulasida yopiq halqali tuzilish hosil bo`ladi. Bu reaksiya akrilonitril



polimeri misolida quyidagicha boradi:

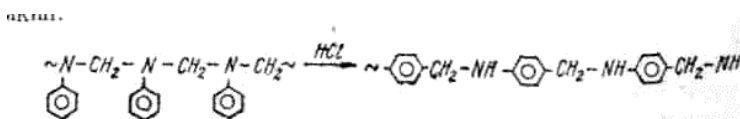
Polimetakrilonitril ham piroliz qilinganda yuqoridagiga ux-shash yopiq halqali tuzilish kelib chiqadi. Agar shu yopiq halqali tuzilishning hosil bo`lish jarayoni ma`lum miqdordagi kislorod ishtirokida olib borilsa, polimer tarkibida ko`p



mikdorda yonma-yon joylashgan kushbor hosil bo`ladi. Bunday kushbog`ga ega bo`lgan polimer turli rangli ko`rinishda bo`lib, issiqlikka ucha chidamlidir.

Hosil bo`lgan bu maxsulot «qora orlan» deb yuritiladi. U ochiq alangada 700—800°C da qisqa vaqt oralirida xossalarini uz-gartmaydi. Shuning uchun bu polimerlardan yuqori temperatura-larda foydalaniladi.

Makromolekulaning asosiy zanjirida bo`ladigan ichki izome-riyaga poliandroformal`degidanilinni kislotali muhitda polibenzilaminga aylanish



reakcijasini misol sifatida keltirish mumkin.

Demak makromolekulaning ichida boradigan reaksiyalar tu-fayli ba`zi hollarda ularning xossalari yaxshilansa, ba`zi lollarda esa polimerning fizikaviy-mexanikaviy xossalari yomonlashadi.

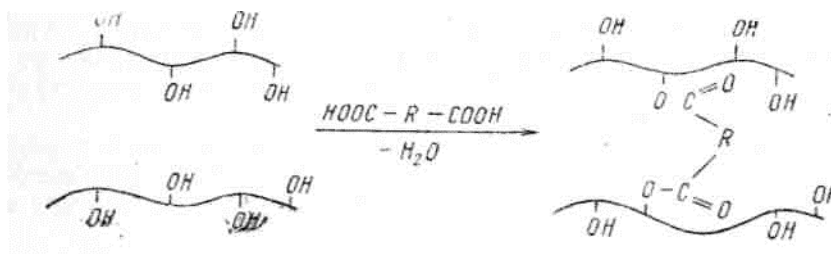
3. MAKROMOLEKULALARARO REAKSIYALAR

Makromolekulalararo reaksiyalar deganda, asosan makromo-lekulalarni kundalang bog'lar orxali bir-birlari bilan tiki-lish reaksiyalarini tushunmoq keraq Bunday reaksiyalar nati-jasida fazoviy (ya`ni tursimon tuzilishga ega bo`lgan) polimer-lar xhosil bo`ladi. Makromolekulalarning choklanishi tufayli ularning termodinamik hamda kinetik mustaqilligi yuqoladi. Shuning uchun bunday polimerlar issikushk ta`sirida suyuqlan-maydi, erituvchilarda esa erimaydi. Makromolekulalarda chok-lanish tufayli texnologik jihatdan xxar tomonlama qulay va yaxshi xossalar vujudga kelishi mumkin. Fikrimizni dalili si-fatida vulkanlanish reaksiyalarini qayd qilib utishimiz mumkin. Shu birgina vulkanlanish jarayonini urganish va uning il-miy natijalarini sanoat va texnikada tatbiq xilish katta-kat-ta ikd-isodiy samaradorlikka olib keladi. Demak makromolekulalararo boradigan reaksiyalarni urganish xam ilmiy, ham ama-liy axamiyatga ega.

Odatda tursimon polimerlar asosan ikki usul bilan olinadi.

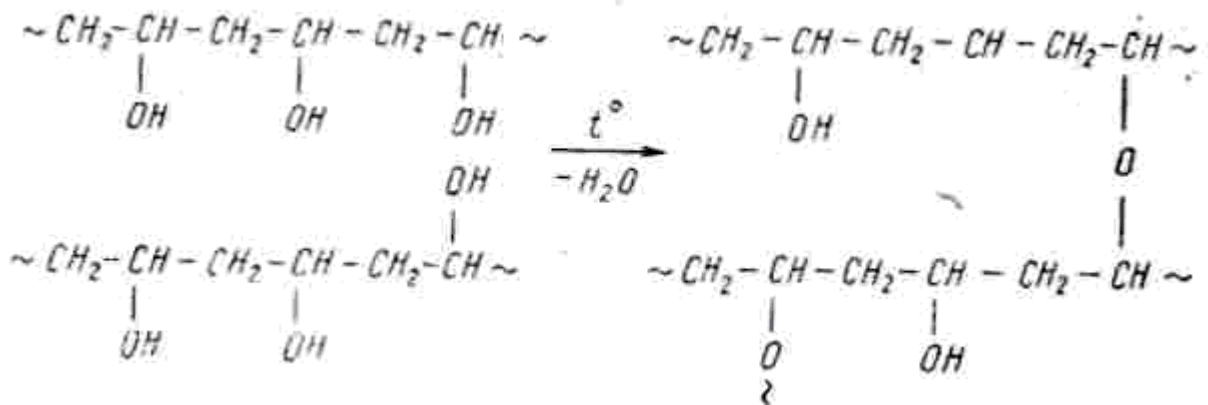
B i r i n ch i usul, tayyor polimer makromolekulalarini chok-lovchi reagentlar ishtirokida tikish, shuningdek inicirlanish reaksiyalarini ruyobga chiqaruvchi omillar, radiacion nurlanti-rish, yuqori temperatura ta`sir ettirish bilan amalga oshiriladi.

Ikkinchi usul polifunkcional monomerlar yoki shunga o`xshash oligomerlar bizga aniq bo`lgan polimerlanish yoki polikonden-sაციalanish reaksiyalari bo`yicha choklanadi. Chiziqsimon tuzi-lishdagi makromolekulalarni ikki funkcional

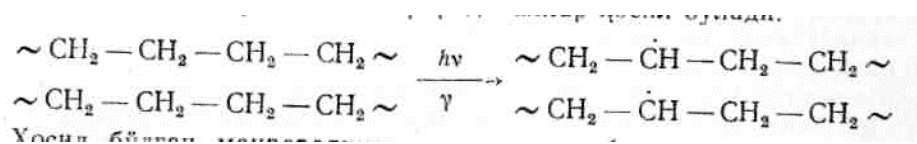


gruppalari boʻlgan birikmalar bilan oʻzaro choklash sxemasini quyidagicha tasvirlash mumkin:

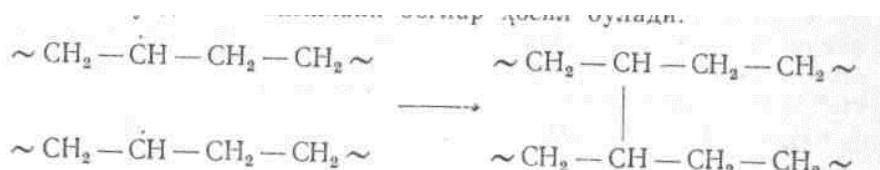
Tursimon polimerlar choklovchi reagentlar boʻlmaganda xham makromolekulaning reakciyaga kirish qobiliyatiga ega boʻlgan funkcionalar gruppalari xisobiga choklana oladi. Masalan, polivinil spirtni yucori temperaturada qizdirganimizda suv ajralishi bilan choklanish sodir boʻladi:



Polimerlarni (radiacion yoki fotoximiyaviy usulda) nurlantirganimizda erkin radikallar paydo boʻladi, bu radikallar oʻzaro birikkanida makromolekulararo choklar hosil boʻlishi mumkin. Polietilenni nurlantirganimizda — SN2— gruppalardan vodo-rodni ajratish hisobiga makroradikallar xhosil boʻladi:



Hosil boʻlgan makroradikallarning rekombinaciyalanishi nati-jasida kundalang ximiyaviy bogʻlar hosil boʻladi:



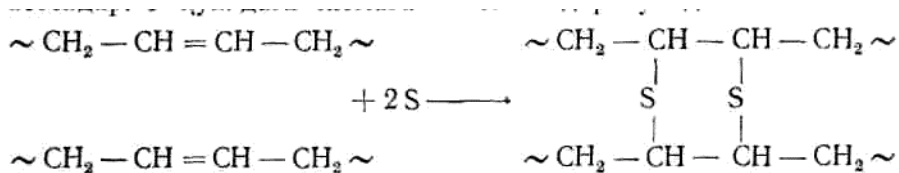
Agar bogʻlar nisbatan kam boʻlsa, polimerlarning xossalari rezinanikiga oʻxshash boʻladi, bogʻlar koʻpayib ketsa, ebonitsimon qattiq jism hosil boʻlib,

erituvchilarda mutlaqo bukmaydigan Holga keladi. Makromolekulalar choklanganida ularning mole-kulyar massasi keskin ortib ketadi. Odatda chiziqsimon makromolekulalarning maksimal molekulyar massasi 108 dan oshmaydi. Choklangan polimerlarda esa molekulyar massa shu polimer sintez kl!linayotgan idishning hajmiga bog'liq bo'ladi. Buni quyidagicha tushunish mumkin. Monomer molekulasining massasi 100 bo'lsa, polimerlanishni olib boruvchi idishning hajmi 1000 sm³ ga teng deb olinsa, u xolda tursimon tuzilishga ega bo'lgan polimerning molekulyar massasi 1027 ga teng bo'lishi kerak edi. Bu esa chiziqsimon polimerning molekulyar massasidan cheksiz katta demakdir. Amalda esa bunday bo'lmaydi. Chunki makromolekulalarning yaxlit bitta gigant ko'rinishida hosil bo'lishiga qarshi-lik ko'rsatuvchi kinetik va termodinamik omillar mavjud. Shuning uchun tursimon polimerlarda yaxlit yirik-yirik molekulyar (lekin cheksiz katta bo'lmagan) zarrachalar bo'lishi bilan bir qatorda, sistemada ajratib olish imkoniyati bo'lgan zol` zarra-chalari paydo bo'ladi. Shuni qayd qilib utish kerakki, choklangan polimerlarning morfologiyasi choklanish darajasi bilan bog'liq bo'ladi. Agar makromolekulalar juda siyrak choklangan bo'lsa, ularning morfologiyasi chiziqsimon polimerlar morfologiyasidan deyarli farq qilmaydi. Siyrak choklangan polimerlarda chiziqsi-mon polimerlarga xos bo'lgan globulyar, sferolit, fibrilyar tu-zilishlar mavjud bo'lishi mumkin. Makromolekulalar «zich» choklangan bo'lsa faqat globula ko'rinishidagi struktura hosil qilish imkoniyatiga ega bo'ladi. Odatda bunday polimerlar uchun fakxat amorf ko'rinish mavjuddir, chunki makromolekulalar — aro choklar zanjirning zich joylashishiga xalaqit beradi.

VULKANLANISH REAKCIYALARI

Kauchuk makromolekulalarining kimyoviy bog'lar orcali choklanish reaksiyalari — vulkanlanish deyiladi. Tabiiy kauchukni vulkanlash 1832 yilda Charlz Gudir tomonidan kashf etilgan. Vulkanlash natijasida kauchukning fizikaviy-mexani-kaviy xossalari keskin o'zgaradi. Kauchukni vulkanlash odatda oltingugurt bilan tezlashtiruvchilar va aktivatorlar ishtirokida olib boriladi. Tezlashtiruvchilar

sifatida ko`pincha, mer-kaptanlar, cianidlar va shunga o`xshash moddalar, aktivatorlar sifatida esa ko`p valentli metallarning oksidlari ishlatiladi.*' Oltinugurtning kauchuk makromolekulasi bilan o`zaro ta`sir-lanish mexanizmini kurib chiqayliq Kauchuk makromolekulasi-ning oltinugurt atomlari bilan choklanishi bu reaksiyaning asosidir. U quyidagi sxemaga binoan sodir bo`ladi:



HARORAT TA`SIRIDA POLIMERLARNI QOTIRISH

Harorat ta`sirida qotirish yoki oddiyroq qilib aytganda qattiqLashtirish deb polifunkcional monomerlar yoki oligomerlar-dan tursimon tuzilishdagi qattiq polimerlar xosil qilish jara-yoniga aytiladi. Bu jarayonda sodir bo`ladigan o`zgarishlar poli-merlanish yoki polikondensatlanish reaksiyalari konuniyatlari asosida boradi.Suyuq holatdagi monomer yoki oligomer moddasi-ning qattiq holatga utkazishdan maqsad, biror bir konstrukcion buyumga shakl berish va shu shaklni polimerlarning fazoviy tuzilishi holatida saqlab qolishdir.

Qotish mexanizmi oligomerlarning ximiyaviy tuzilishiga, qotiruvchi moddalarning tabiatiga, shuningdeq qotish jarayonini qaysi usulda olib borish sharoitiga bog`liq bo`ladi. Qotish jarayoni asosan ikki bosqichda boradi. Birinchi boskichda fazoviy tuzilish hosil bo`lishligi tufayli reakcion aralashma eruvchanligi va oquvchanligini yo`qotadi. Qotuvchi sistema eruvchanligini yo`qotib iviqsimon holga o`tgan vaqtini gel` h o s i l qilish nuqtasi deyiladi. Qotuvchi moddalar qushilgan vaqtdan boshlab, sistemani oquvchanlik va qayta ishlash imkoniyatini yuqotguncha o`tgan davrni aralashmaning yashash qobiliyati deyiladi. Odatda sistemaning yashash qobiliyati temperaturaga va qotiruvchi moddalarning mikdoriga bog`liq bo`ladi.

