ЎЗБЕКИСТОН РЕСПУБЛИКАСИ
ОЛИЙ ВА ЎРТА МАХСУС ТАЪЛИМ ВАЗИРЛИГИ

НАМАНГАН МУҲАНДИСЛИК-ҚУРИЛИШ ИНСТИТУТИ

Кимёвий технология кафедраси

Абдуллаев М., Хайитов Б.

Юқори молекуляр бирикмалар кимёси

фанидан

Маърузалар матни

Наманган – 2017

Ушбу маърузалар матни таълим соҳаси 5111000 - Касб таълими (Кимёвий технологияси) йўналишининг бакалавриат босқичидаги талабалар учун Юқори молекуляр бирикмалар кимёси фанидан амалдаги дастурлар асосида ёзилган.

Маърузалар матни НамМҚИ «Кимёвий технология» кафедрасида кўриб чиқилди ва 2017 йил 28 августдаги №1 сонли қарори билан маъқулланди.

Тузувчи: М.Абдуллаев - НамМҚИ «Кимёвий технология» кафедраси доценти, к/х.ф.н.

Б.Хайитов- НамМҚИ «Кимёвий технология» кафедраси ассистенти

Тақризчи: З.Тўраев - НамМҚИ «Кимёвий технология» кафедраси доценти, т.ф.н.

Сўз боши.

Ушбу маърузалар матни Юқори молекуляр бирикмалар кимёси фани бўйича ўкув юкламасида 18 соатлик маруза дарслари бўлган 5140900 - Касб таълими (Нефть ва нефть-газни қайта ишлаш технологияси) таълим йўналишларининг амалдаги дастурлари асосида тайёрланган. Маруза матни талабалардан юқори молекуляр бирикмаларни узоқ йиллардан бери ишлатиб келиниши ва бу соҳанинг Ўзбеистонда ривожланиш тарихи билан қисқача таништиради. Юқори молекуляр бирикмаларни ўзига хос атамалари, хоссалари билан таништиради. Матнда қисқача қилиб юқори молекуляр бирикмаларни синтез қилиш реапкциялари полимерланиш, поликонденсатланиш ва полимеранологик ўзгариш реакциялари тўғрисидаги тушунчалар, турлари, механизмлари келтирилган. Полимерлар синтез қилишни саноатда ишлатиладиган асосий технологик усуллари блокда (массада), суспензияда, эритувчида полимер олиш технологияларининг мазмуни, ютуқлари, камчиликлари келтирилган.

1 - МАЪРУЗА

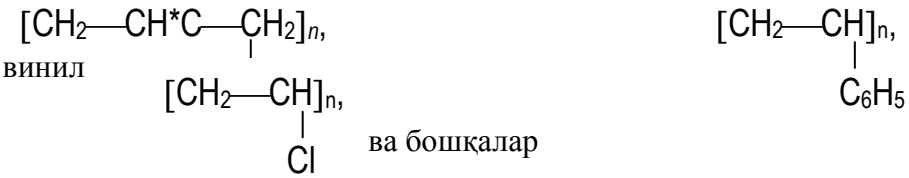
Юқори молекуляр бирикмалар, уларнинг тавсифи:

Табиатда кўплаб учрайдиган моддалар ичида юқори молекуляр бирикма (ЮМБ)лар ўзининг ажойиб хусусиятлари бўйича бошқа қуйи молекуляр моддалар ҳамда коллоид эритмалардан ажралиб туради. Улар аввало тола, парда ҳосил қиладилар, эритмалари эса жуда қуюқ (қовушқоқлиги юқори). Физикавий хоссалари билан ҳам ажралиб туради. Бундай моддаларга целлюлоза, крахмал, оқсил, каучук ва ҳоказолар киради. Инсониятга зарур бўлган бундай моддалар табиати XX асргача тўла ўрганилмаган эди. Немис олими Г.Штаудингернинг чуқур изланишлари натижасида юқорида кайд этилган моддалар жуда катта - гигант молекулалардан тузилганлиги маълум бўлди. Уларнинг молекулалари шунинг учун *макромолекула* (*йирик молекула*) деб, моддаларни эса *юқори молекуляр моддалар* деб аташ таклиф қилинди. Шу даврдан бошлаб ЮМБларнинг тузилиши, ҳосил бўлиши, хоссалари маълум равишда ўрганиб борилди. Бу изланишлар натижасида табиатда ҳосил бўлган ЮМБларни таркибини ўзгартириш ҳамда уларни ўрнини босадиган моддалар ҳам синтез қилина бошланди. Шундай қилиб ЮМБларни табиий, сунъий ва синтетик гуруҳларга бўлиш мумкин бўлди. Илмий текширишлар натижасида целлюлоза, каучук каби ЮМБлар жуда мураккаб тузилишга эга бўлишидан қатъий назар, улар макромолекулаларида бир хил қисмларининг қайтарилиши натижасида ҳосил бўлиши маълум бўлди. Масалан, каучукда бундай қисм изопрен, целлюлозада эса глюкоза бир-бирига бир неча минг бор бирикишидан ҳосил бўлган экан. Макромолекуладаги ана шундай такрорланиб келган қисм звеноларни *элементар звенолар* деб аталади. Шундай қилиб, молекулалари бир хил элементар звеноларнинг бир-бири билан бирикишидан ҳосил бўлган моддалар *юқори молекуляр бирикмалар* ёки оддий қилиб *полимерлар* (поли - кўп, мер - ўлчов) деб атала бошланди. Полимерлар тушунчасини ҳам фанга немис олими Г.Штаудингер таклиф қилган.

Юқори молекуляр бирикмалар, полимер, мономер, олигомер, тушунчалари

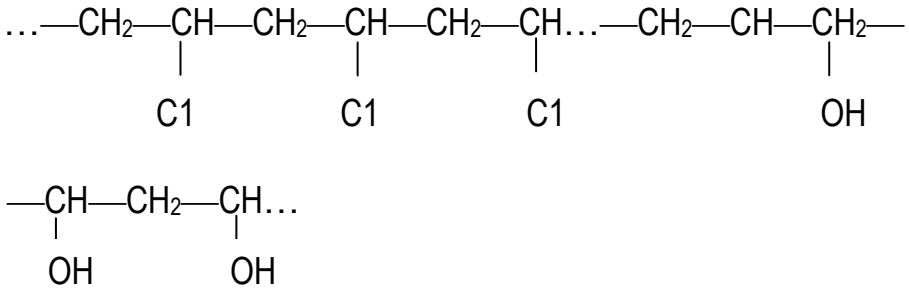
Улкан молекулалар кўплаб даврий равишда қайтарилувчи элементар ҳалқалардан ташкил топган органик бирикмаларга юқори молекуляр бирикмалар (ЮМБ) деб айтилади. Одатда улар макромолекула деб ҳам аталади. Бошқача қилиб айтганда, молекуласи мингта ва ундан кўп атомларнинг ўзаро ковалент боғланишидан ҳосил бўлган органик бирикмадир. Масалан, полиэтилен макромолекуласи $[CH_2 — CH_2]_n$, табиий каучук
полистирол

полихлор винил

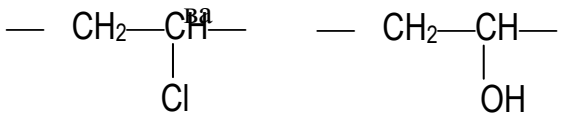


ва бошқалар

Кўпчилик табиий ва суньий полимерларнинг макромолекулалари кўп марта такрорланадиган бир хил атомлар группаси – элементар ҳалқалардан ташкил топган бўлади. Масалан, поливинил хлорид ва поливинил спирт макромолекуласи:



Элементар ҳалқа – мономер қолдиқ



тузилгандир. Лекин полимерларни формуласини кўпинча йиғиқ ҳолда, яъни

$[CH_2—\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}]_n$ ва $[CH_2—\underset{\underset{OH}{|}}{CH}]_n$ билан ифодаланади.

Юқори молекуляр бирикмаларни кўпинча полимерлар деб юритилади (poly грекча сўз бўлиб – кўп, meros-бўлак деган маьнони англатади). Шунинг учун полимерларнинг молекуляр массаси 5000 у.б. дан бир неча миллионгача бўлиши мумкин. Полимерларни синтез қилишда ишлатиладиган паст молекуляр бирикмалар мономерлар дейилади. Полимерлар формуласидаги «n» индекси макромолекуладаги элементар ҳалқалар сони бўлиб, юқори молекуляр бирикмаларнинг полимерланиш даражаси (P) ни ифодалайди ва қуйидаги формула билан топилади:

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

бунда *M*P·m,* яьни полимернинг молекуляр массаси *(M)* унинг элементар ҳалқаси молекуляр массасининг *(m)* полимерланиш даражаси *(P)* га кўпайтмасига тенг. Полимерланиш даражаси юқори бўлган бирикмаларни юқори молекуляр полимерлар, паст бўлганларни олигомерлар дейилади.

Полимерларда макромолекула ҳалқаларининг кимёвий таркиби бир хил бўлиб, улар занжирда бир неча марта қайтарилишларига қарамай, ўзларининг фазовий тузилишлари билан фарқланадилар. Бундай кетма-кет қайтарилиш идентик даври дейилади. Масалан: табиий каучук ва гуттаперча бир хил элементар ҳалқалардан ташкил топишига қарамай, улар бир-биридан изопрен ҳалқаларининг фазовий жойланиши билан фарқланадилар.

Табиий каучукнинг идентик даври икки изопрен ҳалқасидан ташкил топган ва ўлчами 0,816 нм га тенг. Гуттаперчада эса идентик даври бир изопрен ҳалқасидан иборат ва у 0,48 нм га тенг. Кристалл ҳолидаги транс-полиизопрен тузилишга эга гуттаперчадан, цис-полизопрен тузилишга эга табиий каучукка ўтишда идентик даври ўлчови икки баробар ортиши, яьни 0,96 нм га тенг бўлиши керак эди. Лекин, изомерлардаги углерод-углерод боғлари валентлик бурчаклари ва атомлараро масофанинг ўзгарганлиги туфайли табиий каучук макромолекуласининг идентик даври 0,816 нм га тенг бўлиб қолди.

Кристалл ҳолдаги икки этиленнинг макромолекуласи бир текисликдаги синиқ чизиқсимон углеводород занжиридан иборат бўлиб, унинг идентик даври 0,253 нм га тенг.

Таркибида винил радикали бўлган мономерлар α-ўрин алмашган ҳосилаларининг полимер занжирларида ўринбосар-радикал R ҳар хил фазовий ҳолатда жойлашган бўлиши мумкин. Полимерланиш жараёнида мономерлараро боғ ҳосил бўлиши ўринбосар жойлашган биринчи углеродлар орасида α, α-боғланиш (бош-бошга) ёки иккинчи углеродлар орасида β, β-боғланиш (дум-думга) тарзида бўлиши мумкин.

$$n\overset{\beta}{CH_2}=\underset{\underset{R}{|}}{\overset{\alpha}{CH}} \longrightarrow \ldots-\overset{\beta}{CH_2}-\underset{\underset{R}{|}}{\overset{\alpha}{CH}}-\underset{\underset{R}{|}}{\overset{\alpha}{CH}}-\overset{\beta}{CH_2}-\overset{\beta}{CH_2}-\underset{\underset{R}{|}}{\overset{\alpha}{CH}}-\underset{\underset{R}{|}}{\overset{\alpha}{CH}}-\overset{\beta}{CH_2}-$$

занжирдаги боғланиш мунтазам α, β -боғланишда бўлиши ҳам мумкин:

Булардан ташқарии, макромолекулада маномер ҳалқалар аралаш, яьни α,α ва β,β - боғланишлар тарзида учраши мумкин.

$$nCH_2=\underset{\underset{R}{|}}{CH} \longrightarrow \ldots-\overset{\beta}{CH_2}-\underset{\underset{R}{|}}{\overset{\alpha}{CH}}-\overset{\beta}{CH_2}-\underset{\underset{R}{|}}{\overset{\alpha}{CH}}-\overset{\beta}{CH_2}-\underset{\underset{R}{|}}{\overset{\alpha}{CH}}-\ldots$$

$$-\overset{\beta}{CH_2}-\underset{\underset{R}{|}}{\overset{\alpha}{CH}}-\underset{\underset{R}{|}}{\overset{\alpha}{CH}}-\overset{\beta}{CH_2}-\underset{\underset{R}{|}}{\overset{\alpha}{CH}}-\overset{\beta}{CH_2}-\underset{\underset{R}{|}}{\overset{\alpha}{CH}}-\overset{\beta}{CH_2}-\overset{\beta}{CH_2}-\underset{\underset{R}{|}}{\overset{\alpha}{CH}}-\overset{\beta}{CH_2}-\underset{\underset{R}{|}}{\overset{\alpha}{CH}}-\ldots$$

Макромолекула занжирида R нинг фазовий жойланишига қараб ҳар хил стериоизомерлар бўлиши мумкин. Масалан, полипропиленда CH_3 –группанинг фазовий ҳолатига қараб полимерлар молекуласи уч хил стериоизомер конфигурацияда бўлади. Яьни:
а) атактик полимерларда CH_3 группалар бетартиб жойлашган бўлади:

б) изотактик полимерларда ҳамма CH_3- группалар асосий макромолекула занжиридан бир томонда жойлашган бўлади:

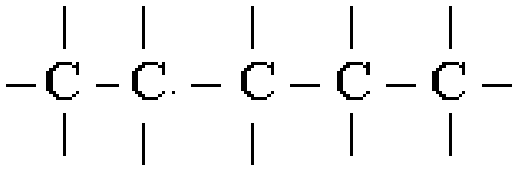
в)синдиотактик полимерларда CH_3 – группалар асосий макромолекула занжиридан икки томонга навбатма-навбат алмашиниб жойлашган бўлади:

Изотактик ва синдиотактик тузилишдаги полимерлар умумий –стерио тартибли полимерлар группасини ташкил қилади. Полимерларнинг бу стериоизомерлари макромолекуладаги элементар ҳалқанинг оптик активлиги билан аниқлнади. Бундай тузилишдаги полимерларда макромолекулалар зич жойлашган бўлиб, занжирлар бир-бири билан максимал даражада яқин жойлашади. Ҳамма юқори молекулалар, бирикмалар шундай мунтазам такрорланувчи бир хил мономер ҳалқалардан ташкил топавермайди, баьзи ЮМБ макромолекуласи кимёвий тартиби жиҳатидан бир-биридан фарқ қиладиган ва турли тартибда жойлашган элементар ҳалқалардан ташкил топган бўлади.

Юқори молекуляр бирикмалар тузилиши ва физик-механик хоссаларини ўзига хослиги. Юқори молекуляр бирикмалар асосий занжирининг ту-зилишига кўра иккита катта синфга бўлинади:

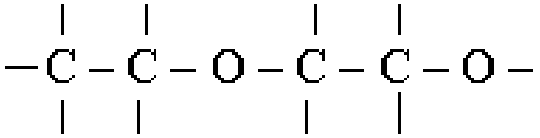
1. *Карбозанжирли* полимерлар; 2. *Гетерозанжирли* полимерлар.

Карбозанжирлн полимерлар молекуласининг ий занжири фақат углерод атомидан иборат бўлади:



Углероднинг қолган боғлари водород, алкил, арил ва бошқа элемент атомлари билан боғланган бўлиши мумкин. Масалан, полиэтилен: $[–CH_2–CH_2–]_n$

Гетерозанжирли полимерлар макромолекуласининг асосий занжирида углерод - углерод боғидан ташқари кислород ёки азот, олтингугурт, ёхуд фтор, кремний ва бошқа элемент атомлари бўлиши мумкин. Масалан:

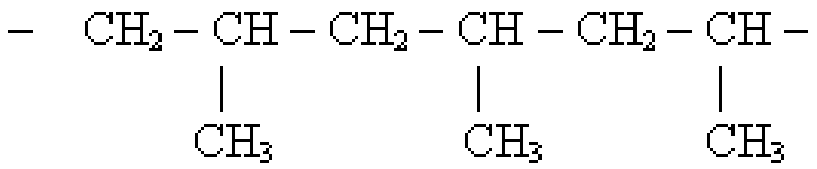


Бундай полимер вакилларига оқсил, целлюлоза, пектин; синтетик полимерлардан капрон, найлон мисол бўла олади.

ЮМБлар занжирннинг тузилишига кўра чизиқсимон, тармоқланган, тўрсимон тузилишли полимерларга ҳам бўлинади.

Қўшбоғнинг бўлишига қараб макромолекулалар "цис" ва "транс" геометрик изомерлар ҳолатида бўлиши мумкин. Бундан ташқари полимер макромолекуласидаги

функционал гуруҳларни бир-бирига нисбатан жойлашиши бўйича стереоизомерлар бўлиши мумкин. Масалан, метилен гуруҳини полимер занжирига нисбатан бир хил жойлашиши натижасида изотактик (изо - бир хил, тактик - тартиб), турли хил тартибда бўлса синдиотактик (син - бирга, дио - икки), тартибсиз жойлашишига кўра атактик (тартибсиз) полимер занжирлари ҳосил бўлади:



Бундай изомерлар конфигурацион ўзгаришлардир. Бундан ташқари конформацион ўзгаришлар ҳам бўлиши мумкин. Масалан, макромолекула ўралма (клубок), глобуляр (юмалоқ), буралма (спирал), қаттиқ таёқча, тирсакли вал ва ҳоказо конформацияларда бўлиши мумкин. Бу ўзгаришлар эритмада содир бўлади.

Полимерлар тузилишининг ўзига хос хусусиятлари: Полимер моддаларнинг физик-кимёвий хоссаларини ўзида ифода этувчи асосий хусусиятлари боғланиш энергияси ва табиати билан кескин фарқ қилувчи икки хил кимёвий боғланишнинг мавжудлигидир. Атомлар полимер занжирида асосан кимёвий боғ билан боғланган. Шунингдек молекулалар орасида эса анча кучсиз молекулалар аро Вандеральс кучлари билан боғланган водород боғлари мавжуд.

Фазовий тузулишли полимерларда занжирлар ўзаро кимёвий боғланган. Занжирлараро кимёвий боғланишда яъни фазовий панжарада, асосий занжир боғларига нисбатан, занжирлараро кимёвий боғлар сони кам бўлса ва тартибсиз бўлса, унда полимерлар учун хос хусусиятлар сақланиб қолади. Агар атомлар бирқбир билан кимёвий боғлар орқали уч ўлчамли фазовий панжара хосил бўлса(молекулалараро боғлар мавжуд бўлмаса) полимерлар учун хос хусусиятлар йўқолади. Бундай моддаларга олмос ва у сингари мустахкам кимёвий панжара хосил қилувчи қаттиқ моддалар киради. Масалан: бор таркибида, порунд ва х.к.о. олмосда ҳар қайси углерод атоми бошқа тўртта углерод атоми билан ковалент боғлар орқали боғланган ва улар орасидаги масофа 1,45A^0 дир.

Графит ва бошқа унга ўхшаш ноорганик моддаларда атомлар орасидаги кимёвий боғ, фазовий панжара қаватлари орасидаги боғдан кескин фарқ қилади. Шунинг учун графитсимон тузилишга бирикмаларни полимерлар синфига киритиш мумкин.

Полимерда, мунтазам тартибли ва тартибсиз, кимёвий, бир хил таркибли ва бир хил таркибли бўлмаган, моно- ва полимолекуляр бўлиши мумкин.

Моддаларнинг қатор физикавий хоссалари,уларнинг кимёвий тузилишига эга бўлади. Шу сабабдан полимерларнинг физикавий ва механикавий хусусиятлари тўғрисида маьлумотга эга бўлишдан олдин,уларнинг одатдаги шароитда қаттиқ ва суюқ холатда бўлган паст молекуляр моддалардан қандай фарқ қилинишини билишимиз керак.

Полимер моддалар ўзига хос механик хоссаларга эга бўлиб,улар аксарият ҳолларда шу хоссалари билан фарқланади.Одатда паст молекуляр қаттиқ жисмлар ўта

мустахкам бўлиб,оз миқдорда бўлсада,қайтар деформацияга эга бўлади.Аксинча суюқ холдаги паст молекулали моддалар эса хеч қандай мустахкамликка эга бўлмай.оз миқдордаги ташқи таьсир остида хам қайтмас (чексиз)деформацияга учрайди. Полимерларда қаттиқ ва суюқ холдаги жисмларнинг анна шу хар икки хусусиятлари мужассамлашган бўлади. Улар муайян мустахкамликка эга бўлиши билан бир қаторда маьлум хажм ва шаклга эга Шунингдек суюқликларга хос бўлган қайтмас деформация уларда хам рўй бериши мумкин.Одатда полимерлар оддий моддалардан эритувчиларда эриш жараёни билан фарқ қилибгина қолмай,балки улар эритмаларнинг кўпгина хоссаларини ўхшаш бўлмаслиги билан фарқланади.

Полимерларда эришдан олдин бўкиш жараёни боради. Буни эса полимер моддасида эритувчини эриши деб қараш мумкин.Бундай холат паст молекулали моддалар учун хос эмас.Полимер эритмаларида қовушқоқлик жуда юқори бўлиб,эритма концентрацияси озгина ўзгарганида кўпинча кескин ўзгаради.

Полимер эритмаларининг термодинамик хусусиятлари.унинг осмотик босими ва эритма устидаги эритувчи буғ босимининг ўзгариши паст молекуляр моддалар эритмаларидагидан тубдан фарқ қилади. Шунингдек,қуйи молекуляр моддалар учун учта агрегат холат-қаттиқ,суюқ ва газсимон холатлар мавжуд бўлса.полимерларда эса газсимон холат мавжуд эмас.Қайишқоқлик-бу макромолекула занжири бўғинларининг иссиқлик харакати ёки ташқи куч таьсирида ўз холатини ўзгартириш қобилиятидир.Макромолекуланинг бу хусусияти шу макромолекула бир бўлагининг фазода бир-бирига нисбатан эркин айланма харакатлана олиш имкониятига эга эканлигини билан боғликдир.

Полимер молекуласининг қайишқоқлиги: Малромолекулаларнинг хар хил конформацияларга ўтиш хусусияти макромолекула қайишқоқлигини характерлайди. Макромолекулани қайишқоқлигини статик буралган занжир учларининг квадрат масофаси билан белгилаш мумкин. Занжир қанчалик қайишқоқ бўлса, h^2 шунча кичик бўлади. Аксинча бўлганда эса, яьни занжир қанчалик қаттиқ бўлса, h^2 нинг қиймати шунчалик катта бўлади.

Макромолекула қайишқоқлигини миқдорий характерлаш учун сегмент тушунчаси киритилади. Бу тушунчанинг моҳияти қуйидагича. Чегараланган айланма ҳаракат туфайли макромолекула занжиридаги айрим гуруҳлар ва бўғинларининг айланиши эркин бўлмайди. Уларнинг айланишига ҳар хил энергетик тўсиқлар қаршилик қилади. Бироқ макромолекула занжирининг шундай моделини кўзимиз олдига келтириш мумкинки, унда занжирнинг айрим қисмлари эркин айлана олсин. Аммо бундай участканинг катталиги ҳақиқий бўғиннинг ўлчамидан катта бўлади. Бунда макромолекуладан пайдо бўладиган конформациялар сони ҳар икки қисм учун ҳам бир хил бўлади.

Бошқача айтганда, макромолекулада бир бўғиннинг тебраниш кенглиги (амплитудаси) 10° қийматга тенг деб фараз қилганимизда иккинчи бўғин биринчига нисбатан 20° кенглик билан, учинчи ҳалқа эса 30° ли кенглик билан тебранади ва ҳоказо. Бўғинлар сони ортиши билан бир-биридан узоқлашаётган бўғинлар орасидаги боғлиқлик йўқола боради ва ниҳоят, 36-бўғин биринчига нисбатан эркин айлана олади. Демак, бўғинлар бутунлигича эркин айланиши ўрнига макромолекуланинг қандайдир бир қисмии (сегменти) эркин айлана олади. Анна шу сегментларнинг эркин айлана олиши макромолекуладаги қайишқоқликни характерлайди. Шундай қилиб, сегмент макромолекула қайишқоқлигининг ўлчови бўлиб, у полимерларнинг физикавий хоссаларини идеал системалар қонунлари билан ифодалаш учун киритилган марематик абстракциядир. Агар идеал ҳолатда фараз қилинганидек макромолекула занжиридаги ҳар бир алоҳида бўғин бир-бирига нисбатан эркин айланма ҳаракат қилса, ундда сегментнинг узунлиги бир бўғин узунлигига тенг бўлар эди. Реал молекулаларда бундай бўлмайди. Шунинг учун полимерларнинг қайишқоқлиги сегментнинг узун-қисқалигига боғлиқ. Сегмент қанча қисқа бўлса, макромолекула шунча эгилувчан бўлади.

Макромолекулалар фақат иссиқлик ҳаракатида бўлиб, полимер материалга ҳеч қандай ташқи кучлар таьсир этмаса, макромолекула қайишқоқлиги статистик сегмент ўлчами билан характерланади. Статистик сегмент ўлчови макромолекуланинг кимёвий тузулиш хусусиятлари асосий полимер занжирнинг тузулишига, ён группаларнинг қутблигига ва уларнинг катта-кичиклигига боғлиқ бўлади.

Макромолекула ўз конформациясини фақат иссиқлик таьсирида ўзгартирмай, балки турли ташқи кучлар таьсирида ҳам ўзгартира олади. Бу ҳолда макромолекуланинг қайишқоқлиги кинетик сегментнинг ўлчамлари билан характерланади.

Энди қайишқоқликка макромолекула таркибидаги атомлар табиати, молекулалараро таьсир куч, занжир узунлиги, ташқи ҳарорат каби омилларнинг таьсирини кўриб чиқамиз.

Чизиқсимон полиуглеводородларнинг макромолекулалари энг катта эгилувчанликка эга, чунки CH_3- ва CH_2- группаларда ўзаро таьсир куч камлигидан энергетик тўсиқ қиймати унча катта бўлмайди. Бундай полимерларга полиэтилен, полипропилен, табиий ва дивинил каучуклар ҳамда полизобутиленлар мисол бўла олади.

Қайишқоқликка эритувчи молекулалари ҳам таьсир этади. Жуда оз миқдорда эритувчилар –пластификаторлар қўшиб молекулалараро таьсир кучини камайтириш ҳисобига полимер қайишқоқлигини ошириш мумкин. Бу тадбир полимерларни пластификациялаш дейилади.

Потенциал тўсиқ катталиги бир хил бўлган занжирларнинг қайишқоқлиги молекуляр массасига қараб ўзгаради. Масалан, 10-30 бўғиндан иборат занжирни олайлик. Бўғинлар сони ортиши билан молекуладаги конформацион шакл-ўзгаришлар сони ҳам ортади. Демак, узун занжирнинг қайишқоқлиги худи шундай химиявий тузулишга эга бўлган қисқа занжир қайишқолигидан катта бўлади.

Ҳарорат паст бўлса, макромолекуланинг потенциал энергияси қиймати энергетик тўсиқ кўрсатгичидан анча кичик бўлади, бунда бўғинлар мувозанат ҳолат атрофида фақатгина тебранма ҳаракат қила олади. Ҳарорат ортиши билан иссиқлик ҳаракат энергияси ошади, бунда тебранма ҳаракат кучайиб, алоҳида бўғинларнинг айланишига имконият яратилади. Шу сабабдан занжир қайишқоқ бўлиб, материалнинг эластиклиги ошади. Масалан, полистирол ёки полиметилметакрилат уй температурасида дағал бўлиб, 80° да эса эластикликка эга бўлади. Шунингдек, хона температурасида чўзилувчан бўлган эластик табиий каучук ҳарорат пасайгач, дағал ва мўрт бўлиб қолади.

Чизиқсимон аморф полимерларининг физикавий ҳолати ва хусусиятлари:

Маьлумки моддаларнинг қайнаш температуралари молекуляр оғирлик ортиб бориши билан кўтарилади. Одатда полимерларда молекуляр оғирлик ниҳоятда катта бўлгани учун уларнинг қайнаш температуралари жуда юқори бўлади. Шунинг учун ҳамма мажуд бўлган полимерларнинг қайнаш температуралари уларнинг парчаланиш температурасидан юқори бўлади, шу сабабдан полимерларни газсимон ҳолатга ўтказиб бўлмайди.

Демак, қуйи молекуляр моддаларда уч агрегат ҳолат-газсимон суюқ ва қаттиқ ҳолат мавжуд бўлгани ҳолда полимерлар фақат икки агрегат ҳолатда қаттиқ ва суюқ ҳолатларда бўлиши мумкин.

Қаттиқ моддалар кристалл ёки аморф ҳолда бўлгани сингари полимерларда ҳам аморф ёки кристалл ҳолатлар мавжуд. Оддий жисмларнинг аморф ҳолатлари яхши ўрганилган. Кўпгина ҳолларда жисмларни ўта тез совитсак, аморф кўринишига ўтади. Масалан, глицерин ёки сувни тез совутганимизда ҳосил бўлган аморф масса тиниқ ва мўрт бўлиб, шишани эслатади. Моддаларнинг бундай ҳолати шишасимон ҳолат дейилади.

Аморф полимерлар ҳам бир қатор физикавий хусусиятлари ва ташқи кўриниши билан оддий шишага ўхшаб кетади. Улар ташқи куч таьсирида озгина деформацияга учрайди. Маьлум шароитда маьлум шароитда мўрт бўлади. Шунинг учун полимернинг бу физикавий ҳолати шишасимон ҳолат ҳисобланади.

Суюқ ҳолатдаги полимерлар ҳам аморф тузилишида бўлиб, кўп хусусиятлари билан оддий суюқлиларни эслатади. Улар ҳам озгина ташқи куч таьсирида шаклини қайтмас даражада ўзгартиради. Аммо оддий суюқликлардан полимер суюқликларнинг қовушқоқлиги жуда катта бўлиши билан фарқ қилади. Шунинг учун ҳам полимерларнинг оқувчанлиги оддий суюқликлар оқувчанлигидан тубдан фарқ қлади. Полимерларнинг бундай ҳолати қовушоқ-оқувчанлик ҳолати дейилади.

Аморф полимерларда юқорида қайд қилинган икки ҳолатдан ташқари учинчи ҳолат ҳам мавжуд. Бу ҳолат полимерларнинг юқори эластиклик ҳолати дейилади. Бу ҳолат фақат полимерлар учун хосдир. Шу ҳолатдаги полимерлар унча катта бўлиаган куч таьсири остида катта қайтар деформациясига учрайди. Бу ҳолат полимернинг қовушоқ-оқувчан ҳолати билан шишасимон ҳолати орасида вужудга келади.

Демак, полимерларда деформацияланиш юқори бўлгани учун уларни шишасимон ҳолатдаги модда деб қараб бўлмайди, иккинчидан, юқори эластиклик ҳолатида у оддий суюқликлардек оқувчанликка эга бўлмай қайтар тарзда деформацияланади. Шундай қилиб, чизиқли аморф полимерлар учун учта физикавий ҳолат: шишасимон, юқори эластик ва қовушоқ-оқувчан ҳолатлар мавжуд. Бу ҳолатларнинг ҳар бирида ўзига хос механикавий ва физикавий хусусиятлар бор. Техникада улардан кенг фойдаланилади. Масалан, қайта ишлаш шароитида шишасимон ҳолатда бўлган тола, лак, кинолентaлар олишда қўлланилса, оддий шароитда юқори эластик ҳолатдагилари резина саноатида ишлатилади. Ниҳоят, зарур бўлса, полимерларни қайта ишлашдан олдин оқувчан ҳолатга ўтказилади. Шунинг учун шишасимон ҳолатдан юқори эластикликка, ундан қовушоқ-оқувчан ҳолатга ўтиш температуралари аморф полимерларнинг асосий хусусиятларини белгилайди.

Полимерларни бир ҳолатдан иккинчи ҳолатга ўтиш температуралари оралиғи термомеханик усул билан аниқланади. Бу усул полимер деформациясини доимий механик куч таьсиридаги куч таьсиридаги кенг температура оралиғида ўлчашга асосланган. Одатда тажриба учун турли махсус қурулма асбоблардан фойдаланилади ва олинган натижалар асосида ўрганилаётган полимер деформациясининг температурага боғлиқлик графиги чизилади. Бу график «Термомеханик эгри чизиқ» деб аталади.

Шишаланиш температурасигача ($T_ш$) полимер моддалари қаттиқ ҳолатда бўлиб, кам деформацияланади.

Юқори молекуляр бирикмалар, уларнинг халқ хўжалигидаги аҳамияти: Полиэтилен радиотехникада ва телевизор қисмларини олишда электроизолияция материали сифатида коррозияга чидамли қопламалар, турли мақсадларда ишлатилувчи плёнкалар, идишлар олишда қоғоз, ёғоч матоларни шимдиришда ишлатилади. Механик ва физик - кимёвий хусусиятларни яхшилиги, қайта ишлашнинг осонлиги ҳамда орзонлиги Дунё бўйича ишлаб чиқарилаётган синтетик полимерлар орасида полиэтиленни биринчи ўринга чиқиб олишиги сабаб бўлди. Полипропилен плёнкалари юқори тиниқлика эга бўлиб иссиқ бардошлик, мустахкамлик ҳамда газ ва пар сингдирувчанглиги билан ажралиб туради. Полипропилен толалари бақувват бўлиб, улардан техник матолар арқонлар қоплар олинади. Полипропилендан кўпик пластиклар олинади. Полистирол юқори частотали электр изоляциясида ишлатиладиган буюмлар олишда ишлатилади полистиролни диэлектрик сифатида энг кўп ишлатиладиган сохалар – дастгохлар ишлаб чиқарувчи ҳамда кабел саноати ҳисобланади. Қурилишда катта куч таъсир этмайдиган соҳаларда ҳам полистирол кўплаб ишлатилади (пардозловчи плиткалар, эшик тутқучлари). Полистирол кўплаб оптик шиша сифатида ишлатилади. Полистиролдан кўплаб уй – рўзғор буйумлари (идишлар, ўйинчоқлар, галантерея ва қадоқловчи идишлар) ишлаб чиқарилади. Кўпик полистирол қурилишда иссиқлик сақловчи материал сифатида, темир йўл вагонларида ҳамда совутгичларда ишлатилади. Полиакрилонитрил кимёвий тола олиш учун ишлатилади. Бу тола турли хил матолар, балиқ тутиш тўрлари транспортер тасмалари олишда, қатлам пластиклар олишда эс тўлдиргич сифатида

ишлатилади. Полиакриамит қоғоз саноатида кенг ишлатилади. Қоғозни полиакриламит эритмаси билан ишлаш уни мустахкамлигини сезиларли даражада оширади. Полиакриламит тупроқни структурасини жуда ҳам яхшилаш хусусиятига эга.

Поливинил ацетат асосан турли лок, бўёқ ва елимлар олишда ишлатилади. Поливинил ацетат тери, қоғоз, матоларни сиртига ишлов беришда, сунъий тери ишлаб чиқаришда ишлатилади. Эмулсияни сувга чидамлилигини ошириш мақсадида, эмулсияни винилхлорид, акрил, метакрил ва малеин кислоталарининг эфирлари билан олинган сополимерларидан тайёрланади. Полиэтиленоксид латекс бўёқЛар ишлаб чиқаришда қуйултирувчи сифатида, озиқ овқат саноатида қадоқловчи сифатида материал сифатида ишлатилади. Медицина ва фармацевтикада ҳам қадоқловчи сифатида ишлатилади.

