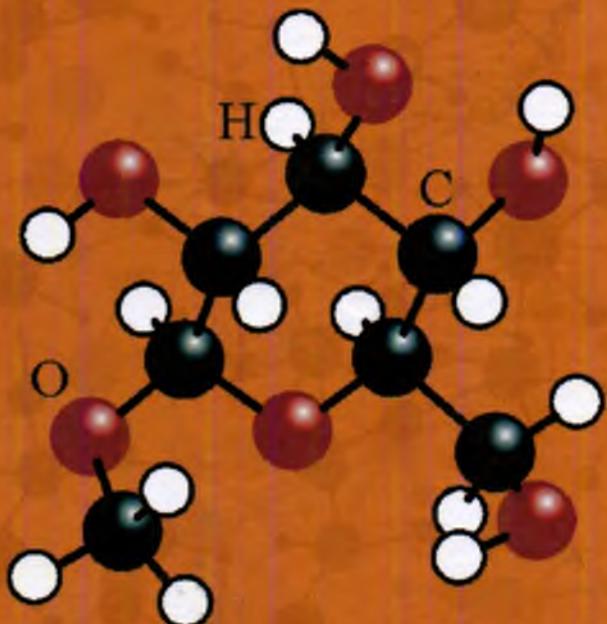


Т.М. БАБАЕВ

# ЮҚОРИ МОЛЕКУЛЯР БИРИКМАЛАР



ТОШКЕНТ

**ЎЗБЕКИСТОН РЕСПУБЛИКАСИ  
ОЛИЙ ВА ЎРТА МАХСУС ТАЪЛИМ ВАЗИРЛИГИ**

**Т. М. БАБАЕВ**

# **ЮҚОРИ МОЛЕКУЛЯР БИРИКМАЛАР**

*Ўзбекистон Республикаси Олий ва ўрта маҳсус таълим вазирлиги томонидан 5140500 – кимё йўналишининг талабалари учун дарслик сифатида тавсия этилган*

**ТОШКЕНТ – 2016**

УЎК: 66.095.26

КБК 24.5

Б-12

Б-12      Т.М. Бабаев. Юқори молекуляр бирикмалар. –Т.: «Fan va texnologiya», 2016, 612 бет.

ISBN 978-9943-990-51-7

Дарсликда юқори молекуляр бирикмалар кимёси курси бўйича университетлар учун мавжуд дастурнинг барча бўлимлари баён қилинган. Унда полимерларнинг кимёси ва физикаси тўлиқ ва чукур тарзда ўз аксини топган. Китобда полимерларни полимерлаш, сополимерлаш, поликонденсатлаш ва бошқа усууллар воситасида синтез килиш ва бу жараёнларнинг механизми батафсил ёритилган. Полимерлар эритмалари назарияси, полимерларнинг физик-кимёвий асослари – юқори молекуляр бирикмаларнинг фазавий ва физикавий ҳолатлари ҳамда фазавий ўтишлар, полимерларнинг устмолекуляр структураси, механик, реологик ва электр хоссалари баён қилинган. Айрим боблари пластификациялаш, ўтказувчанлик, макромолекулалар молекуляр массаси ва ўлчами ҳамда букилувчанигини аниқлашга бағишиланган.

Дарслик университетлар кимё факультетлари ва кимё-технология олий ўкув юртлари талabalari, ўқитувчилари ва илмий ходимлари учун мўлжалланган. У юқори молекуляр бирикмалар синтези ва тадқиқоти билан шуғулланувчи илмий ходимлар учун ҳам фойдадан холи эмас.

Дарслик Давлат илмий-техника дастурлари доирасида молиялаштирилган ИТД 1-120 (2012-2014 йй) Кимё соҳаси йўналишида таълим олаётган университет талabalari учун «Юқори молекуляр бирикмалар» ўкув адабиётини яратиш ва И-2015-1-3 (2015-2016 йй) Кимё соҳаси йўналишида таълим олаётган университет талabalari учун тайёрланган «Юқори молекуляр бирикмалар» дарслигини нашр этиш давлат грантлари бўйича тайёрланди.

УЎК: 66.095.26

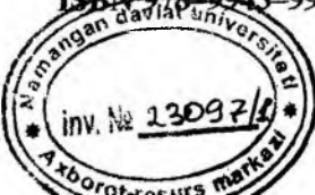
КБК 24.5

*Тақризчилар:*

Мирхожи Асқарович Асқаров – ЎзР ФА академиги;  
Ҳамдам Икрамович Акбаров – кимё фан. докт., проф.

ISBN 978-9943-990-51-7

© «Fan va texnologiya» нашриёти, 2016.



Бекиёс инсонлар – устозларим  
академик Ҳамдам Усмонович  
Усмонов ва профессор Ўткур  
Насирович Мусаевнинг порлок  
хотираларига бағишлайман

## СЎЗ БОШИ

Мазкур дарслик Республикаиз университетлари кимё факультетларида 5140500 «Кимё» таълим йўналиши бўйича таълим олаётган талабаларга мўлжалланган. Юқори молекуляр бирикмалар кимёсини тўлиқ ҳажмда ўзлаштириш учун талабада «Органик кимё», «Физика», «Физикавий кимё» курсларидан етарли билим ва олий математика соҳасида элементар билим асослари бўлиши лозим.

Дарсликка мархум профессор Ў.Н. Мусаев ва муаллиф томонидан Мирзо Улугбек номидаги Ўзбекистон Миллий университетининг кимё факультети талабалари учун 35-40 йилдан бери ўқиб келинган «Юқори молекуляр бирикмалар кимёси» курсининг маъруза матнлари асос килиб олинган.

Дарслик Мирзо Улугбек номидаги Ўзбекистон Миллий университетининг Полимерлар кимёси кафедраси томонидан ишлаб чиқилган «Юқори молекуляр бирикмалар кимёси» дастурига мос равишда ёзилди. Муаллиф битта дарсликда полимерлар ҳақидаги фаннинг барча томонларини: полимерланиш ва поликонденсаланиш қонуниятлари, юқори молекуляр бирикмалар эритмалари, полимерларнинг физик-кимёвий, механик ва электр хоссаларини, полимерларни тадқиқ қилиш ва улар хоссаларини баҳолаш ва ҳ.к.ларни камраб олишга ҳаракат қилган. Бунинг боиси шундаки, «Юқори молекуляр бирикмалар» курси университетларда полимерларга бағишлиланган ягона умумий курс хисобланади.

Университетлар учун юқори молекуляр бирикмалар бўйича шу вақтга қадар ўзбек тилида биронта ҳам дарслик йўқлиги, рус тилидаги мавжуд дарсликлар анча эски ва хозирда ўқилаётган

курс дастурига мос келмаслиги үкитиш сифатини пасайтиради ва полимерлар хакидаги фаннинг ривожланишига катта ҳисса күшган кекса авлод бебаҳо тажрибасининг йўқолиш хавфини туғдиради. Буларнинг барчаси ушбу китобни ёзишга ва бир томондан қуи молекуляр моддалар билан полимерлар хоссаларининг умумий қонуниятларини кўрсатиш, иккинчи томондан эса юқори молекулали моддаларнинг ўзига хослигини тавсифлашни ўз олдимга мақсад қилиб қўйишга ундаdi.

Муаллиф мазкур дарсликни баъзи камчиликлардан холи деб айта олмайди ва китоб тўғрисидаги ҳар қандай танкидий фикр ва мулохазаларни бажонидил қабул килади.

Муаллиф

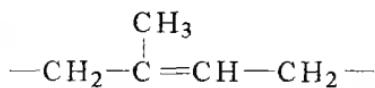
## К И Р И Ш

### Юқори молекуляр бирикмалар ёки полимерлар нима?

Табиатда учрайдиган күплаб моддалар орасида бошқала-ридан ўзининг физикавий хоссалари билан кескин фарқ қилувчи, эритмаларининг юқори қовушқоқлилиги туфайли толалар, пардалар ва ҳ.к.лар ҳосил қила оладиган моддалар гурӯҳи мавжуд. Бу гурӯхга ўсимлик ва ҳайвонот организми ҳаёт фаолиятида ҳосил бўлувчи цеплюзоза, лигнин, пентозанлар, крахмал, оксиллар ва нуклеин кислоталар киради. Табиий полимерлар деб аталувчи турли хил толалар, тери ва каучукдан қадим замонлардан фойдаланиб келинган.

Юқори молекуляр бирикмалар қуий молекуляр бирикмалардан молекуляр массасининг ниҳоятда катталиги билан фарқ қиласди. Одатда молекуляр массаси 5000 ва ундан юқори бўлган моддалар, хоҳ у табиий, хоҳ синтетик бўлсин, юқори молекуляр бирикмалар синфига киритилади. Демак, юқори молекуляр бирикмалар кимёси молекуласи юзлаб ва минглаб атомлардан иборат кимёвий моддаларни ўрганади.

Юқори молекуляр бирикмаларни таҳлил қилиш шуни кўрсатдики, уларнинг молекулалари асосан бир хил қисмлардан иборат. Шунинг учун бундай қисмлар элементар звенолар деб номланади. Табиий каучукда элементар звено изопрен молекуласидир:



Шу каби кўплаб элементар звенолардан тузилган юқори молекуляр бирикмаларни макромолекулалар ёки полимерлар деб номлаш қабул қилинган. Полимерлар ва мономерлар оралиғидаги молекуляр массали моддалар олигомерлар (юонон тилидан

олинган бўлиб, олғуоб – кам, кўп эмас, мерод – қисм деган маънони билдиради) деб аталади.

Полимерларнинг муҳим характеристикаларидан бири макромолекуладаги элементар звенолар сонини кўрсатувчи полимерланиш даражасидир.

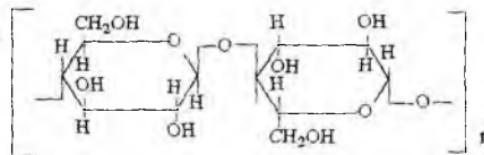
«Полимер» атамасининг бирмунча аниқ ифодаланиши 1974 йилда назарий ва амалий кимё Халқаро иттифоқи (ИЮПАК)нинг полимерларни номлаш комиссияси томонидан берилган. ИЮПАК тавсия қилган «полимер» ифодаси юқори молекуляр бирикмалар ифодасига кўп томонлама яқин, аммо унда макромолекула структурасидаги миқдорий ўзгаришларнинг янги сифат ўзгаришларига ўтишдаги муҳим аҳамияти ўз аксини топган.

Полимерларнинг муҳим характеристикаларидан бири макромолекуладаги элементар звенолар сонини кўрсатувчи полимерланиш даражасидир. Полимернинг молекуляр массаси  $M$  ва унинг полимерланиш даражаси  $P$  орасида куйидаги нисбат мавжуд:

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

бу ерда,  $m$  – элементар звенонинг молекуляр массаси.

Масалан, целлюлоза макромолекуласи 20-30 минг гликозид колдикларидан иборат узун занжирсиз макромолекуладан иборат:



Тирик табиатнинг асосини органик юқори молекуляр бирикмалар ташкил қилади. Полисахаридлар, лигнин, оксиллар, пектин моддалар ўсимлик дунёсининг асосий таркибига кириб юқори молекуляр бирикмалардан иборат. Ёғоч, пахта, каноп каби полимерларнинг механик хоссалари улар таркибида юқори

молекуляр полисахарид – целлюлозанинг катта микдорда бўлишидандир. Бундай юқори полисахаридлар ассимиляцион жараёнинг сўнгти муҳим натижаси бўлиб, қўйидаги тенглама билан ифодаланаади:



Тирик организм асосини ҳам юқори молекуляр бирикмалар тинкии ғтади. Булар оқсиллар бўлиб, тирик организмнинг деярли бирча қисми – мушаклар, бирлаштирувчи тўқималар, мия, қон, төрн, соч, жун, шох, туёқ ва бошқаларни ташкил этувчи лар юқори молекуляр бирикмалардан иборат.

Органик юқори молекуляр бирикмалар тирик табиатда юндаи аҳамиятга эга бўлса, ноорганик юқори молекуляр бирикмалар ҳам шундай роль ўйнайди ва минераллар дунёсида юндаи тарқалган.

Ер қобигининг асосий қисми кремний, алюминий ва бошқа микромолекулалар ташкил этувчи кўп валентли элементлар оксидларидан ташкил топган. Булар орасида, шубҳасиз юқори молекуляр бирикма хисобланган кремний оксиди  $[\text{SiO}_2]_n$  кенг тарқалган. Ер шари массасининг 50% идан ортиғи кремний ангиридидан иборат, ер қобигининг ташқи қисми (гранит юннат)да унинг микдори 60% га етади. Кремнийнинг асосий қисми ер қобигида тоза кремний оксиди полимери ва юқори молекуляр мураккаб силикатлар (кўпроқ алюминий силикатлари) ва фракт озгина қисми қуий молекуляр силикатлар кўринишида бўлади.

Кремний ангиридининг кенг тарқалган тури тоғ жинслари ни юманинг муҳим асосий қисмини ташкил этувчи кварц хисобланади. Тоғ хрустали ва аметист ҳам деярли тоза кремний ангиридидан иборат. Алюминий оксиди  $[\text{Al}_2\text{O}_3]_n$  полимери корунд минерали ва қимматбаҳо минераллар – ёкут ва сапфир (кўкини ёкут) кўринишида учрайди.

Табиатда учрайдиган элементар углероднинг турли хил маддификациялари (олмос, графит, аморф углерод) ҳам юқори молекуляр бирикмалардир. Органик юқори молекуляр

бирикмалар синтези XIX аср ўрталаридан бошланган. 1835 йилда Ренье<sup>1</sup> винил хлориднинг ёргулик таъсирида оддий қуий молекуляр бирикмалардан кескин фарқланувчи моддага айланишини кашф қилди. Кейинчалик бу натижа полимер моддалар синтезининг биринчилардан эканлиги тан олинди. Полимер атамаси биринчи марта 1833 йилда Берцелиус<sup>2</sup> томонидан киритилиб, у бир хил таркибли, аммо ҳар хил молекуляр массали моддаларга ҳос эканлиги кўрсатилди. Кейинчалик бундай полимерлар полимергомологлар деб аталабошлади.

Аср сўнггида полимерланиш реакциясини органик бирикмалар синтези соҳасидаги алоҳида ҳодиса эмас, балки алоҳида ўзига ҳос реакциялардан бири деб қарала бошланди. 1870 йилда А.М.Бутлеров<sup>3</sup> диметилвинил эфирининг полимерланиш реакциясини кўрсатиб берди. 1880 йилда Калбаум, сўнгра 1883 йилда Вегер акрил кислотасининг метил, этил, пропил ва аллил эфирлари полимерланишини зълон қилдилар. Демак, полимер бирикиб битта узун ва катта молекула ҳосил қилувчи кўп сонли кичик молекулалардан иборат. Полимер ҳосил бўладиган алоҳида кичик молекулалар мономерлар, мономер молекулалари ўзаро бир-бири билан бирлашиб полимернинг катта молекуласини ҳосил қилувчи жараён эса полимерланиш дейилади. Худди шу даврда Вислиценус<sup>4</sup> винилэтил эфири, А.П.Эльтеков<sup>5</sup> ва А.Е.Фаворский<sup>6</sup> қатор оддий эфирлар полимерланишини амалга оширидилар. Органик полимер бирикмалар синтези нафакат полимерланиш, балки функционал гурухларнинг реакцияга киришиши туфайли ҳам амалга оширилиши мумкинлиги кўрсатилди. Бундай реакцияларни биринчилардан бўлиб амалга оширган Вюрц (1863 й.) бўлиб, у гликолни поликонденсатлаб полигликолни ҳосил қилди. 1872 йилда Байер фенол билан формальдегиднинг ўзаро таъсиридан полимер олди ва уни

<sup>1</sup>Ренье Анри Виктор (1810-1878) - француз кимёгари ва физиги. Париж фанлар академияси, Петербург ФА нинг хорижлигига мухбир аъзоси.

<sup>2</sup>Берцелиус Йенс Якоб (1779-1848) - швед кимёгари, швед кироллиги ФА аъзоси, Петербург ФА нинг хорижлигига фахрий аъзоси.

<sup>3</sup>Бутлеров Александр Михайлович (1828-1886) - рус кимёгари, Петербург ФА академиги, қатор итмий жамиятларнинг фахрий аъзоси.

<sup>4</sup>Вислиценус Ёханнес (1835-1902) - немис органик-кимёгари. Немис кимёгарлари жамияти президенти.

<sup>5</sup>Эльтеков Александр Павлович (1846-1894) - рус органик-кимёгари.

<sup>6</sup>Фаворский Алексей Евграфович (1860-1945) - академик.

новолак деб атади, чунки унинг эритмаси табий қатронлардан олиниадиган лок хоссаларини эслатарди.

XIX асрнинг охирлари гача полимерлар синтези эпизодик характерга эга бўлиб қолаверди, чунки ижодий фикрлаш турли синтез ва гурух куйи молекуляр бирикмалар синтези соҳасидаги тажриба ва билим билан чегараланган бўлиб, техника ва майший соҳа талаби шиша, сопол, металл ва органик табиий материаллар (шток, целлюлоза, табиий ипак, чарм) билан қондирилар эди. XIX асрга келиб, электротехника ва автомобиль саноати ривожлана бошлади, бу эса осон қолипланадиган, зарбга бардош берувчи, дижэлектрик хоссали, электроизоляцион пардалар, юқори мустаҳкамликка эга эластик материаллар (резина), локли қоплов ҳимояяга эга ва ҳ.к.га бўлган талабни қондира оладиган янги ашёлар ишлаб чиқаришни тақозо қиласарди. Резина каби жуда эластик материалларни табиий каучук асосида олиш шунга үхшаш материалларни синтез қилиш усуулларини тадқиқ қилишга туртки бўлди. 1908 йилда С.В. Лебедев<sup>1</sup> бу максадда туташ қушибогли диолефинлардан фойдаланишини таклиф қилди. Бутадисн, изопрен, диметилбутадиен, кейинчалик эса хлоропрен каби диенларни полимерлаб вулканланадиган чизиқсимон гумилишили юқори молекуляр тўйинмаган полимерлар олиш мумкин бўлди. 30-йиллар бошига келиб, бутадиен ва унинг ҳосилаларини полимерлаб синтетик каучук ишлаб чиқариш ривожлана бошлади. Резинага бўлган талабнинг ортиши янгидан янги мономерларни синтез қилиш ва уларни полимерлаш усуулларини такомиллаштириш йўлларини қидиришга олиб келди. 1918 йилда Клатте ацетилен ва сирка кислотасидан винилацетат синтез қилиб, уни термик полимерлаб юқори молекуляр бирикма олини йўлинни кўрсатди. Бунда биринчилардан бўлиб пероксидлар иштирлаш қобилиятининг тўйинмаган бирикмаларни радикал полимерлашга таъсири аниқланди. Кейинчалик (1927 й.) Герман ғонол поливинилацетатдан поливинил спирти олиш мумкинлигини кўрсатдилар. Бу эса поливинил спиртга альдегидлар тъөсир эттириб поливинилформал, поливинилбутираш каби полимер ашоталлар олиш имкониятини яратди. Поливинилацетат ға поливинилацетатлар синтайдиган шиша ишлаб чиқариш ва

<sup>1</sup>Лебедев Сергей Николаевич (1874-1934) – академик.

елим таркибига қўшимча, поливинил спирт эса парда ва тола ишлаб чиқаришда амалиётга татбиқ этилди.

1920-1930 йилларга келиб, авиациянинг ривожланиши билан синмайдиган ва мураккаб шаклларга осон келтириладиган шишага талаб кучайди. Бундай шишани стиролни полимерлаб тайёрлаш мумкин бўлди.

Полимер бирикмалар кимёси ривожланишининг дастлабки даврида кўпчилик тадқиқотчиларда целлюлоза, крахмал, каучук хамда ўша вақтда маълум бўлган фенол-формальдегид ва мочевина-формальдегид катронлар, полистирол, поливинилацетат, поливинилхлорид, полиметилметакрилат каби синтетик маҳсулотларга нисбатан куйи молекуляр бирикмалар (олигомерлар) деб карашлар мавжуд эди. Оддий куйи молекуляр бирикмалардан фарқ қиласидиган бу моддалар физикавий-механик хоссаларининг ўзига хослиги асосида ҳодисаси билан тушунтирилар эди. Марк<sup>1</sup>, Меер<sup>2</sup> ва бошқалар полимерлар кимёси фанининг ривожланишида катта роль ўйнаган коллоид (мицелляр) назарияни олға сурдилар. Бу нуқтаи назар немис олими Штаудингер<sup>3</sup> томонидан кескин танқидий кутиб олинди. У полимерларга ипсимон макромолекуляр структурали янги юқори молекуляр бирикмали моддалар синфи деб карашни таклиф қилди. Кўп ўтмай Штаудингернинг макромолекуляр назарияси полимерлар эритмасига коллоид эритмаларни тадқиқ қилиш усуllibарини қўллаган Г. Шульцнинг ишлари билан тасдиқланди. Шульц ўзи яратган осмометр ёрдамида осмотик босим қиймати бўйича полимернинг молекуляр массасини, кейинчалик эса фракциялаш усулини қўллаб унинг полидисперслик даражасини аниқлаш мумкинлигини кўрсатди.

1929 йилда Карозерс<sup>4</sup> бифункционал бирикмаларнинг поликонденсатланиш реакциясини ўрганиб чизиксимон структурални макромолекулалар ҳосил бўлиш шароитлари билан боғлиқ бўлган тадқиқот натижаларини эълон қилди. Бу ишлар полимерларнинг

<sup>1</sup>Марк Ґ'ерман Френсис (1895-1992) – америка кимёгари, АҚШ Миллий ФА ва қатор давлатлар ФА аъзоси.

<sup>2</sup>Меер Курт Генрих (1883-1952) – немис органик-кимёгари.

<sup>3</sup>Штаудингер Герман (1881-1965) – немис кимёгари, қатор илмий жамиятлар аъзоси, Нобель мукофоти совриндори (1953 й.).

<sup>4</sup>Карозерс Уоллес Хьюм (1896-1937) – Америка кимёгари, АҚШ Миллий ФА аъзоси.

макромолекуляр тузилиш назариясининг тұғри эканлигини узилесіл жаңынан көрсеткіштің молекулалардың синтетик қорынан ажыратылады.

Замонавий макромолекуляр тузилиш назарияси асосида қызындағылар ётади:

1. Полимер бирикмалар макромолекулалар мажмусидан иборат бўлиб, улар тузилиши ва звенолар таркиби билан бир-биридан фарқ қиласади.

2. Макромолекулаларнинг асосий занжирини ташкил этган итомлар макромолекулаларнинг конформацион үзгаришларига олиб келувчи ковалент боғлар атрофида тұхтосиз төбәрәнма ҳаракат килади.

3. Полимернинг хоссалари унинг молекуляр массаси, макромолекуласининг тузилиши, уларнинг букиловчанлығы, кимёвий таркиби хамда макромолекуляр таъсир табиатига боғлиқ.

4. Полимер эритмалари термодинамик барқарор системалар бўлиб, куйи молекуляр бирикмаларнинг чин эритмаларидан фарқ қиласади, аммо ассоциланиш ва сольватланиш кучлари шунчалик қориқи, улар жуда суюлтирилган эритмаларга хам тишилүклидир.

Полимерланиш жараённега узоқ вақт димер, тример ва х.к. ҳосил бўлиши орқали содир бўладиган боскичли реакция деб кираб келинди. Бу нүктай назар XX асрнинг 30-йилларида Н.Н. Семенов<sup>1</sup> томонидан кимёвий реакциялардаги занжирили жарияёнлар назарияси яратилганига қадар хукм сурди. Бу назария рационал занжирили полимерланишни, кейинчалиқ эса ион-занжирили ионли полимерланиш реакцияларини чуқурроқ үрганишга имконият яратди. Иницирланган полимерланиш реакцияларининг күр бир боскичини чуқур үрганиш макромолекулалар ҳосил бўлиши механизмини бошқариш ва уни керакли тузилиш ва таркибга йўллаш масаласини ҳал қилиб берди. Бу эса полимерлар синтези, пайниқса физиологик фаол полимерлар синтези ва синтетик полимер хамда сополимерлар сифатини яхшилаш учун күнгүз имкониятлар йўлларини кўрсатди.

<sup>1</sup>Семенов Николай Никитович (1896-1986) – физик ва физик-кимёгар, академик, Нобель мукоммоти оннинглори (1956).

1937 йилда радикал полимерлаш, 1953 йилда эса ионли полимерлаш орқали полизтилен олиш усуллари яратилди. К.Циглер<sup>1</sup> ва Дж. Натта<sup>2</sup> полимерлаш орқали тартибли тузилишга эга бўлган, яъни стереорегуляр деб номланувчи полимерлар синтези усулларини таклиф қилдилар. Стереорегуляр полимерлар юқори механик пишиклик ва иссиқликка чидамлиликка эга. Стереоспецифик полимерлаш усули билан қуий босимда полизтилен ва юқори сифатли синтетик каучуклар олинди.

Поликонденсаллаш реакциясига асос солган Карозерснинг бифункционал моддалар асосида олган полиамиидлар, оддий ва мураккаб полимерлар, политиоэфирлар, полимочевиналар ва кўплаб бошқа полимер бирикмалар катта аҳамиятга эга бўлди. 1958-1959 йилларда бошқа қайтар реакциялардан фарқланадиган мутлақо янги фазалараро поликонденсация усули таклиф килинди. Бу жараён юқори молекуляр массали ва юқори кристалланиш даражасига эга бўлган гетерозанжирили полимерлар олишнинг амалий имкониятларини кенгайтирди.

Радиоэлектронника, авиация ва, айниқса, ракета техникисининг ривожланиши синтетик материалларга кичик зичлиқдаги юқори пишикликка, 500-600°C гача иссиққа чидамли, -200°C да ҳам эластиклигини саклай олувчи, оксидловчи муҳитларга барқарор ва бошқа талабларни қўйди. Булар полимерлар синтезининг жадал ривожланишига сабаб бўлди. Полимерлаш усули билан иссиққа ва совукқа чидамли, поликонденсаллаб эса ниҳоятда ўтга чидамли фосфор тутган полимерлар олинди. Поликонденсаллаш усули таркибида металл атомлари тутган, табиатда учрамайдиган полимерлар – элементорганик полимерлар олиш имконини берди. Булар орасида ҳозирда пластик массалар, резина, герметиклар ва ҳ.к.лар ишлаб чиқаришда фойдаланиладиган кремний органик полимерлар тўла тадқиқ қилинди. Бу полимерлар иссиққа чидамлилиги (350°C гача) ва юқори диэлектрик хоссалари билан ажralиб туради.

Кейинги вақтларда полимераналогик ўзгаришлар ва макромолекулаларни ўзаро чоклаш реакциялари билан маълум соҳа

<sup>1</sup>Циглер Карл Валдемар (1898-1973) – немис кимёгари. Нобель мукофоти совриндори (1963 й.).

<sup>2</sup>Натта Джуліо (1903-1979) – итальян кимёгари. Нобель мукофоти совриндори (1963 й.).

талабларига жавоб берадиган функционал хоссали полимерлар олиш усууллари кенг тадқиқ қилина бошлади.

Хозирги даврда полимер материаллар табиий полимерлардаги камчиликларни түлдирувчи, баъзи ҳолларда уларда бўлмаган янги сифатларга эга бўлган бебаҳо воситаларга айланган.

Кейинги йилларда вужудга келган физиологик фаол полимерлар синтези имкониятлари полимерлар кимёсини биокимёга якинлаштириди. Бунинг учун турли хил табиий бирикмалар синтезининг шароитларини синчковлик билан ўрганиш талаб қилинади. Антибиотиклар, дармондорилар, гормонлар, оксиллар, углеводлар, ёғлар, липоидлар, алкалоидлар, нуклеотидлар, ферментлар ва ҳ.к.лар макромолекуляр кимёning илмий тадқиқот объектларига айланмоқда. Шу ўринда Ўзбекистон кимёгар-полимерчиларининг пахта целлюлозаси кимёси ва физикаси, полимерларнинг радиацион кимёси, фторполимерлар ва тиббий полимерлар соҳасидаги фундаментал тадқиқотлари алоҳида аҳамиятга эга. Бу тадқиқотлар полимерлар кимёсини ўрганишни Ўзбекистонда бошлаган аллома – Ўзбекистонда хизмат кўрсатган фан ва техника арбоби, академик X.У.Усмонов номи билан боғлиқ.

Ўзбекистон пахта етиштирувчи етакчи мамлакатлардан хисобланиб унда табиий полимер – целлюлозанинг беҳисоб захираси мавжуд. Бундан ташқари, кўплаб пентозан тутувчи хомашёларнинг кўплиги ва табиий газнинг мавжудлиги полимерлар кимёси ва технологиясининг йирик марказини айнан Ўзбекистонда ташкил этишни тақозо этган эди. Иккинчи жаҳон урушигача қатор ёш ўзбек олимлари Москвада полимерчи кимёгарларнинг илк вакиллари С.С. Медведев<sup>1</sup>, В.А. Каргин<sup>2</sup>, В.В. Коршак<sup>3</sup>, П.В. Козлов ва бошқалар билан улар раҳбарлигига Тошкентда полимерлар кимёси соҳасида тадқиқотлар олиб боришни режалаштирган бўлсалар ҳам, бу ишлар 1946 йилга келиб бошланди. Бу соҳадаги биринчи иш целлюлоза ацетати эритмаларининг термодинамикасига бағишиланган эди. Мазкур

<sup>1</sup>Медведев Сергей Сергеевич (1891-1970) – академик.

<sup>2</sup>Каргин Валентин Алексеевич (1907-1969) – академик. меҳнат қаҳрамони, давлат мукофотлари совиндори.

<sup>3</sup>Коршак Василий Владимирович (1909-1988) – академик, давлат мукофотлари совиндори.

тадқиқотлар хозирда Мирзо Улугбек номидаги Ўзбекистон Миллий университетида давом эттирилмоқда.

1950 йилда Ўзбекистон Фанлар Академиясининг Кимё институтида пахта целлюлозаси ва эфирларининг термодинамик, физик-кимёвий ва механик хоссаларини тадқиқ килишни бошлаган табиий полимерлар кимёси лабораторияси ташкил этилди. Буни Ўзбекистонда полимерлар ҳақидаги фанга асос солинган давр деб хисоблаш мумкин. Полимерлар ҳақидаги дастлабки ишлар, шунингдек соҳага оид институт ва лабораторияларнинг ташкил этилиши, Ҳ.У.Усмонов<sup>1</sup>нинг устози академик В.А.Каргин номи билан боғлик.

Табиий полимерлар кимёси лабораториясида целлюлоза биосинтези, унинг структураси, физик-кимёвий, термодинамик ва бошқа хоссаларини тадқиқ қилиш ривожлантирилди. Пахта ривожланишининг турли босқичларида целлюлозанинг молекуляр массаси ва молекуляр массавий тақсимланишини аниқлаш орқали пахта толасининг ёши, молекуляр массасининг ортиши ва целлюлозанинг молекуляр массавий тақсимланишининг гомогенизацияланиши орасида мутаносиблик мавжудлиги кўрсатилди ва бу билан целлюлозанинг биосинтези поликонденсацион механизмда бориши ҳақидаги тахмин тасдиқлаб берилди.

Углеводородли газлар, нефть маҳсулотлари, фурфурол ва бошқа маҳаллий хомашёлар асосида мономерлар, полимерлар, пластификаторлар ва эритувчилар синтези муаммолари ҳал қилинди.

Акрилонитрилнинг винилацетат, стирол, метилметакрилат, винилпирролидон билан сополимерлари ҳамда акрил кислотасининг эфирлари синтез қилинди ва уларнинг акрилонитрил билан сополимерланиш реакцияларидаги фаоллиги ўрганилди. Синтетик полимерларни синтез қилиш ва хоссаларини ўрганишда акад. М.А.Аскаров<sup>2</sup>нинг хизматлари алоҳида эътиборга сазовор.

<sup>1</sup>Усмонов Ҳамдам Усмонович (1916-1994) – академик, Ўзбекистонда хизмат кўрсатган фан ва техника арбоби, Беруний мукофоти совриндори.

<sup>2</sup>Аскаров Мирхажи Аскаровиҷ – академик, Ўзбекистонда хизмат кўрсатган фан ва техника арбоби, Беруний мукофоти совриндори.

Акад. К.С. Ахмедов<sup>1</sup> раҳбарлигига дисперс системаларнинг физик-кимёвий хоссаларини керакли йўналишга қаратиш учун сувда эрийдиган полиэлектролитлар, сирт фаол моддалар ишлаб чиқилди ва амалиётта татбиқ этилди. Газ конденсати, нефтни кайта ишлаш саноати чиқиндилари асосида янги сирт фаол моддалар олинди ва уларнинг дисперс системаларга таъсир механизми ўрганилди. Бу тадқиқотлар натижасида яратилган К-4 препарatinинг амалиётта татбиқ этилганлиги учун академик К.С. Ахмедов раҳбарлигидаги бир гурӯҳ олимлар Беруний мукофотига сазовор бўлдилар.

1960 йилдан бошлаб Мирзо Улуғбек номидаги Ўзбекистон Миллий университетининг кимё факультетида синтетик полимерларни радиацион модификациялаш соҳасида ҳар томонлама тадқиқотлар бошланди ва янги термо-хемо- ва ёруғликка бардош фторполимерлар олиш усуслари ишлаб чиқилди.

Марказий Осиёда биринчи бўлиб Тошкент давлат университети (хозирда Мирзо Улуғбек номидаги Ўзбекистон Миллий университети)да физиологик фаол полимерлар кимёси ва физик-кимёси ўрганила бошланди. Бу соҳада профессор Ў.Н. Мусаев<sup>2</sup> ва шогирдлари томонидан алкалоидлар ва дори воситалари асосида фармакологик фаолликка эга бўлган қатор янги сувда эрувчан полимерлар синтез қилинди.

Кейинги йилларда Мирзо Улуғбек номидаги Ўзбекистон Миллий университети қошидаги Полимерлар кимёси ва физикаси ишмий тадқиқот марказида академик С.Ш. Рашидова<sup>3</sup> раҳбарлигига ўзига хос специфик хусусиятларга эга полимерлар синтези ва уларнинг тадқиқ қилиниши мазкур соҳани ривожлантиришга муносаб ҳисса қўшмоқда.

<sup>1</sup>Ахмедов Қарим Содикович (1914-2005) – академик, Ўзбекистонда хизмат курган фан ва техника вироби, Беруний мукофоти соворидори.

<sup>2</sup>Мусаев Уткур Насиржонич (1936-2007) – кимё фанлари доктори, профессор, Ўзбекистонда хизмат курганни фан ва техника вироби.

<sup>3</sup>Рашидова Сийори Шарифовна – академик, Ўзбекистонда хизмат кўрсатган фан вироби.

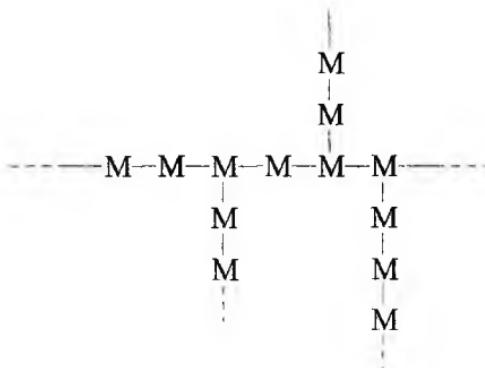
## I БОБ. ЮҚОРИ МОЛЕКУЛЯР БИРИКМАЛАР ВА УЛАРНИНГ АҲАМИЯТИ

Юқори молекуляр бирикмалар макромолекуласида мономер звеноларининг бир-бири билан боғланганлигига кўра чизиқли, тармоқланган ва фазовий (тўрсимон) тузилишда бўлади.

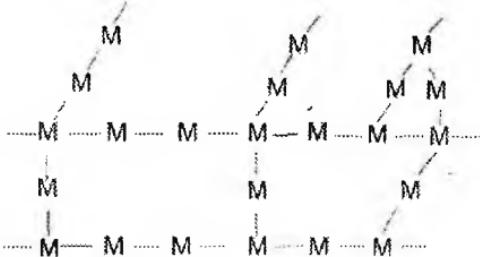
Юқори асимметрик даражали узун занжирсимон макромолекулалардан иборат полимерлар чизиқсимон полимерлар дейилади ва уларни қўйидаги схема билан ифодалаш мумкин:



Ён тармоқларга эга бўлган ва бу тармоқлар сони хамда узунлиги жуда катта оралиқда ўзгариши мумкин бўлган занжирсимон структуралари полимерлар тармоқланган полимерлар дейилади:



Чизиқсимон макромолекулаларнинг бир-бири билан турли хил табиатли кимёвий боғлар воситасида боғланишидан ҳосил бўлган полимерлар фазовий ёки тўрсимон (чокланган) полимерлар дейилади:



Макромолекула тузилишига кўра бундай полимерлар бир хил ёки ҳар хил мономерлардан ҳосил бўлиши мумкин.

Кўндаланг кимёвий боғлар полимер ҳосил бўлиш реакцияларида ҳам, аввал синтез килинган чизикли полимерларни кимёвий қайта ишлаш вақтида ҳам шаклланиши мумкин. Чокланган полимерларни синтез қилиш усули ва танланган шароитларга кўра кўндаланг боғлар ҳар хил узунликда ва зичлиқда бўлиши мумкин. Кўндаланг боғларнинг нисбатан катта миқдорида барча чизиксиз макромолекулалар бир-бири билан боғланиб тўрсизмон ёки уч ўлчамли ягона гигант макромолекулани ҳосил қиласди. Чокланиш ёки кўндаланг боғлар зичлигини баҳолаш учун одатда чокланиш тугунлари орасидаги занжир қисми молекуляр массасининг ўртача қиймати  $M_c$  дан фойдаланилади. Тўрсизмон полимерларни миқдорий баҳолаш учун қуйидаги параметрлардан ҳам фойдаланилади:

$n_c$  – чокланган полимернинг ҳажм бирлигидаги актив занжирлар моль сони ( $\text{моль}/\text{см}^3$ );

$N_c$  – чокланган полимернинг ҳажм бирлигидаги актив занжирлар концентрацияси;

$v_c$  – намунадаги актив занжирлар моль сони;

$V_c$  – актив занжирларнинг эфектив моляр ҳажми.

Бу нараметрларнинг барчаси ўзаро қуйидаги нисбатлар билан боғланган:  $N_c = \frac{N_A}{2M_c}$  (1 г чокланган полимер учун)

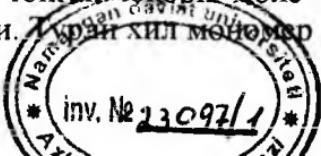
ёки  $N_c = \frac{N_A}{2V_c}$  (1  $\text{см}^3$  чокланган полимер учун)

$$n_c = \frac{N_c}{N_A} = \frac{\rho_2}{M_c} = \frac{1}{V_c} = \frac{v_c}{V_2}$$

бунда.  $N_A$  – Авагадро доимийси;  $\rho_2$  – полимернинг зичлиги;

$V_2$  – чокланган қуруқ полимер ҳажми.

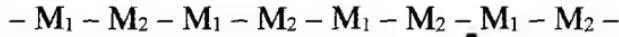
Бир турдаги мономерлардан ташкил топган ~~юқори~~ молекуляр биримлар ~~гомополимерлар~~ дейилади.



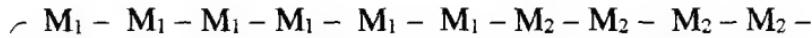
звеноларидан тузилган полимер бирикмалар *сополимерлар* дейилади. Сополимерлар макромолекуласида мономер звенолари турлича бириккан бўлиши мумкин. Агар сополимер  $M_1$  ва  $M_2$  мономерлардан олинган бўлса, улар занжирда кўпроқ тартибсиз жойлашади. Бундай сополимерлар *статистик сополимерлар* дейилади ва қуидагича ёзилади:



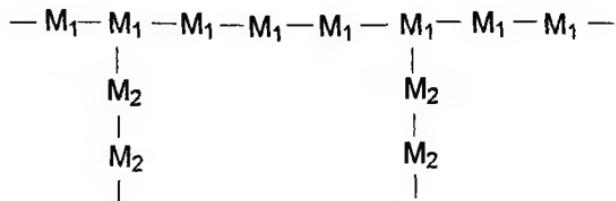
Бундай ташқари *такрорий сополимерлар* ҳам мавжуд, буларнинг макромолекуласида мономерлар аниқ тақрорийлик бўйича жойлашган бўлади:



Макромолекулалари нисбатан йирик кимёвий бир хил қисмлардан (блоклардан) иборат чизиқли аралаш полимерлар *блоксополимерлар* дейилади:



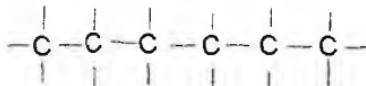
Асосий занжири бир хил, ён тармоқлари бошқа мономерлардан иборат тармоқланган сополимерлар *пайванд сополимерлар* деб аталади:



Асосий занжирнинг тузилишига кўра барча юкори молекуляр бирикмалар гомозанжирли ва гетерозанжирли полимерлар гурӯхларига бўлинади:

Асосий занжири бир хил атомлардан, масалан углерод, олтин, гугурт, фосфор ва х.к. иборат бўлса *гомозанжирли полимерлар* хисобланади. Макромолекуланинг асосий занжири

факат углерод атомларидан тузилган бўлса, карбозанжирли полимерлар дейилади:



Асосий занжир ҳар хил атомлардан иборат бўлса, гетерозанжирли полимерлар дейилади:



Полимерлар ҳақидаги бу тушунчалар, уларнинг оддий моддалардан фарқланувчи хоссалари полимер материалларнинг турли соҳаларда кенг ишлатилишини ва уларнинг аҳамиятини тушунтиришга асос бўлади. Тирик табиат органик юқори молекуляр бирикмаларнинг мавжудлик шаклидан иборат. У, асосан юқори молекуляр бирикмалардан иборат ноорганик дунё билан ўзаро таъсирда ва унинг қуршовида ривожланади. Юқори молекуляр бирикмалар ер шарида худди сув ва ҳаводек тарқалган, аммо булар инсоният талабини қондиролмайди. Шунинг учун ҳам инсоният мавжуд талабларни қондириси учун, асосан юқори молекуляр бирикмалардан фойдаланади. Ўз аҳамиятига кўра инсоният конструкцион материал сифатида металлар, энергия манбай сифатида ёқилғилар ва озиқ-овқат маҳсулотлари (ёқилғи билан озиқ-овқат маҳсулотларининг иксарият қисми юқори молекуляр бирикмалардан иборат) ракобатлаша олади. Юқори молекуляр бирикмаларнинг бундай кенг тарқалганилиги ва ниҳоятда катта аҳамияти макромолекулаларнинг мураккаблиги ва жуда катталиги билан боғлиқ.

Макромолекуладаги атомларнинг сони ниҳоятда кўплиги туғайли, улар ҳатто жуда содда элементар таркибда ҳам турли ҳил иջомерларга эга бўлаолади. Масалан, 14 углерод атомидан иборат тўйинган углеводород 1858 структуравий изомерга, 20 углерод атомидан иборат углеводород эса, у ҳали юқори молекуляр бирикма бўлмаса-да, 366319 изомерга эга бўлади.

Кимёвий таркибнинг мураккаблашиши билан структуравий изомерланиш янада ортади.

Органик юқори молекуляр бирикмалар аҳамиятининг турли-туманлигини таърифлаб Г. Штаудингер шундай деган эди: «Ҳаётий жараёнларни англаш учун биологик кимё органик моддаларнинг чексиз сонини ва шунга мос чексиз кимёвий реакцияларни ўрганишни талаб қиласди».

Қуий молекуляр бирикмалар енгил ҳаракатчанлиги ҳисобига бир-бири билан ёки юқори молекуляр бирикмалар билан тез реакцияга киришади ва полимерларни ўзгартиради ёки парчалайди. Шундай килиб улар макромолекулаларнинг табиатда ташувчилари ҳисобланади. Макромолекулаларнинг мураккаблиги ва кам ҳаракатчанлиги юқори молекулаларнинг узоқ мавжуд бўлишини ҳамда турли-туманлигини таъминлайди. Юқори молекуляр бирикмаларнинг хосил бўлиш, ўзгариш ва парчаланишининг аник йўллари жуда мураккаб ва ўзига хос. Шу билан бир каторда табиатда мураккаб юқори молекуляр бирикмалар, масалан, оқсилларнинг хосил бўлиш ва ўзгариш жараёнларининг ҳайратланарли қайта тикланиши кузатилади.

Оқсилларнинг биокимёвий синтезида уларнинг ўзига хослигини белгиловчи нуклеин кислоталар мухим роль ўйнайди. Нуклеин кислоталарнинг структурасида оқсил молекулаларини маълум йўналишда синтез қилиш ва уларнинг аник қайта тикланишида ҳамда организмнинг ирсий белгиларини узатишда масъуллик асослари жамланган. Шу билан биргаликда оқсил-фермент нуклеин кислоталар, полисахаридлар ва бошка юқори молекуляр бирикмалар синтезини таъминлайди. Оқсиллар, нуклеин кислоталар, углеводлар ва уларнинг кимёвий ўзгаришлари – ферментлар, гормонлар, дармон-дорилар каби моддаларнинг мураккаб комплекси организм ҳаёт циклининг асосини ташкил қиласди.

Юқори молекуляр бирикмалар кўплаб конструкцион материалларнинг асосини ташкил этади. Бундай материаллар юқори пишиклик, эластиклик, қаттиқлик каби хоссаларга эга бўлиши лозим ва бу соҳада юқори молекуляр бирикмалар билан факат металларгина ракобатлаша олади. Шунга кўра полимер материаллар ишлатилмайдиган соҳани топиш қийин. Жумладан, улар самолётсозлик, автомобилсозлик, машинасозлик, тиббиёт,

озиқ-овқат саноати, радиотехника, электротехника, қышлоқ хұжалиги, чорвачилик ва балиқчилик тармоклари, курилиш, темир йүл ва бошқа күплаб соҳаларда кенг ишлатилади.

Саноатнинг баъзи соҳаларигина юқори молекуляр табиий материалларни ҳеч кандай кимёвий-технологик жараёнларни қўлламай механик технология усуллари билан қайта ишлади. Буларга асосан, ёғочни қайта ишлаш саноати ва пахтани қайта ишлашнинг баъзи соҳаларини киритиш мумкин. Саноатнинг дсярли барча соҳаларида юқори молекуляр табиий материалларни қайта ишлаш жараёнлари механик ва кимёвий технология билан биргалиқда олиб борилади. Бунда масалан, ип-газлама, жун ва каноп тўқимачилик толалари, табиий ипак, мўйна ва чарм саноатларида механик технология жараёнлари асосий ўрин тутади, аммо улардан тайёр маҳсулот ишлаб чиқаришда кимёвий технологиянинг муҳим жараёнларидан тола, мато, мўйнани бўяш ва терини ошлаш ҳамда бўяш ва ҳ.к.ларда кимёвий жараёнлардан фойдаланилади. Целлюлоза – қоғоз саноатида, хусусан, резина саноати, пластмассалар, сунъий толалар ишлаб чиқаришда, аксинча, қайта ишлашнинг кимёвий технологик жараёнлари устун туради.

Полимерларнинг инсон саломатлигини муҳофаза қилиш ва экология муаммоларини ҳал қилишдаги аҳамияти бекиёс. Тиббиётда кенг қўлланиладиган бир марта ишлатиладиган пластмасса шприцлар, санитария ва гигиена аңжомлари, жарроҳлик воситалари, боғловчи материаллар ҳаммага маълум. Полимер материаллардан тайёрланган даволаш хусусиятига эга бўлган турли хил воситалар, жарроҳликда қўлланиладиган чокловчи материаллар, сунъий аъзолар, протезлар, пластмассадан ясалган жағлар, тишлар, бўғимлар, қон томирлари, юрак клапанлари ва турли хил протез воситалар тиббиётда ўз ўринини топган. Сўнгги ютуқлардан бири шифобахш полимер дори – дирмониларнинг яратилниши бўлди. Поливинилпирролидон эритмаси шаклида тайёрланган қон зардоби ўринини босувчи восита сифатида “Гемодез” дан кенг миқёсда қўлланилмоқда.

## Юқори молекуляр бирикмаларнинг қуий молекуляр бирикмалардан асосий фарқлари

Юқори молекуляр бирикмаларнинг алоҳида хоссалари уларнинг барча хоссалари бўйича қуий молекуляр бирикмалардан фарқ қилиши, аввало, макромолекулаларнинг катталиги оқибатидандир.

Кимёвий тавсифланиш жиҳатидан қуий молекуляр ва юқори молекуляр бирикмалар орасида айтарлик фарқ йўқ. Юқори молекуляр углеводородлар, галогенли ҳосилалар, углеводлар, спиртлар, кислоталар, мураккаб эфирлар ва ҳ.к. каби шу синфлардаги мос қуий молекуляр вакиллар характерли реакцияларга кириша оладиган юқори молекуляр бирикмалар мавжуд. Юқори молекуляр бирикмалар қуий молекуляр бирикмалардан физикавий хоссалари билан кескин фарқ киласди, бу эса уларни алоҳида фан даражасига олиб чикишга сабабчи бўлди. Бу заруритнинг келиб чикишига яна бир сабаб, қуий молекуляр бирикмаларни тадқиқ қилишда ишлатиладиган усувлар юқори молекуляр бирикмаларга тўғри келавермайди.

Қуий молекуляр бирикмаларга хос хайдаш ва кайта кристаллаш каби кимёвий моддаларни ажратиб олиш ва тозалашнинг маълум усуllibаридан юқори молекуляр бирикмалар учун фойдаланиб бўлмайди, ҳатто жуда чуқур вакуумда ҳайдаганда ҳам полимерлар парчаланиб кетади. Полимерлардан жуда мураккаб шароитларда аниқ киррали кристаллар олиш мумкин. Булардан ташкари юқори молекуляр бирикмаларни уларда доимо мавжуд бўладиган аралашмалардан ажратиб олмай макромолекуланинг таркиби ва тузилишини ўрганишнинг иложи йўқ.

Эътиборли томони шундаки, юқори молекуляр бирикмаларнинг жуда суюлтирилган эритмалари ҳам қуий молекуляр бирикмаларнинг концентрланган эритмаларидан юқори қовушқоқлиги билан ажралиб туради. Юқори молекуляр бирикмалар қуий молекуляр бирикмаларга қараганда жуда секин эрийди ва бу жараён бўкиш орқали содир бўлади. Баъзи полимерлар ҳеч қандай эритувчида эримайди. Юқори молекуляр бирикмалар эритмаларидан эритувчи буғлатиб юборилганда қуий молекуляр бирикмалардаги каби кристаллар ҳосил бўлмай, парда ҳосил бўлади. Қовушқоқ эритмани майда тешиклар (фильера)дан

Үтказиб тола олиш мумкин. Бундай тола ва пардаларни юкори молекуляр бирикмалар суюкламаларидан ҳам олиш мумкин.

Юкори молекуляр бирикмалардан иборат пардалар, толалар ва бошқа буюмлар алохида механик хоссалари билан фарқланади ва улар макромолекулаларнинг катталиги, букилувчанлиги, шакли, тузилиши ва ўзаро жойлашиш характеристири ҳамда ҳароратга боғлиқ. Юк таъсирида намунанинг тўлик деформацияси оддий материаллардаги каби дархол содир бўлмай, маълум вакт оралиғида кечади ва бу вакт ҳароратга номутаносиб. Каучук ва бошқа эластомерларда қуий молекуляр материаллар кайишкок деформациясидан бир неча марта катта бўлган қайтар деформация кузатилади.

Юкори молекуляр бирикмаларда қуий молекуляр моддадардаги каби худди шундай функционал гурухлар бўлса ҳам, бу икки синф бирикмаларда кимёвий реакцияларнинг боришида сезиларли фарқлар мавжуд. Шуниси эътиборлики, юкори молекуляр бирикмалар худди шундай тузилишга эга бўлган қуий молекуляр бирикмаларга нисбатан анча секин ёки жуда тез реакцияга киришади; кўпинча ўринолиш, алмасиниш ва ажралиш жараёнлари охиригача бормайди. Баъзан асосий реакция билан бир каторда функционал гурухлар табиатини ўзгартирувчи ва шу билан асосий жараёнга халал берувчи кўшимча реакциялар боради. Ниҳоят, юкори молекуляр бирикмаларнинг муҳим ҳусусиятларидан яна бири жуда кичик микдордаги реагент таъсир эттирилганда ўз хоссаларини кескин ўзгартиришидир.

## Юкори молекуляр бирикмаларнинг синфланиши ва номланиши.

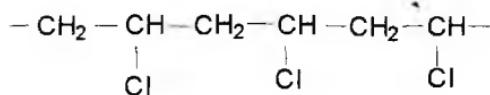
### Уларнинг муҳим вакиллари

Барча юкори молекуляр бирикмалар келиб чиқишига қараб қуйиндагича синфланади:

- а) *Синтетик полимерлар* – қуий молекуляр бирикмалардан сингтоз йўли билан олинади;
- б) *Табиий полимерлар* – табиий материаллардан олинади;
- в) *Чинъий полимерлар* – табиий полимерларни кимёвий модификациялаш орқали олинади;

г) *Биополимерлар* – биологик фаолликка эга табий полимерлар (оксиллар, нуклеин кислоталар, баъзи полисахаридлар ва аралаш полимерлар).

Синтетик полимерлар табий полимерлардан кимёвий структурасининг соддалиги билан ажралиб туради. Масалан, поливинилхлорид куйидаги содда структурага эга:



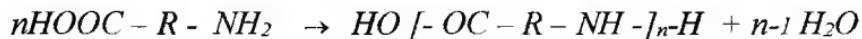
Синтетик полимерларнинг баъзи вакиллари  $3000 - 4000^{\circ}\text{C}$  гача хароратга чидамли. Америкадаги “Женерал электрик” компанияси лабораториясининг кимёгарлари  $5500^{\circ}\text{C}$  гача барқарор тураоладиган резина олиш усулинни ишлаб чиқдилар.

*Полимерларни олиншишига кўра синфлаши.*

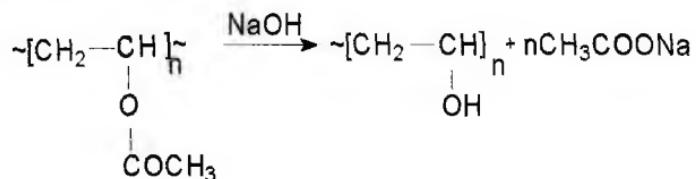
1. *Полимерлаш* – таркибида қўшбоғ тутган тўйинмаган углеводородлар (мономерлар)дан олиш:



2. *Поликонденсатлаш* – структурасида реакцион қобилиятили икки ва ундан ортиқ функционал групкалар тутган бирикмалардан олиш:



3. Полимераналогик реакциялар орқали полимерлардан полимерлар олиш:



Юқорида кўрсатиб ўтилганидек полимерларни макромолекуласининг тузилишига кўра *органик*, *элементторганик* ва *ноорганик* полимерлар гурӯҳларига ажратиш мумкин, аммо бундай аниқ З гурӯҳга ажратиш бирмунча қийин, чунки бу гурӯҳлар орасида турли хилдаги оралик бирикмалар ҳам мавжуд.