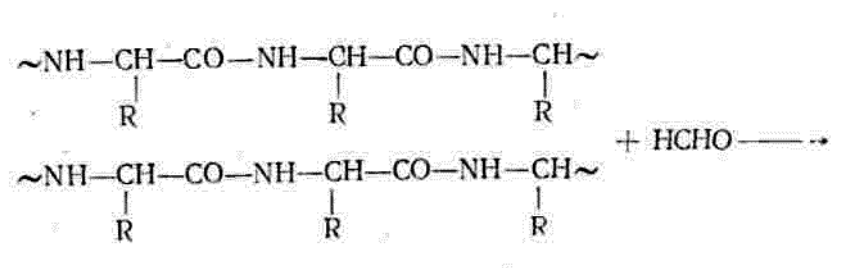
Aralashmaning qotish kinetikasi va krvushoqligining ortishi krtish jarayonini boshlangich holatdagi mexanizmiga bog`liq bo`ladi. agar qotish jarayoni

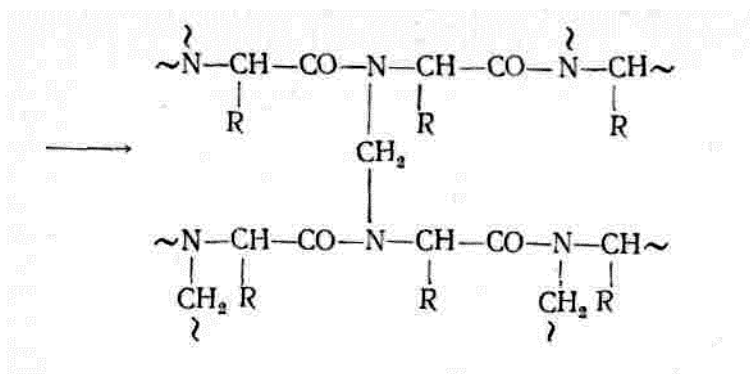
polimerlanish mexanizmi bo'yicha borsa, kotish jarayonini boshlanishi uzoq indukcion davrni talab qila-di. Bunda kotuvchi aralashmaning qovushokligi juda sekin uzga-radi. Qotish jarayoni polikondensatlanish mexanizmi asosida borsa, qotishning indukcion davri kuzatilmaydi. Aralashmaning qovushoqligi esa qotiruvchi moddalar qushilgan davrdan boshlab gel` hosil bulguncha keskin ortib boradi.

OQSIL MODDALARNI OShLASH

Oqsil moddalar makromolekulasining funkcionallik gruppalashi oshlovchi moddalar bilan o'zaro ta'sirlashib kundalang ximiyaviy bog'lar bilan birikishiga oshlash deyiladi. Oshlash jarayoni charm va mo'yna ishlab chiqarish sanoatida asosiy boskich hisoblanadi. Teri va muynalarni oshlash maxsus darslik adabiyotda ko'rib chiqiladi. Bu erda bu masalani polimerlar ximiyasi -fizikasi nuqtai nazaridan qarab chiqamiz. Asosan oqsillardan tarkib toptan terilarning oshlanishi — tabiiy poliamidlarni ximiyaviy reakciyaga uchratishdir. Bu reakciya natijasida choklangan polimer hosil bo'ladi. Choklanish terilarning asosini tashqil etgan oqsil modda kollagen makromolekulasi orasida boradi. Uning natijasida erimaydigan va kam bo'kadigan gidrofob va boshqa turli foydali mexanikaviy xossalarga ega bo'lgan charm a mo'yna hosil qilinadi.

Oqsillarni chumoli al`degid bilan oshlash reakciyasini sxematik ravishda quyidagicha ifodalash mumkin:

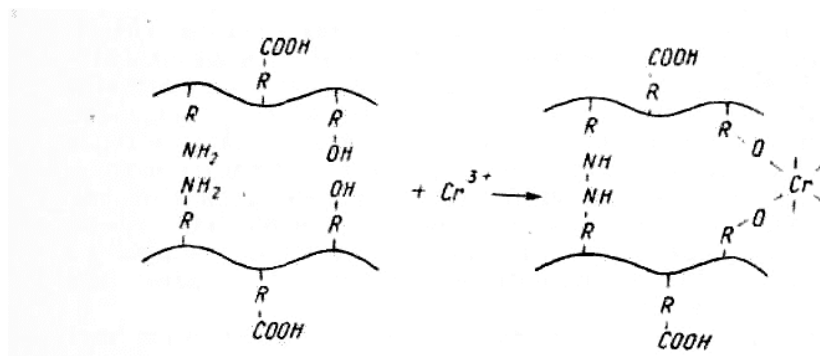




Ko`p hollarda oshlovchi moddalar sifatida o`zgaruvchan valentlik-ka ega bo`lgan metall komplekslari ishlatiladi. Bu kompleks birikmalar kollagen makromolekulalari bilan ximiyaviy bog`la-nadi.

Odatda kollagen makromolekulasida ximiyaviy tabiati jiha-tidan turli ko`rinishdagi funkcionalar mavjuddir. Shu funkcionalar metall ionlar bilan kompleks hosil qi-lib choklanishi mumkin.

Bu reaksiyani quyidagi sxematik ko`rinishda ifodalash mumkin:



Kollagen oshlash mexanizmini urganish ancha murakkab jarayon-dir, chunki kollagen strukturasi uzi hozirga qadar tu-liq urganilgan emas. Metall komplekslari bilan oshlangan te-rilar ham uzlarining fizik-kimyoviy va fizik-mexanikaviy xos-salarini keskin o`zgarishi bilan oshlanmagan teridan tubdan farq kxiladi. Shunday qilib, muyna va terilarni oshlash jara-yonlari ham makromolekulalararo boradigan o`zgarishlarga kira-di. Bunday o`zgarishlar natijasida hosil bo`lgan charm va m;uy-nadan har xil buyum va detallar tayyorlanadigan yarim xomashyo-lar olinadi. endi makromolekulalarning molekulyar massasini kamayishi bilan boradigan reaksiyalarni kurayliq

4.POLIMERLARDA DESTRUKCIYA VA ULARNING OLDINI OLISH USULLARI

Polimer makromolekulalarida polimerlanish darajasining kamayishi bilan boradigan reaksiyalarni destruksiya reaksiyalari deyiladi. Polimerlardan foydalanish, ularni saqlash va qayta ishlashda, shuningdek ximiyaviy o'zgarishlarga uchratish vaqtida destruktiv jarayonlari sodir bo'ladi. Destruksiya natijasida polimerlarning ko'pgina fizik-ximiyaviy va mexanikaviy xossalari o'zgaradi (ya'ni yomonlashadi)

Bunga asosiy sabab destruksiya vaqtida polimer makromolekulasida boradigan parchalanish reaksiyalaridir. Demak destruktiv jara-yonlar ko'p x/ellarda maqsadga muvofiq kelmaydigan zararli oqibatlarga olib keladi. Bundan destruksiya jarayonlarining xammasi zararli deb xulosa chiqarish xato bulur edi. Ko'p lollarda tabiiy va sintetik polimerlardan destruksiya yordamida qimmatbah0 past molekulyar moddalar hosil qilish mumkin. Ma-salan, kraxmal va sellyulozani gidrolizlab glyukoza olinadi yoki tabiiy okosil kollagenin gidrolizlanganda medicina va oziq-ovqat sanoatida ishlatiladigan xar xil aminokislotalar-ning aralashmalarini hosil qilishi mumkinxki biror bir polimerning strukturasini ur-ganish uchun ko'p hollarda uni destruksiyaga uchratish va analiz qilish foydadan xoli emas. Sintetik polimer polimetilmetakrilat destruksiyaga uchratilganda monomer metilmetakrilat olinadi. Demak destruksiya jarayonlari sharoitga qa-rab foydali yoki zararli bo'lishi mumkin. Destruksiya jarayonlari ikki qonuniyatga:—tasodifiy yoki depolimerlanish konuniyatlariga buysungan holda boradi. Depolimerlanish—polimerlanishning teskari jarayoni bo'lib, makromolekula tarkibidan monomer molekulasini ketma-ket ajralib chiqishi bilan boradigan reaksiyalardir. Bu ikkinchi holatda polimerning molekulyar massasi tasodifiy qonuniyatga buysunuvchi holatdagiga nisbatan sekin o'zgaradi.

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

Destrukciya mexanik kuchlar ta'sirida borsa, bunga mexanik-destrukciyalanish, nur ta'sirida — fotodestrukciya, issiqlik ta'sirida — termodestruklanish, radiaciya ta'sirida — radiacion destrukciya, oksidlovchilar ishtirokida borsa — oksidlanish destrukciyasi; bakteriya va zambururlar ta'sirida borsa — biologik destrukciya deyiladi.

Geterozanjirli polimerlarning ximiyaviy destrukciyasi yaxshi urganilgan. Bunday polimerlarning ximiyaviy destrukciyasi zan-jirdagi uglerod-geteroatom orasidagi bog'dan boshlanadi. Agar destrukciya to'liq borsa, dastlabki monomer xam hosil bo'lishi mumkin. Bunday reaksiyalar, xuddi organik ximiyadagideq gidroliz, alkogoliz, acidoliz, ammonoliz deb ataladi.

I. XIMIYAVIY DESTRUKCIYALANISH JARAYONLARI

Polimerlarning ximiyaviy destrukciyasi, amalda katalizator-lar ishtirokida olib boriladi. Bunda muhit sifatida suv ishlatilsa, gidrolitik destrukciya yoki gidroliz deb ataladi. Gidroliz jarayonida uglerod-geteroatom bog'ining uzilgan joyiga suv molekulasi birikib oladi.

Agar destrukciya reaksiyalari spirt ishtirokida borsa, jara-yon alkogoliz, muxxit sifatida kislota ishlatilsa acidoliz deb ataladi. Bu jarayonlar ichida katta amaliy ahamiyatga ega bo'lgani gidroliz reaksiyasidir.

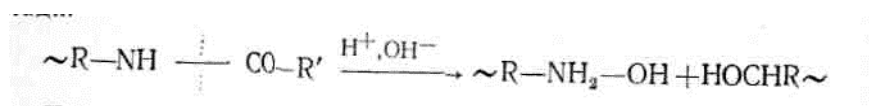
Gidroliz. Ko'p tarqalgan ximiyaviy destrukciya reaksiyalari bo'lib, jarayon vodorod yoki gidroqsil ionlari ishtirokida tez-lashadi. Shuning uchun xam gidroliz reaksiyalarida katalizator sifatida ko'pincha kislota va ishqorlar ishlatiladi.

Gidrolitik jarayon polimerdagi yon gruppalar, shuningdek asosiy zanjirdagi bog'lar hisobiga ketishi mumkin. Masalan, polivinilacetat va acetilsellyulozaning gidrolizida reaksiya faqat yon gruppalar hisobiga ketadi. Geterozanjirli polimer asosiy zanjirining gidrolitik destrukciyasida hosil bo'ladigan gruppalar polimerdagi dastlabki funkcionalar bilan farq qilmaydi. Makromolekulalar elementar bo'g'in-lari orasidagi bog'larning uzilishi natijasida hosil bo'lgan zanjir oxiridagi gruppalar sonini ximiyaviy usul bilan aniq topish mumkin. Karboksil gruppalarining

ko`payib borishiga qarab poliamidlarning destruklanish darajasini, al`degid gruppalarning ortib borishiga qarab polisaxaridlarning gidrolizlanish darajasini hisoblash qiyin emas

Molekulasida amid bog`lari bo`lgan polimerlar ham kislota va ishqorlar ishtirokida oson gidrolizlanadi. Bunda gidroliz maxsulotlari strukturasiida karboksil va amin gruppalar hosil bo`ladi.

Ma`lumki, oqsil moddalarining tarkibida amid (peptid) gruppalari mavjud bo`lib, bu gruppalar kislota, ishqor va fermentlar ta`sirida gidrolizlanadi. Buning



natijasida 22 xil «-aminokislota, jelatina va shunga o`xshash moddalar hosil bo`ladi.

OKSIDLANISH DESTРУKCIYASI

Barcha korbozanjirli va geterozanjirli polimerlar oksidlanish destrukciyasiga uchraydi. Oksidlanish destrukciyasining me-xanizmi ximiyaviy destrukciya mexanizmidan tubdan farq qilib, zanjir reaksiyalar qonuniyatiga buysunadi. Oksidlanish destrukciyasida polimer asosiy zanjirining uzilishi va oksidlanishi bilan bir kxatorda undagi funkcionalar ham oksidlanadi. Oksidlovchilar sifatida kislorod, ozon va shunga o`xshash boshqa oksidlovchi moddalar ishtirok etadi. Polimerlarda oksidlanish reaksiyasini boshqarish juda xiyin, chunki bunday reaksiyalar erkin radikalli zanjirsimon mexanizm bo`yicha boradi.

FIZIKAVII DESTРУKCIYA JARAYONLARI

Polimerlar faqat oksidlovchilar, kislotalar, ishqorlar ta`sirida emas, balki turli fizikaviy omillar ta`sirida ham parchalanishi mumkin. Asosan yorug`liq radiaciya, mexaniq issiq-lik va ul`tratovush kabi fizikaviy omillar polimerlarni parchalanishiga sabab bo`ladi. Ko`p hollarda polimerlarning olinishi, qayta iqlanishi va ulardan foydalanish jarayonlarida destrukciya boradi. Umuman aytganda fizikaviy destrukciya — kungilsiz dodisa, chunki buning oqibatida polimerlarning

dast-labki fizika-mexanikaviy xossalari yomonlashib, polimer buyum-larning tezda ishdan chiqishi va eskirishiga olib keladi.

Fizikaviy destruksiya mexanizmini har tomonlama mukammal urganish destruktiv jarayonlarning oldini olish, sintez sharoit-larini turri tanlash, polimerlarni qayta ishlash jarayonini il-miy asosda tashqil etish va ulardan to`g`ri foydalanish yulla-rini topishga imkon yaratadi. Polimerlarda boradigan fizikaviy destruksiya jarayonini uch bosqichda boruvchi zanjirli jarayon deb qarash mumkin. Birinchi bosqichda aktiv markazlar hosil bo`ladi, ikkinchi bosqichda zanjir usadi va uchinchi bosqichda uziladi. Natijada destruksiyanuvchi polimerlarda molekulyar massa kamayibgina xolmay, balki yangi bog`lar va yangi funkcionalar gruppalar hosil bo`ladi. Bu esa polimer moddasining rangini o`zgarishiga xam olib keladi.

Termik destruksiya

Polimerlardagi parchalanish reaksiyalari faqat issiqlik ta`sirida borsa, u hodisani termik destruksiya deyiladi. Polimerlardagi termik destruksiya juda keng tarqalgan hodisa bo`lib, zanjirli mexanizmga muvofiq sodir bo`ladi. Destruksiya natijasida polimerlarning molekulyar massasi kamayadi. Termodestruksiya bilan bir vaqtda degidrataciya, cikllanish va shun-ga o`xshash jarayonlarning sodir bo`lishi polimer tarkibida yangi funkcionalar gruppalar paydo bo`lishiga sabab bo`ladi. Barcha zanjirli reaksiyalar kabi termik destruksiya jarayoni osoy radikal hosil qiluvchi moddalar ishtirokida tezlashadi. erkin radikal akseptorlari ishtirokida esa sekinlashadi. Peroksid, o`zgaruv-chan valentlikka ega bo`lgan metall ionlari, azo va diazobirik-malar destruksiya jarayonini tezlashtiradi. Masalan, kauchukning suyuq eritmasi iniciator ishtirokida 100° gacha qizdirilsa, uning molekulyar massasi juda tez pasayadi. Koncentrlangan eritmalarda esa destruktiv jarayonlar bilan bir qatorda chok-lanish ham kuzatiladi.