2 – МАЪРУЗА

Мавзу: Юқори молекуляр бирикмалар таснифи, уларни синтез қилиш усуллари

1.Юқори молекуляр бирикмаларнинг синфланиши.
2.Юқори молекуляр бирикмалар олишнинг умумий принциплари.
3.Полимерланиш реакциялари.
4.Полимерланиш учун қўлланиладиган мономерларнинг асосий турлари.
5.Радикал полимерланиш,сополимерланиш.
6.Радикал полимерланиш қонуниятлари,жараён босқичлари,фаол марказ табиати. Радикал полимерланишда фаол марказ,ҳосил қилиш турлари(инициралаш).
7.Радикал полимерланиш жараёнига таьсир қилувчи омиллар.

Юқори молекуляр бирикмаларнинг синфланиши: Полимерлар кимёвий тузилишигга кўра органик,анорганик ва элемент органик полимерларга ажратилади.

Органик полимерларда макромолекуланинг асосий занжирида углерод атомлари (шунингдек,кислород,азот ва олтингугурт атомлари ҳам)бўлиши мумкин.Ён занжирда эса водород,галоген ёки бошқа элемент атомлари асосий занжирдаги углерод атомлари билан бевосита ёки билвосита бириккан бўлади.

Анорганик полимерлар углероддан бошқа элементларнинг атомларидан тузилган бўлиб,ён занжирида ҳам углеводород радикаллари бўлмаган юқори молекуляр бирикмалардир.

Элементорганик полимерларда – макромолекуланинг тузилишини углерод атомлари билан биргаликда анорганик элемент атомларининг группалари ташкил қилади.Ўз навбатида элемент органик полимерлар уч группага ажратилади: 1) асосий занжир анорганик элементлардан ташкил топган бўлиб, уларнинг ёнида органик элемент группалари жойлашади;
2) асосий занжир углерод атомлардан ташкил топган бўлиб, ён занжирда азот, кислород, олтингугурт ва галогенлардан бошқа элементлар бевосита углерод атомлари билан боғланади; 3) асосий занжир органик ва анорганик атомлар группаларидан ҳосил бўлган полимерлар. Ҳар қайси синфлар ўз навбатида гомозанжирли ва гетерозанжирли полимерларга ажратилади.
Гомозанжирли полимерларда асосий занжир бир хил элемент атомларидан ташкил топган бўлади. Гетерозанжирли полимерларда эса асосий занжир турли хил элемент атомларидан ташкил топади. Полимерларни гомозанжирли ва гетеро занжирли группаларга ажратганда ён группанинг таркиби ва тузилиши ҳисобга олинмайди. Масалан, поливинилацетатда – ацетил CH_3—CO—O— группа ён занжирда жойлашган.

$$\sim CH_2—\underset{\underset{O—CO—CH_3}{|}}{CH}\sim$$

Асосий занжир эса фақат углерод атомларидан ташкил топган; шунинг учун бу полимер тўйинган углеводородларнинг гомозанжирли ҳосиласига киради. Полиэтиленадипинатда эса мураккаб эфир —CO—O— группаси асосий занжирда жойлашган бўлади:

$$\sim CH_2—CH_2—O—CO—(CH_2)_4—CO—O\sim$$

Шунинг учун бундай полимерлар кислород сақлаган гетерозанжирли полимерлар дейилади.

Органик гомозанжирли полимерлар, одатда карбозанжирли полимерлар дейилади. Уларда асосий занжир углерод атомларидан иборат. Карбозанжирли полимерларни номи дастлабки мономер номининг олдига поли - қўшимчасини қўшиш билан тузулади, масалан, этилендан олинган полимер полиэтилен, пропилендан олингани полипропилен, акрил кислотадан олингани эса полиакрил кислота деб аталади. Барча карбозанжирли полимерлар органик химиядаги синфланишга биноан органик бирикмаларнинг юқори молекуляр вакиллари ҳамда шу бирикмаларни ҳосилалари деб ҳисобланади ва қуйидаги синфларга бўлинади.

Гомозанжирли анорганик полимерлар фақат III-VI группа элементларидангина олинган. Амалий аҳамиятга эга бўлган анорганик полимерлар даврий системанинг IV ва VI группа элементлари полимерларидир.

Гомозанжирли анорганик полимерлар саноқлидир, аммо гомозанжирли элементорганик полимерлар жуда кенг тарқалган. Бундай полимерлар занжири анорганик элементлардан иборат бўлса,бу элементларни органик радикаллар қуршаб олади; агар макромолекула органик занжирдан (карбозанжирдан) иборат бўлса, ён занжирда элементорганик группалар жойлашади.

Органик гетерозанжирли полимерлар таркибига қандай гетероатом киришига қараб кислородли, азотли, олтингугуртли полимерларга бўлинади. Улар ҳам карбоназанжирли полимерларга ўҳшаш алифатик ёки ароматик гетерозанжирли полимерларга бўлинади.

Анорганик гетерозанжирли полимерлар асосан қуйидаги группа элемент атомларидан тузилган бўлади: III (B; Al); IV (Si; Ge; Te; Pb; Sn); V (P; As; Sb) ва IV (S; Se; Te), шунингдек, асосий занжирда кислород ва азот ҳам иштирок этиши мумкин.

Полимерланиш реакциялари: Полимерланиш реакциясига ўз таркибида икки ва ундан кўп қўшбоғли полиенлар, ацетилен ва унинг ҳосилалари ҳам киришади. Агарда таркибида 2 та қўшбоғли мономер реакцияга кирса, ҳосил бўлган полимер ўз таркибида қўшбоғлар сақлайди. Масалан, бутадиен полимерланиб полибутадиен ҳосил бўлиш реакциясини кўрайлик.

$$nCH_2=CH-CH=CH_2 \longrightarrow \ldots CH_2-CH=CH-CH_2-CH_2-CH=CH-CH_2^{-}\ldots$$

Тўйинган моддалар ичида таранг, беқарор циклик тузилишига эга бўлган баъзи бирикмаларгина полимерланиши мумкин. Этилен оксидидан полиэтиленоксид, капролактамдан поликапролактам олиниши бунга мисол бўла олади.

$$n\underset{\diagdown O \diagup}{CH_2\text{-}CH_2} \longrightarrow \ldots\text{-}O\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}O\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}\ldots$$

$$n\underbrace{CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}C}_{NH}\text{=}O \longrightarrow \ldots\text{-}NH(CH_2)_5\text{-}CO\text{-}NH\text{-}(CH_2)_5\text{=}CO\text{-}$$

Полимерланиш реакцияси тэзлигига қараб занжирли ва босқичли бўлади. Босқичли полимерланишда мономер молекулаларининг ўзаро бирикиши кичик тэзликда давом этади. Бундай реакцияни исталган вақтда тўхтатиш ва ҳосил бўлган димер, триммер, тетрамер ваш у каби бирикмаларни соф ҳолда ажратиб олиш мумкин.

Полимерларнинг кўпчилиги занжирли полимерланиш реакцияси ёрдамида олинади. Бундай реакция билан олинган полимерлар молекулаларининг ўлчами узун бўлиб, уларнинг ММ си бир неча юз минг хатто миллионларга тенг бўлади. Ҳар қандай занжирли реакция сингари полимерланиш жараён ҳам уч қисмдан – элементлар реакциядан актив марказнинг пайдо бўлиши, занжирнинг ўсиши ва узилишидан иборат.

1. Актив марказнинг пайдо бўлиши ката энергия талаб қилади ва кичик тезликда боради. Ташқаридан берилган энергия ёрдамида активлантирилган мономернинг бир қисми бирикиш, яъни ўсиш қобилиятига эга бўлиб қолади.

$$A_1 \rightarrow \dot{A}_1$$

Занжирли полимерланишда актив радикаллар ёки ионлар (мусбат ва манфий зарядланган заррачалар) актив марказ ҳосил қилади.

Шунинг учун ҳам актив маркзнинг келиб чиқиши табиатига қараб реакциялар радикал ва ионли полимерланиш реакцияларга бўлинади.

2. Полимер занжирининг ўсиши кичик активлаш энергияси талаб қилади ва жуда катта тезлик билан боради:

$$A_1^{\bullet} + A_1 \rightarrow A_2^{\bullet}$$
$$A_2^{\bullet} + A_1 \rightarrow A_3^{\bullet}$$
$$A_{n-1}^{\bullet} + A_1 \rightarrow A_n^{\bullet}$$

Бу ерда:
A_1 – мономер молекуласи;
$A_1^{\bullet}$ – мономернинг актив маркази;
$A_2^{\bullet}$, $A_3^{\bullet}$ – Ўсаётган радикаллар;
$A_{n-1}^{\bullet}$, $A_n^{\bullet}$ – Ўсаётган макрорадикаллар;

3. Макро радикал занжирининг узилиши катта активлаш энергияси талаб қилмайди ва нисбатан катта тезликда боради.

Радикал полимерланиш,сополимерланиш: Радикал полимерланишда актив марказ эркин радикаллар таъсирида вужудга келади.

$$R^{\bullet} + CH_2 = CHX \longrightarrow R - CH_2 - {}^{\bullet}CHX$$

Полимерланиш реакцияси ҳарорат таъсирида олиб борилганда актив марказнинг пайдо бўлиши қўшбоғ узилиши ҳисобига содир бўлади. Бундай полимерланиш термик полимерланиш деб аталади.

$$CH_2 = CHR \longrightarrow {}^{\bullet}CH_2 - {}^{\bullet}CHR$$

Бироқ термик полимерланиш жуда суст боради. Кўпгина мономерлар (винилацетат, винилиденхлорид, акрилонитрил) фақат ҳарорат таъсирида умуман полимерланмайди. Строл метилметакрилат қиздирилганда полимерланади.

Ёруғлик нури таъсирида полимерланиш фотокимёвий полимерланиш деб аталади . Бундан мономер молекуласига квант нур энергияси ютилиши натижасида эркин радикал ҳосил бўлади.

$$CH_2 = CHR + h\nu \longrightarrow {}^{\cdot}CH_2 = {}^{\cdot}CHR$$

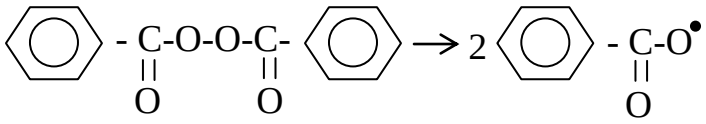
$h\nu$ – нурнинг бир квант энергияси бўлиб, у Планк доимийси (h) ни тўлқин тебраниш тезлиги (ν) га кўпайтмасига тенг.

Таркибида галод атоми бўлган мономерларнинг ушбу усул билан актив марказ ҳосил қилиш осон. Масалан, иссиқли таъсирида мутлақо полимерланмайдиган винилхлорид ультрабинафша нур таъсирида - 35°С да ҳам поливинилхлорид ҳосил қилади. Кўпинча фотополимерланиш тезлигини ошириш мАқсадида системага нур таъсирида осон парчаланиб, радикал ҳосил қилувчи сенсабилизаторлар қўшилади.

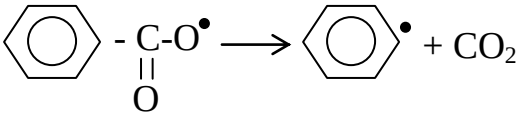
Мономер молекулаларини α, β, γ - нурлар, рентген нурлари, тезлаштирилган электронлар ва бошқа юқори энергияли заррачаар ёрдами билан ҳам радикалга айлантириб полимерлаш мумкин. Бундай полимерлаш радиацион полимерланиш дейилади.

Ҳарорат ва нурлар таъсирида полимерланиш жараёнларидан инициаторли полимерланиш ўзининг осонлиги ва кам энергия талаб қилиши билан ажралиб туради. Шу сабабли деярли барча мономерларни полимерлашда реакция махсус инициаторлар иштирокида олиб борилади. Инициаторларнинг аҳамияти уларнинг осонлик билан парчаланиб, эркин радикал ҳосил қилишидир. Реакцияни бошлаб берган инициятор заррачалари полимер молекулаларининг таркибида кимёвий боғ билан уланиб туради. Инициаторларга мисол қилиб бензоил переоксид, водород пероксид, азо – бис – изобутиронитрал ва натрия, калий, аммоний персулъфатларни кўрсатиш мумкин. Полимерланиш жараёнини бошлаб юбориш учун реакция муҳитига мономер оғирлигининг 0,1 – 1 % - и миқдорида инициатор қўшиш кифоя.

Масалан, бензоил пероксиди 60°С ва ундан юқори ҳароратда қиздирилганда иккита бензоат группали эркин радикал ҳосил қилади.

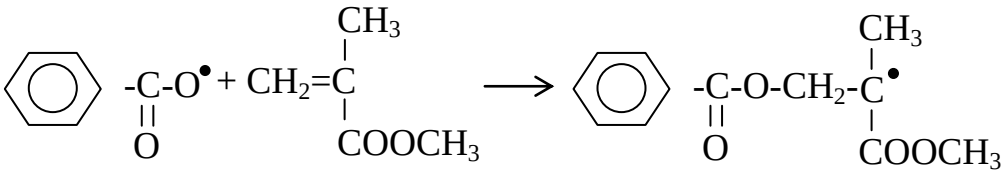


Бензоат радикаллар парчаланиши давом этиб, фенил группали эркин радикаллар ҳосил қилиши мумкин.



Ҳар икала радикал мономер молекулалари билан бирикиб, полимерланишнинг актив марказларини ҳосил қила олади.

Улар таъсирида метилметакрилат молекулалари қуйидагича актив марказ ҳосил қилади:



Баъзи полимерланиш реакцияларини паст ҳароратларда олиб боришнинг муҳим аҳамияти бор, чунки ҳарорат қанчалик паст бўлса, полимер сифатини пасайтирувчи қўшимча реакциялар шунчалик кам содир бўлади.

Бу мақсада оксидловчи - қайтарувчи инициаторлардан фойдаланилади, чунки уларнинг активлаштириш энергияси кичик бўлиб, 40 – 60 кЖ/моль га тенгдир. Оксидловчи сифатида водород пероксид ва персульфатлар олинса, қайтарувчи сифатида икки валентли темир тузлари ва тиосульфатлар ишлатилади. Системада реакцияни бошлаб берувчи агент сифатида ҳосил бўладиган эркин радикал – гидроксил группанинг аҳамияти муҳимдир:

$$H_2O_2 + Fe^{2+} \longrightarrow OH^{\bullet} + OH^- + Fe^{3+}$$

$$OH^{\bullet} + Fe^{2+} \rightleftarrows {}^-OH + Fe^{3+}$$

$$Fe^{3+} + {}^-OH \longrightarrow Fe^{2+} + {}^{\bullet}OH$$

$$HO^{\bullet} + CH_2 = CHX \longrightarrow HO\text{-}CH_2\text{-}^{\bullet}CHX$$

ёки

$$S_2O_8^{2-} + S_2O_3^{2-} \longrightarrow SO_4^{2-} + SO_4^{\bullet} + S_2O_3^-$$

$$SO_4^{\bullet} + H_2O \longrightarrow HSO_4^- + HO^{\bullet}$$

Демак, актив марказ ҳосил қилишнинг турли туман усуллари бор экан.

Полимерланиш жараёнида ўсаётган эркин радикал йўқолса занжир узилади, яъни полимерланиш тўхтайди. Масалан, ўсаётган ики полимер занжири ўзининг эркин радикаллари билан учрашиб, ўсишдан тўхташи мумкин (рекомбинация).

$$R-CH_2-CHX-...-CH_2-^{\bullet}CHX+XHC-^{\bullet}CH_2-...-CHX-CH_2-R\rightarrow$$
$$\rightarrow R-CH_2-CHX-...-CH_2-CHX-CHX-CH_2-...-CHX-CH_2-R$$

Ўсаётган макрорадикалларнинг биридан иккинчисига бир водород атомининг ўтиши ва бир макрорадикалда қўшбоғ ҳосил бўлиши билан ҳам занжир узилиши мумкин (диспропорция):

$$R-CH_2-CHX-...-CH_2-^{\bullet}CHX+XHC-^{\bullet}CH_2-...-CHX-CH_2-R\rightarrow$$

$$\rightarrow R-CH_2-CHX-...-CH=CHX+XCH_2-CH_2...-CHX-CH_2-R$$

Занжирнинг ўсишидан тўхташи – актив марказ ёки ўсаётган макрорадикалларни реакция муҳитидаги иккиламчи бирикмалар билан тўқнашиб, ўсиш марказини беҳуда узиб юбориши натижасида ҳам содир бўлиши мумкин. Масалан, муҳитда тўйинган модда молекуласи АВ бўлсин. Агар полимер радикали етарли энергияга эга бўлсаю, АВ билан тўқнашса, уни парчалаб юбориши мумкин. Натижада макрорадикал тўйинган модданинг бир қисмини ўзига бириктириб сўнади. Тўйинган модданинг қолган қисми эса радикал ҳолида ўтади. У яна мономерга таъсир қилиб, уни ўсиш марказига айланади.

$$R-CH_2-^{\bullet}CHX- + AB\rightarrow R-CH_2-CHX-A+B^{\bullet}$$
$$B^{\bullet}+CH_2=CHX\rightarrow B-CH_2-^{\bullet}CHX$$

Натижада полимернинг ўсаётган молекуласи бир неча занжирга бўлинади ва унинг ММ си камаяди. Ҳарорат кўтарилган сари кучаядиган бу жараён тез – тез учраб туради. Мисол тариқасида, этиленнинг тетрахлорметан иштирокида полимерланишини кўрсатиш мумкин.

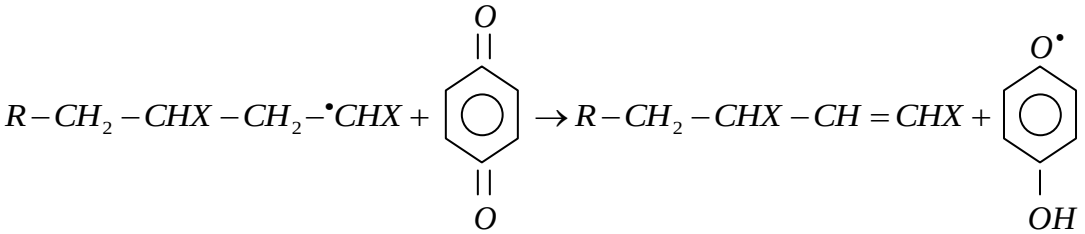
$$R-CH_2-CH_2-CH_2-^{\bullet}CH_2+CCl_4\rightarrow R-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-Cl+^{\bullet}CCl_3$$
$$^{\bullet}CCl_3+CH_2=CH_2\rightarrow CCl_3-CH_2-^{\bullet}CH_2$$

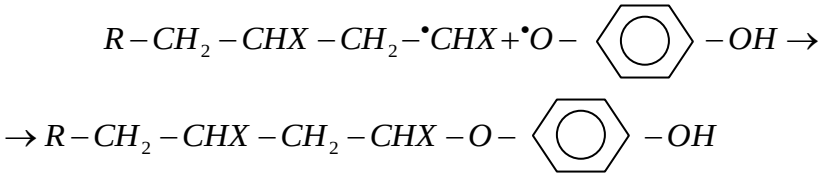
Демак, бу жараёндан фойдаланиб, этилен билан тетрохлорметаннинг ўзаро миқдорий нисбатларини ўзлаштириш билан полимерларнинг ММ сини ошириш ёки камайтириш мумкин. Бундай моддалар одатда регуляторлар (ростлагичлар) деб аталади.

Агарда муҳитдаги тўйинган АВ молекуладан ҳосил бўлган эркин радикал В қайтадан ўсиш марказини ҳосил қила олмаса, бунинг натижасида полимерланиш реакцияси секинлашади ёки маълум вақтгача бутунлай тўхтаб қолади.

Полимерланиш реакциясини бутунлай тўхтатувчи моддалар ингибиторлар деб аталади. Ингибиторларга гидрохинон мисол бўла олади. У ўсиб бораётган полимер занжиридан ёки ҳосил бўлган маномернинг радикалидан водородни тортиб олиб, семихинонга айланади, занжирда эса қўшбоғ ҳосил бўлади.

Ҳосил бўлган семихинон группа яна бир макрорадикал ёки актив марказ билан бирикиб, уларни хам ўсишдан тўхтатади, яъни занжир узилади.





Ингибиторлар сифатида кўп атомли феноллар – гидрохинон, пирокатехин, ароматик аминлар, нитробирикмалар ишлатилади

Мономерларни сақлашда, узоқ жойларга жўнатишда ингибиторлар қўлланилади. Мономерларнинг ўз-ўзидан полимерланишини олдини олиш учун 0.5.-1.5 фойиз ингибитор қўшиш кифоя.

Радикал полимерланишнинг бориши ҳароратга боғлиқ. Ҳароратнинг кўтарилиши муҳитда актив марказларни кўпайтиради ва бинобарин, улар ҳарорат таьсирида серҳаракат бўлиб қолганларидан полимернинг ўсиш тезлиги ортади. Демак бир томондан полимерланиш тезлиги ортса, иккинчи томондан, занжирнинг узилиш тезлиги ошиб, молекула массанинг қисқаришига сабаб бўлади. Шунинг учун ҳам полимерланиш жараёни юқори ҳароратда ўтказилганда актив марказлар кўпайиб полимернинг ММси камаяди. Реакция муҳитида актив марказлар қанча кўп бўлса, макромолекуцланинг ўлчами шунча қисқа бўлади, аксинча актив марказлар қанча кам бўлса, макромолекулаларнинг сони шунча кам бўлади ва улар узатишига анча имконият яратилади.

Полимерларнинг ҳосил бўлиши тезлиги ва ММ си радикал полимерланишда инициатор миқдорига боғлиқ. Инициаторнинг миқдори унинг парчалиниши натижасида актив марказлар сони кўпайиб, полимерланиш тезлашади, полимерларнинг ММ си эса камаяди. Демак полимерланиш тезлиги инициатор концентрациясини илдиз остидаги қийматига тўғри пропорционалдир.

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

Бу тенгликда: V – полимерланиш тезлиги;

К – реакция тезлиги константаси; i – инициатор концентрацияси.

Полимерланиш даражаси эса инициатор концентрациясининг илдиз остидаги қийматига тэскари пропорционалдир.

$$V = K * 1/\sqrt{i}$$

Бу ерда: Р – полимерланиш даражаси.

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

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

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

Мисол учун сополимерланиш жараёнида А ва В мономерлардан эркин радикал ҳосил бўлиш тезлиги K_a ва K_b билан белгилансин. Уларнинг қиймати А ва В мономерлардан актив марказ ҳосил бўлиш (V_{iA}ва V_{iB}) тезлигига боғлиқ.

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

I. $$\text{-A-A-B-A-A}^{\bullet} + \text{A} \xrightarrow{K_{\dot{a}a}} \text{A-A-B-A-A-A}^{\bullet}$$

II. $$\text{-A-A-B-A-A}^{\bullet} + \text{B} \xrightarrow{K_{\dot{a}b}} \text{A-A-B-A-A-B}^{\bullet}$$

III. $$\text{-A-A-B-A-A-B}^{\bullet} + \text{B} \xrightarrow{K_{\dot{b}b}} \text{A-A-B-A-A-B-B}^{\bullet}$$

IV. $$\text{-A-A-B-A-A-B}^{\bullet} + \text{A} \xrightarrow{K_{\dot{b}a}} \text{A-A-B-A-A-B-A}^{\bullet}$$

Бу реакцияларда системада содир бўлаётган ҳар бир реакциянинг тезлик константаси К билан белгиланган:

$K_{a\,.\,a}$ –учида А мономерли актив маркази бўлган, ўсаётган макрорадикал билан А мономер молекуласи орасидаги реакциянинг тезлик константаси;

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

$K_{b\,.\,b}$ ва $K_{b.\,a}$ –учида актив В мономерли макрорадикалнинг В ва А мономер молекулалари орасидаги реакциянинг тезлик константалари;

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

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

V. $$-A^{\bullet} + {}^{\bullet}A- \xrightarrow{K_{pa}} -A-A-$$

VI. $$-B^{\bullet} + {}^{\bullet}B- \xrightarrow{K_{pb}} -B-B-$$

VII. $$-A^{\bullet} + {}^{\bullet}B- \xrightarrow{K_{pab}} -A-B-$$

Буларда:

K_{pa}– учида А мономерли актив маркази бўлган, ўсаётган икки макрорадикал ўзаро учрашганида занжирнинг узилиши тезлигининг констанатаси;

K_{pb} – учида В мономерли актив маркази бўлган, ўсаётган икки макрорадикал ўзаро учрашганида занжирнинг узилиши тезлигиниг константаси;

K_{pab} – учида актив А ва В мономерлар бўлган икки хил макрорадикалнинг ўзаро учрашиб, ўсаётган занжирни узиш тезлиги константаси.

Сополимерланишнинг бошланғич даврида V, VI, VII узилиш реакциялари ўсиш реакцияларига қараганда шунчалик суст борадики, улар макромолекуланинг ҳосил бўлишига шартли равишда таьсир кўрсатмайди дейиш мумкин.

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

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

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

Агар системада вақт бирлиги ичида пайдо бўлаётган ва сарфланаётган А радикаллар миқдори ўзаро тенг бўлса, яьни Аридикаллар сони муайян вақт

ичида ўзгармаса, бу радикал учун стационарлик тенгламаси қуйидагича ёзилади:

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

Худи шундай шарт билан В радикалнинг стационарлик тенгламаси тузилади:

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

Бу тенгламаларда:

V_{iA}, V_{iB} – А ва В мономерлардан актив марказ ҳосил бўлиш тезлиги Макрорадикал ўсаётганда актив марказнинг А радикалдан В радикалга ва В радикалдан А радикалга ўтиши эҳтимоллиги (II ва IV реакцияларга биноан), шу занжирларнинг узилиши эҳтимоллигидан анча устун. Шунинг учун ҳам стационарлик тенгламалари (3) ва (4) даги занжирнинг узилишини ифодаловчи қисмларни тушириб қолдириш мумкин.

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

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

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

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

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

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

$$d(A)/dt = K_{aa}(A^{\bullet})(A) + K_{ba}(B^{\bullet})(A) \qquad \textit{бундан}$$
$$d(B)/dt = K_{bb}(B^{\bullet})(B) + K_{ab}(A^{\bullet})(B)$$

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

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

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

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

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

Қуйида r_1 ва r_2 лар турли қийматларга боғлиқ 4 хусусий ҳолни кўриб чиқамиз.

1-ҳол. r_1*1; r_2*1; бунда учида икала мономердан тўғри келган бирини утган, ўсаётган макрорадикал ҳар икки мономер молекулаларини бир хил тезлик билан бириктириб ола олади. Демак, реакция давомида ҳар бир мономернинг эркин радикали «ўз» радикалини ҳам «бегона» мономерни ҳам бир хил тезлик билан бириктиради. Сополимернинг таркиби дастлабки мономерлар аралашмаси таркибидан фарқ қилмайди.

-ABBAABABAABBA-

2-ҳол. r_1 <1; r_2 <1; икала сополимерланиш константаси бирдан кичик бўлганда ҳар иккала мономер радикали фақатгина «бегона» мономер молекуласини осон бириктиради. Сополимер занжирида А ва В мономерлар ҳалқаларининг сони бир хил бўлади. Бунда сополимернинг таркиби мономенрлар дастлабки аралашмасининг таркибига боғлиқ бўлмайди, мономерлар ҳалқаларининг макромолекула таркибида такрорланувчи қуйидаги тартибда бўлади:

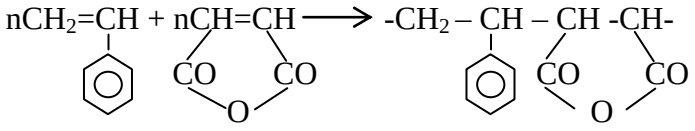
-A-B-A-B-A-B-A-B-

3-ҳол r_1 >1; r_2 >1; яьни $A^{\bullet}$ ва $B^{\bullet}$ билан туговчи макро радикаллар фақатгина А мономер молекулаларини бириктиришга ишлатилади. Бу ҳолда мономерларниг дастлабки аралашмасида В мономернинг миқдори ортиқ бўлса ҳам сополимер занжири А мономер ҳалқалари билан бойиган бўлади.

-A-A-A-B-A-A-A-B-A-A-

4-ҳол. r_1 >1; r_2 >1; яьни ҳар икала хил макрорадикали «бегона» мономер молекуласига қараганда «ўз» молекуласини тезроқ бириктириб олади. Бунда ҳар икала мономер ўзининг гомополимерини ҳосил қилади ва система иккала гополимернинг оддий аралашмасидан иборат бўлади.

Баьзи моддалар оддий шароитда полимерланмаса ҳам сополимерланиш реакциясига кириша олади. Жумладан, шу вақтгача Малеин ангидридининг оддий усулда олинган гополимери маьлум эмас, аммо у стирол билан қуйидагича сополимер ҳосил қилади:



Шуни ҳам таькидлаб ўтиш керакки бир хил мономерни ўзи ҳар хил сомономерлар билан сополимерланганда турли катталикдаги сополимерланиш константасига эга бўлади, яьни ҳар хил сомономерлар билан турлича тезликда сополимерланади.

Сополимерланувчи мономерлар ва уларнинг сополимерланиш константалари

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

3 – МАЪРУЗА

Мавзу: Ионли полимерланиш

1. Катион полимерланиш, фаол марказ табиати.
2. Катион полимерланишда қўлланиладиган мономерлар ва катализаторлар.
3. Циглер-Натта катализаторлари.
4. Анион полимерланиш, фаол марказ табиати, қўлланиладиган инициаторлар ва мономерлар.
5. Анион полимерланишда занжирнинг узилиши ва узатилишининг хусусиятлари.

Ионли полимерланиш катализаторлар иштирокида боради. Катализаторларнинг инициаторлардан фарқи шундаки, улар полимерланиш жараёнида сарф бўлмайдилар ва ҳосил бўлаётган полимер таркибига кирмайдилар. Ионли полимерланиш катион ёки анион ҳосил бўлиши билан боради. Шунинг учун уни катионли ва анионли полимерланишга ажратилади. Катионли полимерланиш кислоталар ва Фридель – Крафтс катализаторлари иштирокида боради. Катионли полимерланишни биринчи бўлиб 1877 йилда Бутлеров кузатган эди:у сульфат кислота иштирокида изобутиленни полимерлашга муваффақ бўлди.

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ \diagup \\ C = CH_2 + H^+ \\ \diagdown \\ CH_3 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CH_3 \\ \diagdown \\ CH_3 \cdots C^+ \\ \diagup \\ CH_3 \end{array}$$

Бунда ҳосил бўлган карбоний катиони полимерланиш учун фаол марказ бўлиб ҳисобланади.Катионли полимерланиш механизмини стиролнинг $SnCl_4$ таьсирида полимерланиш мисолида кўриб чиқайлик.

Фаол марказнинг пайдо бўлиши:

$$SnCl_4 + 2CH_2 = \underset{\underset{C_6H_5}{|}}{CH} \longrightarrow [SnCl_4]^- CH_2 - \underset{\underset{C_6H_5}{|}}{CH} - CH_2 - CH^+$$

Занжирнинг ўсиши

$$[SnCl_4]^- CH_2 - \underset{\underset{C_6H_5}{|}}{CH} - CH_2 - \underset{\underset{C_6H_5}{|}}{CH^+} + CH_2 - \underset{\underset{C_6H_5}{|}}{CH} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow [SnCl_4]^- \underset{\underset{C_6H_5}{|}}{CH_2} - CH - \underset{\underset{C_6H_5}{|}}{CH_2} - CH + CH_2 - \underset{\underset{C_6H_5}{|}}{CH^+}$$

Занжирнинг узилиши

$$[SnCl_4]^- CH_2 - \underset{\underset{C_6H_5}{|}}{CH} - CH_2 - \underset{\underset{C_6H_5}{|}}{CH} - - - - - - - - - CH_2 - \underset{\underset{C_6H_5}{|}}{CH^+} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow SnCl_4 + CH_3 - \underset{\underset{C_6H_5}{|}}{CH} - CH_2 - \underset{\underset{C_6H_5}{|}}{CH} - - - - - - - - - CH = \underset{\underset{C_6H_5}{|}}{CH}$$

Ионли полимерланишда занжирнинг узилиши мономолекуляр механизм бўйича содир бўлади.

Катионли полимерланиш кучли кислоталар ва Фридель – Крафтс катализатори иштирокида боради, бундай катализаторлар электронларнинг кучли акцепторлари ҳисобланади. Фридель – Крафтс катализаторларининг полимерланиш жараёнидаги активлигини қуйидагича ифодалаш мумкин.

$$BF_3 > AlBr_3 > TiBr_3 > BCl_3 > BBr_3 > SnCl_4$$

Катион полимерланишни паст ҳароратда амалга ошириш учун баъзан катализаторни активланиш энергиясини камайтирувчи моддалар – сокатализаторлар ишлатилади. Сокатализаторлар сифатида сув ва минерал кислоталардан фойдаланиш яхши натижалар беради. Бунда катализатор билан сокатализатор реакцияга киришиб, водород протони ажралиб чиқади. Протон мономер молекуласи билан бирикиб, катионли полимерланишнинг актив марказини, яъни карбонил ионини ҳосил қилади.

$$SnCl_4 + HCl \rightarrow H^+ + [SnCl_4Cl^-]$$
$$H^+ + CH_2 = CHR \rightarrow CH_3\text{-}^+CHR$$

Кейинги мономер молекулалари билан бирикиш натижасида занжир ўсади.

$$CH_3\text{-}^+CHR + CH_2 = CHR \rightarrow CH_3 - CHR - CH_2\text{-}^+CHR + CH_2 = CHR \rightarrow$$
$$\rightarrow CH_3 - CHR - CH_2 - CHR - CH_2\text{-}^+CHR$$

Реакциядан катализаторларнинг ажрали чиқиши натижасида занжир узилади:

$$CH_3 - CHR - [CH_2 - CHR-]_n - CH_2 -^+CHR - [SnCl_4Cl^-] \rightarrow$$
$$\rightarrow CH_3 - CHR - [CH_2 - CHR-]_n - CH = CHR + SnCl_4 + HCl$$

Катионли полимерланиш жараёнининг активланиш энергияси радикал полимерланиш активланиш энергиясидан анча кам. Шу сабабли тармоқланмаган тузилишга эга бўлган ММ си юқори полимерлар (-50)-(-40)°С ҳароратда катионли полимерланиш усули билан синтез қилинади.

Анионли полимерланиш катализаторлари сифатида ишқорий металлар ва уларнинг амидлари метал-органик бирикмалар, юқори валентли метал оксидлари ва электронодонор ҳоссага эга моддалар ишлатилади.

Анионли полимерланишга мисол тариқасида акрилонитрилнинг натрий амид таьсирида аммиакли муҳитда полимерланишини кўриб чиқамиз.