*Органик* юқори молекуляр бирикмаларга углерод атомларидан ташқари водород, кислород, азот, олтингугурт, галоидлар атомлари тутувчи полимерлар киради. Органик полимерларга булардан ташқари молекуласи таркибиға бошқа элементлар кирган бўлиб, ҳатто бу элементларнинг атомлари асосий занжирда бўлмай ва углерод атомлари билан бевосита боғланмаган бўлса ҳам (масалан, органик поликислоталарнинг тузлари ва бошқалар) киритилади.

*Элементторганик* юқори молекуляр бирикмаларга қуидаги-ларни киритиш мумкин:

а) занжири углерод атомлари ва гетероатомлардан (кислород, олтингугурт ва азот атомларидан ташқари) тузилган юқори молекуляр бирикмалар;

б) занжирга бевосита уланган углерод атомли ён гурӯҳлар тутган ноорганик занжирли бирикмалар;

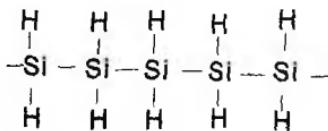
в) занжирдаги углерод атомлари билан бевосита боғланган ён гурӯҳларга гетероатомлар кирган (кислород, азот, олтингугурт, галоидлар атомларидан ташқари) углерод атомларидан иборат асосий занжирли бирикмалар.

*Ноорганик полимерлар* – булар углерод атомлари тутмаган занжирдан иборат полимерлар.

Ноорганик полимер бирикмаларга бир-бири билан кимёвий боғлар орқали боғланган турли хил атомлардан. иборат занжирсимон структурали, занжирлараро анча кучсиз боғлар мавжуд бўлган моддалар тааллуқли.

Д.И. Менделеев даврий системасининг I гурӯҳ элементлари полимер бирикмалар ҳосил қилмайди; II гурӯҳ гетерозанжирли полимерлар ҳосил қиласди. Ноорганик полимерлар органик полимерларга қараганда анча кам ўрганилгани сабабли уларни аниқ синфларга ажратиш қийин.

IV гурӯҳ элементларининг барчаси полиэтилен структурасига ўхшашиб чизиқли занжирсимон макромолекулалар ҳосил қиласди:

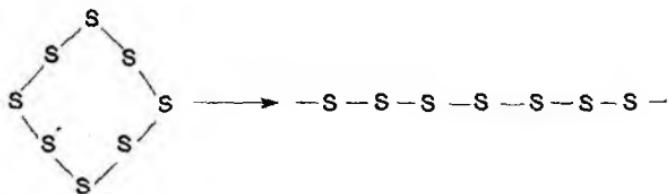


### Полисиланлар

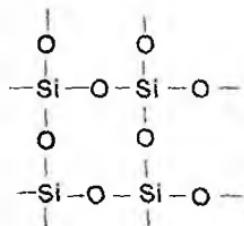
В гурух элементлари одатда қуи молекуляр биримлар күринишида мавжуд бўлиб, маълум шароитларда полимер ҳолатга ўтиши мумкин.

*Оқ фосфор*  $P_4$  молекулаларидан иборат бўлиб тетраэдр шаклида тузилган. *Қизил фосфор* оқ фосфорни  $500^{\circ}\text{C}$  гача қиздириб олинади ва у полимер фосфорнинг яхши тартибланимаган шакли ҳисобланади. Бирмунча яхши тартибли шаклига эга бўлган *қора фосфор* оқ фосфорни  $12000$  атм босимда  $200^{\circ}\text{C}$  да қиздириганда ҳосил бўлади.

VI гурух элементларидан *олтингугурт* ва *селен* чизиқсимон гомозанжирили полимер биримлар ҳосил қилишга мойил. Одатдаги ромбоэдрик олтингугурт 8 атомли циклик молекуладан иборат. Бу қиздирилганда суюқлама ҳолатида чизиқли макромолекулага айланади:



Аморф *кремний оксиди* гетерозанжирили ноорганик полимернинг типик вакили ҳисобланади.



Бор карбиди  $\text{B}_4\text{C}$ , киздирилган алюминий оксида (корунд)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , кремний карбиди (карборунд)  $\text{SiC}$  каби ноорганик бирикмаларни полимерлар деб аташ жуда ҳам түгри бўлмайди. Бу моддалар юқори суюқланиш ҳароратига эга бўлиб (2000 – 2600°C) структураси ва хоссалари бўйича олмосга яқин ва одитдаги қаттиқ кристалл жисмлардир. Асосий таркиби  $\text{SiO}_2$  дан иборат силикат шиша полимер тузилишга эга. Бу шишада К ва Na метилларининг бўлиши унинг кристалл структурасининг бутилишинга олиб келади, шунинг учун оддий шароитларда силикат шиша аморф ҳолда бўлади.

Ҳароратнинг таъсирига қараб полимерларни уч гурухга бўлиш мумкин:

а) *термопластик полимерлар* – бу юқори молекуляр бирикмалар маълум ҳарорат оралигида юмшайди. Уларнинг бу хоссасидан фойдаланган ҳолда турли хил шаклни берадиган қолиплаш жараёнларини амалга ошириш мумкин. Полиэтилен, полипропилен, поливинилхлорид, полиметилметакрилат, полистирол каби полимерлар шу синфи ташкил қиласди.

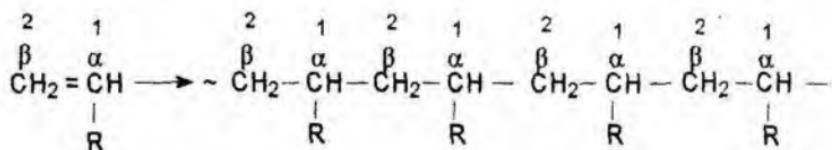
б) *термогеактив полимерлар* – бу юқори молекуляр бирикмалар (фенол-формальдегид полимерлари ва бошқалар) юқори ҳароратларда кимёвий структурасининг ўзгариши натижасида хоссаларини ўзгартиради.

в) *термостабиль полимерлар* – юқори ҳароратларда ўз структураси ва хоссаларини ўзгартирмайдиган ёки юқори ҳароратларга чидамли полимерларга термостабиль полимерлар дейилади.

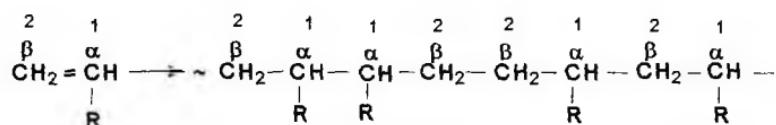
Макромолекуласининг структурасига кўра юқори молекуляр бирикмалар уч гурухга бўлинади. Булар куйидагилар: чизикли, тармоқланган ва тўрсимион (фазовий структурали) (17-бетга қаранг).

Макромолекуласини ташкил қилган функционал гуруҳли мономер звонсининг жойлашиш ҳолатига қараб *тартибли* (ж.уляр) ва *тартибсиз* (норегуляр) полимерлар гурухларига бўлинади.

Агар функционал гуруҳ макромолекулани ташкил қилишда 1, 2 ёки  $n$  /' ҳолатида бирикса *тартибли полимер* дейилади:

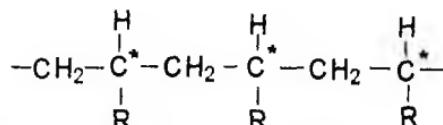


Акс ҳолда эса тартибсиз полимер деб аталади:

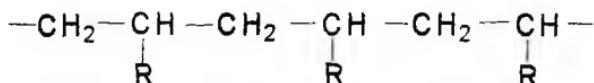


Тартибли ва тартибсиз полимерлар хоссаларига кўра бир-биридан тубдан фарқ қиласи. Функционал гурухларнинг макромолекула бўйлаб фазовий жойлашишига қараб юқори молекуляр бирикмалар хоссалари билан бир-биридан фарқ қиласи ва куйидаги гурухларга бўлинади:

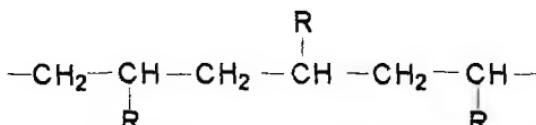
а) оптик фаол полимерлар – полимер занжирида асимметрик углерод атомлари мавжуд бўлиб, L- ва D – изомериядир. Асимметрия углерод атоми билан турли хил ўриндошларнинг боғланишидан келиб чиқади.



б) изотактик полимерлар

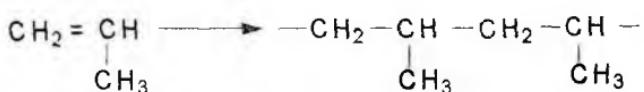


с) синдиотактик полимерлар



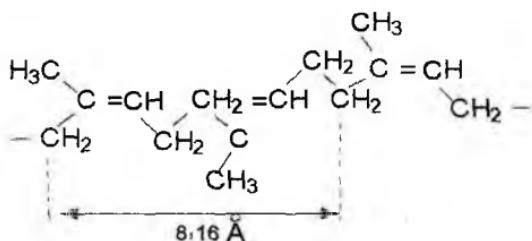
Агар функционал гурухлар бетартиб жойлашган бўлса, бундай полимерлар атактик полимерлар дейилади. Изотактик ва син-

диотактик полимерлар *стереотартибли полимерлар* дейилади. Стереотартибли полимерлар жуда яхши хусусиятларга эга бўлади. Масалан, изотактик ва синдиотак полипропилендан инҳоятда юпқа парда ва жуда ингичка тола олинади, аммо атактик полипропилен бундай хоссаларга эга эмас.



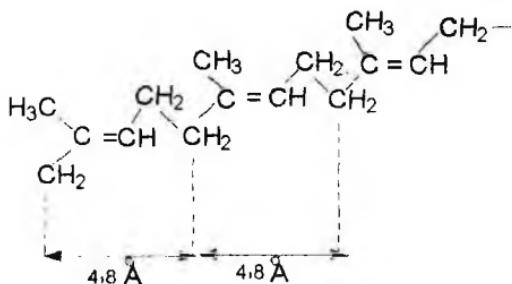
Табиий каучук ва гуттаперча бир хил элементар звенолардан иборат, аммо улар фазода жойлашиши билан фарқланади.

Каучук учун кўшбоғга нисбатан элементар звенодаги биринчи ва тўртинчи углерод атомларининг *цис* – ҳолатда жойлашиши характерли



Цис – изомер (каучук)

гуттаперча учун эса *транс* – ҳолатда жойлашиш хос:

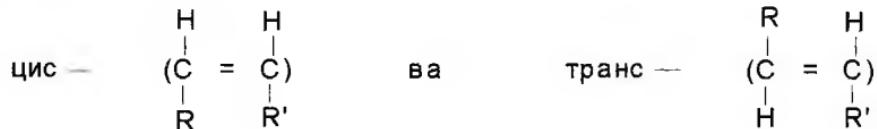


Транс – изомер (гуттаперча)

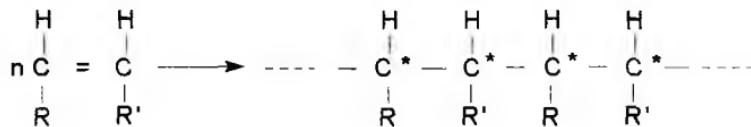
Демак, кристалил каучукда такрорланиш даври 8,16 Å ва гуттаперчада 4,8 Å га тенг. Каучукдан гуттаперчага ўтганда такрорланиш даври иккни марта ортганга ўхшайди, аммо валент

бүрчаклар ва атомлараро масофанинг ўзгариши натижасида тақрорланиш даври 4,8 дан 8,16 Å га ўзгаради.

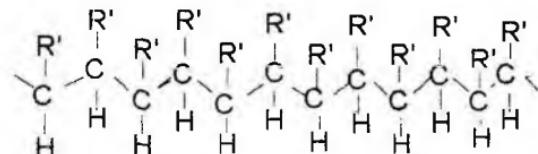
Стереотартибли полимерларни  $R - CH = CH - R'$  туридаги  $\alpha, \beta$  - алмашган этилендан олиш мүмкін (изотактик полимерлар). Бундай мономерлар учун қуидаги изомерлар маълум



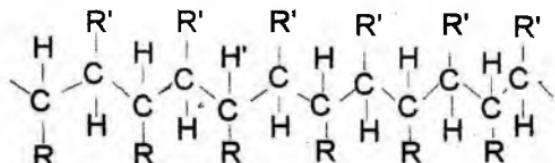
Мономерлар полимерда асимметрикликка айланувчи иккита учламчи углерод атомлари тутади:



$\alpha, \beta$  - алмашган этилен полимерларининг тузилиши нафақат элементар звеноларнинг D - ва L- конфигурациясида тақрорий тартибланиши, балки дастлабки мономернинг геометрик (цис- ва транс-) изомериясига ҳам боғлиқ. Мономернинг цис- изомеридан *еритро* - диизотактик полимер ҳосил бўлади:



Мономернинг транс - изомеридан *треко* - диизотактик полимер ҳосил бўлади:



Ҳамма юқори молекуляр бирикмалар ҳам бир хил таркибли тақрорий звенонардан тузилавермайди.

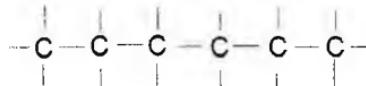
Баъзан полимер занжири таркибини ташкил килувчи звенонарнинг бирикиш характеристини баҳолаш учун улар шартли равишда бошланғич (“бош”) ва охирги (“дум”) қисмларга ижратилади. Макромолекула занжирида мономер звенонарни бирикшишининг мумкин бўлган вариантлари қўйида келтирилган (мономер молекуласининг “бош” қисмига ўлдузча қўйилган):



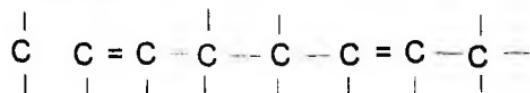
Агар полимер макрозанжири шундай бирикишларнинг фракт бир туридан иборат бўлса, у тартибли полимер дейилади ва, аксинча, бу бирикишларнинг барчасидан иборат бўлса тартибсиз полимер дейилади.

Карбозанжирили полимерлар икки гурухга бўлинади:

1) Тўйинган карбозанжирили полимерлар занжири мономер иносити углерод-углерод боғларидан иборат

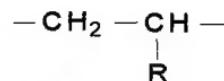


2) Тўйинмаган карбозанжирили полимерлар занжири мономер иносиди қўшибоғ бўлади

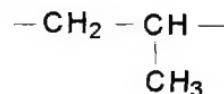


Түйинган карбозанжирли полимерлар қуийдаги гурухларга бўлинади:

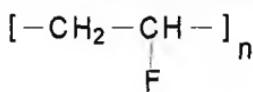
а) моноалкилмашган полимерлар



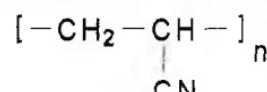
буларга полипропилен мисол бўлаолади.



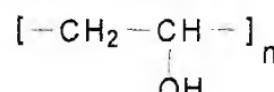
$\text{CH}_2 = \text{CH}$  - винил радикали тутган моноалкилмашган этилен ҳосилларидан олинган полимерлар винил полимерлар деб аталади. Бу гурухга қуийдаги полимерларни киритиш мумкин:



Поливинилфторид

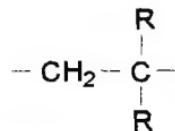


Поливинилцианид

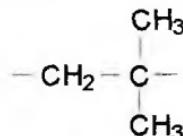


Поливинил спирти

б) диалкилмашган полимерлар

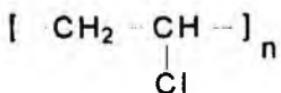


Масалан, полизобутилен

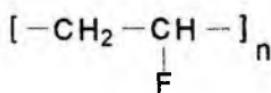


Хар 100 та углерод атомига тўғри келган ўриндошлар микдори ўринолии даражаси дейилади.

в) галоид алмашган полимерлар – буларнинг таркибида галоид атоми бўлади. Масалан:

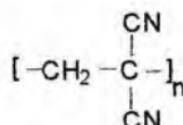
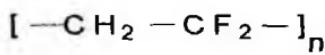


поливинилхлорид



поливинилфторид

Агар полимерлар винилиден радикали  $\text{CH}_2 = \text{C}$  < туттан 1,1 дикарбондигидрандан олинган бўлса, винилиден полимерлар леб аталади. Буларга қуйидаги полимерлар мисол бўлаолади:



Поливинилиденхлорид    поливинилиденфторид    поливинилиденцианид

Саноат учун хлорли ва фторли полимерлар катта аҳамиятга ишга. Аккумуляторлар ва бошка кислотали мухитда ишлайдиган аппаратуралар ва курилмаларнинг тўрлари фторполимерлардан тайёрланади.

Поливинилхлоридни қўшимча хлорлаш мумкин. Водород атомларининг хлор атомларига алмашиниш реакцияси полимер эритмасини 60 – 80°C гача қиздирганда жуда катта тезлиқда боради. Бундай шароитда хлор миқдорини 55 – 56% дан 73% гача ошириш мумкин, яъни полимернинг моноклор ҳосиласидан дихлор ҳосилали полимер олиш мумкин.

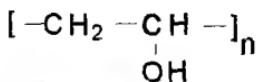
Хлорланган поливинилхлорид (*перхлорвинил*) 64% га яқин хлор тутади, яъни поливинилхлорид макромолекуласининг ҳар уч звеносига қўшимча битта хлор атоми тўғри келади. Бу полимер ацетонда яхши эрийди ва эритмасининг қовушқоқлиги дастлабки поливинилхлорид эритмасининг қовушқоқлигидан кам бўлади.

Перхлорванилнинг металлга адгезияси ниҳоятда юкори-лигидан у кислотага чидамли қопламалар сифатида ишлатилади. Перхлорванил эритмалари поливинилхлориддан тайёрланган десталларни елимлашда ёки поливинилхлорид тахтачаларни металларга елимлашда ишлатилади. Перхлорванилдан фойдаланишининг асосий йўналиши ундан хлорин толасини олиш бўлиб, у техникада кислотага чидамли, фильтровчи ва бошка

техник матолар ва тиббий ички кийимлар тайёрлашда кенг кўлланилади.

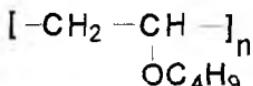
д) оксибирикмалар:

*Полиспиртлар* – масалан, поливинил спирти



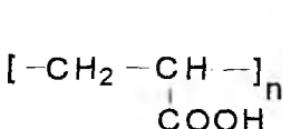
Бу полимернинг мономери бўлмагани учун полимераналогик реакция ёрдамида поливинилацетатдан олинади. Агар поливинил спиртдан тўрсимон полимер олинса, ундан пахтанинг хоссаларига эга бўлган тола олиш ва уни тўқимачилик саноатида ишлатиш мумкин.

*Полизэфирлар* – буларга мисол тариқасида поливинилбутил эфирини келтириш мумкин:

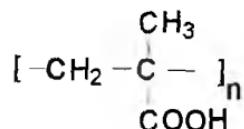


Поливинилбутил эфири глицеринга ўхшаш суюқлик бўлиб Шостаковский малҳами деб юритилади ва тиббиётда кенг ишлатилади.

*Поликислоталар* – полимерлаганда юқори молекуляр моддалар ҳосил қиласидан кўплаб тўйинмаган кислоталардан энг кўп амалий аҳамиятга эга бўлгани акрил – ва метакрил кислоталари ва уларнинг ҳосилаларидир.



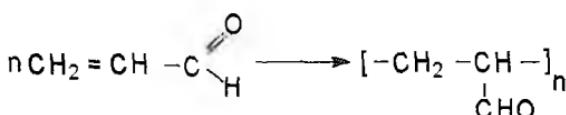
Полиакрил кислотаси



Полиметакрил кислотаси

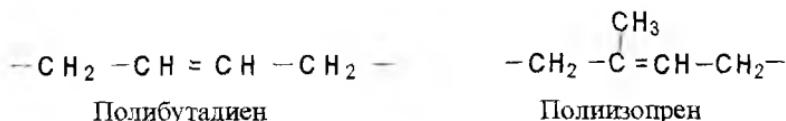
Булардан ион алмашувчи қатронлар олишда кенг фойдаланилади.

*Полиальдегидлар* – биринчи полиальдегид акролеинни полимерлаб олинган.



*Полиацеталлар* - бу синф полимерларнинг энг содда вакили полиметиленоксид  $[-O-CH_2-]_n$  - дир. Полиацеталларга целлюлоза мисолида энг тұлық үрганилган полисахаридлар ҳам киради.

*Түйинмаган углеводородлар* - буларнинг асосий вакиллари полибутиадиен ва полиизопрен бўлиб резина ишлаб чиқариш саноатининг асосий хомашёси каучуклардир

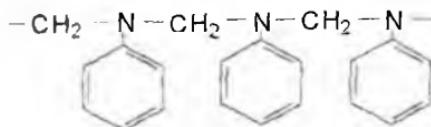


### Гетерозанжирли полимерлар

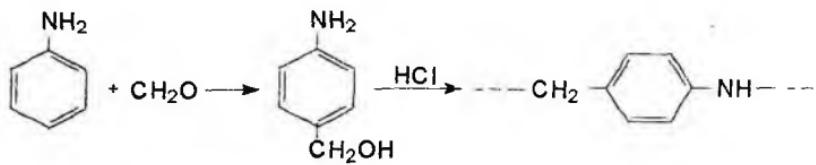
Гетерозанжирли полимерлар кўпроқ поликонденсатлаш, боскичли ва ионли полимерлаш реакциялари билан синтез килинади. Энг кўп үрганилган амалиётда фойдаланиладиган гетерозанжирли полимерлар қуидагилардан иборат:

Макромолекулаларининг асосий занжири углерод ва азот атомларидан иборат гетерозанжирли полимерлар. Бу полимер бирикмалар синфи қуидаги гурухларга эга:

макромолекуласининг асосий занжирида иккиласмачи аминлар  $-\text{NH}-$  ёки учламчи аминлар  $-\text{N}^<$  тутган полимер аминлар. Бундай полимерларга амалиётда ўз ўрнини толган анилин ва формальдегиддан синтез килинадиган анилин – формальдегид полимерларни киритиш мумкин.

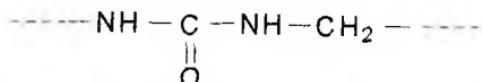


Бу гурух полимерларга анилин ва формальдегидни кучли кислота мухитида реакцияга киритиб ва ҳосил бўлган  $n$  – аминоベンзил спиртини қиздириш орқали олинадиган фенилен гурухлар тутган чизикли полимер полиаминофениленметиленни ҳам киритиш мумкин:

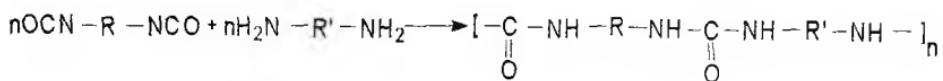


Макромолекуласида  $- \text{CH} - \text{CO} -$  амид гурӯҳлари тутган алифатик ёки ароматик углеводород звенолари тақрорланадиган полимер амидлар; дастлабки моддаларга кўра полиамид биримларни карбамид полимерлар, полимочевиналар ва чизикли полиамидаларга бўлинади.

Бу полимерлар поликонденсатлаш реакцияси орқали олинади. Масалан, карбамид полимерлар кўп асосли кислоталар амидларини альдегидлар билан поликонденсатлаб олинади. Мочевинанинг метилол ҳосилалари оқ кристалл моддалар бўлиб сувда эрийди ва фақат жуда кучли ишкорий мухитда кимёвий барқарор. Метилолмочевина  $100^{\circ}\text{C}$  гача қиздирганда поликонденсатланиб аморф, рангсиз, тиник, чизикли тузилишга эга полимер ҳосил қиласди:



Аниқ чизикли тузилишга эга бўлган полимочевиналарни дизоцианатлар ва диаминларни босқичли полимерлаш усули билан олиш мумкин:



Полиамидалар поликонденсатлаш ва босқичли полимерлаш усууллари билан олинади. Полиамидаларни олишнинг поликонденсацион жараёнларига қуидагиларни киритиш мумкин:

1) аминокислоталарни поликонденсатлаш:



2) диаминлар ва дикарбон кислоталарни поликонденсатлаш:



3) дикарбон кислоталарнинг диаминлари ва эфирларини поликонденсатлаш:



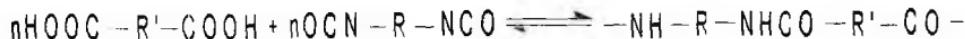
4) диамин ва дикарбон кислоталар тузларини поликонденсатлаш:



5) диаминларни дикарбон кислоталарнинг дихлорангидридлари билан поликонденсатлаш:



6) изоцианатлар ва дикарбон кислоталарни поликонденсатлаш:

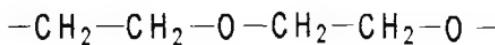


7) лактамларни ионли ёки боскичли полимерлаш:



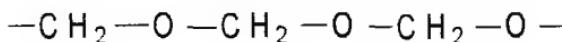
Сўнгги усул бошқаларидан қўшимча моддаларсиз полимер хосил бўлиши билан фарқ килади.

Булардан ташкари гетерозанжирили полимерларга оксидлар синфида кирувчи полиэтиленоксид ва полиформальдегидни мисол қилиб келтириш мумкин:



Полиэтиленоксид косметик маҳсулотлар ишлаб чиқаришда жуда күп ишлатилади.

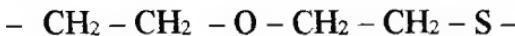
### Полиформальдегид



пластмасса олиш саноатида ишлатилади.

Олтингугурт тутган полимерларга  $-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2-$  тиоформальдегид ва  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-$  полиэтиленсульфидни киритиш мумкин.

Таркибида хам олтингугурт, хам кислород тутган полимерлар *тиокислоталар* деб аталади ва улар қуидаги структурата га:

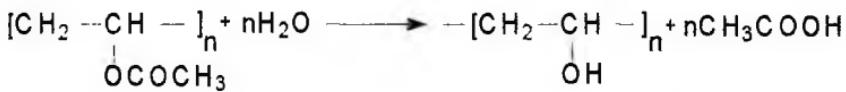


Хар 100 атомдан нечтаси гетероатом эканлигини күрсатувчи катталик *гетероатом* күрсатгич деб аталади.

Полимерларнинг номи одатда мономер номидан келиб чиқиб, унинг олдига «поли» қўшимчасини қўшиш билан аталади. Масалан, этиленни полимерлаш маҳсулоти полиэтилен, стирол – полистирол, метилметакрилат – полиметилметакрилат ва ҳ.к. деб номланади.

Агар мономер молекуласида ўриндош бўлса ёки унинг номи бир нечта сўздан иборат бўлса, «поли» олд қўшимчасидан кейин қавс ичидаги мономер номи қўйилади. 3-метилпентен - 1, винилхлорид, оксипропилен, хлортрифторэтилен ва  $\epsilon$ -капролактам мос ҳолда поли(3-метилпентен-1), поли (винилхлорид), поли(оксипропилен), поли(хлортрифтор-этилен) ва поли-( $\epsilon$ -капролактам) деб номланади.

Бир қатор полимерлар уларнинг гипотетик мономерлари бўйича номланади. Масалан, поливинил спирти поливинилацетатни гидролиз қилиб олинади:



У ацетальдегиднинг факат енол шаклида мавжуд бўладиган гипотетик мономер – винил спирти номи билан номланган.

Битта мономердан олинадиган конденсацион полимерлар ҳам шу усул билан номланади. Бунга мисол тариқасида аминокислоталар ва оксикислоталарнинг мураккаб полизифирлари ва полиамилларини қўрсатиш мумкин. 6-аминокапрон кислотаси асосидаги полимер поли-(6-аминокапрон кислотаси) деб аталади.

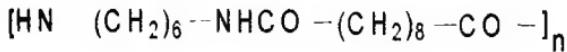


6-аминокапрон кислотаси

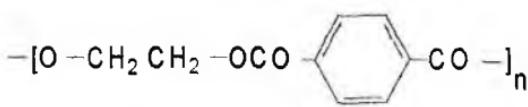
поли-(6-аминокапрон кислота)

$\varepsilon$  - капролактамдан олинган худди шу полимер поли-( $\varepsilon$ -капролактам) дейилади. Шунга ўхшаш иккита турлича мономердан олинган айни битта полимер анча кўп таркалган.

Икки ва ундан ортиқ мономердан синтез килинган конденсацион полимерлар, одатда улар элементар звеносининг кимёвий тузилишига караб номланади. Бунда номланиш структуравий груп номини қавс ичига олиб олд қўшимча қўшиш билан амалга оширилади. Бундай структуравий груп полимер синфини белгиловчи мураккаб эфир, амид, уретан ва ҳ.к. специфик гурухлардан иборат. Шунга кўра гексаметилендиамин ва себацин кислотаси полимери себацин кислотасининг алмашган амиди деб хисобланади ва полигексаметиленсебацамид) деб аталади. Поли(этилентере-фталат) - этиленгликол ва терефтал кислотаси  $n\text{-HOOC-C}_6\text{H}_4\text{COOH}$  асосидаги полимердир. Триметиленгликол ва этилендиизоцианат асосидаги полимер поли(триметиленэти-ленуретан) дейилади. Шуниси эътиборга лойикки, келтирилган барча номларнинг қавслари, одатда тушириб колдирилади



полигексаметиленсебацамид



полиэтилентерефталат

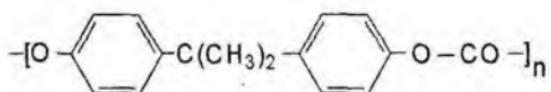


политриметиленэтиленуретан

Баъзи полимерлар учун уларнинг савдо маркалари асос қилиб олинган маҳсус атамалар кабул қилинган. Буларга мисол тариқасида «найлон»ни олиш мумкин. «Найлон» сўзига иккита рақам қўшилади, улардан бири полиамиддаги диамин қолдигининг метилен сонини кўрсатса, иккинчиси – дикарбон кислотаси қолдигидаги углерод атомлари сонини кўрсатади. Шундай қилиб, полигексаметиленадипамид ва полигексаметиленсебацамид – найлон – 6,6 ва найлон – 6,10 дейилади.

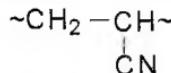
Кўп ҳолларда бундай номенклатура полимернинг кимёвий тузилиши ҳақида ҳеч қандай маълумот бермайди. Масалан, формальдегид ва фенолни поликонденсатлаб олинадиган полимер фенолформальдегид полимери, фенолформальдегид смола, фенол смоласи ва фенопласт деб аталади. Формальдегид ёки бошқа альдегидларнинг мочевина ёки меламин билан полимерлари ҳеч қандай аниқ номсиз «аминосмолалар» ёки «аминопластлар» деб юритилади. Шунинг учун, кўпинча аминопласт деб номланган аниқ полимер синтези учун қайси альдегид ёки аминдан фойдаланганигини аниқлаш анча қийин бўлади. Полимерни номлашда иккала мономернинг номидан фойдаланиш бирмунча қулай ҳисобланади, Масалан, карбамид (мочевинаформальдегид) смоласи ёки меламинформальдегид смоласи.

Шунга ўхшаш бисфенол карбонати номи билан машхур полимерни



унинг кимёсий тузилишига караб поли-4,4'-изопропиленди-фениленкарбонат деб аташ бирмунча түғри бўлади.

Акрилонитрилни полимерлаб олинадиган полиакрилонитрил нитрон, перлон, орлон ва ҳ.к. номлар билан номланади:



Махсулотни ишлаб чиқарувчи фирма полимерни ўзи номлайди. Республикализнинг «Навоий - азот» кимё корхонасида ишлаб чиқариладиган полиакрилонитрил толаси «нитрон» номи билан юритилади.

Этиленгликол ва терефтал кислотасидан поликонденсатлаш орқали олинадиган полиэфир толаси лавсан деб аталган. Бу мазкур полимерни синтез килиш усулини ишлаб чиқсан Россия Фанлар академиясининг Санкт-Петербургдаги Юқори молекуляр бирикмалар институтининг шу номли лабораторияси номи билан аталган. Бунинг учун лаборатория сўзидан “Ла”, высокомолекулярные соединениядан «вс» ва академия наук (фанлар академиясидан) “ан” олинган.

### **Назорат саволлари ва машқлар**

1. Юқори молекуляр бирикмалар деб қандай моддаларни айтамиз?
2. Юқори молекуляр бирикмалар қуи молекуляр бирикмалардан нимаси билан фарқланади?
3. Табиий полимерларга қандай бирикмалар киритилади?
4. Табиий органик ва ноорганик полимерларнинг хилларини айтинг.
5. Нима учун XX асрга келиб синтетик полимерларга бўлган талаб нихоятда ошиб кетди?
6. Замонавий макромолекуляр тузилиш назарияси нималарга асосланади?
7. Макромолекуляр бирикмаларнинг тирик организмдаги роли нимадан иборат?
8. Ўзбекистонда полимерлар кимёси фанининг ривожланиш босқичлари ҳакида сўзлаб беринг.

9. Юқори молекуляр бирикмалар қандай белгиларига кўра синфланади?
10. Полимерлар ҳарорат таъсирига кўра қандай гурухларга ажратилади?
11. Юқори молекуляр бирикмаларнинг номланиши қандай амалга оширилади?
12. Гомозанжирли ва гетерозанжирли полимерлар нимаси билан фарқланади?
13. Сунъий полимерлар деб қандай полимерларга айтилади?  
Мисоллар келтириинг.
14. Саноатда пластмассалар тайёрлаш учун қандай полимерлар олинади?

## **II БОБ. ЮҚОРИ МОЛЕКУЛЯР БИРИКМАЛАРНИНГ УМУМИЙ ХОССАЛАРИ**

Юқори молекуляр бирикмалар учун полимерлар кимёсини алоҳида фан сифатида шакллантирадиган баъзи умумий хоссалар мавжуд. Бу хоссалар классик кимё тасаввурлари ёрдамида тушунтирилиши мумкин эмас. Юқори молекуляр бирикмаларниң хоссаларини тушунтиришда барча синф моддалари учун умумий бўлган мутлақо янги тушунчалар киритилиши лозим.

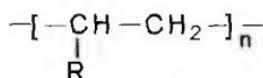
Полимерларда бўлиши мумкин бўлган кимёвий ўзгаришларни макромолекулалар звеноларининг кимёвий таркиби ифодалайди. Элементар звенонинг таркиби ва макромолекуланиң тузилишига полимернинг кутбланганлик даражаси, оддий шароитлардаги унинг фазовий ҳолати, демак, ички молекуляр ва молекулалараро таъсир қиймати ҳам боғлиқ. Шунинг учун полимернинг эрувчанлиги, унинг иссиқлик ва механик таъсир остидаги ҳолати, электр ўтказувчанлиги, ёруғлик ва радио тўлқинлар учун ўтказувчанлиги, умуман полимернинг барча физик-механик комплекс хоссалари звено таркиби ва макромолекуланиң тузилишига боғлиқ.

Макромолекулаларининг ўлчами полимерларнинг муҳим характеристикаларидан ҳисобланади. Битта полимернинг макромолекулалари бир хил кимёвий таркиб, яъни бир хил элементар звеноларга эга бўлиб, бир-биридан ўлчамлари билан фарқланади. Макромолекулалар ўлчами буйича полимернинг ножинслилиги унинг *полидисперслиги* билан характерланади.

Полимернинг полидисперслиги турлича бўлиши мумкин ва у унинг олиниш шароитларига (катализатор ёки инициатор табиатига, мухитга, ҳароратга) боғлиқ. Макромолекулаларнинг кимёвий таркиби ва структураси бир хил, аммо полидисперслиги турлича бўлган полимернинг иккита намунаси иссиқлик ва механик таъсирларга турлича ҳолатни намоён қиласди.

## Юқори молекуляр бирикмаларнинг молекуляр массаси

Юқори молекуляр бирикмалар кимёсининг энг аввало ўзига хос хусусияти молекуляр массанинг бутунлай янги тушунча эканлиги. ИЮПАК тавсиясига мувофиқ макромолекулалар ўлчамининг асосий мезони бўлиб



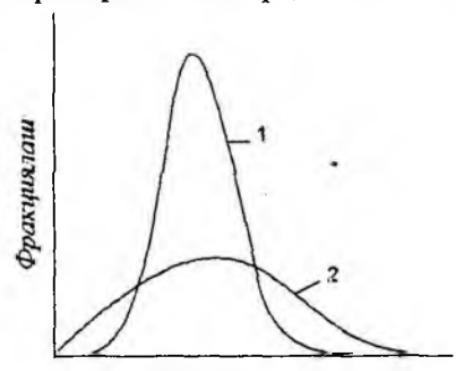
полимернинг умумий формуласидаги коэффициент  $n$  – полимерланиш дарражасини олинган.

Оқсиллар ёки нуклеин кислоталар каби табиий юқори молекуляр бирикмаларгина бир хил узунликка эга бўлган макромолекулалардан иборат. Синтетик полимерлар эса полидисперс (полимолекуляр) деб аталувчи ўлчами бўйича турли хил узунликдаги молекулалардан иборат бўлади. Шунинг учун улар молекулалари ўртача ўлчамини  $\bar{n} = \bar{M}/M_m$  (бу ерда  $\bar{M}$  – полимернинг ўртача молекуляр массаси,  $M_m$  – макромолекулани ташкил қилган тақорулувчи звенонинг молекуляр массаси) нисбат орқали ифодаланади.

Куйи молекуляр бирикмалар учун молекуляр массанинг киймати – кимёвий бирикманинг яккалигини тавсифловчи константадир. Уларда молекуляр массанинг ўзгариши бошқа моддага айланиш ва хоссаларининг ўзгариши билан намоён бўлади. Гомологик қатор вакилининг бир турдан иккинчи турга ўтиши (молекуляр массаси кийматининг ўзгариши) билан модданинг физикавий хоссалари шунчалик ўзгарадики, ундан фойдаланиб гомологларни бир-биридан ажратиш мумкин. Шундай қилиб, полимергомологларни ҳар бирига молекуляр массаси бўйича яқин бўлган аралашмалардан иборат фракцияларга ажратиш мумкин.

Шунга кўра юқори молекуляр бирикмаларнинг молекуляр массаси айни бирикманинг индивидуал хоссаларини ифодаловчи константа эмас, балки ўртача статистик катталик ҳисобланади. Шу сабабли юқори молекуляр бирикмалар кимёсига ўртача молекуляр масса тушунчаси киритилган.

Полимердаги полимергомологларнинг микдорий тақсимлашишини ифодалаш учун *полидисперслик* тушунчаси киритилади. Полимернинг полидисперслик даражаси фракциялар ўртача молекуляр массасининг энг юкори қийматлари билан белгиланади ва молекуляр масса бўйича полимер тақсимотининг эгрилари билан ифодаланади. 1-расмда бир хил ўртача полимерланиш даражасига эга бўлган, аммо турлича полидисперсликка эга икки полимернинг молекуляр масса бўйича тақсимланиш эгрилари кўрсатилган. Расмда 2-тақсимланиш эгриси билан ифодаланган полимерга қараганда 1-эгри чизик молекуляр массаси бўйича юқори жинслилиги кўрсатилган. Полидисперслик даражаси ўртача молекуляр массадек полимернинг муҳим характеристикаси ҳисобланади.



1-расм. Молекуляр масса

бўйича тақсимланиш эгрилари.

Демак, полимерлар молекуляр массасини аниқлашнинг муракаблиги уларнинг полимолекулярги билан боғлиқ, чунки ҳар бир намунада турлича ўлчамли молекулалар мавжуд. Шунинг учун ҳар қандай усул билан аниқланган молекуляр масса ўртача қийматга, аммо турли хил усулда аниқланганда турли сон қийматларга эга бўлади. Бунинг учун қуйидаги мисолни кўрайлик.

Айтайлик,  $M_1$  молекуляр массали  $N_1$  та молекула  
 $M_2$  молекуляр массали  $N_2$  та молекула  
 $M_3$  молекуляр массали  $N_3$  та молекула

ва ҳ.к. бўлсин.

Ўртача молекуляр массасининг қийматини қуйидаги усулларда ҳисоблаш мумкин:

а) ўртача арифметик ёки ўртача соний ( $\bar{M}_n$ ) молекуляр масса;

Молекуляр массасининг ўртача арифметик қиймати  $M_n$  ни ҳисоблаш учун молекуляр массасининг ҳар қайси қийматини худди шу молекуляр массали молекулалар сонига кўпайтириб олинган

күпайтмаларни күшиш, яъни барча молекулаларнинг молекуляр массалари йиғиндисини олиш, сўнгра шу йиғиндини молекулаларнинг умумий сонига бўлиш лозим:

$$\overline{M}_n = \frac{N_1 M_1 + N_2 M_2 + N_3 M_3 + \dots}{\sum N_i} = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i}$$

б) ўртача вазний ёки ўртача муаллақ ( $\overline{M}_w$ ) молекуляр масса;

$\overline{M}_w$  ни хисоблаш учун умумий молекуляр массадаги айни молекуляр массанинг улушкини билиш лозим. Умумий молекуляр масса  $\sum M_i N_i$  ни ташкил қиласди, демак, ҳар бир молекуляр массанинг улуси ( $x_i$ ) куйидагига тенг:

$$x_i = \frac{N_i M_i}{\sum N_i M_i}$$

Агар ҳар бир молекуляр масса қийматини унинг молекуляр массадаги улушкига күпайтириб ва бу күпайтмаларни күшиб чиқилса, хосил бўлган қиймат ўртача вазний ёки ўртача муаллақ молекуляр масса дейилади.

$$M_1 x_1 + M_2 x_2 + M_3 x_3 + \dots = \overline{M}_w$$

ёки

$$\overline{M}_w = \frac{M_1 N_1 M_1}{\sum N_i M_i} + \frac{M_2 N_2 M_2}{\sum N_i M_i} + \frac{M_3 N_3 M_3}{\sum N_i M_i} + \dots$$

ёки

$$\overline{M}_w = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i}$$

в) ўртача молекуляр масса –  $\overline{M}_z$ . Бундан макромолекулаларнинг эритмадаги ҳолатини ифодалаш учун ва молекуляр массавий тақсимотни хисоблашда фойдаланилади.

$$\overline{M}_z = \frac{\sum N_i M_i^3}{\sum N_i M_i^2}$$

г) Полимер эритмаси қовушқоклигини аниклаш орқали ўртача қовушқоқчи ёки вискозиметрик молекуляр масса аникланади ва қуйидаги тенглама воситасида хисоблаб топилади:

$$\overline{M}_v = \left[ \frac{\sum N_i M_i^{1+\alpha}}{\sum N_i M_i} \right]^{1/\alpha}$$

бу ерда,  $\alpha$  – Марк-Кун-Хаувинк тенгламаси деб аталувчи  $[\eta] = K \cdot M^\alpha$  тенгламадаги даражаси.  $\overline{M}_v$  қиймати  $\overline{M}_w$  дан

амалда 20% дан ортиқ бўлмаган қийматта фарқ қилиши мумкин.  $\alpha = 1$  қийматда  $\bar{M}_n = \bar{M}_w$  бўлади.

Энди ўртача молекуляр массани ҳисоблашни аниқ мисолда кўрайлик.

Фараз қилайлик:

молекуляр массаси  $10^3$  бўлган полимердан 100 та,

молекуляр массаси  $10^4$  бўлган полимердан 200 та

молекуляр массаси  $10^5$  бўлган полимердан 300 та

бўлсин. У ҳолда полимернинг ўртача арифметик  $\bar{M}_n$  ва ўртача вазний  $\bar{M}_w$  молекуляр массаси қуидагича ҳисобланади:

$$\bar{M}_n = \frac{100 \cdot 10^3 + 200 \cdot 10^4 + 300 \cdot 10^5}{100 + 200 + 300} = 53500$$

$$\bar{M}_w = \frac{100 \cdot 10^6 + 200 \cdot 10^8 + 300 \cdot 10^{10}}{100 \cdot 10^3 + 200 \cdot 10^4 + 300 \cdot 10^5} \approx 94000$$

Келтирилган мисолдан кўриниб турибдики, полидисперс полимер учун ўртача арифметик молекуляр массанинг қиймати ўртача вазний молекуляр масса қийматига мос келмайди, шу билан бирга  $\bar{M}_w$  доимо  $\bar{M}_n$  дан катта бўлади. Мономолекуляр системалар учун  $\bar{M}_w = \bar{M}_n = \bar{M}_z = \bar{M}$ , бўлади;  $\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$  нисбат полимолекулярлик ўлчами ҳисобланади.  $\bar{M}_w$  – қиймати анча юқори молекуляр массали молекулаларга,  $\bar{M}_n$  – қиймати эса анча паст молекуляр молекулаларга сезгир.

Полимернинг фракцияланмаган полимолекуляр намунаси молекуляр массасини турлича усувлар билан аниқланганда ўртача молекуляр массанинг турли рақамий қийматлари олинади.

Оスマнетрик усул молекуляр массанинг ўртача арифметик қийматини беради, чунки осмотик босим концентрацияга, яъни молекулалар сонига bogliq. Нур ёйиш усули билан ўртача вазний молекуляр масса қиймати топилади. Ультрацентрифугалаш ва диффузия усувлари ўртача вазний молекуляр массага яқин қийматларни аниқлаш имконини беради.

Демак, турли хил усувлар билан фракцияланмаган полимер молекуляр массаси аниқланганда бир-биридан фарқланадиган ўргача қийматлар олинади. Ўта полимолекуляр полимерларнинг молекуляр массалари бир-биридан икки мартадан кўп фарқ килиниши мумкин. Фақат турли усувларда топилган полимер-

ларнинг молекуляр массаларининг қийматларигина бир-бирига мос келиши мумкин.

Агар полимер намунасини фракцияларга ажратиб (VII боб) ҳар бир фракциянинг оғирлиги ва молекуляр массаси аниқланса, молекуляр массалар бўйича интеграл тақсимланиши эгриси деб аталадиган боғлиқлик графигини чизиш мумкин.

## Юқори молекуляр биримлар синтез қилинадиган дастлабки моддалар

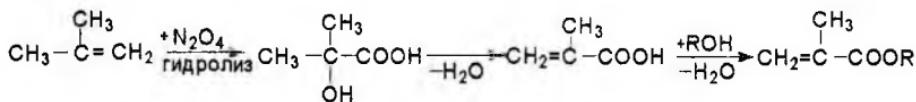
У ёки бу полимерни синтез қилиш икки босқичдан иборат бўлиб, унинг биринчиси дастлабки моддалар (мономерлар) бўлса, иккинчиси уларни полимерларга айлантиришдир.

Мономерлар қуий молекуляр моддалар бўлиб, молекулалари ўзаро таъсирашиб макромолекулалар ҳосил қиласди. Полимер ҳосил қилиш учун мономер молекуласи қўшбоғ тутиши, беқарор ҳалқа ёки камида иккита реакцион фаол функционал гурӯхларга эга бўлиши лозим.

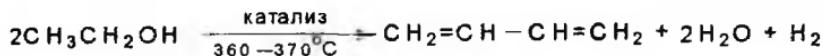
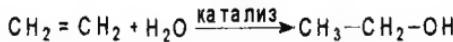
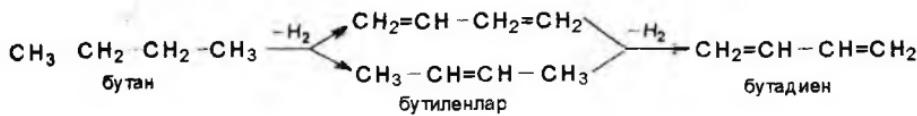
Мономерлар олишда нефть, табиий газ муҳим хомашё хисобланади, булардан ташқари тошқўмир ва бошқа қаттиқ ёқилғиларни қуруқ хайдаш маҳсулотлари ҳам хомашё сифатида ишлатилиши мумкин.

Этилен, пропилен ва бутилен бевосита нефть ва нефть фракцияларидан ёки йўлдош газдан крекинг ( $400\text{-}500^{\circ}\text{C}$ ) ёрдамида ёки катализитик дегидрогенлаш ( $340\text{-}450^{\circ}\text{C}$ ) усули билан олинади.

Этилен, пропилен ва изобутилен полимерлар олишда бевосита ишлатилиши ёки бошқа мономерлар олиш учун қайта ишланиши мумкин. Масалан, изобутилендан метакрил кислотаси ва унинг ҳосилаларини олишда бу усул катта аҳамиятга эга:

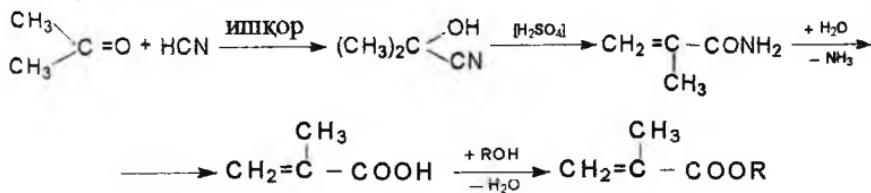


Саноатда бутадиен ёки бутиленни  $500\text{-}700^{\circ}\text{C}$  ҳароратда катализитик гидрогенлаш усули билан синтез қилинади; этиленни гидратациялаб олинган этил спиртидан ҳам фойдаланилади:

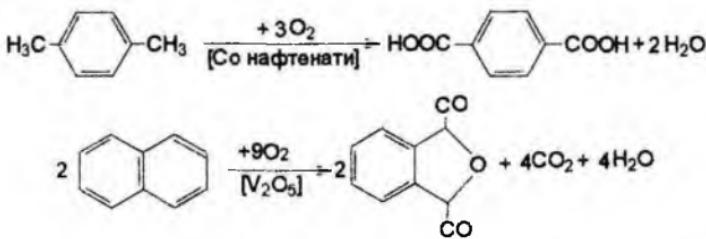


Тошкүмирдан олинган бензол күплаб ароматик қатордаги мономерлар синтези учун ишлатилади.

Кумолдан олинган ацетонни қайта ишлаб метакрил кислотаси ва унинг ҳосилалари олинади:

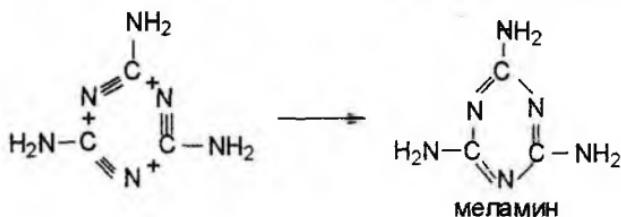
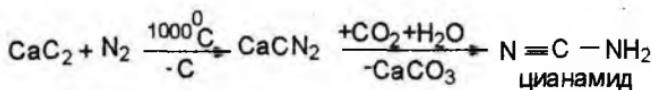


Нефть ёки тошкүмирдан олинган n-ксилолни оксидлаб терсфтал кислотаси, нафталиндан эса худди шу усул билан фтал ангидриди олинади:



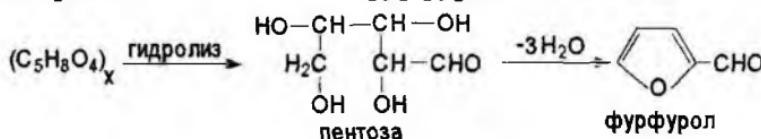
Метан (табий газ)дан мономерлар олиш уч асосий йұналиш бүйінча амалға оширилади: 1000°C атрофида кислород иштирекінде электрокрекинг (ёки пиролиз) қилиб ацетилен синтез қилиш ва ундан гидрогенлаш, хлорлаш ва оксидлаш реакциялары орқали этилсн, пропилен, стирол, винилацетат, акрилонитрил, бутадиен, изопрен, винилхлорид, винилфторидлар олиш шулар жумласидандыр.

Оқактош ва коксдан олинадиган кальций карбиди меламин олиш учун хомашә вазифасини үтайды:

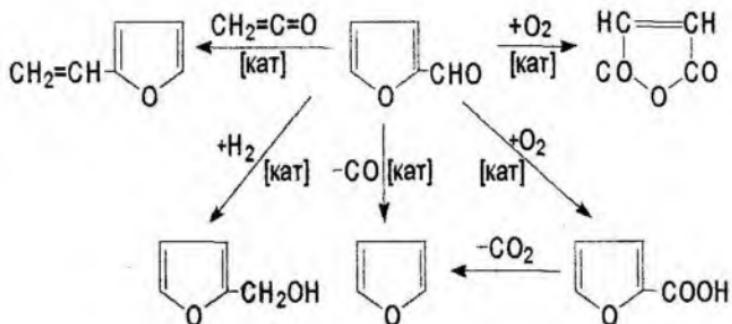


Винил мономерлар орасида фаол функционал гурухлар (карбоксил, эпоксид, альдегид, хлорметил, аминогурухлар ва ҳ.к.) туттандырылғанда алоқида ўринга зерттеңдік. Бундай мономерлар үшін кимёвий фаолликка зерттеңдік бүлгелер жасалады.

Нефть, газ ва күмір билан бир катарда мономерлар синтези үчүн үсимликтік хомаштасы ҳам ишплатилади. Буларга, биринчи навбатта, ёғоч пентозанлари ва кишлек хұжалигининг түрли хил чиқындыларини киритиш мүмкін. Уларни суюлтирилген кислоталар билан қайта ишлаб фурфурол олинади:



Фурфурол баъзи синтетик полимерлар ишлаб чиқаришда алифатик альдегидлар ўрнини босади, оксидланиб малеин ангидриди ҳосил қиласы, фурфурил спиртигача қайтарылади, декарбонилланиб фуранга айланади, кетен билан винилфуран ҳосил қиласы да жасалады.



## Күйи молекуляр бирикмалардан полимерлар олиш

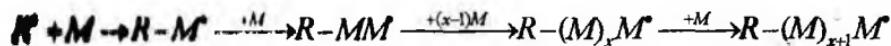
Мономерлардан полимерлар синтез қилиш учун иккита усул  
полимерлаш ва поликонденсатлаш ишлатилади.

*Полимерлаш* – моҳиятига кўра бирикиш реакциясининг  
маҳсулотлари ҳосил қўлмай жуда кўп мономер молекулаларининг  
Унга бир-бiri билан бирикишидан иборат, бунинг оқибатида  
полимор ва мономер бир хил элементар таркибга эга бўлади.

*Поликонденсатлаш* – кўйи молекуляр қўшимча маҳсулотлар  
(суи, НСІ, аммиак ва бошқалар) ажраб чиқиши билан борадиган  
жокори молекуляр бирикмалар ҳосил қилувчи жараён бўлиб, унга  
Уринполинш реакцияси деб қараш мумкин. Бунда ҳар бир мономер  
молекуласи худди шундай ёки бошқа мономернинг функционал  
гурухлари билан реакцияга кириша оладиган камидаги иккита  
функционал гурухлар (ОН, СООН, СІ, NH<sub>2</sub> ва х.к.)га эга бўлини  
лошим Поликонденсатлаш реакцияси билан олинган поли-  
мернинг полимерланиш реакцияси орқали ҳосил қилингандан  
фирқи шундаки, унинг элементар таркиби дастлабки мономер  
таркибига тўғри келмайди, чунки бу реакцияда қўшимча маҳсулотлар  
ҳосил бўлади.