Ba`zan termik destruksiya jarayoni monomer molekulalarini hosil bo`lishi bilan borishi mumkin. Bunda ajralib chiqayotgan monomerning mikdori polimer tuzilishiga bog`liq bo`ladi.

Takrorlash uchun savollar

1. Polimerlarning kimyoviy o'zgarishlari turlarini ayting

2. Polimeranalogik o'zgarishlar qanday kechadi

3. Makromolekulalar ichida boradigan reaksiyalarga misol keltiring

4. Makromolekulalararo reaksiyalar natijasida qanday polimerlar hosil qilinadi

Tayanch iboralar Polimer analogik o'zgarishlar, makromolekulalararo reaksiyalar, makromolekula ichidagi reaksiyalar, destruksiya reaksiyalari, termik destruksiya, fizikaviy destruksiya

MA'RUZA 11

Mavzu: POLIMERLAR EGILUVCHANLIGI

Reja:

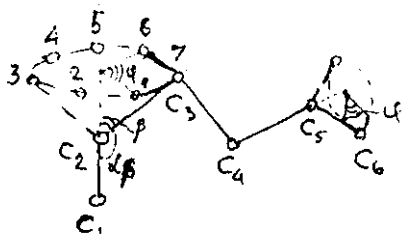
1. Makromolekulalar konformatsiyasi
2. Termodinamik egiluvchanlik

Foydalanilgan adabiyotlar

1. M.A. Askarov, O.M. Yoriev, N. Yodgorov "Polimerlar fizikasi va ximiyasi", T., O`qituvchi, 1993 yil, 348 bet
2. Asqarov M.A., Ismoilov I.I. Polimerlar kimyosi va fizikasi, Toshkent, "O'zbekiston", 2004, 416 b G.P.

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 - boglari atrofida tormozlangan aylanishi natijasida o'zgaradi. Shunday kilib zanjir egiluvchanligi makromolekulalardagi σ - bog atrofidagi ichki aylanishning engilligi bilan belgilanadi. Zvenolarni -S-S- bog atrofida aylanishini quyidagicha tasavvur qilish mumkin.

α - valent burchak



β - valent burchakni tuldiruvchi burchak

φ - ichki aylanish burchagi

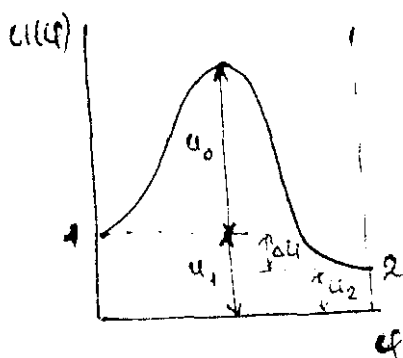
1, 2,3,4,5,6 va punktir chiziq - suyultirilgan eritmalarda aylanish traektoriyasi;

1,6,7 va uzluksiz chiziq - qattiq agregat holatda

ilgarilanma-kaytma tebranish oblasti.

U_1 energiyali bir konformatsiyadan U_2 energiyali ikkinchi konformatsiyaga zvenosini φ burchakka burilish natijasida σ - bog atrofida aylanayotgan zvenoning

$U(\varphi)$ potentsial energiyaning o'zgarishi quyidagi ko'rinishga ega.



Aylanish ehtimolligi ikkala holatlarning energiyalarining farqi $U_1-U_2=\Delta U$ va potentsial to'siq U_0 qiymati bilan belgilanadi. Termodinamik va kinetik egiluvchanliklarni farqlashadi.

Termodinamik egiluvchanlik

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

Termodinamik egiluvchanlik quyidagi ko'rsatgichlar bilan baholanadi:

birlik parametri (σ_j)

$$\sigma_j = \frac{(\bar{z}^2)^{1/2}}{(\bar{z}_{jT3}^2)^{1/2}}$$

$(\bar{z}^2)^{1/2}$ - real zanjirning uchlari o'rtasidagi urtacha kvadrat masofa.

- erkin tuzilgan zanjirning uchlari o'rtasidagi o'rta kvadrat masofa.

$$(\bar{z}_{jT3}^2)^{1/2}$$

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 - sonli zvenoning shunday ketma-ketlashchani, u uzini $n+1$ zvenoga bogliq bo'lmagan holda tutadi. Butkul egiluvchan zanjir uchun A qaytariluvchi elementar zveno uzunligiga teng. Butkul biki zanjir uchun $A=1$ (1 - zanjirning gidrodinamik uzunligi).

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

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

$f_0 > 0.63$ egiluvchan polimer

$f_0 < 0.63$ biki zanjirli polimer.

Termodinamik egiluvchanlik polimerning kimyoviy tuzilishiga bogliq. Dien qatorga mansub ($-\text{SN}_2-\text{SN}=\text{SN}-\text{SN}_2-$) polimerlar vinil polimerlardan ko'ra ko'proq egiluvchan buladilar. $-\text{Si}-\text{O}-$, $-\text{S}-\text{O}-$ kabi boglar saqllovchi zanjirlarning ham egiluvchanligi yuqori bo'ladi.

Vinil polimerlarda zanjirga qutbli o'rinbosarlarning kiritilishi ularning egiluvchanligini biroz kamaytiradi. Polimerlarda N-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 engib 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 ehtimolliki 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 tadbiiq 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} - egiluvchanlik namoyon bo'lishning quyi temperatura chegarasidir;

T_0 - konformatsiya uzgarishining yuqori temperatura chegarasidir.

Qattiq agregat holatdagi polimerlarda kinetik egiluvchanlik ularning molekulyar massasiga bog'liq emas. Lekin polimerlarning molekulyar va

nadmolekulyar strukturasi bogliq. Amorf polimerlarning egiluvchanligi yuqori. Orientatsiyalanish kinetik egiluvchanlikning kamayishiga olib keladi.

Tayanch suz va iboralar

Egiluvchanlik, ichki aylanish, aylanaetgan zveno potentsial energiyasi, aylanish extimolliigi, termodinamik egiluvchanlik, kinetik egiluvchanlik, termodinamik egiluvchanlik baxolash, bikrluk 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? 2.3 anjir egiluvchanligi nima bilan belgilanadi?

Z. Oddiy bog' atrofida aylanaetgan zvenonng potentsial energiyasi qanday o'zgaradi?

4.3 anjir 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 bogliq?

10. Bikrluk parametri nima va u qanday ifodalanadi?

Foydalanish uchun adabietlar

Asosiylari

1. Kuleznov V.N., Shershnev V.A. Ximiya i fizika polimerov. M., Visshaya shkola, 1988, 312 s.

2. Semchikov Yu. D., Jiltsov S.F., Kataeva V.N. Vvedenie v ximiyu polimerov. M.: Visshaya shkola, 1988, 151 s.
3. Askarov M. A., Yoriev O., Yodgorov E. 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

MAVZU: POLIMERLARNING USTKURTMA (NADMOLEKULYAR)

STRUKTURASI

Moddaning asosiy xossalari molekularning strukturasi va tarkibigagina bog'lik bulmay, balki molekularning uzaro joylashi-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 xossalari, fizik-kimeviy jarayonlar tezligi va mexanizmini belgilab bergani uchun uni urganish aktual ahamiyatga ega. Ustkurtma strukturalarning turiga qarab kristall va amorf polimerlarni farklashadi.

Amorf polimerlarning ustkurtma strukturasi. Uzoq 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 mavjud-ligini quyidagi faktorlar kursatadi:

1. BVir xil tarkibli amorf va kristall polimerlarni zichliklari bir-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 fizik-ximik uslublar erdamida (rentgen nurlarni va neytronlarni difraktsiyasi. elektron mikroskopiya va x.k.) amorf polimerlarda zvenolarning lokal tartibli joylashgan soxalari mav-judligi kursatildi. Bunda tartibli va notartibli soxalar urtasida keskin chegara bulmaydi.

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



1 - domenlar; 2 - pomenlararo fazo; 3 - boglovchn zanjirlar

Domenlar bitta eki 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 zarodish xosil ki-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 uxlari bir-biriga parallel, uni uchlari esa kristall yuzasida etadi. Kristallografii uxlarning 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 yakin 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 kriotalangan polimerii ulushi kristallik darajasi deyiladi. Xona temperaturasida aksariyat polimer larni kristallik darajasi 10-90% atrofida buladi. Masalan:

Polietilen

yukori zichlilik 60-90 Polikaproamid 30-60

kuyi zichlilik 40-60 Polietilevtereftalat 0-60

Polipropilen 40-70 Polivinilxlorid 0-40

Tsellyuloza 30-70 Polixloropren 10-30

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 - molekulyar joylatsish koeffitsienti polimer kristallarida quyi molekulyar birikmalar kristallarining shu kursatkichidan ancha kichik bulib, 0,65 - 0,73 chegarasida buladi.

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

4. Kristallar nuksonlar kupligi bilan xarakterlanadi, ya'ni kristallar ichida tugri uch o'lchamli 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 etgach, 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.

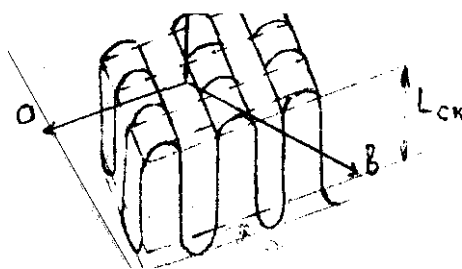
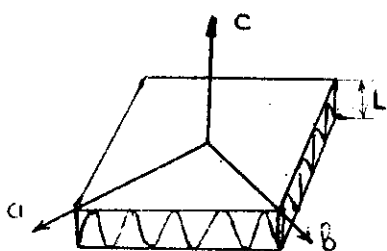
6. Bitta polimerning uzi turli morfologiyali va nuksonli kristall strukturalar majmui bilan xarakterlanadi. Bunday turli-tumanlikning sababi makromolekulalarni molekulyar massasi bo'yicha polidispersligida, tartiblilik darajasida, konfiguratsiyasidadir. Bundan tashkari polimerlarni strukturasi kayti 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 uchlarni 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.

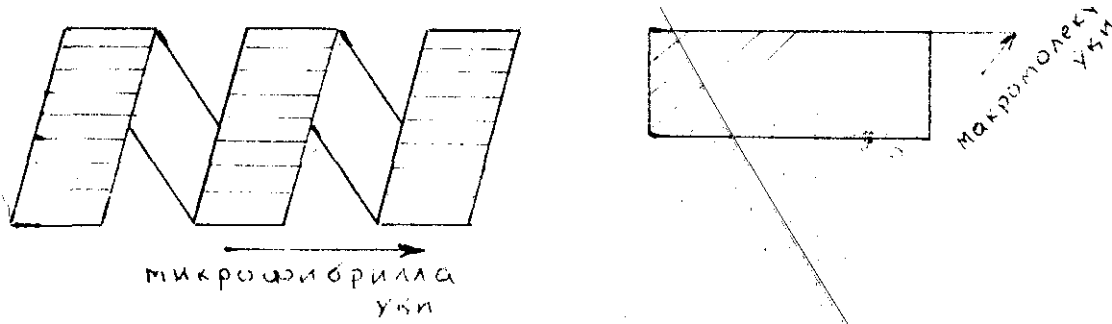
Plastinkasimon monokristallar ko'pincha romb shaklidagi yupka plastinkalardan (kalinligi 10-26 nm, tomonlari 1 mkm gacha) tuzilgan bo'ladi. Shu sababli aksariyat xollarda plastinkasimon kristallarni lamellar (-shakl) deb atashadi.



Bunda s uk makromolekula uki bilan 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 kirmasdan erkin uch bulib kristall sirtida qolishi mukin. 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 uchastkalarini, yani amorf fazani tashkil kiladi. Chuzilgan zanjirlardan iborat monokristall polimerlardagi eng mukammal kristall strukturalardir. Lamellar monokristallarning birlamchi elementlari bulib, ular turli shakdtsagi morfologik strukturalarga jamlanishi mumkin: terrasasimon monokristallar, ichi bush piramidalar, yulduzsimon dendritlar.

Fibrillyar monokristallar tuzilishini kurib chikishdan oldin fibrilla tushunchasida to'xtab o'taylik. Bir-biriga nisbatan parallel joylashgan tugrlangan zanjirlardan xosil bulgan agregatlar (zanjirlar tuplami) Fibrilla deyiladi. Odatda

fibrilla uzunligining qiymati kundalang ulchamidan bir necha barobar katta buladi. Fibrillyar kristallar kalinligi 10-20 nm bulib, uzunligi esa bir kancha mikronlarga etadi. Fibrillyar kristallar mikrofibrillalardan tashkil topgan buladi. Mikrofibrillalar tugrlangan zanjirlardan yoki bukilib taxlangan konformatsiyali zanjirlardan tashkil topgan buladi (-shakl). -

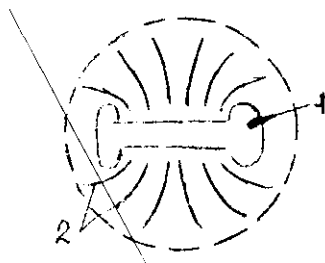


Fibrillyar monokristall xosil kiluvchi polimerlarga misol bo'lib tsellyullozani kursatish mumkin. Bu polimerning aloxida mikrofibrillalari spiralga uralgan tasmani tashkil qiladi.

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.

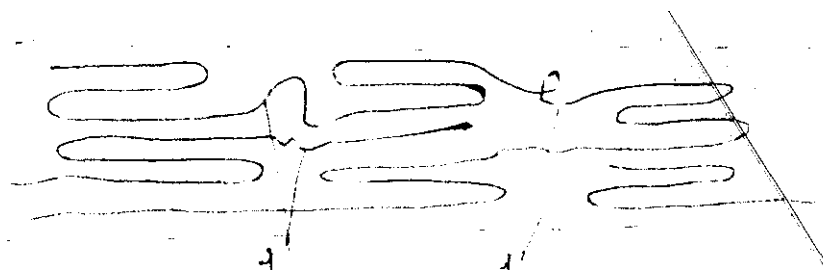
Sferolitlar markazga nisbatan simmetriyaga ega bulgan polikristallik strukturalardir.



- 1 - сферолит маркази
- 2 - сферолит нурлари

Markazlardan sferolitlashi usishi boshlanib, usish bir xil orientatsiyali lamellarni birikish xnsobiga sodir buladi. Simmetrii strukturalarni usishi ikki eki uch yunalishda bulishi mumkin. Markazdan usib chikaetgan bu strukturalar nurlar

deyiladi. Monokristallardagi mikrofibrillalardan farkli sferolitlarni tashkil qilgan fibrillalar amorf va kristall uchastkalardan tashkil topib, ular utivchi zanjirlar bilan boglangan.