Катализатор: $NaNH_2 \rightarrow Na^+ + {}^-NH_2$

Актив марказнинг пайдо бўлиши: ${}^-NH_2 + CH_2 = CH - CN \rightarrow NH_2 - CH_2 - {}^-CH - CN$

Занжирнинг ўсиши:

$$NH_2 - CH_2 - {}^-CHCN + CH_2 = CHCN \rightarrow NH_2 - CH_2 - CHCN - CH_2 - {}^-CHCN$$

$$NH_2 - CH_2 - {}^-CHCN - CH_2 - {}^-CHCN + CH_2 = CHCN \rightarrow$$

$$\rightarrow NH_2 - CH_2 - CHCN - CH_2 - CHCN - CH_2 - {}^-CHCN$$

Занжирнинг узилиши, масалан, аммиак иштирокида:

$$NH_2 - [CH_2 - CHCN -]_n - CH_2 - {}^-CHCN + NH_3 \rightarrow$$

$$\rightarrow NH_2 - [-CH_2 - CHCN -]_n - CH_2 - CH_2CN + {}^-NH_2$$

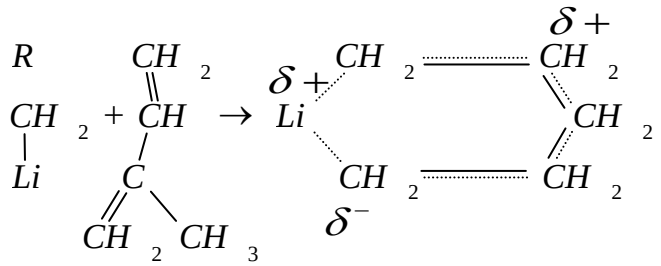
Металлорганик бирикмалар таьсирида анионли полимерланиш қутбланган металл билан углеводород орасидаги боғнинг ( ) хусусиятига боғлиқ бўлиб қолади. Полимерланиш жараёнида металл ионии карбан ионига боғланиб, унинг ўсишига таьсир кўрсатади. Алкил металлар иштрокида оанионли полимерланиш катализатордаги боғларнинг ва эритувчи молекулаларининг қутбланишига боглиқ.

Актив марказнинг пайдо бўлиши: $R - Me + CH_2 = CHR \rightarrow RCH_2 - {}^-CHR^{\cdot}Me^+$

Занжирнинг ўсиши:

$$R - CH_2 - {}^-CHR^{\cdot}Me^+ + nCH_2 = CHR^{\cdot} \rightarrow R - [-CH_2 - CHR^{\cdot} -] - CH_2 - {}^-CHR^{\cdot} - Me^+$$

Мономер молекуласининг ўсаётган занжир таркибига кириши анча мураккаб жараён. Масалан, изопреннинг литий-органик катализатор иштирокида кординацион боғли актив марказ комплекси ҳосил қилиши қуйидаги ифодаланади:



Бундай комплексли актив марказ ҳосил қилинишидан бошланадиган жараён анионли кординацион полимерланиш дейилади.

Мономер катализатор комплексига фазовий ориентация таьсирида киргани учун стереорегуляр полимер ҳосил бўлади.

Циглер ва Натта томонидан комплекс катализаторларининг кашф этилиши анионли полимерланиш саҳасида қўлга киритилган энг катта ютуқлардан бири бўлди. Ўринбосарлари фазода тартибли жойлашган кристалл структуралилик полипропилен ва бошқа шунга ўхшаш полиолефинар худи шундай комплекс катализаторлар иштрокида олинади. Бундай полимерлар изотактик ва синдиотактик полимерлар деб аталади.

Стереоспецифик катализаторлар Менделеев даврий системасининг II ва III группасидаги металларнинг торганик бирикмалари билан IV, V ва VI группа металларининг галогенли тузлари аралашмаларидан иборат. Бундай катализаторлардан энг кўп тарқалгани триалкилалюминий ва титан хлориднинг ҳар хил моллар нисбатдаги аралашмаларидир. Алюминий ва унинг органик бирикмалари титан хлорид билан комплекс бирикмалар ҳосил қилади. Полимерланувчи мономер бу комплексдаги AL-C боғи билан координацияланиб, занжирнинг ўсиш реакциясини бошлайди.

Комплексдаги актив AL-C боғи катализатор сиртида бўлади ваш у сиртда хемосорбланган мономер молекулалари билан учрашади. Ўсаётган занжирга келиб бирикаётган янги-янги мономер молекулаларининг ҳолати ўзидан илгари бириккан мономерларнинг ҳолатига ўхшаш бўлади. Бу ҳодиса изо- ва синдиотактик тузилишидаги макромолекулалар ҳосил бўлишида катта роль ўйнайди.

Полипропилен, полистирол ва бошқа баьзи полимерлар ўзининг фазовий тузилишига қараб, изотактик ва синдиотактик полимерларга бўлинишини юқорида айтиб ўтган эдик.

Қуйида полимер занжирининг уч фазовий жойланишини кўрамиз:

1. Изотактик полипропилен:

$$-CH_2-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-CH_2-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-CH_2-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-$$

2. Синдиотактик полипропилен:

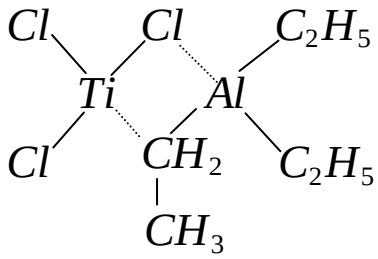
$$-CH_2-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-CH_2-\overset{\overset{CH_3}{|}}{CH}-CH_2-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-CH_2-\overset{\overset{CH_3}{|}}{CH}-$$

3. Атактик полипропилен:

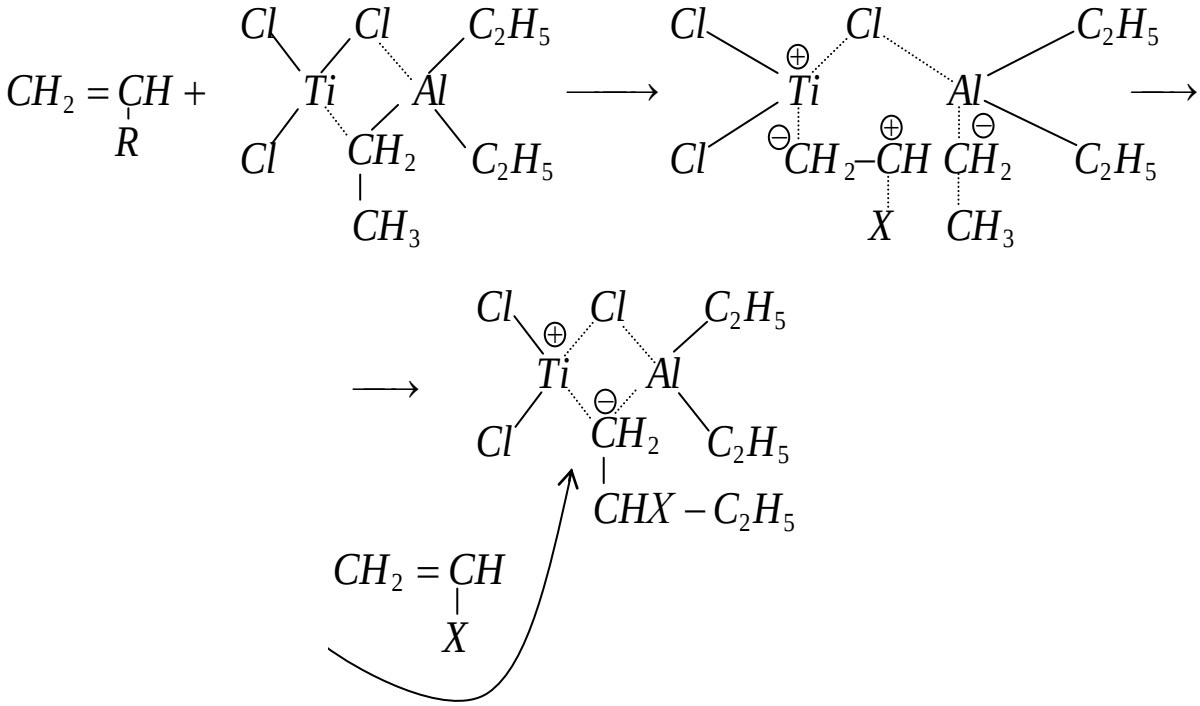
$$-CH_2-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-CH_2-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-CH_2-\overset{\overset{CH_3}{|}}{CH}-CH_2-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-CH_2-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-$$

Циглер – Натта катализаторлари: Циглер – Натта комплекс катализаторлари иштрокида борадиган анион-координацион полимерланиш кенг тарқалган. Циглер – Натта катализорлари таркибига I-III группа металларининг металлорганик бирикмалари ва IV-VII группа металларининг

хлоридлари киради. Масалан, $AL(C_2H_5)_3$ ва $TiCL_4$ асосидаги катализаторлар қуйидаги структурага эга:



Комплекснинг металл-углерод боғини орасига мономер кириши натижасида фаол марказ ҳосил бўлади:



Бу катализаторлар иштирокида стереорегуляр полимерлар ҳосил бўлгани учун бундай полимерланиш стереорегуляр полимерланиш деб ҳам аталади.

4 – МАЪРУЗА

Мавзу: Поликонденсатланиш реакциялари

1. Поликонденсатланиш реакцияларининг умумий қонуниятлари.
2. Поликонденсатланиш реакцияларининг турлари.
3. Чизиқли ва тўрсимон поликонденсацияланишнинг ўзига хос реакциялари.
4. Поликонденсацияланишнинг олиб боришнинг техник усуллари: суюқланмада, эритмада, фазалар чегарасида поликонденсацияланиш.

Поликонденсатланиш реакцияларининг умумий қонуниятлари:

Ҳар босқич реакциядан сўнг сув, спирт, аммиак, водород хлорид ва шунга ўхшаш қуйи молекула моддалар ажралиб чиқиши билан борадиган ЮМБ ҳосил бўлиш реакцияси поликонденсатланиш дейилади.

Реакция натижасида ҳосил бўлган ЮМБ лар элементар таркиби реакция давомида қуйи молекулали моддалар ажралгани сабабли, дастлабки олинган мономерлар таркибидан фарқ қилади. Поликонденсатланиш реакциясига таркибида икки ёки ундан ортиқ турли функционал группалари бор моддалар кириша олади. Агар бир модданинг ўзида икки хил функционал группа бўлса-ю, улар ўзаро реакцияга киришиб, полимер ҳосил қилса, бундай реакция гомополиконденсатланиш дейилади. Бу жараённи қуйидаги умумий тенглама билан ифодалаш мумкин:

$$n\ a\text{-}A\text{-}b \rightarrow a(\text{-}A\text{-})_n b + (n\text{-}1)ab$$

Бунда: a-A-b- мономер

a ва b – мономернинг функционал группалари;

a,b – реакцияда ажралиб чиққан қуйи молекулали бирикма. Мисол тариқасида аминокапрон кислотадан поликапролактам ҳосил бўлишини кўриб чиқайлик:

$$NH_2(\text{-}CH_2\text{-})_5COOH + NH_2(\text{-}CH_2\text{-})_5COOH \rightarrow$$
$$\rightarrow NH_2(\text{-}CH_2\text{-})_5CO\text{-}NH(\text{-}CH_2\text{-})_5COOH + H_2O$$

…….

$$H[\text{-}NH(\text{-}CH_2\text{-})_5CO\text{-}]_nOH + (n\text{-}1)\ H_2O$$

Ҳар қайси элементар реакциядан сўнг икки хил функционал группали барқарор оралиқ модда ҳосил бўлади. Бу оралиқ моддани реакция муҳитидан ажратиб олиш мумкин.

Агар реакцияда функционал группалари бир хил бўлган буфункционал группали икки хил модда қатнашса, бу реакция гетерополиконденсатланиш дейилади.

Гексаметилендиамин билан адипин кислотасининг поликонденсатланиш реакцияси бундай реакцияга мисол бўлади:

$$nHOOC(-CH_2-)_4COOH + nNH_2(-CH_2-)_6NH \longrightarrow$$

$$HO[-OC(-CH_2-)_4CONH(-CH_2-)_6NH-]_nH + (2n-1)H_2O$$

Буфункционал бирикмаларни поликонденсатланиши натижасида фақат чизиқсимон поликонденсатлар ҳосил бўлади. Бундай реакциялар чизиқсимон поликонденсатланиш дейилади. Реакцияга киришаётган мономерларнинг бирида уч ва ундан ортиқ функционал группалар бўлиши поликонденсатланиш реакциясини мураккаблаштиради ва фазовий тўрсимон тузилишига эга макромолекулалар ҳосил қилади. Бундай реакциялар фазовий поликонденсатланиш деб аталади. Мисол тариқасида глицерин ва пара – фтал кислотанинг конденсатланишини кўрсатиш мумкин. Бу реакцияда глицерин аввал буфункционал группали модда сифатида қатнашиб чизиқли поликонденсат – глифтал ҳосил қилади.

$$nCH_2OH-CHOH-CH_2OH + nHOOC-C_6H_4-COOH \longrightarrow$$

$$\longrightarrow H[-OCH_2-CHOH-CH_2-O\cdot OC-C_6H_4-CO-]_nOH + (2n-1)\ H_2O$$

Провардида, юқори ҳарорат таъсирида глицериннинг учинчи функционал группаси ҳам реакцияга киришиб, фазовий тўрсимон тузилишига эга полимер ҳосил қилади:

Ҳозирги пайтда ЮМБ – полиамидлар, полиэфирлар, эпоксид, фенолформалдегид, мочевина – формалдегид, кремнийорганик полимерлар синтез қилишда поликонденсатланиш реакцияларидан фойдаланилади.

Моддалар таркибидаги функционал группалар миқдорининг поликондесатланиш жараёнига таъсирини қуйидагича изоҳлаш мумкин:

Агар функционаллик, яъни молекула таркибидаги функционал группалар сони f , бошланғич модда молекулаларининг сонини N_o, реакцияга киришувчи моддадаги функционал группаларнинг умумий сонини $N_o f$, реакцияга киришмай қолган молекулалар сонини N билан белгиласак, реакциянинг тугаланиш даражаси (P) қуйидагича ифодаланади.

$$P = 2(N_\circ - N) / N_\circ f$$

Ўртача поликонденсатланиш коэффициенти N_o ⁄ N ни n билан белгиласак, тенглама қуйидагича ҳолга келади:

$$P = 2/f - 2/nf$$

Поликонденсатланиш коэффициенти n нинг қиймати жуда катталигини ҳисобга олсак тенглама қуйидаги ҳолга келади:

$$P = 2/f$$

Демак, модданинг функционаллиги f = 2 ёки P = *1* бўлганда, фақат чизиқли макромолекула ҳосил бўлиши керак. Модданинг функционаллиги f қ 2 ёки f қ 4 бўлганда, реакцияни тугалланиш даражасининг қиймати 2 ⁄ 3 ёки 1 ⁄ 2 бўлиб, уч ўлчамли тўрсимон макромолекула ҳосил бўлади.

Поликонденсатланиш реакциясининг ўзига хос хусусиятларидан бири, унинг босқичли бориши ва қайтар хусусиятларга эгалигидир.

Поликонденсатланиш реакциясининг ҳар бир босқичи бир тартибдаги ўрин алмашиниш реакциясидан иборат бўлиб, ҳар бир босқичнинг содир бўлишида бир хил миқдорда энергия сарф қилинади. Шунинг учун ҳам поликонденсатланиш реакциясининг тезлигини реакция муҳити ҳароратини ошириш ёки камайтириш орқали ўзгартириш мумкин. Исталган босқичда реакцияни секинлаштириш учун реакцион идишни совутиш кифоя.

Поликонденсатланиш реакциясининг асосий қонуниятларидан яна бири шундаки, компонентлардан (мономерлардан) бирининг моляр нисбати икинчисиникидан ортиқ бўлганда поликонденсатланиш реакциясига киришувчи функционал группалар миқдорий нисбатларнинг тенглик шарти бузилиб, реакция тез орада тўхтаб қолади ва паст молекулали моддалар ҳосил бўлади.

$$2NH_2 - R' - NH_2 + HOOC - R'' - COOH \leftrightarrow 2H_2O + H_2NR' - NH - OC - R'' - CO - NH - R' - NH_2$$

Эквимолекуляр нисбатдаги мономерлар аралашмасидан синтез қилинган чизиқсимон полимерларнинг ўртача поликонденсатланиш даражаси P қуйидаги тенглама билан ифодаланад:

$$P = 1/(1 - P)$$

Бунда: P - реакциянинг тугалланиш даражаси.

Поликонденсатланишнинг амалий усуллари.

Поликондеенсатланиш реакциясини мономерларнинг суюқлантирилган ҳолатида,эритмасида,фазаларга ажралиш чегарасида ҳамда қаттиқ ҳолатида олиб бориш мумкин.Мономерларни суюқлантирилган ҳолатида поликонденсатланиш реакцияси 200 - 220° С да, ҳатто ундан юқори ҳароратларда олиб борилади. Бунда деструкция жараёнини минимал даражага келтириш учун кўпинча реакция инерт газ атмосферасида ёки юқори вакуумда олиб борилади. Юқори вакуумда фойдаланилганда реакцияда ажралиб чиқадиган паст молекуляр моддаларни осонлик билан йўқотиш ва мувозанатни полимер ҳосил бўлиш томонига силжитиш имконияти вужудга келади. Бу усулнинг афзаллиги шундаки, эритувчи қатнашмайди ва полимер тез ҳосил бўлади. Бироқ химиявий жиҳатдан суюқланган полимерларни юқори ҳароратда парчаланиши мумкинлиги туфайли бу усулдан фойдаланиш анча чегаралангандир. Лекин полиэфир ва полиамидларни олишда суюқлантирилган ҳолатдаги поликонденсатланиш усули кенг қўлланилади.

Эритмада поликонденсатланишни олиб бориш усулида реакция нисбатан юмшоқроқ шароитда боради. Буни эса афзаллиги бор, чунки юқори ҳароратда полимерларни олишда полимер ва мономерлар деструкцияланиши мумкин. Бундан ташқари, поликонденсатланиш эритмада олиб борилганда паст молекуляр маҳсулотларни реакция муҳитидан чиқариш осонлашади ва иссиқлик узатиш яхшиланади. Эритмада олинган поликонденсацион маҳсулотдан бевосита парда ва тола тайёрлаш мумкин.

Фазалараро поликонденсатланиш иккита бир-бирига аралашмайдиган суюқликлар ёки газ ва суюқлик чегарасида содир бўлади.

Фазалараро поликонденсатланиш – гетероген қайтмас жараён бўлиб, унинг тезлиги реагентнинг фазалар оралиғидаги сиртлар диффузияланиши билан характерланади.

Иккита бир-бирида аралашмайдиган суюқликлар чегарасидаги поликонденсатланиш тўлароқ ўрганилган. Бошланғич реагентлар поликонденсатланишни олиб бориш учун бир-бирида аралашмайдиган алоҳида иккита суюқликда эритилади. Улар қўшилганда фазаларга ажралиш чегарасида эритмадаги мономер молекулаларининг ўзаро учрашиши натижасида полимер ҳосил бўлади. Реакцияга киришувчи моддалар молекулалари тўлароқ учрашиши учун, одатда фазалар аралаштирилади. Фазалар ажралиш чегарасида (масалан, полиамид ёки полиуретанларни) юпқа полимер пардаси ҳосил бўлади, агар бу пардани олиб ташланса, яна анги парда ҳосил бўлади. Шундай қилиб, ҳосил бўлган полимерни тўхтовсиз олиб туриш орқали мономерларнинг ҳаммасини полимерга тўла айлантириш мумкин. Реакцион қобилияти энг кучли бўлган мономерлар (дикарбон кислоталарнинг дихлорангидридлари, бисфеноллар, диаминлар)дан фазалараро поликонденсатланишда фойдаланилса, мақсадга мувофиқ бўлади, чунки бунда реагентларни контактлаш вақти анча қисқаради. Бундан ташқари, реакцион қобилияти кучли мономерлар паст ҳароратда фазалараро поликонденсатланишни амалга оширишга имкон яратади ва амалий жиҳатдан қўшимча реакциялар кетмайди. Одатда фазалараро поликонденсатланиш уй ҳароратида олиб борилади. Фазалараро поликонденсатланиш механизми яхши ўрналмаган, шунинг учун поликонденсатланишни олиб бориш шароити эмперик йўл билан аниқланади. Фазалараро поликонденсатланишнинг афзаллиги реакция тезлигининг катталиги ва ҳароратининг пастлигидадир. Бундан ташқари, бу усул реагентларни юқори даражада тозалашни талаб қилмайди. Бошқа усуллар билан полимерларни синтезлаш қийин бўлган ҳолларда фазалараро поликонденсатланиш усулидан фойдаланиш мАқсадга мувофиқдир.

Мономерларнинг суюқланиш ҳароратларига яқин ҳароратларига яқин ҳароратларда қаттиқ фазада поликонденсатланиш реакциялари юқори тезлик билан кетади, айниқса ҳарорат мономерларнинг суюқланиш ҳароратларига яқинлашган сари реакция реакция тезлиги кескин ортиб боради. Одатда қаттиқ фазада поликонденсатланиш кукун ҳолидаги чизиқли мономерларни ёки ундан тайёрланган пардани қиздириш орқали олиб борилади.

Суюқланиш ҳароратида парчаланиб кетадиган мономерлардан полимерлар олишда қаттиқ фазада поликонденсатланишдан фрйдаланиш катта аҳамиятга эга.

5 – МАЪРУЗА

Мавзу: Полимерларнинг молекуляр массаси ва молекуляр массавий тақсимланиши

1. Юқори молекуляр бирикмалар макромолекуласи ва унинг молекуляр массаси.
2. Ўртача молекуляр масса ва молекуляр массавий тақсимланиш.
3. Полимерларнинг молекуляр массасини аниқлаш усуллари: термодинамик, осмометрик, оптик, диффузион, вискозиметрик, кимёвий ва бошқа усуллари.
4. Полимерларни фракциялаш усуллари.

Полимернинг синтез бўлишида полимерланиш даражаси ҳар хил бўлган макромолекулаларнинг вужудга келиши уларнинг ҳосил бўлиш механизмига бевосита боғлиқ бўлади. Ҳатто табиий полимерлар ҳам (баъзи оксидлардан ташқарии) молекуляр массаси бўйича кўп жинсли бўлади. Шунинг учун полимерларнинг молекуляр массаси ўртача статистик қийматга эга. Ўртачалаштириш усулиги кўра ўртача молекуляр масса ўртача арифметик, ўртача вазний (массавий) ва Z – ўртача бўлади.

Ўртача арифметик молекуляр масса – M_n полимер намунаси умумий массанинг умумий макромолекулалар сонига нисбати билан аниқланади.

$$\overline{M}n = \frac{N_1M_1 + N_2M_2 + N_3M_3 + \cdots}{N_1 + N_2 + N_3 + \cdots} = \frac{\sum N_1M_1}{\sum N_1} = \sum n_1M_1$$

бу ерда N_1, N_2…, N_i – молекуляр массаси M_1, M_2…, M_i бўлган макромолекулалр сони; I – полимер фракциясининг тартиб рақами; $n_i = \frac{N_i}{\sum N_i}$ аралашмадаги M_i молекуляр массали фракциянинг рақамий улуши.

$\overline{M}n$- ни аниқлашда макромолекула учларидаги гуруҳ усули ва термодинамик (эбуллиоскопия, криоскопия, осмометрия) усулларидан фойдаланилади.

Ўртача вазний молекуляр масса $\overline{M}w - M_i$ молекуляр массали ҳар бир фракциянинг аралшмадаги масса улушини ҳисобга олади:

$$\overline{M}w = M_1\frac{N_1M_1}{\sum_i NiMi} + M_2\frac{N_2M_2}{\sum_i NiMi} + \cdots$$

$$\cdots + Mi\frac{NiMi}{\sum_i NiMi} = \frac{NiM^2i}{\sum_i NiMi} = \sum_i \omega i\, Mi$$

$$\omega_i = N_iM_i / \sum N_iM_i$$

бу ерда $\omega i = NiMi / \sum_i NiMi$ - ҳар бир молекуляр массани умумий молекулалрнинг молекуляр массадаги улаши. Ўртача вазний молекуля массани аниқлаш учун ёруғлик нурини ёйиш ва седиментацион мувозанат

усуллари қўлланилади. Z – ўртача молекуляр масса $\overline{Mz}$ ни қуйидаги ифода орқали аниқланади.

$$\overline{Mz} = \frac{\sum_i N_i M_i^3}{\sum_i N_i M_i^2} \qquad (5.3)$$

Z- ўртача молекуляр массани седиментацион мувозанат усули билан баҳолаш мумкин. Полимерларнинг молекуляр массасини тавсифлаш учун ўртача гидродинамик молекуляр массалардан кенг фойдаланилади. Уларни вискозиметрик ($\overline{M_\eta}$), седиментацион ($\overline{M_S}$) ва диффизион ($\overline{M_D}$) усуллар билан аниқланади.

$$\overline{M_\eta} = \left[\frac{\sum_i N_i M_i^{1+\alpha}}{\sum_i N_i M_i} \right]^{1/\alpha} \qquad (5.4)$$

Бу ерда α - Марк – Кун – Хуавинк тенгламасидаги кўрсатгичдир

$$[\eta] = K \cdot M^\alpha \qquad (5.5)$$

Амалда $\overline{M\eta}$ қиймати жиҳатидан $\overline{Mw}$ дан катта фарқ қилмайди. Одатда бу фарқ 20 % атрофида бўлади. α қ 1 га тенг бўлганда $M_\eta \overline{M}_w$ бўлади.

Ҳар хил макромолекулалардан иборат полимерлар учун ўртача молекуляр массалар қуйидаги тартибда жойлашади: $\overline{Mz} \geq \overline{M\eta} > \overline{Mn}$.Молекуляр масса бўйича бир жинли бўлган полимерлар учун $\overline{M_w} = \overline{M_\eta} > \overline{M_n}$, молекуляр массаси бўйича бир жинсли бўлмаган, яъни полидисперс полимерлар учун эса $\overline{M_w} > \overline{M_\eta} > \overline{M_n}$ бўлади.

Термодинамик усуллар. Полимерлар молекуляр массасини аниқлашнинг термодинамик усуллари полимер – эритувчи системаси статистик мувозанатдаги суюлтирилган эритмаларининг термодинамик қонунларига асосланган. Полимер эритмалари одатда ишлатиладиган концентрацияларда идеал эритмалар учун хақли бўлган термодинамик қонунларга бўйсунмайди, шунинг учун ҳамма термодинамик усуллар билан олинган натижаларни чексиз сюлтирилган концентрацияларгача экстраполяция қилиш лозим. Термодинамик усуллар асосида эритмалар коллигатив хоссалари (қайнан ҳароратининг ортиши. Музлаш ҳароратининг камайиши, осмотик босим ва х.к.) нинг эриган модда молекулалари сонига мутаносиблиги ётади. Шунинг учун термодинамик усуллар полимернинг ўртача арифметик молекуляр массасини аниқлаш имконини беради.

Криоскопик усул полимер эритмасининг музлаш ҳароратини паслатиши бўйича $\overline{M_n}$ ни топишга асосланган. Эбулиоскопик усул эса полимер эритмасининг қайнаш ҳароратини кўтарилиши бўйича $\overline{M_n}$ ни

топишга асосланган. Осмометрик усулда $\overline{M}_n$ ни полимер эритмасининг осмотик босимини ўлчаб аниқланади.

Эбулоскопия ва криоскопия усуллари. Полимер молекуляр массасини аниқлашнинг бу усуллари Раулъ қонунига асосланган. Раулъ қонунига биноан идеал эритмаларининг қайнаш ҳароратини ортиши (ёки музлаш ҳароратининг пасайиши) ΔT эриган модданинг моляр қисмига тенг бўлади.

$$\Delta T = \frac{RT_1^2}{\Delta H} \cdot N^2 \qquad (5.6)$$

Бу ифодада R-газ доимийлиги; T_1 –эритувчининг қайнаш (ёки музлаш) ҳарорати; ΔH-яширин қайнаш (ёки музлаш) иссиқлиги; N_2-эриган модданинг моляр қисми.

Полидисперс полимерлар реал эритмаларининг қайнаш (ёки музлаш) ҳароратининг ўзгариши қуйидаги ифода билан топилади.

$$\left(\frac{\Delta T}{C}\right)_{C\to 0} = \frac{K}{M_n}; \qquad K = \frac{M_1 R T_1^2}{1000 \cdot \Delta H}; \qquad (5.7)$$

бу ерда M_1-эритувчининг молекуляр массаси: К-эбулиоскопик ёки криоскопик констанга. Одатда К нинг қийматини топиш учун тоза эритувчида бирнеча концентрацияли молекуляр массаси маълум бўлган моддадан эритмалар тайёрланиб $\frac{\Delta T}{C}$ топилади. Сўнгра (5.7) ифодадан К ҳисобланади. Стандарт моддалар сифатида нафтафлин (мол.массаси 128) сахароза (мол. массаси 342) ва бошқалар олиниши мумкин.

Баъзи эритувчилар учун эбулиосконик ва криосконик константалар китобнинг илова қисмида берилган.

Бу усул билан $(2\text{-}2{,}5)\cdot 10^5$ дан (Бекман термометридан фойдаланиб) $5\cdot 10^4$ (термометрлардан фойдаланиб) гача бўлган молекуляр массалар топилади.

Қуйимолекуляр полимерларнинг молекуляр массасини аниқлашда криоскопдан фойдаланилади.

Криоскопик ячейка 1 га Бекман термометрии 6 ва аралаштиргич 5 жойланган. Ҳарорат алмашинишини камайтириш мақсадида криоскопик ячейка пробирка 2 га туширилган. Криоскопик ячейка пробирка билан биргаликда совитиш аралашмаси солинган стакан 3 га жойланган. Совитиш аралашмасининг ҳарорати эритувчининг кристалланиш ҳароратидан 2-3°С паст бўлиши керак.

Осмометрик усул. Полимер молекуляр массасини осмометрик усулда аниқлаш учун ярим ўтказгич мембрана билан ажратилган қисмлардан (бири полимер эритмаси ва иккинчиси тоза эритувчи учун) иборат асбобдан фойдаланилади. Агар полимер эритмаси осмометрда фақат эритувчи молекулаларини ўтказувчи мембрана билан ажратилган бўлса, бундай

система мувозанатланмаган ҳисобланади, чунки эритмадаги эритувчининг кимёвий потенциали μ тоза эритувчидан кичик бўлади. Агар эритувчининг кимёвий потенциаллари қийматини мембрананинг икала томонидан тенглаштирсак, система мувозанатланади. Бунга полимер эритмасига ташқаридан босим бериб эришиш мумкин. Бундай ортиқча босим осмотик босим π деб аталади ва у кимёвий потенциал ўзгаришига қуйидагича боғлиқ:

$$\Delta\mu = \pi V_1 \qquad (5.8)$$

бунда V_1-эритувчининг моляр ҳажми. Чексиз сюлтирилганда эриган модданинг моляр қисми нолга интилади:

$$\pi V_1 = -RT\ln x_1 = RTx_2 \qquad (5.9)$$

x_1 ва x_2-эритувчи ва эриган модданинг моляр қисмлари.

Бунда $x_2 \approx c_2 V_1 \Delta l_2$

c_2 ва M_2-эриган моддани концентрацияси ва молекуляр массаси.

(5.10) Ифодани (5.9) га қўйсак Вант-Гофф тенгламаси келиб чиқади:

$$\left(\frac{\pi}{C_2}\right)0 = \frac{RT}{M_2} \qquad (5.11)$$

Бу тенглама идеал эритмалар учун тўғри келади, полимерларнинг реал эритмалари жуда сюлтирилганда ҳам идеалликдан анча узоқ. Шунинг учун уларга қуйидаги тенгламани татбиқ қилиш мумкин:

$$\frac{\pi}{c_2} = \frac{RT}{M_2} + Ac_2 + Bc_2^2 + \cdots \qquad (5.12)$$

$\frac{\pi}{c_2}$ келтирилган осмотик босим; А ва В-вириал коэффициентлар. А-коэффициенти полимернинг молекуляр массаси ва макромолекулалар тузилишига боғлиқ. Эритма чексиз сюлтирилганда (5.12) тенглама қуйидаги кўринишга эга бўлади.

$$\lim\left(\frac{\pi}{c_2}\right)_{c\to 0} = \frac{\pi}{c} = \frac{RT}{M_2} \qquad (5.13)$$

π/с нинг қиймати тажриба йўли билан эритманинг осмотик босимини бир нечта концентрацияда ўлчаб π/с * f (с) графигидаги тўғри чизиқни чексиз сюлтирилган концентрация (с*0) гача экстраполяция қилиб топилади. Полимер молекуляр массаси 5.14-формуладан хисобланади:

$$\overline{M}_n = \frac{RT}{\pi / c} \qquad (5.14)$$

Бу усул ўртача арифметик молекуляр массани ($3\cdot10^4$-$2\cdot 10^6$ гача) топиш имконини беради,чунки осмотик босим полимер молекулалари сонига боғлиқ. Осмометрик усул криоскопик ва эбулиооскопик усулларга қараганда анча аниқ, аммо ярим ўтказгич пардалар тайёрлаш етарлича такомиллашмаганлиги туфайли аниқлик бир мунча пасаяди.

Осмометр бир-биридан ярим ўтказгич парда В орқали ажратилган икки қисмдан (камера) ибоат, босимини ўлчаш учун хизмат қилувчи А ва В

капиллярлар билан жихозланган. Камераларнинг бирига эритувчи, иккинчисига-полимер эритмаси қуйилади. А ва В капиллярлардаги Сюқлик баландлигини ўзгартирмай сақлаш учун Б капиллярдаги Сюқлика кўрсатиладиган ташқи босим эритманинг осмотик босимига тенг бўлади.

Цимм – мейерсон осмометри.У шиша ячейка (1) (хажми 3мл) дан иборат бўлиб, унга икката капилляр уланган. Капиллярнинг биттаси (d=0,5 мм) (2) ўлчаш учун, иккинчи капилляр (6) эса (d=2 мм) ускунани эритма билан тўлдиришга хизмат қилади. Ячейканинг (1) икки томони жуда текис қилиб шлифланган, унинг икала томони целлофандан ёки бошқа материалдан тайёрланган мембрана билан қопланиб, 7-мослама билан сиқиб қўйилади. Капилляр эритма билан тўлғизилган металлдан ясалган стержен билан капиллярни юқори қисми беркитилади. 3-капилляр солиштирилиш учун хизмат қилиб, эритувчининг сатхини кўрсатиб туради.

Молекуляр массани нур ёниш ёрдамида аниқлаш. Ёруғлик нури ёруғлик тэлқининг 0,1 қисмига тенг ўлчамли заррачалар билан тўқнашганда нурнинг қайтиши ва дифракцион тарқилиши кузатилади. Нур ёйишнинг сабаби қуйидагилардан иборат: Ёруғлик тўлқинларининг ўзгарувчан электр майдонлари заррачаларнинг электронлари тебранишига, зарядлар орасидаги масофанинг доим камайиши ёки ортишига (индукцион қутиларда) олиб келади, бу эса, ўз навбатида ҳар томонлама тарқаладиган иккиламчи нурланишга олиб келади. Заррачалар қанчалик йирик бўлса уларда шунчалик кўп индукцион қутблар пайдо бўлади ва электронлар поғоналарининг қутбланиши осон бўлади ва индукцион қутбларнинг ҳосил бўлишини осонлаштиради.

Сюқлик ёки қаттиқ моддалага ўхшаш модданинг заррачалари (молекулалари) бир-бирига яқин жойлашган бўлса, бир заррачадан ёйилган нур бошқа заррачалардан ёйилган нурлар билан интерференцяланиши мумкин, агар молекулалар тартибли қаторларга жойлашган бўлса улардаги интерференция бутунлай нур ёйилишини йўқ қилади.