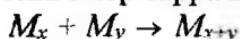
Полимерлаш ва поликонденсатлаш реакцияларининг  
колтирилган таърифлари асосан мономерлар ва полимерларнинг  
туннинши ва таркибидаги фарқни акс эттиради. Бундан ташқари,  
инада аҳамиятлироқ бўлган *полибирикши* реакциялари ҳам  
мавжуд бўлиб, улар поликонденсатлаш реакциясига ўхшаса-да,  
кўйи молекуляр қўшимча маҳсулотлар ажраб чиқиши билан  
формайди.

Полимерланиш жараёнининг ўзига хос томони шундаки,  
мономор молекулаларининг бирикиши R<sup>\*</sup>- фаол марказлар  
иштирокида амалга ошади ва ҳар бир бирикишдан кейин янги  
эркин радикал, яъни янги фаол марказ ҳосил бўлади:



**Реакция охирги эвено ўз** фаоллигини йўқотгунча ёки реакцион  
аралашмадаги мономор батамом тугамагунча давом этади.

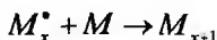
Поликонденсатлашда эса занжир ўсиши нафақат мономер молекулаларидаги, балки уларнинг ўзаро таъсиридан ҳосил бўлган маҳсулотлар таркибидаги функционал гурухлар ҳисобига боради. Бошқача айтганда, занжир ўсиш жараёнида полимерлашдаги каби мономер молекулалари қатори реакция давомида ҳосил бўлган анча йирик олигомер заррачалар ҳам қатнашади.



Полимерлаш ва поликонденсатлаш механизмларининг ўзига хос томонлари қуидаги белгилар билан характерланади:

### Полимерлаш

#### 1. Реакция схемаси:

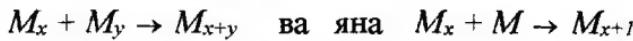


2. Юқори молекуляр бирикмалар занжирли реакция бошланиши биланоқ ҳосил бўлади ва реакциянинг охиригача аралашмада мономер ва катта молекуляр массали полимер бўлади. Реакция ҳаддан ташқари катта тезликда боради ва оралиқ маҳсулотларни ажратиб олиб бўлмайди.

3. Реакциянинг жуда юқори унумига етгунча реакция вактини ошириш амалда полимернинг молекуляр массасига таъсир килмайди.

### Поликонденсатлаш

#### 1. Реакция схемаси:

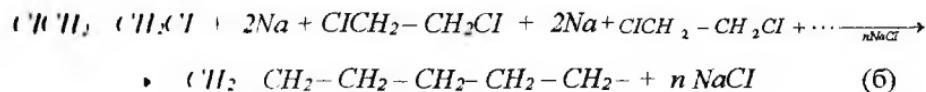
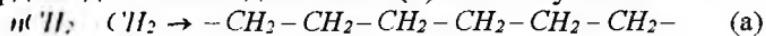


а) Юқори молекуляр бирикма реакция тўлиқ охиригача боргандагина ҳосил бўлади. Деярли дарҳол молекула ўлчами катта бўлмаган полимер молекулалари ҳосил бўлиши ҳисобига мономер тугайди, реакция давомида унча катта бўлмаган полимер (димер, тетрамерлар) молекулари ўзаро реакцияга киришиб макромолекулалар ҳосил қиласди. Бунда оралиқ маҳсулотларни ажратиб олиш мумкин.

б) Реакция давомида молекуляр масса ажралиб чиқувчи конденсат ҳисобига тўхтовсиз ўсиб боради ва реакция сўнггида юқори молекуляр бирикма ҳосил бўлади.

Умуман бир хил кимёвий таркибга эга бўлган полимерни ҳам полимерлаш, ҳам поликонденсатлаш ёрдамида синтез қилиш мумкин, аммо амалиётнинг кўрсатишига қараганда, биттасини қўллаш массадага мувофиқ бўлади. Масалан, назарий жиҳатдан

**полигліцелінін этиленни полимерлаб (а) ёки дихлорэтанни натрий мотаюн бердамыда поликонденсатлаб (б) олиш мүмкін:**



**Аммо амалийтда фақат биринчи усул (а) катта ақамиятта эга.**

### **Назорат саволлари ва машқлар**

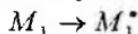
1. Юқори молекуляр бирикмалар нима учун полимерлар деб үзүт аталади?
2. Юқори молекуляр бирикмалар қуйи молекуляр бирикмалардан нимаси билан фарқ килади?
3. Юқори молекуляр бирикмалар қандай белгиларига күра синфланади?
4. Карбозанжирли ва гетерозанжирли полимерлар қандай синфларга бўлинади?
5. Ноорганик полимерларнинг қандай вакилларини биласиз?
6. Макромолекулаларнинг тузилиши ҳақида қандай назариялар бўлган?
7. Замонавий макромолекуляр тузилиш назариясининг асоси нималардан иборат?
8. Полимерлар қандай соҳаларда ишлатилади?
9. Полимерларнинг катта ақамиятта эга бўлган вакилларини айтининг.
10. Юқори молекуляр бирикмалар массасини ифодалаш усуллари.
11. Табиий ва синтетик полимерлар орасидаги фарқ нималардан иборат?
12. Полимерларнинг молекуляр массавий тақсимоти қандай аниқланади?
13. Полидисперслик деганда нимани тушунасиз?
14. Мономолекуляр полимерларнинг молекуляр массаси қандай бўлауди?

ривожланиш кетма-кетлик элементар актида иштирок этувчи барча молекулалар битта макромолекулага кимёвий боғлар воситасида бирикади.

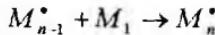
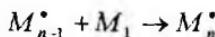
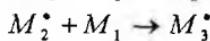
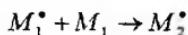
Хозирги вактда жуда күп кимёвий реакцияларнинг занжирли механизмда бориши исботланган. Буларга водород ва кислороддан сувнинг хосил бўлиши, кўплаб органик бирикмаларнинг хлорланиш ва оксидланиш реакциялари, нефть крекинги ва бошқаларни кўрсатиш мумкин. Бу туркумга занжирли полимерланиш ҳам киради. Занжирли реакциялар назарияси асосларини яратган муаллифлардан бири Н.Н. Семеновдир.

Занжирли полимерланиш учта элементар реакция: *фаол марказнинг ҳосил бўлиши, занжир ривожланиши (занжир ўсиши)* ва *занжир узилишидан* иборат. Бу реакциялар турли хил усуллар билан амалга оширилиши мумкин, аммо ҳаммасида ҳам куйидаги асосий жараёнлар содир бўлади:

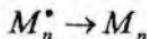
1. Фаол марказнинг ҳосил бўлиши



2. Занжир ривожланиши



3. Занжир узилиши



бу ерда,  $M_1$  – мономер молекуласи;  $M^{\bullet}$  – фаол марказ;  $M_2^{\bullet}, M_3^{\bullet}, \dots, M_{n-1}^{\bullet}, M_n^{\bullet}$  – ривожланаётган радикаллар;  $M_n$  – полимер молекуласи.

Занжирли полимерланиш элементар реакцияларининг умумий тавсифи одатдаги занжирли жараёнларнинг худди шундай боскичлари тавсифларидан фарқ қилмайди. Масалан, фаол марказлар ҳосил бўлиш реакцияси доимо катта энергия талаб қиласи ва бирмунча секин боради.

Занжир ривожланиши кам фаолланиш энергияси билан фарқланади ва бу реакциянинг тезлиги жуда катта бўлади. Занжир ривожланиш реакциясининг иссиклик эффекти доимо ижобий қийматга эга бўлади.

**Занжирнинг узилиш реакцияси ҳам катта бўлмаган фаолланниш энергияси билан тавсифланади ва анча юқори тезликда боради.**

Кўрниб турибдики, узилиш ракциясининг тезлигига нисбатан ривожланиш реакциясининг тезлиги қанча юқори бўлса, реакцион занжир узунлиги ва полимернинг молекуляр массаси шунчак катта бўлади. Шундай қилиб, реакцион занжир узунлиги (демик, полимернинг молекуляр массаси ҳам) занжирли полимерланиш жараёнининг элементар реакциялари тезликлари нисбатига боғлиқ.

**Занжирли полимерланиш реакциясининг фаол марказлари** ёки радикаллар (битта ёки иккита жуфтланмаган электрон туттаги электробетараф заррачалар) ёки ионлар (мусбат ёки манфий ишрекланган заррачалар) дир.

Фаол марказ табиатига кўра полимер ҳосил қилиш реакциялари радикал ва ион полимерланишга бўлинади. Занжирли полимерлашнинг бу икки хили механизми ва қўзғатиш усуллари турлича.

Термик полимерланиш, фотополимерланиш ва пероксидлар, ёки диазобирикмалар орқали иницирланган полимерлаш эркин радикаллар ҳосил бўлиши билан содир бўлади. Ион полимерланиш катализаторлар ( $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{SnCl}_4$ , ишқорий ва ишқорий-ср металлари, кислоталар ва металлорганик бирикмалар, комплекс катализаторлар) таъсирида боради ва шунинг учун **кимёвий полимерланиш** деб аталади.

### **Радикал полимерланиш**

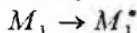
Системада жуфтланмаган электрон пайдо бўлиши билан нормал кимёвий боғнинг ўзгариши натижасида ҳосил бўладиган молекула ёки молекуланинг қисми эркин радикал деб аталади. Бу кимёвий боғларнинг нормал ҳолатида жуфтланмаган электрон туттаги туташ гурухлар элементларининг барча параметрлари на  $\text{O}_2$ ,  $\text{ClO}_2$ ,  $\text{NO}$  каби ноорганик бирикмаларга тааллуқли эмас, ишни улар эркин радикаллар туркумига кирмайди. Шунга карамай юқорида санаб ўтилган бирикмалар эркин радикаллар билин мажбуум умумийликка эга ва шунинг учун ҳам кўпинча улар эркин радикаллар билан биргаликда кўрилади. Заррачадаги

ривожланиш кетма-кетлик элементар актида иштирок этувчи барча молекулалар битта макромолекулага кимёвий боғлар воситасида бирикади.

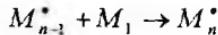
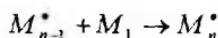
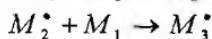
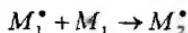
Хозирги вактда жуда кўп кимёвий реакцияларнинг занжирли механизмда бориши исботланган. Буларга водород ва кислороддан сувнинг хосил бўлиши, кўплаб органик бирикмаларнинг хлорланиш ва оксидланиш реакциялари, нефть крекинги ва бошқаларни кўрсатиш мумкин. Бу туркумга занжирли полимерланиш ҳам киради. Занжирли реакциялар назарияси асосларини яратган муаллифлардан бири Н.Н. Семеновдир.

Занжирли полимерланиш учта элементар реакция: *фаол марказнинг ҳосил бўлиши, занжир ривожланиши (занжир ўсиши)* ва *занжир узилишидан* иборат. Бу реакциялар турли хил усуллар билан амалга оширилиши мумкин, аммо ҳаммасида ҳам қўйидаги асосий жараёнлар содир бўлади:

1. Фаол марказнинг ҳосил бўлиши



2. Занжир ривожланиши



3. Занжир узилиши



бу ерда,  $M_1$  – мономер молекуласи;  $M^{\bullet}$  – фаол марказ;  $M_2^{\bullet}, M_3^{\bullet}, \dots, M_{n-1}^{\bullet}, M_n^{\bullet}$  – ривожланаётган радикаллар;  $M_n$  – полимер молекуласи.

Занжирли полимерланиш элементар реакцияларининг умумий тавсифи одатдаги занжирли жараёнларнинг худди шундай боскичлари тавсифларидан фарқ қилмайди. Масалан, фаол марказлар ҳосил бўлиш реакцияси доимо катта энергия талаб қиласи ва бирмунча секин боради.

Занжир ривожланиши кам фаолланиш энергияси билан фарқланади ва бу реакциянинг тезлиги жуда катта бўлади. Занжир ривожланиш реакциясининг иссиқлик эффекти доимо ижобий қийматга эга бўлади.

‘Занжирнинг узилиш реакцияси ҳам катта бўлмаган фаолланниш энергияси билан тавсифланади ва анча юқори тезликда бўриди.

Кўриниб турибдик, узилиш ракциясининг тезлигига нисбатан ривожланиш реакциясининг тезлиги қанча юқори бўлса, реакцион занжир узунлиги ва полимернинг молекуляр массаси шунчак катта бўлади. Шундай қилиб, реакцион занжир узунлиги (демак, полимернинг молекуляр массаси ҳам) занжирли полимерланиши жараёнининг элементар реакциялари тезликлари нисбатига боғлиқ.

Занжирли полимерланиш реакциясининг фаол марказлари эркин радикаллар (битта ёки иккита жуфтланмаган электрон туттаган электробетараф заррачалар) ёки ионлар (мусбат ёки манфий ионлардан заррачалар)дир.

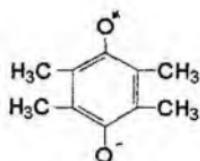
Фаол марказ табиатига кўра полимер ҳосил қилиш реакциялари радикал ва ион полимерланишига бўлинади. Занжирли полимерлашнинг бу икки хили механизми ва кўзгатиш усуллари туртнча.

Термик полимерланиш, фотополимерланиш ва пероксидлар, ано- ва диазобирикмалар оркали иницирланган полимерлаш эркин радикаллар ҳосил бўлиши билан содир бўлади. Ион полимерланиш катализаторлар ( $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{SnCl}_4$ , ишқорий ва ишқорий-ср металлари, кислоталар ва металлорганик бирикмалар, комплекс катализаторлар) таъсирида боради ва шунинг учун кимёвий полимерланиш деб аталади.

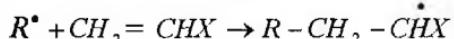
## Радикал полимерланиш

Системада жуфтланмаган электрон пайдо бўлиши билан нормал кимёвий боғнинг ўзгариши натижасида ҳосил бўладиган молекула ёки молекуланинг қисми эркин радикал деб аталади. Бу кимёвий боғларнинг нормал ҳолатида жуфтланмаган электрон туттаган туташ гурухлар элементларининг барча парамагнит тұщылыры ва  $\text{O}_2$ ,  $\text{ClO}_2$ ,  $\text{NO}$  каби ноорганик бирикмаларга тааллуқли әмас. Йынын улар эркин радикаллар туркумига кирмайди. Шунга карамай юкорида санаб ўтилган бирикмалар эркин радикаллар билан матълум умумийликка эга ва шунинг учун ҳам кўпинча улар эркин радикаллар билан биргаликда кўрилади. Заррачадаги

жуфтланмаган электронлар сонига күра моно-, ди- ва полирадикаллар дейилади ва улар электрбетараф ҳисобланади. Масалан, метилрадикал  $\cdot CH_3$ , этилрадикал  $\cdot C_2H_5$ , трифенилметилрадикал  $(C_6H_5)_3C^+$  ва х.к. электр зарядига эга эмас. Башқа тарафдан  $\cdot SO_3^-$ ,

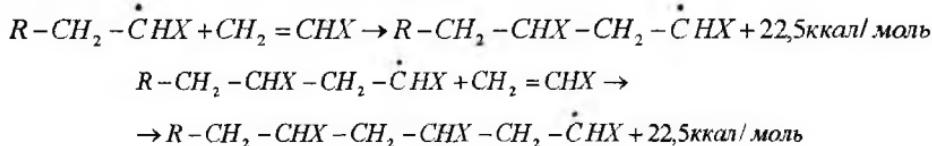


$\cdot SO_3^-$  каби заррачалар зарядга эга бўлиб ион-радикаллар номи билан маълум. Радикал полимерланишда фаол марказ вазифасини эркин радикал бажаради. Жуфтланмаган электрон ҳисобига эркин радикал турли хил мономерлар, жумладан тўйинмаган бирикмалар билан осон реакцияга киришади:



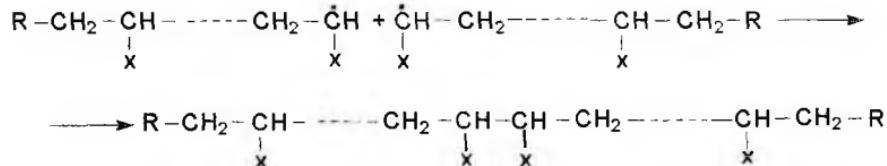
Занжир ривожланиш реакцияси эркин радикалнинг мономер молекуласи билан кетма-кет қатор элементар актлардан иборат, шу билан бирга ривожланаётган занжирнинг ўзи ҳам эркин радикал ҳисобланиб молекуляр массанинг ортиб боришини таъминлайди.

Занжир ривожланиши натижасида  $\pi$  - боғ  $\sigma$  - боғга айланади. Бу реакция  $\pi$  - ва  $\sigma$  - боғлар энергиялари фарқи ҳисобига иссиқлик чиқиши билан боради:

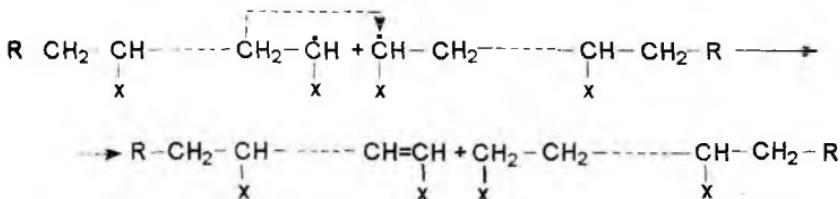


Жуфтланмаган электрон йўқолиши билан реакцион занжир узилади (ўсишдан тўхтайди). Шу сабабли икки радикалнинг ўзаро таъсири занжир узилишига олиб келади.

Бундай жараённинг энг оддий мисоли бўлиб эркин радикалларнинг ўзаро бирлашиш - рекомбинацияниш:



Ски диспропорциланиш реакцияси ҳисобланади:



Полимерланиш жараёнида занжир узатилиш реакциялари катта аҳамиятга эга.

Эркин радикалнинг хосил бўлиши мономер молекуласига узатиладиган катта миқдордаги энергия сарфланиши билан боғлик. Реакцион занжирни бошлаб берувчи радикалларнинг хосил бўлиш усулига биноан полимерланиш термик, фотокимёвий, электрокимёвий, радиацион ва моддий инициаторлар ёрдамида иницирлаш реакцияларига бўлинади.

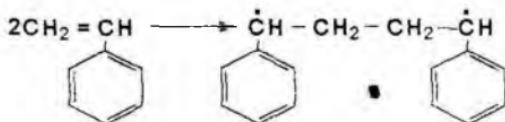
### Радикал полимерланишни иницирлаш усуллари

Полимерланишни бошлаш учун зарур иницировчи эркин радикаллар қуидаги усуллар билан олинади:

- мономерни қиздириш билан эркин радикаллар хосил килиш (термик иницирлаш);
- мономерни ультрабинафша ёруғлик билан нурлантириш (фотокимёвий иницирлаш);
- электр разряди воситасида мономер молекуласидан фаол марказлар хосил қилиш (электрокимёвий иницирлаш);
- мономерга ионлантирувчи нурлар – гамма- ва рентген нурлари, тезлаштирилган электронлар таъсир килиш (радиацион иницирлаш);
- мўйтадил (ўртача) хароратларда эркин радикаллар хосил қилиш билан парчаланадиган моддалар таъсирида (моддий иницирлаш).

Термик иницирлашда эркин радикаллар манбаи бўлиб мономерларнинг ўз молекулалари хизмат қиласи, масалан, стирол, метилметакрилат ва этилен. Амалда ўз-ўзича термик иницирланишдан фақат полистирол олишда фойдаланилади. Ҳақиқий термик полимерлаш жуда кам кузатилади, чунки кислород ва баъзи бошка моддалар инициаторлар, ингибиторлар

вазифасини ўташи мумкин; бу, айниқса, юқори ҳароратларда күзатилилади ва реакциянинг «ҳакиқий термик» табиатини бузиб күрсатади. Ҳакиқий термик полимерлаш факат стабил (барқарор) радикаллар хосил қилувчи стирол ва метилметакрилатда күзатилиши ишончли равишда исботлаб берилган. Термик полимерлашнинг умумий тезлиги мономер концентрацияси квадратига мутаносиб. Шу сабабли термик полимерланишни баъзан мономернинг икки молекуласи тўқнашишида боғлар узилиши натижасида аввалига бирадикал хосил бўлишидан иборат бимолекуляр реакция деб ҳам каралади:

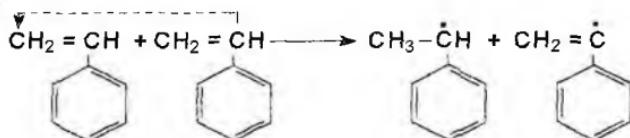


Хосил бўлган бирадикал мономер молекуласи билан тўқнашиб иницирловчи радикал хосил қиласди:



Бундай механизмнинг энергетик жиҳатдан имкони бўлса ҳам ( $\pi$ -боғни узиш учун керакли энергия маълум даражада янги  $\sigma$ -боғ хосил бўлиши ҳисобига компенсацияланади) унинг эҳтимоллиги кам, чунки бундай радикаллар хосил бўлган тақдирда ҳам дархол шаклланиши керак ёки бошқа ички молекуляр реакцияларга киришиши мумкин. Статистик ҳисоблашларнинг кўрсатишича, бунда узун занжирларнинг хосил бўлиш эҳтимоллиги ниҳоятда кам. Бунда Ч.Уоллинг<sup>1</sup> томонидан таклиф этилган бимолекуляр иницирлаш механизми анча ишончли:

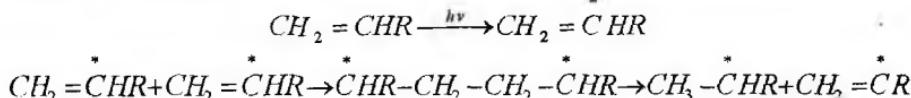
<sup>1</sup>Уоллинг Чивс Томсон (1916 й.) – Америкалик физик-химёгар, АҚШ Миллий ФА аъзоси.



Термик иницирлашнинг фаолланиш энергияси жуда юқори бўлгани учун термик полимерланиш жуда секин содир бўлиб, тезлиги эса ҳароратга бевосита боғлиқ бўлади. Шуларга қарамай термик полимерланиш узлуксиз равишда саноатда полистирол ишлаб чиқаришда кенг ишлатилади.

*Фотополимерланиш* кварт идишга солингган мономерга ёруғлик фильтри билан жиҳозланган симоб лампа билан ёритиб иницирланади; одатда азот атмосферасида тўлқин узунлиги 3000 Å бўлган нурдан фойдаланилади. Ёритиш даражасини осон бошқариш хисобига бу усул полимерланишини ўрганишда кенг қўлланилади.

Фотополимерланиш механизми тўлиқ аниқланмаган. Тахминларга кўра, ёруғлик квенти ютилганда молекулалар қўзголган ҳолатга келади ва трипет қўринишга ўтади. Трипетнинг мономернинг бошқа молекуласи билан таъсирланишидан бирадикал ҳосил бўлади ва сўнгра у монорадикалларга диспропорциланади:



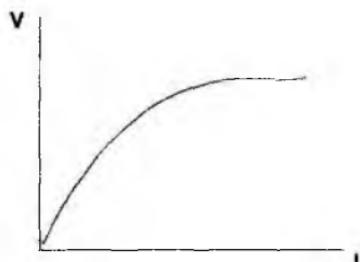
Қўзголган молекула мономернинг бошқа молекуласи билан тўкнашганида қўзголган молекуланинг спонтан (ўз-ўзидан) дезактивацияланиши содир бўлиши мумкин. Шу сабабли ёруғликнинг ютилган ҳамма квантлари ҳам полимер занжирининг ривожланишини иницирлайвермайди.

Фотоиницирлаш ҳароратга боғлиқ бўлмагани учун бу жараённинг фаолланиш энергияси нолга яқин. Фотополимерланиш тезлиги қўшимча фаол радикаллар ҳосил қилувчи манба – *сенсибилизаторлар* (пероксидлар, эритувчилар) иштироқида ортиши мумкин. Фотополимерланиш олиб бориладиган хона ҳароратида *сенсибилизаторлар* факат ёруғлик билан нурлантирилганда фаол радикалларга нарчаланади.

Фотополимерланиш реакциясининг тезлиги ёруғликнинг интенсивлигига боғлиқ бўлиб (2-расм), ёруғлик интенсивлигининг квадрат илдизи киймати билан белгиланади:

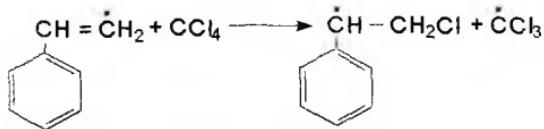
$$V = K \sqrt{I} \text{ ёки } V = K \cdot I^{0.5}$$

Фотополимерланиш хаво кислороди иштирокида секинлашади,



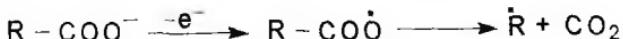
чунки бирламчи радикаллар мономер молекулаларига қараганда хаво кислороди билан катта тезликда реакцияга киришади. Аксарият мономерлар учун фотокимёвий иницирлаш самара-дорлиги углерод тўртхлорид иштирокида  $\alpha$ -метилстирол, аллилацетат, изопрен ва хлоропрен нинг фотополимерланиш тезлиги анча ортади.

Метилметакрилат ва аллил хлориднинг фотополимерланиш тезлиги  $\text{CCl}_4$  иштирокида ошмайди. Гексахлорэтан ва хлороформ ҳам мономерлар фотополимерланишини тезлашириди, аммо углерод тўртхлоридга қараганда анча суст бўлади.  $\text{CCl}_4$  таъсири винил бирикманинг қўзғолган молекулалари ва углерод тўртхлорид молекулалари орасида борадиган реакциянинг самарасидан деб тахмин қилинади:

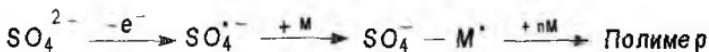


Электрокимёвий иницирлашида полимерланишни бошловчи фаол марказлар (эркин радикаллар, катион ва анионлар, ион-радикаллар) электр токи таъсирида вужудга келтирилади. Электрод жараён тури бўйича анод оксидланиш ёки катод қайтарилиш хилларига ажратилади; иницирлашда электрокимёвий инициаторлар (кўпинча, булар системанинг электр ўтказувчанинги ошириш учун қўшиладиган ионлар) иштирок этиши мумкин.

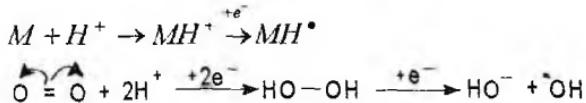
Анод оксидланишнинг ишлатилишига мисол сифатида оркин радикаллар манбай вазифасини алифатик карбон кислоталар анионлари ўтовчи реакцияни келтириш мумкин:



олинган  $R^+$ -радикаллар стирол, бутадиен, изопрен, винилацетат, метилметакрилат, винилхлорид каби мономерларнинг радикал полимерланишини иницирлашга қодир.  $SO_4^{2-}$  ионини худди шундай оксидлашда полимерланишнинг фаол марказлари радикаллар эмас, анион-радикаллар ҳисобланади:



Катод қайтарилишда электрокимёвий инициаторлар сифатида водород ионлари, протонланган мономерлар, кислород ва ҳ.к. хизмат қилиши мумкин:

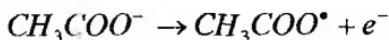


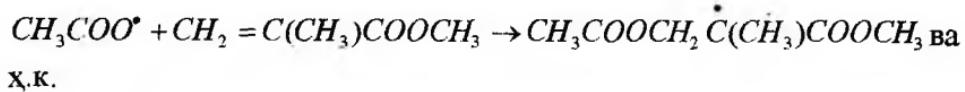
Бу каби радикал иницирлаш усуллари одатда паст унумли полимер олишга олиб келади, чунки жуфтланмаган электронга эга бўлган радикаллар мономернинг асосий массаси жойлашган эритма ичига кириб бормай электродда осон адсорбилинади; бунинг ўрнига улар электрод сиртида димерланади (рекомбилинади):



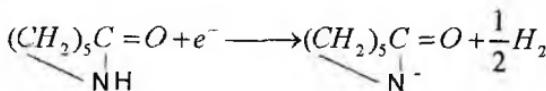
Кўйида электрокимёвий полимерлашнинг баъзи хил мисоллари келтирилади.

1. Ацетатлар ва сирка кислотаси иштироқида метилметакрилатни радикал полимерлашнинг анодли иницирланиши:

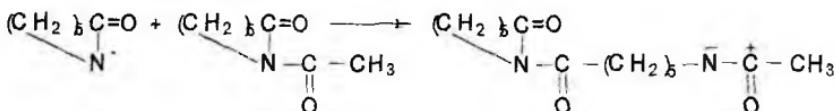




2. Натрий бензоат ва N-ацетилкапролактам иштирокида катодда N-капролактам суюкланмаси анион полимерланишининг иницирланиши:



Капролактам

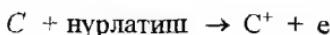


N-капролактам

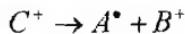
*Радиацион полимерлаши* – мономерларни  $\alpha$  -,  $\beta$  -,  $\gamma$  - нурлари, рентген нурлари, теззлатилган электронлар ва бошқа юқори энергияли заррачалар билан нурлантирилганда ҳам полимерланиш реакциясини иницирловчи эркин радикаллар ҳосил бўлади.

Кичик унумли ўзгаришларда радиацион полимерланиш фотокимёвий полимерланиш қонуниятларига бўйсунади. Ўзгаришнинг анча юқори унумларида радиацион полимерланиш жараёни анча мураккаблашади.

Кимёвий самаралар нурлатиш турига кўра сифат жихатидан бир хил бўлиб, миқдорий жихатдан бир-биридан фарқланади. Молекуляр қўзғолиш орқали радикаллар ҳосил бўлиши худди фотокимёвийдагидек, аммо ионлантирувчи нурлатишнинг энергияси жуда юқори бўлганлигидан бу жараён электрон ажраб чиқиши ва модда молекуласининг ионланиши билан содир бўлади:



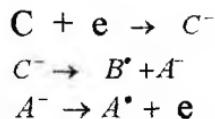
Шунинг учун ҳам бундай нурлатиш ионлантирувчи нурлатиш деб аталади. Ҳосил бўлган катионнинг диссоциланишидан эркин радикал ҳосил бўлади:



Ажраб чиққан электрон  $B^+$  катионга бирикиб бошқа радикал ҳосил қилиши мумкин:



Радикал ҳосил бўлишига бундан ташкари С томонидан электронни бириктириб олиниши билан иницирланадиган қуидаги кетма-кет реакциялар ҳам олиб келиши мумкин:



Олефинлар радиолизида ионлар ва эркин радикаллар юқоридаги тартибда ҳосил бўлади. Бундай заррачалар полимерланишни иницирлаши мумкин. Реакция шароитига қўра, полимерланиш радикаллар, катионлар ёки анионлар таъсирида иницирланади. Кўп ҳолларда полимерланиш ионлаштирувчи нурлар таъсирида радикал механизмда боради. Ионлар фақат паст ҳароратлардагина иницирланган полимерлаш учун барқарор бўлаолади. Хона ҳарорати ёки нисбатан юқори ҳароратларда ионлар бекарор бўлади ва диссоциланиб радикаллар ҳосил қиласи.

Радикалли радиацион полимерланишнинг кинетик характеристикалари фотолитик жараёнлардагидек бўлади.

Ҳосил бўладиган эркин радикаллар микдори тушаётган нур микдорига боғлиқ:

$$[R^\bullet] = k \cdot I$$

Бу радикаллар мономер молекулалари билан таъсиралишиб иницирловчи радикаллар ҳосил қиласи:

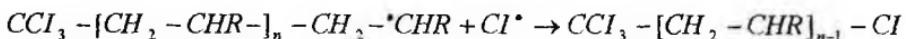


Иницирловчи радикаллар мономернинг кейинги молекулалари билан реакцияга киришиб ривожланиши жараёнини бошлиб беради.





миқдорининг ортишига, балки ўсаётган радикалларга бирикиб унинг ривожланишини ҳам тўхтатиб қўяди:



Ҳосил бўладиган радикаллар миқдорининг ортиши билан ўртача полимерланиш даражаси пасаяди. Радикал радиацион полимерланиш тезлиги жараённи полимер учун эритувчи бўлмаган мухитда ёки эмульсияда олиб борилганда ҳам ортади.

Радиацион полимерланиш ҳосил бўлган макромолекула-ларнинг деструкцияси ва полимер занжиридан кўчувчан атомлар ва гурухларнинг ажраб чиқиши билан боради. Радиацион усул билан полимерланиши қийин бўлган (масалан, аллил спирти ва унинг ҳосиллари) мономерлардан полимерлар олиш, карбонил бирикмалар, нитриллар, изоцианатлар, элементорганик ва ноорганик мономерларни полимерлаш мумкин; шу усул билан олинган полимерлар таркибида инициатор қолдиқлари бўлмайди ва шу сабабли улар тиббиёт ва электроникада ишлатилиади.

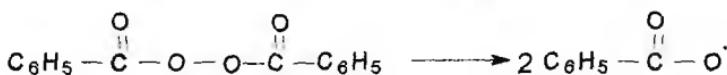
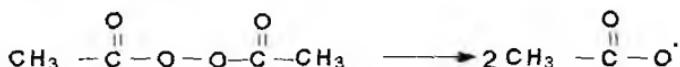
Юкорида кўрилган радикал полимерланиш усуллари иницирлаш тезлигининг пастлиги, кам унумлилиги ва деструкция каби қўшимча жараёнлар кетиши муносабати билан амалиётда кенг қўлланилмайди. Шу сабабли полимерлашни кўпроқ полимерлаш шароитида эркин радикалларга осон парчаланадиган маҳсус моддалар иштирокида амалга оширилади.

### Моддий инициаторлар ёрдамида иницирлаш

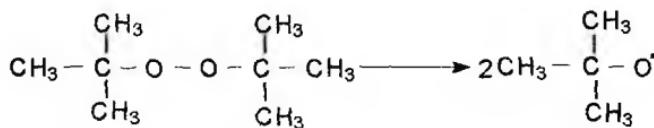
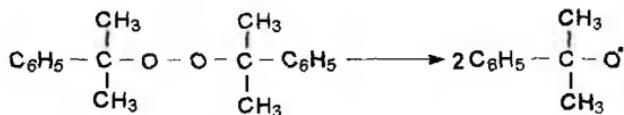
*Моддий инициаторлар ёрдамида полимерлаш саноатда ва илмий тадқиқот амалиётида энг кўп ишлатилиадиган полимерлашни иницирлаш учун кенг таркалган эркин радикал ҳосил киладиган усуллариди.*

Инициаторлар сифатида ишлатилиадиган бирикмаларга боғларининг диссоциланиш энергияси 25-40 ккал/моль бўлган моддаларни киритиш мумкин. Диссоциланиш энергиясининг киймати бундан юкори ёки паст бўлган бирикмалар жуда секин ёки тез парчаланади. Бу талабга O-O, C-C, N-O боғлар тутган синф бирикмаларининг баъзиларигина жавоб беради. Буларнинг орасида факат пероксидлар ва диазобирикмалар

радикаллар майбай сифатида күпроқ ишлатилади. Кенг миқёсда ишлатыладын пероксидларга ацилпероксидлар синфига киругчы ацетил пероксид ва бензоил пероксидни



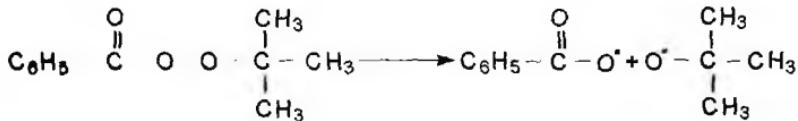
алкилпероксидлардан күмөл ва трет-бутил пероксидларни



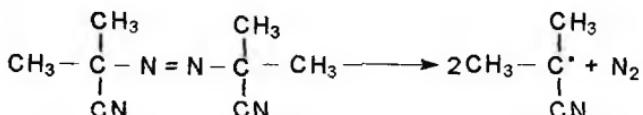
гидропероксидларни, масалан трет-бутил ва күмөл гидропероксидларини



ва перэфирларни, масалан трет-бутилпербензоатни киритиш мүмкін:

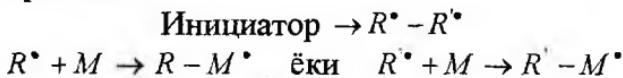


Пероксидлардан ташкари, азобирикмалардан 2,2-азобисизобутиронитрил [ёки изо-мой кислотаси динитрили (ДАК)] амалиётда ўз ўрнини топган:

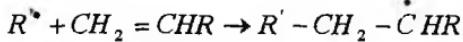
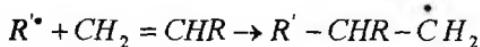


Азобирикмалардан C-N боғнинг мустаҳкамлиги бирмунча юқори 70 ккал/моль, аммо унинг осон парчаланиши шу жараёнда ҳосил бўладиган азот молекулаларининг юқори барқарорлиги билан боғлиқ.

Полимерлаш реакциясининг умумий тезлиги иницирлаш тезлиги билан белгиланади, шунинг учун бошланғич радикалларнинг, қўшимча жараёнлар содир бўлиш имкониятининг камайиши билан бир вактда, ҳосил бўлиш тезлигининг ортиши катта амалий аҳамиятга эга. Қўшимча жараёнлар минимал содир бўлганида полимерланиш реакциясидаги иницирлашнинг юқори тезлигига маҳсус инициаторлар қўллаш билан эришилади. Инициаторлар сифатида эркин радикаллар ҳосил қилиш билан осон парчаланадиган моддалар ишлатилади. Инициаторнинг парчаланиши ҳароратни кўтариш ёки инициатор билан реакцияга киришадиган маҳсус моддалар – промоторлар қўшиш билан тезлатилади. Инициаторнинг парчаланишидан ҳосил бўладиган бирламчи (бошланғич) радикаллар мономер молекулалари билан реакцияга киришади:



Агар  $\text{CH}_2 = \text{CHR}$  туридаги винил бирикма полимерланаётган бўлса, икки хил бошланғич радикал ҳосил бўлиши мумкин:

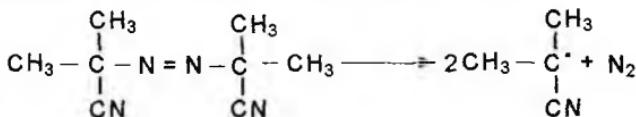


Келтирилган иккала реакция бўйича бошланғич радикалларнинг ҳосил бўлиш эҳтимоллиги бир хил эмас, бу радикалларнинг фаоллиги ҳам турлича. Иккинчи реакциянинг

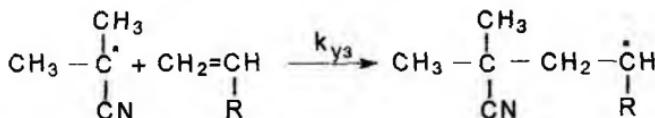
бориши үчун, биринчисига қараганда, бирмунча кам фаолланиш энергияси талаб этилади, шу билан бир қаторда иккинчи тур радикаллар анча барқарор. Мономернинг инициатор радикалига  $CH_2$ , гурух томонидан уланишга доимо  $CHR$  гурухи учун пайдо бўладиган ва ўриндош R радикал хажмининг ортиши билан ортадиган стерик тўсикнинг йўклиги имкон яратади. Шунинг учун кўп ҳолларда бошланғич эркин радикалнинг тузилиши иккинчи схемага мос келади.

Шунга кўра, радикал полимерланиш реакциясини қуидаги схема бўйича ифодалаш мумкин:

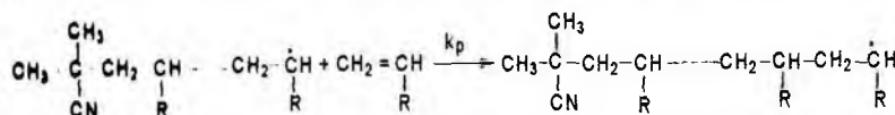
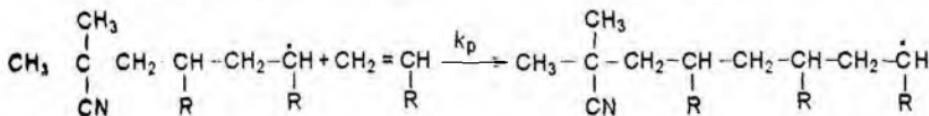
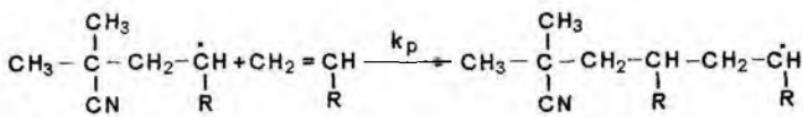
### I. Иницирлаш реакцияси (инициатор - ДАК)



Ҳосил бўлган диметилцианметил мономер молекуласи билан бириқиб реакцион занжирни бошлайди:

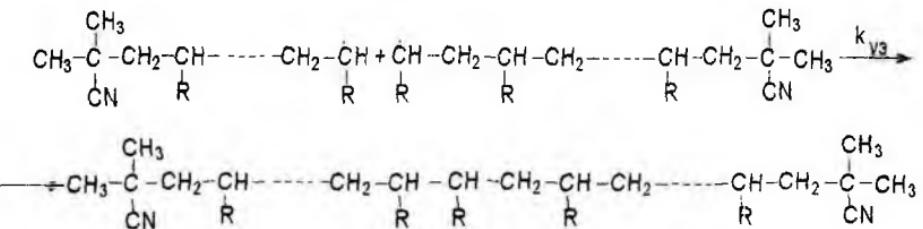


### II. Занжирнинг ривожланиши

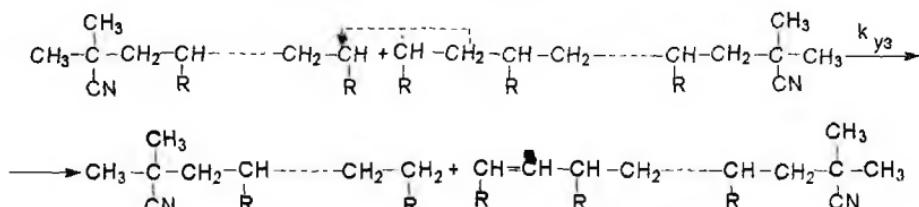


### III. Занжир узилиши:

- а) рекомбинацияланиш реакцияси орқали



б) диспропорцияланиш реакцияси оркали



Занжир узилиш реакцияларидан күриниб турибдики, радикал полимерланишда ҳосил бўладиган маҳсулот полидисперс бўлади.

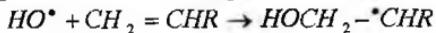
Полимерлашда кўпинча оксидланиш-қайтарилиш инициаторларидан ҳам фойдаланилади. Юқорида айтиб ўтилганидек, бундай ҳолларда инициатор билан биргаликда қайтарувчи – *промотор* ишлатилади. Оксидланиш-қайтарилиш реакцияси натижасида полимерланишни иницирловчи эркин радикаллар ҳосил бўлади. Бундай иницирлашнинг ўзига хослиги шундаки, унинг фаолланиш энергияси жуда паст бўлиб 12-20 ккал/мольни ташкил киласиди (инициаторнинг термик парчаланишида эса бу 30 ккал/мольга яқин). Бу эса полимерланиш жараёнини реакция кинетикасининг ва олинадиган полимер хоссаларининг ўзгаришига олиб келувчи анча паст ҳароратларда олиб боришига имкон беради.

Қайтарувчилар сифатида икки валентли темир ва бошқа металлар тузлари, сульфидлар, тиосульфатлар, пирогаллол, оксикислоталар, оксиальдегидлар ишлатилади.

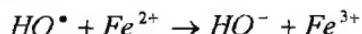
Водород пероксиди ва икки валентли темир тузлари орасидаги оксидланиш-қайтарилиш реакцияси вақтида гидроксил эркин радикаллари ҳосил бўлади:



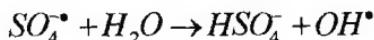
Хосил бўлган  $OH^{\bullet}$  радикали мономер молекуласи билан реакцияга киришиб реакцион занжирни бошлаб беради



ёки икки валентли темир билан  $HO^{\bullet}$  радикали реакцияга киришиб  $HO^-$  ионига айланади:

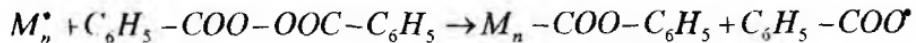


Ионнинг  $Fe^{2+}$  билан таъсирида эркин радикалнинг ионга ўтишини камайтириш учун реакцион аралашмага жуда кичик микдорда, мономерга нисбатан 0,001%,  $Fe^{2+}$  тузи қўшилади. Персульфатларнинг тиосульфатлар билан ўзаро оксидланиш-кайтарилиш реакцияси гидроксил радикали ҳосил бўлишига олиб келади:



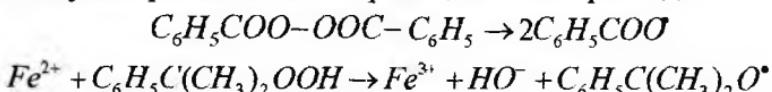
Инициаторларнинг камчилиги шундаки, улардан ҳосил бўлган радикалларнинг ҳаммаси ҳам иницирлаш реакциясида иштирок этолмай ўсаётган занжирга бирикиб, уни узиб қўйиши мумкин. Шунинг учун ҳам инициаторларнинг самарадорлиги кичик бўлади. Иницирлаш самарадорлиги мутлақ катталик эмас, у мономернинг табиати, мухит, инициатор концентрацияси, реакция хароратига боғлик. Иницирлаш самарадорлиги кўп ҳолларда 0,3-0,7 орасида бўлади. Инициаторнинг бундай самарасиз сарфланиши қўйидаги икки реакция билан тушунтирилади.

1. Инициатор ривожланаётган радикаллар таъсирида индукцияланиб парчаланади:



Бу реакция занжирнинг инициаторга узатилиши дейилади ва қу-Нироқда кўриб чиқилади. Инициаторнинг бундай парчаланиши натижасида радикаллар концентрацияси ўзгармайди, чунки янгидан ҳосил бўлган радикал ( $C_6H_5COO^{\bullet}$ ) янги полимер занжирини иницирлайди, лекин бундай реакция натижасида инициатор ортиқча сарфланади. Инициатор молекуласи парчаланади, аммо мономернинг полимерга айланиш микдорида ўзгариш содир бўлмайди.

2. Иницирлаш жараёнининг биринчи босқичида ҳосил бўлган радикалларнинг қўшимча реакцияси. Парчаланишнинг биринчи босқичида ҳосил бўлган баъзи бирламчи радикаллар, масалан, куйидаги реакцияларда полимерланишни иницирлаш ўрнига бетараф молекулалар ҳосил қилиш реакциясига киришади:



Иницирлаш самарадорлиги (f) ни муҳокама қилганда, айни шу реакция назарда тутилади. Иницирлаш самарадорлиги иницирланган полимерланишда иштирок этадиган инициаторнинг биринчи парчаланиш босқичида ҳосил бўлган радикаллар улуши сифатида белгиланади. Иницирлаш самарадорлиги индуцирланган парчаланиш натижасидаги сарфини ҳисобга олмайди.

### Радикал полимерланишдаги занжир узатилиш реакциялари

Иницирлаш самарадорлигининг паст бўлиш сабабларидан яна бири, юқорида айтиб ўтилганидек, занжир узатилиш реакциялариидир. Радикал полимерланиш одатда ривожланаётган макрорадикалларнинг кимёвий боғ ҳосил қилиш қобилиятига эга бирикмалар билан таъсирлашиши натижасида вужудга келадиган занжир узатилиш жараёнлари билан мураккаблашади.

Занжир узатилиш реакцияси натижасида ривожланаётган нофаол молекуладан кўчувчан атом ёки атомлар гурухини тортиб олиб дезактивацияланади, нофаол молекула эса радикалга айланиб янги кинетик занжир ўсишини бошлаб беради:



Занжир узатилиши оқибатида моддий занжир ўсишдан тўхтайди, полимерланиш тезлиги эса деярли ўзгармайди:  $k_{ин} > k_p$  да тезлик ошса,  $k_{ин} < k_p$  камаяди.

Занжир узатилиши реакцион системадаги барча компонентлар – мономер, инициатор, эритувчи, полимер ва х.к. га

**Бүлини мумкин.** Занжир узатилиш реакциясини ҳисобга олинса, үргича полимерланиш даражаси ривожланиш реакциясининг маториал занжир тұхташига олиб келувчи, бимолекуляр үзүлүштің ҳисобга олганда ҳам, барча реакциялар тезликлари иштеп алынып, үзүлүштің қызығынан шығады. Умумий холосалар қилиш учун полимерланиш даражасининг тескари қийматидан фойдаланиш **Күләллік Бұлысы**:

$$\frac{1}{P} = \frac{k_{\text{ин}}[m^*]^2 + k_{\text{ин}}[I][m^*] + k_s[S][m^*] + k_m[M][m^*]}{k_p[M][m^*]} = \frac{k_0[m^*]}{k_p[M]} + \frac{k_{\text{ин}}[I]}{k_p[M]} + \frac{k_s[S]}{k_p[M]} + \frac{k_m}{k_p} \quad (3.6)$$

Бұра ердай,  $[m^*]$  – радикаллар концентрацияси;  $[I]$  – инициатор концентрацияси;  $[M]$  – ва  $[S]$  – мономер ва эритувчи концентрациялари.

Радикаллар концентрациясими  $[m^*] = \frac{V}{k_p[M]}$  ифодага алмаштырысак:

$$\frac{1}{P} = \frac{k_{\text{ин}} \cdot V}{k_p^2 [M]^2} + C_{\text{ин}} \frac{[I]}{[M]} + C_s \frac{[S]}{[M]} + C_M \quad (3.7)$$

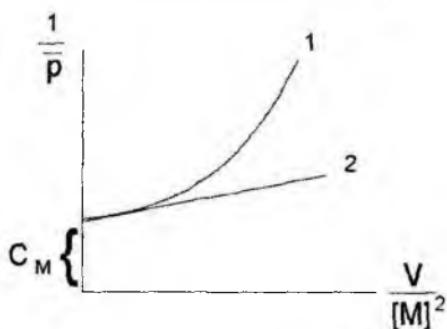
Бұра ердай,  $C_{\text{ин}}, C_s, C_M$  – инициатор, эритувчи ва мономерга занжир үзатилиш нисбий константалари. (3.7) тенглама радидал полимерланиш кинетикасининг асосий тенгламаси бўлиб, полимерланиш даражасининг жараён тезлигига боғликлигини ифодайди. Бу тенглама ва унинг модификацияланган шакллари занжир үзатилиш константалари ва  $k_p/k_{\text{ин}}^{0,5}$  нисбатининг қийматларини аниқлауда ишләтилади.

Занжир узатилиш кузатилмаган холларда (3.7) тенглама бирмұнча сөздәлашади:

$$\frac{1}{P} = \frac{k_{\text{ин}} \cdot V}{k_p^2 [M]^2} + C_{\text{ин}} \frac{[I]}{[M]} + C_M \quad (3.8)$$

$$\frac{1}{P} = \frac{k_p \cdot V}{k_p^2 [M]^2} + C_{\text{ин}} \frac{k_p \cdot V^2}{k_p^2 \cdot 2f \cdot k_{\text{ин}} [M]^3} + C_M \quad (3.9)$$

Занжир узатилиш реакцияларыда иштирок этмайдиган инициаторлардан фойдаланганда тажриба натижалари  $\frac{1}{P} - V/[M]^2$  координатларыда түгри чизик ҳосил қиласы; занжир узатилишда инициатор иштирок этса, түгри чизик эгрига айланади (5-расм). Иккала ҳолда ҳам мономерга занжир узатилиш реакцияси константаси  $C_m$  нинг қиймати түгри чизикнинг ордината үки билан кесишганды ҳосил бүлгап кесмадан анықланады.



5-расм.  $\frac{1}{P} - \frac{V}{[M]^2}$  боғликтеги графиги.

1-инициатор занжир узатилишда иштирок этади;  
2- инициатор занжир узатилишда иштирок этмайды.

*Инициаторга занжир узатилиши.* Бу инициатор молекуласы ривожланаётган радикаллар билан таъсирлаша оладиган фаол боғлар (күпинча, парчаланганда иницирловчи радикаллар ҳосил қилувчи)га эга бүлгап холлардагина содир бўлиши мумкин. Масалан, трет-бутил гидропероксидидан фойдаланганда инициатор орқали занжир узатилиши қуйидаги схемага биноан юқори даражада содир бўлади, шу билан бир вақтда азо-изомой кислотаси динитрили орқали занжир



узатилиш реакцияси содир бўлмайди.

Инициаторга занжир узатилиш константаси  $C_{in}$  қийматини топиш учун (3.9) тенгламани қуйидаги кўринишга келтирилади:

$$\left(\frac{1}{P} - C_m\right) \frac{1}{V} = \frac{k_{y2}}{k_p^2 [M]^2} + C_{in} \frac{k_{y2} \cdot V}{k_p^2 \cdot 2f k_{nap} [M]^3} \quad (3.10)$$

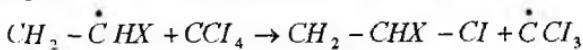
Бу тенгламадан кўриниб турибдики, тажриба натижалари асосидаги  $\left(\frac{1}{P} - C_m\right) \frac{1}{V} - V$  координатларыда чизилган графикдан бурчак тангенси орқали, иницирлаш тезлиги константаси ва  $k_{y2}/k_p^2$  қийматларини билган ҳолда,  $C_{in}$  ни ҳисоблаб топиш

мумкини Аттар мономерга занжир узатилиш константаси жуда кинчик бўлса, (бу кўп ҳолларда кузатилади) куйидаги (3.8) тенгламанинг содалаштирилган шаклидан фойдаланиш мумкин:

$$\left( \frac{1}{P} - \frac{k_p \cdot V}{k_p^2 [M]^2} \right) = C_{\text{шн}} \cdot \frac{[I]}{[M]} \quad (3.11)$$

Графикдаги тўғри чизиқнинг бурчак коэффициенти  $C_{\text{шн}}$  нинг қийматини беради.