Sferolitlarni nuksonlilik darajasi monokristallarnidan yuqori bulib, ayrim polimerlar uchun 50-80% 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 ustkurtna strukturalar issiklik xarakatining xal qiluvchi ta'sirida shakllanadi. Tashki deformatsiyalanish ta'sirida ustkurtna struktura o'zgaradi va polimer orientatsiyalangan xolatga utadi.

Tayanch suz va iboralar

Polimerning fizik strukturasi, ustkurtna (nadmoleku-lyar) struktura, amorf polimerlar ustkurtna strukturasini, amorf polimerlar makromolekulalr joylashishida tartib, amorf polimerlar tuzilishining modeli, klasterlar, kristall polimerlar ustkurtna strukturasi, polimer kristallari uziga xos xususiyatlari, kristallanish darajasi, molekulyar taxlanish koeffitsienti, 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., Visshaya shkola, 1988, 312 s.
2. Semchikov Yu. D., Jiltsov S.F., Kataeva V.N. Vvedenie v ximiyu polimerov. M.: Visshaya shkola, 1988, 151 s.
3. Askarov M. A., Yoriev O., Yodgorov E. Polimerlar fizikasi va kimyosi, Toshkent, O'qituvchi, 1993.

Qo'shimchalari

1. Strepixeev A.A., Derevitskaya V.A. Osnovi ximii visokomolekulyar-nix soedineniy. M.: Ximiya, 1976, 437 s.
2. Oudian Dj. Osnovi ximii polimerov. M.: Mir, 1974, 614 s.

Ma'ruza 13

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 bir-biriga nisbatan joylashish tartibi bilan farqlanadi.

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'qligii 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

qovushkoq oquvchanlik deformatsiyasi uchraydigan temperatura okuvchanlik temperaturasi deyiladi.

Fazaviy utishlar Bir fazoviy holatdan 2-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 2-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 makromo-lekulalarning joylashish tartibini va ularni termodinamik xossala-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:

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

$A=10^{-12}$ - konstanta, U - segmentlarning xfrakatlanishining aktivlanish energiyasi. K - 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 etadi. 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:

$$T_{\text{sh}} \Delta\beta = f_c; \quad T_{\text{sh}} \Delta\beta = V_c/V_T$$

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

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

f_c - 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:

$$\Delta S = \Delta C_p \ln (T_{\text{sh}}/T_2)$$

T_g - sistemaning konformatsion entropiyasi nolga teng buladigan temperatura. Odatda T_2 shshalanish temperaturasidan 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 molekulalarga 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 biker sistema kabi tutadi va u konformatsiyasini uzgartira olmaydi. $t_n = \tau * U$, 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 $T_{msh} = T_{sh}$, 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 kandy fizik xolatlar xos?
4. Birinchi va ikkinchi fazaviy utishlar nima?
5. Kristallanish va shishalanish fazaviy utishlarga kiradimi?
6. Shishalanish nima va shasimon xolat xususiyatlari kandy?
7. Shishalanishning relakeatsion 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

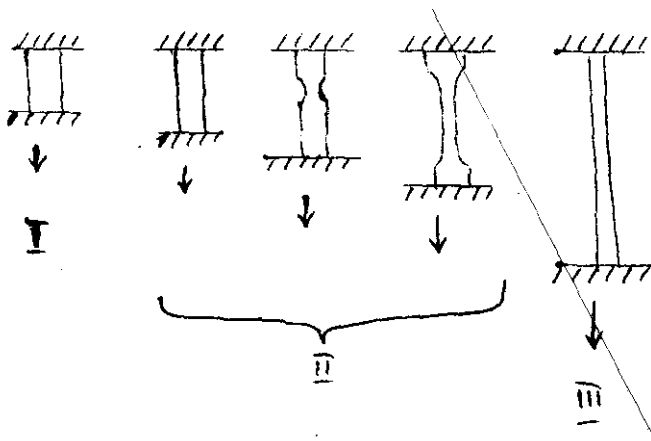
1. Semchikov Yu.D., Jiltsov S.F., Kashaeva V. N. Vvedenie v ximiyu polimerov. M., Visshaya shkola, 1988, 151 s.
2. Askarov M.A., Ayxodjaev B.O., Alovitdinov A. B. Polimerlar kimyosi, Toshkent, Ukituvchi, 1988 i.

Kushimchalari

1. Strepixeev A.A., Derevitskaya V.A. Osnovi ximii visokomolekulyarnix soedineniy. M., Ximiya, 1976, 437 s.
2. Praktikum po visokomolekulyarnim 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.

bosqich boshida V nuktada 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.

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



2-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 2-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 - deformatsiya egri chizigi keltirilgan shaklda 1-egri chiziq tula, 2-egri chiziq tula bulmagan deformatsiya egri chiziklaridir.

Buyincha hosil bo'lish yoki sovuk holda oqish mexanizmi 1-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 ehtimoligini oshiradi. Bu relaksatsion xodisalarni tezlashishiga ham olib keladi. Strukturaviy relaksatsiya vakgi τ^* va kuchlanish bilan belgilanadi.

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

U_0 - atomlar xdrakatlanishining aktivlanish energiyasi;

α - konstanta kuchlanishning kichik kiymatlarida $\alpha\sigma \ll U_0$ va tenglama relaksatsiyani issiqlik harakatiga boglovchi

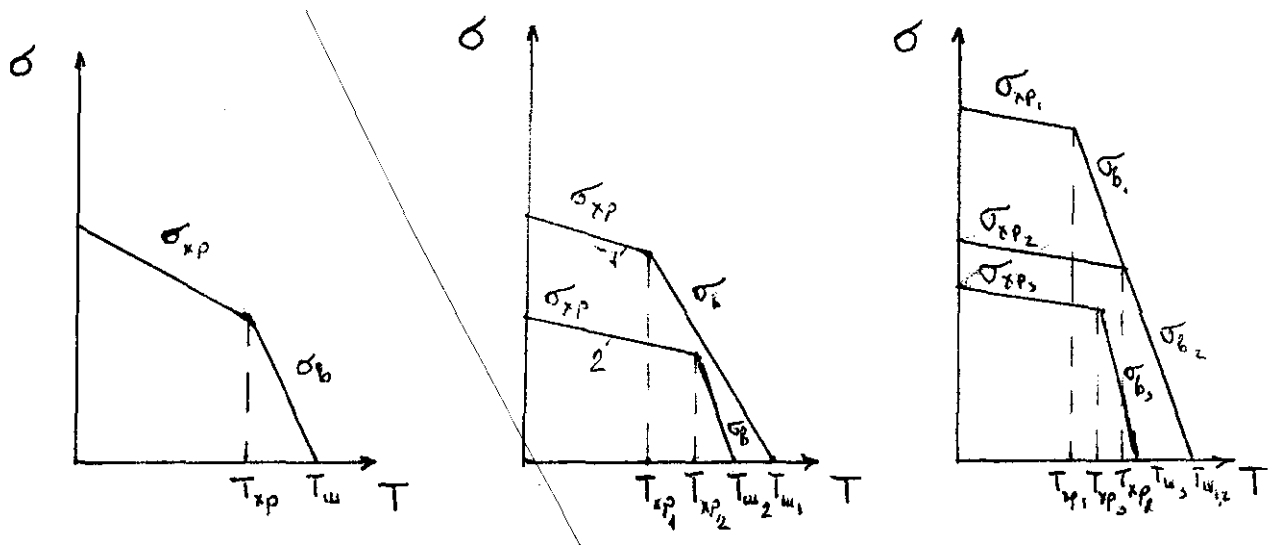
$$\tau^* = V \exp U_0 / (kT)$$

tenglamaga utadi.

Shishasimon holatda $U_0 \gg (kT)$ bo'lib τ^* ning qiymati yuqori buladi. σ ning katta qiymatlarida $(\alpha\sigma - U_0)$ 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 $\sigma_v = \sigma_{xr}$. 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 ustma-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 ($\Delta T_v = T_{sh} - T_{xr}$), 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 tezlshtiradi. 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

Deformatsioy xossalar, mexanik xossalar, deformatsiyalanish. kuchlanish-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 savolshchr

1. Mexanik kuchlar ta'sir qilganda polimerlar uzini kanday tutadi?
2. Polimerii deformatsiyalanish kanday sodir buladi?
3. Amorf polimerlarni deformatsiyalanish xoli uchun kuchlanish-deformatsiya egri chizigi kanday kuryushga 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 kuchlanish-deformatsiya egri chizig'ini tushuntiring.
10. Shishasimon polgsherlar kuchlanish-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., Visshaya shkola, 1988, 312 s.
2. Semchikov Yu. D., Jiltsov S.F., Kataeva V.N. Vvedenie v ximiyu polimerov. M.: Visshaya shkola, 1988, 151 s.
3. Askarov M. A., Yoriev O., Yodgorov E. 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 15

KRISTALL POLIMERLARNING STRUKTURASI

Polimerlarning 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 joylashish zichligi maksimal bulishi kerak.

Kam tartibli amorf xshchatdan zanjirlari taxlangan kristall xshchatga 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 zarodishlar xdlı byokaror emas va zarodish o'sish zarodishning yuqolish ehtimolidan katta. Zarodish ulchamining ortishi bilan erkin energiya kiymati manfiylashadi, yani sistema erkin energiyasi kamayadi. Gomogen va geterogen kristall markazi hosil bulishini farklashadi, gomogen zarodish xosil bo'lishida barqaror kristallanish markazi hosil bo'lishi amorf fazada makromolekularning agregatsiyalanishidir. Bu zarodishlar hosil bulish tezligi kristallanish temperaturasi bilan belgilanadi. Zarodish hosil bo'lish tezligini temperaturaga boglikligi kuyidagi tenglama bilan ifodalanadi.

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

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

\dot{N} - xajm birligida vaqt birligida xosil bulgan zarodishlar soni;

N_0 - konstanta;

ΔE - erkin aktivlanish energiyasi;

T_{pl}^0 - kristallarni suyulish temperaturasi muvozanat qiymati;

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

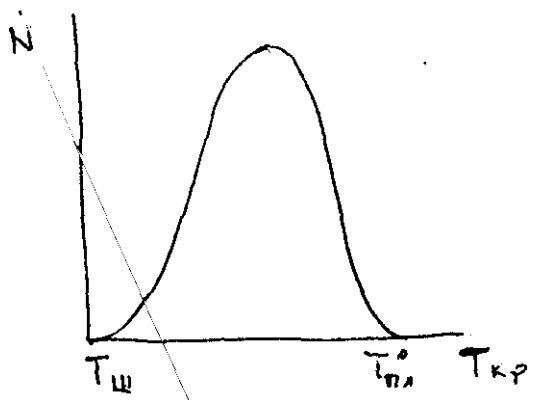
T_{kr} - kristallanish temperaturasi;

$\bar{\sigma}$ - fazalar chegarasi hosil bulish energiyasining o'rtacha qiymati;

ΔN - suyuklanishning solishtirma issiqligi

σ, α - koefitsientlar;

ρ_{kr} - kristall zichligi.



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

T_{pp} ga yaqin temperaturada barqaror zarodish hosil bo'lishi extimolli kam. Bunga sabab makromolekulalarning yuqori harakatchanligidir.

Shishalanish temperaturasi ga yaqin temperaturada ham

zarodish hosil bulish tezligi kichkina. Sababi sistemaning ichki energiyasi makromolekula konformatsiyasini uzgartirib zich joylashish amalga oshishiga etmaydi.

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 zarodish 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.

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

G_0 - konstanta;

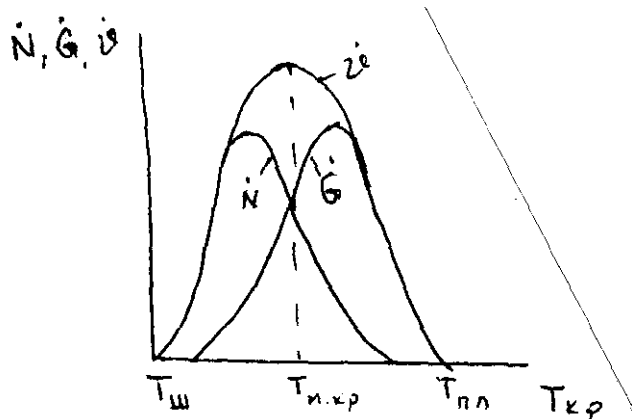
G - krsitallarning usish tezligi;

Kristall usish tezligining temperaturasiga 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 - kristall holatga utadi.

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

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

Kristallanish tezligish temperaturaga bogliqligi maksimumga ega bulgan egri chizshchdir. Maksimumga tugri keluvchi temperaturada maksimal kristallanish



temperaturasi deyiladi. U polimerning strukturasi ga kuprok egiluvchanligiga boglik.

$T_{m.kr.1}$ K polimer 203 – 219

polisiloksan 218 tsis- 1,4-polibutadien

248 tsis-1,4-poliizopren.

Egiluvchanlik kamyishi bilan

$T_{m.pr}$ ortadi. Kristallanish tezligini

vaqtga boglikligi Avraami - Kolmogorov tenglamasi bilan ifodalanadi.

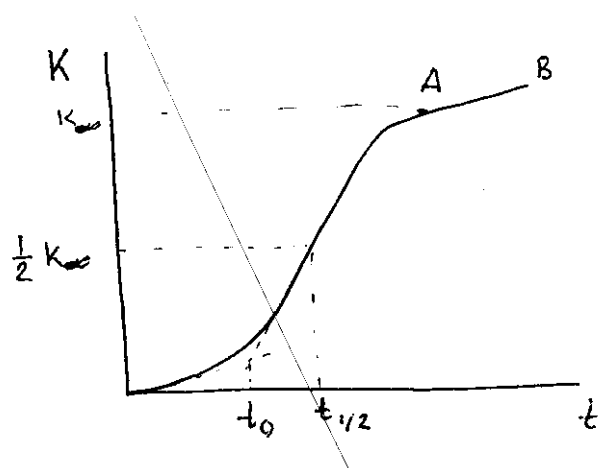
$$K_t = 1 - \exp(-k_k t^{n_k})$$

K_t - t vaqtdagi kristallanish darajasi;

k_k - kristallanish tezlik konstantasi;

n_k - konstanta zarodish xosil bulish va kristallar usishini xarakterlaydi. $n_k = 1-4$

Kristallanish izotermasi ikkita uchastkadan iborat: S - shaklidagi egri chiziq (AO) Avraami -Kolmogorov tenglamasi bilan ifodalanadi va AV uchastka, bu erda



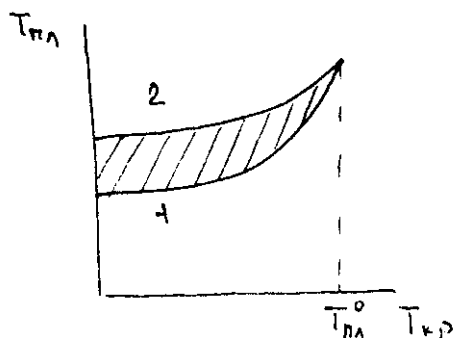
vakt davomida kristallanish darajasi deyarli tugri chizik shaklida ortib boradi. OA birlamchi AV - ikkilamchi kristallanish t_0 -induksion davr bulib bu vakt da deyarli kristall fazaga aylanish bulmaydi.