Полимер эритмаларида тасодифий молекулаларининг бир жойда тўпланиши (флуктуация) берилган жуда кичик ҳажмда узлуксиз концентрациянинг ўзгариша эритмада қандай бўлса, шундай бўлади. Бу флуктуациялар интерференция натижасида нур тарқалишининг тўлиқ ўчишига ҳалақит беради ва кузатилаётган нур ёйилишига сабаб бўлади.

Демак эритмада зичлик ва концентрация флуктуациялари кп бўлса нур ёйилиши катта бўлади. Концентрация ўзгаришини озод энергиянинг ўзгариши билан боради ва бу ўзгаришни осмотик босимининг бажарган иши деб қараш мумкин. Бу эса нур ёйилишининг интенсивлиги осмотик босимига боғлиқлигини кўрсатади. Дебай Эйнштейннинг нур ёйилиши флуктуацион назариясига асосланиб полимерларнинг сюлтирилган эритмалари қуйидаги муносабатда бўйсунишини кўрсатди:

$$\frac{HC}{\tau} = \frac{1}{RT}\left(\frac{dP}{dC}\right) \qquad (5.15)$$

бу ерда $H = \frac{32\pi}{3} \cdot \frac{n_0^2}{N_A \lambda^4} \left(\frac{dn}{dC} \right)^2$

С-концентрация; τ-эритманинг лойқалиги n_0 ва n эритувчи ва эритманинг синдириш кўрсаткичлари; N_A-Авагадро сони; λ-ёруғликнинг тўлқин узунлиги; Р-осмотик босим. Амалда қўлланаётган концентрациялар оралиғида ($n-n_o$) концентрация ўзгаришига мутаносиб бўлгани учун градент $\frac{dn}{dC}$ ни $\frac{(n-n_0)}{C}$ ишора билан алмаштириш мумкин.

(5.12) тенгламадаги осмотик босимини ифодаловчи қаторни биринчи иккита аъзоси билан чекланиб дифференциалласак:

$$\frac{dP}{dC} = \frac{d(\frac{RTC}{\overline{M}} + RTA_2C^2)}{dC} = RT(\frac{1}{\overline{M}} + 2A_2C)$$

ифодани оламиз ва уни (5.15) га қўйсак:

$$\frac{HC}{\tau} = \frac{1}{RT} \cdot RT(\frac{1}{\overline{M}} + 2A_2C) = \frac{1}{\overline{M}} + 2A_2C$$

тенглама келиб чиқади. Амалда молекуляр массани аниқлаш учун $\frac{HC}{\tau}$ ни С га боғлиқ бўлган чизмадаги эгри чизиқни С=0 гача экстраноляция қилиб, $\left(\frac{HC}{\tau}\right)_{C \to 0} = \frac{1}{\overline{M}}$ топилади. Афсуски, бу тенглама $\frac{\lambda}{20}$ дан катта бўлмаган (λ-тушаётган нурнинг тўлқин узунлиги) заррачаларнинг молекуляр массасини аниқлаш мумкин, чунки улар нурланишнинг иккиламчи марказлари бўлиб, бир хил фазада тебранаётган тўлқинларни тарқатади. Агар макромолекула ўлчамлари 0,05-0,1 λ дан юқори бўлса,у бир-биридан салгина узоқлашган ва ҳар хил фазаларда нур ёядиган марказлар йиғиндисидан иборат бўлади. Нур ёниш бурчаги θ қанча катта бўлса, фазалар фарқи ҳам шунча катта бўлади. Ундан ташқарии, ички молекуляр интерференция натижасида ҳар хил θ-лар учун ёйилаётган нурнинг интенсивлиги бир хил бўлмайди, натижада топилган М нинг қиймати ҳам хар хил бўлади. Бундай молекуляр массанинг ёйилиш бурчагига боғлиқлиги Р (θ) функция ёрдамида хисобга олиб молекуляр массани қуйидаги тенглама орқали аниқлаш мумкин:

$$\frac{HC}{\tau} \cdot P(0) = \frac{1}{\overline{M}}$$

Келтирилган функциянинг мураккаб кўринишда эканлигига қарамай θ=0 бўлган Р(θ) =1 лиги аниқдир (чунки бирламчи нурнинг йўналишида фазалар фарқи бўлмайди ва шунинг учун интерференция ҳам, нур ёйилишининг сусайиши ҳам кузатилмайди). Бу эса ўз навбатида Р(θ) функция кўринишини аниқлашдек мураккаб масалани чеклаб ўтиб Б.Зимм усулида,

яъни $\frac{HC}{\tau}$ C=0 ва θ=0 экстраполяция қилиб, (икки ёқлама экстраполяция) M ни аниқлашга ёрдам қилади. Бунинг учун аввал $\frac{HC}{\tau} = f(C)$ эгри чизиқлар туркуми чизилади ва уларнинг ҳар бири θ нинг бита доимий қийматига жавоб беради, сўнг C=0 га тенг ҳар хил бурчакли нуқталар умумий $\frac{HC}{\tau} = f(0)$ эгри чизиғи билан туташтирилади ва кейичалик θ=0 гача экстраполяция қилинади. Шундай қилиб ордината ўқидан ажратилган кесма бўйича $\left(\frac{HC}{\tau}\right)_{C=0;}$ $0 = 0 = \frac{1}{\overline{M}}$ қийматни ва бу қийматдан қидирилаётган молекуляр масса аниқланади.

Лойқаланиш одатда, фотоэлектрик нефелометрда ҳар хил бурчак остида ёйилган нурнинг интенсивлигини ўлчаш орқали аниқланади. Ёруғлик манбаи сифатида симоб спектрининг фақат яшил нурларини ўтказувчи светофилтр билан мосланган симоб чироғи қўлланади.

Нур ёйиш усулининг бошқа усуллардан фарқи шуки, унда ўлчашлар тез амалга оширилади. Бу усул ўртача массавий молекуляр массани беради, чунки умумий лойқаланиш ҳар бир фракциянинг лойқаланиш йиғиндисидан иборат:

$$\tau = \sum_i \tau_i \qquad (5.16)$$

бу ерда $\tau = HC\overline{M}$ ва $\tau_i = HC_iM_i$ (H-барча фракциялар учун бир хил бўлади). τ ва τ_i ларнинг қийматларини қўйсак

$$HC\overline{M} = H(C_1M_1 + C_2M_2 + \cdots + C_iM_i)$$ ёки

$$\overline{M} = \frac{C_1}{C}M_1 + \frac{C_2}{C}M_2 + \cdots \frac{Ci}{C}Mi = f_1M_1 + f_2M_2 + \cdots = \sum f_iM_i = \overline{M}w$$

Нур ёйиш ёрдамида олинган натижаларни экстраполяция қилиш учун қўлланадиган Б.Зимм диаграммаси (нитрат целлюлозанинг ацетондаги эритмаси). C ни 2000 марта ошириш чизма қурулишини осонлаштириш учун қилинган. 1-ўзгармас θ ларда c=0 гача экстраполяция қилиш натижалари; 2-ўзгармас Сларда θ=0 гача экстраполяция қилиш натижалари.

Молекуляр массани диффузион усул билан аниқлаш.

Макромолекулаларнинг эритмадаги диффузияси уларнинг ўлчамлари ва шакли билан бевосита боғланган. Диффузия коэффиценти D ва полимер зичлиги ρ ёрдамида молекуляр массани аниқлаш мумкин.

Тажрибада D ни аниқлашда тўсиқ орқали икки қисмга бўлинган ва ўзгармас ҳароратда ишлайдиган махсус идишдан (кювета) фойдаланилади. Аниқ вақтда ажиратувчи тўсиқ олинади ва эритма билан эритувчи тўқнашиб ўзаро диффузия бошланади. D нинг қиймати қуйидаги тенглама орқали топилади:

$$D = \frac{X_1^2 - X_2^2}{4\tau \ln C_2 / C_1}$$

бу ерда C_1 ва C_2 лар c_1 ва c_2 масофалардаги полимер концентрациялари ва τ-диффузия вақти. Молекуляр масса (М) Эйнштейн тенгламаси орқали аниқланади.

$$\overline{M} = \frac{K' \cdot \rho}{D^3 (f / f_0)^3} \qquad \text{бунда} \qquad K' = \frac{R^3 T^3}{16 r \tau^2 \eta^3 N_A^2} \qquad (5.18)$$

бу ерда Т-мутлоқ ҳарорат; η-муҳит қовушқоқлиги, r-диффузияланаётган шарсимон заррача ралиуси; N_A-Авогадро доимийси, f/f_0-асимметрия омили; D-диффузия коэффициенти ($D_\circ$-текширилаётган плимер ўлчамга эга бўлган шарсимон заррачанинг диффузияланиш коеффициенти), у асимметрик заррачалар суспензияларининг қовушқоқлик назариялари асосида ҳисоблаб топилади.

Ултрацентрифугалаш усули. Қаттиқ модда суспензияси баланд цилиндрга солинганда, заррачалари муҳит қашилигини енгиб аста – секин идиш тубига чўка бошлайди. Седиментация (чўкиш) тезлиги заррачаларнинг ўлчами ва шаклига, муҳит билан осилиб турган заррачалар зичликларининг (ρ_0 ва ρ) фарқига ва муҳит қовушқоқлиги (η) га боғлиқ. Стокс қонуни бўйича сферик заррачаларнинг чўкиш тезлиги

$$\frac{dx}{dt} = \frac{2}{9} \cdot \frac{r^2 (\rho - \rho_0) g}{n} \qquad \text{га тенг бўлади.}$$

бу ерда Х-тушаётган заррачанинг τ-вақт ичида юриб ўтган масофас и; g – оғирлик кучининг тезланиши.

Бу тенгламага асосан заррачанинг радиуси r-кичрайиши билан $\frac{dx}{dt}$ камайиб боради. Агар суспензияларда чўкиш тезлиги катта бўлиб ва у осон ўзгарса, майдароқ заррачаларга ўтганда у шунчалик камайиб кетадики уни амалда аниқлаш жуда қийин бўлади. Макромолекулалар ўлчамига тенг бўлган заррачаларга бундай чўкиш учун кўп йиллар керак бўлар эди, бу эса молекуляр массани амалда седиментация усули билан аниқлаш мумкин эмаслигини кўрсатади. Аммо, агар муҳитнинг қаршилиги чўкишига ягона тўсиқ бўлса, унда кичик заррачалар ҳам маьлум вақтдан кейин идиш тубига етиб боради. Лекин бу ҳодиса кузатилмайди, чунки заррачалар ўлчами кичрайиши билан Броун ҳаракатининг аҳамияти орта бошлайди, бу эса заррачаларнинг дисперс фаза бўйича бир текисда тақсимланишига олиб келади.

Полимер молекулалари чўкишини тезлаштириш учун ультрацентрифугадан фойдаланилади. Центрифугалаш жараёнида сферик заррачаларнинг седиментация тезлигини аниқлаш учун Стокс тенгламасидаги g-ни марказдан қочувчи тезланиш $\omega^2 x$ (ω-ротор айланишининг бурчак тезлиги, х айланиш ўқигача бўлган масофа) билан алмаштириш лозим, чунки у g-дан фарқ қилиб Х га боғлиқ бўлади. Демак,

макромолекулаларнинг седиментация тезлиги уларнинг чўкиши билан ортиб боради:

$$\frac{dx}{dt}=\frac{\frac{2}{9}\cdot r^2(\rho-\rho_0)\omega^2 x}{\eta}=\frac{2}{9}\cdot\frac{r^2\rho(1\frac{\rho_0}{\rho})\omega^2 x}{\eta} \qquad (5.19)$$

η-ни $f_0/6\pi r$ га (Стокс қонуни бўйича сферик заррачалар ишқаланиш коэффициенти $f_0/6\pi r$) алмаштириб, олинган ифодани Авогадро сонига бўлиб кўпайтирсак ва $M\frac{4}{3}\pi r^3\rho N_A$ лигини ҳисобига олсак қуйдаги тенглама келиб чиқади:

$$\frac{dx}{dt}=\frac{M(1-\frac{\rho_0}{\rho})\omega^2 x}{f_0 N_A}$$

Носферик заррачалар учун $f=\frac{KT}{D}=\frac{RT}{N_A D}$ бўлганлиги учун $f\cdot N_A=\frac{RT}{D}$ бўлади, натижада $\frac{dx}{dt}=\frac{MD(1-\frac{\rho_0}{\rho})\omega^2 x}{RT}$ ни ҳосил қиламиз.

Агар $\rho=\frac{1}{\bar{V}}$ деб тахмин қилсак ($\bar{V}$-парциал солиштирма ҳажм) ва $\frac{dx/dt}{\omega^2 x}=S$ деб белгиласак, унда

$$M=\frac{RTS}{D(1-\bar{V}\rho_0)} \qquad (5.20)$$

бўлади.

Нолинчи концентрациягача экстраполяция қилиб олинган S-қиймат седиментация доимийси дейилади ва макромолекуланинг эритмадаги ифодаловчиларидан бири бўлади. У чўкиш тезлигининг майдон кучланишига нисбатини кўрсатади ва 2 дан (M=10000) 200 гача (M=10000000) қийматларни қабул қила олади. ρ нинг молекуляр масса билан боғлиқлиги $\rho=K_s M^{1-b}$ тенглама билан ифодаланиши мумкин; бу ерда K_s –доимий сон, b-макромолекуланинг эритмадаги конформацион шакли билан боғлиқ бўлган ўзгармас катталик.

Улътрацентрифугада молекуляр массани фақат седиментация тезлиги орқали эмас, балки заррачалрнинг чўқиши ва қайта диффузияланиши жараёнларидаги мувозанат пайтидаги (седиментацион мувозанат) концентрациялар тақсимланишини ўрганиш йўли билан ҳам аниқлаш мумкин. Агар биринчи усулда диффузион жараёнларнинг аҳамияти унча катта бўлмаса, седиментацион мувозанатда нисбатан кучсиз марказдан қочувчи майдонлар қўлланганлиги учун моддаларнинг седиментация ва

диффузион кўчиш гезликлари бир-бирига яқин бўлади. Мувозанат пайтида бу тезликлар бир-бирига тенг бўлади ва эриган полимер модданинг кўчиши тўхтайди. Бу усулда молекуляр массани ҳисоблаш учун қуйидаги тенглама қўлланилади:

$$M = \frac{2RT \ln \frac{C_2}{C_1}}{\omega^2 (1 - \overline{V} \rho_0)(x_2^2 - x_1^2)} \qquad (5.21)$$

Олинган ифодада диффузия коэффициенти қўлланмаганлиги заррачалар шаклини ҳисобга олмаслик имконини беради ва ундан ташқарии олинган натижаларга солватланиш ҳам таъсир этмайди. Молекуляр массани бу усулда аниқлаш мувозанат ташкил топгандан сўнг айланаётган ротор ўқидан X_1 ва X_2 масофаларда C_1 ва C_2 концентрацияларни ўлчаш билан амалга оширилади. Ультрацентрифугадаги барча аниқлашлар жуда суюлтирилган эритмаларда , иложи борича «ёмон» эритувчи ва аралашишнинг критик ҳароратларига яқин ҳароратда олиб борилиши керак.

Вискозиметрия усули. Молекуляр массани аниқлаш учун, кўпинча вискозиметрик усул қўлланилади. Чизиқсимон макромолекулалар эритмаларда худи қаттиқ таёқчалардек харакатланади, деб тахмин қилиб Штаудинтер молекуляр массани аниқлаш учун қуйидаги тенгламани таклиф қилган:

$$\eta_{сол} = K_M \cdot C \cdot M \qquad (5.22)$$

Бу ерда $\eta_{сол}$ – солиштирма қовушқоқлик; $К_м$ – ўзгармас сон; С – полимернинг эритмадаги концентрацияси.

Тенгламадан кўриниб турибдики солиштирма қовушқоқлик полимер концентрацияси ва молекуляр массасига мутаносиб ва

$$\frac{\eta_{сол}}{C} = K_M \cdot M$$

Демак $\eta_{сол}/C$ концентрация ортиши билан ўзгармай қолиши ва $\eta_{сол}/C$ ни С билан боғланиш чизмаси С ўқига параллел бўлган тўғри чизиқдан иборат. Лекин $\eta_{сол}/C$ (келтирилган қовушқоқлик) концентрацияга боғлиқ бўлади ва жуда кичик молекуляр масалар учун (5.22) тенглама бажарилади. Шунинг учун амалда бир неча концентрациялардаги қовушқоқлик аниқланади ва С=0 гача экстрополяция қилиниб «қовушқоқлик ҳади» аниқланади: $[\eta] = \frac{\eta_{сол}}{C_{c \to 0}} = K_M \cdot M$ ва ундан молекуляр массани аниқлаш учун фойдаланилади. Ҳатто занжирли полимер молекулалари букилмас Таёқчалар сифатида ҳаракат қилади, деган Штаудигер тахмини маълум даражада тўғри бўлса ҳам лекин букилувчан макромолекулалар учун бу тахмин бутунлай нотўғридир, чунки улар жуда суюлтирилган эритмаларда ўрама шаклини қабул қилишга интилади. Шуни ҳам айтиб ўтиш жоизки, ички ишқаланиш фақат молскула ўлчамига боғлиқ бўлмай, балки унинг шаклига ҳам боғлиқдир. Шунинг учун

Штаудингер тенгламасида солиштирма қовушқоқликни қовушқоқлик ҳадига алмаштирилиши (яъни, жуда хам суюлтирилган, умуман макромолекулалар орасида таъсирланиш бўлмаган эритмаларга ўтиш) ҳар қандай полимернинг молекуляр массасини ҳисоблашга керак бўлган аниқ тенгламага олиб келмайди. Ундан ташқарии [η] қиймат эритувчининг сифатида, яъни «яхши» ёки «ёмон» лигини ҳам боғлиқ.

М. Хаггинс қовушқоқликнинг концентрацияга боғлиқлигини кўрсатувчи аниқроқ тенглама яратди:

$$\frac{\eta_{сол}}{C} = [n] + K'[\eta]^2 \cdot C \qquad (5.23)$$

бу ерда К-Хаггинс доимий бўлиб, у полимер ва эритувчи орасидаги таъсирланишни ифодалайди ва айни система учун ўзгармас қиймат бўлади. У эритувчи табиатига боғлиқ бўлиб, молекуляр массага боғлиқ бўлмайди. Шуни ҳам айтиб ўтиш керакки, кўриниши бўйича Хаггинс тенгламаси осмотик босимининг концентрацияга боғлиқлигини ифодаловчи тенгламага ўхшашдир:

$$\frac{\eta_{сол}}{C} = [\eta] + K'[\eta]^2 \cdot C; \qquad \frac{P}{C} = \frac{RT}{M_2} + \frac{RT\rho_1}{M_1\rho_2}(½ - x)C \qquad (5.24)$$

ёки умумий кўринишда $\eta_{сол}/C = A + BC$; $P/C = A' + B'C$.

Иккала ҳолда ҳам тенгликнинг ўнг томонидаги биринчи ҳади ўзгармас қиймат бўлиб, полимернинг молекуляр массаси билан бевосита боғлиқдир; иккинчи ҳад эса эритувчи орасидаги таъсирни ҳисобга олувчи қийматни ўз ичига олади. Жуда ҳам кўп эмпирик тенгламалар таклиф қилинган, уларнинг муаллифлари Штаудингер тенгламаси камчилигини бартараф қилишга ҳаракат қилишган. Булардан энг кўп қўлланиладигани Штаудингернинг умумлашган Марк-Кун-Хаувинк тенгламасидир:

$$[\eta] = K \cdot M^{\alpha} \qquad (5.25)$$

Бу тенгламада макромолекуланинг ўралиш даражаси (занжир букилувчанлиги) га боғлиқ α қиймат бор. К-ҳар бир полимергомологик қатор ва берилган эритувчи учун ўзгармас катталик. Чизиқсимон макромолекулалар учун α≈0; букилувчан, шакли ўрамага яқин бўлган полимер молекулалари учун α≈0,5 ва таеқчасимон, масан, кучли зарядланган полиэлектролитлар учун α≈2. α-эритувчи табиатига боғлиқ бўлиб «яхши» эритувчиларда 0,5 дан катта, «ёмон» эритувчида 0,5 дан кичик ва θ-эритувчида 0,5 га тенг бўлади.

Полмерлар суюлтирилган эритмаларининг қовушқоқлиги кўпинча капилляр вискозиметрларда V ҳажми суюқликни ламинар оқи швақти t орқали аниқланади. Пуазейлъ қонуни бўйича капиллярдаги ламинар оқим учун

$$[\eta] = \frac{\pi r^4 p \cdot \tau}{8V \cdot l} \qquad (5.26)$$

бу ерда p-босим; l ва r – капиллярнинг узунлиги ва радиуси. Нисбий қовушқоқлик эса қуйидаги тенглама орқали топилади:

$$\eta_{нисб} = \frac{t_1}{t_0} \qquad (5.27)$$

бу ерда t_o ва t_l-эритувчи ва эритманинг капиллярдан оқиб ўтиш вақти. Келтирилган қовушқоқлик ва эритма коцентрацияси орасидаги муносабатдан C=0 гача экстраполяция қилиб характеристик қовушқоқлик [η] топилади. Полимер молекуляр массасини фақат вискозиметрик ўлчашлар орқали аниқлаш мумкин эмас, чунки Марк-Кун-Хаувинк тенгламаси ёрдамида ҳисоблаш учун [η] дан ташқарии К ва α ҳам маълум бўлиши керак. Бу қийматлар одатда аниқ полимер гомологик қатор ва эритувчи учун бошқа бировга масалан осмометрик усул билан молекуляр масса топилиб аниқланади. Агар бунда яхшилаб фракцияларга ажратилган полимер намуналаридан фойдаланилса визкозиметрик усул билан аниқланган молекуляр масса осмометрик усул билан аниқланган билан бир-хил бўлади (чунки монодиперс полимерлар учун барча ўртача молекуляр массалар тенгдир). Штаудингернинг умумлашган тенгламасини логарифмласак, lg [η]*lgK + αlgM ифодани оламиз, у lg [η]- lg[M] координатлардаги тўғри чизиқнинг математик ифодасидир К ни lg [η] ўқидаги тўғри чизиқ ажратган кесмадан, α ни эса шу тўғри чизиқнинг тангенс бурчагидан топилади. Шу йўл билан топилган К ва α лардан кейинчалик айни шу система учун молекуляр массани вискозиметрик ўлчашлар ёрдамида аниқлашда фойданилади.

Кимёвий усуллар. Бу усул макромолекула учларидаги функционал гурухлар (гидроксил, карбоксил, амин ва бошқалар) ни, инициаторларнинг нишонланган фрагментлари (пероксид, азобирикмалар ва бошқалар) ёки макромолекуладаги алохида атомлар (хлор, бром, олтингугурт ва бошқалар) ни аниқлашга асосланган. Кимёвий усул асосан поликонденсатланиш ёки полибирикиш реакциялари орқали олинган чизиқли полимерларни тахлил қилиш учун қўлланилади. Бу усулни радикал полимерланиш орқали олинган полимерларни, улар макромолекулалари учларида тахлил қилиш мумкин бўлган гурухлар (масалан нишонланган инициатор ёки занжир узатгичлар) бўлганда хам ишлатиш мумкин. Бунда занжир узулиш механизм и ва мономерга занжир узатилиш имкониятларини хисобга олиш керак, чунки улар макромолекулага тўғри келувчи гурухлар сонини ва полимерни олиш ва тозалаш жараёнида занжир учларидаги гурухлар тавсифининг ўзгариши имкониятларига таъсир ўтказади. Макромолекулалар учларидаги гурухлар улуши занжирларда кам бўлгани сабабли, уларни жуда аниқ усуллар ёрдамида аниқланади. Уларни кимёвий ва физикавий (спектроскопия, калориметрик, радиометрик ва х.к.) усуллар билан аниқланади. Полимернинг молекуляр массаси ортиши билан макромолекула учларидаги гурухларнинг занжирдаги улуши камайиб боради ва кимёвий усулнинг аниқлиги пасаяди. Кимёвий усул билан $\overline{M} \le 5 \cdot 10^4$ бўлган молекуляр массани аниқлаш мумкин.

Занжир учларида гурухларнинг тахлили асосида ўртача арифметрик молекуляр массани қуйидаги формула воситасида аниқланади.

$$\overline{Mn} \leq 5 \cdot 10^4 \frac{xy}{z} \qquad (5.28)$$

бунда x-битта занжирга тўғри келган гурухлар сони; γ-занжир учларидаги гурухнинг молекуляр массаси; z-тажрибада топилган занжир учларидаги гурухлар миқдори.

Кимёвий усул ўртача арифметрик молекуляр массанинг қийматини беради.

Полиэфирларнинг молекуляр массасини аниқлаш: Полиэфер макромолекулалари учларида карбоксил ва гидроксил гурухлар тутади. Полиэфирларнинг молекуляр массасини кислота сони (К.С) ва гидроксил сони (Г.С) ни аниқлаш орқали қуйидаги формулалар воситасида топилади.

$$\overline{Mn} = \frac{56{,}11 \cdot 1000}{К.С} \qquad (5.29)$$

$$\overline{Mn} = \frac{56{,}11 \cdot 1000}{Г.С} \qquad (5.30)$$

Полиэфирда учларида иккита карбоксил ёки иккита гидроксил гурух тутган маълум миқдордаги макромолекулаларнинг бўлиши молекуляр массани хисоблашда хатоликка олиб келиши мумкин. Шунинг учун молекуляр массанинг аниқ қийматларини топиш мақсадида макромолекула учларидаги икала гурухнинг миқдори аниқланади. Молекуляр массани қуйдаги формула билан хисобланади.

$$\overline{Mn} = \frac{56{,}11 \cdot 2 \cdot 1000}{К.С. + Г.С.} \qquad (5.31)$$

Полиамидларнинг молекуляр массасини аниқлаш: Полиамидлар макро занжири учларида амин ва карбоксил гурухлар тутади. Полиамидлар молекуляр массаси анна шу гурухларни аниқлаш орқали топилади.

$$\overline{Mn} = \frac{36{,}5 \cdot 1000}{А.С} \qquad (5.32)$$

$$\overline{Mn} = \frac{56{,}11 \cdot 1000}{К.С.} \qquad (5.33)$$

Биттадан гурух тутган полимер молекуляр массасини аниқлашдаги хатоликларни минимумга келтириш учун хисоблашни учлардаги иккита гурухни хисобга олиб амалга оширилади агар амин сони бир грамм полимерга тўғри келган КОН мг ларида ифодаланган бўлса молекуляр масса қуйидаги формула билан хисобланади.

$$\overline{Mn} = \frac{56{,}11 \cdot 2 \cdot 1000}{А.С. + К.С.} \qquad (5.34)$$

Полимерларнинг молекуляр массаларини аниқлашнинг бошқа усуллари.

Юқоримолекуляр массани аниқлаш учун берилган усуллар асосан полимер эритмасининг у ёки бу хусусиятини текширишга асосланган. Лекин хар доим хам полимерни эритиш учун қулай эритувчи танлаш имконияти бўлавермайди ёки полимер умуман эримаслиги мумкин. Бундай холларда макромолекула узунлигига боғлиқ бўлган хар қандай физикавий хоссалардан фойдаланиш мумкин.

а) Чизиқсимон аморф полимернинг молекуляр массасини уларнинг оқувчанлик харорати орқали аниқлаш. Полиизобутилен асосида олиб борилган тажрибалар шуни кўрсатадики, полимернинг оқувчанлик харорати T_f молекуляр масса ортиши билан тез ортади, шишаланиш харорати T_g эса ўзгармайди. Полимерланиш даражаси ва хароратлар фарқи $T_f - T_g$ орасида жуда оддий муносабат бор

$$\lg P = A + B\frac{T_f - T_g}{C + (T_f - T_g)} \qquad (5.37)$$

Бу ерда P – полимерланиш даражаси; A,B,C-лар берилган полимергомологик қатор учун мос келадиган ўзгармас катталикдир.

б) Полимерлар молекуляр массасини уларнинг суюқланмалари ёрдамида аниқлаш. Бу усул полимер суюқланмаларининг қовушқоқлиги ва полимерланиш даражаси орасидаги боғланишга асосланган.

$$\lg \eta = 6.40 + \frac{1897}{T} + 0{,}1764\sqrt{\overline{P_w}} \qquad (5.38)$$

бу ерда η-суюқланма қовушқоқлиги; T-мутлоқ харорат; P_w-полимерланиш даражаси. Бу тенглама полиэфирлар учун топилган.

Бошқа полимерлар учун хам шундай боғланишларни аниқлаш мумкин.

Полимерларни фракциялаш: Полимерланиш ва поликонденсатланиш жараёнида хосил бўлаётган макромолекулаларнинг узунлиги хар хил бўлади яъни полимергомологик қатор хосил бўлади. Полимергомологларнинг кимёвий таркиблари бир хил бўлади, занжирларнинг тузилиши (чизиқли ёки тармоқланган ва х.к.) ўхшаш бўлади. Бошқача қилиб айтганда, полимерлар молекуляр массалари бўйича полидисперс бўлади. Юқори молекуляр бирикмаларнинг полидисперслиги полимерларнинг бўкиши ва эришига, улар эритмаларининг хоссаларига, физик-механик ва бошқа хоссаларига таъсир этади. Шунинг учун полидисперсликни аниқлаш, тартибга солиш жуда катта амалий ахамиятга эга. Одатда полидисперсликни аниқлаш учун полимерлар фракцияланади. Фракциялаш деб полимерни ташкил этган хар хил узунликдаги полимергомологларга ажратьишга айтилади. Фракциялаш усуллари полимерларнинг эривчанлигига, уларнинг эритмалри хоссаларига асослангандир. Лабораторияда хар хил усуллардан фойдаланилади, масалан чўктириб ажратиш, экстракциялаш ва хоказолар. Чўктириш йўли билан

ажратишда полимер намунаси суюқликда эритилади. Хосил бўлган бир жинсли тиниқ эритмани аралаштириб туриб аста – секин барқарор лойқа хосил бўлгунча чўктирувчи қўшилади. Бу холда бир – биридан яққол чегара сирти билан ажралиб турган иккита фаза хосил бўлади. Фазалардан бири муҳитнинг эритувчилик қобилиятининг йўқолиши хисобига чўкмага тушган энг юқори молекуляр фракциялардан ташкил топган бўлади. Бу фаза, юқори молекуляр фракция бўкиши мумкин бўлган, эритувчи ва чўктирувчи аралашмасидан оз миқдор тутади. Иккинчи фаза - қолган полимер фракцияларининг эритмасидир. Қатламлар бир-биридан ажратилгандан сўнг иккинчи қатламга яна лойқа хосил бўлгунча чўктирувчи қўшилади. Бу бир неча марта қайтарилади ва натижада бир нечта бўккан, молекуляр массаси хар хил бўлган полимер фракциялари олинади. Уларнинг хар бири яна эритувчида эритилиб кўп миқдор чўктирувчида чўктирилиб тозаланади, вакуумда қуритилади сўнгра масса улушлари тортиб аниқланади.

Эритиш йўли билан фракциялашда полимер намунаси кетма-кет эритувчи ва чўктирувчи хар хил нисбатда олинган аралашмаси билан ишланади. Аралашма таёрлашда чўктирувчи миқдори камайтириб борилади. Биринчи аралашма кўп миқдорда чўктирувчи тутганлиги учун унда фақат қуйимолекуляр полимер фракциялари эрийди. Эритма қуйиб олингач қолган полимер чўктирувчи камроқ бўлган аралашма билан ишланади. Бу аралашмада молекуляр массаси аввалгидан каттароқ бўлган фракция эрийди; эритма яна ажратиб олинади ва қолган полимер кейинги таркибдаги аралашма билан ишланади ва хокозо.Охирги аралашмаларда чўктирувчи кам бўлганлиги учун энг юқори молекуляр массага эга бўлган фракциялар эрийди. Шундай қилиб қатор полимер эритмалари олинади ва полимер эритмадан чўктириб ажратилади.Чўктириш учун эритмани аралаштириб туриб катта миқдорда чўктирувчи қўшилади ва ҳосил бўлган чўкма ажратиб олиниб вакуумда қуритилади.

6 – МАЪРУЗА

Мавзу: Полимерларнинг кимёвий ўзгаришлари

Ўқув модули бирликлари:

1. Полимерларнинг кимёвий хоссаларининг ўзига хослиги.
2. Функционал гуруҳларнинг кимёвий хоссалари.
3. Полимераналогик ва ички молекуляр ўзгаришлар.
4. Полимерланиш даражасининг ортиши билан борадиган реакциялар.
5. Полимерларни кимёвий модификициялаш.
6. Блок ва пайвандли сополимерлар.

Полимерларнинг кимёвий ўзгаришлари: Барча полимер моддалар ўз макромолекулаларни тузилишига қараб, паст молекуляр орагник моддаларга ҳос бўлган ҳамма реакцияларга кириша олади. Бундай реакциялар натижасида полимерларнинг ҳоссалари тубдан ўзгаради, бу эса ўз навбатида бир тур полимерлар, ҳоссалари бутунлай бошқача бўлган иккинчи тур полимерлар ҳосил қилишга имкон беради. Одатда органик моддаларга ҳос бўлган гидрогенланиш, хлорланиш, сулфоланиш, нитролланиш, алкилланиш ва ацилланиш реакцияларини полимерларда ҳам олиб борганимизда ҳоссалари бутунлай ўзгарган полимерлар олинади. Ҳодиса полимерларни модификацияланиши дейилади. Полимерларга ҳос бўлган бундай реакцияни биринчи бўлиб 1833 йилда Бракконни табиий полимер – целлюлозани нитролаб, органик эритувчиларда эриши, портловчанлик хусусияти ва бошқа қатор ҳоссалари жиҳатидан целлюлозадан фарқ қилувчи нитрат целлюлозани олишни амалга оширган. Биринчи марта концентрланган нитрат кислотада пахтани эритиш орқали нитрат целлюлоза олинган.

Полимерларга ҳос реакциялар фақатгина уларни модификациялаш учун қўлланилмасдан, балки полимерларнинг тузулишини ўрганиш учун ҳам ишлатилади. Масалан, сирка ангдрид таьсирида целлюлоза макромолекуласини ацетиллаш – целлюлозани модификациялаш реакциясига мисол бўла олади. Биринчидан, бу реакция ёрдамида целлюлоза макромолекуласида гидроксил группаларининг сони аниқланса, иккинчидан, ҳосил қилинган ацетилцеллюлозадан суньий тола, плёнка ва пластмасса буюмлар тайёрланади.

Полимерларга ҳос бўлган ҳамма реакцияларни полимерлардаги химиявий ўзгаришлар ёки макромолекуляр реакциялар дейилади. Юқори молекуляр бирикмалардаги химиявий ўзгаришлар қуйидаги тўрт турга ажиратилади:

1. Полимераналогик ўзгаришлар. Бундай ўзгаришларда макромолекулалар ўзидаги функционал группаси ҳисобига паст молекуляр реагентлар билан химиявий реакцияга киришади.
2. Макромолекулаларнинг функционал группаси ҳисобига ёки паст молекуляр реагентлар таьсирида макромолекула ичида борадиган реакциялар.
3. Макромолекулалар аро борадиган реакциялар. Бу реакциялар макромолекуланинг функционал группаси ҳисобига ёки паст молекуляр моддалар ёрдамида бориши мумкин. Бу ҳолатда макромолекулалар орасида кўндаланг химиявий боғ ҳосил бўлиши натижасида макромолекулалар тиқилиб қолади. Техникада бундай реакциялар вулқонланиш, ошлаш ва ҳарорат таьсирида қотиш жараёнлари дейилади.
4. Макромолекулалар занжирининг камайиши билан борадиган реакциялар ёки бошқача айтганда, деструкция реакциялари.