**Эритувчи занжир узатилиши.** Бундай занжир узатилиши, күшинчи макрорадикалнинг эритувчи молекуласидан водород ёки галоген атомини тортиб олиши орқали содир бўлади, масалан:



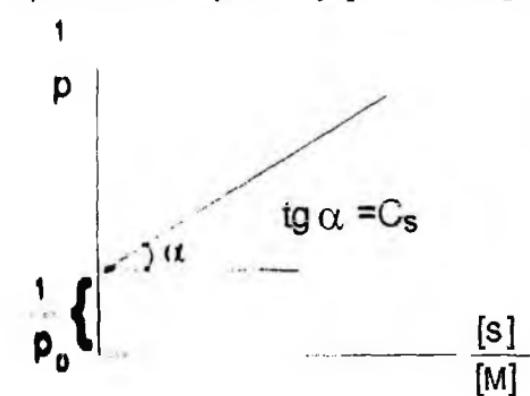
Эритувчи молекуласидан ҳосил бўлган бу янги радикал мономерининг полимерланишини давом эттиради.

Эритувчи молекуласи орқали занжир узатилиш реакцияси тескини қўйидаги тенглама билан ифодаланади:

$$V_s = k_s [R'] [S]$$

бунда,  $k_s$  – эритувчи молекуласи орқали занжир узатилиш реакцияси тезлик константаси;  $[S]$  – эритувчи концентрацияси, моль/л.

Майо полимерланиш даражаси тескари қиймати  $\frac{V}{P}$  нинг эритувчи ва мономер концентрациялари нисбати  $[S]/[M]$  га боғлиқлик графигидан фойдаланиб стиролнинг термик полимерланишини мисолида эритувчи молекуласига занжир узатилиш миндорий характеристикасини аниқлаш мумкинligини кўрсатди. Бундай ҳосил бўлган тўғри чизиқлар (6-расм) куйидаги



6-расм. Эритувчига занжир узатилиш

Майо тенгламасига мос келади:

$$\frac{1}{P} = \frac{1}{P_0} + C_s \frac{[S]}{[M]} \quad (3.12)$$

Бу ерда  $P_0$  – эритувчи иштирокисиз полимерлагандаги полимерланиш дарајаси.  $C_s$  ни аниқлашда  $V/[M]^2$  нисбат барча тажрибаларда ўзгармай туриши керак, зарурат туғилга-

константасини аниқлап. ниге эса уни *инициатор* концентрациясини ўзгартыриш йўли билан тұғрилаб туриш мүмкін.

Эритувчига занжир узатилиш константалари қиймати 1-жадвалда көлтирилген. Тури хил мономерларнинг полимерланишида энг инерт эритувчи бензол ( $C_s \approx 10^{-5}$ ), сүнгра углеводородлар, спиртлар ва кислоталар ( $C_s \approx 10^{-4}$ ) ҳисобланади. Занжир узатилиш реакциясида иккиласамчи ва, айникса, учламчи углерод атомли эритувчилар жуда фаол.

### **Баъзи бирикмаларга занжир узатилиш нисбий константалари**

$C_s \approx 10^{-4}$  қийматлари, ҳарорат  $60 - 70^\circ\text{C}$

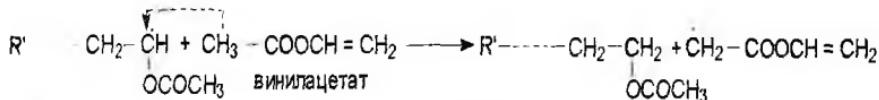
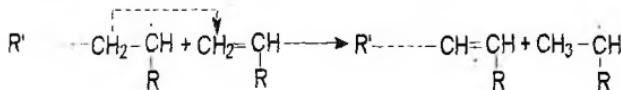
1 - жадвал

Занжир узатувчи	Мономер			
	Стирол	Акрилонитрил	Метилметакрилат	Винил-ацетат
Бензол	0,023	2,46	0,83	2,4
Циклогексан	0,063	2,06	6,0	7,0
н-бутил спирти	0,8	15,42	0,25	20,0
Диметилсульфоксид	0,5	0,8	-	-
Триэтиламин	7,1	3800	1900	370
Углерод тұртхlorиди	98	1,2	2,4	7300
Углерод тұртбромиди	22000	1900	2700	390000
н- бутилмеркаптан	21000	-	-	480000

Баъзи бирикмалар, масалан  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CBr}_4$  лар учун  $C_s \geq 1$ . Полимерларнинг молекуляр массасини тартибга солувчилар (регуляторлар) деб аталувчи бундай юқори фаол занжир узатгичлар синтез жараёнида полимерлар молекуляр массасини чеклаша ишлатылади. Ишлаб чыкаш шароитларида полимерлаш 100% га яқин чуқур унумгача олиб борилади. Шунинг учун  $C_s$  нинг 1 дан фарқланиши полимерланиш жараёнида  $[S]/[M]$  нисбатнинг

Уничишига олиб келиши мумкин, бу эса, ўз навбатида нихоятда полидисперс полимер ҳосил бўлишини таъминлайди.

Мономерга занжир узатилиши реакцияси мономер молекуласи ривожланаётган макрорадикаллар билан таъсирилашиш қобилиятига эга бўлган водород, галоген ёки бошка харакатчан ионлар тутса содир бўлиши мумкин. Бу сўнгги звеноси қўшибонги макромолекулалар ёки тўйинган полимер заррача ва үйинмаган радикал ҳосил бўлишига олиб келади; янги радикаллар дастлабкиларидан фарқли ўлароқ инициатор колдиклари  $R'$  тутмайди:



Кўриниб турибдики, бу ҳолатда нисбатан паст фаол қўшибонга эга бўлган, аммо унинг очилишидан нихоятда реакцион қобилиятили ва мономернинг метил гурухидан водородни осонликча тортиб олувчи радикаллар ҳосил килувчи винилацетат шахида эътиборга эга. Бу реакция полимерланиш реакцияси билан рақобатлашиб тармоқланган макромолекулалар ҳосил бўлишига олиб келади.

Мономерга занжир узатилиши ҳамда унинг полимерланиш даражасига таъсири юкорида келтирилган усулларга мос ривиншида аникланади.

Мономерга занжир узатилиш реакцияси тезлигини қўйидаги тенглама орқали ифодалаш мумкин:

$$V_m = k_m [R'] [M]$$

Бунда,  $k_m$  мономерга занжир узатилиш тезлик константаси.

Шундай килиб, занжир узатилиш константалари қўйидагича ифодаланиади ва худди эритувчига занжир узатилиш ҳолатида гидек аникланади.

**Мономерга занжир узатиш**

$$C_M = \frac{k_{\text{узат}}}{k_p} \cdot [M] \quad (3.13)$$

Эритувчига занжир узатиши

$$C_s = \frac{k_{\text{узат}}}{k_p} \cdot [S] \quad (3.14)$$

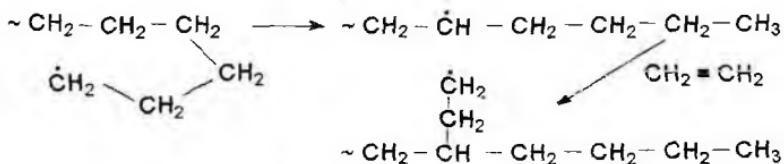
Инициаторга занжир узатиши

$$C_i = \frac{k_{\text{узат}}}{k_p} \cdot [I] \quad (3.15)$$

Кўпчилик ҳолларда  $C_M$  нинг киймати катта эмас ва кўпчилик мономерлар учун  $10^{-5} - 10^{-4}$  оралиғида бўлади, аммо винилхлоридда, ҳатто  $30^{\circ}\text{C}$  да ҳам  $6,25 \cdot 10^{-4}$  га етади.

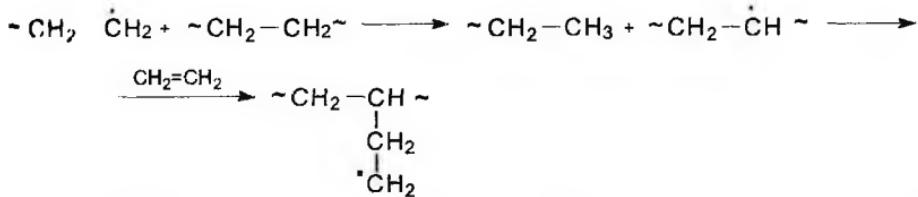
*Полимерга занжир узатилиши.* Мономернинг полимерга катта унумда айланиб полимер концентрацияси жуда юкори бўлган ҳолларда полимерга занжир узатилиши сезиларли даражада бўлади. Бу айниқса, реакцион қобилияти тўйинмаган ўриндош билан туташганда камаймайдиган фаол ривожланиш радикаллари ҳосил қилувчи мономерлар полимерланиши учун характерли. Бундай мономерларга этилен, винилацетат, винилхлоридни киритиш мумкин. Занжир узатилиши этиленни радикал полимерлашда якъол намоён бўлади ва ички ҳамда молекулалараро механизмда боради. Ички молекуляр механизм бўйича ривожланаётган радикал занжир букилувчанлиги ҳисобига ўз макромолекуласига хужум қиласи. Бунда фазода макрорадикал фаол учининг тўртинчи - олтинчи углерод атомлари билан тўқнашиш экстимоллиги юкори.

Масалан:



Ички молекуляр занжир узатилиши макромолекулада калта ён занжирлар ҳосил бўлишига олиб келади. Молекулалараро занжир

у шигилишида макрорадикал бошқа макромолекуладан водород атомини тортиб олиб узун ён занжирлар ҳосил қиласы:



Бу каби тармоқданиш механизми винилацетат ва винил-хлорид полимерланиши учун ҳам характерлы, аммо тармоқлар иччилиги бу полимерларда полиэтиленга нисбатан анча кам. Полиэтиленнинг тармоқланиши унинг хоссаларига катта таъсир ўтказади. Бу айниқса, тармоқланган полиэтилен хоссаларини Йиглер-Натта катализаторлари иштироқида олинган чизиқли полиэтилен хоссалари билан таққослаганда яққол кўринади. Тармоқланган тузилишга эга полиэтилен зиччилиги ва мустахкамлиги анча кам, аммо чизиқли полиэтиленга нисбатан юқори пластикликка эга.

### Псевдожонли радикал полимерланиш

Радикал полимерланиш доимо макрорадикалларнинг рекомбинацияланиши ёки диспропорцияланиши ҳисобига бимолекуляр механизм бўйича содир бўладиган диффузион назоратланувчи занжир узилиш реакциясининг мавжудлиги билан характерланади. Эркин радикалнинг мавжудлик вакти одатда, бу барча полимерланиш жараёнидан бир неча тартибга кичик бўлган сониялар улушкига teng. Бу чуқур даражали ўзгаришларгача синтез қилинган полимер ўз таркибида турли шароитларда олинган макромолекулалар тутишига олиб келади, чунки реакция давомида реакцион аралашмадаги компонентлар концентрацияси ўзаригб боради. Натижада турли хил даражали ўзгаришларда синтез қилинган макромолекулалар молекуляр массавий характеристикалари билан сезиларли даражада фарқланади. Демак, радикал полимерланиш усули билан синтез қилинган полимерлар кенг молекуляр массавий тақсимланиш билан характерланади.

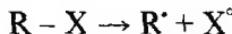
Радикал полимерланишнинг бу камчилиги бимолекуляр занжир узилиш реакцияси қайтмас жараён эканлиги натижасидир.

Радикал полимерланишнинг классик назариясига кўра, ҳосил бўлган полимер кейинги реакцияларда (полимерга занжир узатишидан ташкари) иштирок этмайдиган жонсиз маҳсулотдан иборат. Сўнгги йилларда макромолекулалар ҳосил бўлиш реакциялари қайтмас жараён бўлмаган янги хил полимеризацион реакцияларга катта эътибор берилмоқда. Бундай системаларда макрорадикал қайта-қайта ўчади ва полимер синтези давомида қайта жонланади. Бундай жараёнлар псевдожонли радикал полимерланиш деб номланади. Бундай ҳолатда қайтмас бимолекуляр занжир узилиш ўрнига маҳсус қўшимчалар киритиш билан радикалларнинг қайтара реакциясини амалга ошириш мумкин. Псевдожонли полимерланиш маълум структура ва молекуляр характеристикаларга эга макромолекулалар синтез қилиш имконини беради.

Куйида псевдожонли радикал жараёнлардан баъзи мисоллар келтирилган.

*Инифертерлар иштирокидаги полимерланиш.* Баъзи радикал инициаторлар бир вақтнинг ўзида ҳам узилиш, ҳам занжир узатилиш реакцияларида катнашади. Бундай инициаторлар каторига дитиокарбаматлар, трифенилметил ва дифенилметил ҳосиллари ва х.к. органик моддаларни киритиш мумкин. Улар инифертерлар деб аталади ва парчаланиш натижасида фаоллиги бўйича бир-биридан фарқ қиласидан иккита радикал ҳосил қиласади. Фаол радикал полимерланиш реакциясини бошлаб берса, нофаоли эса занжир узилиш реакциясида катнашади:

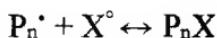
1. Инифертернинг фаол ( $R^\cdot$ ) ва нофаол ( $X^\circ$ ) радикалларга парчаланиши



2. Занжир ривожланиши



3. Қайтара узилиш



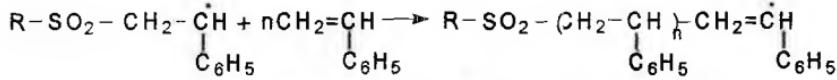
Полимерланишнинг псевдожонли механизми айнан сўнгги реакциянинг қайтар характеристи билан таъминланади.

*Галоген атомини кўчириши билан полимерлаши (ATRP).* Псевдожонли радикал полимерлашнинг галоген атомини кўчириш ATRP (Atom transfer radical polymerization) билан амалга ошириш соҳаси кейинги вактларда жадал ривожланмоқда. Бу полимерланиш қуйидаги механизм бўйича амалга ошади: Реакцион аралашма стирол (мономер), n-фенилсульфонилхлорид R-SO<sub>2</sub>Cl (инициатор), бипиридин билан комплекс кўринишидаги CuCl (катализатор)дан иборат. Мазкур компонентлар орасидаги кимёвий реакцияни қуйидаги схема билан ифода қилиш мумкин:

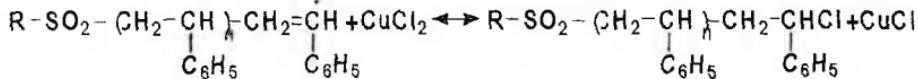
### 1. Иницирланиш



### 2. Занжир ривожланиши



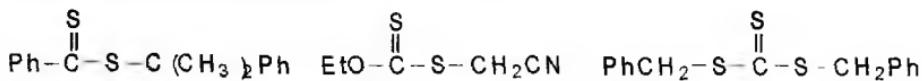
### 3. Макрорадикалнинг ўчиши ва қайта тикланиши



Реакциянинг биринчи босқичида миснинг бир валентли тузи хлор ажратиб чиқариб инициатор билан таъсирилашади ва валентлигини 2 га алмаштиради. Натижада кўш боғ билан таъсирилаша оладиган радикал ҳосил бўлади. Сўнгти босқичда эса икки валентли мис тузи макрорадикал билан таъсирилашади ва хлор радикали билан таъсирилашиши оқибатида ўчади, мис эса бир валентлига айланади. Сўнгра занжир учидаги хлор билан CuCl таъсирилашиб макромолекуладан макрорадикал ҳосил қиласиган тескари жараён бўлиши мумкин. Шундай қилиб, системада CuCl<sub>2</sub> ва CuCl орасида динамик мувозанат вужудга келади ва реакция мономер тўлиқ тугагунига қадар давом этади. Бундай полимерланишнинг ўзига ҳос томони шундаки, конверсия даражаси ортиб боргани сари молекуляр масса тўхтовсиз ошиб

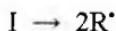
боради. Бимолекуляр узилиш эҳтимоллиги деярли бўлмаганлиги сабабли тор даражадаги молекуляр-массавий таксимотга эга ( $M_w/M_n < 1,8$ ) полимер ҳосил бўлади. Бундай системаларда блок-сополимерланишни ҳам амалга ошириш мумкин. Агар жараённинг маълум босқичида ҳосил бўлган полимерни ажратиб олиб  $CuCl$  муҳитида бошқа мономерга туширилса, янги мономернинг макрорадикалда полимерланиши ҳисобига занжир ривожланиши давом этади.

*Бирикни-фрагментацияланиш механизми бўйича занжир узатиш билан борадиган полимерланиш (RAFT-полимерланиш).* Бу полимерланиш механизми бирмунча мураккаб бўлиб арилдисульфидлар иштирокида қайта-қайта занжир узатиш билан боради. Бу усул билан хозирда RAFT агентларининг катта микдори синтез килинган. Масалан:

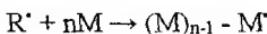


Бу ерда Ph -  $\text{C}_6\text{H}_5$ , Et -  $\text{C}_2\text{H}_5$

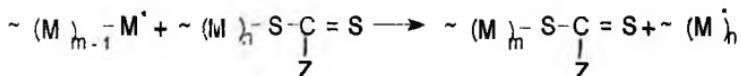
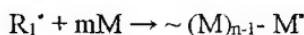
Реакцияни схематик тарзда қўйидагича ифодалаш мумкин:  
Инициаторнинг парчаланиши:



Иницирланиш ва занжир ривожланиши:

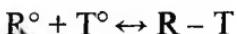


Занжир узатилиши:



RAFT – усули билан кўплаб мономерларни полимерлаш мумкин. Бу усул билан анча паст фаолликка эга винилхлорид ва винилацетат мономерлари ҳам полимерланган.

*Стабил радикаллар билан қайтар ингибирлаши шароитларида полимерланиши.* Псевдожонли радикал полимерланишнинг яна бир усули стабил нитроксил радикаллар иштирокидаги жараёнлардир. Бу икки усулда олиб борилади: биринчиси – инициаторлар сифатида алкоксиаминлар ёки нитроксил радикаллар аддуктлари  $T^\circ$  ни фаол радикаллар  $R^\bullet$  билан биргалиқда ишлатиш. Бунда алкоксиаминларнинг юкори харорат ( $120\text{--}130^\circ\text{C}$ )да парчаланишидан нитроксиллар хосил бўлади. Бундай юкори хароратларда макрорадикал билан стабил радикал ўртасидаги таъсир қайтар реакцияга айланади.



Кўп ҳолларда алкоксиаминлар инициаторни нитроксил иштирокида инерт мухитда парчалаб олинади. Иккинчи усулда эса полимеризацион системага стабил радикал:инициаторнинг 1:2:1 нисбатида стабил радикалларни киритиш орқали нитроксиллар иштирокида полимерланиш амалга оширилади.

Бу усул билан асосан, стирол ва унинг сополимерлари олинади. Мазкур усулларнинг афзалиги шундаки, мономернинг полимерга айланиш даражаси ортиб бориши билан макромолекуланинг молекуляр массаси ошиб боради ҳамда тор молекуляр массавий таксимотга эга бўлади. Маълумки, бундай характеристики полимерларни радикал полимерланишнинг классик усуллари билан синтез қилиб бўлмайди.

Алкоксиаминлар иштирокида юкори хароратда аддуктнинг парчаланиши фаол ва стабил радикаллар хосил бўлиши билан боради. Фаол радикал полимерланишни иницирлади:



Ўсаётган фаол макрорадикал билан стабил радикалнинг таъсирлашиши оқибатида занжир узилади:



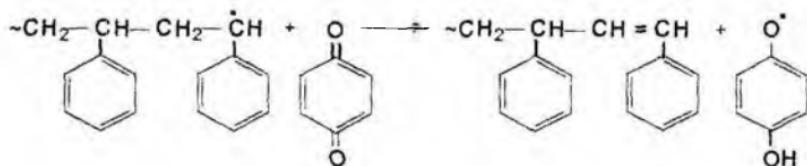
Реакциянинг қайтар характерга эгалиги жараённинг псевдожонли механизмини таъминлаб беради.

## Радикал полимерланишнинг ингибиторлари

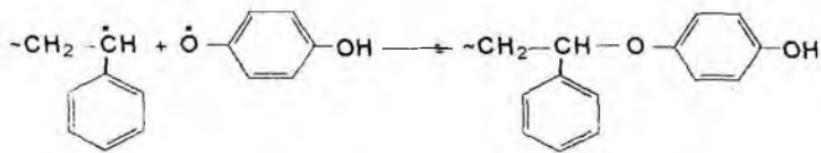
Радикал механизм бўйича полимерланаётган мономерга иницирловчи ёки ривожланаётган радикаллар билан таъсирланувчи моддалар киритилганда полимерланишнинг секинлашуви ёки тўлиқ тўхташи кузатилади.

Қатор моддалар иштирокида мономерлар полимерланиши тўхтайди. Бундай моддаларнинг таъсири қуидагиларга асосланган: улар инициатор ва ўсаётган радикаллар билан таъсирлашиб уларни норадикал бирикмаларга ёки реакцион қобилияти жуда суст, занжир ўсиш реакциясини сақлаб туришга етарли бўлмаган радикалларга айлантиради. Самарадорлиги бўйича бундай моддалар ингибиторлар ва секинлатувчиларга бўлинади. Ингибиторлар системадаги барча радикалларни ўчиради, натижада полимерланиш ингибитор тўлиқ сарфланиб бўлмагунча бошланмайди. Секинлатувчилар нисбатан паст самарали ва фақат радикалларнинг маълум қисмини нейтраллайди. Улар иштирокида полимерланиш тўхтамайди, аммо жуда паст тезлиқда боради. Шундай килиб, ингибитор ва секинлатувчи орасидаги тафовут сифат эмас, микдорий характерга эга.

Мисол сифатида стирол полимерланишининг гидрохинон билан ингибирланишини келтириш мумкин. Бунда ҳакикий ингибитор бўлиб гидрохиноннинг оксидланиш маҳсулоти – иницирловчи ва ривожланаётган радикаллар билан семихинон радикалини ҳосил қилувчиベンзохинон хизмат килади.



Тоқ электроннинг бензол ҳалқаси  $\pi$  – электронлари билан туташуви оқибатида семихинон радикали пассивлашади ва стирол полимерланишини иницирламай полистирол радикали билан таъсирлашиб занжирни узади:

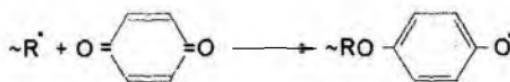


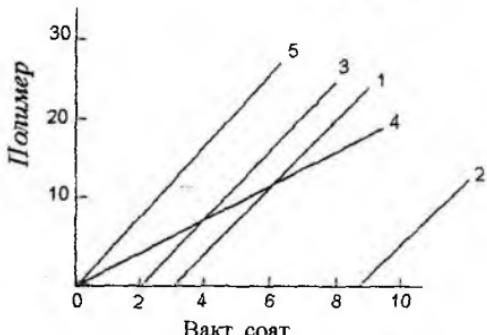
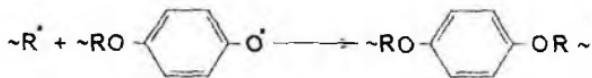
Иницирловчи радикаллар билан таъсирлашувчи бирикмалар энг юқори ингибирловчи самарага эга; булар, аввало, полимерланишни иницирлаш учун фаоллиги кам, аммо иницирловчи радикаллар билан таъсирлаша оладиган эркин радикаллардир.

Радикал полимерляшда ингибиторлар куйидаги вазифаларни ҳал қилишда ишлатилади:

- саклаш вактида мономернинг ўз-ӯзидан полимерланишининг олдини олиш;
- портлаш билан борадиган полимерланиш реакцияларининг тезлигини созлаш;
- иницирлаш тезлигини аниглаш;
- полимерланишни псевдожонли занжирлар таркибида амалга ошириш.

Самарадор ингибиторлар иштирокида полимерланишга индукцион давр характерли бўлиб, бу вактда амалда полимерланиш содир бўлмайди. Паст самарадор ингибиторлар иштирокида полимерланиш тезлиги тахминан доимий бўлиб, ингибиторсиз полимерланишга қараганда кам тезлик кузатилади. 7 - расмда кислородсиз муҳитда стирол полимерланишига турли хил хинонларнинг таъсири келтирилган. 7 - расмдан кўриниб турибдики бензохинон, нафтохинон кучли ингибиторлар ҳисобланиб, полимерланиш реакциясини тўлиқ тўхтатади, шу билан бир қаторда хиноннинг концентрацияси ортиши билан индукцион давр ортади. Антрахинон эса секинлатувчи ҳисобланиб, у реакция тезлигини сусайтиради. Мономерларни саклашда, кўпинча, фақат кислород иштирокида фаолликни намоён қиласидиган гидрохинондан фойдаланилади, бунда гидрохинонни хинонгача оксидлайди. Радикаллар хинон билан кислород атомларининг ҳужуми воситасида икки йўналишда таъсирлашади:

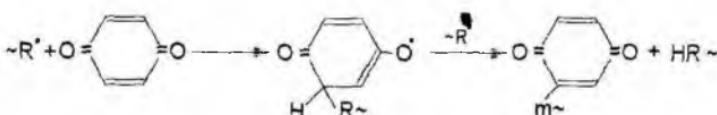




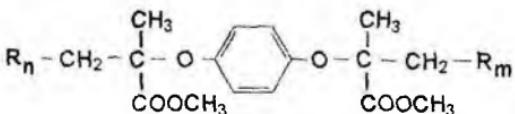
7-расм. Стирол полимерланишига хинонларнинг таъсири.

- 1- бензохинон (0,01 моль.%);
- 2- бензохинон (0,09 моль.%);
- 3- нафтохинон (0,01 моль.%);
- 4- антрохинон (0,2 моль.%);
- 5- ингибиторсиз.

Бу ароматик ҳалқада ҳам бўлиши мумкин:



Хосил бўлган радикаллар ривожланаётган занжирлар билан реакцияга киришиши, димерланиши, мономерга бирикиши ёки бошқа реакцияларга киришиши мумкин. Шароитга кўра у ёки бу жараён устун келади ва у турли натижаларга олиб келиши мумкин. Масалан, бензохинон иштирокида метилметакрилатнинг полимерланишида ингибиторнинг битта молекуласи иккита ўсаётган занжирни узади:



Бунинг акси ўларок стиролни бензохинон иштирокида термик полимерлаганда битта реакцион занжирни узиш учун ўртача 17 та ингибитор молекуласи сарф бўлади. Баъзи маълумотларга кўра стиролнинг полимерланишида бензохиноннинг битта молекуласи ёки иккита реакцион занжирни узади.

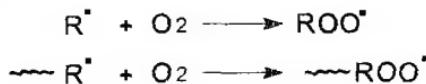
Одатда ингибиторнинг битта молекуласи битта радикал билан таъсирилашгани учун ингибитор концентрацияси ва индукцион даврни билган ҳолда иницировчи радикаллар хосил бўлишининг ўртача тезлигини аниқлаш мумкин:

$$V_i t_{\text{инд}} = [\text{Инг}] \quad \text{ёки} \quad V_i = \frac{[\text{Инг}]}{t_{\text{инд}}}$$

Бу ерда  $[\text{Инг}]$  – ингибитор концентрацияси.

Полимерланишни секинлатувчилар құшилғанда индукцион давр бўлмайди, аммо жараён тезлиги секинлатувчи концентрацияси ортиши билан камайиб боради.

Баъзи холларда қўшилған модда бир вактнинг ўзида ҳам ингибириловчи, ҳам секинлатувчи эфектни намоён қиласди: бу айниқса, индукцион даврдан кейин полимерланиш тезлиги айни шароитларда тоза мономер полимерланишидан кичик бўлган холларда ёркин намоён бўлади. Кислород ингибитор (стиролнинг эмульсияда калий персульфат иштирокида полимерланишида) ёки инициатор (этиленнинг юқори босимда полимерланишида, стиролнинг фотополимерланишида) вазифасини бажариши мумкин – булар кислороднинг иницирловчи ёки пероксид радикаларнинг ривожланувчи радикаллар билан таъсирлашиши натижасида ҳосил бўлган радикаллар фаоллиги билан белгиланади:

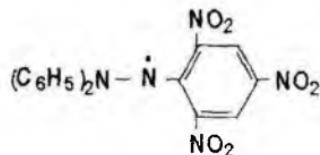


$ROO^{\cdot}$  хилидаги перокси радикаллар ўзларининг фаоллиги ва дастлабки мономер табиатига кўра полимерланишни ингибирилаши ёки секинлатиши мумкин.

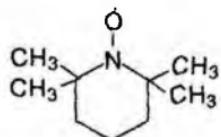
Полимерланишни жараёнда иштирок этаётган эритувчилар ҳам секинлатиши мумкин. Саноатда бирламчи ва иккиламчи меркаптанлар, дисульфидлар ва галогенуглеводородлар полимерланишни тартибга солиш максадида кенг микёсда ишлатилади. Бу моддалар ривожланаётган радикаллар билан таъсирлашиб кинетик занжирни давом эттиришида иштирок этувчи юқори фаолликка эга иккиламчи радикаллар ҳосил қиласди; улар ҳосил бўлаётган полимерлар молекуляр массасини бир жинсли қилишда катта аҳамият касб этади.

Турли хил бирикмалар ҳам ингибитор, ҳам секинлатувчи сифатида ишлайди. Булар қаторига полимерланишни иницирлай олмайдиган, аммо радикаллар билан реакцияга кириша оладиган барқарор радикалларни киритиш мумкин. Бундай радикаллардан

дифенилпикрилгидразин ва 2,2',6,6' – тетраметилпиперидин-оксил-1 хисобланади.

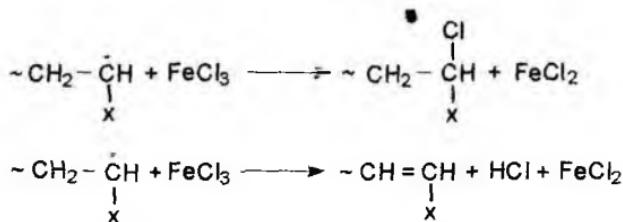


дифенилпикрилгидразин



2,2,6,6'-тетраметилпиперидин-оксил-1 (ТАНАН)

Полимерланишни ингибирлаш учун  $FeCl_3$ ,  $CuCl_2$  каби ўзгарувчан валентли металлар тузларидан хам фойдаланиш мумкин.  $CuCl_2$  ёки  $FeCl_3$  иштирокида ингибирлаш реакцияси оксидланыш-қайтарилиш жараёни хисобланади:



### Кинетик занжир узунлиги

Кинетик занжир узунлиги ( $\nu$ ) деб радикал полимерланища ҳосил бўлган битта фаол марказ хисобига тўғри келган мономер молекулаларининг ўртача сонига айтилади. Бу катталикни полимерланиш ва иницирлаш ёки узилиш тезликлари нисбати билан аниқлаш мумкин, чунки сўнгги икки тезлик ўзаро тенг:

$$\nu = \frac{V_p}{V_{in}} = \frac{V_p}{V_{yo}} \quad (3.16)$$

(3.1) ва (3.16) лардан  $V = 2k_{yo}[M^\bullet]^2$  ни ҳисобга олган ҳолда куйидаги тенгламани оламиз:

$$V = \frac{k_p[M]}{2k_{yo}[M^\bullet]} \quad (3.17)$$

Сўнгра (3.17) ва (3.1) тенгламалардан

$$\nu = \frac{k_p^2 [M]^2}{2k_{y_3} V_p} \quad (3.18)$$

ни ҳосил қиласиз.

Термик полимерланиш учун (3.18) тенгламага

$$V_p = k_p [M] \left( \frac{f k_e [I]}{k_{y_3}} \right)^{0.5} \quad (3.19)$$

(бу ерда  $k_e$  – гомолитик парчаланиш реакциясининг тезлик константаси) ни қўйсак, у қўйидаги кўринишга келади:

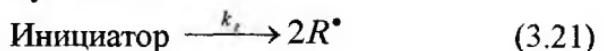
$$\nu = \frac{k_p [M]}{2(f \cdot k_e \cdot k_{y_3} [I])^{0.5}} \quad (3.20)$$

Радикал полимерланиш учун (3.18) ва (3.20) тенгламалар муҳим характеристикалардир. Кинетик занжир узунлиги радикаллар концентрациясиغا ёки полимерланиш тезлигига номутаносиб. Радикаллар концентрацияси ва радикал полимерланиш тезлигининг ортиши кичик ўлчамли макромолекулалар ҳосил бўлишига олиб келади. Кинетик занжир узунлиги ўзгармас ҳароратда мономер табиати билан белгиланади ва иницирлаш усулига боғлиқ бўлмайди.

Шундай қилиб, ҳар қандай мономер учун бир хил  $[M]$  ёки  $V_p$  қийматларида кинетик занжир узунлиги полимерлашнинг термик, оксидланиш-қайтарилиш ёки фотокимёвий усул билан иницирланишига хамда инициатор табиатига боғлиқ бўлмайди.

### Полимерланиш кинетикаси ва унга таъсир қилувчи омиллар

Радикал полимерланиш занжирли реакция бўлиб, кетма-кет уч босқич: *иницирлаш, занжир ривожланиши ва занжир узилиши*дан иборат. Ўз навбатида иницирлаш босқичи икки реакциядан иборат. Биринчиси у ёки бу реакциялар, асосан инициатор молекуласининг гомолитик парчаланиши натижасида иккита  $R^\bullet$  радикал ҳосил бўлиши:

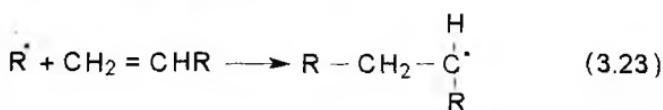


$k_e$  - инициаторнинг гомолитик парчаланиш тезлик константаси.

Иккинчиси иницирлаш босқичида хосил бўлган радикалнинг мономер молекуласига бирикиб занжир ўсишини иницирловчи заррача  $M_1^\bullet$  хосил бўлиши:



бу ерда  $M$  – мономер молекуласи;  $k_{in}$  – иницирлаш босқичининг тезлик константаси.  $\text{CH}_2=\text{CHR}$  туридаги мономерни полимерлаш учун (3.22) тенглама куйидаги кўринишга эга бўлади:

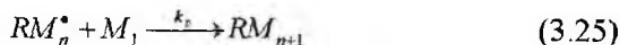


$R^\bullet$  – иницирловчи радикал деб аталади.

Радикал полимерланишнинг ҳар бир босқичи ўзининг тезлик константаси билан характерланади:

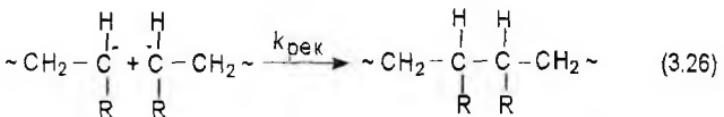


ёки умумий кўринишда

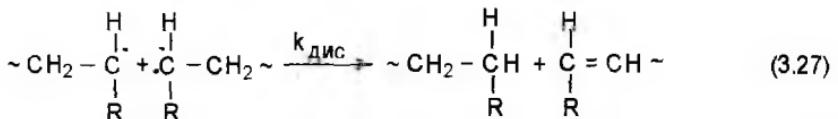


бунда,  $k_{in}$  – иницирлаш реакциясининг тезлик константаси;  $k_p$  – занжир ривожланиш реакциясининг тезлик константаси. Занжир ривожланиш реакцияси натижасида тезлик билан юқори молекуляр массали полимер хосил бўлади.  $k_p$  нинг қиймати кўпчилик мономерлар учун  $10^2 - 10^4$  л/моль с ни ташкил қиласди, бу кўп кимёвий реакциялар тезлик константаларидан анча катта.

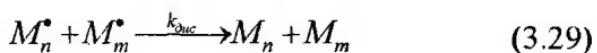
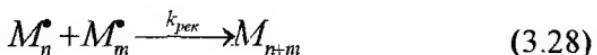
Реакциянинг маълум вақтида занжир ўсиши тўхтайди ва у узилади. Радикалларнинг узилиши икки радикал орасидаги бимолекуляр реакция натижасида содир бўлади. Радикаллар ўзаро рекомбинацияланиши усули билан таъсирлашади.



ёки радикал марказга нисбатан  $\beta$ -холатда турган водороднинг бошқа радикал марказга кўчиб ўтиши билан содир бўладиган диспропорцияланиш усули воситасида таъсирлашади. Натижада бири тўйинган, иккинчиси тўйинмаган иккита полимер молекуласи хосил бўлади



Занжир узилишида рекомбилинаниш ва диспропорцияланиш реакцияларининг биргаликда содир бўлиш холлари ҳам учрайди. Умумий ҳолда иккала узилиш реакциясини қуидагича ифодалаш мумкин:



Полимерланишнинг умумий тезлиги (3.24а) ва (3.24б) реакциялар тезлиги билан белгиланади, чунки мономер фаол марказнинг хосил бўлиш ва занжирнинг ўсиш босқичларида гина сарфланади. Шунинг учун мономернинг сарф бўлиш тезлиги (яъни полимерланиш тезлиги)ни қуидаги тенглама билан ифодалаш мумкин:

$$-\frac{d[M]}{dt} = V_{\text{ин}} + V_p \quad (3.30)$$

$V_{\text{ин}}$  – иницирлаш реакцияси тезлиги;  $V_p$  – ривожланиш реакцияси тезлиги.

Шуни эътироф этиш лозимки, биринчи босқичда иштирок этаётган мономернинг сони занжирнинг ўсиш босқичида иштирок этаётган мономернинг сонидан ниҳоятда кам, шунга кўра (3.30) тенгламани қуидагича ёзиш мумкин:

$$-\frac{d[M]}{dt} = V_p \quad (3.31)$$

Занжир ўсиш тезлиги радикаллар  $[M^*]$  ва мономер  $[M]$  концентрацияларига боғлик. Демак, полимерланиш тезлиги куйидаги ифода билан белгиланади:

$$-\frac{d[M]}{dt} = V_p = k_p [M^*][M] \quad (3.32)$$

Полимерланиш тезлигининг (3.32) тенгламаси радикаллар концентрацияси орқали ифодалангани учун шу кўринишда ундан фойдаланиб бўлмайди. Тенгламадаги радикаллар концентрацияси  $[M^*]$  ни ўлчаш осон бўлган бошқа катталиклар билан алмаштириш учун “стационар ҳолат” тушунчаси киритилган. Бунга кўра радикалларнинг ҳосил бўлиш тезлиги маълум вақтда уларнинг узилиш реакцияси орқали сарфланиш тезлигига тенг бўлади, яъни иницирлаш тезлиги билан занжирнинг узилиш тезлиги ўзаро тенг бўлиб колади:

$$V_{in} = 2k_{y_3} [M^*]^2 \quad (3.33)$$

$$[M^*] = \left( \frac{V_{in}}{2k_{y_3}} \right)^{1/2} \quad (3.34)$$

(3.34) тенгламадаги  $[M^*]$ нинг қийматини (3.32) тенгламага кўйсак куйидаги ифода ҳосил бўлади:

$$-\frac{dM}{dt} = V_p = k_p \cdot \left( \frac{V_{in}}{2k_{y_3}} \right)^{1/2} \cdot [M] \quad (3.35)$$

Шундай қилиб, полимерланиш тезлиги инициатор концентрациясининг квадрат илдизига мутаносиб бўлгани учун

$$V_{in} = k_{in} [I] \quad (3.36)$$

(3.35) ва (3.36) тенгламалардан фойдаланиб, полимерланиш реакциясининг умумий тенгламасини қуйидагича ифодалаш мумкин:

$$V = k_{in}^{0.5} \cdot \frac{k_p}{k_{y_3}^{0.5}} [I]^{0.5} [M] \quad (3.37)$$

(3.37) тенглама полимерланиш тезлигининг инициатор ва мономер концентрациялари билан боғланишини ифодалайди.

Фаол марказ ҳосил бўлиш тезлиги мономер концентрациясига боғлиқ бўлмаса, полимерланиш тезлиги  $V$  (3.37) тенгламага мувофиқ мономер концентрациясининг биринчи даражасига, инициатор концентрациясининг квадрат илдизига мутаносиб, аммо кўпчилик ҳолларда полимерланиш тезлигининг мономер ва инициатор концентрацияларига боғлиқлиги қуидаги эмпирик тенглама билан ифодаланади:

$$V = K[I]^n[M]^m \quad (3.38)$$

бу ерда  $K = k_p \cdot \left[ \frac{k_{\text{ин}}}{k_{\text{ис}}} \right]^{0.5}$ ;  $n$  ва  $m$  нинг қийматлари шароитга қараб

0,5 дан ва 1 дан четланиши мумкин.

Демак, радикал полимерланиш тезлиги мономер ва инициатор концентрацияларига бевосита боғлиқ экан.

*Ҳароратнинг кимёвий реакция тезлигига таъсири* Аррениус тенгламаси билан ифодаланади:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \quad (3.39)$$

бу ерда,  $k$  – реакциянинг тезлик константаси;  $A$  – предекспоненциал кўпайтирувчи, у стерик омил деб ҳам юритилади;  $E$  – реакциянинг фаолланиш энергияси.

Полимерланишнинг фаолланиш энергиясини элементар реакциялар фаолланиш энергиялари билан боғловчи нисбатни аниқлаш учун полимерланишнинг бошланғич тезлик тенгламасини ёзамиш:

$$V = k_p[M] \left( \frac{2k_{\text{ин}} f[I]}{k_{\text{ис}}} \right)^{0.5} \quad (3.40)$$

ёки  $V = V_p = k_r \left[ \frac{k_{\text{ин}}}{k_{\text{ис}}} \right]^{0.5} [I]^{0.5} [M] = K[I]^{0.5} [M]$  (3.41)

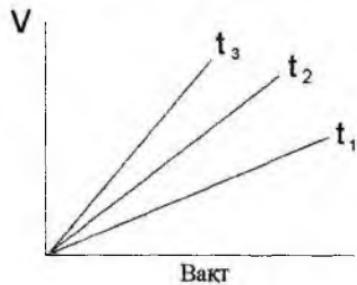
Элемстар рабакияларни хисобга олган ҳолда Аррениус тенгламасини қуидагича ёзамиш:

$$K = A \cdot e^{-\frac{E}{RT}} = \frac{A_p \cdot e^{-\frac{E_p}{RT}} \cdot A_{\text{ин}}^{0.5} \cdot e^{-\frac{E_{\text{ин}}}{2RT}}}{A_0^{0.5} \cdot e^{-\frac{E_{\text{ис}}}{2RT}}} = - \frac{A_p \cdot A_{\text{ин}}^{0.5}}{A_{\text{ис}}^{0.5}} \cdot e^{\frac{-E_p - E_{\text{ин}}/2 + E_{\text{ис}}/2}{RT}} \quad (3.42)$$

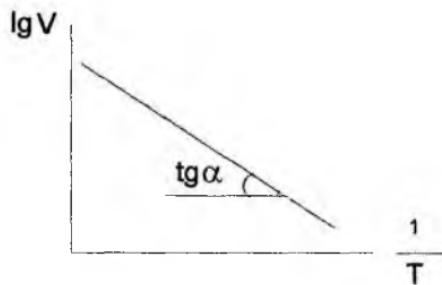
бу ерда,  $E_p$ ,  $E_{ин}$  ва  $E_{yz}$  – занжир ривожланиш, иницирлаш ва узилиш реакцияларининг фаолланиш энергиялари;  $E$  – умумий фаолланиш энергияси.

$$\text{Бундан } E = E_p + \frac{E_{ин}}{2} - \frac{E_{yz}}{2} \text{ ёки } E = \frac{E_{ин}}{2} + (E_p - \frac{E_{yz}}{2}) \quad (3.43)$$

Маълумки,  $E_p$  нинг киймати кўпчилик мономерлар учун 29 кДж/молга якин,  $E_{yz}$  эса 12 – 21 кДж/молъ атрофида,  $E_p - \frac{E_{yz}}{2}$  18,8 – 23 кДж/молга тенг. Агар  $E_{ин} = 125$  кДж/молъ (бензоил пероксида ёки азобирикмалар билан иницирлагандага кўпчилик ҳолларда учрайдиган фаолланиш энергияси) деб олсак, умумий фаолланиш энергия  $E$  учун 84 кДж/молъ қийматни оламиз, бу ҳарорат ҳар  $10^{\circ}\text{C}$  кўтарилиганда реакция тезлиги 2 – 3 марта ортишини кўрсатади.  $E_p$  ва  $E_{yz}$  га нисбатан  $E_{ин}$  катта бўлгани учун ҳароратнинг ортиши занжир ўсиши ва узилишига қараганда, асосан, иницирлашга таъсир кўрсатади. Шунинг учун ҳам радикал полимерланишга ҳароратнинг таъсири аввало, иницирлаш тезлигининг ўзгариши билан боғлиқ.



8-расм. Полимерланиш тезлигина хароратга боғлиқлиги.



9-расм. Полимерланишнинг фаолланиш энергиясини аниклаш графиги.

Термик иницирлашда  $E$  тахминан 20 ккал/молга тенг, аммо моддий иницирлашдаги  $A$  нинг қиймати бир неча марта кам, чунки термик полимерланиш тезлиги жуда кичик (2-жадвал).

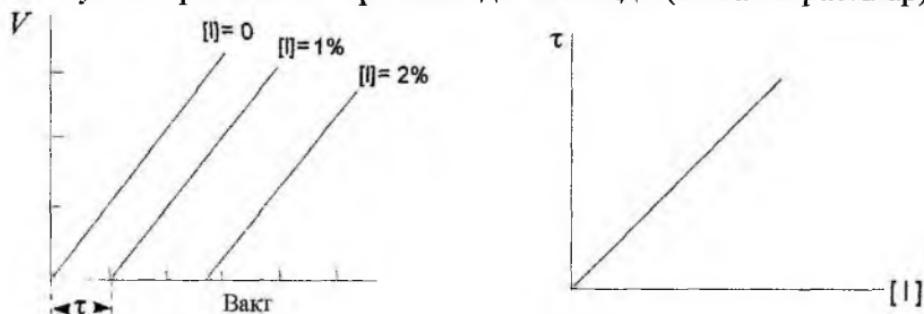
# Стирол ва метилметакрилатнинг термик полимерланиши учун кинетик параметрлар

2-жадвал

Мономер	$E, \text{ ккал/моль}$	$E_p - E_{\text{уз/2}}, \text{ ккал/моль}$	$E_{\text{ин}}, \text{ ккал/моль}$	$A_{\text{ин}}$	$k_{\text{ин}}, \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$
Стирол	21	6,5	29	$4 \cdot 10^4$	$4,2 \cdot 10^{-11}$
Метилметакрилат	16	5,0	22	0,4	$0,35 \cdot 10^{-15}$

$$V_{\text{ин}} = \frac{[I]}{\tau_{\text{инд}}} \quad (3.44)$$

Полимерланиш жараёнининг иницирлаш реакцияси тезлик константаси ингибиторлар иштирокида олиб борилган реакция маълумотлари натижалари асосида топилади (10 ва 11-расмлар):



10-расм. Полимерланиш тезлигига тезлигиги ингиб ингибитор концентрациясининг таъсири.

11-расм. Индукцион даврнинг ингибитор концентрациясига боғлиқлиги.

## Полимерланиш термодинамикаси

Мономерларнинг реакцион қобилиятини баҳолашда термодинамик ёки кинетик усуллардан фойдаланиш мумкин. Бунда  $\Delta G, \Delta H, \Delta S$  каби термодинамик характеристикалар катта аҳамиятга эга. Винил мономерларнинг полимерланиши экзотермик жараён бўлиб, мономер  $\pi$ -боғларнинг полимер  $\sigma$ -боғларига

айланиши иссиқлик ажралып чиқиши билан содир бўлади. Идеал ҳолатда бу иссиқлик 94 кДж/молга тенг. Кўпчилик мономерларнинг полимерланиш иссиқлиги бу қийматдан кам бўлади.

Бунга мономердан полимерга ўтишда электрон булутлари туташув энергиясининг йўқолиши ва мономердаги ўриндошлар (ёндош гурухлар)нинг стерик (фазовий) эффекти сабаб бўлиши мумкин. Демак, умумий ҳолда

$$-\Delta H = 94 \cdot Q_{\text{туташ}} - Q_{\text{стерик}} \quad (3.45)$$

ёзиш ўринли бўлади.

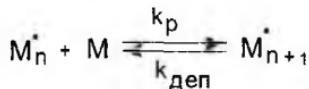
Баъзи ҳолларда стерик эффектни енгиш учун энергия қиймати шу қадар катта бўладики, оқибатда полимерланиш термодинамик жиҳатдан мумкин бўлмай қолади. Умуман термодинамика асосларига биноан тўйинмаган бирикмаларнинг полимерланиши энергетик жиҳатдан афзал жараён ҳисобланади.

Термодинамика нуқтаи назаридан полимерланишда система-нинг эркин энергияси  $\Delta F$  нинг қиймати канча кичик бўлса, мономер шунчалик реакцион фаол бўлади.

$$\Delta F = \Delta H - T \Delta S \quad (3.46)$$

тенгламадан аниқланадиган  $\Delta F$  қиймати полимерланишда иссиқлик эффекти  $\Delta H$  канча катта бўлса ва энтропия ортса, шунча юқори бўлади, чунки мономер молекулаларининг макромолекулага бирикиши улар томонидан баъзи эркинлик даражаларининг йўқолишига олиб келади, полимерланиш система энтропиясининг камайиши билан содир бўлади. Бошкacha килиб айтганда, (3.46) формула билан аниқланадиган эркин энергиянинг ўзгариши полимерланишда манфий қийматга эга, чунки  $T \Delta S$  ҳадининг манфий қиймати  $\Delta H$  нинг манфий қийматидан кичик.

Кўпчилик полимерланиш реакциялари маълум бир ҳароратда қайтар бўлиб қолади. Демак, полимерланиш ва деполимерланиш жараёнларига қўйидаги мувозанат схемасини ёзиш мумкин:



бу ерда,  $k_p$  – занжир ривожланиш реакциясининг тезлик константаси;  $k_{\text{деп}}$  – тескари реакциянинг тезлик константаси.

Ҳарорат күтарилиши билан деполимерланиш тезлиги ортади маълум бир ҳароратда ( $T_{юк}$ ) полимерланиш ва деполимерланиш тезликлари мувозанатга келади ва у қуйидаги изотерма билан характерланади:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT\ln K \quad (3.47)$$

$\forall^0$  стандарт ҳолатдаги мономер ва полимернинг эркин шергияси. Мувозанат ҳолатида  $\Delta G = 0$  бўлгани учун

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 = -RT\ln K \quad (3.48)$$

Мувозанат константаси  $k_p / k_{dep}$  сифатида қуйидаги тенглама билан аниқланади:

$$K = \frac{[M_{n+1}^{\bullet}]}{[M_n^{\bullet}][M]} = \frac{1}{[M]} \quad (3.49)$$

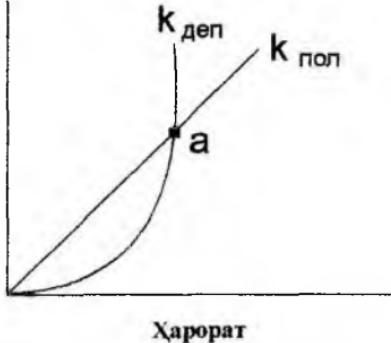
(3.48) ва (3.49) тенгламалардан фойдаланиб қуйидагиларни ҳосил қилиш мумкин:

$$T_{юк} = \frac{\Delta H^0}{\Delta S^0 + R\ln[M]_k} \quad (3.50)$$

$$\text{бундан} \quad \lg[M]_k = \frac{\Delta H^0}{RT_{юк}} - \frac{\Delta S^0}{R} \quad (3.51)$$

(3.50) ва (3.51) тенгламалар полимерланиш энг юкори ҳарорати ( $T_{юк}$ ) нинг мувозана ҳолатидаги мономер концентрациясига ( $[M]_k$ ) таъсирини ифодалайди.  $\Delta H^0$  манфий бўлганлиги учун ҳароратнинг күтарилиши полимер билан мувозанатда турган мономер концентрациясининг ортишига сабаб бўлади.

Агар  $\Delta H < 0$  ва  $\Delta S < 0$  бўлса,  $T_{юк}$  дан юкори ҳароратларда полимерланиш амалда бормайди. Бундай ҳолда  $T_{юк}$  юксак ҳароратидан  $\Delta H$  нолга тенг бўлгани учун  $T_{юк} = \frac{\Delta H}{\Delta S}$  (3.52)  $\Delta H$  ва  $\Delta S$  катталиклар тажрибадан топилиши мумкин.



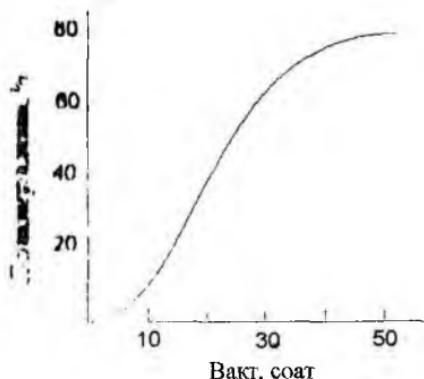
Күпчилик мономерлар учун юксак харорат  $200^{\circ}\text{C}$  дан юқори. Масалан, стирол учун юксак харорат  $300^{\circ}\text{C}$  атрофида бўлса, метилметакрилат учун  $220^{\circ}\text{C}$ ,  $\alpha$  - метилстирол учун эса  $61^{\circ}\text{C}$ . Бу мономерлар кўрсатилган хароратлардан юқорида полимер хосил қилмайди.

12-расм. Мувозанат константасининг хароратга боғликлиги.

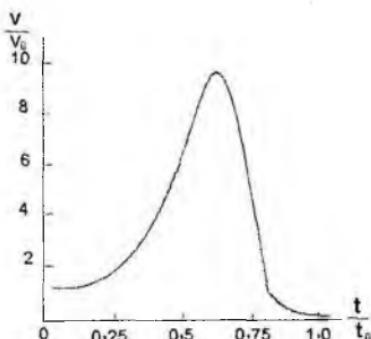
### Чуқур даражали ўзгаришлардаги полимерланиш

Юқорида кўрсатиб ўтилганидек, агар реакция давомида инициатор концентрацияси ўзгармаса ва унинг самарадорлиги мономер концентрациясига боғлиқ бўлмаса, реакция тезлиги мономер концентрациясининг биринчи даражасига мутаносиб бўлади; аммо кўпчилик ҳолларда полимерланиш «масса» да олиб борилганда реакция тезлигининг ортиб кетиши кузатилади, яъни реакция кинетикаси биринчи тартиблиликдан четлашади. Ўз-ўзича бундай тезлашиш полимер молекуляр массасининг ортиши билан боради. Ўз-ўзича тезлашиш жараёни хар хил мономерлар учун турли даражада кузатилади. Бу айниқса, метилметакрилатни «масса» да полимерлагандага яққол намоён бўлади ва реакция унуми 50% га яқинлашганда реакция тезлиги дастлабки тезликка қараганда 10-15 марта ортиб кетади (13-расм). 14-расм жараёни давомида реакция тезлигининг нисбий ортишини яққол кўрсатиб турибди.

Реакция унумининг маълум қийматларида полимерланиш тезлигининг кескин ўзгариши ёки «гель-эффект» деб номланувчи ҳодиса  $k_n$  нинг ортиб кетиши ёки  $k_{yz}$  нинг камайиши билан боғлиқ.