Kristallanish sharoiti asosan kristall strukturaning morfolo-

giyasi deffektnostligini belgilaydi.

Kristallning suyuklanishi

Kristallizatsiya – suyuvi kam tartibli holatidan tartibli qattiq holatga o'tish – issiqlik ajralishi bilan boradi. Teskari jarayon suyuqlanish issiqlik 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 oraligida sodir

bulishini keltirib chiqaradi. Yuqori va pastki egri chiziqlar kesishgan nuqta - T_{pl} - 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

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

ΔN_{suyuq} - suyuqlanish entalpiyasi;

ΔS_{suyuq} - 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 krishchllanishga ta'siri

Kuchlanishning kristallanishga ta'siri

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

Kristallanish tezligi va kuchlanish o'rtasidagi bogliqlik kuyidagicha ifodalanadi.

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

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

σ - kristallizatsiya sodir buladigan kuchlanishdir.

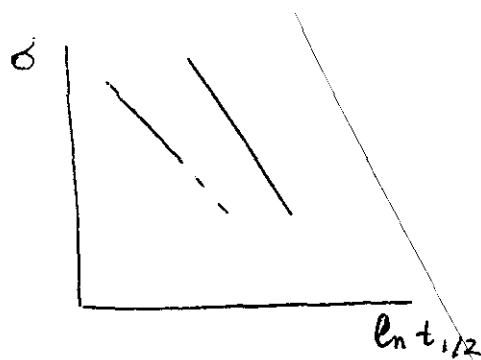
β - konstanta, polimer strukturasi bogliq.

Bu tenglamani logorifmlasak

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

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

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



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

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

$$T_{cK} = T_{cK} \exp(a\sigma) \quad (*)$$

$T_{sq}^0 - \sigma = 0$ dagi T_{sq} ; a - 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. Elasto-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 $E - E_{sq}$ da $T_{sq} = T_{kr}$.

(*) tenglamadan kuchlanishi $\sigma = \sigma_{sq}$, ya'ni chuzilishda kristallanish boshlanadigan kuchlanish qiymatini topish mumkin. Kristallanish boshlanadigan deformatsiya qiymati E_{sq} 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, mole-kulyar massasi kristallanish jarayoniga xususan kristallanish markazi hosil bulish va kristall usish, jarayonlari kinetikasiga ta'sir qiladi. Polimerning kogeziya energiyasini ortishi zarodish hosil bulish energiyasini kamaytirib, kristallar 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 410-414 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. (248-233 K da $t_{1/2} = 30$ sutka).

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

Trans- polimerlar tsis- polimerlarga qaraganda tezroq kristallanadi va yuqoriroq suyuqlanish temperaturasi ga egadirlar. Tsis-1,4-poliizopren xona temperaturasi da juda sekin kristallanadi va yukori elastik material kabi deformatsiyalanadi. Trans-1,4-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. Tartibililik darajasi ortishi bilan zarodish hosil bo'lish tezligi kamayadi, chunki zarodishlarni kristall razmeriga o'sishi uchun sharoit bo'lmaydi. Chizikli polimerlar kristallanishning tezligi bilan xarakterlanadilar.

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

Umumiy konuniyat shuki, polimerlarpagi istalgan tartibsizligi (anomal zvenolar, turlanish, tarmoklashchsh) kristallanish tezligiga bir xil ta'sir kiladi sovitish 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 zarodish hosil bulish tezligini kamaytiradilar va kristallar hosil bulish tezligini oshiradi. Kristallanishning umumiy tezligini plastifikator konsentratsiyasiga 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 bulishi, kristall usishi, kristallanish tezligi, maksimal kristallanish temperaturasi, kristall suyuklanishi, struktura polimorfligi, suyuklanish temperaturasini kristallanish temperaturasiga boglikligi, suyuklanish muvozanat temperaturasi, kristallanishga, ta'sir kiluvchi faktorlar: kuchlanish, polimer strukturasi, 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. Koistallni suyuklanishi kanday omillarga boglik?
7. Kristallanishga kuchlanish kanday ta'sir kiladi?
8. Kristallanishga polimer strukturasi kanday ta'sir kiladi?
9. Polimer strukturasi (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., Visshaya shkola, 1988, 312 s.
2. Semchikov Yu. D., Jiltsov S.F., Kataeva V.N. Vvedenie v ximiyu polimerov. M.: Visshaya shkola, 1988, 151 s.
3. Askarov M. A., Yoriev O., Yodgorov E. Polimerlar fizikasi va kimyosi, Toshkent, O'qituvchi, 1993.

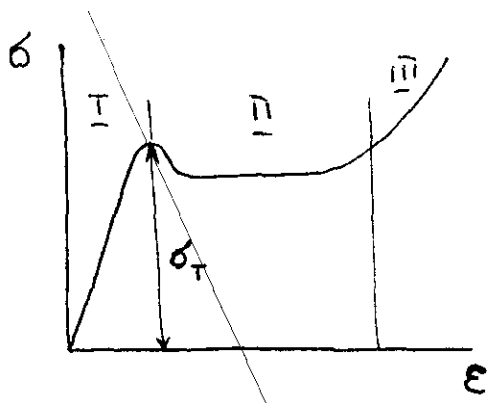
Qo'shimchalari

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

Ma'ruza 16

POLIMERLARNING DEFORMATSION XUSUSIYATLARI VA MEXIN

MUSTAHKAMLIGI

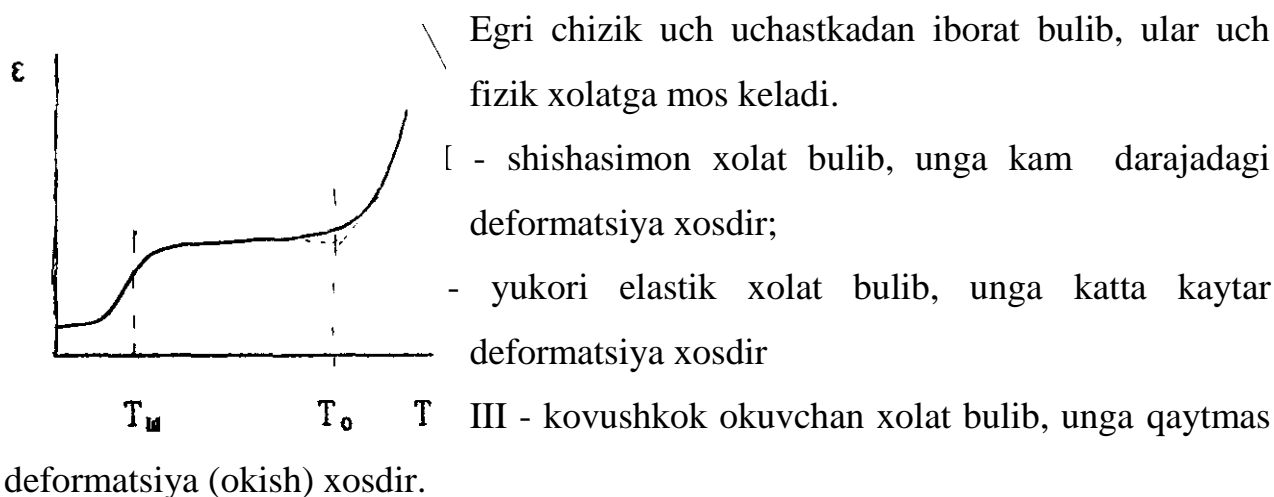


Kristall polimerlar kristall va amorf uchastkalardan tashkil topgandir. Kristall uchastkalar qayishqoq qattiq jismlar kabi deformatsiya lanadi. Amorf uchastkalar sharoitiga karab (temperatura va tezlik) shishasimon ($T < T_{sh}$), yuqori elastik ($T_{sh} < T < T_0$) yoki qovushqoq oquvchan ($T > T_0$) 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 uchastkalarining 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. 1-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. 2-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. 3-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. 3-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.



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

Yukori elastik xolat. Bu xolat uchun katta qaytar deformatsiya-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 $V = \text{const}$, $T = \text{sonst}$. Bu xol uchun erkin energiyaning o'zgarishi kuyidagiga teng:

$$dF = dU - TdS$$

Bu erda dU - ichki energiya; T - absolyut temperatura; dS - entropiya.

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

$$f dl = dU - T dS$$

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

V

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: molekulararo ta'sirni engishga etadigan issiqlik energiyasi va segmentlarni siljishi uchun vakant joylarni kovaklarni 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 kuchlanish-deformatsiya egri chizigi kanday kurinishga ega?
2. Kristall polimerlarni deformatsiyalanish mexanizmi kanday?
3. Okuvchanlik chegarasi deganda nimani tushunasiz?
4. Deformatsiyalanish jaraenida kristall polimer kristall mor-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., Visshaya shkola, 1988, 312 s.
2. Semchikov Yu. D., Jiltsov S.F., Kataeva V.N. Vvedenie v ximiyu polimerov. M.: Visshaya shkola, 1988, 151 s.
3. Askarov M. A., Yoriev O., Yodgorov E. Polimerlar fizikasi va kimyosi, Toshkent, O'qituvchi, 1993.

Qo'shimchalari

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

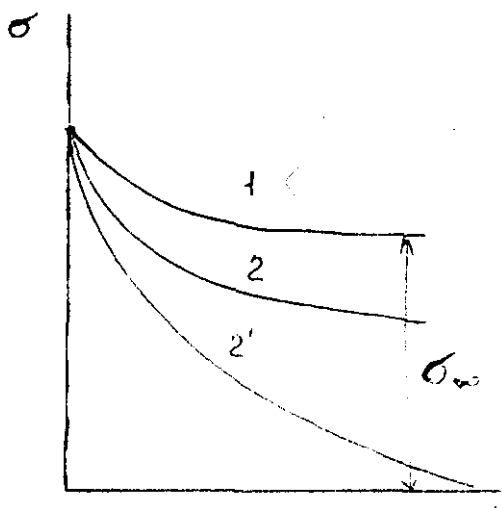
Ma'ruza 17.

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 elektrik-elektr dipollarni muvozanati buzilishi natijasida, magnit-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 deforma-tsiyalangan polierda kuchlanish yuzaga keladi va uning kattaligi deformatsiyalanish tezligiga bog'liq. Tezlik kancha katta balsa kuchlanish va qayishqoqlik moduli shuncha katta buladi.

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

Qayishqoqlik moduli 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.

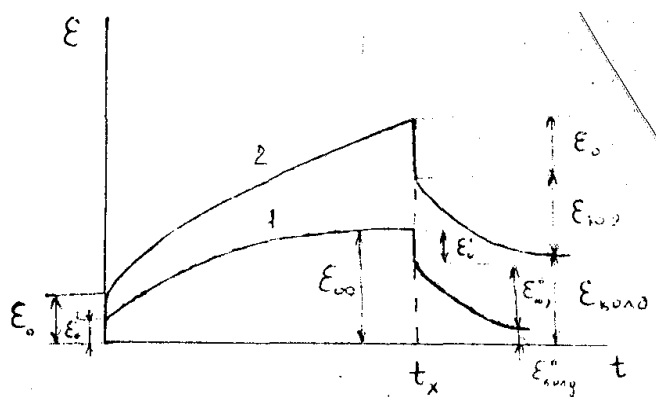
Ma'lum bir uzunlikkacha chuzilgan polimer namunasini shu holda uzok muddatga qoldirilsa unda xosil bulgan kuchlanish sekin-asta kamayadi.

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 balsa, 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 relaksashchyasi egri chizigi siljish quyidagi ko'rinishga ega:



Siljish egri chizigi kuyidagicha hosil qilinadi: doimiy kuchlanish ta'sirida namuna vaqt davomida deformatsiyalanadi. Ma'lum bir vakt (t_x) o'tgach namuna kuchsizlantiriladi va deformatsiya uzgarishi kuzatiladi. Kuch ta'sirida vakt davomida chiziksimon polimerlarni strukturaviy elementlari sekin-asta chuzila boshlaydi va chuzilish yunalishida orientatsiyalanadi. Natijada namuna sekinlik bilan chuziladi. Jaraen boshida deformatsiya eng tez uzgaradi (2-egri chizik)

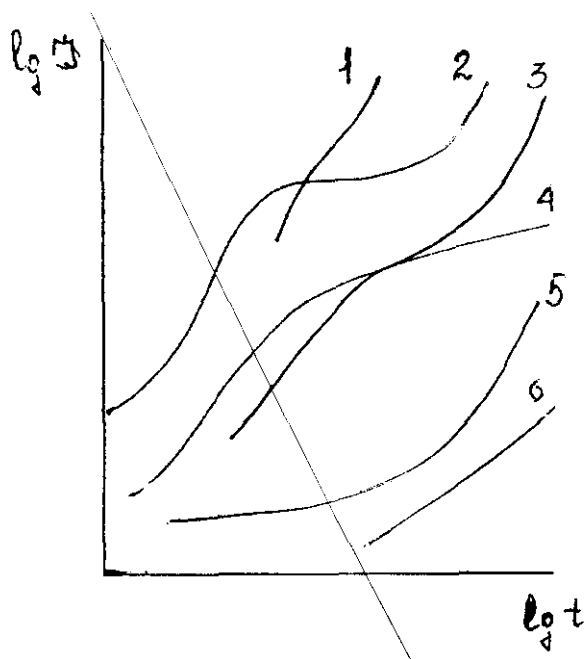
temperatura ortishi namunada kuchlanish ortishi bilan chuzilish tezligi ortadi. Choklanish esa ou kursatgichni kamaytiradi. Agar ma'lum bir vaktan sung (1_x) namuna kuchsizlantirilsa (unga dam berilsa), chuzilgan namuna o'z-o'zidan qiskara boshlaydi, ya'ni sigmentlarning issiqlik harakati hisobiga makromolekulalar 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 molekularning qaytmas oqishidir (deformatsiyalanishdir). Siqiluvchanlik mikdoran moyillik (podatlivost) kursatgichi bilan xarakterlanadi.

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

ϵ_t - t vaqt oraligidan keyingi deformatsiya;

σ - doimiy kuchlanish.