Энди юқорида қайд қилиб ўтилган макромолекулаларга хос тўрт тур реакцияларини алоҳида-алоҳида кўриб чиқамиз.

Полимеранологик ўзгаришлар: Полимеранологик ўзгаришлар макромолекуланинг ён томонида жойлашган функционал группалар тузилишининг ўзгариши билан боради. Бундай реакцияларда паст молекуляр моддаларнинг атомлари ёки атомлар группаси макромолекулаларнинг ёнига келиб ўтириши ёки мавжуд бўлган бошқа функционал группалар билан ўрин алмашиниши мумкин. лекин полимеранологик ўзгаришлар натижасида макромолекуланинг асосий занжирининг тузилишида ва шу занжирнинг полимерланиш даражасида ҳеч қандай ўзгариш бўлмайди. Полимеранологик ўзгаришлар ёрдамида мономер моддаси бўлмаган полимерларни ҳам синтез қилиш мумкин. Буни яққол мисоли сифатида поливинилацетатни ишқорий муҳитда гидролизлаб поливинил спирт олиш реакциясини олиш мумкин:

$$\sim CH_2-\underset{\underset{OCOCH_3}{|}}{CH}\sim \quad + H_2O \longrightarrow \sim CH_2 = \underset{\underset{OH}{|}}{CH} + CH_3COOH$$

Мономер кўринишидаги винил спирт мавжуд бўлмаса ҳам саноатда унинг полимери юқоридаги йўл билан ҳосил қилинади. Одатда полимерлардаги химиявий ўзгаришларни полимер эритмаларида амалга ошириш мАқсадга мувофиқдир. Агар бунда полимер эритмасининг концентрацияси қанча кичик бўлса, шу полимер макромолекуласининг реакцияга киришувчи реагентлар билан таьсирлашуви осонлашади ва реакция мумкин қадар охиригача боради. Баьзи ҳолларда полимерларни эритиш имконияти бўлмаса, реакциялар бўктирилган полимерларда олиб борилади.

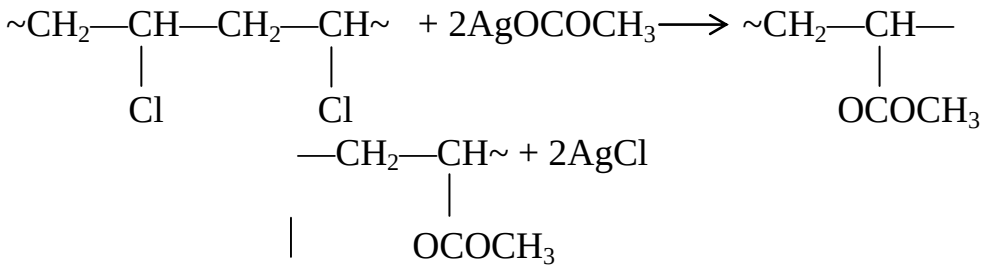
Албатта, бунда реакция тезлиги эритмасидаги ҳолатдан анча кичик бўлиб, реакцияга киришувчи реагентнинг полимерга диффузияланиш хусусияти билан характерланади.

Агар биз юқорида ҳосил қилинган поливинил спиртга сирка ангидрид таьсир эттирсак, Яна поливинилацетатни ҳосил қилишимиз мумкин:

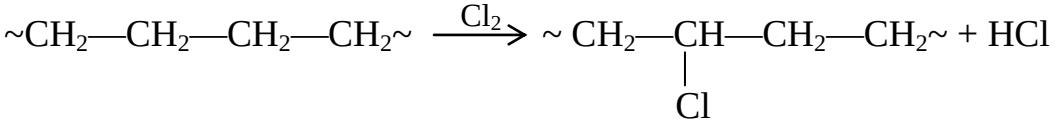
$$\sim CH_2-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_2-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}\sim + (CH_3CO)_2O \longrightarrow$$

$$\longrightarrow CH_2-\underset{\underset{OCOCH_3}{|}}{CH}-CH_2-CH_2-\underset{\underset{OCOCH_3}{|}}{CH}\sim + CH_3COOH$$

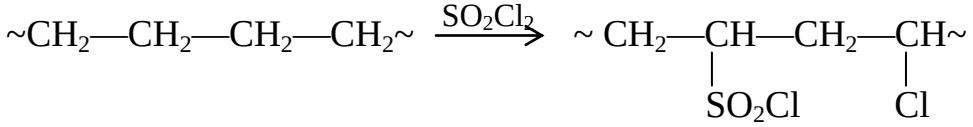
ёки поливинил хлоридга кумуш ацетат таьсир эттирсак бунда ҳам поливинилацетат ҳосил бўлади:



Олинган поливинилацетатни ўртача полимерланиш даражаси дастлабки поливинилацетатнинг полимерланиш даражасига тенг бўлиб чиқади. Полиэтилен макромолекуласини хлорлаганимизда унинг структурасида функционал группа ҳосил бўлади:



Полиэтилен макромолекуласига хлор атомининг кириши полимернинг кристалланиш даражасини камайтиради, зичлигини эса оширади. Полимернинг термомеханик хоссалари ҳам ўзгаради. Агар хлорнинг полимердаги миқдори 25-40% га етса, полиэтилен каучукларга хос бўлган хусусиятларга эга бўлади. Агар полиэтиленга бир вақтнинг ўзида сульфит ангидрид ва газ ҳолдаги хлор таьсир эттирсак, макромолекуланинг структурасига хлор ҳамда сульфохлор группаларини киришини кузатишимиз мумкин:



Хлорсульфоланган полиэтилен газларни ўтказмаслиги, юқори адгезияга эга бўлишлиги, шунингдек вулканизацияга учраш хусусияти борлиги билан фарқланади.

Целлюлоза нитрат ва фосфат кислоталар аралашмаси билан нироллaнса, ҳосил бўлган нитроцеллюлозанинг полимерланиш даражаси дастлабки полимерникидан фарқ қилмайди. Бунда целлюлоза буғини таркибидаги учта гидроксид труппанинг ҳаракатчан водородларининг ҳаммаси ёки шароитга қараб битта – иккитаси нитрогруппа билан ўрин

алмашиши мумкин. Реакция натижасида макромолекула бўғинида битта, иккита ёки учта нитро группа бўлган целлюлоза ҳосил бўлади.

$$\text{Целл} — (OH)_3 \xrightarrow[H_3PO_4]{HNO_3} \begin{cases} \text{Целл.} — (OH)_2\ ONO \\ \text{Целл.} — (OH)\ (ONO_2)_2 \\ \text{Целл.} — (ONO_2)_3 \end{cases}$$

Полимеранологик ўзгаришларнинг оддий реакцияларидан бирини полиакрил кислотада кузатиш мумкин. Масалан, полиакрил кислотага ишқор таьсир эттирилса, туз ҳосил бўлади. Агар шу тузга кислта эритмаси қўшилса, қайтадан полиакрил кислота ажралиб чиқади, галоидалкиллар таьсир э

$$\sim CH_2—\underset{\underset{COOH}{|}}{CH}—CH_2—\underset{\underset{COOH}{|}}{CH}\sim \xrightarrow{KOH} \sim CH_2 — CH—CH_2—\underset{\underset{COOK}{|}}{CH}\sim + H_2O$$

$$\sim CH_2—\underset{\underset{COOK}{|}}{CH}—CH_2—\underset{\underset{COOK}{|}}{CH}\sim \rightarrow \begin{cases} \xrightarrow{HOSO_3} \sim CH_2—\underset{\underset{COOH}{|}}{CH}—CH_2—\underset{\underset{COOH}{|}}{CH}\sim + K_2SO_4 \\ \xrightarrow{RCl} \sim CH_2—\underset{\underset{COOR}{|}}{CH}—CH_2—\underset{\underset{COOR}{|}}{CH}\sim + KCl \end{cases}$$

Бундай реакциялар натижасида ҳам макромолекулаларнинг полимерланиш даражаси ўзгармасдан қолади.

Макромолекулаларнинг ичида борадиган реакциялар:

Макромолекулаларнинг ичида борадиган реакцияларда фақат шу макромолекуланинг функционал группалари ёки маьлум атомлар иштрок этиш мумкин. Бунинг натижасида макромолекуланинг тузилишини, баьзи макромолекула таркибининг ўзгаришини кузатиш мумкин. Лекин бундай жараёнларда макромолекулаларнинг қуйи молекуляр реагентлар билан бирикиши кузатилмайди; одатда бундай реакциялар ёруғлик, юқори энергияли нурлар, иссиқлик ва химиявий реагентлар (полимер билан реакцияга киришмайдиган) таьсирида боради. Макромолекулаларнинг ичида борадиган ўзгаришлар бир неча турга бўлинади. Буларга асосан макромолекуланинг ёнида жойлашган группаларнинг ўзаро ички ўзгаришлари, макромолекуланинг асосий занжиридаги реакциялар, шунингдек макромолекулада ички изомерланишга олиб келувчи ўзгаришларни кўрсатиб ўтиш мумкин. Энди бир начта реакцияларни кўриб чиқайлик. Агар метакриламидни полимерланиш жараёнида харорат

кўтарилса, аммиак ажиралиши билан полимернинг структурасида циклик тузулиш ҳосил бўлади:

Поливинил хлорид макромолекуласида дегидрохлорлаш:
реакцияси натижасида ёнма-ён жойлашган углерод атомларида кўпгина қўшбоғлар ҳосил бўлади. Бунинг натижасида полимер аста – секин қорамтир жигар ранга киради ва хоссалари ёмонлашади:

$$\sim CH_2-\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}-CH_2-\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}-CH_2-\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}\sim\rightarrow$$

$$\xrightarrow[-HCl]{} CH=CH-CH=CH-CH_2-\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}\sim$$

$$\sim CH_2-\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{OC-NH_2}{|}}{C}}-CH_2-\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{OC-NH_2}{|}}{C}}\sim \xrightarrow[-NH_3]{} \sim CH_2-\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{OC-NH-CO}{|}}{C}}-CH_2-\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{OC-NH-CO}{|}}{C}}\sim$$

Поливинил спиртнинг дегидратланиш реакцияси мураккаб жараён бўлиб, бунда бир вақтнинг ўзида поливинилен ҳамда ёпиқ ҳалқали тузулишга эга бўлган полимер ҳосил бўлиши мумкин:

$$\sim CH_2-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_2-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_2-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}\sim\rightarrow$$

$$\xrightarrow[-H_2O]{} \sim CH=CH-CH=CH-CH=CH\sim$$

$$\sim CH_2-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_2-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_2-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}\sim\rightarrow$$

$$\rightarrow\sim CH_2-\overset{O}{\underset{\underset{H_2C-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH}{|}}{CH}}\sim+H_2O$$

Полиметакрилатларда ҳам макромолекуланинг ёнидаги функционал группаларда ички қайта группаланиш кузатилиши мумкин. Масалан, учламчи бутилметакрилатни (430-440 К) перолиз қилинганда полиметакрил кислота ҳосил бўлади. Макромолекуланинг ички изомерланиш жараёни эса изобутилленнинг ажиралиб чиқиши билан боради.

$$\sim CH_2-\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{OC-O-CH_3}{|}}{C}}\sim\longrightarrow\sim CH_2-\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{OC-OH}{|}}{C}}\sim\quad+\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}}=CH_2$$

Баьзи полимерларни ҳавосиз жойда қиздирганимизда уларнинг макромолекуласида ёпиқ халқали тузулиш ҳосил бўлади. Бу реакция акрилонитрил полимерии мисолида қуйидагича боради:

$$\sim CH_2-\underset{\underset{CN}{|}}{CH}-CH_2-\underset{\underset{CN}{|}}{CH}-CH_2-\underset{\underset{CN}{|}}{CH}\sim\rightarrow$$

$$\rightarrow\sim CH_2-\underset{\underset{-C=N}{|}}{CH}-CH_2-\underset{\underset{C=N}{|}}{CH}-CH_2-\underset{\underset{C=N}{|}}{CH}\sim$$

Полиметакрилонитрил ҳам пиролиз қилиганда юқоридигинга ўхшаш ёпиқ халқали тузулиш келиб чиқади. Агар шу ёпиқ халқали тузулишнинг ҳосил бўлиш жараёни маьлум миқдордаги кислород иштрокида олиб борилса полимер таркибида кўп миқдорда ёнма-ён жойлашган қўшбоғ ҳосил бўлади. Бундай қўшбоғга эга бўлган полимер турли рангли кўринишда бўлиб, иссиқликка ўта чидамлидир.

$$\sim CH_2-\underset{\underset{C\equiv N}{|}}{CH}-CH_2-\underset{\underset{C\equiv N}{|}}{CH}-CH_2-\underset{\underset{C\equiv N}{|}}{CH}-CH_2-\underset{\underset{C\equiv N}{|}}{CH}\sim\xrightarrow[-H_2O]{+O}$$

$$\rightarrow -CH_2-\underset{\underset{\sim C=N}{|}}{C}=CH-\underset{\underset{C=N}{|}}{C}=CH-\underset{\underset{C=N}{|}}{C}=CH-\underset{\underset{C=N}{|}}{CH}\sim$$

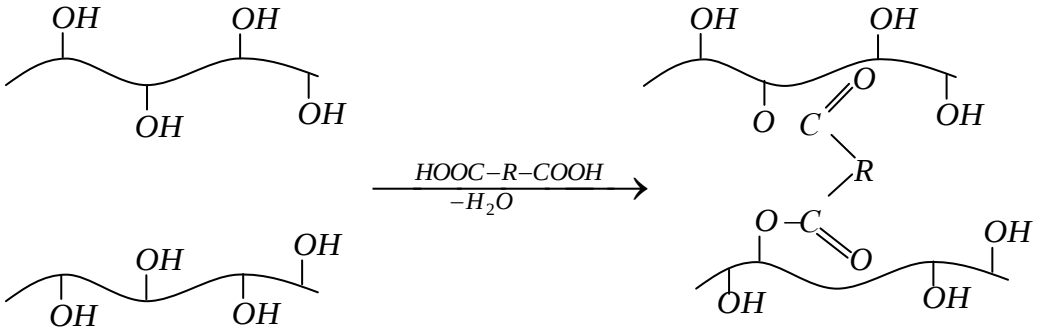
Ҳосил бўлган бу махсулот «қора орлан » деб юритилади.у очиқ алангада 700-800°С да қисқа вақт оралиғида хоссаларини ўзгартирмайди. Шунинг учун бу полимерлардан юқори температурада фойдалинилади.

Макромолекулалараро реакциялар: Макромолекулалараро реакциялар деганда, асосан макромолекулаларни кўндаланг боғлар орқали бир-бирлари билан тикилиш реакцияларини тушунмоқ керак. Бундай реакциялар натижасида фазовий (яьни тўр симон тузулишга эга бўлган) полимерлар ҳосил бўлади. Макромолекулаларнинг чокланиши туфайли уларнинг термодинамик ҳамда кинетик мустақиллиги йўқолади. Шунинг учун бундай полимерлар иссиқлик таьсирида суюқланмайди, эритувчиларда эса эримайди. Макромолекулаларда чокланиши туфайли технологик жихатдан ҳар томонлама қулай ва яхши ҳоссалар вужудга келиши мумкин. Фикримизни далили сифатида вулканланиш реакцияларини қайт қилиб ўтишимиз мумкин. Шу биргина вулканланиш жараёнини ўрганиш ва унинг натижаларини саноат ва техникада тадбиқ қилиш катта-катта иқтисодий самарадорликка олиб келади. Демак, макромолекулалар аро борадиган реакцияларни ўрганиш ҳам илмий, ҳам амалий аҳамиятга эга.

Одатда тўрсимон полимерлар асосан икки усул билан олинади.

Биринчи усул, тайёр полимер макромолекулаларини чокловчи реагентлар иштрокида тикиш, шунингдек иницерланиш реакцияларини рўёбга чиқарувчи омиллар, радиацион нурлантириш, юқори температура таьсир эттириш билан амалга оширилади.

Иккинчи усул, полифункционал маномерлар ёки ўхшаш олигомерлар бизга аниқ бўлган полимерланиш ёки поликонденсацияланиш реакциялари бўйича чокланади. Чизиқсимон тузулишдаги макромолекулаларни икки функционал группалари бўлган бирикмалар билан ўзаро чоклаш схемасини қуйудагича тасвирлаш мумкин:



Тўрсимон полимерлар чокловчи реагентлар бўлмаганда ҳам макромолекуланинг реакцияга кириш қобилиятига эга бўлган функционал группалари ҳисобига чоклана олади. Масалан, поливинил спиртни юқори температурада қиздирганимизда сув ажиралиши билан чокланиш содир бўлади.

$$\sim CH_2-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_2-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_2-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}\sim \qquad \sim CH_2-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_2-CH-CH_2-\underset{\underset{O}{|}}{CH}\sim$$

$$\xrightarrow[-H_2O]{t^\circ}$$

$$\sim CH_2-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_2-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_2-\overset{\overset{OH}{|}}{CH}\sim \qquad \sim CH_2-\underset{\underset{O}{|}}{CH}-CH_2-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_2-\underset{\underset{O}{|}}{CH}\sim$$

Полимерларни (радиацион ёки фотохимиявий усулда) нурлантирганимизда эркин радикаллар пайдо бўлади, бу радикаллар ўзаро бирикканида макромолекулалар аро чоклар ҳосил бўлиши мумкин. Полиэтиленни нурлантирганимизда –CH_2- группалардан водородни ажратиш ҳисобига макрорадикаллар ҳосил бўлади:

$$\sim CH_2-CH_2-CH_2-CH_2\sim \qquad \sim CH_2-CH-CH_2-CH_2\sim$$

$$\xrightarrow[\gamma]{h\nu}$$

$$\sim CH_2-CH_2-CH_2-CH_2\sim \qquad \sim CH_2-CH-CH_2-CH_2\sim$$

Ҳосил бўлган макрорадикалларнинг рекомбинацияланиши натижасида кўндаланг химиявий боғлар ҳосил бўлади:

$$\begin{array}{ccc} \sim CH_2-CH\ \ -CH_2-CH_2\sim & & \sim CH_2-CH-CH_2-CH_2\sim \\ & \longrightarrow & \quad\quad | \\ \sim CH_2-CH\ \ -CH_2-CH_2\sim & & \sim CH_2-CH-CH_2-CH_2\sim \end{array}$$

Агар боғлар нисбатан кам бўлса, полимерларнинг ҳоссалари резинаникига ўхшаш бўлади, боғлар кўпайиб кетса, эбонитсимон қаттиқ жисм ҳосил бўлиб, эритувчиларда мутлақо бўкмайдиган ҳолга келади. Макромолекулалар чокланганида уларнинг молекуляр массаси кескин ортиб кетади. Одатда чизиқсимон макромолекулаларнинг максимал молекуляр массаси 10^8 дан ошмайди. Чокланган полимерларда эса молекуляр масса шу полимер синтез қилинаётган идишнинг ҳажмига боғлиқ бўлади. Буни қуйидагича тушуниш мумкин. Мономер молекуласининг массаси 100 бўлса, полимерланишни олиб борувчи идишнинг ҳажми 1000 $см^3$ га тенг деб олинса, у ҳолда тўрсимон тузулишга эга бўлган полимернинг молекуляр массаси 10^{27} га тенг бўлиши керак эди. Бу эса чизиқсимон полимернинг молекуляр массасидан чексиз катта демакдир. Амалда эса бундай бўлмайди. Чунки макрмолекулаларнинг яхлит битта гигант кўринишида ҳосил бўлишига қаршилик кўрсатувчи кинетик ва термодинамик омиллар мавжуд. Шунинг учун тўрсимон полимерларда яхлит йирик-йирик молекуляр (лекин чексиз катта бўлмаган) заррачалар бўлиши билан бир қаторда, системада ажиратиб олиш имконияти бўлган золь заррачалари пайдо бўлади. Шуни қайд қилиб ўтиш керакки, чокланган полимерларнинг морфологияси чокланиш даражаси билан боғлиқ бўлади. Агар макромолекулалар жуда сийрак чокланган бўлса, уларнинг морфологияси чизиқсимон полимерлар морфологиясидан деярли фарқ қилмайди. Сийрак чокланган полимерларда чизиқсимон полимерларга ҳос бўлган глобуляр, сферолит, фибриляр тузилишлар мавжуд бўлиши мумкин. Макромолекулалар зич чокланган бўлса фақат глобула кўринишидаги структура ҳосил қилиш имкониятига эга бўлади. Одатда бундай полимерлар учун нима аморф кўриниш мавжуддир, чунки макромолекулалараро чоклар занжирнинг зич жойлашишига халақит беради.

Вулканланиш реакциялари: Каучук макромолекулаларининг кимёвий боғлар орқали чокланиш реакциялари – вулканланиш дейилади. Табиий каучукни вулканлаш 1832 – йилда Чарлз Гудир томонидан кашф этилган. Вулканлаш натижасида каучукнинг физикавий – механикавий хоссалари кескин ўзгаради. Каучукни вулканлаш одатда олтингугурт билан тезлаштирувчилар ва активаторлар иштирокида олиб борилади. Тезлаштирувчилар сифатида кўинча, меркаптанлар, цианидлар ва шунга ўхшаш моддалар, активаторлар сифатида эса кўп валентли металларнинг

оксидлари ишлатилади. Олтингугуртнинг каучук макромолекуласи билан ўзаро таьсирланиш механизмини кўриб чиқайлик. Каучук макромолекуласининг олтингугурт атомлари билан чокланиши бу реакциянинг асосидир. У қуйидаги схемага биноан содир бўлади:

$$\begin{array}{ccc} \sim CH_2-CH=CH-CH_2\sim & & \sim CH_2-\underset{\underset{S}{|}}{CH}-\underset{\underset{S}{|}}{CH}-CH_2\sim \\ & +2S\longrightarrow & \\ \sim CH_2-CH=CH-CH_2\sim & & \sim CH_2-\underset{\underset{S}{|}}{CH}-\underset{\underset{S}{|}}{CH}-CH_2\sim \end{array}$$

Реакция икки макромолекуланинг водород атомлари олтингугурт билан алмашиниб, водород сульфид ажралиб чиқиши билан ҳам бориши мумкин.

$$\begin{array}{ccc} \sim CH_2-CH=CH-CH_2\sim & & \sim CH_2-CH=CH-\underset{\underset{S}{|}}{CH}\sim \\ & +2S\rightarrow & +H_2S \\ \sim CH_2-CH=CH-CH_2\sim & & \sim CH_2-CH=CH-\underset{\underset{S}{|}}{CH}\sim \end{array}$$

Бир атом олтингугурт брикканда қуйидаги кўриниш беш аьзоли цикл ҳосил бўлиши ҳам мумкин:

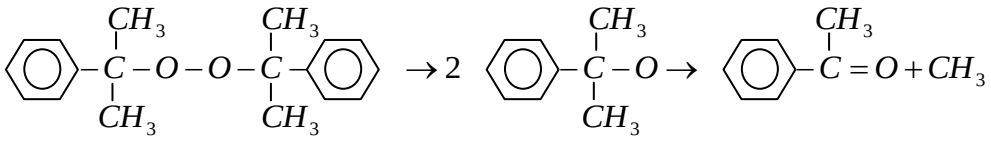
$$\begin{array}{ccc} \sim CH_2-CH=CH-CH_2\sim & & \sim CH_2-CH-\underset{\underset{S}{|}}{CH}-CH_2\sim \\ & +S\rightarrow & \\ \sim CH_2-CH=CH-CH_2\sim & & \sim CH_2-CH-\underset{\underset{S}{|}}{CH}-CH_2\sim \end{array}$$

Вулканланиш жараёнида қўшбоғлар очилиб ўзаро тўйиниши ва тўрсимон полимер ҳосил бўлиши мумкин;

$$\begin{array}{ccc} \sim CH_2-CH=CH-CH_2\sim & & \sim CH_2-CH-CH-CH_2\sim \\ & +S\rightarrow & \\ \sim CH_2-CH=CH-CH_2\sim & & \sim CH_2-CH-CH-CH_2\sim \end{array}$$

Техникавий вулканизат таркибида олтингугурт миқдори полимернинг бир элементар ҳалқасига 0,01 дан то 1 атомгача тўғри келади. Кимёвий боғланган олтингугурт миқдорининг ортиши каучукнинг қаттиқлиги ва зичлигини оширади. Масалан, каучукнинг барча қўшбоғлари олтингугурт кўприклари (>35%) билан боғланса, техникада эбонит деб аталадиган қаттиқ ва мўрт маҳсулот ҳосил бўлади.

Каучукни вулканлаш учун нитробирикмалар, пероксидлар, диазобирикмалар ишлатилиши ҳам мумкин. Бу моддалар водород акцепторлари ҳисобланади ва улар билан чоклаш, кумил пероксиди мисолида қуйидагича бориши мумкин. Вулканлаш реакцияси натижасида кумил пероксиди 411-422°К да парчаланиб эркин радикал ҳосил қилади:



Пероксиддан ҳосил бўлган радикаллар анчагина актив бўлган метилен водороди билан ўзаро таьсирлашганда каучук макрорадикалларини ҳосил қилади.

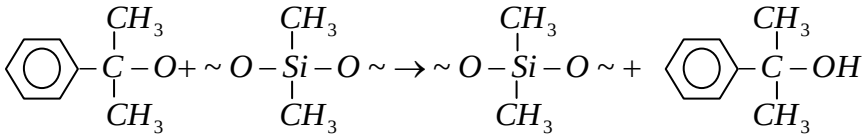
$$R^{\cdot} + \sim CH_2 - \underset{\underset{CH_3}{|}}{C} = CH - CH_2 \sim \leftarrow RH + \sim \dot{C}H - \underset{\underset{CH_3}{|}}{C} = CH - CH_2 \sim$$

Макрорадикаллар ўзаро рекомбинацияланганда вулканланган каучук ҳосил бўлади. Реакция қуйидаги схема бўйича боради:

$$\sim CH_2 - \underset{\underset{CH_3}{|}}{C} = CH - \dot{C}H \sim + \dot{C}H - \underset{\underset{CH_3}{|}}{C} = CH - CH_2 \sim \rightarrow$$

$$\rightarrow \sim CH_2 - CH = \underset{\underset{CH_3}{|}}{C} - \underset{\underset{\overset{\overset{CH_3}{|}}{\sim CH - C = CH - CH_2 \sim}}{|}}{CH} \sim$$

Айниқса диметилсилоксан, этиленпропилен ва бошқа тўйинган каучукларни вулканлашда пероксидлар бошқа типдаги вулканловчи моддаларга қараганда яхши самара беради.



$$CH_3 - \underset{\underset{O}{|}}{\overset{\overset{O}{|}}{Si}} - CH_2 + CH_2 - \underset{\underset{O}{|}}{\overset{\overset{O}{|}}{Si}} - CH_3 \rightarrow CH_3 - \underset{\underset{O}{|}}{\overset{\overset{O}{|}}{Si}} - CH_2 - CH_2 - \underset{\underset{O}{|}}{\overset{\overset{O}{|}}{Si}} - CH_3$$

Пайванд ва блок сополимер: Табиий.синтетик ва суьний юқори молекуляр бирикмаларнинг саноат талабига жавоб бера оладиган қатор хоссаларини такомиллаштириш мақсадида пайванд ва блок (қўшма) сополимерлар олиш усулларидан кенг фойдалинилади.

Блок ва пайванд сополимерлар макромолекула занжири чизиқли тузилишига эга бўлиб,икки ёки ундан ортиқ турдаги мономерлар бўғинидан ташкил топган молекуляр занжир қисимларидан иборат бўлади.Бу молекуляр занжирнинг узунлиги бир неча ўнлаб параметрга тенг бўлади.Блок сополимерлар макромолекулалари ўзаро кимёвий боғлар билан бириккан икки хил яхлит яхлит полимер занжирларидан тузилган бўлади.

~ AAAAA–BBBBB–AAAAA~

Пайванд сополимер макромолекуласининг тузилиши тармоқланган бўлади. Уларнинг асосий занжирини ташкил этган А мономер бўғинларидан иборат макромолекулага ён тармоқ ҳосил қилиб,бошқа В мономер бўғинларидан иборат молекуляр қисм бириккан бўлади.

```
~AAAAAAA~
    |
    B
    |
    B
    |
    BBBB~
```

Блок ва пайванд сополимер макромолекулалари занжирига кўпчилик қисмлари турли мономер бўғинларидан иборат бўлиб,уларнинг баьзи хоссалари шу мономерлар гомополимерларнинг хоссаларини ифодалайди.Масалан ,ён тармоғи полистирол занжиридан ташкил топган табиий каучукнинг пайванд сополимерининг кинетик занжири иккита максимумдан иборат бўлиб,улардан бири табиий каучукнинг молекуцляр занжирига тегишли —40°С да намоён бўлса,иккинчиси —100°С да кузатилиб,у полистиролнинг молекуляр занжирини характерлайди.

Блок сополимерларнинг олиниш усуллари: Блок сополимерлар асосан икки ёки ундан ортиқ мономерларни босқичли полимерланиш усули билан ёки чизиқсимон занжирли полимернинг бошқа монемер (гомополимер) билан сополимерланиш натижасида олиш мумкин. Хаар икала усулда хам полимерланишнинг дастлабки босқичида учида В мономерни бириктира оладиган актив марказ тутган А мономер бўғинларидан иборат молекуляр занжир хосил бўлиши билан бошланади. Масалан, стиролнинг бутадиен ёки изопрен билан блок (қўшма) сополимерини олишда аввал литий-органик катализатор иштирокида углеводородли эритувчи мухитида стирол полимерланади (А).

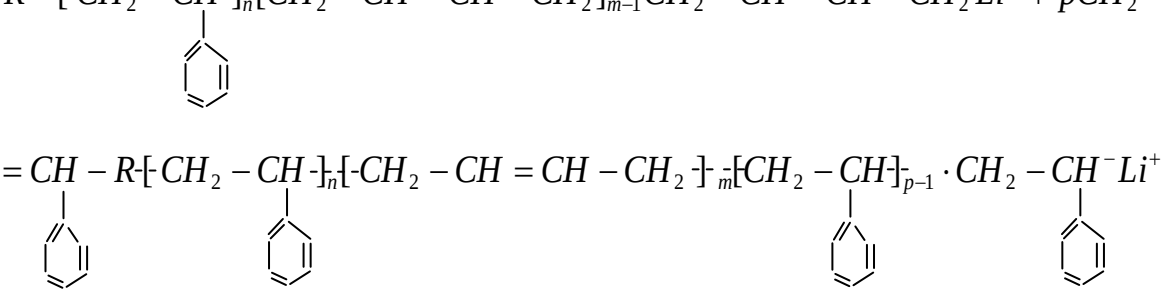
$$R \cdot Li^{+} +_{n} A \rightarrow R \rightarrow (A)_{n-1} A^{-} Li^{+}$$

Хосил бўлган полистирол занжирининг учида актив ионларнинг сақланиши хисобига системага бутадиен ёки изопренни қўшиш (В) билан полимерланиш жараёни давом етади:

$$R-[-CH_2-CH]_{n-1}-CH_2-CH^{-}Li^{+} + mCH_2=CH-CH=CH_2 \rightarrow$$

$$\rightarrow R-[-CH_2-CH]_{n}-[-CH_2-CH=CH-CH_2]_{m-1}CH_2-CH=CH-CH_2^{-}Li^{+}$$

Саноат учун аҳамиятли хоссаларга эга бўлган сополимер олишда яна стиролдан қўшиб борилади:



Полимерланиш учун олинган стирол бутунлай сарфлангандан сўнг ҳосил бўлган полимер катализатордан ва эритувчидан ажратиб тозаланади. Бу усул билан олинган блок (қўшма) сополимер оддий хона ҳароратида вулканизаторга ўхшаш хоссага эга бўлиб, 140°С дан юқорида резина аралашмалари учун хомашёга ўхшаш ёки термопластларга ўхшаш тез қайта ишловчан бўлади. Шунинг учун бундай қўшма сополимерларни термоэластопластлар дейилади. Бундан ташқарии бутадиенни литий металида полимерлаб, стирол билан қўшма сополимерлар олиш мумкин. Бу усулда ўсаётган занжирни ҳар икала томонига стирол бирикиб (А) актив бифункционал группаларни ҳосил қилган учун учламчи-қўшма яхлит сополимерлар олинади.

$$Li + B \rightarrow Li + B^{-}$$

$$2Li + B^{-} \rightarrow LiB^{-}B^{-}Li^{+}$$

$$LI\ B^{-}B^{-}Li + \xrightarrow{+nB} Li\,B^{-}\ Bn\,B^{-}Li + \xrightarrow{+(m+b)A}$$

$$\xrightarrow{+(m+b)A} Li\,A\,A_{m-1}B_{n+2}\ A_{p-1}A^{-}Li +$$

Аммо ҳосил бўлган термоэластопластнинг таркибида турли қолдиқЛар аралашмаси мавжудлиги туфайли унинг сифати ва баъзи хоссалари пасаяди. Булардан ташқари, қўшма сополимерлар қуйидаги усуллар билан олинади:

1) Икки хил полимер макромолекулалари физикавий таьсир (вальцлаш, ультратовуш тўлқинлари, ҳар хил ну рва ҳ. к.) ида макрорадикалларга айланиб, уларнинг рекомбинацияланиши туфайли қўшма сополимерлар ҳосил бўлади:

$$\sim A\,A\,A\,A \sim \rightarrow 2 \sim A\,A^{\bullet}$$

$$\sim B\,B\,B\,B \sim \rightarrow 2 \sim B\,B$$

$$\sim A\,A \cdot + \cdot B\,B \sim \rightarrow \sim A\,A\,B\,B \sim$$

2) Бирор полимер макромолекулаларини активлаш йўли билан макрорадикаллар ҳосил қилинади ва бу актив марказларга бошқа мономер таьсир эттириб,қўшма сополимер олинади.

$$\sim AAAA\sim \xrightarrow[{}^{\circ}t]{} 2\sim AA^{\bullet} \xrightarrow{+nB} AAABBB\sim\uparrow$$

3.Макромолекулаларнинг учларида ҳар хил функционал атомлар гурухи тутган икала олигомер ёки полимернинг ўзаро поликонденсатланиши натижасида қўшма сополимер олинади.