13-расм. Метилметакрилатнинг бензоил пероксида иштироқида  $40^{\circ}\text{C}$  да полимерланиш кишигаси;  $[\text{БП}] = 0,05\%$ .



14-расм. Метилметакрилат бензоил пероксида иштироқида  $60^{\circ}\text{C}$  да полимерланиш нисбий тезлигининг нисбий давом этиши вактига боғликлиги.

Шульц<sup>1</sup>, Медведев, Норриш<sup>2</sup> ва Тромсдорфнинг фикрича, бундай тезлашиш полимерланиш жараёнида система ковушкоқлигининг ортиб кетиши билан боғлиқ. Ковушкоқлик ортиши билан полимер радикаллари диффузияси тезлигининг камайиши натижасида заррачалар тўқнашиш эҳтимоллиги камаяди. Синчиковлик билан ўтказилган тажрибаларнинг кўрсатишича, ҳиккатаан ҳам юқори унумларда эркин радикалларнинг фаоллик ишти ортади ва натижада  $k_{p,2}$  камаяди:

$k_p$  катталик ўз кийматини деярли ўзгартирмай сақлайди. Аниқроқ айтиладиган бўлсак, системанинг қовушкоқлиги ошганда занжирнинг узилиш тезлиги бошқа элементар реакциялар ташкиднинг ўзгаришига қараганда бирмунча муҳим (3-жадвал). Уз-үйидан тезлашиш стирол, винилацетат, метилакрилат полимерланишинда ҳам кузатилади, аммо метилметакрилатга қарангизда анча паст даражада боради.

Стиролни «массада» полимерлагандага 20 - 30%дан юқори унумларда  $\frac{k_p}{k_{p,2}}$  нисбат 3 - 5 марта юқори бўлади. Полимер

<sup>1</sup>Шульц Михаил Михайлович (1919 й.) – рус физик-химёгари, академик.

<sup>2</sup>Норриш Рональд Джордж Рейфорд (1897-1978 й.) – инглиз физик-химёгари, Нобель мукофоти савиридори (1967 й.).

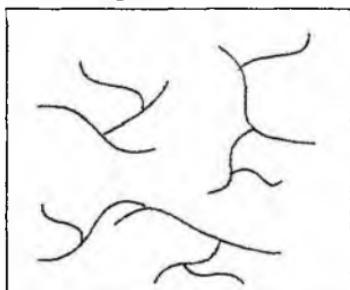
миқдори ортиши билан полимер молекуласи орқали занжир узатилиш реакциясининг нисбий қиймати ортади ва бу тармоқланган макромолекулалар ҳосил бўлишига олиб келади (15 - расм). Полимер молекуласи орқали занжир узатилиш реакцияси

### Полимерланиш унуми билан $k_p$ ва $k_{ys}$ қийматларининг ўзгариши

3-жадвал

Мономер	Ҳарорат, °C	$\frac{k_p(35\%)}{k_p(0\%)}$	$\frac{k_{ys}(35\%)}{k_{ys}(0\%)}$	Тезланиш кузатилгандаги унум, %
Метилметакрилат	30	1,12	0,007	15 - 25
Стирол	50	0,67	0,075	~ 30
Бутилакрилат	25	0,20	0,04	-
Винилацетат	25	1,2	0,45	40 - 50

баъзан ўртача массавий ва ўртача рақамий молекуляр массаларни такқослаш асосида исботланиши мумкин, чунки уларнинг нисбати полимер молекулаларини характерлайди. Занжир узатилиш реакциясини аниқлашда полимер молекуляр массаси ва тармоқланганлиги айтарли юқори бўлмаганида макромолекула учларидаги гурухлар таҳлилидан фойдаланиш куладай.



15-расм. Тармоқланган полимер структураси.

Полимер молекуласи орқали занжир узатилиш жараёнларидан фойдаланиб блок-сополимерлар олиш мумкин. Бундай усул билан блок-сополимерлар олиш мумкинлигини Карлин хамда Шекспир полиметилметакрилат иштирокида  $n$  - хлорстиролни полимерлаш мисолида исботлаб берганлар.

### Мономер тузилишининг полимерланишга таъсири

Тўйинмаган бирикмаларнинг полимерланиш қобилияти қўшбоғларнинг жойланиши, ўриндошларнинг табиати ва сонига боғлиқ. Бундай бирикмалар полимерланишининг умумий

қонуиниятлари биринчи марта С.В.Лебедев томонидан күрсатиб берилди.

Термодинамик жиҳатдан мономернинг полимерланиши эркин энергиянинг камайиши билан боради:

$$\Delta F = \Delta H - T\Delta S \quad (3.53)$$

Бу орди,  $\Delta f^\circ$  – система эркин энергиясининг ўзгариши;  $\Delta H$  – система энтропиясининг ўзгариши, у реакция иссиқлик эффектини тесскари белгиси билан олинган қийматига тенг ( $\Delta H = -Q$ );  $\Delta S$  – система энтропиясининг ўзгариши.

Юкорида таъқидланганидек, полимерланиш жараёни система энтропиясининг камайиши билан боради;  $+27^\circ\text{C}$  ҳароратда энтропия қиймати  $7,5 - 10$  ккал/молни ташкил қиласи. Бунга биноди полимерланиш жараёни реакциянинг иссиқлик эффекти  $7,5 - 10$  ккал/молдан юкори қийматлардагина боради.

Тўйинмаган углеводородлар полимерланганида битта кўшибои узилиб иккита оддий  $\text{C} - \text{C}$  боғ ҳосил бўлади ва иссиқлик ижриниб чиқади.



$\pi$  - боғнинг узилиши ҳисобига иккита  $\sigma$  - боғ ҳосил бўлади.

$\text{C} = \text{C}$  боғ энергияси 145,5 ккал/моль ва  $\text{C} - \text{C}$  боғ энергияси эса  $84 \cdot 2$  ккал/моль бўлгани учун буларнинг фарки реакциянинг иссиқлик эффекти қийматини белгилайди:

$$84 \cdot 2 - 145,2 = 22,5 \text{ ккал/моль}$$

Кўпчилик мономерларнинг полимерланиш иссиқлиги бу қийматдан кичик. 4-жадвалдан кўриниб турибдики, мономерларнинг полимерланиш иссиқлиги унинг таркибидаги функционал гурӯҳ табиатига боғлиқ. Масалан, стирол молекуласи қўшибогидаги  $\pi$  - электронлар бензол ҳалқасидаги  $\pi$  - электронлар билан туташ холатда бўлгани сабабли 3,2 ккал/моль, тахминан шунчак энергия стерик омилни енгиш учун сарф бўлади. Июбутиленнинг полимерланишида туташиш энергияси факат 1 ккал/молни ташкил қиласа, стерик эффект учун 9 ккал/моль энергия йўқотилади. Баъзи мономерларда стерик эффектга нийжатда катта энергия сарфланиши сабабли, уларнинг полимерланиши термодинамика нуктаи назаридан иложи бўлмай

қолади.  $(C_6H_5)_2C=CH_2$  а, а - дифенилэтилен,  $CH_2=CBr_2$  винилиденбромид,  $CH_2=CCl_2$  винилидениодид каби этиленнинг а

## Баъзи мономерларнинг полимерланиш иссиқликлари

4 - жадвал

Мономер	Формула	Полимерланиш иссиқлиги ккал/моль
Изобутилен	$CH_2 = C - \begin{array}{c} CH_3 \\   \\ CH_3 \end{array}$	12,8
Метилметакрилат	$CH_2 = C - \begin{array}{c} CH_3 \\   \\ COOCH_3 \end{array}$	13,0
Винилиденхлорид	$CH_2 = CCl_2$	14,4
Метакрил кислота	$CH_2 = C - \begin{array}{c} CH_3 \\   \\ COOH \end{array}$	15,8
Винилхлорид	$CH_2 = CHCl$	16 - 17
Стирол	$CH_2 = CH - \begin{array}{c} \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	16,5
Акрилонитрил	$CH_2 = CH - CN$	17,3
Бутадиен - 1,3	$CH_2 = CH - CH = CH_2$	17,3
Изопрен	$CH_2 = \begin{array}{c} CH - CH = CH_2 \\   \\ CH_3 \end{array}$	17,9
Акрил кислота	$CH_2 = CH - COOH$	18,5
Метилакрилат	$CH_2 = CH - COOCH_3$	18,7

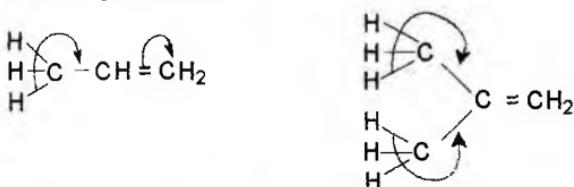
- ўриндош ҳосилалари полимерланмаслигини стерик эффект билан тушунтириш мумкин. Мономерларнинг полимерланиш кинетикаси улар молекуласининг тузилишига боғлик. Олефинлар ва диолефинларнинг занжирли полимерланиш тезлиги уларнинг кутбланиш даражаси ёки мономер молекуласида электрон зичлигининг осонлик билан силжиши (молекуладаги кўшбоғнинг кутбланувчанлиги)га боғлик. Молекуланинг кутбланиш даражаси унинг дипол моменти билан тавсифланади (5-жадвал). Этиленнинг кўшбоғи кутбланмаганлиги сабабли унинг дипол моменти ноль бўлади. Ўриндошнинг носимметрик равишда киритилиши кўшбоғдаги электрон булути зичлигини ўзгартиради, бу эса молекуланинг кутбланишига сабаб бўлади.

# Ваъзи тўйинмаган бирикмаларнинг дипол моменти

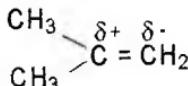
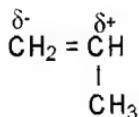
5-жадвал

Мономер	Формула	Диполь моменти
Этилен	$CH_2 = CH_2$	0
Диметилэтилен	$CH_3 - CH = CH - CH_3$	0
Пропилен	$CH_2 = CH - CH_3$	0,35
Стирол	$CH_2 = CH - C_6H_5$	0,37
Изобутилен	$CH_2 = C(CH_3)_2$	0,49
Бутадиен – 1,3	$C_2 = C - C = C_2$	0
Июнисен	$CH_2 = C(CH_3) - CH = CH_2$	0,38
Хлоропропен	$CH_2 = CCl - CH = CH_2$	1,42
Винилхлорид	$CH_2 = CH - Cl$	1,44
Акрилонитрил	$CH_2 = CH - CN$	3,88

Масалан, пропилен ва изобутилендаги метил гурӯҳи элекtrondonor ўриндош бўлгани учун электронларни метilen гурӯҳининг ўриндоши бўлмаган углерод атоми томон йўналтириши оқибатида кўшбоғ кутбланиди:



Кутбланиш оқибатида ўриндошли этилен молекуласида бирта углерод атоми элекtron булути юқори зичликка, иккинчиси esa past зичликка эга бўлади:



Этилен ёки бутадиен молекуласига галлоид, нитрил ёки карбоксил каби кутбли гурӯҳлар киритилиши улардаги қўшбоғнинг кутблангандик даражасини кучайтиради. Бу гурӯҳлар элекtron акционтор ўриндошлар бўлгани учун электронларни ўзига томон тортади:





бошқалар асосида полимерлар олишнинг асосини ташкил қиласди. Винилацетат, винилхлорид, акрилатлар, метакрилатлар ва уларнинг аралашмаларини эмульсион полимерлаш кенг кўлланилади.

Эмульсион полимерлаш катор афзаликларга эга. Масалан, эмульсияда полимерлаш жараёнини бошқариш бирмунча кулагай. Блокда полимерлашдан фаркли ўларок эмульсион жараёнда термик ва ковушкоклик параметрлари қийинчилик туғдирмайди. Кўп холларда эмульсион полимерланиш тугагач, полимерни турли хил буюмлар олишда бевосита ишлатиш мумкин.

Полимерланишнинг эмульсион ва бошқа усуслари орасида жараённинг кинетикасида ҳам катта фарқ мавжуд. Эмульсиондан бошқа барча полимерлаш усусларида полимер молекуляр массаси билан полимерланиш тезлигида номутаносиблик кузатилади. Бу эса молекуляр массани амалий бошқариш имкониятларини чегаралаб қўяди, масалан, 150000 молекуляр массали полимер ўрнига молекуляр массаси 1500000 бўлган полимер ҳосил бўлади, ёки аксинча, 15000 молекуляр массали полимер ўрнига молекуляр массаси 150000 бўлган полимер ҳосил бўлади. Реакция тезлигини ўзгартирмай туриб нисбатан паст молекуляр массали полимерни занжир узатиш реакцияларини келтириб чиқарувчи агентлар ишлатиш оркали ҳосил қилиш мумкин. Молекуляр массаси юқори бўлган полимерни инициатор концентрациясини камайтириш ёки ҳароратни пасайтириш хисобига олиш мумкин. Эмульсион полимерлаш усули бу соҳада ноёб усул ҳисобланади, чунки бунда полимерланиш тезлигини камайтирмай туриб полимернинг молекуляр массасини ошириш мумкин.

Эмульсион полимерлашда реакцион аралашма одатда тўрт компонентдан: дисперсион мухит, мономер, инициатор ва эмульгатордан иборат бўлади. Баъзан эмульсион системага мухит рН<sub>i</sub>, молекуляр массани ва бошқаларни асословчи турли хил моддалар кўшилади.

Эмульгаторлар сифатида икки гурӯҳ моддалардан фойдаланилади:

1. Совун туридаги сирт фаол моддалар. Бундай холда полимерланиш латексли ёки эмульсион полимерланиш дейилади. Реакция асосан полимерли заррачаларда содир бўлади.

2. Поливинил спирти, оқсил моддалар ва бошқалар каби сувда эрийдиган синтетик юқори молекуляр бирикмалар. Бундай эмульгаторлардан фойдаланилганда йирик дисперсли эмульсиялар ҳосил бўлиб полимерланиш амалда мономер томчиларида боради. Бундай холларда углеводородли фазаларда эрийдиган инициаторлар ишлатилади. Полимерлашнинг бундай усули суспензион ёки томчили полимерланиш дейилади.

Эмульсион полимерланишда компонентлараро нисбат уларнинг анча тор концентрациялари орасида бўлади. 6-жадвалда бутадиенстирол каучуги ишлаб чиқариш технологиясида ишлатиладиган эмульсион аралашманинг таркиби берилган.

### Стирол ва бутадиен аралашмасининг эмульсион полимерланиши

6-жадвал

Компонент	Миқдори, оғирлик қисм
Стирол	25
Бутадиен	75
Сув	180
Эмульгатор	5
Меркаптан	0,5
NaOH	0,061
Кумол гидропероксиди	0,17
FeCO <sub>4</sub>	0,017
Na <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ·10H <sub>2</sub> O	1,5
Фруктоза	0,5

Эмульсион полимерланишнинг асосий компонентлари бўлиб мономер (ёки мономерлар), диспергацияловчи муҳит, эмульгатор ва сувда эрийдиган инициатор хизмат қиласи. Эмульгатор таъсирида турли хил компонентларнинг эмульсия ҳосил қилишини таъминловчи суюқлик диспергацияловчи муҳит дейилади. Кўпинча бундай суюқлик сифатида сув хизмат қиласи. Таъсири таркибидаги гидрофил ва гидрофоб сегментларга асосланган сирт фаол моддалар эмульгатор деб аталади. Эмульсион системада бошқа компонентлар ҳам бўлиши мумкин. Масалан, полимернинг молекуляр массасини созлаш учун юқорида келтирилган аралашма таркибида занжир узилиш реакцияларида иштирок этувчи меркаптанлар ишлатилади.





томчилари кичиклашиб боради. Нихоят, полимер унуми 50-80% га етганида мономер томчилари бутунлай йўқолади, полимер заррачалари эса қолган мономернинг ҳаммасини ўзида тутиб туради. Полимер заррачаларида мономер концентрацияси камайиб бориши билан реакция тезлиги доимий равишда секинлашиб боради.

## Полимерланиш кинетикаси

Смит ва Эвартнинг назарий ҳисоблашлари эмульсион полимерланишнинг кинетик тенгламаларини келтириб чиқариш имконини беради. Бу ҳисоблашлар радикалларнинг сувда рекомбинацияланиш ва диффузия тезликларини таққослашга асосланган. Маълум бўлишича, эмульсион полимерланишни иницирловчи радикаллар сувли фазада ўчмайди ва полимер заррачалари ичига кириб бориш учун анча узоқ вакт радикаллик фаолиятини сақлаб қолади. Шу сабабли сувли фазада ҳосил бўлган барча радикаллар полимер заррачасига етиб боради.

Одатда, эмульсион полимерланиш содир бўлаётган системада заррачалар сони  $10^{13}$ - $10^{15}$ /1 мл бўлади ва 1 мл да 1 сонияда  $10^{13}$  та эркин радикаллар ҳосил бўлади. Агар барча эркин радикаллар полимер заррачалари (1 мл да  $10^{14}$  та заррача бўлса) ичига кириб борса, у ҳолда ҳар бир заррача ўртача ҳар 10 сонияда битта радикал «олади». Заррачада радикаллар мономер молекулаларини бириттириб олиб  $k_p$  ҳамда заррачадаги мономер концентрациясига мутаносиб тезликда ўсиб боради.

Заррачага бошқа радикал кириб боргунича полимер радикал мавжуд бўлади (иккинчи радикал кириб боргач  $10^{-3}$  сониядан кейин узилиш содир бўлади). Шундай қилиб кейинги даврда (10 сония) полимер заррачада биронта ҳам радикал бўлмайди. Сўнгра заррачага навбатдаги вакт (10 сония) оралиғида ривожланувчи радикал кириб келади ва у кейинги янги радикал кириб келгунича ўсади. Демак, ҳар бир полимер заррачаси ё битта радикал тутади ёки умуман радикаллар тутмайди.

Жараённинг бу босқичида (15-25% унум) реакция тезлиги полимер заррачаларининг  $\frac{1}{2}$  қисмига тенг эркин радикаллар концентрациясига мос бўлади, шунинг учун

$$V = \frac{N}{2} \cdot k_p [M] \quad (3.54)$$

Бунда,  $N$ -хажм бирлигидаги заррачалар сони,  $[M]$ -заррача ичидеги мономер концентрацияси.

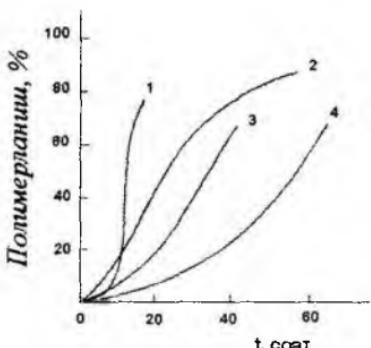
Тенгламадан күриниб турибдики, полимерланиш тезлиги иницирлаш тезлигига боғлик бўлмай, асосан реакцион аралашмадаги заррачалар сони билан белгиланади. Демак, полимерланиш тезлиги заррачалар ўлчамига ҳам, инициатор концентрациясига ҳам боғлик бўлмайди.

Агар занжир узилиши рекомбинацияланиш натижасида амалга ошса, полимерланиш даражаси, занжир узатилиши бўлмаса, кўйидаги ифодага тенг бўлади:

$$P = \frac{N \cdot k_p [M]}{V_{un}} \quad (3.55)$$

Бу ифодадан кўриниб турибдики, эмульсион полимерланишда Р катталикни нафакат радикаллар ҳосил бўлиш тезлигини ўзgartириш, балки заррачалар концентрациясини ўзgartириш йўли билан ҳам бошқариш мумкин.

Юқоридаги икки тенгламани тақкослаш шуни кўрсатадики, эмульсион полимерланишда бир вақтнинг ўзида ҳам юқори тезликдаги реакция, ҳам юқори молекуляр массали маҳсулот ҳосил бўлиши кузатилади. Бунга заррачалар сонини ошириш ва иницирлаш тезлигини камайтириш билан эришилади. 17-расмда изопреннинг калий лауратнинг турли концентрациялари иштирокидаги эмульсион полимерланиш кинетик эгрилари келтирилган. (3.54) ва (3.55) тенгламаларни микдорий текшириш катор ҳолатларда улар тажриба натижалари билан мос келишини кўрсатди. Масалан, (3.54) тенглама стирол ва бутадиенни баъзи оксидловчи-кайтарувчи системалар билан иницирлагандага жуда ҳам яхши бажарилади. Аммо (3.54) ва (3.55) тенгламаларга риоя килмайдиган мисоллар ҳам бор. Суспензияда полимерлагандага сирт-фаол модда жараён механизмига таъсир қилмайди. Полимерланиш диаметри 0,1-0,3 мм бўлган мономер томчисида содир бўлади. Кинетик жиҳатдан супензион, баъзан мунчоқли полимерланиш деб ҳам юритилади, одатдаги блок полимерланишдан фарқланмайди. Фарқ шундаки, супензион полимерланишда иссиқликни чиқариб олиш қулай ва маҳсулот яхлит полимер масса эмас, майда шарчалар шаклида ҳосил



17-расм. Калий лаураат концентрациясининг изопренни 50°C да эмульсион полимерланиши тезлигига таъсири.

Совун концентрацияси: 1 – 0,5 M; 2 – 0,1 M; 3 – 0,04 M; 4 – 0,01 M.

аралаштириш жараёнга деярли таъсир ўтказмайди.

Суспензион полимерлаб олинган полимер эмульсион полимерлаб олинган полимерга қараганда сирт-фаол моддалар билан анча кам ифлосланади. Усулнинг камчилиги шундаки, юқори унумда полимер олиш бирмунча кийин бўлиб маҳсулотни куритиш зарур.

### Сополимерланиш ва унинг тенгламаси

Макромолекуласининг занжири фақат бир хил мономер звеноларидан иборат полимерлар *гомополимерлар* деб аталиши юкорида кўрсатиб ўтилган эди. Икки ва ундан ортиқ турли хил мономерларни биргалиқда полимерлаш *сополимерлаш* дейилади ва бунда хосил бўлган юқори молекуляр бирикмалар *сополимерлар* деб номланади. Икки ва ундан ортиқ мономерларнинг сополимерлаш реакцияларини илк систематик ўрганиш XX аср бошларига тўғри келади. 1912 йилдаёқ рус олимни И.Л. Кондаков<sup>1</sup> бутадиеннинг диметилбутадиен билан сополимерини олган эди.

Сополимерланиш полимер материалларнинг хоссаларини модификациялашнинг энг қулай ва самарали усули ҳисобланади.

бўлади. Суспензия одатда мономер, сув ва стабилизатордан иборат аралашма бўлиб, стабилизатор сифатида полиакрил кислотаси, крахмал каби юқори молекуляр бирикмалар ишлатилади. Бу максадда карбонатлар ва оксидлар каби ноорганик моддалар ҳам ишлатилади. Суспензион полимерланишни амалга оширишда, айниқса, 20-30% ли реакция унумида аралаштириш өзлиги катта ахамиятга эга; кейинги босқичларда

<sup>1</sup>Кондаков Иван Лаврентьевич (1857-1931 й.) – рус органик – кимёгари.

Жаҳонда ҳар йили ишлаб чиқариладиган 100 млн тоннадан ортиқ синтетик полимерларнинг учдан бир кисмидан кўпроғини сополимерлар ташкил қиласди. Саноатда ишлаб чиқариладиган сополимерларнинг 90% га яқини икки компонентлидир. Бу икки компонентли ёки бинар сополимерланиш дейилади. Уч компонентли сополимерлар кам ишлаб чиқарилади, аммо амалий жиҳатдан катта аҳамиятга эга бўлиб, айни сополимерланиш терполимерланиш, сополимерлар эса *терполимерлар* дейилади.

Сополимерланиш қандай мақсадда амалга оширилади?

1. *Назарий мақсадда* – полимерланиш жараёнидаги мономер ва радикалларнинг реакцион қобилияти ҳакидаги маълумотларнинг асосий қисми сополимерланиш реакцияларини ўрганиш натижалари асосида олинган.

2. *Технологик нуқтаи назаридан* – сополимерланиш муҳим даражада маҳсус хоссаларга эга бўлган полимер маҳсулотлар олиш имкониятини кучайтиради. Масалан, бутадиен каучуги автомобиль саноати талабларига жавоб бермайди. Шу сабабли бутадиеннинг акрилонитрил ёки стирол билан сополимерлари резина ишлаб чиқариш саноатида ишлатилади.

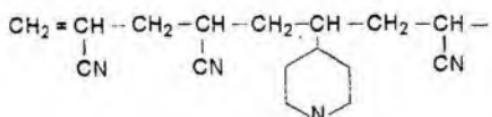


Бутадиен-нитрил каучуги (СКН) мойловчи моддалар ва бензинга бардошлилиги билан ажралиб туради.

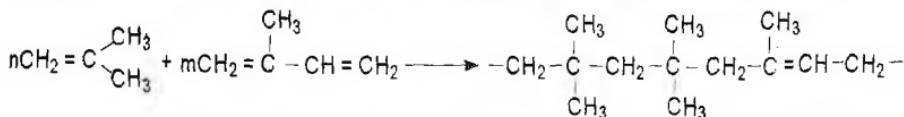
Стиролни бутадиен билан сополимерлаш натижасида зарбга бардошли сополимер олинади.



Нитрон толаси (полиакрилонитрил) баъзи хоссалари билан жунга яқин, аммо у жуда ёмон бўялади. Шунинг учун акрилонитрилни аминлар, масалан винилпиридин билан сополимерлаб бўёкларга мойиллиги юқори бўлган сополимерлар олинади.



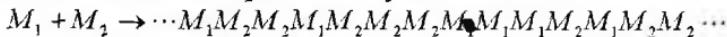
Изобутиленни оз миқдордаги изопрен билан сополимерлаб юкори даражали газ үтказмайдыган бутилкаучуги олинади:



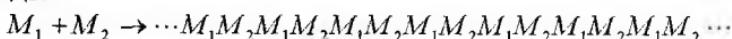
Сополимерларнинг макромолекулалари дастлабки реакцион мономерлар аралашмасидаги барча мономер колдикларидан иборат бўлади.

Сополимерланиш маҳсулотлари структура турларига кўра  
куйидаги хилларга бўлинади.

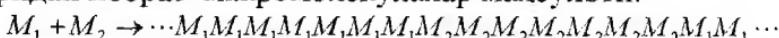
1. Статистик сополимер – мономер звеноларининг макромолекулада жойлашиши тартибсиз бўлади:



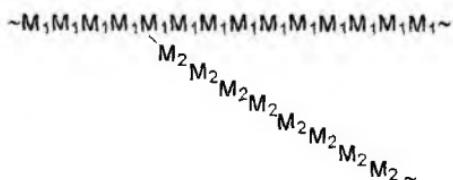
2. *Такрорий сополимер* – хар икки мономер звенолари эквимоляр микдорда бўлиб занжир бўйича тартибли такрорланиб жойлашади:



3. Блок-сополимер – бир хил мономер звеноларининг кетмакет узун чизиқли бўлаклари ва бошқа мономер звенолари бўлакларидан иборат макромолекулалар маҳсулоти:



3. *Пайвандли сополимер (графт-сополимер)* – структура-сида асосий занжир бир хил мономер звеноларидан иборат бўлиб, унга бошқа мономер звенолари пайвандланган юкори молекуляр бирикма:

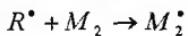
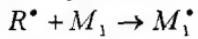


Кўп ҳолларда сополимер таркиби шу сополимер учун олинган дастлабки мономерлар аралашмаси таркибидан фарқ қилади. Бу мономерларнинг сополимерланишда турли реакцион қобилият намоён қилиши билан боғлик, чунки мономерларнинг сополимерланишга нисбий майиллиги уларнинг гомополимерланиш тезликлари нисбатига мос келмайди. Баъзи мономерлар сополимерланишда уларнинг гомополимерланиш тезлигига

қараганда юқори реакцион фаяолликка эга бўлади; бошқа мономерлар, аксинча, паст фаяолликни намоён килади. Ниҳоят, малеин ангидриди, стильбен, фумар кислота эфирлари гомополимерланишга умуман қобилиятызиз ёки жуда паст фаяолликни намоён килса, радикал сополимерланиш реакцияларига осонлик билан киришади.

Шундай қилиб, сополимер таркибини мономерларнинг гомополимерланиш тезликлари бўйича аниқлаш мумкин эмас. Сополимерлар таркибини белгиловчи омиллар кўплаб тажрибалар асосида қўрсатиб берилган ва бунда сополимерланиш вактида ривожланаётган занжирнинг реакцион қобилияти тўлиқ занжир тузилишига боғлиқ бўлади, деб тахмин қилинади. Икки мономер  $M_1$  ва  $M_2$  ларнинг сополимерланишини кўрамиз.

$M_1$  ва  $M_2$  мономерларнинг инициатор парчаланишидан ҳосил бўлган  $R^\bullet$  эркин радикаллар билан реакциясида биттаси  $M_1^\bullet$  сўнгги звено билан, иккинчиси -  $M_2^\bullet$  сўнгги звено билан туговчи янги радикаллар ҳосил бўлади:



Ҳосил бўлган радикалларнинг хар бири ҳам  $M_1$ , ҳам  $M_2$  мономер билан реакцияга киришиши мумкин, шу билан бирга у ёки бу элементар реакциялар эҳтимоллиги уларнинг тезлик константалари билан белгиланади. Ривожланаётган радикалларнинг реакцион қобилияти аввал бириккан мономерлар сони ва тузилишига эмас, факат сўнгти звено фаяоллигига боғлиқ деб тахмин қилиб тўрт хил элементар реакциялардан иборат ва уларга мос тезлик константалари ҳос деб қабул қилиш мумкин:

- |  |          |
|--|----------|
| 1) $M_1^\bullet + M_1 \rightarrow M_1 - M_1^\bullet$ | $k_{11}$ |
| 2) $M_1^\bullet + M_2 \rightarrow M_1 - M_2^\bullet$ | $k_{12}$ |
| 3) $M_2^\bullet + M_2 \rightarrow M_2 - M_2^\bullet$ | $k_{22}$ |
| 4) $M_2^\bullet + M_1 \rightarrow M_2 - M_1^\bullet$ | $k_{21}$ |

Бу ердаги (1) ва (3) реакциялар гомоўсиш ва (2) ҳамда (4) реакциялар кўндаланг ўсиш дейилади. Бу тўрт элементар реакциялар орқали мономерлар сарфланишининг умумий тезлиги аникланади, чунки уларнинг иницирлашга ёки занжир узилишига сарфи занжир ўсишига бўлган сарфга қараганда жуда кам.  $M_1$

мономер факат (1) ва (4) реакцияларда қатнашади, шунинг учун унинг сарфланиш тезлиги күйидаги тенглама билан ифодаланади:

$$-\frac{d[M_1]}{dt} = k_{11}[M_1^\bullet][M_1] + k_{21}[M_2^\bullet][M_1] \quad (3.56)$$

Худди шундай йўл билан  $M_2$  мономернинг сарфланиш тезлигини хисоблаш мумкин:

$$-\frac{d[M_2]}{dt} = k_{22}[M_2^\bullet][M_2] + k_{12}[M_1^\bullet][M_2] \quad (3.57)$$

(3.56) ни (3.57) тенгламага бўлиб кўйидаги ифодани ҳосил қиласиз:

$$\frac{dM_1}{dM_2} = \frac{k_{11}[M_1^\bullet][M_1] + k_{21}[M_2^\bullet][M_1]}{k_{22}[M_2^\bullet][M_2] + k_{12}[M_1^\bullet][M_2]} \quad (3.58)$$

Занжир ўсиш вақтида (2) ва (4) элементар реакциялар кўп марта содир бўлиши, яъни  $M_1^\bullet M_2$ га  $M_2^\bullet M_1$ га тезда ўтиши сабабли кўйидаги тенглик вужудга келади:

$$k_{12}[M_1^\bullet][M_2] = k_{21}[M_2^\bullet][M_1] \quad (3.59)$$

бундан

$$[M_2^\bullet] = \frac{k_{12}[M_1^\bullet][M_2]}{k_{21}[M_1]} \quad (3.60)$$

Дарҳақиқат, агар  $M_2^\bullet + M_1 \rightarrow M_1^\bullet$  реакцияга қараганда  $M_1^\bullet + M_2 \rightarrow M_2^\bullet$  реакция тезроқ борса, реакцион аралашмада  $M_2^\bullet$  концентрацияси ортади, бу юқоридаги реакциялардан тезлиги  $M_2^\bullet$  концентрациясига мутаносиб бўлган (2) реакциянинг тезлашишига олиб келади. Худди шундай, агар  $M_1^\bullet$  нинг  $M_2^\bullet$  га нисбатан  $M_1^\bullet$  нинг  $M_1^\bullet$  га ўтиш тезлиги юқори бўлса,  $M_1^\bullet$  нинг  $M_2^\bullet$  га ўтиш тезлиги ортади. Охир оқибат (3.60) тенгламага жавоб берувчи динамик мувозанат қарор топади. (3.60) тенгламадаги  $k_{21}[M_2^\bullet][M_1]$  ни  $k_{12}[M_1^\bullet][M_2]$  га алмаштириб  $[M_2^\bullet]$  ўрнига унинг қийматини кўямиз; энди, олинган тенгликнинг ўнг қисмидаги сурат ва маҳражни  $[M_1]/k_{12}$  га кўпайтириб ва  $[M_1^\bullet]$  қисқартириб кўйидаги ифода ҳосил қилинади:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{k_{11}[M_1^*][M_1] + k_{21}[M_1^*][M_2]}{\frac{k_{22}}{k_{21}} \cdot \frac{k_{12}[M_1^*][M_2]^2}{[M_1]} + k_{12}[M_1^*][M_2]} =$$

$$= \frac{\frac{k_{11}}{k_{21}}[M_1^*][M_1]^2 + [M_1^*][M_2][M_1]}{\frac{k_{22}}{k_{21}}[M_1][M_1]^2 + [M_1^*][M_2][M_1]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} = \frac{\frac{k_{11}}{k_{21}}[M_1] + [M_2]}{\frac{k_{22}}{k_{21}}[M_2] + [M_1]} \quad (3.61)$$

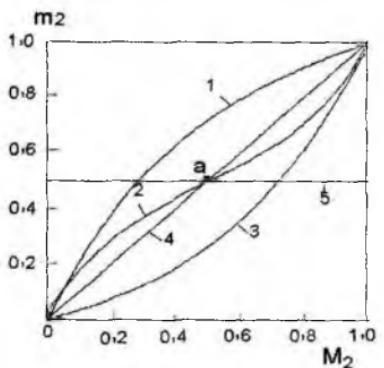
$\frac{k_{11}}{k_{21}} = r_1$  ва  $\frac{k_{22}}{k_{21}} = r_2$  деб белгилаб Майо ва Льюиснинг қуидаги сополимерланиш дифференциал тенгламасини ҳосил қиласиз:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \frac{r_1[M_1] + [M_2]}{r_2[M_2] + [M_1]} \quad (3.62)$$

$d[M_1]$  ва  $d[M_2]$  реакцияга киришган  $M_1$  ва  $M_2$  мономерларнинг миқдори бўлгани ва  $dt$  вақтда сополимер макромолекулаларининг маълум қисмига айланганлиги учун  $\frac{d[M_1]}{d[M_2]}$  нисбат шу вақт даврида ҳосил бўлган чексиз кичик миқдордаги сополимернинг ( $d[M_1] + d[M_2]$ ) дифференциал мономер таркибидан иборат (сополимернинг «лахзадаги» таркиби). Шундай қилиб, келтирилган сополимерланиш тенгламаси реакция тезлигини тавсифламайди, балки сополимерланишнинг айни вақтдаги мономерлар нисбатига боғлиқ бўлган дифференциал мономер таркибини кўрсатади.

$r_1$  ва  $r_2$  катталиклар сополимерланиш константалари ёки мономерларнинг нисбий фаоллиги дейилади ва сополимерланаётган системанинг муҳим характеристикаларидан ҳисобланади. Бу катталикларга «мономер таркиб - полимер таркиб» эгрисининг кўриниши боғлиқ бўлади (18-расм).  $M_2$  мономернинг фаоллиги  $M_1$  никидан юқори бўлса, ҳосил бўлган сополимер (18-расм, 1-эгри) мономер аралашмасининг хоҳлаган дастлабки нисбатига қараганда  $M_2$  мономер билан кўпроқ бойиган бўлади. Аксинча, агар  $M_1$  фаол бўлса, мономер аралашмасидагига қараганда сополимер таркибида кўпроқ  $M_1$  бўлади (18-расм, 3 - эгри).  $r_1$  ва  $r_2$  лар тенг бўлган ҳолда (18-расм, 2 - эгри) мономерларнинг эквимолекуляр аралашмасига мос келган ва бу

таркибнинг сополимер таркибига тўғри келган нуктада эгри қийшайади. Агар  $r_1$  ва  $r_2 < 1$  бўлса (18-расм, 2 - эгри), қийшайиш нуктасигача сополимер  $M_2$  билан боййиди, ундан кейин эса мономер аралашмасидагига нисбатан камаяди. 2 - эгри чизикнинг қийшайиш нуктаси, сополимер таркибининг мономер аралашмаси таркибига тўғри келган а - нукта азеотроп нукта дейилади. Бундай S - симон таркиб эгриси  $r_1 < 1$  ва  $r_2 < 1$  бўлган ҳоллардагина мавжуд.  $r_1 = 0$  ва  $r_2 = 0$  бўлса, звенолари ниҳоятда тартибли такрорланган макромолекулалар ҳосил бўлади ва таркиб диаграммасида тўғри чизик кўринишида (18-расм, 5-тўғри чизик) намоён бўлиб, абсцисса ўқига параллел жойлашиб ордината ўкини тенг иккига бўлади. Мономерлардан биттаси гомополимер ҳосил қилмайдиган ҳолларда ( $r_1$  ёки  $r_2$  нолга тенг) айни шу мономер звеноларининг сополимердаги миқдори 50% дан ошмайди. Сополимерланиш вактида доимо амалда  $r_1 \cdot r_2 \leq 1$  бўлади.



18-расм. Сополимер таркиб диаграммаси. 1- $r_1=0,1$   
 $r_2=1,0$ ; 2- $r_1=r_2=0,135$ ;  
3- $r_1=10$   $r_2=0,1$ ; 4- $r_1=1,0$   
 $r_2=1,0$ ; 5- $r_1=0$   $r_2=0$

$r_1 > 1$  ва  $r_2 > 1$  бўлганда  $M_1$  ва  $M_2$  мономерларнинг алоҳида алоҳида ниҳоятда узун блоклари ҳосил бўлади ва сополимер макромолекулалари шу блоклар кетма-кетлигидан иборат бўлади.  $r_1 \gg 1$  ва  $r_2 \gg 1$  ҳолларда реакция маҳсулоти гомополимерлар аралашмасидан бошқа нарса бўлиши мумкин эмас.  $r_1 \cdot r_2 = 1$  бўлган ҳолларда “идеал” сополимерланиш дейилади. Сополимерланиш тенгламасини концентрация орқали эмас, моль улуши билан ифодалаш мумкин. Агар дастлабки аралашмадаги  $M_1$  ва  $M_2$  мономерларнинг моль улушкини  $f_1$  ва  $f_2$ , сополимердаги  $M_1$  ва  $M_2$  моль улушкини  $F_1$  ва  $F_2$  десак

$$f_1 = 1 - f_2 = \frac{[M_1]}{[M_1] + [M_2]} \quad (3.63)$$

ва

$$F_1 = 1 - F_2 = \frac{d[M_1]}{d[M_1] + d[M_2]} \quad (3.64)$$

бўлади. Бу икки (3.63) ва (3.64) тенгламаларни (3.62) тенглама билан комбинациялаш қўйидаги ифодани беради:

$$F_1 = \frac{r_1 \cdot f_1^2 + f_1 \cdot f_2}{r_1 f_1^2 + 2f_1 \cdot f_2 + r_2 f_2^2} \quad (3.65)$$

Бу тенглама сополимер таркиби сополимердаги  $M_1$  мономернинг моль улуши эканлигини ифодалайди ва (3.62) тенгламага қараганда ундан фойдаланиш анча қулай.

Сополимер тузилиши  $M_1$  ёки  $M_2$  мономер қолдиқларидан иборат ва ҳар бир бўлакдаги шу қолдиқлар сони билан тавсифланади. Агар  $r_1$  ва  $r_2$  катталиклар маълум бўлса, реакцияга киришган мономерларнинг концентрациясини хисоблаб топиш мумкин:

$$\alpha_{11} = \frac{k_{11}[M_1^{\bullet}][M_1]}{k_{11}[M_1^{\bullet}][M_1] + k_{12}[M_1^{\bullet}][M_2]} = \frac{1}{1 + \frac{k_{12}}{k_{11}} \cdot \frac{[M_2]}{[M_1]}} = \frac{1}{1 + \frac{1}{r_1} \cdot \frac{[M_2]}{[M_1]}} \quad (3.66)$$

Шунга ўхшаш  $M_2$  мономернинг  $M_1^{\bullet}$  радикалга бирикиш эҳтимоллиги

$$\alpha_{12} = 1 - \alpha_{11} = 1 - \frac{1}{1 + \frac{1}{r_1} \cdot \frac{[M_2]}{[M_1]}} = \frac{1}{r_1 \frac{[M_1]}{[M_2]} + 1} \quad (3.67)$$

тенглама билан ифодаланади.

$M_1$  мономердан  $n$  та звено тутган бўлак хосил бўлиши учун айни мономер молекулаларидан  $n-1$  та бирикиш акти ва 1 та  $M_2$  бирикиш акти бўлиши керак; бундай мураккаб бирикишлар эҳтимоллиги қўйидаги тенглама билан ифодаланади:

$$f_{nM_1} = \alpha_{11}^{n-1} (1 - \alpha_{11}) \quad (3.68)$$

ҳамда  $M_2$  звенолардан иборат бўлакнинг хосил бўлиш эҳтимоллиги эса

$$f_{nM_2} = \alpha_{22}^{n-1} (1 - \alpha_{22}) \quad (3.69)$$

тенглама билан ифодаланади.

$f_{nM_1}$  ва  $f_{nM_2}$  функциялар  $M_1$  ва  $M_2$  мономерлар звеноларининг у ёки бу миқдорини тутган бўлаклар улушини бевосита кўрсатувчи катталиклар хисобланади.

Масалан,  $r_1 = 1$  ва  $[M_1]/[M_2] = 1$  бўлса, у холда  $f_{1M_1} = 1/2, f_{2M_1} = 1/4$  ва  $f_{3M_1} = 1/8$ , яъни 50% барча бўлаклар битта  $M_1$  звено, 25% - 2 та звено, 12,5% - 3 та звено ва х.к. тутади. Бошқача айтганда, кам сонли мономер қолдиқлари бўлакда кўп бўлади.  $\alpha_{11}$  ва  $\alpha_{12}$  катталиклар сополимерланиш вақтида ўзгариб турувчи мономерлар аралашмасидаги  $M_1$  ва  $M_2$  лар нисбатига боғлиқ бўлгани учун звено микдорлари бўйича бўлакларнинг тақсимланиши ҳам ўзгаради. Бу тақсимланиш,  $[M_1]/[M_2]$  нисбат сополимерланишнинг бошланишидан охиригача ўзгармас бўлиб турган ҳолда, фақат азеотроп таркиб учунгина аниқ хисобланиши мумкин.

Мономер қолдиқларининг тақрорланиш характеристи ҳақида 100 та звенога тўғри келадиган блокларнинг ўртача сонидан иборат блоклар сони бўйича ҳам фикр юритиш мумкин. Масалан,

$$M_1 - M_2 - \underbrace{M_1 - M_1}_{-M_1} - \underbrace{M_2 - M_2}_{-M_2} - \underbrace{M_2 - M_2}_{-M_2} M_2 - M_1 - \underbrace{M_2 - M_2}_{-M_2}$$

10 та звено ва 6 та блоклардан иборат сополимер учун блоклар сони 60 га тенг. Блок сони сополимер таркиби ва  $r_1$  ҳамда  $r_2$  қийматларидан фойдаланиб хисобланади.

### Алфрей-Прайснинг Q – e схемаси

Реакцияга киришаётган мономерлар тузилишигагина боғлиқ бўлган катталикларни  $r_1$  ва  $r_2$  билан мувофиқлаштириш мақсадида Т. Альфрей ва Прайс 1947 йилда ҳар бир занжир ўсиш константаси тўрт параметр орқали ифодаланадиган «Q- e схема» деб аталувчи системани таклиф килдилар:

$$\begin{aligned} k_{11} &= P_1 Q_1 \exp[-e_1^2]^1 \\ k_{12} &= P_1 Q_2 \exp[-e_1 e_2] \end{aligned} \quad (3.70)$$

бу ерда,  $P$  – ўсаётган радикалнинг реакцион қобилиятини ифодаловчи катталик;  $Q$  – қўшбоғнинг ўриндош билан туташганлик даражасига мутаносиб параметр;  $e_1$  ва  $e_2$  – радикал ва мономер кутбланганигини кўрсатувчи катталиклар бўлиб

<sup>1</sup>  $\exp |x|$  ифода  $e^x$  билан бир хил катталик бўлиб,  $e$  – натурал логарифм асоси.  $x$  – эса ҳар кандай қийманига эга бўлиши мумкин.

мусбат (+) ёки манфий (-) ишораланиши мүмкін. Бунда мономер молекуласидаги  $e$  күрсаткыч ва охирида (учида) худди шундай мономер гурухы тутган радикални тенг деб фараз қилиш үткімілдан узок деб қаралади.

$r_1$  ифодадаги  $k_{11}$  ва  $k_{12}$  ларнинг қийматини күйиб қуидаги ифқода ҳосил қилинади:

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} = \frac{P_1 Q_1 \exp[-e_1^2]}{P_1 Q_2 \exp[-e_1 e_2]} = \frac{Q_1}{Q_2} \exp[-e_1(e_1 - e_2)] \quad (3.71)$$

$$r_2 = \frac{Q_2}{Q_1} \exp[-e_2(e_2 - e_1)] \quad (3.72)$$

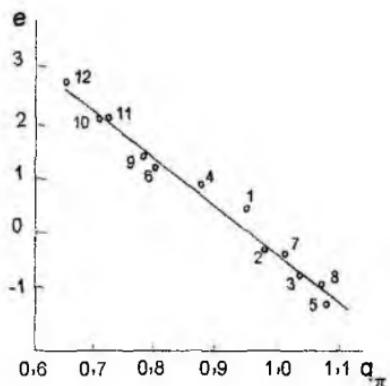
Шунга үхшаш  $r_1 \cdot r_2 = \exp[-(e_1 - e_2)^2]$  (3.73)

Бундан күриниб турибиди, сополимерланишдаги такрорлаппаниш аңъанаси мономерларнинг қутбланғанлық параметрлари қийматларининг фарки билан белгиланади.

$Q - e$  схема сополимерланишда кенг ишлатилади, чунки у мономерларнинг нисбий фаоллигини хисоблаш, демак, мономерларнинг маълум  $Q$  ва  $e$  қийматларидан сополимерланишни амалга оширмай, махсулотнинг таркиб ва тузилиши хакида фикр юритиш имконини беради. Бу қийматлар, ўз навбатида  $Q$  ва  $e$  қийматлари маълум бўлган ва маълум бўлмаган мономерларни сополимерлаш орқали аниқланган. Дастрабки стандарт мономер сифатида стирол танлаб олинган ва у учун  $e = -0,8$ ,  $Q = 1$  деб қабул қилинган.  $Q - e$  схеманинг аҳамияти яна шундаки, мономерларни  $Q - e$  параметрлари қийматларидан, фаол ( $Q > 0,5$ ) ва нофаол ( $Q < 0,1$ ), электрондонор ( $e < 0$ ) ва электронакцептор ( $e > 0$ ) лигидан келиб чиқиб маълум гурухларга ажратиш имконини яратди. Шу билан бир қаторда айни мономердан фойдаланганда полимерланиш жараёни турини олдиндан айтиш мүмкін.

$Q - e$  схема ярим эмпирик бўлишига қарамасдан  $e$  параметри табиати қутбланғанлигининг аниқ физик маъносини тушунтириш имконини беради. У  $e$  параметри қийматлари ва квант-кимёвий үсуллар билан хисобланган мономернинг  $\beta$  - углерод атомидаги  $\pi$  - Электрон заряди орасидаги чизиқли боғлиқликдан келиб чиқади (19-расм).

7 - ва 8 - жадвалларда кенг тарқалган мономерларга тааллуқли  $Q, e$  ва  $r_1, r_2$  қийматлари келтирилган.



19-расм. е параметри ва мономернинг  $\beta$  – углерод атомидаги  $\pi$  – электрон зичлиги орасидаги боғлиқлик:

1- этилен; 2 – стирол; 3- бутадиен-1,3; 4 – винилхлорид; 5 – винилбутил-эфири; 6 – винилиденхлорид; 7 – винилацетат; 8 – виниламид; 9 – акролеин; 10 – акрилонитрил; 11–метилакрилат; 12–винилиденцианид.

## Мономерларнинг реакцион қобилияти параметрларининг кийматлари

7-жадвал

Мономер	$Q$	$e$
Винилэтил эфири	0,018	- 1,80
Стирол	1	- 0,80
Метилакрилат	0,45	0,64
Метакрил кислота	0,98	0,62
Акрил кислота	0,83	0,83
Бутадиен-1,3	1,70	- 0,50
Изопрен	1,99	- 0,55
Винилацетат	0,026	- 0,88
Винилхлорид	0,056	0,16
Акрилонитрил	0,48	1,23
Метилметакрилат	0,78	0,40

## Сополимерланиш константалари $r_1$ ва $r_2$ ларни хисоблаш усуллари

Берилган мономерлар жуфти учун сополимерланиш константаларини куйидагича аниқланади:  $M_1$  ва  $M_2$  мономерлар аралашмасини ҳар хил таркибда бошланғич конверсияларда (реакция давомида реакцион аралашма таркибини ўзgartирмай саклаш максадида, одатда реакция унуми 10% дан кам бўлган даражада) олиб борилади, ҳосил бўлган сополимер ажратиб

олиншіб иккала  $M_1$  ва  $M_2$  компонентлар міндері (сополимер таркиби)ни аникланади.

Дастандағы аралашмадаги сомономерлар моляр концентрациялари нисбатини  $[M_1] / [M_2]$  билан, шу сополимер таркиби –  $|m_1| / |m_2|$  нисбат билан белгилаб сополимерланиш константасы  $r_1$  ва  $r_2$  ни қыйидаги усуулар билан ҳисоблаш мүмкін:

Майо – Льюис усули;

Файнеманн – Росс усули;

Абкин – Гиндин - Медведев усули;

Брэслив – Брохина – Роскин усули;

Келен – Тюдеш үсули

### Баъзи мономерларнинг сополимерланишдаги нисбий фаоллиги

8 - жадвал

$M_1$	$M_2$	$r_1$	$r_2$
Фаол фаол билан			
Стирол	Метилметакрилат	0,50	0,46
Стирол	Метилакрилат	0,75	0,18
Стирол	Акрилонитрил	0,38	0,04
Метилметакрилат	Метилакрилат	2,15	0,40
Метилметакрилат	Акрилонитрил	1,32	0,14
Метилакрилат	Акрилонитрил	0,85	1,42
Бутадиен-1,3	Акрилонитрил	0,35	0,05
Стирол	Бутадиен-1,3	0,78	1,35
Фаол нофаол билан			
Стирол	Винилацетат	55	0,04
Метилметакрилат	Винилхлорид	15	0,02
Нофаол нофаол билан			
Винилхлорид	Винилацетат	1,68	0,23

Майо – Льюис усули – сополимернинг таркиб тенгламаси (3.62) ни қыйидаги күрништа көлтирилади:

$$r_2 = \frac{M_1}{M_2} \left[ \frac{m_1}{m_2} \left( 1 + \frac{M_1}{M_2} \cdot r_1 \right) - 1 \right] \quad (3.74)$$

Сүнгра  $r_1$  нинг иктиёрий қийматлари учун (3.74) тенглама бүйінчі хар бир жуфт (хар бир таркиб) учун тажрибада олинган

$[M_1]/[M_2]$  ва  $[m_1] / [m_2]$  қийматларга мөс  $r_2$  нинг қийматлари хисобланади. Ҳар бир таркиб учун идеал ҳолларда бир нуқтада кесишадиган түғри чизиклар туркумидан (20-расм)  $r_1$  ва  $r_2$  қийматлари олинади. Бу түғри чизикларнинг координаталар бўйича кесишиган нуткасидан (ёки түғри чизиклар бир нуқтада кесишимай, учбурчак ҳосил қилганда айни учбурчак марказидан)  $r_1$  ва  $r_2$  ларнинг қийматлари аниқланади.

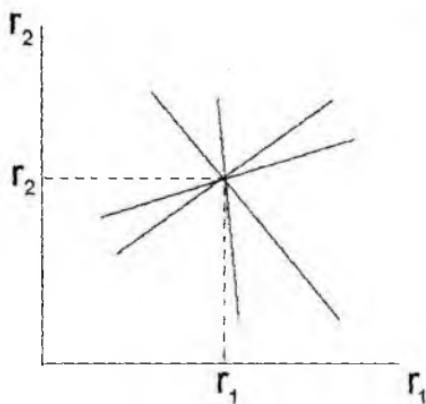
*Файнеманн - Росс* усули – асосида сополимернинг таркиб тенгламасини қўйидаги модификацияда ишлатиш ётади:

$$\frac{M_1}{M_2} = F \quad \text{ва} \quad \frac{m_1}{m_2} = f$$

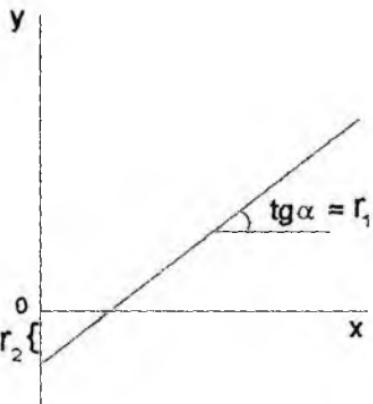
булардан

$$\frac{F}{f}(f-1) = r_1 \frac{F^2}{f} - r_2$$

Бу тенгламанинг чап ҳади  $\frac{F}{f}(f-1) = y$  деб ва ўнг томонидаги ҳаднинг  $\frac{F^2}{f}$  нисбати  $x$  деб белгилаб олинади. Ҳар бир таркиб учун  $x$  ва  $y$  хисобланиб,  $x$  бўйича  $y$  нинг ўзгариш графиги чизилади (21 - расм). Түғри чизикнинг ордината ўки билан кесишишидан ҳосил бўлган кесма  $r_2$  нинг, түғри чизикнинг оғиш бурчаги  $r_1$  нинг қийматини беради.



20-расм. Майо-Льюис усули бўйича сополимерланиш константалари  $r_1$  ва  $r_2$  ни аниқлаш.



21-расм. Сополимерланиш константалари  $r_1$  ва  $r_2$  ларни Файнеманн-Росс усули билан аниқлаш.