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

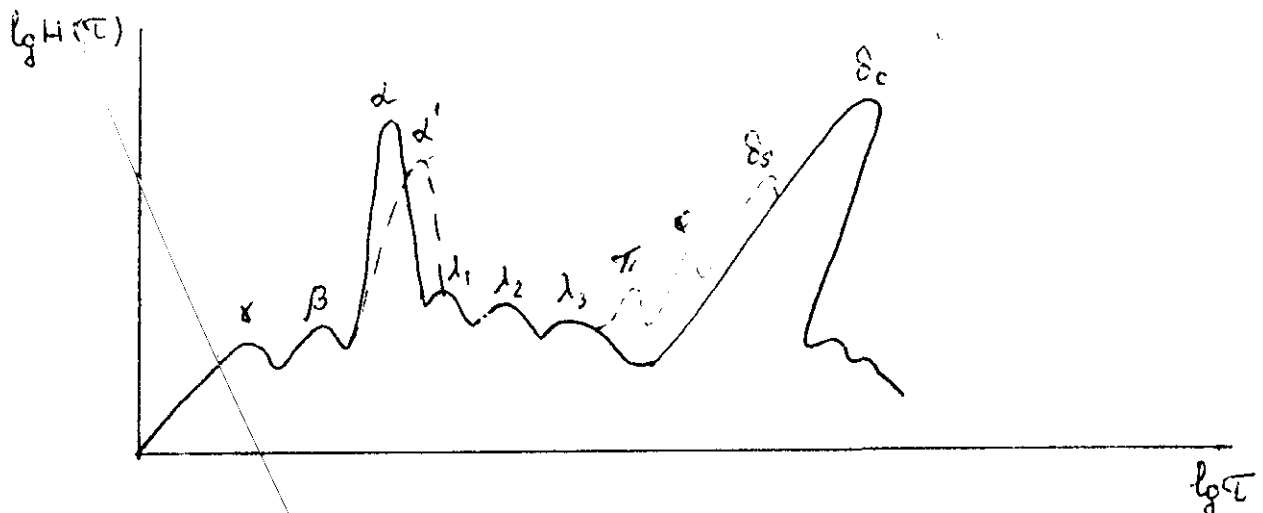


- 1 - past MM amorfo chizibli polimer
- 2 - tarmonlangan polimer
- 3 - yuqori MM chiziksimon amorfo polimer
- 4 - tursimon polimer
- 5 - qisman kristall polimer
- 6 - shishalantiy polimer

1-egri chizik va 2,3-egri chiziqlarni oxiridagi moyiliklarini keskin o'zgarishi deformatsiyani qaytmasligidan (oqish) dalolat beradi. 2- va 4- 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. Xar 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 - sigmentlar xdrakati;
- β - monomer zvenolarning xdrakatiga mos keladi;
- γ - yonaki guruxlar harakatiga mos keladi;
- λ - nadmolekulyar (ustkurma) strukturaga harakati;

δ - ko'prik kimeviy bog'lar harakati to'g'rirog'i makromolekula-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 farqlanadigan 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.}. π o'tishlar eki π relaksatsion jaraen fizik tugunlarda (masalan -SN...NC-) dipol - dipol ta'sirlanish mavjudligi bilan bogliq δ_s, δ_s - o'tishlar ko'prik (-S-S-. -S-S-) kimyoviy boglarning xarakati (uzilishi) bilan bogliq tuldirilgan polimerlarda tuldiruvchi sirtida adsorbtsiyalangan makromolekula segmentlarining xarakatchanligi bilan boglik; α^1 - utish va tuldiruvchi zarrachalarni darakat bilan boglik; φ - utish paydo buladi.

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

$$\tau_{1*} = B_1 \exp (U_1/kT)$$

V_1 - struktura elementa ulchamlariga boglik konstanta;

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

Barcha struktura birliklarining relaksatsiya vaqtlarining o'rtacha qiymati τ_{sr}^* - 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 vaqtlarining nisbatiga boglik - 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. $\tau^*/t=1$ 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.

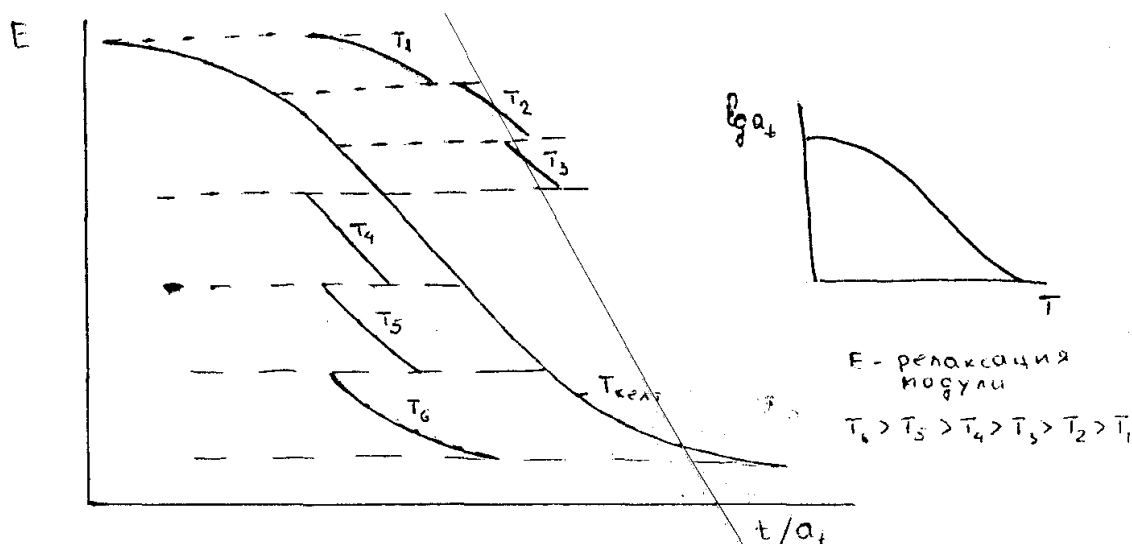
Agar temperatura va kuch ta’sir kilish vakti solishtiriladigan bulsa, shuni ta’kidlash mumkinki, τ^*/t nisbat yoki temperatura ortganda (τ^* kamayadi), yoki t vaqt ortganda kamayadi, ya’ni vaqt va temperatura ta’sirida ekvivalentlik mavjud. Bu printsip (tamoyil) temperatura - vakt superpozitsiyasi printsipi deb ataladi.

Temperatura T dan T^1 gacha o’zgarganda istalgan relaksatsion xarakteristika “K” kattalikka o’zgaradi. Bu kattalik quyidagi nisbatdan aniqlanadi:

$$K = \rho_n T / (\rho_n T^1)$$

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

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



Relaksatsion modul (E) ning vaktga boglik, egri chiziqilar oilasidan keltirish temperaturasi (T_{kelt}) tanlanadi va bu temperatura keltirish temperaturasi deyiladi. Keyin barcha egri chiziklar vaqtning logarifmik shkalasi buylab siljtiladilar. $T > T_{kelt}$ egri chiziqilarni unnga, $T < T_{kelt}$ egri chiziqilari chapga siljtiladi. 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 -Landell - Fedri tenglamasi yordamida bayon qilinadi.

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

S_1 , S_2 - emperik konstanta.

Tayanch suz va iboralar

Polimer deformatsiyasi, relaksatsiya tabiati, relaksatsiya, relaksatsiya jaraeni, mexanik relaksatsiya, kuchlanish relaksatsiyasi, relaksatsiya jaraeni temperaturaga, zanjir egaluvchanligiga boglikligi, deformatsiya relaksatsiyasi, siljish (polzuchest), siljish egri chizigi, koldik deformatsiya, moyillik (podatlivost), moyillik polimer tabiatiga boglikligi, relaksatsion spektr, o'tish vakti, temperaturaga boglikligi, temperatura - 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 erdamida deformatsiya relaksatsiyasini tushuntirib bering.
5. Moyillik nima va moyillik egri chizigi erdamida deformatsiya tabiatri kanday baxolanadi?
6. Tipaviy relaksatsion spektr erdamida polimer tugrisida kanday ma'lumotlar olish mumkin?
7. Relaksatsiya vaktiga tavsif bering.
8. Temperatura- vakt superpozitsiyasi printsipini baen kiling.

9. Chiziqsimon polimerlarni relaksatsiya vaqtlarini spektirini keltiring va tushuntiring.

10. Relaksatsiya xodisasi polimerlarnix qaysi xolati uchun eng xarakterli xisoblanadi?

Ma'ruza 18

POLIMERLARNI SUYULTIRILGAN ERITMALARI

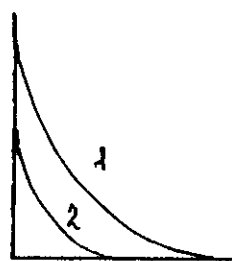
Suyultirilgan va konsentrlangan polimer eritmalarini farklashadi. Konsentratsiyasi 1 g/100 ml oshmagan va erigan modda zarrachalari o'rtasida ta'sirlashish amalda yo'q bo'lgan eritmalar suyultirilgan eritmalar xisoblanadi. Ammo polimerlarni xatto suyultirilgan eritmalar uchun ham klassik konunlardan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

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

R_1 - eritma ustidagi ermtuvchi buglarini bosimi;

R_1^0 - sof erituvchi buglarining bosimi;

N_1 - 1 - 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 konsentratsiyasiga bog'likligi koordinata boshidan utuvchi tugri chiziklar bilan ifodalanadi. Bugning nisbiy bosishning polimerning mol ulushidan (K_y) bog'liqligi kauchukni benzoldagi eritmasi uchun 1-egri chizik) va polistirolni toluoldagi eritmasi uchun (2-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 ham Vant-Goffning klassik tenglamasi kullanila olmaydi. Ideal 'Cheksiz suyultirilgan eritmalar uchun Vant-Goff tenglamasi quyidagi kurinishga ega

$$\pi = cRT$$

π - osmotik bosim; s - eritma konsentratsiyam, mol/l

Agar konsentratsiya g/l ifodalansa, tenglama

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

M - erigan modda molekulyar massasi

kurinishga keladi. Bu tenglamadan kurinadiki, $\pi = f(s)$ bogliklik ideal eritmalar uchun tugri chiziq kurinishga ega.

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

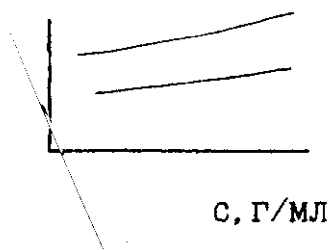
$$\pi = Ac + Bc^2$$

A, V - doimiylar; s - eritma konsentratsiyasi

A va V larni kiymati keltirilgan osmotikbosimni konsentra tsiya s ga boglikligidan topiladi

$$\frac{\pi}{c} \quad |$$

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



π/s - keltirilgan osmotik bosim

$A = 1/M$ - 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. $V = 0$ bulsa,

ideal

eritma

xosil

buladi.

Polimerlar eritmalari termodinamikasida Flori tenglamasi qo'llaniladi

$$\frac{\pi}{c_2} - \frac{RTc_2}{3M_1d_2^3} = \frac{RT}{M_2} + \frac{RTd_1}{M_1d_2^2} \left(\frac{1}{2} - \chi \right) c_2$$

s_2 - eritma konsentratsiyasi; M_1 va M_2 - erituvchi va polimer molekulyar massasi;

d_1 va d_2 - erituvchi va polimer zichligi;

χ - erituvchini xarakterlovchi konstanta.

Kichik konsentratsiyalar uchun quyidagi tenglamadan foydalanish mumkin

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

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

Bu koeffitsientlar moe ravishda birinchi va ikkinchi virial koeffitsientlar deyiladi; $\chi = 1/2$ eritma idealyir, chunki $V = 0$. Bunday 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 - ikkita bir biriga tegib turgan katmlar orasidagi ta'sir kilaetgan kuch; S - qatlamlar urtasidagi ishkalanish yuzasi maydoni; dV/dx - okish yunalishiga perpendikulyar yunalishda tezlik gradienti; η - qovushkoklik koeffitsienti eki kovushkoklik

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

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

ΔP - kapillyar uchlaridagi bosimlar farqi; τ - suyuqlik okib utish vahti.

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

$$\Delta P = g H d$$

g - ogirlik kuchi tezlanishi; N - jixoz tizzalarilagi suyuqlik satxining farki; d - 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 koeffetsienti suyuqlikning absolyut kovushkokligi deyiladi.

$$\frac{\pi g H R^4}{8 l V} = K$$

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

Polimer eritmalarini kovushkokligi polimerii molekulyar massasidan, makromolekula egiluvchanligidan, uni erituvchi bilan ta'sirlashsh xarakteridan, boshka teng sharoitlarda eritma kontsentratsiyasidan, 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

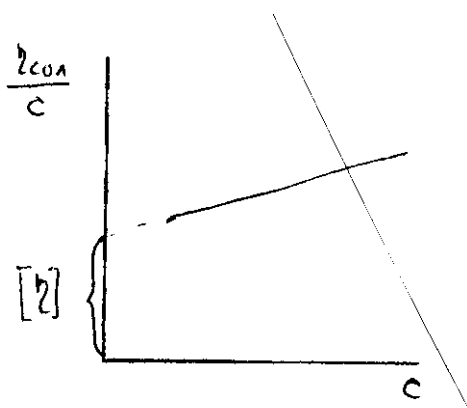
$$\eta_{\text{нисб}} = \eta / \eta_0$$

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

solishtirma kovushkoklik deyiladi va eritma kovushkokligini ortishini xarakterlaydi. Solishtirma kovushkoklikni konsentratsiyaga nisbati keltirilgan kovushkoklik deyiladi

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

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



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

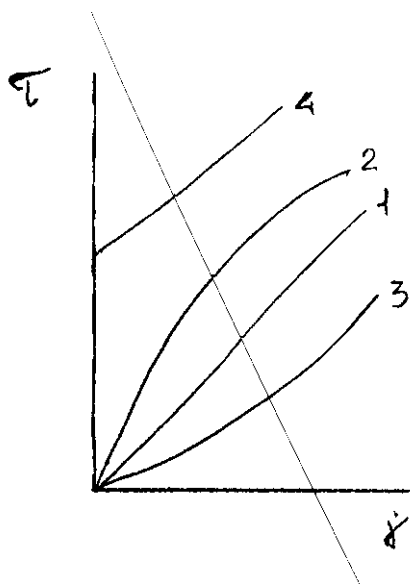
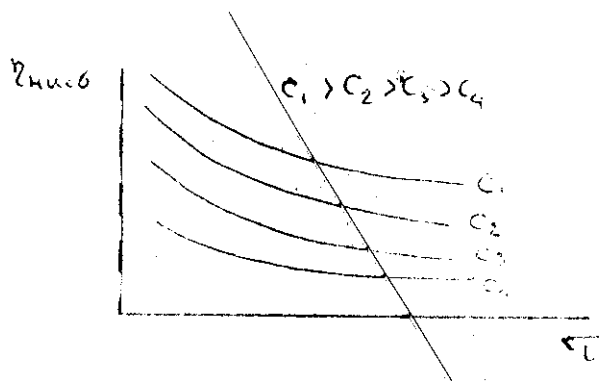
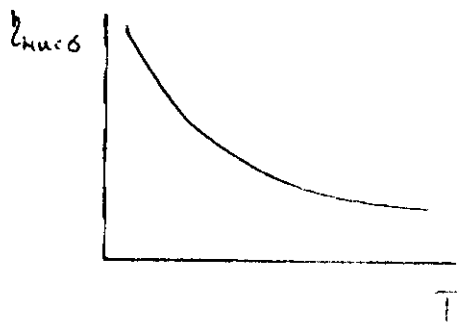
xarakteristik kovushkoklik deyiladi. Xarakteristik kovushkoklik bu cheksiz suyultirilgan polimer eritmalarining kovushkokligi bulib, bu eritmalarda makromolekulalar bir biridan izolyatsiyalangan buladi.