Масалан,полиамид билан полиэфирнинг ўзаро таьсири туфайли полиамидоэфирлар ҳосил бўлади.

$$HO\text{-}[\text{-}OC-RCONHR'NHCO\text{-}]\text{-}OH + HO[\text{-}R''OCOR''C-O]_{\tilde{n}}-OH \longrightarrow$$

$$\xrightarrow[H_2O]{} HO[\text{-}OC[\text{-}RCONHRNHCO\text{-}]O[\text{-}R''-OCOR''CO]_{\tilde{m}}-OH$$

Пайванд сополимерларнинг олиниш усуллари: Пайванд сополимерланиш жараёнидан асосан табиий полимерларга Янги хусусиятлар бериш мАқсадида фойдалинилади.Жумладан целлюлоза,каучук ва шунга ўхшаш полимерларни пайванд сополимерларини олиш билан уларнинг бир қатор хоссалари яхшиланиб,турли материаллар олишда асосий хом ашё сифатида ишлатилади. Каучукнинг пайванд сополимерларини олиш учун уни турли радикал ҳосил қилувчи моддалар билан қайта ишланади. Бунда каучук макромолекуласи занжирида актив марказлар ҳосил бўлади. Бу актив марказлар мономер молекулаларининг ён тармоғини ҳосил қилиб полимер занжирига бирикишини тезлаштиради. Мисол тариқасида каучукнинг метилметакрилат билан ҳосил қилинган пайванд сополимерини олиш жараёнини келтириш мумкин.

$$\sim CH_2-\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}=CH-CH_2-CH_2-\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}=CH-CH_2\sim \xrightarrow[-HJ_n^{\cdot}]{+J_n^{\cdot}}$$

$$\rightarrow CH_2-\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}=CH-CH_2-CH-\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}=CH-CH_2\sim \xrightarrow{+_nCH_2=\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}-COOCH_3}$$

$$\rightarrow\sim CH_2-\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}=CH-CH_2-\underset{\underset{H_3C-\underset{\underset{COOCH_3}{|}}{\overset{\overset{CH_2}{|}}{C}}}{|}}{CH}-\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}=CH-CH_2\sim$$

$$\left[CH_2-\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{COOCH_3}{|}}{C}}-\right]_{n-1}$$

Бу ерда J_n–инициатор радикали: Жараён даврида пайванд сополимер билан биргаликда ишлатилган мономерларнинг гомополимери ҳам ҳосил бўлади.Табиийкаучукнинг пайванд сополимери эритмада ёки муайян аралаштиргичларда каучук ёки унинг латексини мономерда бўктириб турли инициаторлар иштирокида (шу инициаторларнинг парчаланиш хароратида,60-80°С) қайта ишлаб олинади.

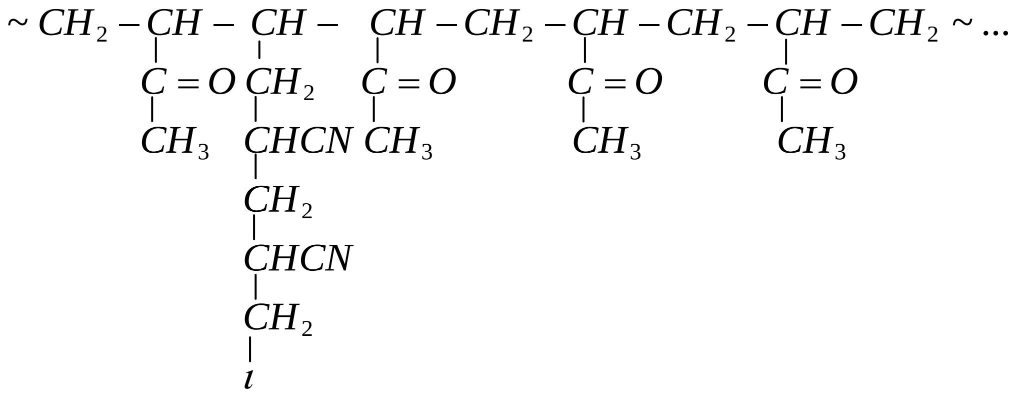
Шунингдек, пайванд сополимерларни қуйидаги усуллар билан ҳам олиш мумкин:

1) Мономернинг полимерланиш реакцияси бирор полимер иштирокида олиб борилади: полимер макромолекуласи занжирида актив марказлар ҳосил бўлади ва занжирнинг мономерга узатилиши натижасида пайванд сополимерлар олинади. Масалан, табиий каучук стирол ва акрилонитрил билан турлихил инициаторлар таъсирида сополимер ҳосил бўлади.

$$\sim CH_2-\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{C}=CH-CH_2-CH_2-\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{C}=CH-CH_2\sim \xrightarrow{+J_n^{\bullet}+{}^{n}CH_2=CHCN}$$

$$\rightarrow CH_2-\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{C}=CH-CH_2-\underset{\underset{\underset{\displaystyle CH-CN}{|}}{CH_2}}{\underset{|}{CH}}-\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{C}=CH-CH_2\sim$$

2) Полимер макромолекулаларини дастлаб турли усулда ионлаштириб ёки нурлар таъсирида активлигини ошириб, кейин уларга маномерлар таъсир эттириш йўли билан пайванд сополимерлар олинади; масалан, поливинилкетонлар билан акрилонитрил аралашмасини ултьрабинафша нурлар таьсирида полимерлаб пайванд сополимерлар олинади:



7 – маъруза

Мавзу: Полимерлар деструкцияси

1. Полимерланиш даражасини камайишига олиб келувчи реакциялар, полимерлар деструкцияси.
2. Полимерланишнинг кимёвий деструкцияси.
3. Полимерларни оксидланиш деструкцияси.
4. Полимерларнинг термик деструкцияси.
5. Полимерларнинг фотокимёвий ва радиактив деструкцияси.
6. Полимерларнинг механокимёвий деструкцияси, полимерларнинг эскириши. Полимерларни стабиллаш усуллари

Полимерларда деструкция: Полимер макромолекулаларида полимерланиш даражасининг камайиши билан борадиган реакцияларни деструкция реакциялари дейилади. Полимерлардан фойдаланиш, уларни сақлаш ва қайта ишлашда, шунингдек химиявий ўзгаришларга учратиш вақтида десруктив жараёнлари содир бўлади. Деструкция натижасида полимерларнинг кўпгина физик-химиявий ва механикавий хоссалари ўзгаради (яьни ёмонлашади). Бунга асосий сабаб деструкция вақтида полимер макромолекуласида борадиган парчаланиш реакцияларидир. Демак, деструктив жараёнлар кўп ҳолларда мақсадга мувофиқ келмайдиган зарарли оқибатларга олиб келади. Бундан деструкция жараёнларининг ҳаммаси зарарли деб хулоса чиқариш хато бўлур эди. Кўп ҳолларда табиий ва синтетик полимерлардан деструкция ёрдамидақимматбаҳо паст молекуляр моддалар ҳосил қилиш мумкин. Масалан, крахмал ва целлюлозани гидролизлаб глюкоза олинади ёки табиий оқсил коллагенин гидролизланганда медицианада ва озиқ - овқат саноатида ишлатиладиган ҳар ҳил аминокислоталарнинг аралашмаларини ҳосил қилиши мумкин. Ёки бирор бир полимернинг структурасини ўрганиш учун кўп холларда уни деструкцияга учратиш ва анилиз қилиш фойдадан ҳоли эмас. Синтетик полимер полиметилметакрилат деструкцияга учратилганда мономер метилметакрилат олинади. Демак, деструкция жараёнлари шароитга қараб фойдали ёки зарарли бўлиши мумкин. Деструкция жараёнлари икки қонуниятга: - тасодифий ёки деполимерланиш қонуниятларига бўйсинган ҳолда боради. Деполимерланиш – полимерланишнинг тескари жараёни бўлиб, маромолекула таркибидан мономер молекуласини кетма – кет ажралиб чиқиши билан борадиган реакциялардир. Бу иккинчи ҳолатда полимернинг молекуляр массаси тасодифий қонуниятга бўйсинувчи ҳолатдагига нисбатан секин ўзгаради. Полимерларнинг деструкция жараёни тасодифий қонуният бўйича ўзгарса, τ вақт оралиғида ҳосил бўлаётган макромолекуланинг ўртача статистик узунлиги шу макромолекуланинг ўртача полимерланиш даражаси Рτ ваш у полимернинг дастлабки

полимерланиш даражаси P_0 ҳамда боғларнинг ўртача сони $\overline{S}$ билан қуйидаги тенглама билан ифодаланади.

$$\overline{P_\tau} = \overline{P_0}/(S+1)$$

Бу ҳолда деструкция реакциясининг тезлиги қуйидаги формула бўйича аниқланади.

$$V = 1n(1-\frac{1}{P_0}) - 1n(1-\frac{1}{P_\tau}) = \kappa\tau$$

Бу ерда к – парчаланиш тезлиги константаси.

τ - парчаланиш вақти

Деструкция жараёнлари қандай ташқи таьсир остида боришлигига қараб бир нечта турга ажратилади. Деструкция механик кучлар таьсирида борса, бунга механодеструкланиш, нур таьсирида – фотодеструкция, иссиқлик таьсирида – термодеструкциланиш, радиация таьсирида – радиацион деструкция, оксидловчилар иштирокида борса – оксидланиш деструкция; бактерия ва замбуруғлар таьсирида борса – биологик деструкция дейилади.

Гетерозанжирли полимерларнинг кимёвий деструкцияси яхши ўрганилган. Бундай полимерларнинг кимёвий деструкцияси занжирдаги углерод гетероатом орасидаги боғдан бошланади. Агар деструкция тўлиқ борса, дастлабки мономер ҳам ҳосил бўлиши мумкин. Бундай реакциялар худи органик кимёдагидек, гидролиз, алкоголиз, ацидолиз, аммонолиз деб аталади.

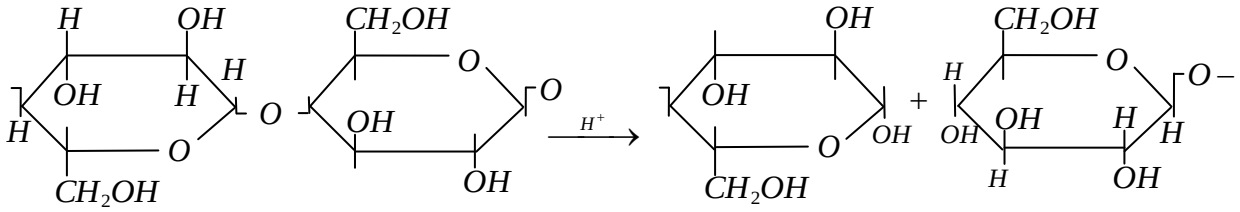
Кимёвий деструкцияланиш жараёнлари: Полимерларнинг кимёвий деструкцияси, амалда катализаторлар иштирокида олиб борилади. Бунда муҳит сифатида сув ишлатилса, гидролитик деструкция ёки гидролиз деб аталади. Гидролиз жараёнида углерод – гетероатом боғининг узилган жойига сув молекуласи бирикиб олади. Агар деструкция реакциялар спирт иштирокида борса , жараён алкоголиз, муҳит сифатида ишлатилса ацидолиз деб аталади. Бу жараёнлар ичида катта амалий аҳамиятга эга бўлган гидролиз реакциясидир.

Гидролиз. Кўп тарқалган кимёвий деструкция реакциялари бўлиб, жараён водород ёки гидроксил ионлари иштирокида тезлашади. Шунинг учун ҳам гидролиз реакцияларида катализатор сифатида кўпинча кислота ва ишқорлар ишлатилади. Гидролитик жараён полимердаги ён группалар, шунингдек асосий занжирдаги боғлар ҳисобига кетиши мумкин. Масалан, поливинилацетат ва ацетилцелюлозанинг гидролизида реакция фақат ён группалар ҳисобига кетади. Гетерозанжирли полимер асосий занжирининг гидролотик деструкциясида ҳосил бўладиган функционал группалар полимердаги дастлабки функционал группалардан фарқ қилмайди. Макромолекулалар элементлар бўғинлари орасидаги боғларнинг узилиши натижасида ҳосил бўлган занжир оҳиридаги группалар сонини кимёвий усул

билан аниқ топиш мумкин. Карбоксил группаларнинг кўпайиб боришига қараб полиамидларнинг деструкланиш даражасини, алдегид группаларининг ортиб боришига қараб полисахаридларнинг гидролизланиш даражасини ҳисоблаш қийин эмас. Полиамид ва полиэфирларнинг гидролизи кўп ҳолларда назарий аҳамиятга эга, Полисахаридлар гидролизи эса саноат миқёсида аҳамиятга эга бўлганлиги учун унинг устида мукаммалроқ тўхталиб ўтамиз.

Ўсимлик моддаларида целлюлоза билан бир қаторда каттта амалий аҳамиятга эга бўлган бошқа полисохаридлар: пентозанлар (ксилан ва арабанлар) учрайди. Целлюлоза тўла гидролизланганда – фақат глюкоза, ксилан гидролизидан эса – ксилоза, беш атомли спиртлар, фурфурол ва бошқалар; арабан тўла гидрозланганда арабиноза ҳосил бўлади.

Полисахариддаги ярим ацетал, яьни клюкозид боғларнинг гидролотик узилиши натижасида биринчи углерод атомида альдегид (ярим ацеталь – цикл шаклида) ва тўртинчи углерод атомида эса гидроксид группа ҳосил бўлади:



Полисахаридлар минерал кислоталар иштирокида осон гидролизланади. Саноатда катализатор сифатида кўпинча сульфат ва хлорид кислота ишлатилади. Полисахаридларда гидролиз жараёнинг тезлиги кислотанинг концентрациясига боғлиқ бўлади. Полисахаридлар гидролизда концентрланган минерал кислоталар ишлатилса, реакция тезлашади. Бунда кислота фақатгина катализатор бўлиб қолмай, балки олигосахаридлар учун яхшигина эритувчи бўлиб ҳам хизмат қилади.

Саноатда кўпинча 80 – 100% водород фторид, концентрланган водород хлорид, 60-80% сульфат ислота ва концентрланган фосфат кислоталар катализатор сифатида қўлланилади.

Молекуласида амид боғлари бўлган полимерлар ҳам кислота ва ишқорлар иштирокида осон гидролизланади. Бунда гидролиз маҳсулотлари структурасида карбокил ва амин группалари ҳосил бўлади.

Маьлумки, оксид моддаларнинг таркибида амид (пептид) группалари мавжуд бўлиб, бу группалар кислота, ишқор ва ферментлар таьсирида гидролизланади. Бунинг натижасида 22 хил α - аминокислота, желатина ва шунга ўхшаш моддалар ҳосил бўлади.

$$\sim R-NH \text{ ┼ } CO-R' \xrightarrow{H^+,OH} \sim R-NH_2-OH+HOCHR\sim$$

Поликапролактамни ишқорий мухитда қиздириб гидролизга учратганда 75-85 фоиз миқдорда капролактам олинади:

$$\sim NH(CH_2)_5-CO \xrightarrow[H-OH]{} NH(CH_2)_5CO\sim \xrightarrow{NaOH} \begin{matrix} OC \\ | \\ NH \end{matrix}(CH_2)$$

Нейлон гидролизланиши натижасида икки дастлабки мономер гексаметилендиамин ва адипин кислота ҳосил бўлади.

$$NH(CH_2)_6-NHCO-(CH_2)_4-CO\sim\rightarrow NH_2-(CH_2)_6-NH_2+$$

гексаметилендиамин

$$+HOOC-(CH_2)_4COOH$$

адипин кислота

Одатда, мураккаб эфирлар гидролизга учратилганда карбон кислота ва спиртлар ҳосил бўлади. Полиэфирлар гидролизидан ҳам шундай бирикмалар ҳосил бўлади:

$$\sim -O-(CH_2)_n-O-\overset{O}{\overset{||}{C}}-(CH_2)_n-\overset{O}{\overset{||}{C}}\sim \xrightarrow{H^{+}OH^{-}}$$

$$\longrightarrow \sim O(CH_2)_nOH+HOOC(CH_2)_n-CO\sim$$

Полиэфирлар гидролизланишида кислота ва ишқорлар катализатор сифатида ишлатилиши мумкин.

Ацидолиз жараёнлари сувсиз кислоталар иштирокида боради. Мураккаб полиэфирлар карбон кислоталар таьсирида парчаланганда асосан қуйидагича реакция боради.

$$\sim O-(CH_2)_n\overline{RCOOH}\,O-OC-R'-CO\sim \longrightarrow$$

$$\longrightarrow HO-(CH_2)_n-O-COR+HOOC-R'-CO\sim$$

Полиамидлар ацидолизи қуйидагича реакция бўйича содир бўлади.

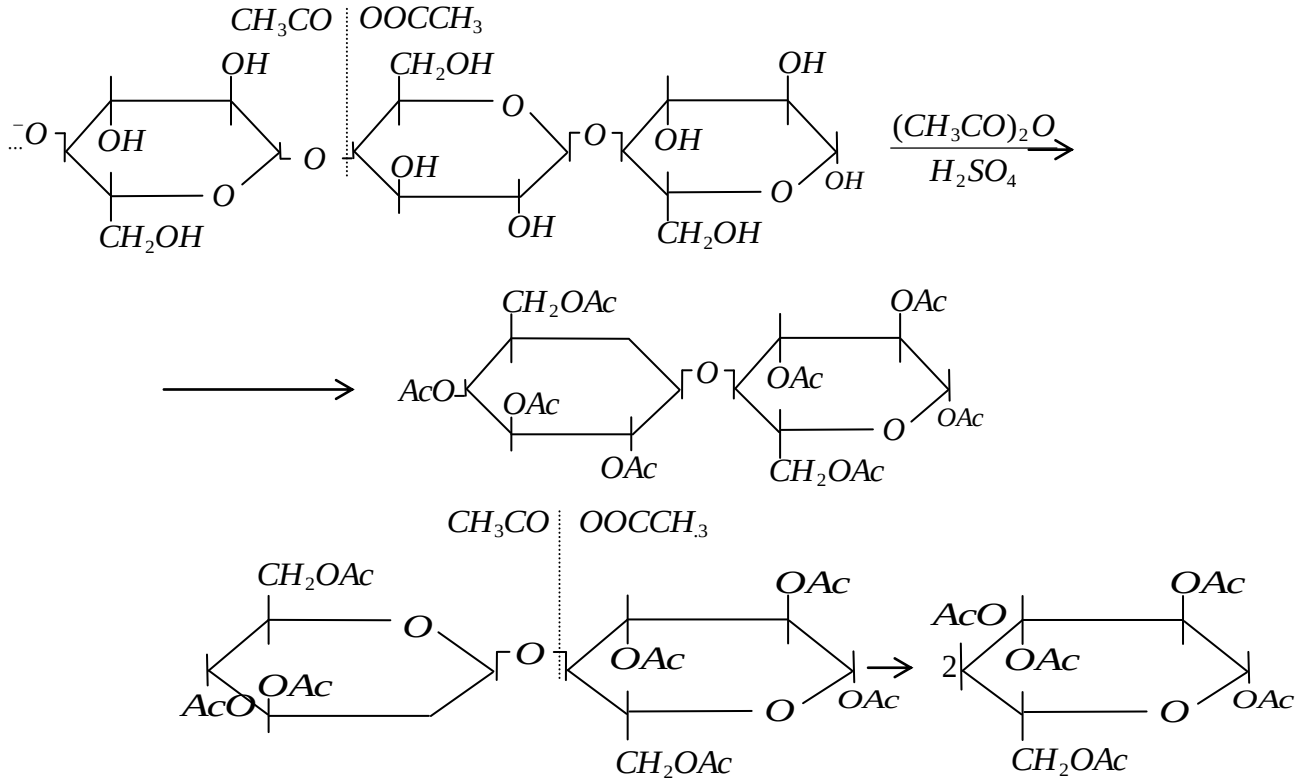
$$\sim R'-NH\underset{ROC:OH}{\_\_\_\_\_}CO-R''\sim\rightarrow\sim R-NHCOR+HOOCR'$$

Ҳосил бўлган аминогруппанинг миқдорига ёки эритма қовушқоқлигининг ўзгаришига қараб, ацидолиз реакциясини тўлиқ борган ёки бормаганлигини аниқлаш мумкин. Ацидолиз реакциясининг тезлиги кислотанинг табиатига ҳам боғлиқ бўлади. Масалан, полиакрилатлар адипин кислотанинг таьсирида изофтал кислотага қараганда бир неча марта тез деструкцияга учрайди. Агар полимернинг молекуляр массаси жуда юқори бўлса, унинг молекуляр массаси ацедолиз жараёнида нисбатан кичик молекуляр массага эга бўлган аналогига қараганда тез пасаяди.

Кўпинча, ацедолиз яхши бориши учун сувсиз сирка кислота ва кислотали катализаторлар ишлатилади.

Полисахаридларни ацедолизга учратиш йўли билан тетрамер, триммер, димер ва маномерларни кристалл ҳолда ажратиб олиш мумкин. Агар целлюлоза юқори температурада мўл сульфат кислота иштрокида сирка

ангидрид билан ишланса, ацетиллаш реакцияси билан бир қаторда макромолекула элементлар бўғинлари орасидаги глюкозид боғлар узилиб ацидолиз жараёни ҳам содир бўлади. Реакция ниҳоясида эса асосан димер-октаацетат целлолобиоза ва пентаацетат глюкоза ҳосил бўлади.



Целлюлозанинг тўла ацедолиз жараёнидан, асосан, октаацетат целлюлоза, сўнгра эса уни гидролиз қилиб целлобиеоза олинади.

Алкоголиз- бу полимерларнинг спиртлар таьсирида парчаланиш реакцияси бўлиб кўпгина полисахаридлар, мураккаб полиэфирлар ва полиамидлар спиртлар таьсирида парчаланди. Алкоголиз жараёнларида ҳам гидролиз реакцияларига ўхшаш кислота ва ишқорлар катализатор сифатида ишлатилиши мумкин. Поликарбоноталр алкоголиз реакцияларига тез учрайди. Одатда алифатик полиэфирларни алкоголиз реакцияси тезлиги ароматик полиэфирларникига қараганда юқорироқ бўлади.

Полиэтилентерефталатни қайноқ этиленг ликол таьсирида қиздирсак терефтал кислотанинг дигликол эфири ёки олигомер кўринишида полиэфир ҳосил бўлиб, унинг охирги бўғинида гликол молекуласи ўтирган бўлади:

$$H \vdots O-CH_2-CH_2OH$$

$$\sim O-(CH_2)_n-O-OC-C_6H_4-CO \sim \xrightarrow{H^+,OH^-} \sim O-(CH_2)_n-OH +$$

$$+ HOCH_2CH_2-OCO-C_6H_4-CO \sim$$

Полиамидлар алкоголиз реакциясига учраганда қуйидагича реакция боради.

$$\sim NH-(CH_2)_n-NH-\overset{\overset{H}{|}}{\underset{\underset{O}{\|}}{C}}-(CH_2)_n-CO\sim \rightarrow \sim$$

$$\sim NH-(CH_2)_n-NH_2R+ \begin{matrix} OR \\ \diagdown \\ C \\ \diagup \\ O \end{matrix} -(CH_2)_m-CO\sim$$

Бу реакция натижасида макромолекуланинг учларида ҳосил бўлган мураккаб эфир ва амин группалари қайтадан бир-бирлари билан таьсирлашиб амид боғини ҳосил қилиши мумкин.

Аминолиз ва аммонолиз реакцияларида полиамидлар, анилин формалдагид ва карбомид формалдагид смолалари, шунингдек полиамидлар учрайди. Бу реакциялар системада полимерларни ҳосил бўлиши жараёнида бевосита иштрок этаётган мономерлар диаминлар, аминокислоталар ва анилин иштрокида бориши мумкин:

$$\sim NH-(CH_2)_n-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\overset{\overset{H}{|}}{NH}-(CH_2)_n-CO\sim \rightarrow$$

$$\rightarrow \sim NH(CH_2)-\begin{matrix} NH_2 \\ \diagdown \\ C \\ \diagup \\ O \end{matrix} +H_2N-(CH_2)-CO\sim$$

Одатда аммонолиз реакциялари полиамидларни ҳосил қилиш жараёнида аммиак ажиралиб чиқиши билан боради.

Оксидланиш деструкцияси: барча карбозанжирли ва гетерозанжирли полимерларни оксидланиш деструкциясига учрайди. Оксидланиш деструкциясида полимер асосий занжирининг узулиши ва оксидланиши билан бир қаторда ундаги функционал группалар ҳам оксидланади.

Оксидловчилар сифатида кислород, азон ва шунга ўхшаш бошқа оксидловчи моддалар иштрок этади. Полимерларда оксидланиш реакциясини бошқариш жуда қийин, чунки бундай реакциялар эркин радикалда

занжирсимон механизм бўйича боради. Полимерларнинг оксидланиш жараёни қуйидаги элементлар босқичларни ўз ичига олади:

1) Эркин макрорадикалларнинг ҳосил бўлиши, масалан:

$$RH + O_2 \rightarrow R + HOO^{\cdot} \quad (1)$$

$$2RH + O_2 \rightarrow 2R^{\cdot} + H_2O_2 \quad (2)$$

2) Занжирнинг узатилиши, пероксид радикалларнинг ва гипероксидларнинг ҳосил бўлиши:

$$R^{\cdot} + O_2 \rightarrow ROO^{\cdot} \quad (3)$$

$$ROO^{\cdot} + RH \rightarrow ROOH + R^{\cdot} \quad (4)$$

3) Гидропероксидларнинг парчаланиши, занжирнинг тармоқланиши:

$$ROOH \rightarrow RO^{\cdot} + OH^{\cdot} \quad (5)$$

$$ROOH \rightarrow RH \rightarrow RO^{\cdot} + R^{\cdot} + H_2O \quad (6)$$

$$2ROOH \rightarrow ROO^{\cdot} + RO^{\cdot} + H_2O \quad (7)$$

4) Занжирнинг узулиши.

$$2R^{\cdot} \rightarrow R - R \quad (8)$$

$$2ROO^{\cdot} \rightarrow R - O - O - R + O_2 \quad (9)$$

$$R^{\cdot} + ROO^{\cdot} \rightarrow ROOR \quad (10)$$

Бу ерда R полимернинг макромолекуласи. Карбо занжирли полимерларда оксидланиш реакцияси α метилен группасидаги бўш С-Н боғлар ҳисобига боради.

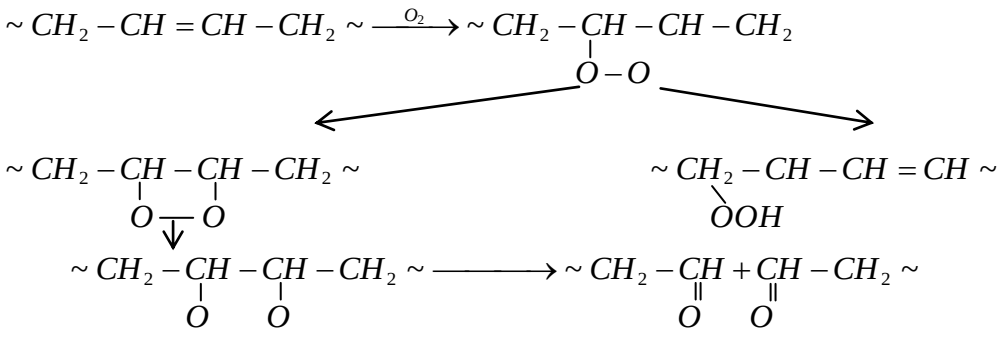
Полимер молекулаларининг оксидланиш реакцияларини тезлатиш учун эркин радикалларни ҳосил қилиш осон бўлган моддалар – инициаторлар ва ўзгарувчан валентликка эга бўлган металлар: темир, мис, марганец, никел бирикмаси қўшилади. Бу металл катионлари оксидланиш - қайтарилиш реакцияларида иштрок этиб, эркин радикаллар ҳосил бўлишини тезлаштиради.

Агар деструкцияга учратилаётган полимер намунасига ингибиторлар қўшилса, унинг прчаланиш тезлиги камаяди.

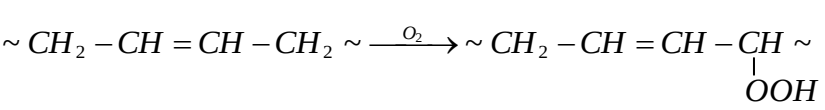
Аммо ингибиторлар полимер парчаланишидан ҳосил бўлаётган эркин радикаллар билан бирикиб тамом бўлса, деструкция жараёни Яна тезлашади ва ўзини дастлабки тезлигига эга бўлиб олади.

Оксидланиш деструкциясининг тезлиги полимер тезлиги тузулишига боғлиқ бўлади. Тўйинмаган полимерлардаги қўшбоғ ёки учбоғ кислород ва озон жуда осон бириктириб, пероксид ва озонидларни ҳосил

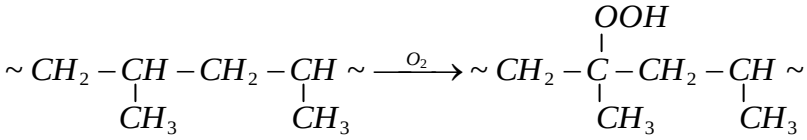
қилади. Пероксидлар эса парчаланиб, оксидланиш деструкциси учун инициатор бўлади. Бу жараённи қуйидагича схема бўйича ифодалаш мумкин:



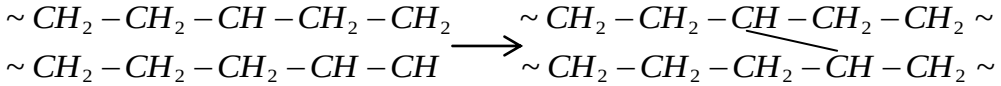
Шунингдек, Кислород қўшбоғга нисбатан а-ҳолатда жойлашган метилен группага ҳам осон бирикиши мумкин. Бунда ҳам гидропероксид группа ҳосил бўлади:



структурасида учламчи углерод атоми бўлган полипропиленни оксидланишида ҳам дастлабки маҳсулот сифатида гидропероксидлар ҳосил бўлади.



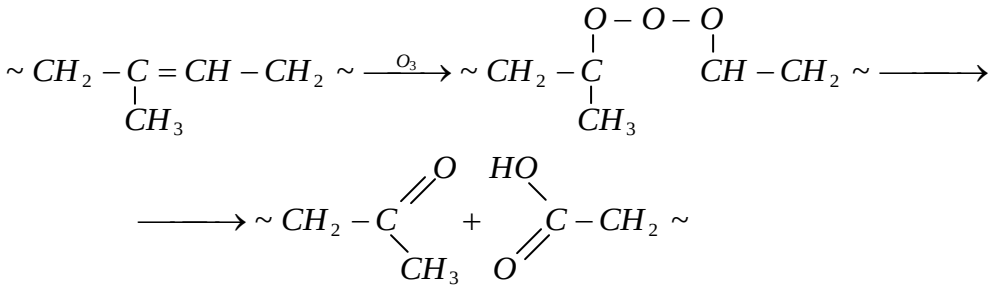
Оксидланиш деструкцияси вақтида макрорадикалларнинг рекомбинацияланиши туфайли занжир узилиши мумкин. Бу ҳолатда макромолекулалараро чокланиш бўлиб, тўрсимон тузулишдаги эримайдиган полимерлар ҳосил бўлади. Бунга мисол сифатида полиэтиленнинг оксидланишниг кўрсатишимиз мумкин:



Шуни қайд қилиб ўтиш керакки, оксидланиш деструкцияси вақтида полимернинг таркиби ўзгариб боради. Чунки, оксидланиш жараёнида полимер структурасида карбонил, карбоксил ва гидроксил группалар ҳосил бўлади. Табиий полимерлардан целлюлозанинг оксидланиши жуда мураккаб жараён бўлиб, охиригача тўлиқ ўрганилган эмас. Лекин шунга қарамасдан целлюлозада оксидланишнинг кўпгина босқичлари турли оксидловчи реагентлар таьсирида тўла ўрганилган. Целлюлозани қайта ишлаб оддий эфирлар олиш жараёни унинг оксидланиш деструкциясига асослангандир.

Турли оксидловчиларнинг таьсир этиши натижасида целлюлозадан ҳосил бўлган маҳсулот оксицеллюлоза деб аталади. Бунда целлюлозанинг оксидланиш жараёни жуда мураккаб бўлиб, бир неча босқичда боради. Биринчи босқичда целлюлозадаги спирт группасининг маьлум бир қисми оксидланади, сўнгра макромолекуланинг асосий занжирида оксидланиш боради. Оксидловчилар билан яна таьсирлашуви натижасида қуйи молекуляр моно ва дикаброн кислоталар ҳосил бўлади. Целлюлозанинг тўла оксидланишидан карбонат ангидрид (CO_2) ва сув (H_2O) ҳосил бўлади.

Озонлаш ва озонолиз реакциялари ҳам оксидланиш деструкциялари жумласига киради. Озонлаш реакциясида озон молекуласи тўйинмаган бирикмалар билан таьсирлашади. Озонолиз реакциясида эса озонланиш жараёнида ҳосил бўлган маҳсулотлар парчаланиб, паст молекулали спиртлар, кислоталар ва карбонил группаси бўлган бошқа моддаларни ҳосил қилади. Озон таьсиридаги деструкция тасодифий қонуниятга бўйсунади. Бунда озон молекуласи бирор бир қўшбоғга бирикади ва ўз навбатида ҳосил бўлган озонидлар парчаланади.



Озонидларнинг парчаланишидан ҳосил бўлган моддалар нима эканлиги маьлум бўлганидан кейин шу тўйинмаган полимернинг структурасини ўрганишимиз мумкин. Бундан ташқарии
полиолефинларни озонлаш реакциялари ёрдамида чека ҳалқасида кислородли функционал группалар бўлган
олигомерлар синтез қилиш мумкин.

Полимерлардан ҳосил қилинган юпқа пардаларга озоннинг ютулиш кинетикасидагидек S- симон кўринишда бўлади . Полимер таркибидаги тўйинмаган боғларнинг озонланиши ниҳоясига етгандан сўнг, озон билан функционал группалар ва оксидланишдан ҳосил бўлган махсулотлар реакцияга киришади. Қаттиқ ёки суюқ ҳолдаги полимерларда озонлаш реакцияларини доимийликлари бир-биридан деярли фарқ қилмайди. Лекин шишаланиш температурасда полимерларнинг озон билан реакцияга кириш хусусияти ўзгаради.

Физикавий деструкция жараёнлари: полимерлар фақат оксидловчилар, кислоталар, ишқорлар таьсирида эмас, балки турли физикавий омиллар таьсирида ҳам парчаланиши мумкин. Асосий ёруғлик,

радиация, механик иссиқлик ва ультратовуш каби физикавий омиллар полимерларни парчаланишига сабаб бўлади. Кўп ҳолларда полимерларнинг олиниши, қайта ишланиши ва улардан фойдаланиш жараёнларида деструкция боради. Умуман айтганда физикавий деструкция кўнгилсиз ҳодиса, чунки бунинг оқибатида полимерларнинг дастлабки физик механикавий ҳоссалари ёмонлашиб, полимер буюмларнинг тезда ишдан чиқиши ва эскиришига олиб келади.

Физикавий деструкция механизмни ҳар томонлама мукаммал ўрганиш деструктив жараёнларнинг олдини олиш, синтез шароитларини тўғри танлаш, полимерларни қайта ишлаш жараёнини илмий асосида ташкил этиш ва улардан тўғри фойдаланиш йўлларини топишга имкон яратади. Полимерларда борадиган физикавий деструкция жараёнини уч босқичда борувчи занжирли жараён деб қараш мумкин. Биринчи босқичда актив марказлар ҳосил бўлади, иккинчи босқичда занжир ўсади ва учинчи босқичда узилади. Натижада деструкцияланувчи полимерларда молекуляр масса камайибгина қолмай, балки янги боғлар ва янги функционал группалар ҳосил бўлади. Бу эса полимер моддасининг рангини ўзгаришига ҳам олиб келади.