**Келен Тюдеш усули** – бу кейинги йилларда жуда кенг тарқаластган усуллардан бўлиб, сополимер унуми 50% гача бўлган холларда хам  $r_1$  ва  $r_2$  ни хисоблаш имконини беради.

$\frac{M_1}{M_2}$  – мономерлар аралашмасининг дастлабки таркиби, моль.

улуши;  $\frac{m_1}{m_2}$  – сополимер таркиби, моль. улуши.

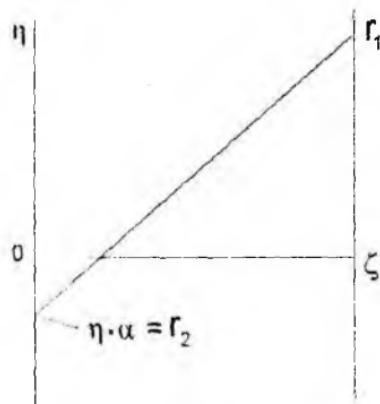
Сополимернинг таркиб тенгламаси (3.62) қўйидагича ўзгартирилади:

$$x = \frac{M_1}{M_2} \quad y = \frac{m_1}{m_2}$$

$$\text{Булаардан} \quad F = \frac{x^2}{y} \quad G = \frac{x(y-1)}{y} \quad \xi = \frac{F}{\alpha + F} \quad \eta = \frac{G}{\alpha + F}$$

бу ерда  $\alpha = \sqrt{F_{\min}} \cdot F_{\max}$

Олингандан натижалар асосида  $\eta = f(\xi)$  графиги (22-расм) чигнилади.



Тўғри чизиқнинг ордината ўқи билан кесишишидан ҳосил бўлган кесма кийматини  $\alpha$  га кўпайтириб  $r_2$  нинг киймати ҳосил қилинади:

$$r_2 = \eta \cdot \alpha$$

Езиелев, Брохина ва Роскин томонидан сополимерланиш константаларини хисоблаш учун бошқа чизиқли нисбат таклиф килинган:

22-расм. Келен-Тюдеш усули  
билин  $r_1$  ва  $r_2$  ни  
аниқлаш графиги.

$$\frac{r_1 \frac{[M_1]}{[M_2]}}{\left(\frac{[m_1]}{[m_2]}\right)^{0.5}} \left[ \frac{\left(\frac{[m_1]}{[m_2]}\right)^{0.5}}{\left(\frac{[M_1]}{[M_2]}\right)} \right] \cdot r_2 + \left[ \left(\frac{[M_2]}{[M_1]}\right)^{0.5} - \left(\frac{[m_1]}{[m_2]}\right)^{0.5} \right] = 0 \quad (3.75)$$

Сополимерланиш константалари киймати молекуляр занжирда  $M_1$  ва  $M_2$  компонентларнинг тақсимланишини хисоблашади.

лаш имконини беради, яъни сополимер тузилишини аниклаш мумкин. Медведев, Абкин ва Гиндин томонидан сополимер макромолекуласидаги  $M_1$  ва  $M_2$  мономерлар-нинг тақсимланиш функцияси учун куйидаги тенгламалар таклиф қилинган.

1. Турли хил таркибдаги макромолекулаларда мономер звенолари ички молекуляр тақсимланиш функцияси:

$$f_{M_1-M_2} = \frac{r_1 \left( \frac{m_1}{m_2} \right)^2}{r_1 \left( \frac{m_1}{m_2} \right)^2 + 2 \left( \frac{m_1}{m_2} \right) + r_2} \quad (3.76)$$

$$f_{M_1-M_2} = f_{M_2-M_1} = \frac{\frac{m_1}{m_2}}{r_1 \left( \frac{m_1}{m_2} \right)^2 + 2 \left( \frac{m_1}{m_2} \right) + r^2} \quad (3.77)$$

$$f_{M_2-M_1} = \frac{r_2}{r_1 \left( \frac{m_1}{m_2} \right)^2 + 2 \left( \frac{m_1}{m_2} \right) + r_2} \quad (3.78)$$

бу ерда,  $m_1$  ва  $m_2$  – мономерларнинг сополимердаги моль-қисми.

2. Макромолекула бўлакларидаги мономерлар звенолари-нинг ўртача узунлиги куйидаги ифодалар орқали хисобланади:

$$\bar{L}_{M_1} = \frac{f_{M_1-M_1} + f_{M_1-M_2}}{f_{M_1-M_2}} \quad \text{ва} \quad \bar{L}_{M_2} = \frac{f_{M_2-M_1} + f_{M_2-M_2}}{f_{M_2-M_1}} \quad (3.79)$$

3. Макромолекулалардаги мономер звенолари ички молекуляр тақсимланиш функцияси асосида макрозанжирдаги  $M_1$  ва  $M_2$  структуралар моляр қисмини хисоблаш мумкин:

$$F_{M_1}^n = f_{M_2-M_1} \cdot \left( \frac{f_{M_1-M_1}}{f_{M_1-M_1} + f_{M_1-M_2}} \right)^{n-1} \cdot \frac{f_{M_1-M_2}}{f_{M_1-M_1} + f_{M_1-M_2}} \cdot n \quad (3.80)$$

$$F_{M_2}^n = f_{M_1-M_1} \cdot \left( \frac{f_{M_2-M_2}}{f_{M_1-M_1} + f_{M_2-M_1}} \right)^{n-1} \cdot \frac{f_{M_1-M_1}}{f_{M_1-M_1} + f_{M_2-M_1}} \cdot n \quad (3.81)$$

бу ерда  $F_{M_1}^n$  ва  $F_{M_2}^n$  – фактат  $M_1$  ва  $M_2$  компонентлардан иборат молекуляр занжирдаги бўлаклар моляр қисми;  $n$  – шу бўлаклардаги элементар звенолар сони;  $f_{M_1-M_1}$ ,  $f_{M_1-M_2}$ ,  $f_{M_2-M_1}$  ва

$f_{M_1 M_2}$  -  $M_1-M_1$ ,  $M_1-M_2$ ,  $M_2-M_1$  ва  $M_2-M_2$  структураларнинг хосилиш эҳтимоллиги.

Умумий холда сополимерланиш жараёнида дастлабки реакцион аралашмада компонентлар нисбати ўзгаради ва шунинг учун  $F''_{M_1}$  ва  $F''_{M_2}$  тақсимланиш функциялари интеграл катталиклар ҳисобланади. (3.78) ва (3.79) тенгламаларни интеграллаш мумкин бўлмагани учун тор интервалда мономернинг полимерга айланишидаги эҳтимолликни интеграл таркиб дифференциал таркибга тенг деб олиб ҳисобланади.

Амалда маълум таркибли сополимер олиш учун турли хил усуллардан фойдаланилади. Масалан, реакцион аралашманинг таркибини ўзгартирмай саклаш максадида сополимерланишни реакцион қобилияти юқори бўлган мономерни (тез сарфланадиган компонент) реакция тезлиги бўйича ҳисобланган миқдорда вақти-вақти билан қўшиб олиб борилади. Баъзи холларда сополимерланишни реакцион қобилияти юқори мономер қисман эрийдиган ва реакцион қобилияти паст бўлган мономер яхши эрийдиган эритувчидаги амалга оширилади. Бунда реакцион қобилияти юқори мономер сарфланиши ҳисобига эритмага ўтаверади ва шу тариқа реакцион аралашмадаги мономерлар нисбати ўзгармасдан қолади.

### Чуқур ўзгаришлар даражасидаги радикал сополимерланиш

Сополимернинг таркиб тенгламаси сополимерланиш константалари  $r_1$  ва  $r_2$  ҳамда таркиби аниқ мономерлар жуфти учун сополимернинг лаҳзадаги таркибини ҳисоблаш имкониятини беради. Бундан келиб чиқиб чуқур ўзгаришлар даражасидаги (60-70%) унумларда сополимернинг умумий таркиби хақида фикр юритиш қийин. Бунинг сабаби шундаки, реакция давомида доимо (азеотроп сополимерланишдан ташқари) реакцион аралашмадаги мономерлар миқдори ўзгаради. Мономер аралашмаси таркибининг бундай ўзгариши турлича фаолликка эга мономерларнинг ҳар хил тезликда сополимер макромолекуласи таркибига кириши билан боғлиқ. Одатда катта фаолликка эга мономер тезрок сарф бўлади ва мономерлар аралашмаси жадал суръатларда мазкур

компонентни йўқота боради. Шундай қилиб мономерлар аралашмасининг узлуксиз ўзгариши билан ҳосил бўлаётган сополимер таркиби ҳам ўзгариб боради ва бу жараён реакция маҳсулотининг композицион (таркиб) ножинслилигининг жадал суръатларда ўзгаришига олиб келади. Олинган маҳсулот турли хил конверсияларда, яъни турли таркибдаги мономерлар аралашмаларида макромолекулалардан иборат бўлади. Таркиб бўйича тақсимланиш (ёки ножинслилик даражаси) мономерлар аралашмасининг сополимерга айланиш даражасига боғлиқ, яъни конверсия қанча юқори бўлса, таркиб бўйича тақсимланиш шунча тарқоқ бўлади.

Сополимернинг «лаҳзадаги» таркибини, яъни унинг айни вақтдаги таркибини аниқлаш учун (3.62) тенгламанинг интеграл шаклидан фойдаланилади. Аммо кўпинчада бу мақсадда қуйидаги тахминларга асосланган Скейц усули кўлланилади.

Агар бинар система иккала мономерларнинг умумий  $M$  моль миқдоридан иборат бўлса ва ҳосил бўлган сополимерда  $M_1$  мономер колдиқлари кўп бўлса,  $dM_1$  моль мономерлар сополимерлангач, сополимер  $F_1 dM$  моль  $M_1$  мономер звенолари тутади, дастлабки аралашмада эса бу мономернинг миқдори қуйидагига тенг бўлади

$$(M - dM)(f_1 - df_1)$$

(юқорида кўрсатилганидек  $F_1$  ва  $f_1$  – дастлабки аралашмадаги ва сополимердаги  $M_1$  нинг моляр улуши).

$M_1$  мономер бўйича материал балансдан қуйидаги ифода келиб чиқади:

$$M_1 f_1 - (M - dM)(f_1 - df_1) = F_1 dM_1 \quad (3.82)$$

Тенгламани ўзгартириб ва қиймат жиҳатидан жуда кичик бўлган  $df_1/dM$  ҳадини чиқариб ташлаб тенгламани қуйидаги интеграл шаклга келтирамиз:

$$\int_{M_0}^M \frac{dM}{M} = \lg \frac{M}{M_0} = \int_{(f_1)_0}^{f_1} \frac{df_1}{F_2 - f_1} \quad (3.83)$$

Бунда  $M_0$  ва  $(f_1)_0$  –  $M$  ва  $f_1$  дастлабки қийматлари.

(3.83) тенглама чукур ўзгаришлар  $1 - \frac{M}{M_0}$  ни мономер аралашмаси таркибининг ўзгариши билан боғловчи қуйидаги бирмунча содда интеграл шаклга келтирилган:

$$1 - \frac{M}{M_0} = 1 - \left[ \frac{f_1}{(f_1)_0} \right]^\alpha \left[ \frac{f_2}{(f_2)_0} \right]^\beta \left[ \frac{(f_1)_0 - \delta}{f_1 - \delta} \right]^\gamma \quad (3.84)$$

(3.84) тенгламадаги «о» индекси сомономерларнинг дастлабки миқдорларига тегишли, бошқа белгилар эса қуйидаги қийматларга эга:

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

$r_1$  ва  $r_2$  қийматлари маълум бўлса (3.84) ёрдамида сополимер ва жараён вақтидаги мономерлар аралашмаси таркибини ҳисоблаш мумкин.

Терполимерланиш (уч мономер сополимерланиши) ҳам катта аҳамиятга эга, масалан, акрилонитрил, бутадиен ва стирол (АБС-пластиклар) ишлаб чиқариш. Уч мономер сополимери учун олинган натижаларни миқдорий кайта ишлаш анча мураккаб, чунки бунда тўққизта ривожланиш реакцияси ва олтита:  $r_{12}$ ,  $r_{13}$ ,  $r_{21}$ ,  $r_{23}$ ,  $r_{31}$  ва  $r_{32}$  сополимерланиш константаларини ўз ичига олади.

Саноат ишлаб чиқариш жараёнларида бир жинсли маҳсулотлар олиш учун қуйидаги усуллар ишлатилади:

1. Реакция давомида мономер аралашмаси таркиби минимал ўзгариши учун сополимерланиш константалари бирга яқин бўлган мономерлар жуфти танланади.
2. Реакцияни азеотроп таркиб нуктасида ёки унга яқин холатларда олиб борилади.
3. Мумкин бўлган минимал конверсиялар билан чегараланилади.
4. Реакцион аралашмага фаоллиги юқори бўлган мономерни узлуксиз қўшиб бориш билан мономерлар аралашмаси таркиби сақланади.

### Назорат саволлари ва машқлар

1. Полимерланиш реакцияси қандай механизмларда боради?
2. Радикал полимерланиш реакцияси қандай усуллар билан иницирланади?
3. Инициатор ва унинг иницирлаш самарадорлиги нима?

4. Занжирнинг бимолекуляр узилиш жараёнидаги рекомбинацияланиш ва диспропорцияланиш реакцияларининг фарки нимадан иборат?
5. Полимерланиш тезлигига қандай омиллар таъсир қиласи?
6. «Қафас эффекти» нима ва у иницирлаш самарадорлигига қандай таъсир қиласи?
7. Инициатор концентрациясининг ортиши полимерланиш тезлиги ва полимер молекуляр массасига қандай таъсир қиласи?
8. Радикал полимерланиш кинетикасини тушунтириинг.
9. Мономер концентрациясининг ортиши билан полимерланиш тезлиги ва полимернинг молекуляр массаси қандай ўзгаради?
10. Полимерланиш реакциясидаги занжир узатилиши ва унинг полимерланиш тезлиги ҳамда полимер молекуляр массасига таъсири.
11. Полимерга занжир узатилганда полимер структураси қандай ўзгаради?
12. Мономернинг кимёвий тузилиши ва унинг реакцион қобилияти орасидаги боғлиқлик нимадан иборат?
13. Ингибирлаш нима? Ингибирлаш занжир узатишдан нима билан фарқ қиласи?
14. Полимерланишга кучсиз ингибитор бўлган бирикма (секинлатувчи) га занжир узатилганда полимернинг молекуляр массаси ва полимерланиш тезлиги қандай ўзгаради?
15. Полимерланиш термодинамикаси ва ундан келиб чиқадиган муносабатлар.
16. Массада ва эритмада полимерлаш. Гель – эффект.
17. Суспензион ва эмульсион полимерлаш, улар орасидаги фарқ ва амалий аҳамияти.
18. Полимерланиш тезлиги ва даражасига ҳарорат қандай таъсир қиласи?
19. Радикал полимерланиш учун полидисперслик параметрларининг қайси катталиклари характерли?
20. Псевдожонли радикал полимерланиш нима?
21. Псевдожонли радикал полимерланиш қандай усуллар билан амалга оширилади?
22. Стиролнинг бензоил пероксиди иштирокида полимерланиш механизмини ёзинг.

23. Полимерланиш ва сополимерланиш реакцияларининг фарқи нималардан иборат?
24. Сополимерланиш реакцияларини ўрганишнинг аҳамиятли томонлари нималардан иборат?
25. Статистик, тартибли такрорланган, пайванд- ва блок-сополимерлар структураларида қандай фарқлар бор?
26. Сополимерланишда системанинг «идеал» ҳолати ва такрорий звеноли сополимерлар ҳосил бўлиши орасида қандай фарқ бор?
27. Куйидаги мономерларни фаоллиги бўйича қандай тартибда жойлаштириш мумкин: стирол, винилацетат, метилметакрилат, акрилонитрил? Мазкур мономерлардан ҳосил бўлган радикаллар фаоллиги қандай тартибда ўзгаради?
28. 4- метилгентадиен – 1,6 ни полимерлаш орқали олинган маҳсулотда тўйинмаган боғлар бўлмайди. Унинг кимёвий структураси қандай бўлади?
29. Куйида берилган мономер жуфтликлари учун сополимерланиш константаларини тахлил қилинг ва эквимоляр аралашмаларда паст конверсияларда ҳар бир жуфтликда қандай таркибли сополимер ҳосил бўлишини тушунтиринг.

Мисол	$r_1$	$r_2$
1.	0,1	0,2
2.	0,1	10
3.	0,1	3
4.	0	0,3
5.	0	0
6.	0,8	2
7.	1	15

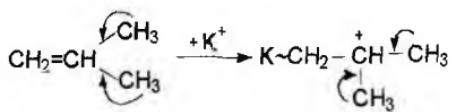
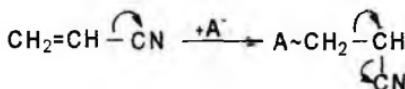
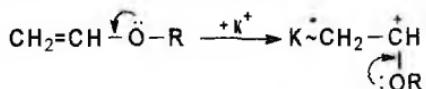
## IV БОБ. ИОНЛИ ПОЛИМЕРЛАНИШ

Ионли полимерланиш анча вақтдан буён маълум бўлиб, ҳозирда ишлаб чиқариш жараёнида кўп тоннали маҳсулотлар (полиизобутилен, паст босимли полизтилен, баъзи бир каучуклар ва х.к.) ишлаб чиқариш асосини ташкил этса-да, радикал полимерланишга қараганда анча кам ўрганилган ва механизмида кўплаб ҳодисалар мунозарали характеристерга эга. Агар радикал полимерланиш мономер ва инициатор табиятига ҳамда реакция шароитларига боғлик бўлган ягона кинетик схема билан тавсифланса, ионли полимерланишда бу Мутлако мумкин эмас, чунки ҳар бир аниқ система ўзининг индивидуал кинетик қонуниятлари билан ифодаланади. Шундай бўлишига қарамасдан, ионли полимерланишнинг барча жараёнлари учун ва унинг радикал полимерланишга нисбатан ўзига хослигида баъзи умумийликлар мавжуд.

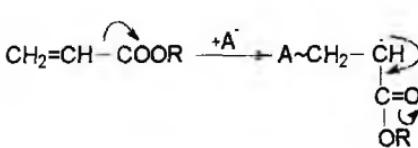
Юқори молекуляр бирикмалар ҳосил бўлишига олиб келувчи ионли полимерланиш ҳам, радикал полимерланишдек, занжирли реакциядан иборат, аммо бунда ривожланувчи эркин радикал эмас, катион ёки анион бўлади. Ионли полимерланиш катализаторлар иштироқида боради ва инициаторлар акси ўлароқ полимерланиш жараёнида сарфланмайди ва полимер таркибиغا кирмайди. Жуфтланмаган электроннинг узатилиши билан содир бўладиган радикал полимерланишдан фарқ қилиб, ионли полимерланиш карбоний иони ёки карбанион ҳосил бўлиши, сўнгра мусбат ёки манфий заряднинг занжир бўйича узатилиши билан боради. Катализатор характеристига ва ҳосил бўладиган ион зарядига қараб катион ва анион полимерланишга бўлинади.

Ионли полимерланиш усуллари юқори молекуляр бирикмалар синтези учун имкониятларни анча кенгайтиради, уларни нафақат винил мономерлардан олиш, балки альдегидлар, нитриллар, оксидлар ва х.к. лардан олиш имкониятларини ҳам яратади. Шу билан бир қаторда ионли полимерланиш селектив характер намоён қиласи: баъзи мономерлар (акрилатлар, метакрилатлар, акрилонитрил ва бошқалар) анион механизм

бўйича полимерланса, катион механизм бўйича полимерланмайди, бошқалари (изобутилен, оддий винил эфирилари) катион полимерланишга мойил бўлиб, анион бошловчиларга нисбатан инерт бўлади. Мономер реакцион марказининг нуклеофиллигини ва баркарорлаштирувчи катионларни кўпайтирувчи электрон-донор ўриндошлар катион полимерланишга имкон яратса, шу марказнинг электрофиллигини ва анионлар баркарорлигини оширувчи электронакцептор ўриндошлар анионли жараёнга қулайлик тұғдиради:



Катион полимерланиш



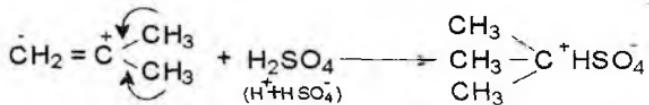
Анион полимерланиш

### Катион полимерланиш

Макромолекула ҳосил бўлишида ривожланаётган фаол марказ мусбат зарядга эга бўлган жараёнлар катион (электрофил) полимерланиш дейилади.  $\text{C} = \text{C}$  кўшбоғли тўйинмаган мономерлар катион полимерланишининг асосий мезони бўлиб қўшбоғнинг нуклеофиллиги ҳисобланади. Шу сабабли мазкур боғда электронлар зичлигини оширувчи ўриндошлар мономернинг катион полимерланишга бўлган қобилиятини кучайтиради.

Катион полимерланадиган мономерларга  $\text{C}=\text{C}$ ,  $\text{C}=\text{O}$  каби тўйинмаган боғ тутган ва гетероҳалқалар синфи киради. Винил мономерлар орасида карбкатионни баркарорлаштирувчи электрон-донор ўриндошлар тутганлари катион полимерланишга мойил. Буларга юкорида айтиб ўтилганидек оддий винил эфирилари  $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{OR}$ , изобутилен  $(\text{CH}_3)_2\text{C} = \text{CH}_2$ , стирол ва унинг ҳосилалари ҳамда баъзи бошқа мономерларни киритиш мумкин.

1877 йилда ёк А.М.Бутлеров изобутиленни сульфат кислота иштирокида полимерлаган эди.

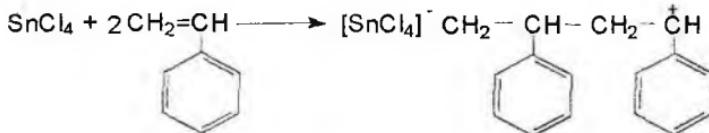


Кейинчалик изобутилен ва бошка мономерларнинг полимерланишини ўрганиш катион полимерланиш учун бошка кислоталар, бор, алюминий, титан ва қалай галогениidlари, яъни кучли электрон акцептор (электрофил реагентлар) хусусиятига эга моддалар ҳам катализаторлик вазифасини ўтай олиши аниқланди. Булар иштирокида маълум шароитларда жуда юқори молекуляр массали полимерлар олиш мумкин.

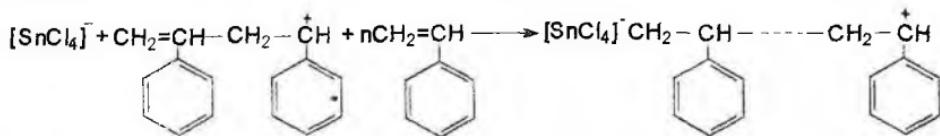
Катион полимерланиш инициатори, ўз-ўзича ёки мономер билан, ё бўлмаса реакцион муҳитга атайлаб киритиладиган бирикма билан реакцияга киришиши натижасида ҳосил бўладиган мусбат зарядланган заррачалар манбаи ҳисобланади. Одатда инициаторлар сифатида кислота табиатли моддалар: протонли ва апротонли кислоталар, Льюис кислоталарининг электрон донорли бирикмалар билан комплекслари,  $\text{Ph}_3\text{C}^+\cdot\text{SbCl}_6^-$  турдаги карбоний тузлари,  $\text{Et}_3\text{O}^+\cdot\text{SbCl}_6^-$  хилидаги оксоний тузлари хизмат қиласи.

Льюис кислоталари –  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{TiCl}_4$  ва бошқалардан юқори молекуляр полимерлар ҳосил бўлишига олиб келувчи алкенларнинг паст ҳароратли катион полимерланиши учун фойдаланилади. Бу кислоталар одатда протондонор ёки бошка кўшимчалар билан комбинациялаб ишлатилади. Масалан, изобутиленнинг полимерланиши куруқ  $\text{BF}_3$  иштирокида бормайди, аммо жуда оз микдорда сув қўшилса ҳатто жуда паст ҳароратларда ҳам деярли портлаш тезлигига боради ва бир неча сонияда тугайди;  $\text{AlBr}_3$  иштирокида эса реакция вақти дакикалар билан,  $\text{TiCl}_4$  иштирокида соатлар билан ўлчанади.

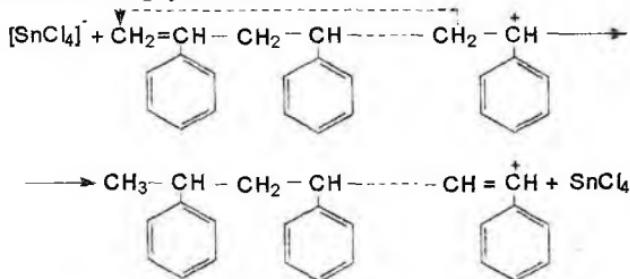
Олефинларнинг металл галогениidlари таъсирида полимерланиш механизмини стиролнинг қалай тўртхlorид иштирокида полимерланиши мисолида кўриш мумкин. Стирол  $\text{SnCl}_4$  билан таъсирилашиб, аввало комплекс ҳосил қиласи ва у навбатдаги стирол молекуласи билан бирикиб фаол марказ – карбоний иони ҳосил қиласи:



Занжир ривожланиши реакцияси карбоний ионининг занжир учида тикланиши билан мономер молекуласининг бирикишидан изборат:

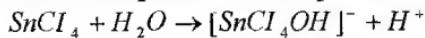


Бунда ривожланаётган ион қарама-карши учларининг тўқнашиши натижасида катализаторнинг ажраб чиқиши ва макромолекула учларидаги звеноларнинг бирида қўшбог хосил бўлиши билан занжир узилади:

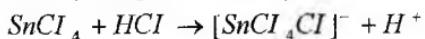


Баъзи ҳолларда катализатор киритишнинг ўзи полимерланишишига етарли бўлмайди. Масалан, изобутилен паст ҳароратда титан тўртхлорид иштироқида реакцион аралашмада намлик бўлмаса полимерланмайди. Системага нам ҳавонинг киритилиши ҳам тезда полимерланишининг бошланишига сабаб бўлади. Бундай реакцияда сув сокатализатор вазифасини бажаради.

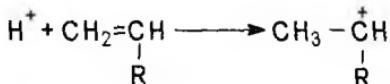
Катион полимерланишда сув билан бир қаторда кислоталар ҳам сокатализатор вазифасини ўтайди. Сокатализатор катализатор молекуласи билан таъсирлашганда протон ажраб чиқади:



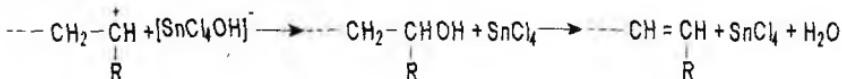
ёки



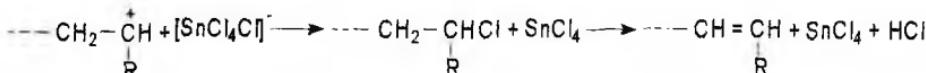
Ажраб чиққан протон мономер молекуласи билан таъсирлашиб фаол марказ – карбоний иони хосил қиласди:



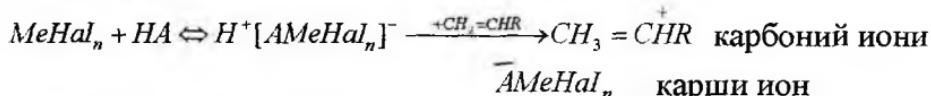
Занжир узилиши ривожланаётган карбоний иони занжири билан анион тўқнашиши туфайли бўлади; катализатор куйидаги схемалар бўйича ажраб чиқади:



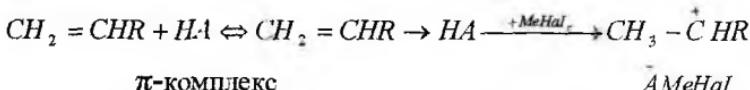
ёки сокатализатор сифатида  $HCl$  ишлатилганда:



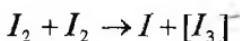
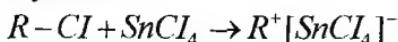
Катализатор сокатализатор  $HA$  билан реакцияга киришиб қучли кислота хисобланувчи комплекс бирикма ҳосил қиласди. Полимерлашни бошлиш шу комплекс кислота протонининг мономер молекуласига бирикишидан иборат, бунинг натижасида карбоний иони ва комплекс қарши иондан иборат ион жуфтлиги ҳосил бўлади:

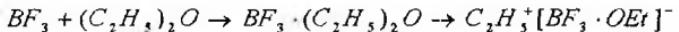


Кейинчалик катализатор билан реакцияга киришувчи  $\pi$ -комплекснинг олдиндан ҳосил бўлиши ҳам мумкин; агар  $HA$  галогенводород бўлса, бундай ион жуфтлигининг ҳосил бўлиш усули эҳтимолдан узоқ эмас, чунки  $HAICl_4$  ва  $HBr_4$  туридаги комплекс кислоталар, афтидан, мавжуд бўлмаса керак:



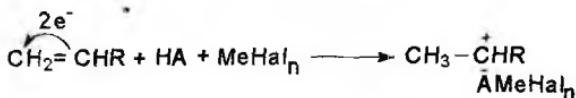
Сокатализатор вазифасини баъзи эритувчилар (масалан, учламчи галоген ҳосилалар), катализаторнинг иккинчи молекуласи ёки эфирлар бажариши мумкин





Таъкидлаш лозимки, келтирилган схемаларнинг баъзи босқичлари гепотетик характерга эга. Масалан, баъзи ҳолларда спектрал усуллар билан шунча комплексларнинг бўлиши аниқланган бўлса ҳам иницирлаш босқичида  $\pi$ -комплексларнинг иштирок этишини исботланган деб хисоблаб бўлмайди.

Юқорида кўрилган барча катионли иницирлаш жараёнлари икки электронли кўчиришни ўз ичига олади:



Радикал-катионлар ( $M^{**}$ ) ҳосил бўлишига олиб келувчи оксидловчилар ( $O_k$ ) иштирокида бир электронли кўчириш ёрдамида иницирлаш ҳам муҳим ахамиятга эга:

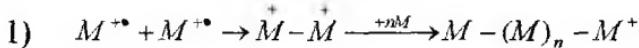


ёки умумий кўрининиша

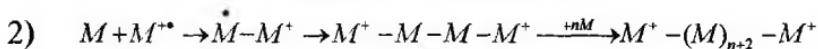


Бундай кўчиришга мономер молекуласидаги электрондонор ўриндош ва бўлинмас электронлар жуфтлиги (кислород, азот) гетероатомнинг мавжудлиги имкон яратади. Оралиқ маҳсулот сифатида кўпинча заряд кўчирувчи комплекслар (ЗКК) ҳосил бўлади. Буни электрон спектрда улар учун характерли бўлган чизиқнинг ( $\lambda_{max} = 300-500\text{nm}$ ) ҳосил бўлиши исботлайди.

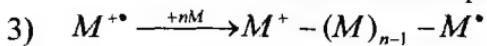
Катион-радикаллар мономер табиати ва реакция шароитига кўра радикал ёки ионли полимерланишни бошлайди; баъзан занжир ривожланиши бараварига иккала механизмда ҳам боради:



Катион полимерланиш

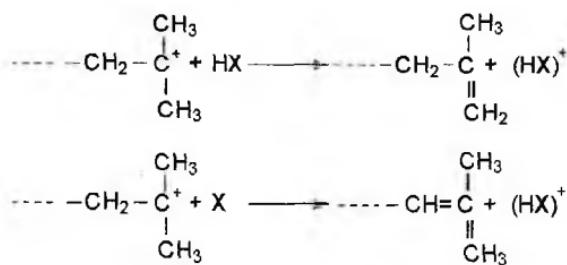


Катион полимерланиш



Радикал полимерланиш

Катионли полимерланишда ҳосил бўлаётган полимернинг молекуляр массасини камайтирувчи занжир узатилиш реакцияси ҳам содир бўлиши мумкин. Бу ўсаётган макроиондан протоннинг қандайдир бошка заррачага кўчиши натижасида амалга ошади:



Мономер ва эритувчи молекулалари ёки анион  $x$  вазифасини бажариши мумкин. Катионли полимерланиш тезлигига эритувчининг табиати кучли таъсир қўрсатади. Эритувчининг диэлектрик доимийлиги ортиши билан катион полимерланиш тезлиги ортади. Бунинг асосий сабаби, кўпинча катион полимерланишнинг умумий фаолланиш энергиясининг манфий қийматга эга бўлишидир. Демак, ионли полимерланишнинг фаолланиш энергияси радикал полимерланиш фаолланиш энергиясидан кам бўлади.

Радикал полимерланишнинг умумий фаолланиш энергияси куйидаги тенглама билан ифодаланаар эди:

$$E = \frac{1}{2} E_{uu} + (E_p - \frac{1}{2} E_{ys}) \quad (4.1)$$

Элементар реакциялар фаолланиш энергияларининг қийматлари куйидагилардан иборат эди:

$$E_{uu} = 30 \text{ ккал/моль} \quad E_p = 5 \text{ ккал/моль} \quad E_{ys} = 0,2 \text{ ккал/моль}$$

Ионли полимерланишнинг фаолланиш энергияси қуйидагича ифода қилинади:

$$E = E_{uu} + (E_p - E_{ys}) \quad (4.2)$$

Бунда занжир ўсишининг фаолланиш энергияси  $E_p$  нинг қиймати 5 ккал/молдан 10 ккал/молгача ўзгариши мумкин.

Катион полимерланиш учун фаолланиш энергиясининг қиймати полимерланиш шаронтларига боғлиқ. Масалан, стиролни  $NiCl_4 \cdot H_2O$  иштирокида дихлорэтанда полимерлаганда  $E = -35.5$  кДж/молни, трихлорсирка кислота билан худди шу эритувчи мұхитида иницирлаганда  $E = +33.5$  кДж/молни ташкил қиласы. Умуман, катион полимерланишнинг умумий фаолланиш энергияси -30 дан +40 кДж/моль гача бўлган кенг оралиқда бўлади. Фаолланиш энергияси нинг мусбат ёки манфий бўлишига қарб ҳароратнинг пасайиши катион полимерланиш тезлигини камайтириши ёки ошириши мумкин. Мономолекуляр механизмли занжир узилишда катион полимерланиш элементар реакцияларининг тезликлари қуйидаги тенгламалар билан ифодаланади:

$$\text{Фаол марказнинг ҳосил бўлиши: } V_{in} = K_{in}[M][K] \quad (4.3)$$

$$\text{Занжирнинг ривожланиши: } V_p = K_p[M][M_n^+] \quad (4.4)$$

$$\text{Занжирнинг узилиши: } V_{yz} = K_{yz}[M_n^+] \quad (4.5)$$

бу ерда,  $[M_n^+]$  – фаол марказ концентрацияси;  $[K]$ -катализатор концентрацияси;  $[M]$  – мономер концентрацияси.

Полимерланиш даражаси ( $\bar{P}$ ) билан мономер концентрацияси орасида қуйидагича боғланиш бор:

$$\bar{P} = \frac{V_p}{V_{yz}} = \frac{K_p[M][M_n^+]}{K_{yz}[M_n^+]} \quad \text{ёки} \quad \bar{P} = K[M] \quad (4.6)$$

Демак, катион полимерланишда маҳсулотнинг полимерланиш даражаси катализатор концентрациясига боғлиқ бўлмас экан, лекин материал занжир чёкланиши мономерга занжир узатилиши билан содир бўлаётган бўлса, полимерланиш даражаси мономер концентрациясига ҳам боғлиқ бўлмайди.

Катион полимерланиш тезлиги, ҳар қандай ионли реакция тезлиги каби, мухитнинг қутбланганлигига боғлиқ. Мухит қутбланганлиги ортиши билан полимерланиш тезлиги ва полимернинг молекуляр массаси ортади (9-жадвал).

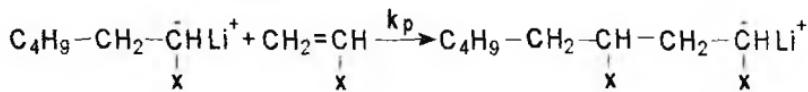
**Эритувчи қутбланганлигининг  $\alpha$  - метилстирол  
полимерланиш тезлиги ва полимер молекуляр массасига  
таъсири**

9 - жадвал

Эритувчи	Диэлектрик катталик, $\epsilon$	Полимерланиш тезлиги, моль/дак.	Полимер- $\alpha$ - метилстирол- нинг молекуляр массаси
Циклогексан	1,9	1,25	2040
Бензол	2,3	-	2190
Бромбензол	5,0	1,45	-
Дихлорэтан	10,0	3,30	4200
Нитроэтан	28,0	20,40	4450
Нитробензол	36,0	150,0	8300

### Анион полимерланиш

Ўсаётган занжир учидаги марказ анион бўлса, бундай занжирли полимерланиш *анион полимерланиш* дейилади. Занжир ўсиш боскичи мономернинг  $\beta$ - углерод атомига анионнинг нуклеофил хужуми натижасида содир бўлиб, натижада янги  $\sigma$ -боғ хосил бўлади,  $\pi$ - боғнинг жуфт электронлари охирги  $\alpha$ -углерод атомига кўчади:

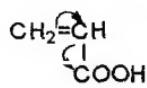
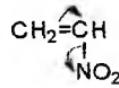
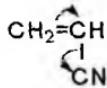


Анион полимерланиш I ва II гурӯхлар metallari, уларнинг алкиллари, ариллари, амидлари, алкоксидлари, кучсиз асослар – гидроксидлар, аминлар ва фосфинлар ҳамда ионлатувчи нурлатиш усули билан иницирланади.

Анион полимерланиш катион полимерланишдан қатор томонлари билан фарқланса ҳам жуда кўп ўхшашикларни намоён киласди. Ривожланаётган анион, катион полимерланишдаги каби, эркин ион эмас, балки ион жуфтлигидан иборат. Анион полимерланиш паст ҳароратларда катта тезликда борса ҳам ҳароратга айтарлик сезгир эмас. Кўп ҳолларда анион полимерланишнинг фаолланиш энергияси мусбат ишорага эга,

шу сабабли жарағын хона қарорати, хатто ундан юкорида ҳам осон кечади.

Занжир узилиши одатта мусбат заррача, масалан, эритувчи әки қандайдир күчирувчи агенттинг күчиши билан содир бўлади. Кўшбогни кутблантирувчи электронакцептор ўриндошли мономерларда анион полимерланишга мойиллик юқори бўлади:



Бунда унинг электрофиллиги кучайиши оқибатида ҳосил бўлаётган анионлар барқарорлашади.

Ионли полимерланиш механизмини тўйинмаган бирикмаларнинг калий амиди ( $\text{KNH}_2$ ) амиак мұхитидаги полимерланиши мисолида кўриш мумкин:

### 1. Фаол марказнинг ҳосил бўлиши



$\text{K}^+$  бу ерда қарши ион вазифасини ўтайди.

### 2. Занжир ривожланиши

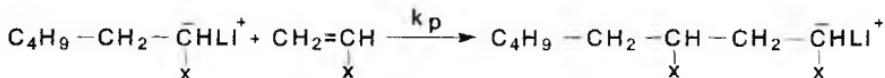
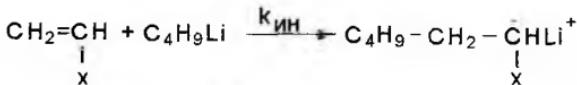


### 3. Занжир узилиши

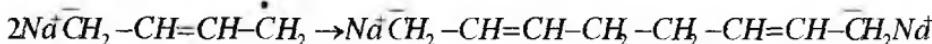


Бу мисолда занжир эритувчи, яъни амиак таъсирида узилади. Полимерланиш тезлиги мономер концентрацияси квадратига ва катализатор концентрациясининг квадрат илдизига мутаносиб.

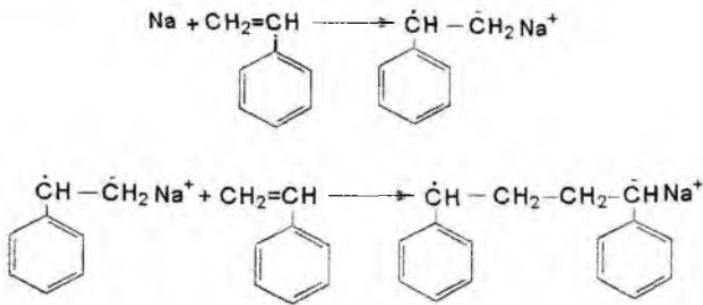
Ишқорий металлар амидлари билан акрил кислота ҳосиллари—акрилонитрил, метакрилонитрил, метилметакрилат яхши полимерланади. Кўпинча, айниқса, саноатда анион полимерланиш катализаторлари сифатида металлорганик бирикмалар, масалан, н-бутиллитидан фойдаланилади:



Анион полимерланишни ишқорий металлар билан ҳам күп ҳолларда иницирланади. Бунда металл катализатор имкони борича майдаланиши лозим, чунки гетероген катализатор солиширима сиртининг ортиши реакция тезлигини анча оширади. Диенларни массада ёки кутбсиз эритувчиларда полимерлагандага электрон натрийдан мономерга күчиши натижасида ҳосил бўладиган анион-радикаллар димерланади ва полимерланиш дианионлар томонидан иницирланади:



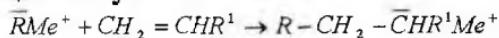
Бу реакцияда икки тарафлама занжир ривожланиши кузатилади.  $\text{Na}^+$  метали винил мономерларнинг ҳам полимерланишини бошлай олади ва ион-радикал ҳосил қиласди:



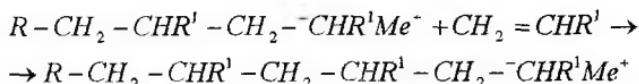
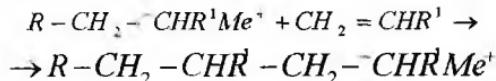
Бунда юқори ҳароратларда полимерланиш радикал механизмда борса, паст ҳароратларда анион механизмда кетади.

Ишқорий металларнинг металлорганик бирикмалари иштирокида полимерланиш ўзига ҳосил тарзда боради. Бунда фаол марказ ҳосил бўлиши ва сўнгра занжир ривожланиши мономерга металл-углерод кутбланган боғга кириш йўли билан содир бўлади ва занжир узайиши эркин анион ҳосил бўлиши билан боради. Бу жараённи куйидаги схема бўйича ифодалаш мумкин:

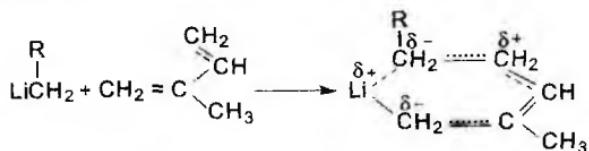
## Фаол марказ ҳосил бўлиши



## Занжир ўсиши



Металлорганик бирикма молекуласига мономер бирикиш механизми анча мураккаб бўлиб, мономер молекуласи билан катализатор комплекс ҳосил қиласи деб тахмин қилинади. Масалан, литийорганик бирикма иштирокида изопренни полимерлашда қуидагича комплекс ҳосил бўлади:



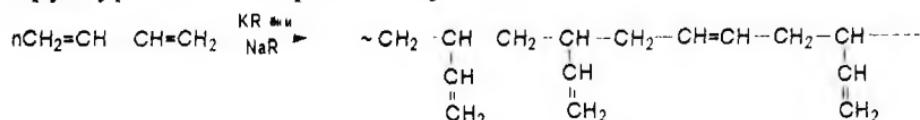
Бундай комплексларда металл мономер билан координацион боғ орқали боғланади ва полимерланиш шу комплекс иштирокида содир бўлгани учун анион – координационли полимерланиш дейилади.

Комплекснинг тузилиши ва унда мономер молекуласининг фазовий жойлашиши катализатордаги металл – углерод боғининг кутбланганлигига ва полимерланиш борадиган муҳитга боғлиқ.

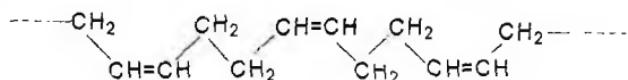
Ишқорий металларнинг органик бирикмаларидан литий-углерод боғи энг паст қутбланганликка эга:



Полимерланиш литий органик бирикмалар иштирокида инерт эритувчилар (углеводородлар) муҳитида анионкоординационли механизимда бориб стереотартибли полимерлар ҳосил бўлишига олиб келади. Масалан, натрий ёки калийнинг органик бирикмалари иштирокида бутадиен полимерланса, асосан, 1,2-структурали полимер ҳосил бўлади:



Эритувчи сифатида углеводородлардан фойдаланиб литийорганик бирикмалар иштирокида 90% 1,4-структурадан иборат стереотартибли цис-1,4-бутадиен ҳосил қиласи:



Протон донор хисобланган эритувчилар ёки нордон характерли моддалар водородни, литийни сикиб чиқариши билан факат радикал полимерланишни иницирлайдиган эркин радикаллар ҳосил қилиб, анион полимерланишни тұхтатади.



Шундай қилиб, ҳарорат ва эритувчини үзгартыриб реакциянинг йұналишини үзгартыриш мумкин.

Анион полимерланишнинг классик мисоли сифатида стиролнинг калий амиди иштирокида суюқ аммиакдаги реакциясини келтириш мумкин. Суюқ аммиакнинг юқори қутбланган мұхитида калий амидининг диссоциланиши содир бўлади ва мономер молекуласига амид аниони бирикиси йўли билан иницирланади:



буnda

$$K = \frac{[K^+] [NH_2^-]}{[KNH_2]} \quad (4.7)$$

$[NH_2^-] = [K^+]$  бўлгани учун (4.7) дан  $NH_2^-$  ионлари концентрациясини топиш мумкин

$$[NH_2^-] + (K[KNH_2])^{0.5} \quad (4.8)$$

Иницирлаш тезлигини қуйидаги тенгламалар билан ифодалаш мумкин

$$V = k_i [NH_2^-][M] \quad (4.9)$$

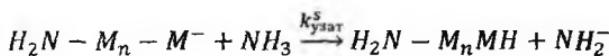
$$V_u = \frac{k_u K[M][KNH_2]}{[K^+]} \quad (4.10)$$

$H_2N - M_n - M^- + M \xrightarrow{k_p} H_2N - M_{n+1} - M^-$  занжирнинг ривожланини тезлиги қуидагича ифодаланади

$$V_p = k_p [M^-] [M] \quad (4.11)$$

Бунда  $[M^-]$  - фаол марказларнинг умумий концентрацияси.

Занжир узилиши бу ҳолатда эритувчи (аммиак) молекуласига занжир узатилиши оқибатида иницирловчи амид аниони ижраб чиқиши билан содир бўлади:



Унлиниш реакцияси тезлиги қуидаги тенглама билан аниқланади:

$$V_o = V_{\text{узат}} = k_{\text{узат}}^S [M^-] [NH_3] \quad (4.12)$$

(4.9), (4.10), (4.11) ва (4.12) тенгламаларни хисобга олган ҳолда,  $[M^-]$  ни ўзгармас деб олиб, полимерланишнинг умумий тезлигини қуидагича ифодалаш мумкин:

$$V = \frac{k_u k_p K[M]^2 [KNH_2]}{k_{\text{узат}}^S [NH_3] [K^+]} \quad (4.13)$$

ва

$$V = \frac{k_u k_p [M]^2 [NN_2^-]}{k_{\text{узат}}^S [NH_3]} \quad (4.14)$$

$[NN_2^-]$  -  $[K^+]$  бўлганда, (яъни системага қўшимча равишда калий ионлари киритилмаса), сўнгги ифодани (4.8) хисобга олиб қуидаги кўринишга келтириш мумкин:

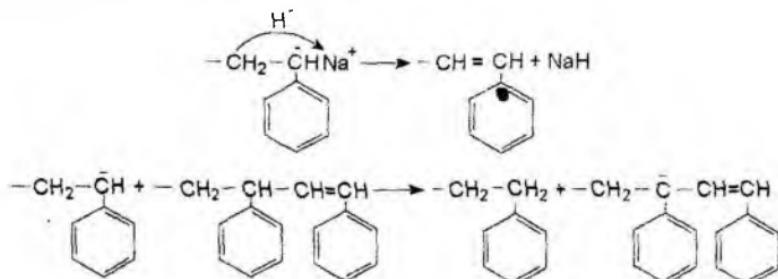
$$V = \frac{k_u k_p K^{0.5} [M]^2 [KNH_2]^{0.5}}{k_{\text{узат}}^S [NH_3]} \quad (4.15)$$

(4.11) ни (4.12) га бўлиб ўртача полимерланиш даражасини тоиниш мумкин:

$$\bar{x}_n = \frac{k_p [M]}{k_{\text{узат}}^S [NH_3]} = \frac{[M]}{c_s [NH_3]} \quad (4.16)$$

бунда  $C_s = k_{\text{узат}}^s / k_p$  – аммиакка занжир узатиши константаси.

Маълум шароитларда, эритувчи ёки мономерга занжир узатилиш бўлмаганда ва бошқа узилиш реакцияларида анион механизмда полимерланувчи бъзи системаларда «жонли» полимер занжирлар ҳосил бўлади ва улар узоқ вакт (1 – 2 хафтагача) сақланиб полимерлашни бошлаш хусусиятини сақлаб туради. Бу вакт давомида реакцион мухитга мономернинг янги микдорини кўшиб полимерланишини яна тиклаш мумкин. Фаол марказларнинг аста-секин ўз фаоллигини йўқотиши гидрид ионининг қарши ионга кўчиши билан бошланадиган реакциялар билан боғлик деб ҳисобланади:



Охирги реакция натижасида ҳосил бўлган аллил аниони анион полимерланишини иницирлашга қодир эмас.

Акрилатлар ва метакрилатлар каби кутбли мономерларнинг «жонли» полимерланишини қийинлаштирувчи сабаблар жуда ҳам аниқ эмас, уларни мономерлар функционал гурухларининг дастлабки металлорганик инициатор билан ҳам, карбанион билан ҳам реакцияяга киришади деб таҳмин қилинади.

Кутбли мономерларнинг «жонли» полимерланишида юқоридаги реакциялар содир бўлмаслиги учун жуда паст ҳароратлар қўлланилади. «Жонли» анион полимерланиш биринчи марта 1930 йилларда Абкин<sup>1</sup> ва Медведев томонидан кузатилган ва XX асрнинг 50-йилларидан бу жараён Шварц томонидан систематик равишда ўрганила бошлаган. Ҳозирда анион полимерланиш жуда кенг тарқалган. «Жонли» занжирли полимерланишнинг барча асосий белгилари – конверсия билан молекуляр массанинг чизиқли ўсиши, тор молекуляр-массавий

<sup>1</sup>Абкин Абрам Давидович (1903-1983 й.) – рус физик-химёгари, кимё фанлари доктори, профессор.

таксимот, блок-сополимерлар олиш имконияти «жонли» анион полимерланиш учун якъол ифодаланади. Хусусан, ана шу усул билан амалиётда гель-хроматографияда стандарт сифатида фойдаланиладиган монодисперс полимер (одатда полистирол) олинади. «Жонли» ион полимерланишдан саноатда блок-сополимерлар олишда фойдаланилади. Бунда умумий усул шундан иборатки, битта мономернинг полимерланиши тугагач, унинг «жонли» занжирларига бошқа мономер қўшилади. Масалан, полистиролнинг «жонли» занжири метилметакрилатнинг полимерланишини иницирлаши мумкин. Умумий ҳолда турли хил мономерларни кетма-кет «жонли» анион полимерлаш усули билан турли хил блоклар тутган мультиблок сополимерлар олиш мумкин. Булардан битта блоки эластомерларга, иккинчиси – пластикларга тегишли термоэластопластлар деб номланувчи блок-сополимерлар маълум.

Термоэластопластлар каучуклар ва пластиклар орасидаги ноодатий комплекс хоссаларга эга. Термопластиклар орасида стиролнинг бутадиен ва изопрен билан блок-сополимерлари энг кўп таркалган.

### Стереоспецифик полимерланиш

Тактик структуралар (изотактик ёки синдиотактик) ҳосил бўлиши билан содир бўладиган полимерланиш реакциялари *стереоспецифик полимерланиш*, бундай полимерлар эса – *стереотартибли полимерлар* деб аталади. «Стереотартибли» ва «стереоспецифик» атамалари бир хил маънога эга. Мономер молекулаларининг тузилишига ва бирикиш лаҳзасида ўсаётган занжирга нисбатан уларнинг ориентирланишига кўра турли хил стереоизомер полимерлар ҳосил бўлиши мумкин. Стереоизомерлар пайдо бўлиши учун макромолекула занжирни турли хил ўриндошлар (цис-транс - изомерия) тутган атомларни бириктирувчи қўшбоғ ёки асимметрик углерод ёки бошқа элементлар атомлари (оптик изомерия) тутиши лозим.

Геометрик изомерларга мисол сифатида табиий каучук (цис-изомер, айнанлик даври 8,16 Å) ва гуттаперча (транс-изомер, айнанлик даври 4,8 Å) ни келтириш мумкин. Бу табиий полимерларнинг ўхшашикларини (аналогларини) синтез қилиб

ҳам олиш мумкин. Күриниб турибдики, занжир ўсишининг стереокимёвий назоратини амалга ошириш учун фаол марказга бирикиш вақтида мономернинг фазовий холатини билиш лозим. Бу масала координацион ионли полимерланишда мономернинг ўсаётган занжир фаол маркази атоми билан ҳосил қилган координацион боғ ҳисобига ҳал бўлади.

Координацион полимерланиш катализаторлари орасида *стереоспецифик* номини олган Циглер - Натта комплекс катализаторлари алоҳида аҳамиятта эга, чунки улар кўп ҳолларда стереотартибли полимерлар ҳосил бўлишига олиб келади. Бу катализаторларнинг ўзига хос томони шундаки, улардан бири асосан координацияни, колганлари – полимер занжири ўсишини таъминловчи бир нечта компонентлардан иборат.

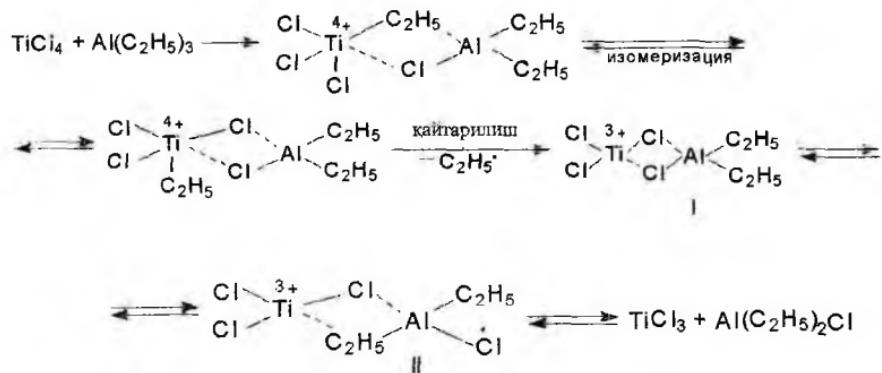
Полистирол каби винил мономерларнинг макромолекулалари асосий занжирида асимметрик углерод атомлари мавжудлигини 1932 йилдаёқ Штаудингер кўрсатган эди. Кейинроқ, стереотартибли занжир ўриндошларнинг стерик итарилиши оқибатида 3/1 (1 та спирал ўрамига 3 та звено) туридаги айнанлик даври 0,62 нм бўлган спиралга буралиши кераклигини Бун тахмин килди. Орадан 12 йил ўтгач, худди шундай структурани изотактик полипропилен учун Натта кўрсатиб берди.