Polimer eritmalarining kovushkokligi

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

$$\eta = \tau / \gamma$$

γ - siljish tez ligi; τ - siljish kuchlanishi



Shuning uchun bu eritmalar nonyuton suyuqliklar deb atala-di. Siljish tezligi kiymatining kovushkoklikka ta'siri makromolekulalarni deformatsiyalanish yunalishida orientatsiyalanishi bilan tushuntiriladi. Bunda siljish tezligi ortishi bilan orientatsiya-lanish darajasi ortadi va kovushkoklik zanjirlarni chegaraviy orientatsiyalanishga moe keluvchi kovushkoklikni ma'lum kiyma-tigacha kamayadi. τ - γ egri chizigini shakliga karab eritmalar nyuton (1), psevop-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 nimshchi tushunasiz?
2. Polimeklarning ideal va real eritmaları 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 eritmalarini suyultirilgan va kontsentrlangan eritmalarga ajratish kriteriysi bormi?
10. Polimer eritmaları uchun Raul qonunidan chetga chiqishni tushuntiring.
11. Polimer eritmaları uchun Vant-Goffning tenglamasi qanday kurinishga ega?
12. Polimerlarni suyultirilgan eritmaları 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?

MA`RUZA №19

MAVZU: ENG MUHIM SINTETIK VA TABIIY POLIMERLAR

Reja:

1. Polietilen va polibutadienning olinishi va ishlatilishi.
2. Polivinilxlorid va polivinilacetatning olinishi va xossalari.
3. Poliakrilonitril va polimetakril kislotani olish usullari va xossalari

Foydalanilgan adabiyotlar

1. M.A. Askarov, O.M. Yoriev, N. Yodgorov “Polimerlar fizikasi va ximiyasi”, T., O`qituvchi, 1993 yil, 348 bet
2. Asqarov M.A., Ismoilov I.I. Polimerlar kimyosi va fizikasi, Toshkent, “O`zbekiston“, 2004, 416 b G.P.

Yuqoriii molekulyar birikmalar makromolekula zanjirining tuzilishiga qarab karbozanjirli va geterozanjirli sinflarga bo`linadi:

I. Karbozanjirli polimerlar:

- | | |
|--|--|
| 1) to`yingan poliuglevodorodlar; | 1) Zanjirida kislorod bor polimerlar; |
| 2) to`yinmagan poliuglevodorodlar; | a) oddiy va murakkab sintetik poliefirlar; |
| 3) poliuglevodorodlarning galoidli hosilalari; | b) sellyuloza va uning hosilalari; |
| 4) polikarbon kislotalar va ularning hosilalari; | 2) Zanjirida azot bor polimerlar; |
| 5) polispirtlar va ularning hosilalari; | 3) Zanjirida oltingugurt bor polimerlar; |
| 6) poliaminlar va ularning hosilalari; | 4) elementorganik polimerlar. |
| 7) polial`degid va poliketonlar; | |
| 8) poliaromati k birikmalar. | |

9) II.

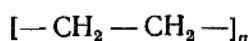
Geterozanjirli polimerlar:

Polimerlarni turli sinf va guruhlarga bo'lishning bu sxemasiga ularning tarkibi asos qilib olinganligi tufayli bu erda chiziqli, tarmoqlangan va to'rsimon yuqori molekulyar birikmalar alohida-alohida guruhlarga ajratilmaydi. Bunday polimerlar o'zining ximiyaviy tarkibiga ko'ra yukoridagi guruhlardan biriga kiradi.

endi yuqorida eslatib o'tilgan tartibda karbozanjirli va geterozanjirli polimerlarning umumiy xossalari va ularning ba'zi vakillari xaqida batafsil tuxtalib utamiz.

1. Polietilen va polibutadienning olinishi va ishlatilishi.

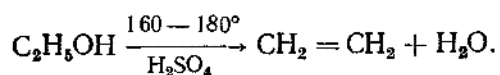
Polietilen



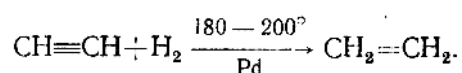
Poliiolefin birikmalarning eng oddiy vakillaridan biri — polietilen etilenni polimerlash yuli bilan olinadi. etilenning o'zi esa quyidagi usullar bo'yicha olinadi:

1) etilenning tabiiy gaz, neft va uning tarkibidagi gazlardan olinishi. Neftni qayta ishlash natijasida olinadigan birikmalar va bunda chiqadigan gazlar etilen va uning hosilalarni hosil qilishda eng arzon xomashyo hisoblanadi. Shuning uchun ham ham sanoatda etilen, asosan, ana shu usul bilan olinadi. etan, propan, butan va boshqa to'yingan uglevodorodlardan etilen hamda propilen hosil qilish uchun ularni 800—900°S, 20—30% xromli po'lat aralashmasidan iborat katalizator ishtirokida krekinglab ajratib olinadi.

2) Etilenning etil spirtidan olinishi. Bu usul klassik usullardan biri bo'lib, etil spirtni alyuminiy oksidi bilan sul'fat kislotada ishtirokida 160—180°Sda katalitik degidratlab olinadi.



3) Etilenni acetilendan olish. Acetilenni palladiy katalizatori ishtirokida 180—200°C da katalitik gidrogenlab, etilen hosil qilinadi:



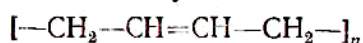
Yuqorida keltirilgan uch xil usul bo'yicha olingan etilening polimerlanish xususiyati ham turlicha bo'ladi. Chunki xomashyo sifatida ishlatiladigan dastlabki moddalar tarkibida ba'zan aralashmalar ham uchraydi; bu aralashmalar oz bo'lsa ham etilening polimerlanishiga xalal beradi.

etilen oddiy sharoitda gaz,—103,8°C da qaynaydi va — 169,4°C da kristallanadi. etilenni dastlab 1884 yilda rus olimi Gustavson alyuminiy bromid ishtirokida polimerlab, polietilen olishga muvaffaq bo'lgan.

;Hozir etilen bir necha usulda polimerlanadi. Turli usullarda sintez qilingan polietilen makromolekulalarning tuzilishi, katta-kichikligi va o'zaro joylashish tartibi bilan farqlanadi, shu sababli ularning fizik-mexanik xossalari ham turlicha bo'ladi. Sanoatda polietilen, asosan, quyidagi uch-usulda ishlab chiqariladi:

1. Yuqori bosim ostida etilenni radikal iniciatorlar ishtirokida polimerlash.
2. O'rtacha bosim (4—5 MPa) va turli metall oksidlari ishtirokida etilenni katalitik polimerlash.
3. Atmosfera bosimi yoki past bosim (0,—0,3 MPa) da etilenni metallorganik kompleks katalizatorlar ishtirokida polimerlash.

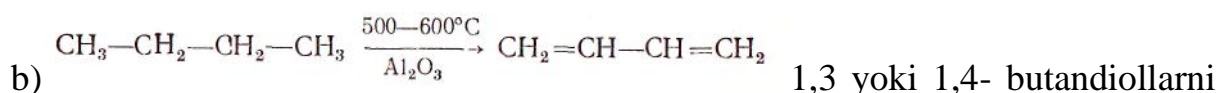
Полибутадиен



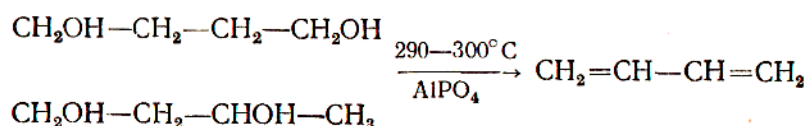
Polibutadien divinil (1,3-butadien)ni polimerlash natija-sida hosil bo'ladi.

Divinilni birinchi marta S. V. Lebedev etil spirtidan sintez qilgan. Dozir u sanoatda, asosan, neft va tabiiy gazlardan olinadi. Bu gazlar neftni krekinglash jarayonida ham xrsil bo'ladi. Butadion asosan quyidagi usullar bilan olinadi:

a) butan va buten gazlar aralashmasini yuqori temperatura da metall oksidlari katalizatorligida degidrogenlash;

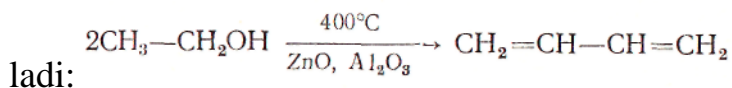


katalizatorlar ishtirokida degidratlash:



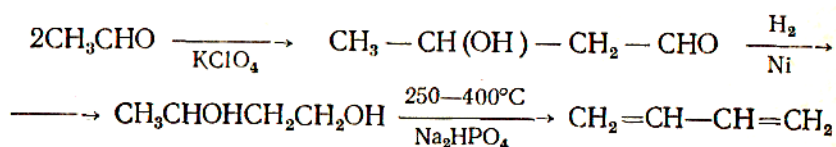
Bu reaksiya yuqori bosim va 290—300°S temperaturada alyuminiy fosfat katalizatorligida sodir bo`ladi;

v) S. V. Lebedev usuli bo`yicha etanol yuqori temperaturada metall oksidlari ishtirokida degidratlansa, butadien hosil bu



Bunda toza butadien olinsa ham, etanol oziq-ovqat mahsulotla-ridan sintez qilinganligi tufayli bu usul kam qullanilar edi. Sunggi yillarda etanolni etilendan sintez qilish usuli kashf etilgach, divinil Lebedev usuli bo`yicha yana olinadigan bo`ldi;

g) sirka al`degidni aldol` kondensatlash va hosil bo`lgan diolni degidratlash yuli bilan ham butadien olish mumkin:



Butadien oddiy sharoitda gaz,— 4,5°C da qaynaydi,— 190°C da kristallanadi.

Suyuq holdagi toza butadien oddiy sharoitda juda sekin po-limerlanadi. Butadienni isitish yoki unga nur ta`sir ettirish bilan polimerlanish tezligini oshirish mumkin. Biroq, bu usul bilan hosil kilingan polibutadienning molekulyar massasi uncha yuqori emas. Bu usul sanoatda qullanilmaydi.

Butadienni sanoat miqyosida polimerlash katalitik (natriy metali) va iniciator birikmalar yordamida keng amalga oshiriladi. Uni massada olinadigan bo`lsa, mahsulot molekulyar massa jihatidan ancha polidispers bo`ladi. Chunki butadienning polimerlanishi ekzotermik reaksiya bo`lib, bunda ajralib chiqayotgan issikushk polimer makromolekulalarini qisman destrukiyalaydi.

Polimerlanish eritmada, ayniqsa, emul`siyada olib borilsa, makromolekulalar parchalanishi bartaraf bo`ladi, chunki reak-ciyada chiqadigan iseiqlik suv yoki erituvchiga yutilib, temperatura ancha pasayadi.

Sanoatda polibutadien olish monomerning suvdagi emul'siya-sini kislotalar katalizatorligida polimerlashga asoslangan. Bu usulda olingan polibutadien lateks holatda bo`ladi va uni eritmadan elektrolitlar qushish bilan cho`kmaga tushiriladi.

Polimerlanish monomerning 1,4- birikishi asosida bo`ladi:

Divinil birikmalarni polimerlashning S. V. Lebedev kashf etgan usuli katta ahamiyatga ega. Bu usulga binoan suyuq butadien yoki uning organik suyuqliklar (benzin, ksilol, ciklogeksan) dagi eritmasi natriy metalli ishtirokida polimerlanadi. Zan-jir tarmoqlanib ketmasligi va polimer polidispers bo`lib qol-masligi uchun eritmaga modifikatorlar ham qo`shiladi. Modifikatorlar sifatida sirka al`degid, vinil efirlari, ketonlar, dioksan kabi birikmalar ishlatiladi.

Gaz x/eldagi butadienni natriy metalli ishtirokida uzluk-siz polimerlash sanoatda qullaniladigan eng asosiy texnologik usul hisoblanadi. Bu usulga muvofiq, tozalangan butadien 30— 35°C da 0,3—0,5 MPa bosimda natriy metallining kerosindagi suspenziyasi va alifatik organik kislotalar (olein, pal`mitin, stearin kislotalar aralashmasi orqali utkaziladi).

Polimerlanish sharoitiga qarab polibutadienning molekulyar massasi 25000 dan 750000 gacha bo`ladi. Polibutadien aromatik va alifatik uglevodorodlar hamda ularning xlorli hosilalarida yaxshi eriydi, suvni esa deyarli shimmaydi. U issikda ancha chi-damli, 220°C da depolimerlana boshlaydi. Polibutadien kislorod ta`sirida tez oksidlanadi, ul`trabinafsha nurlar ta`siri-da esa parchalanadi. Natriy metalli katalizatorligida olingan polibutadien «buna» deb ataladi. U uzining ko`p xossalari bilan tabiiy kauchukdan qolishmaydi.

2. Polivinilxlorid va polivinilacetatning olinishi va xossalari

Polivinilxlorid

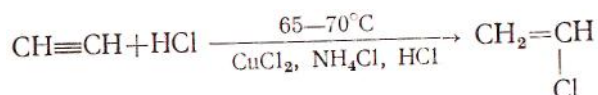
Polivinilxlorid vinilxloridni $\left[\begin{array}{c} -\text{CH}_2 - \text{CH}- \\ | \\ \text{Cl} \end{array} \right]_n$ organik erituvchilarda yoki suspenziyada, emul'siyada, massada radikal iniciatorlar ishtirokida polimerlab olinadi.

Vinilxlorid esa amalda quyidagi usullar bilan olinadi:

1. a) amaliy tajribada ishqoriy muhitda (NaOH spirtidagi

suspenziyasi)
$$\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Cl} + \text{NaOH} \xrightarrow{70^\circ\text{C}} \text{CH}_2=\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}$$
 70°C da dixloretni degidroxlorlab olinadi;

b) acetilenni katalizatorlar ishtirokida gidroxlorlab olish mumkin:



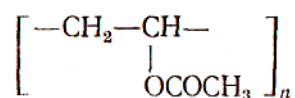
2. Sanoatda acetilenni gaz fazasida kontakt usuli bilan 120—220°S da katalizatorlar (HgCl₂; VaS₁₂) ishtirokida gidroxlorlab olinadi. Toza monomerni po`lat idishlarda —50 dan —30°S gacha uzoq vakt ingibitorsiz saqlash mumkin.