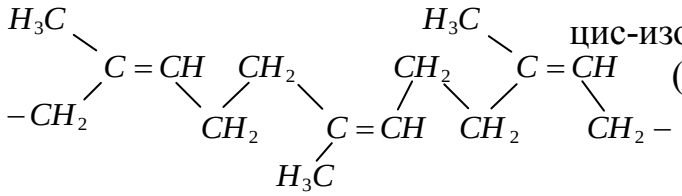
8 – Маъруза

Мавзу: Полимерлар эритмалари

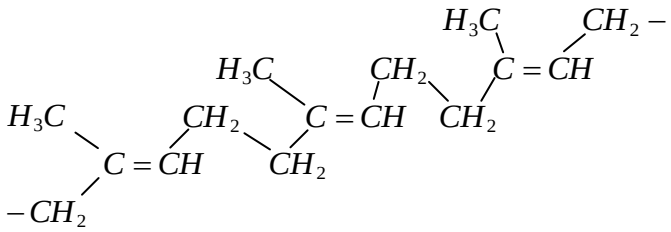
Ўқув модули бирликлари:

1. Полимер занжирининг букилувчанлиги.
2. Полимер занжирининг конформацияси.
3. Полимерларнинг бўкиши ва эриши.
4. Полимерларнинг бўкиши ва эришига турли омиллар - эритувчи ва полимерларнинг табиати, полимер занжирининг букилувчанлиги, полимерларнинг молекуляр массаси ва кимёвий таркиби, полимерларнинг устмолекуляр тузилишининг таъсири.
5. Полимерларнинг эриш термодинамикаси.

Полимер занжирининг конформацияси. Занжир букулувчанлиги: Узун полимер занжири турлича конфигурация ва конформация шаклларида бўлиши мумкин. Масалан, 1-4 ҳолатда изопрен қолдиқларидан тузилган занжир иккита барқарор конфигурацияда: ция-конфигурация (табиий каучук) ва транс- конфигурацияда (гуттанерча) бўлиши мумкин:



цис-изомер (табиий каучук)



транс-изомер (гуттаперча)

Полимер занжирининг конформацияси ҳақидаги тасаввурлар биринчи марта В.Кун, Г.Марк ва Е.Гут томонидан киритилди. Уларнинг фикрича полимер занжирининг ҳар хил конформацияси кимёвий боғлар узилмаган ҳолда звеноларнинг бирбирига нисбатан эркин айланишидир.

Углерод атомлари фақат σ-боғлар билан боғланган алохида олинган полимер занжирини кўриб чиқайлик. Бундай занжир звенолари иссиқлик ҳаракати бўлади, яъни бир звено қўшни звенога нисбатан айлана олади. Бундай занжирнинг валент бурчаклари фиксацияланмаган бўлиб, айланиш σ-боғлар атрофида эркин бўлсин деб фараз қилайлик. Бундай занжир эркин аъзоланган деб аталиб, фазода қўшни звеноларо ҳолатидан қатъий назар ҳар қандай ҳолатни эгаллаши мумкин. Бундай занжир ҳар хил корформациядан бўлиши мумкин, яъни у ўта букилувчандир.

Полимерларнинг реал занжирли молекулаларида валент бурчаклар аниқ қиймат ($109^0 28'$) га эга бўлиб, звеноларнинг айланма ҳаракати натижасида ўзгармайди. Фиксацияланган валент бурчакли занжирда ҳар бир звено ҳолти ёнидаги звенога боғлиқ бўлади.Шунинг учун эркин айланиш бўлади деб фараз қилганимизбда ҳам бундай занжир эркин аъзоланган занжирга қараганда кам сонли конформацияни эгаллайди, лекин у ҳам яхши букилиш хусусиятига эга бўлади.

С.Е.Бреслер ва Я.И.Френкел полимер молекулаларидагидаги ички айланиш бир-бири билан кимёвий боғланмаган атомлар таъсири натижасида тормозланишини кўрсатдилар. Бу бита макромолекуладаги атомларнинг ўзаро таъсири (ички молекуляр таъсир) ва қўшни занжирлардаги звенолар атомлари ўзаро таъсири (молекулалараро таъсир) натижасида бўлиши мумкин. Реал системаларда полимер молекулалари ўзига ўҳшаш молекулалар билан ўралган, шунинг учун айланишнинг тормозланиш даражасида таъсир қилувчи у ёки бу хилдаги молекулалараро таъсирлар бўлади. Лекин бу ўзаро таъсирларни ҳисобига олиш мураккаб вазифадир. Шунинг учун бундай таъсирларни ҳисоблашда фақат ичкимолекуляр таъсирларни ҳисобига олиш билан чегараланилади. Икки хил ичкимолекуляр таъсир бўлади:

1. Яқин тартибли ўзаро таъсир, яъни ораларидаги масофа яқин бўлган атомлар ва атомлар гурухлари таъсири. Масалан, қўшни звенолар атомлари орасидаги таъсир.

2. Узоқ тартибли таъсир, яъни занжирдаги бир-биридан анча узоқ масофада жойлашган звенолардаги атомлар ёки атомлар гуруҳи орасидаги таъсир. Бундай таъсир фақат узун занжир жуда букилган ҳолатда бўлиши мумкин. Шундай қилиб, полимер макромолекуласининг потенциал энергияси молекуланинг бир қисми иккинчи қисмига нисбатан бурилганда ичкимолекуляр таъсир натижасида ўзгаради.

Агар занжирдаги звено бир ҳолатининг потенциал энергиясини U_1 иссиқлик ҳаракати туфайли вужудга келган ҳолатини U_2 десак, бир ҳолатда иккинчи ҳолатда ўтиш энергияси $\Delta U=U_2-U_1$ бўлади (4.6-расм).

Энергиялар фарқи ΔU полимер занжирининг букилувчанлигини белгилайди ва у термодинамик букилучанлик дейилади.

Занжирнинг термодинамик букилувчанлиги унинг конформацион ўзгаришларига қобиляти хақида тасаввур қилиш имконини беради. Лекин букилишдан ташқарии бир ҳолатдан иккинчи ҳолатга ўтиш тезлиги ҳам катта аҳамиятга эга. Конформацион ўзгаришлар тезлиги активацион ёки потенциал тўсиқЛар нисбати (U_0) га ва ташқи таъсирлар энергияси (иссиқлик ҳаракати, мечаник ёки бошқа таъсир кучлар)га боғлиқ U_0 қиймати қанча катта бўлса, звенолар бурилиши шунча секин амалга ошади. Демак, букилувчанлик шунча кам бўлади. Шунинг учун U_0-кинетик букилувчанликни характерлайди. Термодинамик ва кинетик букилувчанлик бир хил бўлмаслиги ҳам мумкин: занжир термодинамик букилувчанлиги юқори бўлса, бурилишларни тезлиги суст бўлади, яъни занжир жуда қаттиқ бўлади.

Шундай қилиб, полимер макромолекулалари иссиқлик ҳаракати ва атом ҳамда гуруҳларнинг бошқа молекулалараро таъсир натижасида маълум

конформацион кўринишга эга бўлади. Макромолекулаларнинг турли конформацияда бўла олиши эса уларнинг букилувчанлиги билан тушунтирилади. Лекин ҳар бир конформация маълум ўлчамга эга. Конформациянинг ўлчами маълум жиҳатдан эркин аъзоланган макромолеку учун ҳисобланиши мумкин. Бу макромолекула, масалан, ўралма (клубок) шаклида бўлиши мумкин. Шунинг учун ҳам макромолекуланинг маълум конформацияси ўлчами сифатида унинг икки четки қисми орасидаги масофа (h) ни таклиф қилин-ган. h нинг қиймати 0 дан l-гача бўлиши мумкин. Бу ерда l-макромолекуланинг ёйилган деб қараганда узунлиги. Масалан: молекуляр массаси 280000га тенг бўлган полиэтиленда 20000 та С-С боғи бор. Ҳар бир С-С боғнинг узунлиги 0,154нм бўлса, тўла ёйилган деб ҳисобланган узунлиги ℓ*20000·0, ℓ54*3080нм*0,003080 мм бўлади. Лекин амалда бу узунликда макромолекула тура олмайди, чунки звенолар орасида валент бурчаклари сақланиши керак ва макромолекула маълум конформацияга эга бўлади. Бундай макромолекуланинг ҳаракати фақат қисман бўлиши мумкин. Демак, n мономер звеноларидан ташкил топган реал занжирни Nта мустақил статистик элементралдан (қисмлардан) ташкил топган деб қараш мумкин. Бу қисмларнинг ҳаракати бир-бирига боғлиқ эмас. Узунлиги А бўлган анна шундай макромолекулалар қисмларини термодинамик сегмент деб аталади. Бу сегмент Кун сегменти деб ҳам юритилади. Ҳар бир сегмент S-мономер звеноларидан ташкил

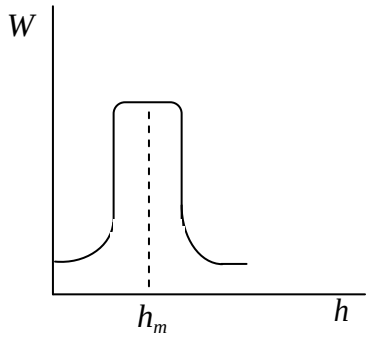
топган бўлади, яъни сегментлар сони $N = \frac{\overline{P}}{S}$ бўлади.

Бунда $\overline{P}$ –полимерланиш даражаси.

Макромолекуланинг узунлиги $\ell = A \cdot N.\ell$ эса валент бурчаклари сақланган ҳолда максимал чўзилган макромолекуланинг контур узунлиги ёки макромолекуланинг гидродинамик узунлиги дейилади. Макромолекуланинг ҳосил қила оладиган конформациялари максимал сони ёки уларнинг ҳосил бўлиш термодинамик эҳтимоллиги Гаусс формуласи билан ҳисобланиши мумкин:

$$W(h) = \left(\frac{3}{2\pi \cdot N \cdot A^2} \right)^{3/2} \cdot 4\pi \cdot e^{\frac{3h^2}{2N \cdot A^2}} \cdot h^2$$

Бу тенглама график усулда 4.7-расмдаги кўринишга эга. Расмдан кўриниб турибдики h*0 бўлган ҳолат, яъни макромолекуланинг энг буралган ҳолати ёки h*l бўлган ҳолат, бошқача қилиб айтганда макромолекуланинг энг ёйилган ҳолати амалда жуда кам эҳтимолликка эга.



1-расм Макромолекуланинг икки четки қисмлари орасидаги масофанинг тақсимланиш эгри чизиғи.

1-расмдаги h_m га тўғри келган ҳолат энг катта эҳтимолликка эга. Шу ҳолатга тўғри келган макромолеку конформациясининг ўлчами қуйидаги:

$$h_m^2 = \frac{2}{3} N \cdot A^2$$

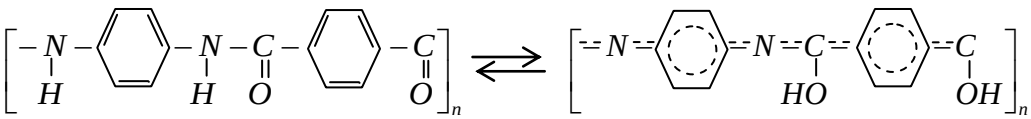
ифодага тенг бўлади. Бунда dW/ dh=0 деб олинади. Эркин аъзоланган макромолекула учун икки четки қисмнинг ўртача квадратик масофасини ҳисоблаш қабул қилинган бўлиб, у қуйидаги тенглама билан топилади.

$$(\overline{h}_{эрк})^{0,5} = N^{0,5} \cdot A$$

бунда N-сегментлар сони, А-сегмент узунлиги.

Шундай қилиб, букилувчанликни баҳолаш учун Кун сегменти А ни топишни кўрдик. Юқоридаги ибораларни таҳлил қилганда, сегментнинг қиймати термадинамика тушунчага эгалигини эслаб, макромолекуланинг аниқ ўлчанган бир қисим деб қараш керак эмас. А-эса звено узунлиги деб қаралиши керак. Шунинг учун А нинг қиймати қанча катта бўлса, букилувчанлиг шунча кичик бўлади. Демак, полимер макромолекулалари букилувчанлиги уларни ташкил этувчи звеноларнинг кимёвий тузилишига боғлиқ. Масалан, полимерлар ичида полидиметилсилоксаннинг букилувчанлиги жуда катта ҳисобланади. Бу полимер учун А*14А, сегменти эса 5 мономер звеносидан иборат бўлади. Полиамидларда -NHCO- боғларнинг молекулалараро таъсири кучли, звеноларнинг бир-бирига нисбатан ҳаракати қийин. Лекин полиамидларда амид боғлари бир-биридан узоқроқ жойлашса, яъни улар орасида $–CH_2$-гуруҳлар бўлса, букилувчанлик ортади. Аммо, амид боғлари бир-бирига яқин турса, Айниқса агар полимер занжири фақат амид боғларидан ташкил топса, букилувчанлик жуда камайиб кетади ва А нинг қиймати 500-100 А гача етиши мумкин.

Поли-n-фенилентерефталимид полимернинг тузилишини кўрайлик. Бу полимерда фенил гуруҳлари амид гуруҳлари билан жуда таъсирчан тузилишга эга.



Бундай звенолардан ташкил топган сегментларнинг ҳаракати қийин, макромолекула жуда қаттиқ, Таеқчасимон тузилишга эга. Шунинг учун бу полимер асосида кевлар толаси олиниб, ундан ўқ ўтмас нимчалар тайёрлашда фойданилади.

Полимерларнинг бўкиши ва эриши: Юқоримолекуляр бирикмалар, худи қийи молекуляр моддаларга ўхшаб, ҳар қандай суюқликларда эримайди. Баъзи бир суюқликларда полимер ўз-ўзича эриса, баъзиларида умуман эримаслиги мумкин. Масалан, полистирол бензолда ўз-ўзича эрий олади, лекин сувда эримайди. Желатин эса сувда яхши эриб, спиртда эримайди. Демак, биринчи кўрсатилган ҳолларда полимер ва эритувчи орасида ўзаро мойиллик кузатилади, бошқа ҳолларда эса мойиллик кузатилмайди.

Юқоримолекуляр бирикмаларнинг эриши қийи молекуляр бирикмаларнинг эришидан фарқ қилади. Полимерлар эришдан олдин бўкади, яъни бўкиш эришнинг биринчи босқичидир. Бўкиш даврида юқори молекуляр модда суюқликни ютади, оғирлиги ортади, юмшоқ ва чўзулувчан бўлиб қолади. Ҳажмини ҳатто 10-15 марта орттиради.

Юқоримолекуляр бирикмаларнинг эриш даврида эритувчи молекулалари дастлаб полимер модда орасида тарқалади ва натижада бўкиш жараёни кузатилади. Эритувчи молекулалари асосан аморф полимерларнинг макромолекулалари орасидаги ғовакларда жойлашади ва аста-секин макромолекулаларни бир-биридан ажрата бошлайди. Вақт ўтиши билан макромолекулалар орасидаги боғланиш сусаяди ва макромолекулалар аста-секин эритувчи молекулалари орасида тарқалади, натижада чин эритма ҳосил бўлади. Кўриниб турибдики, бўкиш эриш олдидан бўладиган кинетик эффектдир. Полимернинг молекуляр массаси қанчалик катта бўлса, унинг эриши ва бўкиши шунчалик қийинлашади ва аксинча, қанчалик молекуляр масса камайса шунчалик полимернинг эриши қуйи молекуляр моддаларнинг эришига ўхшаб кетади. Ҳақиқаттан ҳам, қуйи молекуляр модда эриганда эриган модданинг молекулалари эритувчи молекулалари орасида тарқалади, яъни бўкиш жараёни кузатилмайди. Бўкиш чекли ва чексиз бўлади.

Чексиз бўкиш. Юқорида айтиб ўтилгандек чексиз бўкиш эришнинг биринчи босқичи бўлади, сўнгра полимер занжирлари бир-биридан ажрайди ва қуйи молекуляр эритувчи молекулалари билан аралашади. Полимер эришининг асосий хусусияти шундан иборатки, эриш давридаги аралашаётган компонентларнинг молекулалари катталиги ва ҳаракатчанлиги бўйича бир-биридан бир неча минг маротаба фарқ қилади. Одатда қуйи молекуляр эритувчининг молекулалари жуда ҳаракатчан бўлади ва полимерга эритувчи қўшилганда суюқлик молекулалари полимер орасига Кира бошлайди ва полимер занжирларини бир-биридан ажратади, яъни бўкиш содир бўлади; кам ҳаракатчан бўлган макромолекулаларнинг қуйи молекуляр суюқлик фазасига тарқалиши эса маьлум вақт талаб қилади. Демак, полимернинг эриш жараёнидан олдин доим бўкиш кузатилади.

Бўккан полимер, яьни қуйи молекуляр суюқликнинг полимердаги эритмаси, маьлум вақт тоза суюқлик билан биргаликда мавжуд бўла олади. Сўнгра макромолекулалар бир-биридан ажрай бошлайди ва аста-секин эритувчи молекулалари орасига тарқаб бир жинсли эритма ҳосил қилади. Демак чексиз бўкиш икки суюқликнинг ўзаро аралашмасига ўхшаган жараёндир. Унинг ўзига хос фарқи компонентлардан бирининг занжирсимонлиги ва букилувчанлигидадир. Шунинг учун агар полимер молекулалари сферик тузулишга эга бўлса, улар эриш даврида бўкмайди. Масалан, молекуляр массаси 800000 бўлган гликоген молекулалари сферик тузилишига эга бўлганлиги учун эриш даврида бўкмайди.

Чекли бўкиш. Бўкиш ҳар доим ҳам эриш билан тугайвермайди. Кўпинча жараён маьлум бўкиш даражасига етиши билан тўхтайди.Бунинг сабаби полимер билан эритувчининг чекли аралашишидир.Натижада жараён охирида системада иккита фаза ҳосил бўлади,юқори молекуляр бирикманинг эритувчидаги тўйинган эритмаси ва эритувчининг полимердаги тўйинган эритмаси (ивиқ).Бундай чекли бўкиш доимо мувозанатда бўлади,яъни маълум даражагача бўккан полимернинг ҳажми ўзгармас бўлиб қолади(агар системада кимёвий ўзгариш бўлмаса). Бўкишнинг бундай тури суюқликларнинг чекли аралашишига ўхшашдир. Чекли эриш билан борадиган бўкишни поливинилхлорид-ацетон ва полихлоропрен-бензин ва бршқа системаларда кузатиш мумкин.

Чизиқли ва тўрсимон полимерларнинг бўкиши бир-биридан фарқ қилади. Чизиқли полимерлар учун бу жараён икки суюқликнинг чекли аралашишига ўхшашдир: маьлум шароитда (яьни ҳарорат ёки компонентлар концентрациясининг маьлум қийматида) чекли бўкиш чексиз эришга ўтиши мумкин.

Чекли бўкишнинг сабаби қуйидагича: полимер занжирларининг ўхаро таьсирланиш энергияси уларнинг эритувчи молекулалари билан таьсирланиш энергиясидан юқорироқ бўлади, натижада занжирла бир-биридан ажрамайди. Ҳароратнинг ортиши занжир молекулалари орасидаги боғларни узади ва чекли бўкишга ўтади. Чекли бўкишнинг яна бир сабаби, полимер занжирларининг чокланишидадир. Чокланиш натижасида полимер тўрсимон моддага айланиб қолади ва молекулалараро кимёвий боғлар полимер молекулаларининг эритмасига ўтишига халақит қилади. Мисол тариқасида вулқонланган каучукнинг бензолда бўкишини ўриш мумкин.

Бўкиш жараёни бўкиш даражаси α билан тавсифланади:

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0} \quad ёки \quad \alpha = \frac{V - V_0}{V_0} \quad ёки \quad \alpha = \frac{V - V_0}{m_0} \qquad (4.1)$$

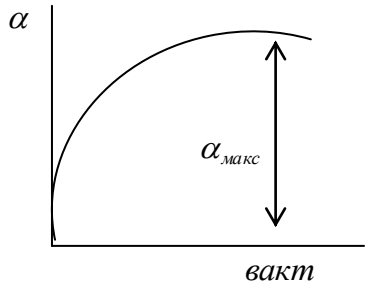
бу ерда: m_o, V_o полимернинг бўкишигача бўлган массаси ва ҳажми; m, V- полимернинг бўккандан кейинги массаси ва ҳажми.

Бўкиш даражаси α вақт билан ўзгаради. Полимер бўкишнинг кинетик эгри чизиғи 4.1-расмда келтирилган. Эгри чизиқнинг абсцисса ўқига полимер бўлган қисмига тўғри келган қисм максимал ёки мувозанатли бўлиши даражаси $\alpha_{макс}$ дейилади. $\alpha_{макс}$ қиймати полимернинг бўкишига бўлган

қобилиятини миқдорий баҳоловчи ўлчов ҳисобланади. Бўкишнинг вақт билан ўзгариш қуйидаги тенглама билан ифодаланади.

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = K(\alpha_{макс} - \alpha_{\tau})$$

бу ерда: dα/dτ – бўкиш тезлиги; К-бўкиш тезлиги константаси; dτ-τ вақтда ютулган суюқлик миқдори.



2 - расм. Чокланган полимерларнинг бўкиш кинетикаси

Полимерларнинг бўлиниши ва эришиги таъсир этувчи омиллар: Полмерларнинг бир жинсли термадинамик барқарорлик системалар ҳосил қилиш қобиляти қуйдагиларга боғлиқ

1. Эритувчи ва полимерларнинг табиати. Аморф полимерлар занжирларининг ва эритувчи молекулаларнинг кимёвий тузилиши ҳамда уларнинг қутбинлилиги, полимерларнинг бўкиши ва эришини белгиловчи асосий омиллардир полимер занжири звеноларнинг ва эритувчи молекулаларнинг қутблилиги яқин бўлса бир хил ва ҳар хил молекулалар орасидаги таъсир энергияси бир хил бўлади ва полимер бўкади. Агар юқорида кўрсатилган омиллар полимер ва эритувчи учун катта фарқ қилса бўки ва эриш кузатилмайди

Полиизопрен, полибутадиен ва бошқа қутбланмаган полимерлар тўйинган углеводородлар билан чексиз миқдорда аралашади ва юқори қутбланган эритувчилар (сув, спирт ва бошқалар) билан умуман таъсирланмайди.

2. Полимер занжирининг букилувчанлиги. Полимерларнинг бўкиши ва эриши занжир букилувчанлиги билан узвий боғланган. Юқорида айтилганидек, эриш жараёнида полимер занжирлари бир-биридан ажраган ҳолатда эритувчига диффузияланади. Букилувчан занжирнинг қисмлари алоҳида ҳаракат қила олади ва уларнинг бир-биридан ажраши ва диффузияланиши енгиллашади.

Қутбланмаган полимерлар юқори букилувчанликка эга бўлади ва улар қутбланмаган эритувчилар билан кучли таъсирлашади. Шунинг учун букилувчан занжирларга эга бўлган қутбланмаган полимерлар ҳар қандай қутбланмаган эритувчида чексиз эрийди.

3. Полимерларнинг молекуцляр массаси. Полимерларнинг молекуцляр массаси ортиши билан уларнинг занжирлари орсидаги таъсир энергиялари ортиб боради. Шунинг учун бита полимергомологик қатордаги

полимерларнинг молекуляр массаси ортиши билан бир хил эритувчида эриш қобилияти камайиб боради. Бундай фарқ полимерни молеукуляр массаси бўйича қисмларга ажратиш имконини беради.

4. Полимерларнинг кимёвий таркиби. Қатор полимерлар олишига қараб ҳар хил кимёвий таркибга эга бўлиши мумкин ва бу уларнинг эрувчанлигига сезиларли таъсир этади. Масалан, нитроцеллюлозанинг эрувчанлиги унинг таркибидаги нитрогуруҳлар сонига боғлиқ. 10-12% азот тутган нитроцеллюлоза ацетонгда чексиз эрийди, учнитрат целлюлоза эса фақат чекли бўкади.

5. Полимерларнинг устмолекуляр тузилиши. Кристалл тузилишига эга бўлган полимерлар аморф тузилишдаги юқори молекуляр бирикмаларга қараганда анча қийин бўкади ва эрийди. Бунинг сабаби, кристалл полимерларда занжирлар бир-бирига нисбатан тартибли жойлашган бўлиб, улардаги молекулалараро таъсир энергияси жуда юқори қийматга эга бўлади. Шунинг учун, кристалл полимердаги занжирларни бир-биридан ажратишга катта энергия талаб қилинади ва уй ҳароратида эримайди.

6. Ҳарорат. Ҳарорат ортиши, кўпинча, полимерларнинг бўкиши ва эриши осонлаштиради.

7. Занжирлараро кимёвий боғлар. Чокланган полимерлар, яъни занжирлар орасида кўприкли кимёвий боғга эга бўлган полимерлар эритувчиларда эримайди. Чунки, макромолекулалар орасидаги кўндаланг боғлар занжирларни бир-биридан ажраб, эритмага ўтиши ҳалақит беради. Нисбатан юқори ҳарорат ҳам эриш жараёнини юзага келтира олмайди.

Полимерларнинг эриш термодинамикаси: полимер эритмаларига чин эритмаларига хос бўлган барча термодинамик қонунларни ишлатиш мумкин, чунки ўз-ўзича ҳосил бўладиган полимер эритмалари термодинамик барқарордир. Одатда полимер эритмаларининг концентрацияси массавий, ҳажмий ва моляр улушларда берилади.

Бинар эритма учун компонентнинг моляр улуши қуйидаги тенглама ёрдамида топилади:

$$N_2 = \frac{n_2}{n_2 + n_1} = \frac{g_2 / M_2}{g_2 / M_2 + g_1 / M_1} \qquad (4.4)$$

бу ерда n_1 –эритувчининг моллар сони; n_2-полимернинг эритмадаги моллар сони g_1 ва g_2 – эритувчи ва полимернинг массалари, г; M_1 ва M_2 – эритувчи ва полимернинг моляр массаси, г/моль.

Полимернинг молекуляр массаси M_2 жуда катта бўлганлиги учун (4.4) тенгламадаги касрнинг сурати жуда кичик бўлади. Демак жуда катта миқдорда полимер эритилганда ҳам унинг моляр улуши жуда кичик бўлади, эритувчининг моляр улуши эса 1 га яқин бўлади. Шунинг учун полимер эритмаларидаги компонентлар концентрацияси массавий ва ҳажмий улушларда берилади.

Компонентнинг ҳажмий улуши унинг парциал моляр ҳажмини эритманинг умумий ҳажмига нисбати билан белгиланади:

$$\varphi_1 = \frac{\overline{V}_1}{V_1 + V_2} \qquad \varphi_2 = \frac{\overline{V}_2}{V_1 + V_2} \qquad (4.5)$$

Компонентнинг масса улуши унинг массасининг барча компонентлар массалари йиғиндисининг нисбатига тенг:

$$\omega_1 = \frac{g_1}{g_1 + g_2} \qquad \omega_2 = \frac{g_2}{g_1 + g_2} \qquad (4.6)$$

Кўриниб турибдики,

$\varphi_1+\varphi_2=1$ ва $\omega_1+\omega_2=1$

Амалда (4.4) тенглама ёрдамида моляр улушни ҳисоблашда полимернинг молекуляр массаси ўрнига звенонинг моляр массаси ($M_{эв}$) қўлланади.

$$N_1 = \frac{g_1 / M_1}{g_1 / M_1 + g_2 / M_2} \qquad (4.8)$$

Эритмадаги полимер концентрацияси 100 мл эритувчида эриган полимернинг грамм (г) миқдори билан ифодалаш мумкин (г/100мл).

Полимернинг ўз-ўзича эриши, изобар термодинамик потенциалнинг камайиши билан боради. Системанинг мувозанат ҳолати одатда физик-кимёвий қийматлар орасидаги умумий нисбатни кўрсатувчи термодинамик ҳолат функциялари билан ифодаланади. Ўзгармас босим ва ҳароратда системанинг ҳолатини ифодалаш учун энтальпия ва энтропиялар билан боғлиқ бўлган изобар-изотермик потенциал G (одатда эркин энергия деб ўам аталади) дан фойдаланилади:

$$G=H-TS=U \quad PV-TS \qquad (4.9)$$

бу ерда H-энтальпия; S-энтропия; U-жисмнинг ички энергияси; V – жисмнинг ҳажми;

Полимерларнинг эриш жараёни изобар – изотермик потенциал (ΔG)нинг камайиши билан содир бўлади:

$$\Delta G=\Delta H-T\Delta S \qquad (4.10)$$

бу ерда ΔG, ΔH, ΔS-тегишли қийматларнинг эритмадаги ва бошланғич ҳолатдаги айирмалари. Агар система ўз ҳажмини ўзгартирмаса, (бу ҳолат одатда эриш жараёнида кузатилади)(4.10) тенгламани қуйидаги тенглама билан ўзгартириш мумкин:

$$\Delta F*\Delta U-T\Delta S \qquad (4.11)$$

бу ерда F-изхор –изотермик потенциал ёки эркин энергия.

Кўриниб турибдики, системанинг термодинамик потенциали ёки озод энергиянинг камайиши ва полимернинг ўз-ўзича эриши учун ΔG ва ΔF ларнинг қиймати манфий ишорага эга бўлиши керак. Бу қуйидаги ҳолларда бўлиши мумкин:

1. $\Delta H<0$ (ёки $\Delta U<0$). Бу ҳолат эриш жараёнида иссиқлик ажралиб чиққан вақтда кузатилади, чунки ички энергия ёки энтальпиянинг ўзгариши интеграл эриш иссиқлигининг тескари ишорали қийматига тенг. Бундай ҳолат амалда қутбли полимерни эритувчида эриш жараёнида

кузатилади, яьни мусбат иссиқлик эффекти кузатилади. Буни қуйидагича изоҳлаш мумкин: макромолекула атрофида эритувчида сольват қобиқлар ҳосил бўлиши жараёнида ажралиб чиқадиган иссиқлик эриётган молекулалар орасида боғларни ҳамда эритувчи молекулалари орасидаги боғларни узиш учун сарф бўладиган энергиядан юқори бўлади.

2. $\Delta S>0$. Аралашиш энтропояси доим мусбат қийматга эга бўлгани учун амалда эриш жараёнида бу шарт амалга ошади. Модданинг масса улушига ҳисобланган полимер ва эритувчининг аралашиш энтропияси қуйи молекуляр модданинг эриш энтропияси ва коллоид системаларнинг ҳосил бўлиш энтропияси оралиғида бўлади. Шунинг учун полимерлар эриганда энтропиянинг аҳамияти қуйи молекуляр моддалар эришидаги энтропиянинг таьсиридан кам бўлади ва энергетик омил (сольватланиш) нисбатан катта қийматга эга бўлади. Шу билан бир қаторда тенгламадаги энтропиянинг қиймати нолга тенг бўлмай, баьзи ҳолатларда жуда катта қийматга эга бўлиши мумкин, чунки полимерларнинг эриши иссиқлик чиқариш билан эмас, балки иссиқлик ютулиши билан боради. Статистик физика нуқтаи назаридан юқори морлекуляр бирикмалар эриши жараёнида энтропия ортиши натижасида макромолекулалар эритмада ҳар хил жойлашади ва ҳар бир макромолекула турли-туман конформацион шакллар эгаллаши мумкин. Одатда, макромолекулалар орасида эритувчи молекулаларнинг жойланиши натижасида макромолекулаларнинг ўзаро ҳаракатига тўсқинлик қилиш йўқолади ва жуда суюлтирилган эритмаларда макромолекулалар бир-биридан жуда узоқда бўлади ва улар хохлаган конформацияни эгаллаши мумкин. Демак, макромолекуланинг жойланиш эҳтимоллиги суюлтирилган эритмаларда бошланғич ҳолатга қараганда анча катта бўлади.

Макромолекуланинг эриш олдидан жойланиш эҳтимоллигини $W_н$ эриганда сўнг жойланиш эҳтимоллигини W_k деб белгилаймиз. Эҳтимоллик (W) энтропия (S) билан Больцман тенгламаси орқали боғланган:

$$S*KInW \qquad (4.12)$$

бу ерда К-Больцман константаси. Бунда моддаларнинг эритмага ўтишида энтропия ўзгариши қуйидагича ифодаланади:

$$\Delta S = S_k - S_n = K \ln W_k - K \ln W_n = K \ln \frac{W_k}{W_H} \qquad (4.13)$$

Эҳтимоллик $W_k > W_н$ дан доим катта бўлади, шунинг учун эриш жараёнида энтропия ортиши доим мусбат бўлади.

Демак, букилувчан занжирга эга бўлган юқоримолекуляр бирикмалар қаттиқ занжирли полимерларга нисбатан яхшироқ эрийдилар, чунки эритмада улар ҳар хил конформацион ҳолатлар эгаллашга қодирдирлар. Ундан ташқари, шуни ҳам таькидламоқ керакки, қаттиқ занжирли макромолеклалар одатда бир-бирига параллел жойлашади, улар орасидаги тортишув энергияси анча катта бўлади ва занжирлар бир биридан қийин ажрайди. Масалан, целлюлоза ва полиамидларда шундай ҳолат кузатилади.

Юқори молекуляр бирикмаларнинг қуйи молекуляр органик ва анорганик суюқликлар билан ўзаро муносабатини ўрганиш полимерлар синтез қилиш, уларни қайта ишлаш ва улардан тайёрланган буюмлардан турли агрессив суюқликлар муҳитида фойдаланиш каби жараёнлар учун муҳим аҳамиятга эга. Шунингдек, полимерларни қайта ишлаш жараёнида пластификтор (кўпинча –органик суюқлик) ларнинг полимерлар билан қўшимча олишга мойиллиги, яьни бир жинсли эритма ҳосил қила олиш хусусиятига боғлиқ бўлади. Булардан ташқари, полимер эритмалари макромолекулаларнинг шаклини аниқлаш, уларнинг тармоқланиш даражаси ва характерини ўрганишда ҳам муҳим аҳамиятга эга. Полимер молекуляр массасини аниқлашда қўлланиладиган муҳим усуллар ҳам эритмаларнинг хоссаларини ўрганишга асосланган.

Полимернинг қуйи молекуляр суюқликлар билан ўзаро таьсиридан эритма, дисперс система ва ивиқлар ҳосил бўлиши мумкин. Масалан, компонентлар орасида бир-бирига нисбатан мойиллик бўлса, улар тўқнашганда ҳеч қандай ташқи энергия эҳтиёжисиз, уларнинг ўзаро бир-бирида дисперсланиши бошланади. Жараён давом эта бориб, бора-бора дисперсланиш молекула ва ион ўлчами даражасига етади. Бундай ўз-ўзидан дисперсланиш, эриш, барча ўз-ўзидан амалга ошадиган жараёнлар каби доимий босим ва температурада Гиббс таьрифланган эркин энергиянинг камайиши ($\Delta G<O$) билан бир вақтда содир бўлади. Натижада бир жинсли компонентлари орасида сирт чегара бўлмаган (бир фазали) система ҳосил бўлади. Бу ҳодиса компонентларнинг молекуляр дисперсликка эга бўлган термодинамик барқарор системалар учун ҳосдир.

Ҳар қандай бир жинсли эритмада, агар у чексиз суюлтирилмаган бўлса, эриган модда молекулаларининг бир-бири билан ўзаро таьсиридан ассоциатлар ҳосил бўлади. Бундай ассоциатлар иссиқлик ҳаракати таьсиридан бузилиб, молекулаларнинг қайта ўзаро тўқнашуви натижасида яна ассоциаланиб тура беради. Бу демак, ташқи таьсир ёрдамида эритма хусусиятини қайтар ўзгаришларга учратиш мумкинлигидан далолат беради.