Стереотартибли полимер – поливинилизобутилен эфири синтезини 1950 йилларнинг бошида Шилдкнехт амалга ошириди. Мазкур полимер толасида айнанлик даври 0,62 нм ли кристалл структура аникланди. Худди шу вақтда Натта мазкур соҳада изланишлар олиб бориб, Циглернинг  $AIR_3$  катализаторларида этилен олигомерлари олганлигини диккат билан кузатиб борди. Натта Циглернинг  $AIR_3$  –  $TiCl_4$  системаси иштирокида полиэтилен олиш устида олиб борган тажрибаларига юқори баҳо берди. У шу системадан пропиленни полимерлашда фойдаланиб биринчи марта стереотартибли изотактик полипропилен синтез қилди. Қисқа вақт ичидаги Натта ходимлари билан «Циглер-Натта» катализаторлари иштирокида  $\alpha$  – олефинлар, диенлар ва стиролнинг қатор стереотартибли полимерларини олди. Циглер - Натта катализаторларининг аҳамияти шундаки, улар кўплаб мономерларни стереотартибли полимерлашда энг универсал ҳисобланади ва факат улар ёрдамида  $\alpha$  – олефинларни полимерлаш мумкин; бу катализаторлар иштирокида ўртacha босимда хоссалари билан

радикал полимерлаш маҳсулотидан фаркланадиган полиэтилен олинади.

\* Хозирги вақтда Циглер-Натта катализаторлари сифатида иккى бирикма – ўтиш метали ва I – III гурух металларининг комбинацияси ( $TiCl_3 + AlR_nCl_{3-n}$ ) тушунилади. Бу катализаторга жуда оз микдорда Льюис<sup>1</sup>нинг органик кислоталари синфига киравчи алкилбензоллар қўшилганда стереотартиблилик самараси жуда ортади. Шундай йўл билан такомиллаштирилган амалдаги Циглер-Натта катализаторлари ёрдамида 1 г титан компоненти хисобига деярли 100% ли стереотартибли 1 тонна полипропилен олиш мумкин. Немис олимни К.В. Циглер ва италия олими Дж. Натта 1963 йилда мазкур тадқиқотлари учун Нобель мукофотига сазовор бўлганлар.

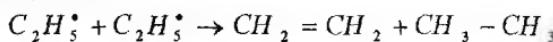
Циглер-Натта гетероген катализаторларини тайёрлаш учун  $TiCl_4$  ни  $Al(C_2H_5)_3$  билан углеводород мухитида аралаштирилганда  $Ti^{4+}$   $Ti^{3+}$  гача қайтарилади ва юқори дисперсликда катализитик фаол чўкма (коллоиддисперс)  $\beta - TiCl_4$  ҳосил қиласди; бунинг сиртида алкил гурухлар тутган фаол марказлар жойлашади:



Алюминийалкилхлорид эритма ва катализатор сиртида I ёки II комплекс кўринишида bogланган чўкма орасида таксимланади.

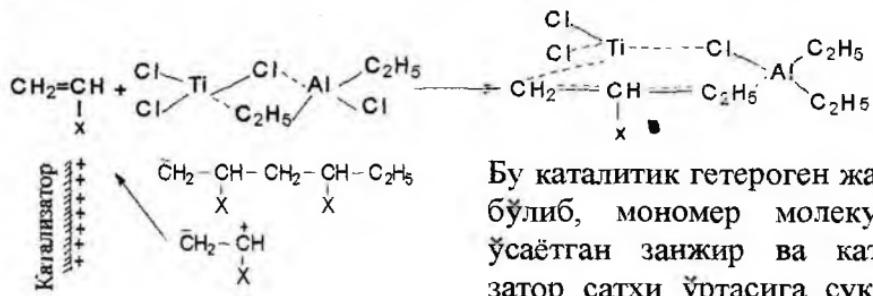
<sup>1</sup>Льюис Гильберт Ньютон (1875-1946) – Америкалик физик-химёгар, АҚШ Миллий ФА яъзоси.

Реакция натижасида ажралиб чиқкан этил радикаллар диспропорцияланиши



ёки маълум шароитларда радикал полимерлашни иницирлаши мумкин. Алюминийалкил мўл миқдорда олинса  $Ti(III)$   $Ti(II)$  гача қайтарилиб катализатор системанинг фаоллигини пасайтиради.

Винил мономерларни Циглер-Натта катализаторлари иштирокида полимерлаш тахминан куйидаги механизмда содир бўлади:



Бу катализатор гетероген жараён бўлиб, мономер молекуласи ўсаётган занжир ва катализатор сатҳи ўртасига сукилиб киради.

Стереоспецифик полимерланиш учун эритувчи ниҳоятда тоза бўлиши лозим. Реакция ҳарорат ва катализаторга боғлик; ҳарорат қанча паст бўлса, стереотартибилик шунча яхши бўлади. Полимерланиш реакцияси тезлиги хосил бўлаётган макромолекулалар конформациясига ҳам боғлик. Стереоспецифик полимерланиш реакциялари билан саноатда полипропилен, поли-бутадиен, полиакрилонитрил олинади.

## Оптик фаол полимерлар

Оптик фаол полимерлар – эритмаларидан, суюқланмаларидан ёки уларнинг тиник шишасидан қутбланган ёруғлик нури ўтганда уни буриш қобилиятига эга юкори молекуляр бирикмалардир. Келиб чиқишига кўра оптик фаол полимерлар табиий (оқсиллар ва полипентидлар, полисахаридлар, нуклеин кислоталар) ва синтетик бўлиши мумкин.

Макромолекулаларида дисимметрик (хирал) структура: асимметрик марказлар (асосан, асимметрик углерод атомлари), макромолекулада спирал конформацияли қисмлар мавжуд бўлиши полимерларга оптик фаолликни беради.

Изотактик полимерларда оптик фаоллик ҳам асосий полимер занжиридаги асимметрик атоми, ҳам ён гурухлар конфигурацияси туфайли намоён бўлиши мумкин. Изотактик полипропилен, полиацетальдегид, полиоксипропилен оптик фаол полимерлар ҳисобланади.

Оптик фаолликни намоён қиладиган юқори молекуляр бирикмаларни синтез қилишнинг қатор усуллари маълум:

1) Нофаол полимерни полимераналогик ўзгартириш; бунда полимернинг ён радикалларига оптик фаол гурухлар киритилади ёки асимметрик синтез йўли билан макромолекулада асимметрик марказлар ҳосил қилинади;

2) Оптик фаол мономерлар рацематланишининг олдини оладиган шароитларда полимерлаш ва поликонденсатлаш;

3) Оптик фаол полимерларни полимераналогик ўзгартириш;

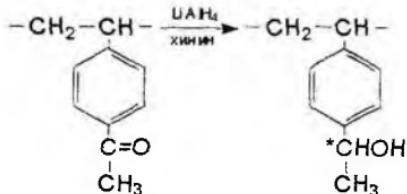
4) Мономерда рацемик аралашма тутган икки оптик изомердан бирини стереоселектив полимерлаш;

5) Симметрик мономерларни стереоспецифик полимерлаш усули билан асимметрик синтезни амалга ошириш.

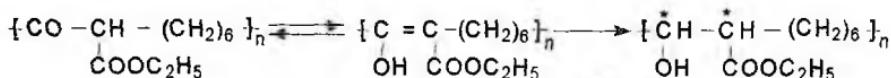
Сўнгги усулда оптик фаол катализатор ёки сомономерлар таъсирида полимерланиш жараёнида ҳар бир элементар звенода мумкин бўлган икки конфигурациянинг бирида асимметрик атомлар (асосий занжирида) вужудга келади.

Оптик фаол қуйи молекуляр бирикмалар билан кўплаб нофаол полимерлар полимераналогик ўзгартиришлар ёрдамида дисимметрик полимерларга айлантирилиши мумкин. Шундай усул билан поливинилпирролидонни *D*-вино кислотаси, *D*-камфорсульфокислота ёки *L*-бодом кислотаси билан нейтраллаб оптик фаол полимерлар тузи олинган. Худди шундай хининнинг полимерли тузи акрил кислотасини радикал полимерлаш ва уни акрил кислотаси ангидриди билан сополимерлаб, сўнгра ангидрид гурухларни гидролизлаб икки хил оптик фаол полимер олинган.

Оптик фаол полимерларни тўғридан - тўғри макромолекулада асимметрик синтез усули билан ҳам олиш мумкин. Бунда ҳам полимернинг асосий занжиридаги, ҳам ён гурухлардаги углерод атомлари асимметрик атомга айланиши мумкин. Масалан, поли-*n*-винилацетофенонни хинин иштироқида қайтарилганда оптик фаол полимер спирти ҳосил бўлган:

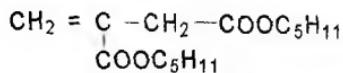


Асосий занжирда асимметрик атомлар ҳосил бўлишига поли- $\beta$ -кетоэфирларни оптик фаол моддалар (*L* - глутамин кислота, *D*-вино кислотаси) билан модификацияланган никель катализатори устида гидрогенлаш ҳам мисол бўлаолади:



Барча усулларга нисбатан оптик фаол мономерларни полимерлаш ёки поликонденсалаб оптик фаол полимерлар олишнинг афзалиги шундаки, бунда макромолекуланинг барча мономер звеноларида оптик фаол гурухлар бўлади.

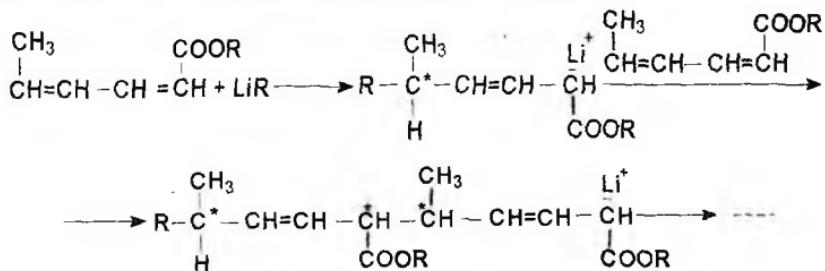
1896 йилда Вальден<sup>1</sup> томонидан амалга оширилган итакон кислотасининг оптик фаол диамин эфирини полимерлаш оптик фаол



полимернинг дастлабки синтези бўлган. Шундан бошлаб ён гурухли оптик фаол тўйинмаган бирикмаларни полимерлаш оптик фаол полимерлар синтез қилишнинг кенг тарқалган усулига айланди.Faол мономерлар сифатида  $\alpha$ -олефинлар; акрил, метакрил, малеин ва бошқа тўйинмаган кислоталарнинг эфирларидан фойдаланилади. Ҳосил бўлган ён гурухли асимметрик марказларга эга полимерларнинг оптик фаоллиги одатда полимерланиш даражаси ва реакция унумига боғлик бўлмайди. Полимернинг оптик фаоллиги асосан полимерланиш механизмига боғлик бўлиб, бевосита полимернинг стереотартиблилик даражаси билан белгиланади.

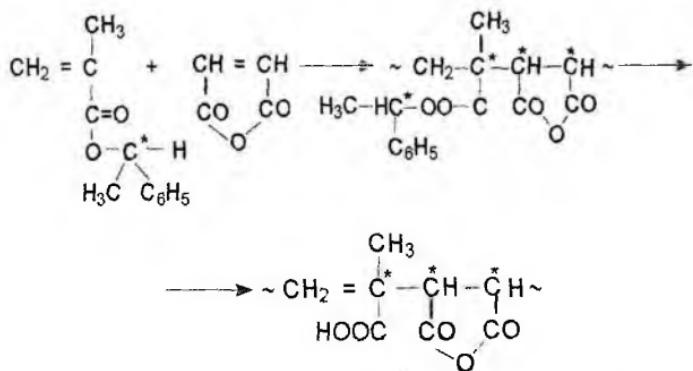
<sup>1</sup>Паул Вальден (Павел Иванович) (1863-1957) – латиш физик-химёгари, Петербург ФА академиги.

Асимметрик синтезга мисол сифатида сорбин кислотаси өфирларининг полимерланишини олиш мумкин:

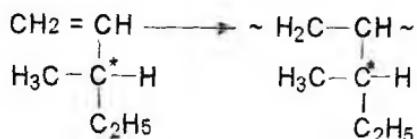


Бундай полимерларнинг ҳар бир мономер звеносида стереоизомерланишни таъминловчи иккита асимметрик углерод атоми ва қўшбоғ тутган учта бўлак мавжуд бўлгани учун *тритактик* полимерлар дейилади.

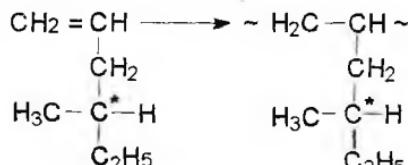
Асимметрик синтезни амалга оширишнинг яна бир усули малеин ангидридини  $\ell$ - $\alpha$ -метилбензил спиртининг тўйинмаган эфирлари билан сополимерлаб, сўнгра дастлабки асимметрик марказни гидролиз ёрдамида олиб ташлашдир:



Анча паст оптик фаол полимерлар ҳосил бўлишига олиб келувчи асимметрик синтезга қараганда оптик фаол мономерларни ( $\alpha$ -олефинлар, винил спиртининг эфирлари, акрилатлар ва бошқалар) радикал, ионли ёки стереоспецифик полимерлаш истиқболли усул ҳисобланади. Макромолекула ён гурухларининг асимметрик атомлари асосий занжирга ( $\alpha$ -ёки  $\beta$ -холатда) яқин бўлса максимал оптик фаолликка эришилади:



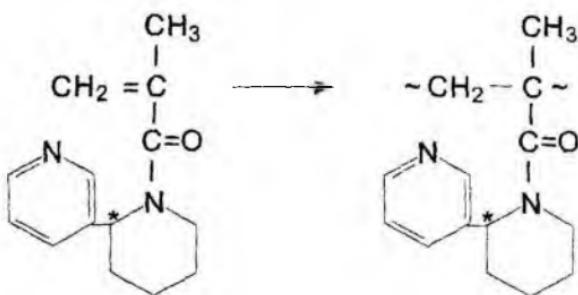
3 – метилпентен – 1



4 – метилгексен – 1

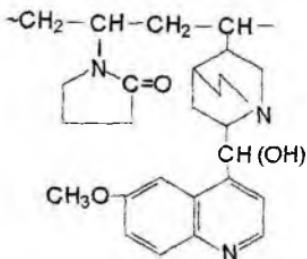
Физиологик фаол полимерлар учун оптик фаолликни тадқик қилиш катта аҳамиятга эга, чунки бу билан полимерларнинг конформацион ва конфигурацион ўзгаришларини биологик фаоллик билан боғлаш мумкин. Шу мақсадда мазкур дарслрик муаллифи томонидан оптик фаоллиги макромолекуланинг ён тармокларида жойлашган асимметрик углерод атомлари ҳисобига намоён бўладиган анабазин ва хинин алкалоидлари асосида оптик фаол полимерлар синтез қилинган.

Бунинг учун анабазин алкалоиди асосида N- метакрилоиланабазин (мономер) синтез қилинган ва радикал полимерланиш орқали унинг полимери олинган

N-метакрилоил  
анабазинПоли- N-метакрилоил-  
анабазин

Бу полимер юқори оптик фаолликни намоён қилган.

Юқоридаги мақсадда сувда эрийдиган фармакологик фаол полимер N-винилпирролидонни хинин алкалоиди билан сополимерлаб қуийдаги тузилишга эга оптик фаол полимер олинган:



Хозирги вактда оптик фаол полимерларнинг энг муҳим қўлланиладиган соҳаси – улар ёрдамида суюқлик ва газли хроматография усуллари билан оптик изомерларни ажратиш ҳисобланади. Сорбентлар сифатида оптик нофаол полимерларни модификациялаш ёки оптик фаол мономерларни полимерлаш орқали олинган синтетик полимерлар ва табиий оптик фаол полимерлар синааб кўрилган.

Оптик фаол мономерлардан олинган полимерлар рацемик маҳсулотларга нисбатан юқори механикавий хоссалари ва иссиқликка чидамлилиги билан ажralиб туриши катта амалий аҳамиятга эга. Оптик фаол полимерлар ўтаётган ёруғлик кутбланиш текислигини айлантириш хусусиятига эга шиша ва пардалар тайёрлашда ишлатилади.

## Полимерлашнинг амалий усуллари

Полимерлашнинг қуидаги асосий амалий усуллари мавжуд:

1. Массада (блокда);
2. Эритмада;
3. Эмульсияда;
4. Каттиқ фазада.

Барча полимеризацион жараёнларни икки катта гурухга – гомоген ва гетероген жараёнларга ажратиш мумкин. Биринчи гурухга ҳосил бўлган полимернинг ўз мономерида ёки эритувчида тўлиқ эрийдиган шароитда массада ва эритувчида полимерлашни киритилса, иккинчи гурухга ҳосил бўлган полимернинг алоҳида фаза кўринишида ажраб чиқиши билан ҳам сувда. ҳам органик муҳитдаги дисперсион полимерланишнинг турли хилларини амалга ошириладиган массадаги ва эритувчидаги полимерланиш жараёнларини киритиш мумкин. Гетероген шароитларда, дастлабки ҳолатда реакцион системалар массадаги ва эритувчидаги полимерланишга ўхшаб гомоген бўлса ҳам газ фазали ва қаттиқ фазали полимерланиш жараёнлари ривожланади. Кейинги вактларда газсимон ёки суюқ мономер органик ёки ноорганик табиатли қаттиқ сиртларда полимерланадиган гетероген системалар муҳим аҳамиятга эга бўлмоқда.

Массада полимерлаш саноатда полимер олишнинг энг кенг тарқалган усулларидан ҳисобланади. Бу усулдан саноатда этилен,

стирол, метилметакрилат ва бошқа мономерларнинг полимер ва сополимерларини олишда фойдаланилади. Полимерлашнинг бу усули компонентларнинг минимал сони билан – фақат мономер ва инициатор иштирокида ёки инициатор ўрнига юқори энергияли нурлардан фойдаланиб амалга оширилиши мумкин. Мазкур ҳолат массада полимерлашни амалга оширишнинг асосий афзалигини белгилайди. Массада полимерлаб олинган полимерлар реакцион аралашмага ҳар хил компонентлар билан кирадиган ифлослантирувчиларнинг йўклиги ҳисобига юқори даражадаги тозалиги билан фарқ қиласди. Яна бир афзалиги шундаки, технологик жараёнларда окава сувларнинг ҳамда полимеризацион муҳитдан полимерни ажратиб олиш босқичининг йўклигидир.

Массада полимерлаш жараёнининг асосий камчилиги жараён тезлигини ва ҳосил бўлаётган полимерларнинг молекуляр-массавий характеристикаларини бошқаришни мураккаблаштирадиган реакция иссиқлигини тортиб олишнинг қийинлигидир.

Мономернинг кичик конверсияларида массада полимерлаш жараёнларининг ўзига хос кинегикаси радикал полимерлашнинг классик конуниятлари, юқори конверсияларида эса гель-эффектнинг намоён бўлиши билан тушунтирилади.

Массада ёки блокда полимерлашдан тахтalanган тиник органик шиша ёки суюқлантириб қайта ишланадиган кукунсимон полимер олиш мақсадида метилметакрилат ва стиролни радикал полимерлашда фойдаланилади. Мазкур усул билан поливинилхлорид қатронлар олиш учун саноатда винилхорид ҳам полимерланади.

*Эритмада ёки локли полимерлаш* реакция иссиқлигини самарали тортиб олишни таъминлайди ва жараённи осон бошқариш имконини беради. Шунга қарамай эритмада полимерлаш жараёни блокда полимерлашга нисбатан саноатда камрок ўз ўрнини топган. Бу аввало реакцион аралашмадан полимерни ажратиб олишга сарфланадиган катта харажатлар билан боғлиқ. Кўпроқ бу усул олинадиган полимер лок кўринипида ишлатилганда кўлланилади.

Бу реакцияни амалга ошириш учун мономер, агар керак бўлса, узатиш агенти ҳам инерт эритувчидан эритилади. Радикал полимерланиш инициаторлари ҳам реакцион аралашмада

эритилади, ионли инициаторлар ва координацион катализаторлар ҳам эритилади ёки суспензияланади. Инерт эритувчининг иштирок этиши реакцион аралашма қовушқоқлигининг ортишини назорат килишни енгиллаштиради ва иссиқлик ўтказишни яхши таъминлади.

Мазкур усулнинг асосий камчилиги шундаки, қандай инерт эритувчи танлаб олинган бўлмасин, доимо эритувчига занжир узатиш эҳтимоллиги мавжуд бўлади ва бу юқори молекуляр маҳсулотлар олишни бирмунча кийинлаштиради. Бундан ташқари, ҳосил бўлган полимерни эритувчидан уни буғлатиб ёки реакцион аралашмага чўқтирувчи қўшиш билан полимерни чўқтириб ажратиш зарур бўлади; кейин эса полимерни бу компонентларнинг қолдиқларидан бутунлай тозалашдек мураккаб ишни бажариш талаб этилади. Баъзи ҳолатларда, агар тайёр маҳсулот полимернинг эритмаси ҳолида ишлатиладиган бўлса, бу усул бошқаларига нисбатан устунлик қиласи. Масалан, бу қатор слимлар, адгезивлар, изоляцияловчи қопламалар олишда ёки полимер ўз мономерида эримай реакция давомида чўкмага тушганда қўл келади.

Саноатда бу усул акрилонитрилни радикал полимерлаганда ва изобутиленни катион полимерлаганда ишлатилади. Блок-сополимерлар ҳам одатда эритмада полимерлаш усули билан олинади.

*Суспензияда ва эмульсияда полимерлаш.* Суспензион полимерлаш билан факат сувда эримайдиган мономерларни полимерлаш мумкин. Мономерни сувда майдага томчилар ҳолида диспергацияланади, булар сувда эрийдиган ҳимояловчи коллоидлар, сирт фаол қўшимчалар ва аралаштириш билан коалесценциядан стабилланади. Мономер ҳосил килган шарчалар ўлчами мономернинг сувга нисбати, стабилловчи агент хили ва концентрацияси ҳамда реакцион аралашмани аралаштириш тезлигига боғлиқ.

Полимерлаш учун мономерда эрийдиган инициаторлардан фойдаланилади. Мономернинг ҳар бир шарчаси бошқа шарчалардан изолирлангани ва мустақил бўлгани учун уларнинг ҳар бирини алоҳида микроблок реакторлар деб караш мумкин. Мономер шарчаларини ажратиб турувчи узлуксиз сув фазаси иссиқликни самарали ташувчи агент сифатида хизмат қиласи.

натижада реакциянинг экзотермиклиги муаммо туғдирмайды. Қолаверса, сувни иссиқлик ташувчи сифатида ишлатиш эритмада полимерлашга нисбатан анча иқтисодли. Мономернинг ҳаммаси жуда кўп алоҳида майда реакторлардан иборат бўлгани учун кинетик занжир узунлиги устидан назорат ўрнатиш нисбатан осон ва ҳосил бўлган полимер тор молекуляр-массавий тақсимотга эга бўлади. Полимерланиш одатда юқори микдорда маҳсулот ҳосил бўлиш билан кечади ва полимер сферик заррачалар шаклида ёки донадор бўлади (шу сабабли полимерлашнинг бу хили мунҷоқли ёки донадор полимерлаш номи билан ҳам аталади). Тайёр маҳсулот сувда оддий фильтрлаш билан осон ажратиб олинади ва шундан кейин уни сирт-фаол моддалар қолдиқлари ёки ҳимояловчи коллоидлардан сув билан ювиш орқали тозаланади. Ювилган ва қутилган маҳсулот ўз кўринишида ишлатилади ёки уни босим остида қўйиш билан қайта ишланади ёки полимердан адгезивлар ёки турли хил қопламалар сифатида фойдаланилганда муносиб эритувчиларда эритилади.

Суспензион полимерлашдан радикал инициаторлар иштироқида донадор полистирол (бундан кўпик полистирол олинади), полистирол-дивинилбензол (ионалмашувчи қатронлар тайёрлаш учун) ва поливинилацетат (кейинчалик поливинил спиртига айлантириш учун) олишда фойдаланилади.

Эмульсион полимерлашида мономер суспензион полимерлашдагидек, сувли фазада алоҳида шарчалар шаклида диспергацияланмай, бир жинсли эмульсия шаклида бўлади. Эмульсия эмульгаторлар ёки сирт-фаол моддалар, химоя коллоидлари ва баъзи буфер эритмалар билан стабилланади. Сирт фаол моддалар сифатида – ишқорий металларнинг олеатлари, пальмитатлари, лауратлари; ароматик сульфокислоталарнинг натрийли тузлари, масалан, дизобутилнафталин моносульфокислотанинг натрийли тузи ва ҳ.к. ишлатилади.

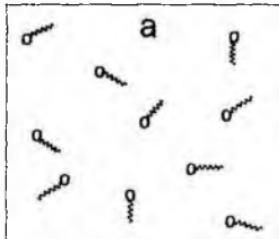
Эмульгаторлар мономер – сув сирти чегарасида сирт тарангликни камайтириш ва мономернинг сувда эмульсияланишини енгиллатиш учун ишлатилади. Эмульгаторларинг эрувчанлиги паст бўлгани учун фақат кичик концентрацияларда сувда эрийди, яъни молекуляр-диспергирланган ҳолатда бўлади. Маълум концентрацияда юқорида сувда эримаган сирт-фаол модданинг

ортиқча миқдори мицелла деб аталувчи молекуляр агрегатлар ҳосил қиласы. Натижада молекуляр-эрувчи сирт фаол модда ва унинг мицеллалари орасыда мувозанат қарор топади. Сирт фаол модда сувда түлиқ эрийдиган максимал концентрация ёки сирт фаол модда фақат мицелла ҳосил қиласынан концентрациядан юкориси «мицелла ҳосил қилиш критик концентрацияси» (МКК) деб аталади. 10-жадвалда баъзи сирт фаол моддалар ва уларга мос МКК лар келтирилган.

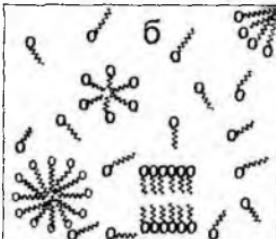
Маълумки, эмульгатор молекулалари  $-COONa$ ,  $-SO_3Na$ ,  $-NH_2HCl$  ёки  $-NBr$  түридаги кутбли гурухлар бириккан узун кутбсиз углеводород занжиридан иборат. Мицеллалар ҳосил бўлганда эмульгатор молекулалари ўзаро агрегатланади ва бунда уларнинг кутбли гурухлари ташкарига, углеводородли занжир эса заррача ичкарисига қараб жойлашади (23-расм). Системага мономер қўшиб аралаштирилганда эмульсияланиш кузатилади. Ҳосил бўлган эмульсия мураккаб комплекс система бўлиб, эмульгаторнинг сувдаги молекуляр эритмаси, бир текисда диспергирланган мономер томчилари ва ички бўшликларда солюбилланган мономерли мицеллалардан иборат узлуксиз фазадан иборат (24-расм). Агар мономер сувда кисман эриса эмульгаторнинг сувли эритмаси маълум миқдорда молекуляр эрувчан мономер тутади.

### Типик сирт-фаол моддалар ва уларнинг МККлари 10-жадвал

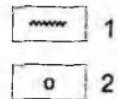
Сирт фаол модда	МКК, г/л	Харорат $^{\circ}\text{C}$	Сирт фаол модда	МКК, г/л	Харо- рат, $^{\circ}\text{C}$
<b>Анионли</b>					
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6COONa$	$6,5 \cdot 10^{-1}$	20	$CH_3(\text{CH}_2)_9\text{NH}_2 \cdot HCl$	8,5	25
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}COONa$	5,6	20-70	$CH_3(\text{CH}_2)_{11}\text{NH}_2 \cdot HCl$	2,7	30-50
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7OSO_3Na$	$3,0 \cdot 10^{-1}$	25-50	$CH_3(\text{CH}_2)_7N(\text{CH}_3)_3Br$	$7,8 \cdot 10^{-1}$	25
$CH_3(\text{CH}_2)_{11}OSO_3Na$	2,6	25-60	$CH_3(\text{CH}_2)_{11}N(\text{CH}_3)_3Br$	5,4	25
$CH_3(\text{CH}_2)_5C_6H_4SO_3Na$	9,8	75	<b>Ионсиз</b>		
$CH_3(\text{CH}_2)_{11}C_6H_4SO_3Na$	$4,0 \cdot 10^{-1}$	50-75	$CH_3(\text{CH}_2)_7C_6H_{11}O_6$	7,3	25
			$C_{12}H_{20}O_9(C_{16}H_{31}O_2)_2$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	20
			$CH_3(\text{CH}_2)_{10}COOC_{14}H_{21}O_{10}$	$7,1 \cdot 10^{-3}$	50



СФМ нинг индивидуал молекулалари



СФМ агрегатлари (мицеллалар)



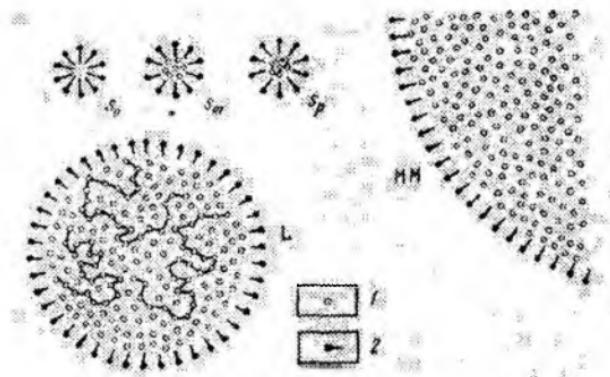
23-расм. Сувда сирт-фаол моддалар (СФМ) молекулаларининг схематик кўриниши:

*а – жуда кичик концентрацияда тўлиқ эриган СФМ молекулалари; б – мицелла ҳосил бўлиши критик концентрациядан (МКК) юқори концентрацияларда эриган ва агрегатланган СФМ молекулалари. 1 – СФМ молекулаларининг қутбсиз углеводород бўлаклари (думи); 2 – СФМ молекулаларининг қутбли бошлари.*

Суспензион ва эмульсион системалар мономер томчилари тутади, аммо улар ўртасидаги фарқ шундаки, эмульсион системаларда яна мономернинг солюбилиянган мицеллалари мавжуд. Агар эмульгатор МКК дан кам микдорда кўшилса, система суспензионга ўхшаш бўлади. Шунинг учун эмульсион система мицеллалар ҳосил бўлиши учун СФМ концентрацияси етарли бўлгандагина мавжуд бўлаолади.

Эмульсион полимерланиш реакция бошлангандан кейин маълум вақт ўтгач, барқарорлашадиган доимий тезликда боради (25-расм, АБ кесма) ва мономернинг  $\approx 50\%$  полимерга айлангунча (БС кесма) сақланиб туради. Бунда полимерланиш эмульгатор мицеллалари сиртида ва полимер-мономер заррачалари сиртидаги эмульгаторнинг адсорбцион қаватларида, яъни мономер ва инициатор концентрациялари энг юқори жойда боради. Полимерланиш заррачалар эмульгатор мицеллалари ёки мономерида бўккан полимер заррачалар сиртида кетганлиги сабабли, эмульгаторнинг эритмадан (мицелладан) полимер заррачалари нинг адсорбцион қаватларга ўтиши полимерланиш тезлигига таъсири килмайди. Эмульсион полимерланиш – саноатда полимерлар олишнинг кенг тарқалган усули хисобланади. Бу усул

Билан винилхлорид, бутадиен, хлоропрен, винилацетат, акрилат ва метакрилатларнинг полимерлари олинади. Мицеллаларда радикаллар сони чегараланганлиги ва мономер томчиларидан узлуксиз равишда ривожланаётган занжирларга келиб тушиши сабабли эмульсион полимерланишда ҳосил бўлган полимерларнинг молекуляр массаси жуда юқори бўлади.

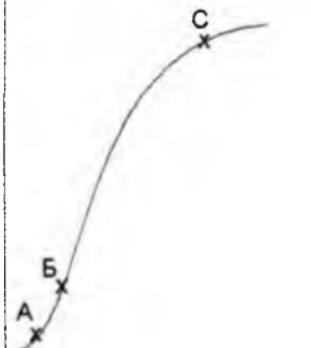


24-расм. Эмульсион полимерланиш жараёнидаги турли заррачаларнинг схематик кўрининши:

$S_o$  – бўш молекула;  $S_m$  – мономерли мицелла;  $S_p$  – ўсаётган занжир тутгани мицелла;  $L$  – мономерли ва полимер занжирли латекс заррача;  $MM$  – мономер томчиси; 1 – мономер молекуласи ёки макромолекула занжиридаги мономер звеноси; 2 – СФМ молекуласи.

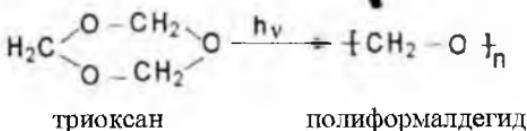
*Қаттиқ фазада полимерлаш.* Юқорида кўрсатиб ўтилган барча усулларда полимерлаш суюқ фазада – суюқ мономерда, эритувчида ёки суспензион (эмульсион) усулда суюқликлар аралашмасида олиб борилади. Суюқ системаларда полимерлаш кенг тарқалган бўлса-да ва саноатда кенг кўламда ишлатилса-да, баъзи ҳолларда полимерлаш қаттиқ фазада ҳам олиб борилади.

Қаттиқ фазада полимерлаш занжир ўсишини анча чегаралайди. Ундан ташқари, қаттиқ фазадаги реакция анча паст ҳароратларда олиб борилади, бу эса мазкур системаларда фотова радиацион иницирлашни тақозо этади. Қаттиқ фазада молекуляр ҳаракатчанлик тўлиқ чегараланганлиги сабабли реакция жуда кичик тезликда боради.



*Полимерлаш вақти*

25-расм. Эмульсион полимерланиш тезлиги.



Триоксанни қаттиқ фазада одатдаги катион катализатор  $\text{BF}_3$  иштирокида ҳам полимерлаш мумкин. Бунда мономер кристаллари катализаторли муҳитта туширилади ва реакция мономер кристалларига катализатор ва қарши ионлар диффузланиши билан боради.

Қаттиқ фазада полимерлаш жараёнларини иницирлаш усулларидан қатыи назар айни мономернинг суюқ фазада полимерланиш тезлигига нисбатан анча секин борадиган *суст* ва баъзи ҳолларда портлаш тезлигига етадиган *жадал* реакцияларга булиш мумкин.

Суст полимерланиш қаттиқ фазада мономернинг суюкланиш ҳароратидан анча паст ҳароратда ва агар мономер аморф. шиша-симон ҳолатда (масалан, мономер буғларини ўта совутилган сиртга ўтказилганда) шиша – кристалл фазавий ўтиш ҳароратидан бирмунчя юқори ҳароратда боради. Суст полимерланиш одатда фаолланиш энергиясининг юқори қийматларида ( $\approx 25$  ккал/моль) амалга ошади.

Жадал полимерланиш мономернинг суюкланиш ҳароратига яқин, баъзи ҳолларда эса суюкланиш ҳароратидан анча паст ҳароратларда катта тезликда боради. Реакциянинг катта тезлиги мономер кристалл панжарасининг структураси билан боғлиқ.

Қаттиқ фазада полимерлашга мисол сифатида қаттиқ триоксанни радиацион полимерлаб полиформальдегид синтез қилишни келтириш мумкин. Триоксаннинг айрим кристаллари нурлатиш таъсирида полимерланади ва юқори кристалланган толасимон полиформальдегид ҳосил киласди:

Агар полимерланувчи мономер харакатчанлигини бирор усул билан, масалан, кристаллар сиртида бир текисда тақсимланадиган эритувчининг кичик миқдорини қўшиш билан ошириш мумкин бўлса, қаттиқ фазада полимерланиш катта тезлик билан боради. Худди шундай самараага кристалларни механик майдалаш билан ҳам эришиш мумкин.

Қаттиқ фазада полимерланиш тури хил механизмларда бориши мумкин. Реакция баъзан ионли механизмда борса, баъзи системаларда радикал ёки ион-радикал механизмда боради деб тахмин қилинади. Таъкидлаш лозимки, қаттиқ фазада радиацион полимерлашда, қатор ҳолатларда куйи молекуляр массали полимерлар ҳосил бўлишига олиб келувчи суюқ фазада полимерлашдан фарқланиб, юқори молекуляр массали полимерлар олиш мумкин. Қаттиқ фазада радиацион полимерлаш тезлиги баъзан суюқ фазада полимерлаш тезлигидан анча катта бўлади. Қаттиқ фазада радиацион полимерлаш усули билан акрил- ва метакрилкислоталар, уларнинг метил эфирлари, амидлари ва нитриллари, формальдегид, ацетальдегид, хлор- ва бромацетон полимерлари олинган.

### **Назорат саволлари ва машқлар**

1. Полимерланиш тезлиги ҳарорат кўтарилиши билан ортса, жараён радикал механизмда борадими ёки ионли механизмда борадими? Ҳарорат таъсиридан ташкари иницирлаш механизмини аниқлаш учун яна қайси тажриба усулларидан фойдаланиш мумкин?
2. Ионли полимерланиш билан радикал полимерланишнинг кандай умумий томонлари бор?
3. Ионли полимерланиш реакцияларига катализатор танлаш нимага асосланган?
4. Катион полимерланиш механизми ва унинг қонуниятлари.
5. Стиролнинг  $SnCl_4$  иштирокида полимерланиш механизмини ёзинг.
6. Акрилонитрилнинг  $NaNH_2$  иштирокида анион полимерланиш реакцияси механизмини ёзинг.
7. Ион-координацион полимерланиш нима?

8. Бутадиеннинг бутиллитий иштирокида полимерланиш механизмини ёзинг.

9. Иницирлаш тезлиги ва уни аниклашнинг қандай усулларини биласиз?

10. Занжир ўсиш ва узилиш тезликлари константалари ва уларни аниклаш усуллари нимадан иборат?

11. Стереотартибли полимерларга мисоллар келтиринг.

12. На-нафталин билан иницирланадиган метилметакрилатнинг полимерланиши сувли, тетрагидрофурланли ва нитробензолли эритмаларда олиб борилган. Полимерланиш тезлиги қайси эритувчидаги максимал бўлади?

13. Қўйида келтирилган системалардаги ҳар бир катализатордан иницирловчи заррача ёки фаол марказни кўрсатинг:

Мономер	Катализатор
$C_6H_5CH=CH_2$	$(C_6H_5CO_2)_2$
$CH_2=C(CN)_2$	$(CH_3)_3C-COOH + Fe^{2+}$
$CH_2=C(CH_3)_2$	Na – нафталин
$CH_2=CH-O-H-C_4H_9$	$H_2SO_4$
$CH_2=CH-Cl$	$BF_3$
$CH_2=C(CH_3)-CO_2CH_3$	$H-C_4H_9Li$
$CH_2=O$	$H-C_4H_9Li$
$CF_2=S$	$H-C_4H_9Li$

Реакция тенгламаларини ёзинг. Санаб ўтилган ҳар бир мономерни полимерлаш учун қайси катализаторлардан фойдаланиш мумкин? Жавобингизни изоҳланг. Ҳар бир ҳолатда реакцияни амалга ошириш учун қандай реакция шароитлари (яъни ҳарорат, эритувчи) талаб этилади?

14. Катализатор сифатида  $TiCl_4$  ва сокатализатор сифатида  $H_2O$  иштирокида изобутиленни бензолда катион полимерланиш реакциясини таҳлил қилинг. Реакциянинг маълум шароитларида аникланишича, полимерланишнинг тажриба тезлиги

$$V_p = [TiCl_4][\text{изобутилен}][H_2O]^{\alpha}$$

тенглама билан ифодаланади. Занжир узилиши ривожланаётган занжир ва катализатор – сокатализатор комплексининг қайта гурухланиши натижасида тўйинмаган сўнгги гурухга эга полимер ҳосил бўлиши билан боради.

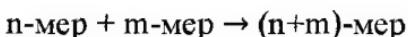
Шу полимерланиш механизмини ёзинг ва полимерланиш тезлиги ҳамда полимерланиш даражаси тенгламаларини чиқаринг.

15. Реакциянинг қайси шароитларида полимерланиш тезлиги қўйидаги ифодалардан бирига эга бўлади?

- а)  $[H_2O]$  бўйича биринчи тартибли;
- б)  $[TiCl_4]$  бўйича нолинчи тартибли;
- в) [Изобутилен] бўйича иккинчи тартибли;
- г)  $[H_2O]$  бўйича иккинчи тартибли.

## V БОБ. ПОЛИКОНДЕНСАТЛАНИШ

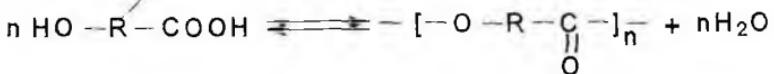
Агар занжирли жараёнларда макромолекулалар ривожланишининг асосий мезони ўсаётган занжир учидаги фаол марказнинг мономер билан реакцияси бўлса, босқичли жараёнларда эса асосий реакциялар бўлиб, олигомер молекулалар орасидаги ўзаро таъсирлар узун занжирли молекулалар шаклланишига олиб келади:



Занжирли жараёнларда ривожланаётган молекулалар орасидаги реакциялар занжир узилишига олиб келади, масалан, радикал полимерланишдаги рекомбинация ёки диспропорцияланиш. Босқичли жараёнларда эса, занжир ривожланиши, асосан юқоридаги реакция бўйича содир бўлади. Дарҳақиқат, босқичли жараёнларнинг бошланғич этапларида мономер молекулалари ( $n=m=1$ ), мономер ва димер ( $n=1, m=2$ ), димерлар ( $n=m=2$ ), мономер ва тример ( $n=1, m=3$ ) ва х.к. ўзаро таъсирлашади, аммо узун занжирли молекулаларнинг шаклланиши олигомерлар ( $n \gg 1, m \gg 1$ ) орасидаги реакциялар хисобига амалга ошади.

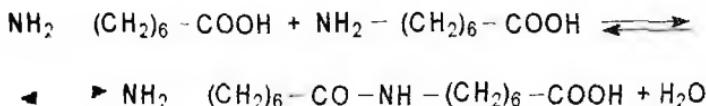
Макромолекулаларнинг занжирли ривожланишида жараённинг барча босқичларида системада доимо дастлабки мономер, ривожланаётган фаол занжирлар ва ривожланишдан тўхтаган макромолекулалар («жонсиз» занжирлар) бўлади. Поликонденсатланиш жараёнида мономер (мономерлар) реакциянинг дастлабки босқичларидаёқ тугайди ва бундан кейин системада фақат бир-бири билан таъсирлашаётган полимерлар (олигомерлар) қолади.

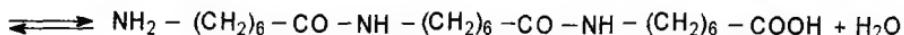
Макромолекулалар ҳосил бўлиш занжирли жараёнлари каби полимерлар синтезининг поликонденсацион усули учун хам мономерларнинг тузилиши ва реакцион қобилияти муҳим аҳамиятга эга. Мономер молекулаларидан занжир ҳосил бўлиши учун мономернинг ҳар битта молекуласи иккита реакцион марказ билан таъсирлашиши лозим, масалан:



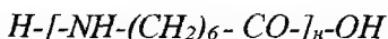
Реакцион марказ деб молекуланинг кимёвий таъсирилашувда бевосита катнашадиган фаол қисми (одатда бу атомлардан бири) га айтилади. Реакцион марказларнинг таъсирилашуви натижасида звенолараро боғ [юқоридаги реакцияда  $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$  мураккаб эфир] ҳосил бўлади.

Функционал гурух деб у ёки бу бирикмалар синфиға тааллуклилигини белгиловчи ва характерли реакцион қобилиятга эга мономер молекуласи қисмига айтилади. Функционал гурух мономернинг кимёвий реакциялардаги иштирокини белгилайди. Масалан,  $-\text{NH}_2$  ва  $-\text{OH}$  функционал гурухларда водород атомлари реакцион марказ,  $-\text{N}=\text{C}=\text{O}-$  азот атоми реакцион марказлар ҳисобланади. Умуман, шароитга кўра ва турли хил реакцияларда айни функционал гурух турлича реакцион марказ вазифасини бажариши мумкин. Масалан, нейтраллаш реакциясида  $-\text{COOH}$  гурухнинг Н атоми реакцион марказ бўлса, спирт билан реакцияда (этерификация)  $-\text{OH}$  гурухининг кислород атоми реакцион марказ вазифасини бажаради. Юқори молекуляр бирикмалар кимёсида кўпроқ «функционал гурух» атамаси ишлатилади. Амалиётда  $-\text{OH}$ ,  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{COOH}$  функционал гурухли мономерлардан фойдаланилади. Демак, поликонденсатланиш жараёнларига юқори молекуляр бирикма билан бир вақтда қандайdir куйи молекуляр бирикмалар ажраблиб чиқиши содир бўладиган реакциялар киритилади. Поликонденсатлаш реакцияси бўйича олинган полимернинг элементар звеноси таркиби дастлабки мономер таркибига мос келмайди. Куйи молекуляр бирикмалар сифатида сув, спирт, аммиак, водород хлорид ва бошқалар ажраб чиқади. Масалан, аминоэнант кислотасини қиздириш натижасида полимер ҳосил бўлиши карбоксил- ва аминогурухлар таъсирилашувидан оддий модда (сув) ажраб чиқиши билан содир бўлади:

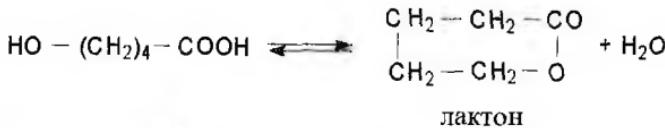
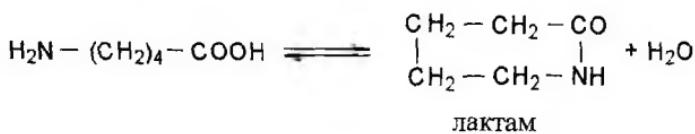




Бундай полимернинг такрорланувчи структуравий элементи бўлиб дастлабки аминокислота таркибига мос келмайдиган  $-NH-(CH_2)_6-CO-$  звено хисобланади. Шунга биноан полимер формуласини қуидаги кўринишда тасвирилаш мумкин:



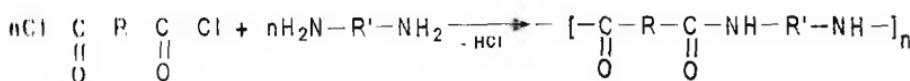
Монофункционал бирикмалар конденсацияси қуий молекуляр моддалар ҳосил бўлишига олиб келади. Поликонденсатлаш реакцияси бир-бири билан реакцияга киришиб қўшимча маҳсулотлар ажратиб чиқара оладиган иққи ва ундан ортиқ турли хил функционал гурухлар тутган дастлабки моддалар билан содир бўлиши мумкин. Агар бу функционал гурухлар бир-биридан унча катта бўлмаган углерод занжири орқали ажралган бўлса, конденсация реакцияси биринчи босқичдаёқ кўпинча циклик бирикмалар ҳосил килиб, айни шароитда реакциянинг давом этишига имкон бермайди. Масалан, амино- ёки оксигурухлари карбонил гурухдан уч ёки тўрт углерод атоми билан ажралиб турган аминокислоталар ёки оксикислоталар конденсацияси кўпроқ лактам ёки лактон ҳосил бўлишига олиб келади:



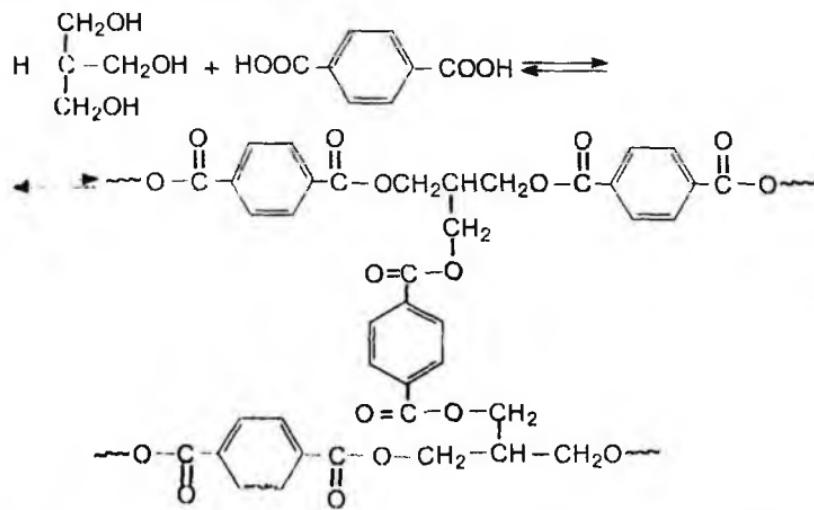
Молекуладаги ўзаро реакцияга киришувчи функционал гурухларни ажратиб турувчи углерод атомлари занжири узайиши билан ҳалқа ҳосил бўлиш эҳтимоллиги камая боради.

Мономерларнинг муҳим характеристикалари бўлиб, уларнинг *функционаллиги* – реакцион марказлар сони (ёки битта молекуладаги функционал гурухлар) хисобланади. Функционал

Гурухлар сонига кўра чизиқли, тармоқланган ёки уч ўлчамли макромолекулалар ҳосил бўлади. Бифункционал мономерлар поликонденсациясида чизиқсимон занжирлар ҳосил бўлади, масашин, дикарбон кислоталарнинг дихлорангидридлари билан динимнилар шундай макромолекулалар ҳосил қиласди.



Агар битта ёки иккала дастлабки мономер учта ёки ундан кўп функционал гурухлар тутса, унда уч ўлчамли фазовий полимер ҳосил бўлади. Буни триметилолметан билан терефтал кислотаси поликонденсациясида кўриш мумкин:



Бин- ва полифункционал бирикмалар конденсациясида реакция маҳсулотларида дастлабки функционал гурухлар сакланиб қолади, шунинг учун ҳосил бўлган бирикмалар яна конденсация реакциясига киришади. Бу жараён кўп марта қайтарилаверади.

Поликонденсатлаш усули билан қатор алифатик ва ароматик поліамидлар, полиефиirlар, полисилоксанлар ва бошқа полимерлар олинган.

## Поликонденсалтаниш реакцияларининг хиллари

Поликонденсалтаниш реакциялари асосидаги кимёвий жараёнлар характеристига кўра мувозанатли ва номувозанат поликонденсалтанишга бўлинади.

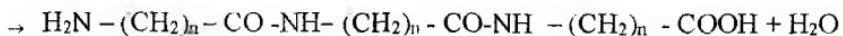
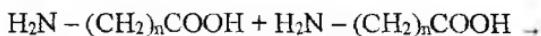
Одатий мувозанатли конденсацияга мисол сифатида етерификация реакцияси мисол бўлаолади:



ёки умумий ҳолда



Бу ерда  $A$  ва  $B$  – реакцияга киришаётган молекулалар колдиқлари;  $a$  ва  $b$  – функционал гурухлар;  $ab$  – қуий молекуляр қўшимча маҳсулот. Келтирилган мисолда ҳосил бўладиган маҳсулотда  $-COOH$  ва  $-OH$  гурухлар бўлмагани учун юқори молекуляр бирикма ҳосил бўлмайди, аммо ҳар бир дастлабки мономерлар иккитадан кам бўлмаган функционал гурухларга эга бўлса, конденсация реакцияси давом этаверади ва ҳар бир ҳолатда реакция маҳсулотида фойдаланилмаган функционал гурухлар мавжуд бўлади. Қайта-қайта конденсалтаниш ёки поликонденсалтаниши натижасида юқори молекуляр бирикма ҳосил бўлади:

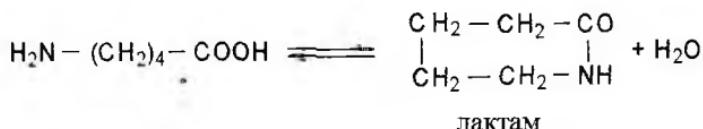


Умумий ҳолда  $\text{H}-[\text{NH}-(\text{CH}_2)_n-\text{CO}]_n-\text{OH}$  шаклида ёзиш мумкин.

Демак, мономер молекуласида бир-бири билан реакцияга кириша оладиган функционал гурухлар бўлса, бир тур моно-

мөрнинг ўз-ўзича конденсатланиши, яъни гомополиконденсатланиши содир бўлиши мумкин.

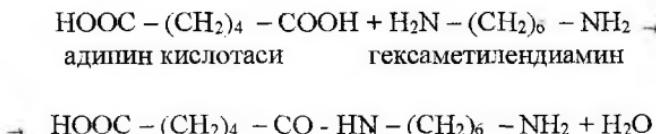
Поликонденсатланиш реакциясининг амалга ошиши функционал гурухлар орасидаги масофага боғлик. Масалан, реакцияга киришувчи функционал гурухлар орасидаги  $-CH_2$  гурухлар сони 1 түти кам бўлса, циклик бирикма ҳосил бўлади:



Агар  $CH_2$  гурухлар сони 5 тадан ортиқ бўлса, функционал гурухлар орасидаги масофа узайиб, поликонденсатланишга шароит яратилади:



Дастлабки мономерларнинг ҳар бири иккитадан кам бўлмаган бир турдаги функционал гурухлар тутган бўлса, булар орасидаги реакция гетерополиконденсатланиш дейилади. Бунга адипин кислотаси билан гексаметилендиаминнинг ўзаро поликонденсатланиб нейлон ҳосил қилиш реакциясини мисол қилиб кўрсатиш мумкин:



Умумий ҳолда

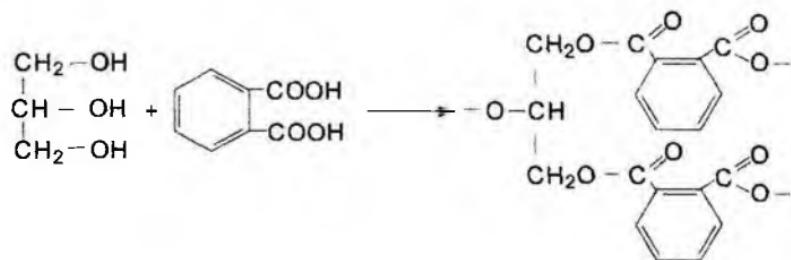


шаклида ёзиш мумкин. Бу реакцияларда ривожланаётган занжир учларида функционал гурухлар сакланиши натижасида улар нафақат мономер молекулалари, балки ўзаро реакцияга ҳам киришади.