Vinilxlorid o`ziga xos yoqimli, xidli, rangsiz gaz, zichligi — 15°C da 0,9730 g/sm³, suyulish harorati —153,8°C,—13,8°C da qaynaydi. Narkotik modda, juda oz mikdori boshni aylantiradi, Havoda eng yuqori mikdori 0,5% dan oshmasligi keraq Polivinilxlorid chizikli tuzilishga ega, oq qattiq modda. Polimerlanish sharoitiga qarab uning kristallik darajasi 10 dan 35% gacha bo`lishi mumkin. Texnik polivinilxloridning molekulyar massasi 16000—30000, zichligi 1350—1460 kg/m³, shishalanish harorati 87—95°S, 150°C da parchalanadi; ketonlarda, efirlarda,

xlorli uglevodorodlarda eriydi.

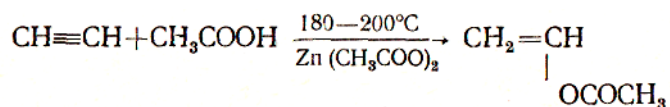
Polivinilxlorid xalq xujaligining turli tarmokdarida juda ko`p mikdorda ishlatiladi. Sun`iy charm, qurilish materiallari (lenoleum) har xil apparatlarning ehtiyot qismlari, naychalar, ma`lum mikdorda tola ham olinadi.

Polivinilacetat.

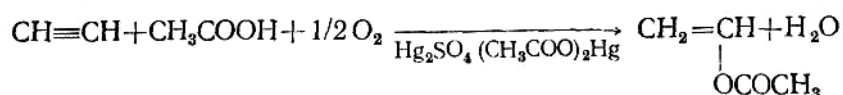


Polivinilacetat vinilacetatni turli sharoitda polimerlash natijasida hosil qilinadi. Vinilacetat esa amalda quyidagi usullardan biri bo`yicha sintez qilinadi;

1) Sirka kislota buri bilan acetilenni 180—220°S da ak-tivlangan kumir ishtirokida o`zaro ta`siri natijasida:

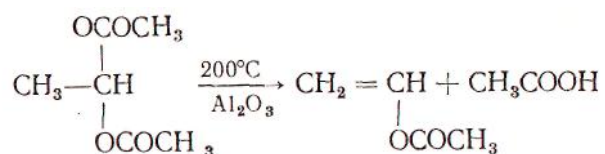


yoki suyuq fazada acetilen bilan sirka kislotasini 50 — 80°S da o`zaro ta`siridap:

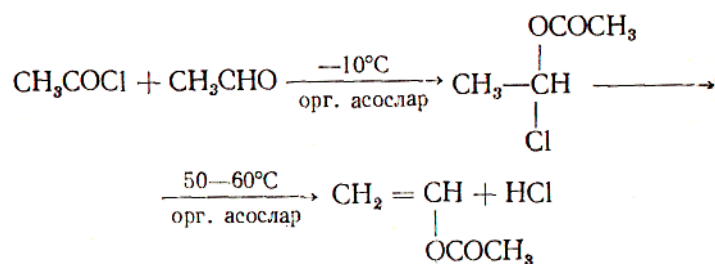


Katalizator sifatida simob, rux va kadmiy sul`fatlar; si-mob, ruh kadmiy acetatlar. ham ishlatilishi mumkin;

2) etilendiacetat (metilmalon yoki yantar dikislotasi dime-til efiri)ni yuqori katalizatorlar (alyuminiy oksid, organik sul`fokislotalar) ishtirokida parchalash yuli bilan:



3) acetyl xlorid va sirka al`degidni o`zaro biriktirib ol-din hosil bo`lgan a-xlor etilacetat organik asoslar ishtirokida degidroxlorlansa, vinilacetat hosil bo`ladi:



Katalizator sifatida piridin, dimetilanilin va hokazolar ishlatiladi.

Toza vinilacetat oddiy sharoitda rangsiz, xushbuy suyuqliq 73°S da qaynadi va — 100,2°S da muzlaydi. Vinilacetat kisko-rod-siz muhitda barkaror, u hatto 150°S gacha klzdirilganda ham polimerlanmaydi. Vinilacetat narkotik va toksik modda bo`lib, yuqori nafas yullari hamda kuz kosachasi atrofini yalliglaydi, uning havodagi ruxsat etilgan mikdori 0,01 mg/l ga teng.

Amalda vinilacetat massada, eritmada, emul'siya va suspen-ziyalarda polimerlanadi.

Massada polimerlanish uchun uni organik va anorganik perok-sidlar, perkarbonat, perborat, persul'fat yoki perfosfatlar ishtirokida reaktorda 80—110°S da qizdiriladi. Polimerlanish muddatining uzayishi, haroratning kutarilishi yoki iniciator miqdorining ortishi hosil bo`ladigan polivinilacetat molekulyar massasining kamayishiga sabab bo`ladi.

Vinilacetat govori haroratda havo kislorodi ishtirokida ham oson polimerlanib, avval qovushoq, keyin qattiq, lekin molekulyar massasi kichik polimer hosil qiladi.

Vinilacetatni eritmada polimerlashda erituvchi sifatida turli organik suyuqliklar (spirtlar, xlorlangan ulevodorod-lota kabi organik suyuqliklarda eriydi, 80—120°C da elastic holatga utadi.

Vinilacetatii emul'siyada polimerlash 30—70°C da turli peroksidlar ishtirokida olib boriladi, emul'gator sifatida so-vunlar, alkil va arilsul'fokislotalar, natriy stearat, natriy pal'mitat va shunga o`xshashlar ishlatiladi.

Polivinilacetat rangsiz, qattiq modda, amorf polimerlar jumlasiga kiradi. U acetonda yaxshi, benzol va xloroformda oz eriydi. Uning shishalanish harorati T_{sh} 28°C, parchalanish haro-rati T_{dest} 170°C, molekulyar massasi 10000 dan 1600 000 gacha bo`ladi.

Polivinilacetatning ishlatilish sohalari, asosan, uning molekulyar massasining katta-kichikligiga bog`liq. Undan ko`pincha polivinil spirt va polivinilacetatlar sintez qilinadi.

Polivinilacetatning yumshash harorati ancha past bo`lgani tu-fayli u plastmassa sifatida kam ishlatiladi. Molekulyar massasi yuqori bo`lmagan polivinilacetatdan turli elim, lak va bu-yoklar tayyorlanadi. Undan olingan elimlar gazlama, chinni, shisha, charm, yogoch, metall va plastmassalarni bir-biriga yaxshi yopishtiradi.

Polivinilacetat laklari tiniq, rangsiz, issiklik va suv ta`siriga chidamli, turli materiallar sirtiga yaxshi yopishadi. Ularning sanoatda axamiyati katta. Shuning

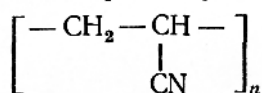
uchuy hozirgi vaqtda ular keng masshtabda ishlab chiqariladi va agofleks, bekson, resol`vel, lemaq novil` kabi nomlar bilan yuritiladi.

Polivinilacetat kraxmal urnida paxta, jun, sun`iy va sintetik tolalarni oxrrlashga hamda gazlamalarga gijimlanmas-lik xususiyati berishda keng k/ullaniladi.

Bulardan tashkari, polivinilacetat linoleum olish uchun ham ko`p miqdorda ishlatiladi. Chunki u ishqalanish paytida kam ediriladi va turli suyu^liklar, kuyosh nuri va ul`trabinafsha nurlar ta`siriga chidamlidir. Shuning uchun polivinilacetatdan tayyorlangan linoleumlar polixlorvinildan qilingan linoleum-larga Karaganda sifatli bo`ladi. Polivinilacetatning suvli dis-persiyasi buyoq ishlab chiqarishda, polimerbetonlar tayyorlashda ^amda poligrafiya sanoatida keng ishlatiladi.

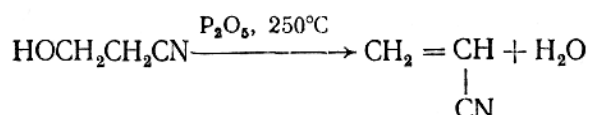
4.Poliakrilonitril va polimetakril kislota o'lish usullari va xossalari

Полиакрилонитрил

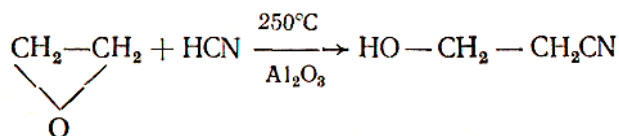


Poliakrilonitril akrilonitrilni polimerlash natijasida hosil bo`ladi. Akrilonitrilning uzi esa quyidagi usullarda sintez cilinadi;

1) etilenciangidrinni degidratlab:

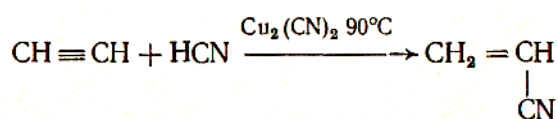


etilenciangidrinning uzi etilen oksiddan sintez kilinzdi:



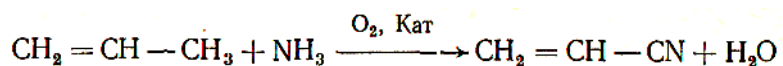
Har ikkala jarayon sanoatda uzluksiz ravishda amalga oshi-riladi.

2) Acetilenga mis (I) cianid katalizatorligida cianid kislota biriktirib olinadi:



Cianid kislota kuchli zahar bo`lgani uchun bu usul sanoatda kam qullaniladi;

3) Propilen va ammiakdan katalizator va kislorod dectirokida:



Akrilonitril — utkir hidli, rangsiz suyuqliq 83°S da muz-laydi va 77,3 S da qaynaydi. Zichligi 0,8060 g/sm³. Toza akrilonitril juda barcaror, hatto kislorod ishtirokida ham 150—200°S da polimerlanmaydi.

Amalda akrilonitril eritmada, emul`siyada va ba`zan mas-sada polimerlanadi.

Akrilonitrilning benzol, toluol kabi organik erituvchilar-dagi eritmasiga benzoil peroksid qo`shib, 90—100°S atrofida qizdirilsa, u juda tez polimerlanadi.

Akrilonitrilning suvdagi emul`siyasi ham benzoil peroksid ishtirokida 50° atrofida qizdirilganda poliakrilonitril h0-sil qilinadi.

Akrilonitril peroksidlar ishtirokida 70—100°S atrofida massada ^am juda tez polimerlanadi. Reaksiyaga olingan iniciator miqdori 1 % dan ortiq bo`lsa, polimerlanish portlash bilan borishi ham mumkin.

Poliakrilonitril oq, qattiq polimer. Uning molekulyar mas-sasi 80 000 bilan 250 000 orasida. Zichligi 1,14—1,15 g/sm³. Bu polimer faqat dimetilformamid kabi erituvchilarda va rux xlorid, litiy bromid, natriy rodanid kabi tuzlarning koncentrlangan eritmalarida eriydi. Poliakrilonitril oddiy sharoitda amorf va shishasimon, qizdirilganda ham yuqori elastik holatga utmaydi. Chunki poliakrilonitrilning yumshash harorati parcha-lanish haroratidan ancha yuqori. U 300—350°S atrofida parcha-lanib, turli gaz moddalar ^osil kiladi.

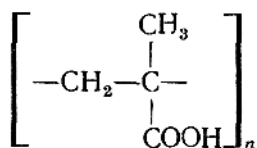
Poliakrilonitrildan sanoatda, asosan, sun`iy tolalar olinadi. Bunday tolalar akrilan, redon, vonnel`, kreslan, kashmi-lan, akril`, kurtel` kabi nomlar bilan mashhur. Tolalar sifat jihatidan tabiiy jun tolasidan qolishmaydi. I

Akrilonitril butadien, metilmetakrilat, akrolein, akril kislota, stirol kabi vinil monomerlar bilan sopolimerlanadi. Bunday sopolimerlar issikda, turli organik suyuq/shklar (ay-niqsa, benzin va yoglar) ta`siriga chidamli bo`lgani uchun texnikada keng kulamda ishlatiladi. Uning butadien bilan olingan

peroksid, natriy peroksid, benzol peroksid, azometan, **tetra-**butildifeniletan kabi birikmalar ishlatiladi.

Polimetakril kislota metakril (a-metilakril yoki 2-metil-propen) kislota ni turli usullar bilan polimerlash natijasida hosil qilinadi.

Полиметакрил кислота

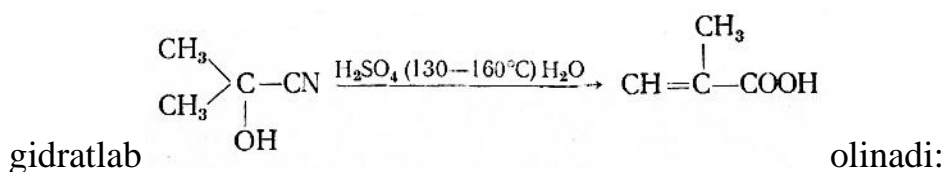


Metakril kislota kuyidagi usullarda olinadi:

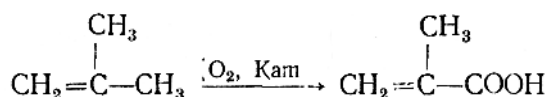
1) a-oksiizomoy kislota nitrili (acetoniangidrin)dan, uni maxsus sharoitda bir vaktning o`zida xam gidrolizlab,

ham

de-



b) Izobutildan uni kislorod bilan katalitik oksidlab olinadi.



Metakril kislota'—rangsiz, utkir xtdli suyuqliq 160,5°Sda qaynaydi va 16°S da qotadi, zichligi 1015 kg/m³. Toza metakril kislota azot atmosferasida govori d^aroratda ham barqaror, le-kin kislorod ishtirokida oson polimerlanadi. Polimerlanish ISSIQLIGI 66,3 kJ/mol`. U issiq suv bilan har qanday nisbatda aralashadi. Spirtda, xloroformda, efirlarda oson eriydi.

Uni massada yoki eritmada polimerlanadi. Metakril kislota ning blokdagi yupqa catlami 100—130°C atrofida peroksid-lar ishtirokida cizdirilsa, polimetakril kislota hosil bo`ladi. Iniciator sifatida kislota yoki kislota tabiatli kataliza-torlardan ham foydalanish mumkin.