Агар системадаги компонентлар ораисда бир-бирига нисбатан мойиллик бўлмаса, уларнинг молекулалари бир-биригақанча тегиб турса ҳам дисперсланиш жараёни содир бўлмайди (масалан, пластмасса буюм сувда ҳар қанча ётса ҳам эримайди). Бундай компонентни майдалаш учун турли хил усулдан, масалан, механик усулдан фойдаланилса, механик энергия системанинг эркин энергиясига айланади ($\Delta G<O$). Майдалашни дисперсликнинг каллоид заррачалар даржасигача олиб борилса, заррачалар билан дисперсион муҳит орасида сирт чегара намоён бўлади. Катта сирт энергиясига эга бундай система заррачалар ўзаро бириктириш ҳисобига сирт юзасини кичрайтириб, яьни дисперслик даражасини камайтиради, яьни энергетик жиҳатдан мақбул ҳолатга ўтишга интилади. Бинобарин, коллоид системаларда ҳамма вақт агрегатланиш жараёни давом этади. Шу сабабдан каллоид дисперс системалар агреагтив беқарордир. Шунинг учун уларда икки фаза мавжуд. Коллоид дисперс системаларнинг ҳоссалари уларнинг қандай усуллар билан тайёрланганлигига ҳам боғлиқ.

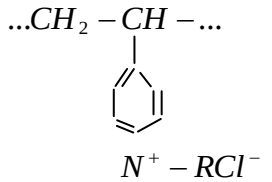
Ҳар қандай юқори молекуляр бирикмаларни қуйи молекуляр бирикма каби уларнинг у ёки бу суюқликка нисбатан мойиллигига қараб, бир жинсли эритма ва коллоид дисперс система ҳолига ўтказиш мумкин. Масалан, табиий каучук ўз-ўзидан алифатик углеводородлар ва улар аралашмаси (бензин)да, полистирол эса ўз-ўзидан бензолда эриб бир жинсли чин эритма ҳосил қилади. Аммо бу полимерлар ўз-ўзидан метанол ва сувда эримайди. Шундай бўлса ҳам бу суюқликларда уларнинг коллоид дисперс системаларини ҳосил қилиш мумкин.

Каучукли ўсимликлар шарбати ва турли хил шарбатлар коллоид системаларнинг типик вакилидир. У ҳам каучукнинг сувдаги дисперсияси ёки каучук эмульсияси томчиларининг сувдаги эритмасидир. Табиий ёки синтетик каучукларнинг шунга ўхшаш дисперсиялари табиий ёки суньий деб аталади. Латекслар учун ҳам коллоид системаларнинг барча қонуниятлари тааллуқлидир. Коллоид заррачалар ўзаро қўшилганда система бузулмасин учун унга махсус барқарорлаштирувчи моддалар (ситабилизатрлар) қўшилади. Табиий латекслар учун ситабилизатор бўлиб турли хил оқсил моддалари хизмат қилади. Синтетик латексларда эса эмультаторлар стабилизаторлик хоссаларининг намоён қилади.

Юқори молекуляр бирикмалар эритмаси қуйи молекуляр моддалар: эритмаси каби ионларга ажираладиган электролитга ҳамда ионларга ажиралмайдиган электролитмас эритмаларга бўлинади. Ҳозирги вақтда бир қатор ионларга ажиралувчи синтетик полиэлектролитлар синтез қилинган. Улар эриш пайтида ионларга ажиралади, макромолекулада даврий равишда қайтарилиб турувчи зарядланган ионларга ажиралади. Мисол учун, полиакрил кислота, полиметакрил кислота ва бошқалар. Бундай полимерларнинг тузлари сувда эриганда қуйидагича ионларга ажиралиб туради:

$$...-CH_2-\underset{\underset{COONa}{|}}{CH}-CH_2-\underset{\underset{COONa}{|}}{CH}-...\xrightarrow{H_2O}-CH_2-\underset{\underset{\substack{COO^-\\Na+}}{|}}{CH}-CH_2-\underset{\underset{\substack{COO^-\\Na+}}{|}}{CH}-...$$

ёки асосли ҳоссага эга бўлган полиасослар сифатида поливинил пириданит каби полиэлектролитларни кўриш мумкин:



Полиэлектролитларнинг сувдаги эритмаси чин эритмалар намоён қиладиган хоссаларга эга бўлади. Бироқ, полимерларнинг ион эритмаси ўзига хос бир қатор хоссалари билан бошқа эритмалардан кескин фарқ қилади. Полимерларнинг жуда суюлтирилган эритмаларини юқори қовушоқликка эгалиги ва эриш даврида букиш ходисасининг кузатилиши бунга мисол бўла олади.

Демак, полимерларнинг эриш жараёни жуда мураккаб бўлиб, у асосан қуйидаги фактор (омил)ларга:

а) эритувчи ва полимернинг химиявий табиатига;
б) полимернинг молекуляр массасига;
в) полимер занжирининг қайишқоқлигига;
г) макромолекула таркибий қисмларининг зичлигига;
д) полимернинг фазовий ҳолатига;
е) занжир химиявий таркибий бир хил эмаслигига;
ё) ҳароратга ва ҳоказоларга боғлиқ бўлади.

Юқори молекуляр бирикмалар эритмаси термодинамик барқарор системадир. Улар исталган муддатгача (чексиз вақтгача) ўз барқарорлигини сақлаб қола олади. Юқорида такидланганидек юқори молекуляр бирикмалар эритмаларининг асосий хусусиятларидан бири унинг қайтарлигидир. Бошқача айтганда, эритма мувозанатга ҳар томонлама кела олади ва бу ҳолат мувозанат содир бўлиши усулига боғлиқ эмас. Шу сабабдан ҳам эритмаларнинг мувозанат ҳолати тенгламаси –Гиббснинг фазалар қоидасини юқори молекуляр бирикмалар эритмаларига ҳам қўллаш мумкин.

Юқори молекуляр бирикмалар эритмасига фазалар қоидасини татбиқ этиш: маьлумки, кўп фазали ва кўп компонентли системалар мувозанат ҳолатининг асосий қонун Гиббснинг фазалар қоидасидир. Фазалар қоидасига биноан эритмалардаги мувозанат шу системанинг фаза (Ф) ва компонентлар сони (К) ҳамда эркинлик даражаси (Э) га боғлиқ:

Э*КҚ2-Ф

Бунда: Э- эркинлик даражаси,
К- компонентлар сони,
Ф- фазалар сони.

Демак, эркинлик даражаси система ҳолатини ифодаловчи термодинамик ўзгарувчиларга, яьни температура, босим ва ҳ.к. сон жишатдан тенг бўлади.

Термодинамик таьлимот нуқтаи назаридан ҳар қандай гетероген система бир модда ичида бошқа бир модданинг маьлум даражада майдаланган заррачалар ҳолида тақсимланиш ҳосиласи бўлиб, уни – дисперс система деб юритилади.

Системанинг бошқа қисмлари билан ўзаро чегараланган, улардан термодинамик хоссалари ва химиявий таркиби билан фарқ қилдаиган қисми дисперс фаза дейилади, бу қисм тақсимланган муҳит дисперс (ёки дисперсион) муҳит деб аталади. Системадан ажиратиб олинганда мустақил мавжуд бўла оладиган моддалар эса компонентлар дейилади. Системада мустақил ўзгарувчи термодинамик катталиклар (босим, ҳажм, ҳарорат) параметрлар дейилади. Системанинг мувозанатига ҳалал бермай, унинг ҳолатини белгиловчи термодинамик параметрлар сони ситеманинг эркинлик даражаси дейилади.

Мувозанат ҳолатдаги системанинг компонентлари суюқ ва қаттиқ фазаларда мавжуд бўлса, системанинг босимини ўзгармас катталик деб олсак, (1) тенглама Э = К+1−ф (2) кўринишга келади. Бунга асосан икки компонентли икки фазадан иборат системалар учун системанинг эркинлик

даражаси бирга тенг бўлади, Демак, системанинг ҳарорати ортиши икки фазада ҳам эритманинг концентрациясини ўзгаришига олиб келади. Бир фазадан иборат гомоген эритмаларда эса, Айни ҳароратда система иккита фазага ажралиши ёки қаватланиши мумкин. Аксинча, икки фазадан иборат гетероген эритмада айни ҳарорат таьсирида гомоген эритмага, яьни бир фазали системага ўтиши мумкин. Бир жинсли эритмаларнинг фазаларга ажралиши содир бўладиган ҳарорат эритманинг фазаларга ажралиш ҳарорати ($T_{в.а}$) деб аталади. Ҳар хил концентрацияли эритмалар ўзининг фазалар ажралиш ҳароратига эга бўлади. Системанинг ҳароратини ўзгартирганда тиниқ эритмада лойқаланиш (опалесценция) ҳодисасини кузатилиши бунга мисол бўла олади. Системанинг қаватланиш ҳароратини ($T_{ф.а}$) маьлум концентрацияли эритмаларни аста-секинлик билан қиздириб ёки совитиб системани лойқаланиши ёки тиниқлашувига қараб аниқланади. Шундай қилиб, системанинг таркибини қаватланиш (фазаларга ажралиш) ҳароратига боғлиқлигини ўрганиб, фазалардаги эриган полимер компонентларини массавий (вазний) моляр ёки ҳажмий қисмларини ҳисоблаб топиш мумкин. Бинар эритмаларда компонентларнинг моляр қисмлари қуйидаги тенглама орқали топилади:

$$x_2 = \frac{n_2}{n_1 - n_2} = \frac{m_2 / M_2}{m_1 / M_1 + m_2 / M_2}$$

Бу ерда x_2 - иккинчи компонентнинг моляр қисми, n_1 ва n_2 биринчи ва иккинчи компонентларнинг эритмадаги моляр сони.
m_1 ва m_2 биринчи ва иккинчи компонентларнинг масса миқдори. M_1 ва M_2 компонентларнинг молекуляр массаси. Икки компонентли (бинар) бир фазадан иборат суюқ эритмаларни совутганда икки ҳодиса кузатилади: бир суюқ фаза ҳар таркибли иккита иккита суюқ фазага ёки бир фазали суюқ эритмадан битта қаттиқ- кристал фаза ажиралиб чиқиши мумкин. Системанинг турли фазаларга ажлашини биринчи турини суюқланиш, иккинчисини кристалланиш жараёни деб атаймиз. Системанинг компонентларини ҳароратнинг кўтарилиши билан икала қаватдаги эриган модда миқдорлари ўзаро тенглаша боради ва маълум ҳароратда улар бир – бирига тенглашади. Бу ҳарорат системадаги компонентларнинг ўзаро эрувчанлик критик ҳарорати ($T_{кр}$) дейилади. Бу ҳароратдан юқори компонетлар гомоген, пастда эса гетероген система ҳосил қилади

Полимерлар моддаларнинг эриши қуйи молекуляр моддаларнинг эриши каби чегарали бўлади ва полимер эритмаларига фазалар қоидасини қўллаш мумкин. Шундай қилиб, полимер моддалар эритмаси – чин эритмадир.

9 – МАЪРУЗА

Мавзу: Полиэлектролитлар. Полиэлектролит эритмаларининг гидродинамик хоссалари

Ўқув модули бирликлари:

1. Полиэлектролитлар ҳақида тушунча.
2. Полиэлектролитлар ва уларнинг синфланиши.
3. Полиэлектролит эритмаларининг гидродинамик хоссалари.
4. Нисбий, келтирилган ва характеристик қовушқоқлик. Характеристик қовушқоқликнинг молекуляр масса билан боғлиқлиги.
5. Эритмадаги макромолекулаларнинг ўлчами ва шаклини аниқлаш усуллари.
6. Полимерларнинг молекуляр массасини аниқлаш усуллари.
7. Полиэлектролитлар эритмалари хоссаларининг ўзига хослиги.
8. Полиэлектролитларнинг амалий аҳамияти.

Полиэлектролитлар ҳақида умумий тушунча: Эритмаларда ионларга ажрай оладиган юқоримолекуляр бирикмаларга полиэлектролитлар дейилади. Полиэлектролитлар саноатда кенг қўлланилади ва ва табиий полимерларнинг энг кўп қисмини ташкил қилади.

Полиэлектролитлар ионланадиган гуруҳларнинг табиатига қараб уч турга бўлинади.

1.Поликислоталар – таркибида кислотали гуруҳлар тутган полимерлар.

Масалан

$$(-CH_2 \underset{\underset{COOH}{|}}{CH}-) \qquad (-CH_2-\underset{\underset{SO_3H}{|}}{CH}-)_n$$

2.Полиасослар – таркибида асосли гуруҳлар тутган полимерлар.

Масалан

$$(-CH_2-\underset{\underset{NH_2}{|}}{CH}-)_n \qquad (-CH_2-\underset{\underset{CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{N^+}-CH_3\,OH}{|}}{CH}-)_n$$

3.Полиамфолитлар – таркибида кислотали ва асосли гуруҳлар тутган полимерлар.

Масалан

$$(-CH_2-\underset{\underset{NH_2}{|}}{CH}-)_n \cdot (-CH_2-\underset{\underset{COOH}{|}}{CH}-)_m$$

Виниламин билан акрил кислотасининг сополимери.

$$(-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NH-\underset{\underset{R}{|}}{CH})_X-(-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NH-\underset{\underset{COOH}{|}}{CH})_Y-(-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NH-\underset{\underset{NH_2}{|}}{CH}-)_Z$$

Оқсил моддалар

Чизиқсимон тузилишга эга бўлган полиэлектролитлар сувда яхши эрийдилар ва саноатда флокулянт ва стаблизаторлар,тиббиётда дори моддаларга ҳар хил тўлдиргичлар сифатида қўлланилади.Баъзи бир полиэлектролитлар эса ионитлар сифатида жуда кенг ишлатиладилар.

Полиэлектролитлар баъзи бир хоссалари билан қуйимолекуляр электролитларга ўхшаб кетадилар ва электр токини яхши ўтказадилар,лекин гидродинамик хоссалари бўйича электролит эритмалари ва электролитмас полимерларнинг эритмаларидан тубдан фарқ қиладилар.

Полиэлектролитларнинг ўзига хос хусусиятлари уларнинг макромолекулаларида жойлашган зарядларнинг зичлигига боғлиқ бўлади ва бу хоссалар полиионларнинг таркибидаги зарядланган гурухларни ўзаро ва қарама - қарши ионлар билан таъсирланиши орқали аниқланади.Шунинг учун полиэлектролитларнинг сувли эритмаларида бўладиган ионланиш мувозанатини ўрганиш катта аҳамиятга эгадир.

Полиэлектролитларнинг сувли эритмаларида бўладиган ионланиш мувозанати: полиэлектролитларнинг сувли эритмаларида бўладиган ионланиш мувозанатини потенциометрик титирлаш ёрдамида ўрганиш мумкин. Мисол тариқасида поликислоталарни потенциометрик титирланишини кўриб чиқайлик. Поликислоталарни кўп асосли кислоталар сифатида кўриш мумкин бўлганлиги учун уларни потенциометрик титирлаш эгри чизиқларида pH – нинг яққол сакраши кузатилмайди.Одатда потенциометрик титирлаш эгри чизиқли Гендерсон - Хассельбах тенгламаси ёрдамида ифодаланади.

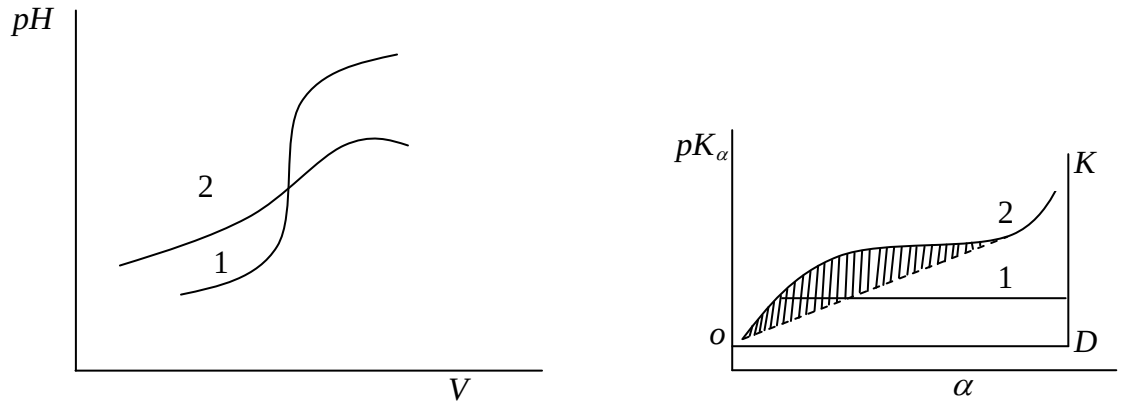
$$pH = pK\alpha \pm 1g_{1-\alpha}^{\alpha}$$

Полиэлектролитларга бу тенгламани қўллаш учун полиион қарама - қарши ион орасидаги электростатик тортишув ва макромолекулани конформацион ўзгаришининг энергияларини ҳисобга олувчи аьзо қўшилмоғи лозим.

$$pH = pK\alpha \pm 1g_{1-\alpha}^{\alpha} + \Delta pK(\alpha); \qquad \Delta pK\alpha = \frac{0,43(\Delta G_{эл} + \Delta G_{конф})}{RT}$$

бу ерда $\Delta G_{Эл}$ – протонни полиионнинг электростатик майдонидан чиқариб юбориш учун керак бўлган энергия миқдори: $\Delta G_{конф}$ – глобула калава,спираль – калава каби конформацион ўзгаришларни бажариш учун керак бўладиган энергия миқдори.

$\Delta G_{эл}$ ва $\Delta G_{конф}$ қийматларини pK_o қиймат аниқ бўлган ҳолда потенциометрик титирлаш ёрдамида аниқлаш мумкин. pK_o ни аниқлаш учун эса, $pK\alpha$ ни α га боғлиқ бўлган эгри чизиқ чизилади ва бу эгри чизиққа $\alpha \to 0$ қийматга экстрополяция қилинади, pK_0 - қиймати шу эгри чизиқ ордината ўқидан кесилган кесмани ўлчамига тенг бўлади.



а) б)

1 – расм. Потенциометрик титрлаш эгри чизиқлари. (а) – pH – V координатасида, (б) - pKα - α координатасида 1 сирка кислотаси, 2 – поли - метакрилкислотаси

Полиэлектролит эритмаларининг термодинамик хоссалари оддий полимерлар ва қуйи молекуляр электролит моддаларнинг эритмаларини термодинамик хоссаларидан фарқ қилади. Донан ёки мембрана мувозанати фақатгина полиэлектролит эритмалар учун мавжуд бўлган хусусиятдир. Донан мувозанати чегара сирти билан ажраган ва шу чегарани ўта оладиган ва ўта олмайдиган системаларда қарор топади. Чегара сиртини ўта олмайдиган ионларга полиионлар ёки катта ҳажмдаги органик ионлар киради. Полиионлар,масалан полианионлар,иштирокидаги Донан мувозанати қуйидаги икки хил системаларда пайдо бўлиши мумкин.

а) $M^{K}R^{-}$ полиэлектролит эритмаси $M^{K}A^{-}$ қуйи молекуляр электролит эритмасидан ярим ўтказгич парда билан ажратилган бўлса;

б) $M^{K}R^{-}$ - чекли бўккан ва чокланган полиэлектролит $M^{K}A^{-}$ - қуйи молекуляр электролитни эритмасига туширилганда. Иккала ҳолатда ҳам системани қуйидаги шартли схема ёрдамида ифодалаш мумкин:

$$\underset{1}{M^{+},\ R^{-}} \Big/ \underset{2}{M^{+},\ A^{-}} \xrightarrow{\text{диффузия}} \underset{1}{M^{+}, R^{-},\ A^{-}} \Big/ \underset{2}{M^{+},\ A^{-}}$$

дастлабки холат мувозанат ҳолат

Бу ерда R^{-} -1 – нчи томондан 2 – томонга ўта олмайдиган полианион; M^{+}, A^{-} - қуйи молекуляр ионлар.улар сирт чегарасидан 1 ва 2 – нчи томонларга ўта оладилар.мувозанат ташкил топган холатда M^{+} A – электролитнинг фаоллиги чегарани икала томонида ҳам бир хил бўлади,яьни

$$([M^{+}][A^{-}]\ \gamma_{+-})_1 = ([M^{+}][A^{-}]\ \gamma_{+-})_2$$

Анча паст концентрацияларда $\gamma = 1$деб олиш мумкин,унда:

$$([M^+]\,[A^-])_1 = ([M^{+]}\,[A^-])_2$$

C_1 деб полиэлектролитни ионоген гурухларини C_2 деб электролитнинг дастлабки моляр концентрацияларини белгилаймиз.Мувозанат ташкил топганда қуйи молекуляр электролитни бир қисми 1- нчи томонга ўтади ва унинг иккинчи томонидаги концентрацияси ΔC га камаяди.Қабул қилинган қийматларни юқоридаги тенгламага қўйамиз.

бу ердан

$$(C_1 - \Delta C)\cdot(\Delta C) = (C_2 - \Delta C)^2$$

$$C = \frac{C_2^2}{C_1 + 2C_2} \qquad (6.5)$$

Юқорида берилган ифодадан қуйидаги хулосага келиш мумкин:

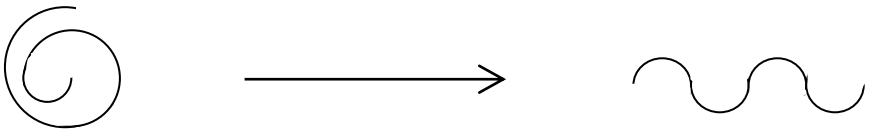
$$1)\quad C_1 >> C_2; C \to 0 \qquad 2) C_1 << C_2; C\frac{C_2}{2}; \qquad 3) C_1 = C_2;\quad C\frac{C_2}{3} \qquad (6.6)$$

Шундай қилиб ,полиэлектролитнинг концентрацияси қуйи молекуляр электролитнинг концентрациясига яқин бўлса .қуйи молекуляр электролит ярим ўтказгич мембрананинг икала томонида бир текис тарқалмас экан.Агар полиэлектролитнинг концентрацияси ю қори бўлса у эгаллаган томонга ташқарида жойлашган электролит ўта олмас экан. Бундай ҳолат ,масалан биологик системаларда кузатилади. Биологик ҳужайраларда нисбатан кўп миқдорда (10% - гача) амфотер характерга эга бўлган полиэлектролит бўлади. Полиэлектролитнинг ионоген гуруҳларининг ҳужайрадаги концентрацияси, ҳужайрани ўраб олган ташқи муҳитдаги ионларнинг концентрациясидан бир даража юқори бўлади. Шунинг учун ташқаридаги ионлар ҳужайранинг ичига жуда оз миқдорда киришади ва бу холат ҳужайрадаги тузларнинг таркибини доимий ушлаб туришга ёрдам беради.

Полиионлар билан уларга қарама - қарши зарядланган ионларнинг таьсирланиши,қуйи молекуляр ионларнинг боғланишига олиб келади.Қарама - қарши ионларнинг боғланиши эса уларнинг эритмадаги мувозанат концентрацияларининг камайишига,макроионни координацион атрофида эса ортишига олиб келади.Ион алмашинув смолаларинингсиғими юқорида айтиб ўтилган ходисаларга анча боғлиқ бўлади. Боғланган ионларнинг миқдорини потенциометрик титрлаш ёки электрофорез орқали топиш мумкин. Бунинг учун дастлабки ва ион боғланган полеэлектролитлар бошқа – бошқа титрланади ва потециометрик эгри чизиқлардаги фарқ ёрдамида «α» - ани ҳар хил қийматларидаги боғланган ионларнинг сони топилади. Электрофорез усулида эса полиионни электрофоретик ҳаракатчанлиги аниқланади. Бирикмаларнинг зарядларини ҳисоблаш орқали боғланган қарши ионларнинг зарядларини яғиндиси топилади.

Полиэлектролитлар ёрдамида кимёвий энергияни механик энергияга айлантириш ҳам мумкин бўлади. Полиэлектролитларни кимёвий машинани модели сифатида қўллаш мумкинлигини биринчи бўлиб В.Кун кўрсатиб берди. У глицерин билан тикилган винил спирти а акрил кислотасининг

сополимеридан сувда бўкадиган ип яратди. pH га қараб акрил кислотасининг звенолари икки хил: диссоциацияланган ва диссоциацияланмаган кўринишда бўладилар.



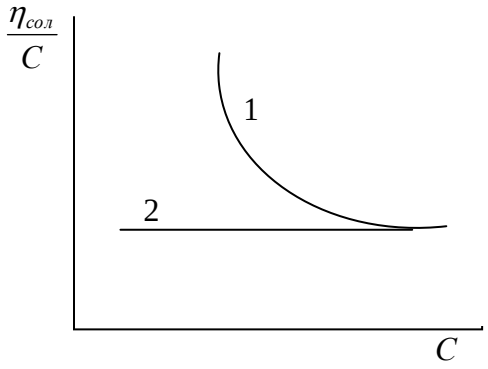
pH>>7 бўлганда акрил кислотасининг звенолари тўлиқ диссоциацияланган бўладилар. Зарядларнинг итарилиши ҳисобига макромолекула ёйилади ва сополимердан ясалган ип энг максимал узунликка эга бўлиб қолади. Эритмага кислота қўшилганда карбоксил гурухлар диссоциацияланмаган холатга ўтадилар, макромолекулалар ўрала бошлайди, натижада ип қисқаради ва механик ип бажаради. Ишнинг қиймати полиэлектролитнинг эркин энергиясини ўзгаришини миқдорига тенг бўлади.

$$A = RTlnK-RTlnK_0$$

бу ерда К ва K_0 чўзилган ва чўзилмаган ипни таркибидаги карбоксил гурухларнинг ионланиш константалари.

Юқорида кўрсатилган жраёнлар мушакларнинг чўзилиши ва қисқаришининг биологик модели сифатида ҳам кўрилиши мумкин.

Полиэлектролит эритмаларининг гидродинамик хоссалари: полиэлектролит эритмаларининг қовушқоқлигини концентрацияга боғлиқлиги электролитмас полимерларникидан фарқ қилади.



2 Расм. Полиэлектролит эритмасининг келтирилган қовушқоқлигини концентрацияга боғлиқлиги:
1.-полиакрил кислотасининг сувдаги эритмаси;
2.-полиакрил кислотасининг КС1 ли эритмаси.

2-расмдан кўриниб турибдиги, полиэлектролит эритмасини суюлтирилиши билан унинг келтирилган қовушқоқлиги, электролитмас полимерларникига ўхшаб камайиши ўрнига, аксинча ортиб боради. Бу ҳодисани қуйидагича тушунтириш мумкин: эритманинг суюлтирилиши полиэлектрлит молекулаларидаги ионоген гуруҳларни кўпроқ диссоциланишига олиб келади, натижада макромолекула ичидаги бир хил зарядлар орасида электростатик итарилиш кучаяди ва у ёйилади. Юқорида

кўрсатилган ҳодисага «полиэлектролит бўкиши» дейилади. Бундай «бўкишдан» электролит қўшиш билан қути-лиш мумкин, чунки электролит таркибидаги ионлар макромолекуланинг зарядларини экранлайди натижада электростатик итаришув йўқолади (2-расмдаги иккинчи чизма). Айниқса қовушқоқликни ўрганишда изоион суюлтириш усули катта яҳамиятга эгадир. Эритманинг ион кучини доимий қилиб ушлаб туриш учун унинг камайишини қуйи молекуляр электролит қўшиш ёрдамида қоплаш мумкин. Эритманинг умумий ион кучи (I) қуйимолекуляр электролит ($I_{қмэ}$) ва полиэлектролитнинг ($I_{пэ}$) ион кучларини йиғиндисидан иборат бўлади.

$$I = I_{+МЭ} + I_{ПЭ}$$

Ион кучини доимий ушлаб туришнинг мураккаблиги $I_{пэ}$ қийматини ноаниқлигададир. Агар полиэлектролит кучли бўлса:

$$I_{ПЭ} = c\psi \qquad (6.6)$$

Бу ерда с-полиэлектролитни консенрацияси моль/л, фбоғланмаган қарама-қарши ионларининг улуши. Одатда ф<1, чунки қарама-қарши C_0 концентрацияга эга бўлган полиэлектролитни тузли сувдаги эритмасини $X\infty$ доимий концентратцияли нейтлар қуйи молекуляр тузнинг эритмаси билан суюлтирилади. Амалда сюлтиришни то келтирилган қовишқоқликнинг концентратцияга боғлиқлиги тўғри чизиқ кўринишига келмагунча, тузнинг тузнинг ҳар хил концентрацияли эритма дастлабки полиэлектролит эритмасининг ион кучига тенг бўлиб қолади, яъни

$$X\infty = C_0\varphi \qquad (6.7)$$

(6.7) тенгламадан фойдаланиб боғланмаган қарама-қарши ионларнинг ва (1-ф) боғланган қарама-қарши ионларнинг улушини топиш мумкин.

Полиэлектролит эритмаларини қовушқоқлигини концентрацияга боғлиқлигини ифодалаш учун Фуосс қуйидаи эмпирик тенламасини таклиф қилган:

$$\frac{{}^{n}сол}{C} = \frac{A}{1 + B\sqrt{C}} \qquad (6.8)$$

бу тенгламадан кўриниб турибдики қовуқоқлик $1/\sqrt{C}$ га тўғри пропорционалдир. Агар $C \to 0$ бўлса, тенглама қуйидаги кўринишга келади.

$$\frac{C}{\eta_{сол}} = \frac{1}{A} + \frac{B}{A}\sqrt{C} \qquad (6.9)$$

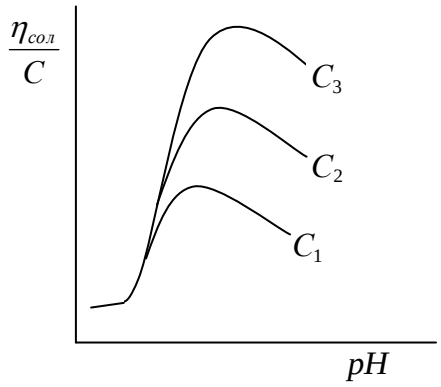
Бу ерда А ва В константалардир: А - максимал ионланган полимер молекуласини ҳажмини кўрсатади, В – полиион ва унга қарама - қарши зарядланган ионлар орасидаги электростатик тортишув қийматини белгилайди.

Полиэлектролит макромолукуласида ҳар хил табиатли гурухлар бўлганлиги макромолекула ичида ҳар хил таъсирлар (яъни: электростатик, гидрофоб ва водород боғлар) пайдо бўлишига олиб келади ва нейтлар полимерга қараганда, полиэлектролит занжирларни ҳарорат, pH ва эритувчилар таъсирида конформатцион ўзгаришларга мойиллиги ошади.

Макромолекулани конформацияси ўзгариши ҳақида Марк-Кун-Хаувинкнинг $[n\ ]=KM^{\alpha}$

Тенгламасидаги α нинг қийматига қараб айтиб бериш мумкин. Маълумки α макромолекулани. Эритмадаги конформациясига боғлиқ бўлиб макромолекулани глобула шаклида бўлганда 0 қийматни ва Таеқчасимон бўлганда 2 қийматни қабул қилиши мумкин. Полиэлектролит еритмасида ион кучи анча катта бўлган ҳолларда α=0,5 га, яъни занжир статистик калава шаклини эгаллайда, ион кучи камайиши билан α параметрни қиймати ортиб боради. Зарядланган ҳолдаги кучсиз полиэлектролитлар ва α–спирал ҳолатидаги полипептидлар учун α=1,5–2 оралиғида бўлади.

Полиэлектролит бўкиш, қовушқоқликни pH га ёки ионланиш даражасига боғлиқлигини ўрганилганда ҳам, кузатилади. Кучсиз поликислотага ишқор қўшилганда, сувли эритмада ионларга тўлиқ ажрайдиган полимер туз ҳосил бўлади. Шунинг учун нейтралланиш даражаси ортиши билан занжирдаги бир хил зарядларнинг миқдори кўпайиб боради ва уларнинг орасидаги электростатик тортишув кучлари пайдо бўлади.Б у эса полиэлектролитларнинг конформациясини ёйилишига олиб келади.Конформацияни ўзгариши эса эритманинг қовушқоқлигини бир неча маротаба ортишига олиб келади.Макромолекулани максимал ёйилиши α=0,5–0,8 қийматларида кузатилади.Диссоциацияланиш даражаси юқори бўлган нуқталарда қовушқоқликнинг камайиши эса ион кучини ошиши билан тушинтириш мумкин.



3 – расм. Ҳар хил концентрацияли поликислота эритмасининг келтирилган қовушқоқлигини муҳитнинг pH га боғлиқлиги ($C_1>C_2>C_3$)

Асосий адабиётлар:

1. Шур А.М. Высокомолекулярные соединение. М.: «Высшая школа», 1981 г.

2. Асқаров М. А., Исмоилов И.И. Полимерлар кимёси ва физикаси. Тошкент, «Университет», 2005 йил.

3. Қурбонов Ш.А., Мусаев Ў.Н., Қиличев С. «Полмиерларнинг кимёвий хоссалари ва деструкцияси» Тошкент, «Университет», 1988 йил

4. Мусаев У.Н., Бабаев Т.М., Хакимжанов Б.Ш. Полимерларнинг физик – кимёси. Тошкент, Университет. 1994 йил.

5. М. Асқаров, О. Ёриев, Н. Ёдгоров. Полимерлар физикаси ва химияси. Тошкент. Ўқитувчи 1993 йил

6. Шур А.М. Высокомолекулярные соединение. М.: Химия, 1976 г.

7. Стрепихеев А.А., Деревицкая В.А. «Основы «химии высокомолекулярных соединений» М.: «Химия», 1976 г.

8. Кулезнев В.Н., Шершнев В.А. Химия и физика полимеров М.: Высшая школа, 1988 г.

9. Кулезнев В.И., Шершнев В.А. Химия и физика полимеров М.: Высшая школа, 1988 г.

10. Феттес Е. Химические реакция полимеров. М.: Высшая школа, 1974, Т.1. Т.2.

11. Платэ Н.А., Литманович. А.Д., Нао А.Б, Макромолекулярные реакция. М.: «Химия», 1977 г.

12. Грасси У. Химия процессов дестркуции полимеров. М.: Мир, 1959 г.

М У Н Д А Р И Ж А

1-маъруза.	Кириш. Юқори молекуляр бирикмалар, уларнинг халқ хўжалигидаги аҳамияти. . . .	4
2-маъруза.	Юқори молекуляр бирикмалар таснифи,уларни синтез қилиш усуллари.. . . .	12
3-маъруза.	Ионли полимерланиш.	21
4-маъруза.	Поликонденсатланиш реакциялари	26
5-маъруза.	Полимерларнинг молекуляр массаси ва молекуляр массавий тақсимланиши.	29
6-маъруза.	Полимерларнинг кимёвий ўзгаришлари.	41
7-маъруза.	Полимерлар деструкцияси	53
8-маъруза.	Полимер эритмалари	76
9-маъруза.	Полиэлектролитлар.Полиэлектролит эритмаларининг гидродинамик хоссалари	90