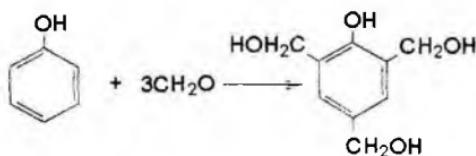
Поликонденсатланиш реакциясини совутиш йўли билан хоҳлаган боскичда тўхтатиш ва оралиқ маҳсулотларни ажратиб олиш мумкин.

Икки ва ундан ортиқ бир турдаги мономерлар иштирок этадиган поликонденсатланиш қўйима ёки *сополиконденсатлаш* деб аталади.

Келтирилган мисолларда занжир ўсиши фақат бир йўналишда содир бўлгани учун чизиқсимон макромолекулалар ҳосил бўлади. Агар дастлабки мономерлар иккитадан ортиқ функционал гурухлар тутса, макромолекула бир нечта йўналишда ўсиб мономерларнинг табиятига ва реакция шароитига кўра тармоқланган ёки фазовий тузилишга эга макромолекулалар ҳосил бўлади. Масалан, глицерин ва фтал кислотаси поликонденсатланишидан тармоқланган полимер ҳосил бўлади

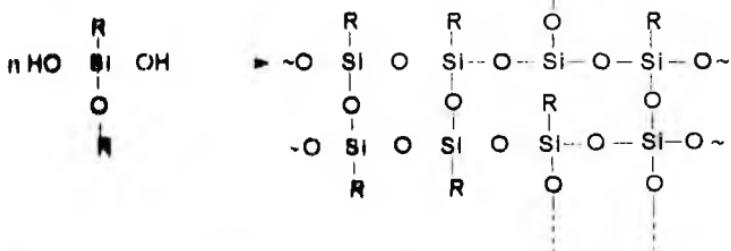


Агар фенол ва формальдегид поликонденсатланишида формальдегид кўп олинса, фазовий тузилишга эга полимер ҳосил бўлади:



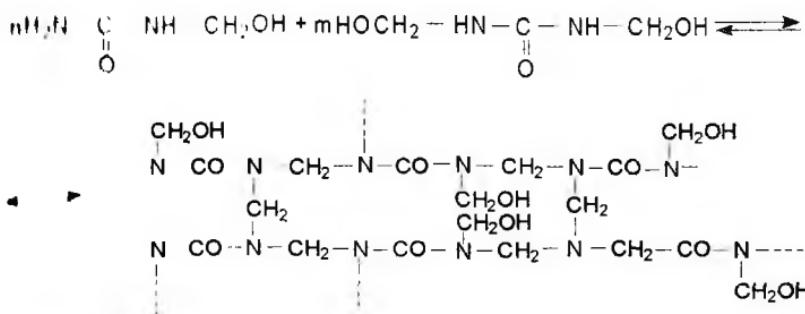
Кейинги боскичларда реакция учала гидроксил гурух бўйича давом этади.

Аста-секинлик билан фазовий тузилишга эга полимер ҳосил бўлишига силантриоллар поликонденсатланишини мисол тариқасида келтириш мумкин:



Күринниб түрибдик, силантриолининг ҳар бир молекуласи үчтадан функционал гурухлар тутади. Конденсатланишнинг биринчи босқичидан кейин функционал гурухлар сони түртгә, иккинчи босқичдан сүнг эса бешта функционал гурух тутган молекула ҳосил бўлади ва ҳоказо.

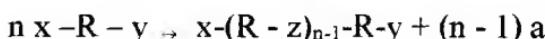
Макромолекулалараро зич кўндаланг боғларга эга фазовий тушиншили полимерлар мочевина ва формальдегиднинг поликонденсатланиши маҳсулотлари сифатида ҳам ҳосил бўлади:



Нашарий жиҳатдан қараганда поликонденсатланишда макромолекулаларининг ўсиши мономерларнинг барча функционал гурухлари ва реакция оралиқ маҳсулотларининг ҳаммаси реакцияга киришиб бўлгач, ягона гигант макромолекула ҳосил бўлиши билан тўхташи керак. Амалда эса, поликонденсат бир-бiriдан полимерланиш даражаси билан фарқланадиган (молекуляр полидисперс) жуда кўп макромолекулалардан иборат бўлади. Бу баъзи кўшимча жараёнлар содир бўлиши ҳамда одигидаги поликонденсатланиш қайтар реакция эканлиги билан шунходишиди. Бундан ташқари, молекуляр масса ортиши билан фазовий қийинчиликлар ортиб боради. Шу сабабли поликонденсатланиши охирига стмай тўхтайди.

## Поликонденсатланишнинг йўналиши

Молекулада икки ёки ундан ортиқ функционал гурухлар мавжуд бўлса, молекулалараро реакция содир бўлиб поликонденсатлаш маҳсулотлари ҳосил бўлади



ёки ички молекуляр реакциялар кетиб цикллар ҳосил қиласди:



Цикланиш реакцияси ва чизиқли поликонденсатланиш рақобатлашувчи реакциялар бўлиб, циклик мономер, димер, тример ёки полимернинг ҳосил бўлиши мазкур реакцияларнинг нисбати билан белгиланади.

Полифункционал бирикмалар реакцияларининг йўналиши, асосан, мономер молекуласи тузилиши ва анча кам даражада реакция шароитлари билан белгиланади.

$x - R - y$  туридаги бирикмалар реакциялари йўналишига функционал гурухлар орасидаги масофани белгиловчи  $R$  фақат  $-CH_2-$  гурухлардан иборат бўлса, асосий омил бўлиб мазкур гурухлар сони хизмат қиласди. Метилен гурухлар сонининг ортиши чизиқли поликонденсатланиш реакциясининг амалга ошиш эҳтимоллигини орттиради.

Мономер молекулалари тузилишининг бифункционал бирикмалар реакцияси йўналишига таъсири амино- ва окси-кислоталар мисолида 11- ва 12- жадвалларда келтирилган (жадваллар А.А.Стрепихеев, В.А.Деревицкая, Г.А.Слонимский «Основы химии высокомолекулярных соединений», Москва, Химия, 1967. дан олинган). Жадвалларда келтирилган маълумотлардан кўриниб турибдики, беш ва олти аъзоли ҳалқалар ҳосил бўладиган ҳоллардагина ҳалқаланиш реакциянинг асосий йўналиши бўла олади.  $\alpha$  - амино - ва  $\alpha$  -оксикислоталарнинг уч аъзоли ҳалқалар ҳосил қилиб ҳалқаланишида реакциянинг асосий йўналиши олти аъзоли ҳалқалар ҳосил қилиш билан борувчи димерланишdir. Поликонденсатланишда ҳалқаланиш эҳтимоллиги, аввало, ҳалқадаги атомлар сони  $n$  га bogлиq (26-расм)

**(1) Аминокислоталарнинг ўзгариши (конденсатланган фазада қиздириш)**

11-жадвал

Аминокислоти	Кутил- ган цикль- даги аъзолар сони	Кутила- ётган циклик бирикма фор- муласи	Реакция маҳсулоти		Реакция тавсифи
			номи	формуласи	
α - аминосирка $\text{NH}_2\text{--CH}_2\text{--COOH}$	3		Дикетопи- перазин ва қўйи моле- куляр бирикма		Олти аъзоли ҳалқа ҳосил бўлиши билиан димерланиш ва бир вақтда поликонден- салтаниш
β - аминопропилен $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_2\text{--COOH}$	4		Акрил кислотаси	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$	Аммиак аж- раб чиқиши билиан борув- чи специфик реакция
γ - аминопирамидин $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_3\text{--COOH}$	4		Полимер	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}(\text{CH}_2)_n-\text{CO}-\text{OH}$	Поликон- денсалтаниш
γ - аминомай кислотаси $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_3\text{--COOH}$	5		γ - бутиро- лактам		Халқала- ниш
δ - аминоКапронин кислотаси $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_5\text{--COOH}$	6		δ - валеро- лактам		Халқала- ниш
ε - аминокапрон кислотаси $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_6\text{--COOH}$	7		Полимер ва ε - капро- лактам	$\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{CO}-\overset{\text{(CH}_2)_6-\text{NH}}{\underset{\text{CO}}{\text{C}}}(\text{CH}_2)_n-\text{CO}-\text{OH}$	Бир вақтда халқаланиш билиан борувчи поликон- денсалтаниш
ζ - аминовинил кислотаси $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}_2-\text{COOH}$	8		Полимер	$\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}_2-\text{CO}-\overset{\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}_2-\text{COOH}}{\underset{\text{CO}}{\text{C}}}(\text{CH}_2)_n-\text{CO}-\text{OH}$	Поликон- денсалтаниш

ва атомлар сони 4 дан ортиқ бўлмаган кучланган цикллар учун жуда кичик;  $n$  5-6 гача етганда ҳалқа кучланишининг пасайиши хисобига камаяди.  $n$  8-12 га етганда молекула учларида функционал гурухлар якинлашиши учун етарли бўлган шакл (конформация)ни олганда кичик бир эҳтимоллик туфайли цикланишга мойиллик яна пасаяди.  $n > 12$  бўлса ҳам фазовий тузилишга эга бўлган кучланмаган катта ҳалқалар ҳосил бўлиши мумкин бўлса

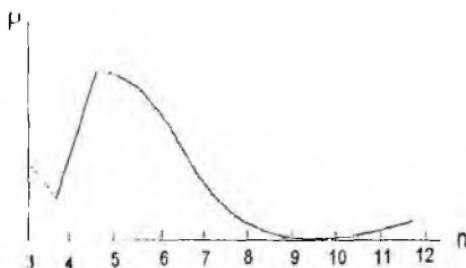
### $\omega$ -оксикислоталарнинг ўзгариши (конденсатланган фазада қиздириш)

12 жадвал

Оксикислота	Ҳал када ги аъзо лар сони	Кутила- ётган циклик бирик- манинг форму- ласи	Реакция маҳсулоти		Реакция тавсифи
			номи	формуласи	
$\alpha$ -оксикислота (гликол) $OH-CH_2-COOH$	3		Глико- лид ва полимер	 $HO-CH_2-CO-OH$	Олти аъзоли ҳалқа ҳосил бўлиши билан димерланиш ва бир вақтда поликонденсатланиш
$\beta$ -оксипро пилен $HO-(CH_2)_2-COOH$	4		Акрил кислотаси		Сув ажрабчикиши билан борувчи специфик реакция
$\beta$ -оксипивалин $HO-CH_2-C(CH_3)_2-COOH$	4		Поли- мер		Поликонденсатланиш
$\gamma$ -оксимой кислотаси $HO-(CH_2)_3-COOH$	5		$\gamma$ - бутиро- лактон		Ҳалқаланиш
$\delta$ -оксивалериан кислотаси $HO-(CH_2)_4-COOH$	6		$\delta$ - валеро- лактон ва полимер		Поликонденсатланиш билан борувчи ҳалқаланиш

## 12 жадвалнинг давоми

6. оксиқапрон кислотаси но-( $\text{CH}_2$ ) <sub>5</sub> -коон	7		Поли- мер ва $\varepsilon$ -капролактон	$\text{H-[O-(CH}_2)_5-\text{CO]}_n\text{OH}$ 	Халқаланиш билан борувчи поликонденсатланиш
7. оксиқапрон кислотаси но-( $\text{CH}_2$ ) <sub>6</sub> -коон	8		Поли- мер	$\text{H-[O-(CH}_2)_6-\text{CO]}_n\text{OH}$	Поликонденсатланиш
8. оксиқапрон кислотаси но-( $\text{CH}_2$ ) <sub>5</sub> -коон	7		Поли- мер ва $\varepsilon$ -капролактон	$\text{H-[O-(CH}_2)_5-\text{CO]}_n\text{OH}$ 	Халқаланиш билан борувчи поликонденсатланиш
9. оксиқант кислотаси но-( $\text{CH}_2$ ) <sub>6</sub> -коон	8		Поли- мер	$\text{H-[O-(CH}_2)_6-\text{CO]}_n\text{OH}$	Поликонденсатланиш

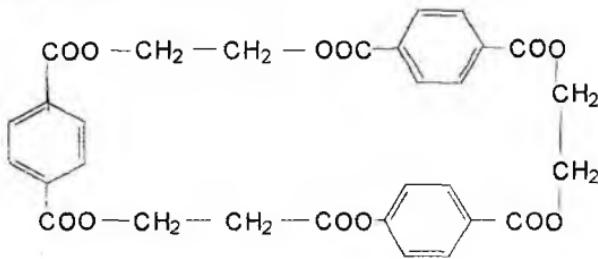


26-расм. Цикланиш эҳтимоллиги (р)нинг халқадаги атомлар сони (n)га боғлиқлиги.

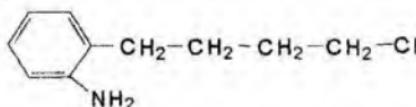
хам, статистик жиҳатдан полимер ҳосил бўлишида макромоле-кулаларо реакция анча қулай бўлади, чунки функционал гурӯҳлар атомлар сони ортиши билан молекула фаол учларининг тўқнашиш эҳтимоллиги тез пасаиди. Шунинг учун поликонденсатланишда бундай катта халқалар кам учрайди.

Худди шундай поликонденсатланиш унумининг ортиши факат катта халқалар ҳосил қила оловчи тример, тетрамер ва х.к. Ўигилишин билан цикланиш хавфи камаяборади. Демак, реакция бўнида цикланишнинг олди олинса, реакция давомида цикланиш эҳтимоллиги кескин тушиб кетади. Шунга карамай биринчи холларда 20 - 30 аъзоли халқали кучланмаган циклик олигомерлар ҳосил бўлиши исботлаб берилган, аммо бундай биринчалар миқдори доимо жуда кам бўлади. Мисол сифатида полигуттилентерефталатдан экстракция қилиб олинган куйидаги

олигомерни күрсатиш мүмкін:



ёнаки алифатик радикаллар тутган бифункционал бирикмалар ҳалқаланишга анча мойил. Бензол ядросыда функционал гурұхлар пара-холатда жойлашған бўлса, ҳалқаланиш содир бўлиши мүмкин эмас; шу функционал гурӯхларнинг орто-холатда бўлиши ҳалқаланишга имкон яратади. Масалан,  $\varepsilon$ -хлорпента-метиленамин  $\text{NH}_2\text{-}(\text{CH}_2)_5\text{-Cl}$  қиздирилганда 10 – 12% циклик имин ҳосил бўлади, н-амино-хлорэтилбензол  $\text{NH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Cl}$  факат чизиксимон полимер берса, о-амино-4-хлорбутилбензол 100% ли унум билан циклик имин ҳосил қиласди



*Мономер концентрациясининг реакция йўналишига таъсири.* Реакцион мухитда мономер концентрациясининг камайиши билан молекулалараро таъсир эҳтимоллиги пасаяди, шу билан бир каторда ички молекуляр реакция эҳтимоллиги ўзгармай қолади. Умумий миқдори  $a$  бўлган дастлабки модданинг қандайдир  $x$  қисми  $t_1$  вақтда ички молекуляр таъсирлашиши биринчи тартибли реакциянинг кинетик тенгламасидан аниқланади ва мономер концентрациясига боғлиқ бўлмайди.

$$t_1 = \frac{1}{k_1} \ln \frac{a}{a-x} \quad (5.1)$$

Дастлабки модданинг худди шундай миқдори  $t_2$  вақтда молекулалараро таъсирлашиши иккинчи тартибли реакция кинетик тенгламасидан аниқланади:

$$t_2 = \frac{1}{k_2} \cdot \frac{x}{a(a-x)} \quad (5.2)$$

иъни  $t_2$  вақт модданинг дастлабки концентрациясига номутаносиб бўлади.

Шундай қилиб, дастлабки модда концентрациясининг пасайиши цикланиш жараёнини осонлаштиради. Бу боғлиқликни тажрибада ўрганиш суюлтиришнинг сезиларли самараси мономер концентрациясининг 50-30% идан бошлаб амалга ошишини кўрсатади.

*Ҳароратнинг реакция йўналишига таъсири.* Реакция тезлигини белгиловчи яна бир омил ҳарорат бўлиб, реакциянинг тезлик константаси билан Аррениус тенгламаси орқали боғланган:

$$k = A \cdot e^{\frac{E}{RT}} \quad (5.3)$$

Поликонденсатланиш  $k_n$  ва ҳалқаланиш реакцияларининг тезлик константалари  $k_c$  нисбати  $T_1$  ўзгармас ҳароратда поликонденсатланиш ва ҳалқаланиш маҳсулотлари унумининг нисбатини белгилайди:

$$L_1 = \frac{k'_p}{k'_c} = \frac{A'_p}{A'_c} \cdot e^{\frac{E_c - E_p}{RT}} = \frac{A_p}{A_c} \cdot e^{\frac{\Delta E}{RT}} \quad (5.4)$$

Ҳароратнинг  $T_2$  қийматгача кўтарилиши билан циклик мономер ва полимер унумларининг нисбати куйидаги тенглама билан аниқланади:

$$\frac{L_1}{L_2} = \frac{A'_p \cdot A''_c}{A'_c A''_p} \cdot e^{\frac{E_c - E_p}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)} \quad (5.5)$$

*A* ҳароратга боғлиқ бўлмагани сабабли

$$\frac{L_1}{L_2} = e^{\frac{E_c - E_p}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)} \quad (5.6)$$

Агар ҳар икки реакциянинг фаолланиш энергиялари яқин ( $E_c = E_p$ ) бўлса,  $L_1/L_2 = 1$  бўлади ва ҳарорат реакция йўналишига таъсири килмайди. Агар  $E_c > E_p$  бўлса, ҳарорат кўтарилиши билан  $L_1/L_2 > 1$  бўлади ва циклик мономер унуми ҳарорат кўтарилиши билан ортади. Бундан кўринадики, реакция йўналишига ҳароратнинг таъсири цикланиш ва поликонденсатланиш реакция-

лари фаолланиш энергиялари фарқи билан белгиланади ва мазкур фарқ қанча катта бўлса, таъсир шунча юқори бўлади.

Ҳалкаланиш реакциясининг фаолланиш энергияси камидаги икки катталик:

1) функционал гурухларнинг молекулаларо таъсири фаолланиш энергиясидан фарқ қилмайдиган функционал гурухлар таъсир реакциясининг фаолланиш энергияси  $E_p$ ;

2) функционал гурухлар ички молекуляр таъсири ва катта ёки кичик кучланиши цикл ҳосил бўлиши учун молекула эга бўлиши лозим бўлган фаолланиш энергияси  $E_s$ :

$$E_c = E_p + E_s. \quad (5.7)$$

Демак, циклланиш реакциясининг фаолланиш энергияси поликонденсатланишнинг фаолланиш энергиясидан катта бўлиши керак, шу сабабли ҳароратнинг кўтарилиши циклланиш реакциясига қулайлик туғдиради.

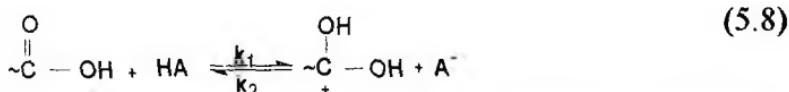
Шундай қилиб, реакцияга киришувчи моддалар концентрациясининг камайиши ва ҳарорат кўтарилиши циклик мономер ҳосил бўлишини осонлаштиради ва поликонденсатланиш маҳсулоти унумини камайтиради. Аммо бифункционал бирималар дастлабки мономерларининг кимёвий тузилиши ҳал қилувчи аҳамиятта эга бўлади.

### Поликонденсатланиш кинетикаси

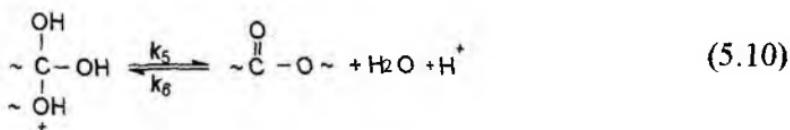
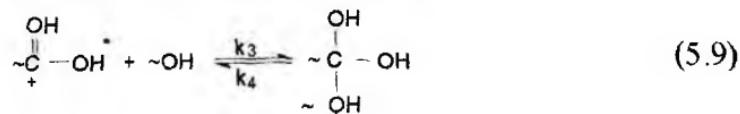
Вақт бирлиги ичida поликонденсатланишнинг содир бўлиши реагентлар – функционал гурухлар ёки мономерлар микдори ёки концентрациясининг ҳамда ҳосил бўлаётган макромолекулалар полимерланиш даражасининг ўзгариши билан ифодаланиши мумкин. Агар барча реагентлар (мономерлар ва олигомерлар)нинг реакцион қобилияти бир хил бўлса, поликонденсатланишни битта кимёвий реакция деб қараш мумкин.

Поликонденсатланишнинг асосий кинетик конуниятларини дикарбон кислота ва диол полиэтерификацияси мисолида кўриб чиқамиз. Кислоталар иштирокидаги этерификация энг тўлиқ ўрганилган жараён, шубҳасиз полиэтерификация учун ҳам шу

қонуниятлар характерлидир. Реакция карбон кислотанинг протонланиши



сўнгра протонланган шакл спирт билан реакцияга киришиб мураккаб эфир хосил қилиши билан боради:



Юқорида келтирилган тенгламалардаги ~ белги реакцион аралашмадаги (мономер, димер, тример, ..., n - мер) барча кислота ва спирт молекулаларини белгилаш учун ишлатилган. Ўшқа поликонденсатлаш реакциялари каби полиэтерификация ҳам мувозанатли жараён, аммо амалда юқори молекуляр полимерларни катта унумда олиш мақсадида мувозанатли полимер хосил бўлиш томонига тўхтовсиз ва максимал йўналтирилади. Полиэтерификация реакциясида бу реакциянинг қўйи молекуляр маҳсулоти бўлган сувни реакцион мухитдан чинкариб туриш билан осонликча ҳал қилинади.

Поликонденсатланиш тезлигини реакцияга киришаётган функционал гурухлар концентрациясидан келиб чиқиб ифодалаш анча қулай. Масалан, полиэтерификация кинетикасини тажриба йўли билан реакцияга киришмай қолган карбоксил гурухларни асослар билан титрлаш орқали ўрганилади. Шунга асосан поликонденсатланиш тезлиги  $V_p$  ни карбоксил гурухларнинг сарфланиш тезлиги -  $\partial[\text{COOH}]/\partial t$  кўринишда ифодалаш мумкин. Одатдаги полиэтерификация реакцияси тезлиги (5.10) реакция тезлиги билан ифодаланади, чунки  $k_4$  мавжуд эмас (реакция номувозанат шароитларда олиб борилади),  $k_1$ ,  $k_2$ , ва  $k_5$  лар  $k_3$  га нисбатан анча катта. Полиэтерификация тезлиги қўйиндаги тенглама орқали аниqlанади:

$$V_p = -\frac{d[COOH]}{dt} = k_3[C^+(OH)_2][OH] \quad (5.11)$$

Бу ерда  $[COOH]$ ,  $[OH]$  ва  $[C^+(OH)_2]$  карбоксил, гидроксил ва протонланган карбоксил гурӯхлар концентрацияси.

Протонланган карбоксил гурӯхлар концентрациясини тажрибада аниқлаш жуда қийин бўлгани учун (5.11) тенгламадан фойдаланиш нокулай. Реакция тезлиги учун энг кулагай ифодани протонланиш реакцияси мувозанат константаси учун (5.8) формуладан  $[C^+(OH)_2]$  ни аниқлаб ҳосил қилиш мумкин:

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[C^+(OH)_2][A^-]}{[COOH][HA]} \quad (5.12)$$

Сўнгра  $[C^+(OH)_2]$  учун (5.11) тенгламадан қўйидаги ифода ҳосил қилинади:

$$-\frac{d[COOH]}{dt} = \frac{k_1 k_3 [COOH][OH][HA]}{k_2[A^-]} \quad (5.13)$$

Бу тенгламани қўйидаги кўринишда ёзиш мумкин:

$$-\frac{d[COOH]}{dt} = \frac{k_1 k_3 [COOH][OH][H^+]}{k_2 \cdot K_{HA}} \quad (5.14)$$

бу ерда,  $K_{HA}$  –  $HA$  кислотанинг диссоциланиш константаси. Катализатор сифатида кучли  $HA$  кислота, масалан сульфат кислота қўшилиши ёки қўшилмаслигидан қатъи назар, реакция кинетикаси анча ўзгаради.

### Карозерс тенгламаси

Поликонденатланишда макромолекуланинг ўсиши назарий жиҳатдан мономер молекулаларидағи барча функционал гурӯхлар ва оралиқ маҳсулотлар реакцияга киришиб ягона гигант макромолекула ҳосил бўлгач тўхташи керак. Амалда поликонденат бир-биридан полимерланиш даражаси билан фарқланувчи жуда кўп молекулалардан иборат бўлади. Бу баъзи қўшимча жараёнлар бориши ҳамда одатдаги поликонденатланиш қайтар реакция эканлиги билан тушунтирилади. Бундан ташқари, молекуляр масса ортиши билан фазовий нокулайликлар

ортади. Шунинг учун поликонденсатланиш охирига етмай түхтаб қолади.

Тұлиқлик ёки поликонденсатланиш чуқурлиги деб аталувчи функционал гурухларнинг тугаш даражаси, аввало, мувозанаттинг полимер ҳосил бўлиш томонига сурилишига тўсқинлик қилувчи қуий молекуляр маҳсулотларни реакцион мухитдан яхшилаб чиқариб туришга боғлиқ.

Юқорида таъкидланганидек ҳосил бўладиган полимерларнинг табиати функционал гурухлар сони ва табиатига боғлиқ. Мономердаги бундай гурухлар сони унинг функционаллиги дейилади; шунга кўра бифункционал, трифункционал, полифункционал мономер турларига бўлинади.

Полимерланиш даражаси  $x$  ва реакция унуми (чуқурлиги)  $p$  орасида 1936 йилда У. Карозерс томонидан таклиф қилинган математик боғлиқлик мавжуд; Карозерс тенгламаси реакцияга киришувчи функционал гурухларнинг эквивалент нисбатида ўзини оқлайди. Битта мономер молекуласига тўғри келадиган функционал гурухлар сони (ўртача функционаллик) -  $\bar{f}$  бўлсин, у

$$\bar{f} = \frac{\sum n_i f_i}{\sum n_i} \quad (5.15)$$

формула бўйича хисобланади (бунда  $n_i$  –  $f_i$  функционалли мономер молекулалари сони), реакцион аралашмадаги бошланғич ва охирги молекулалар сони  $N_0$  ва  $N$  бўлсин. Дастраски аралашмадаги функционал гурухларнинг умумий миқдори  $\bar{f} \cdot N_0$  бўлади. Ҳар бир конденсация реакциясида иккита функционал гурух ва мономернинг бигта молекуласи сарфланади, ҳаммаси бўлиб поликонденсатланиш реакциясида  $N_0 - N$  та молекула сарф бўлади, бундан реакцияга киришган гурухлар сони  $2(N_0 - N)$  бўлади. Реакция чуқурлиги  $p$  реакцияга киришган функционал гурухлар улушидан иборат бўлганлиги учун

$$p = \frac{2(N_0 - N)}{N_0 \bar{f}} = \frac{2N_0}{N_0 \bar{f}} - \frac{2N}{N_0 \bar{f}} = \frac{2}{\bar{f}} - \frac{2}{\bar{f}} \cdot \frac{N}{N_0} \quad (5.16)$$

Агар битта полимер молекуласи ҳосил бўлишида  $\bar{x}$  мономер молекулалари иштирок этса,  $N$  та макромолекула олиш учун  $N$  марта кўп мономер молекуласи керак бўлади:

$$N_0 = \bar{x}N \quad \text{ёки} \quad \frac{N}{N_0} = \frac{1}{\bar{x}} \quad (5.17)$$

(5.16) га  $\bar{x}$  нинг қийматини кўйиб Карозерс тенгламасининг охирги кўринишини оламиз:

$$\rho = \frac{2}{\bar{f}} - \frac{2}{xf} \quad (5.18)$$

$\bar{x}$  катталикни ўртача полимерланиш даражаси деб қараш мумкин, чунки поликонденсат полимергомологлар аралашмасидан иборат. Карозерс тенгламасини куйидаги шаклга келтириб

$$\bar{x} = \frac{2}{2 - pf} \quad (5.19)$$

поликонденсатланиш қанча охиригача борса, полимерланиш даражаси шунча юкори бўлишини кўрамиз. Реакция чуқурлиги унинг давомлилиги билан белгиланганлиги сабабли макромолекула узунлиги поликонденсатланиш вақтининг ортиши билан узаяди.

Энди Карозерс тенгламасини баъзи мисолларда кўрайлик.

1. Дастребки мономерлар биттадан функционал гурухга эга бўлиб реакция тўлиқ амалга ошган бўлсин ( $f = 1$  ва  $p = 1$ ).  $\bar{f}$  ва  $p$  нинг қийматларини (5.19) тенгламага кўйсак

$$\bar{x} = \frac{2}{2 - 1 \cdot 1} = 2$$

бўлади. Демак, мономер таркибида битта функционал гурух бўлса-ю, реакция ҳатто 100% ли унум билан тугаса ҳам юкори молекуляр бирикма ҳосил бўлмайди.

2. Реакция эквимолекуляр миқдордаги бифункционал мономерлар ўртасида кетган бўлсин:



Бундан  $\bar{f} = \frac{2+2}{2} = 2$  ва  $p = \frac{2}{\bar{f}} - \frac{2}{xf} = 1 - \frac{1}{x}$  ёки  $\bar{x} = \frac{1}{1-p}$  бўлганлиги сабабли полимерланиш даражаси 10 бўлган махсулот олиш учун реакция 90% га ( $p=0,9$ ) амалга ошиши лозим. Реакция 99,8%

( $\rho = 1 - \frac{1}{500}$ ) ли унум билан тугагандагина  $\bar{x} = 500$  бўлади. Бундан хулоса килиш мумкинки, қайтар реакция бўлган поликонденсатланиш амалда охиригача етгандагина юқори молекуляр бирикма ҳосил бўлиши мумкин.

3. 3 моль дифункционал мономер 2 моль трифункционал мономер билан реакцияга киришган (масалан, икки асосли кислота билан глицерин). Бу ҳолат учун

$$\bar{f} = \frac{3 \cdot 2 + 2 \cdot 3}{5} = 2,4$$

Агар  $\bar{x} \rightarrow \infty_{\pm}$  бўлса,  $p = \frac{2}{\bar{f}} - 0 = \frac{2}{2,4} = 0,83$  бўлади.

Шундай қилиб, агар макромолекулалар ҳосил бўлишида чексиз катта микдорда мономер қолдиқлари иштирок этса ҳам, назарий жиҳатдан барча функционал гурухларнинг таъсирилашиши мумкин эмас.

Карозерс формуласи поликонденсатланиш жараёнидаги полимер полидисперслиги, дастлабки реакцион аралашмадаги мономерлар нисбати (гетерополиконденсатланишда) каби қатор ўзига ҳос хусусиятларни ҳисобга олмайди. Амалиётда кўпинча ҳар бири иккитадан бир турдаги функционал гурухлар тутган иккита ҳар хил мономерлар иштироқида гетерополиконденсатлаш реакциялари амалга оширилади. Бундай ҳолатларда ҳар бир турли гурухга бошқа турдаги гурух тўғри келганда, яъни мономерлар эквивалент микдорда олинганда энг қулай шароитлар яратилади. Юқори молекуляр маҳсулотлар фақат шундагина ҳосил бўлади (27-расм).

В.В. Коршак<sup>1</sup> ва В.В. Голубевнинг таъкидлашича, адипин кислотаси билан гексаметилендиаминнинг поликонденсатланишида мономерлардан бирининг ҳатто 0,09% ортиқча олиниши полимер молекуляр массасининг 10 марта камайиб кетишига олиб келади. Худди шундай ҳодисани мувозанатли поликонденсатланишнинг бошқа реакцияларида ҳам кузатилади.

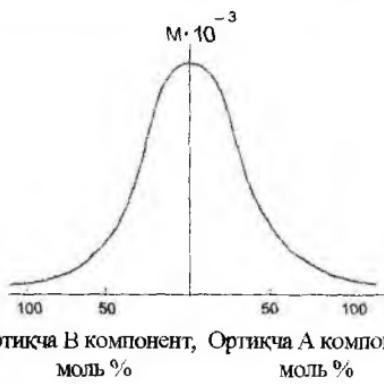
<sup>1</sup>Коршак Висилий Владимирович (1909-1988 й.й.) — Россия Федерацияси ФА академиги.

В.В. Коршак бундай реакцияларни синчковлик билан таҳлил қилиб, полимернинг молекуляр массаси ( $\bar{M}$ ) ва моль% да олинган мономерлардан бирининг ортиқчалиги ( $q$ ) орасидаги қуйидаги миқдорий боғлиқликни аниқлади.

$$\bar{M} = \frac{100}{q} [M_A + M_B - 2M_{AB}] + M_B \quad (5.20)$$

Бу В. В. Коршакнинг функционал гурухлар нозеквивалентлиги қоидаси деб аталади.

Бу ерда  $M_B$ ,  $M_A$  ва  $M_{AB}$  ортиқча олинган компонентнинг, иккинчи компонентнинг ва реакциянинг қўшимча маҳсулоти молекуляр массалари. Мувозанатли поликонденсатланища



Ортиқча В компонент, Ортиқча А компонент,  
моль % моль %

27-расм. Поликонденсат молекуляр  
массасининг мономерлар  
аралашмаси нисбатига  
боғлиқлиги (В.В.Коршак).

алмашинув жараёнларининг боришига қарамасдан ҳосил бўлган макромолекула ўлчами нозеквивалентлик қоидаси ёрдамида аниқланади. Агар бир мономернинг моллар сони  $n$ , бошқасиники эса  $m$  бўлиб,  $m > n$  бўлса, бундай ҳолда полимерланиш даражаси системадаги кам миқдорда олинган мономерларнинг моллар сонини ортиқча олинган мономерларнинг моллар сонига бўлган нисбати билан белгиланади:

$$\bar{x} = \frac{n}{m-n} \quad (5.21)$$

Агар системага функционал гурухлардан бирортаси билан ўзаро таъсирида бўла оладиган монофункционал гурух киритилса, у функционал гурухни қуршаб олиши натижасида поликонденсатланиш жараёнини тўхтатади. Реакция бир хил турдаги функционал гурухлар сарфланиб бўлсагина тўхтайди. Бу вактда иккинчи турдаги функционал гурухларнинг ортиқчалиги системага киритилган монофункционал бирикманинг миқдорига эквивалент бўлади. Полимерланиш даражасининг  $\bar{x}$  қиймати 1 моль монофункционал бирикмага тўғри келадиган бифункционал бирикмаларнинг ўзаро нисбати орқали аниқланади:

$$\bar{x} = \frac{n}{m}$$

Масалан, агар аминоэнант кислотасини 1 моль % мой кислотаси иштирокида поликонденсатланса, полимерланиш даражаси 100 га тенг бўлган полимер ҳосил бўлади, 2 моль % мой кислотаси иштирокида эса, максимал полимерланиш даражаси 50 га тенг бўлади. Поликонденсатлашда полимернинг молекуляр массасини монофункционал бирикмаларни қўшиш йўли билан бошқариш мумкин.

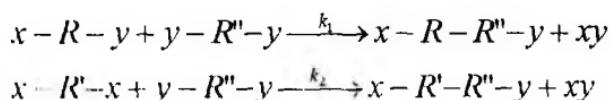
Олигомерлар олишда фойдаланиладиган реакцияга қобилятили бундай монофункционал бирикмалар молекуляр массасини бошқариш учун стабилизаторлар ишлатилади.

### Сополиконденсатланиш

Биргаликда поликонденсатланиш (сополиконденсатла-ниш) – поликонденсатланиш турларидан бўлиб, унда макромолекула ҳосил бўлишида бир нечта мономер (сомономерлар) иштирок этади. Сополиконденсатланишда ҳосил бўлган полимер турли мономер қолдикларидан иборат бўлади ва шунинг учун ҳам сополимер дейилади. Табиийки, бундай сополимернинг молекуляр массаси ва молекуляр массавий таксимоти характеристидан ташқари занжир бўйлаб қайтариладиган таркибий звенолар ҳам характеристланиши керак.

Поликонденсацион сополимер таркиби ҳам занжирли жараёнлар сингари сомономерларнинг полимер занжирини ҳосил қилишдаги тезлиги билан белгиланади.

Сополиконденсатланиш реакцияси учун диамин билан иккита ҳар хил икки асосли кислоталар ёки икки асосли кислотанинг иккита гликол билан ва ҳ.к. аралашмалари олинади. Умумий ҳолда бундай жараёнлар қуйидаги схема билан ифодаланиши мумкин:



Бу реакциялар тезлиги  $R - x$ ,  $R' - x$ ,  $R'' - y$  функционал гурухлар концентрациясига мутаносиб бўлиб қуидаги тенгламалар орқали аниқланади:

$$-\frac{d[R - x]}{dt} = k_1 [R - x][R'' - y] \quad (5.22)$$

$$-\frac{d[R' - x]}{dt} = k_2 [R' - x][R'' - y] \quad (5.23)$$

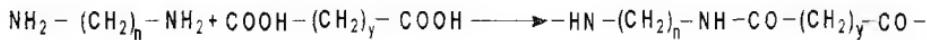
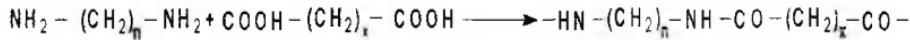
(5.22) ни (5.23) га бўлиб қуидагилар ҳосил қилинади:

$$\frac{d[R - x]}{d[R' - x]} = \frac{k_1}{k_2} \cdot \frac{[R - x]}{[R' - x]} \quad (5.24)$$

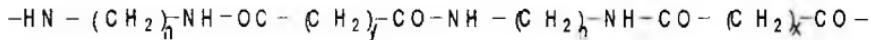
$$\frac{d[R - x]}{d[R' - x]} = \alpha \frac{[R - x]}{[R' - x]} \quad (5.25)$$

бу ерда  $\alpha = \frac{k_1}{k_2}$

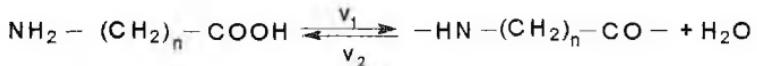
Агар  $\alpha = 1$  бўлса, сополимернинг таркиби дастлабки мономерлар аралашмасидаги таркибга мос келади. Кўп ҳолларда макромолекулалар ўзаро таъсирлашади. Масалан,



Бу икки макромолекула учларидағи функционал гурухлар ҳисобига реакцияга киришади:



Сополиконденсация кинетикаси анча мураккаб, ҳосил бўлган полимер конденсат билан ҳам реакцияга киришади:



Тұғри реакция тезлиги қуйидагича ифодаланади:

$$V_1 = K_n [(1 - P_t)^2] \quad (5.26)$$

бу ерда,  $P_t$  –  $t$  вактда сарфланган функционал гурухлар миқдори;  $K_n$  – поликонденсатланиш реакцияси тезлик константаси.

Тескари реакция тезлиги

$$V_2 = K_r P_t \omega \quad (5.27)$$

тәнглама билан ифодаланади.

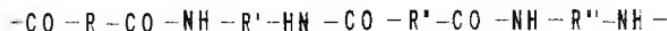
Бу ерда,  $K_r$  – гидролиз реакциясининг тезлик константаси;  $\omega$  – ажралиб чиққан конденсат миқдори.

Умумий реакция тезлиги (5.26) ва (5.27) тәнгламалар фарқи билан ифодаланади:

$$V = V_1 - V_2 = K_n [(1 - P_t)^2] - K_r P_t \omega \quad (5.28)$$

Бундан күрениб турибиди, реакцион мухитдан конденсатни үзүлкесиз равишда чиқариб турыш керак.

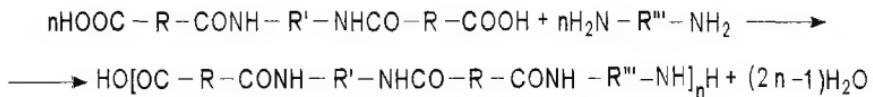
Сополимерларни синтез қилишнинг турли усуллари мавжуд. Уларнинг күпі полиамиидлар, мураккаб полиэфиirlар, поликарбонатлар, полиуретанлар ва бошқа полимерларни синтез қилишда амалиётта құлланилади. Масалан:



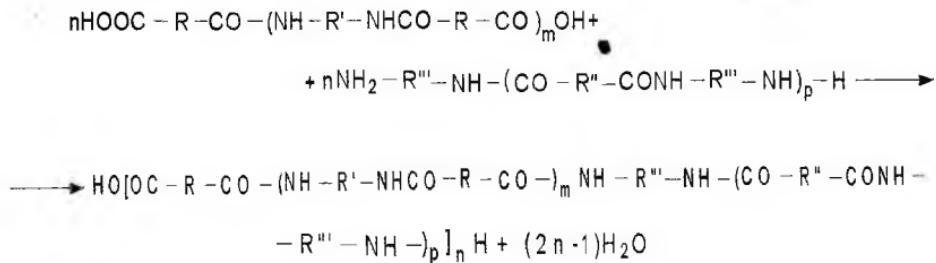
туридаги сополиамииднинг ҳосил бўлишини кўрайлик. Бу таркибдаги такорий сополимерни бевосита синтез қилишнинг имкони йўқ, аммо агар  $R'' = R$  бўлса, икки босқичли поликонденсатланиш усули билан такорий сополиамиидни синтез қилиш мумкин. Биринчи босқичда 2:1 нисбатдаги дикарбон кислотаси билан диамин реақцияга киришиб тример ҳосил қиласди.



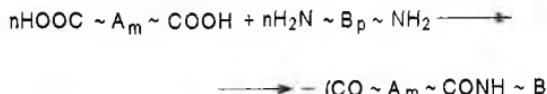
Бу маҳсулот реакциянинг иккинчи босқичида шу диаминнинг эквимоляр миқдори билан таъсирилашади



Блок-сополиамиларни олдиндан синтез қилинган қуйи молекуляр гомополимерларни поликонденсалаш йўли билан осонликча олиш мумкин. Масалан, биро макромолекулалари учларида аминогурухлар, бошқаси – карбоксил гурухлар тутган иккита преполимерни ўзаро таъсириб олиш мумкин.

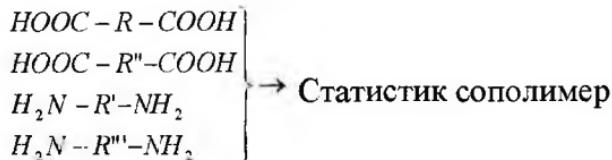


ёки



Бу реакцияларда ҳосил бўлган полимерларнинг молекуляр массаси 500 – 2000 дан ошмайди.

Статистик сополимерларни тўртта мономернинг эквимоляр аралашмасини поликонденсалаб олиш мумкин.



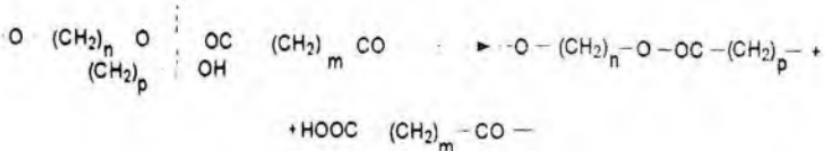
Реакцияда факат битта кислота ёки диаминдан фойдаланилганда  $R = R''$  ёки  $R' = R'''$  бўлган статистик сополимер олинади.

## Поликонденсалтаниш жараёнидаги деструктив реакциялар

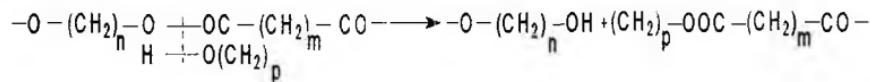
Ҳарорат ва мономерлар концентрациясининг ортиши поликонденсалтаниш реакциясига қулай имконият яратиши билан биргаликда полимер деструкциясини янада кучлироқ кучайтириб юборади. Ҳар бир ҳароратда бу икки жараён ўртасида полимернинг молекуляр массаси ва фракцион таркиби таъсирилувчи маълум мувозанат карор топади. Мувозанат қарор топгунча система даги у ёки бу полимергомологларнинг нисбати мономер қолдиқлари сони бўйича занжирларни қайта таҳсиланишга олиб келувчи турли хил конденсалтаниш ва деструктивланиш реакцияларининг содир бўлиши натижасида узлуксиз ўзгариб туради. Демак, поликонденсалтаниш реакцияларида ажralиб чиқаётган оддий моддалар таъсирида деструкцияланиш содир бўлади. Поликонденсалтанишда бўладиган деструкция реакциялари В.В. Коршак томонидан мукаммал ўрганилган. Деструкция реакцияларининг энг кенг тарқалгани гидролизdir. Полимерларнинг гидролизга мойиллиги полимер таркиби кирган функционал гурухлар ва боғларнинг табииати орқали аниқланади. Полимердаги ён функционал гурухларнинг гидролизи натижасида полимернинг кимёвий таркиби ўзгариади. Гидролиз вақтида асосий молекуляр занжир таркибидаги боғлар деструкция жараёнига учрайди ва полимернинг молекуляр массаси камайиб кетади. Полиацеталлар, мураккаб эфирлар ва полиамиидлар осон гидролизланади:



Кислота таъсирида ацидолиз реакцияси кетади:

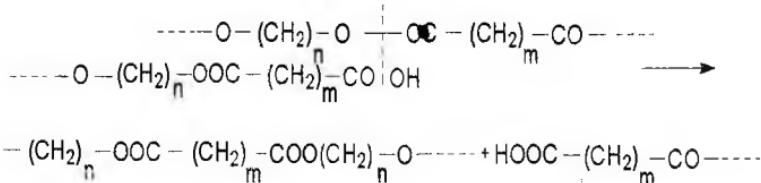


Спирт таъсирида эса алкаголиз содир бўлади:

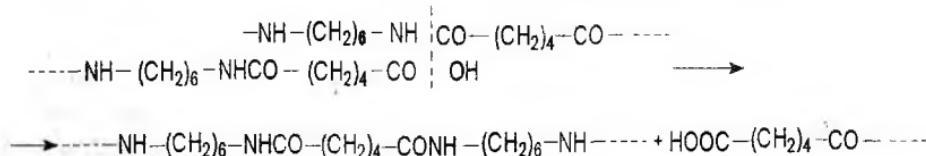


Бу реакциялар натижасида эфир боғларининг ва озод функционал гурухлар сонларининг йигиндиси ўзгармайди, лекин полиэфирнинг ўртача молекуляр массаси камаяди.

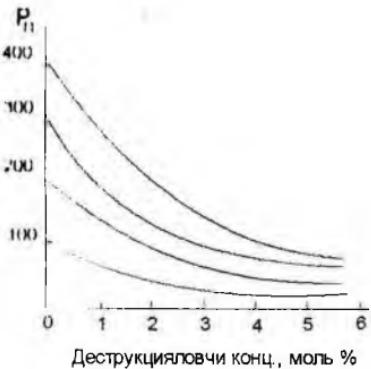
Полиэфирлар олинишида ички молекуляр переэтерификацияланиш реакциялари хам содир бўлиши мумкин. Бунда полиэфирларнинг ўртача молекуляр массаси ўзгармаса хам макромолекулаларнинг молекуляр массаси бўйича таҳсимланиши ўзгаради:



Полиамидлар олинишида эса переамиidlаниш реакцияси бориши мумкин:



Аналогик реакциялар фенол-формальдегид қатронларни синтез қилишда ҳам, масалан фенол таъсирида бориши мумкин. В.В.Коршак полиэфирларнинг ацидолиз ва алкоголиз ҳамда полиамидаларнинг ацидолиз, аминолиз жараёнларининг кинетикасини ўрганиб, деструкция натижасида молекуляр массанинг камайиш тезлиги, полимернинг дастлабки ўртача молекуляр массасига боғлиқлигини аниқлади. Ҳар битта макромолекулага тўғри келадиган узилган боғлар сони полимернинг молекуляр массаси ортиши билан кўпайиб боради, яъни юқорироқ молекуляр массага эга бўлган полимер деструкцияланганида унинг молекуляр массаси кескин камайиши кузатилади. Шунингдек, полимернинг тўлиқ деструкцияланиши учун сарф



28-расм. Турли хил полимерланиш даражасига эга полимернинг деструкцияланиши.

бўлган вақт полимергомологаторларининг ҳамма фракцияларида бир хил бўлади, у узилган боғ сонларининг йигиндиси билан аниқланади. Шунинг учун деструкцияланиш жараённинг боришига полимер структураси таъсир қилмаса, деструкция полимернинг полидисперслик даражаси камайиши билан содир бўлади. Бундай ҳолат жуда кўп тажрибалар асосида тасдиқланган.

### Поликонденсалтанишнинг амалий усуллари

Поликонденсалтаниш реакциясини мономерларнинг суюқламасида, эритмасида, фазаларга ажралиш чегарасида (фазаларро поликонденсалтаниш) ҳамда қаттиқ ҳолатида олиб бориш мумкин.

*Суюқламада поликонденсалтлаш* полимерларни босқичли синтез килишнинг юқори даражада ўрганилган усулларидан бири бўлиб, у хосил бўладиган полимер суюқланиш ҳароратидан 15-20°C дан юқорида жараённи амалга ошириш билан ажралиб туради.

Одатда, дастлабки мономерларнинг teng микдори аралаштириб турган ҳолда юқори ҳароратда ( $250^{\circ}\text{C}$  ва ундан юқорида) инерт газ муҳитида, реакциянинг сўнгги босқичларида вакуумда киздирилади. Бунда деструкция жараёнини минимал даражага келтириш учун кўпинча реакция инерт газ атмосферасида ёки юқори вакуумда олиб борилади. Юқори вакуумдан фойдаланилганда реакцияда ажралиб чикадиган паст молекуляр модулиарни осонлик билан йўқотиш ва мувозанатни полимер хосил бўлиши томонига силжитиш имконияти вужудга колади. Реакционни юқори ҳароратда олиб бориш реакцион муҳит қонушибоқлигининг пасайини ва функционал гурухлар таъсирилашуви учун диффузион чекланмаларни камайтириш ҳамда кўйи

молекуляр бирикмалар (конденсатлар)ни реакцион мухитдан чиқариб ташлашни енгиллаштиради. Аммо юқори ҳароратда полимерларни суюқламада поликонденсатлаш билан синтез килинганда құшымча реакциялар бориши учун шароит туғилади.

Бу усулнинг афзаллиги шундаки, жараёнда эритувчи қатнашмайды ва полимер тез ҳосил бўлади. Бироқ кимёвий жиҳатдан суюқланган полимерларнинг юқори ҳароратларда парчаланиши мумкинлиги туфайли бу усулдан фойдаланиш анча чегараланганди, лекин полиэфир ва полиамилдарни олишда суюқламадаги поликонденсатланиш усули кенг қўлланилади.

Жараённи суюқламада олиб боришдан, асосан, кайтар (мувозанатли) поликонденсация усули билан полимерлар синтез қилиш учун фойдаланилади. Саноатда бу йўл билан алифатик полиамилдар (полигексаметиленадипамид, полигексаметиленсебацинамид), мураккаб полиэфирлар (полиэтилентерефталат, алкидли полимерлар – фтал ангидриди билан алифатик полиоллар поликонденсацияси маҳсулоти), полиуретандар ва бошқалар олинади.

Суюқламада поликонденсатлашдаги құшымча реакциялар юқори ҳарорат туфайли вужудга келади ва дастлабки мономерлар ва ҳосил бўлган полимерлар орасида амалга ошади.

Суюқламада поликонденсатланишдаги құшымча реакциялар кетиши жараённинг юқори ҳароратда олиб борилиши ва бунда ҳам дастлабки мономерлар, ҳам ҳосил бўлган полимерлар орасида реакция бориши билан боғлиқ. Масалан, полиэтилентерефталат билан этиленгликолдан полиэтилентерефталат синтезининг дастабки босқичларида этиленгликол асосий поликонденсатланиш реакциясидан ташкари дегидратацияланиш туфайли диоксан



ацетальдегид



ва диэтиленгликол



хосил киладиган қўшимча реакцияларда ҳам катнашади.

Терефтал кислотаси декарбоксиланиш реакциясига ҳам учраши мумкин:



Бу реакциялар юқори молекуляр полимер ҳосил бўлиши учун керак бўлган функционал гурӯҳларнинг эквивалент нисбатини бузади ва ҳосил бўладиган сўнгги маҳсулот молекуляр массасининг пасайишига сабаб бўлади.

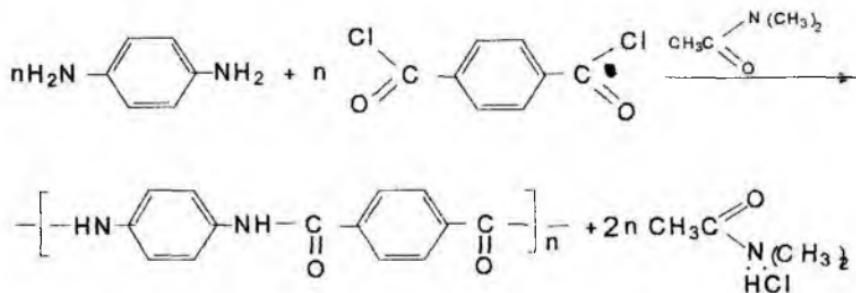
Суюқламада поликонденсалтаниш шароитларида ҳосил бўладиган полимер юқори ҳароратда қўшимча деструктив ўзгаришларга ҳам учраши мумкин; масалан, юқори ҳароратда полиэтилентерефталат синтези жараённида ҳосил бўлган полимер ацетальдегид, CO ва CO<sub>2</sub> ҳосил бўлиши билан парчаланиши мумкин.

*Эритмада поликонденсалтлаш.* Эритувчилар иштирокида поликонденсалтаниш реакциясини амалга ошириш реакцион системанинг қовушқоғлигини кескин пасайтириш имконини беради ва жараённинг сўнгги босқичларида функционал гурӯҳлар таъсиридаги юқорида кўрсатилган диффузион чегараланишларни бартараф этади (ёки жуда пасайтиради). Бу ҳам поликонденсалтаниш тезлигининг ошишига, ҳам юқори унумда сезиларли даражада юқори молекуляр маҳсулот ҳосил бўлишига олиб келади. Бундан ташқари, суюқламадаги реакцияга нисбатан иссиқлик алмашиши яхшиланади, реакцион аралашмада жойларда ўта кизиб кетиш кузатилмайди ва бу билан боғлиқ бўлган деструктив реакцияларнинг олди олинади.

Эритмада поликонденсалтлаш жараённининг камчиликлари сифатида эритувчи иштирокида қўшимча реакциялар содир бўлиши, саноат шароитларида реакцион аппаратура ҳажмининг камайиниши ҳисобига самарадорликнинг пасайиши ҳамда эритмадан полимерни ажратиб олишнинг, эритувчини регенера-

циялаш ва тозалаш каби құшимча босқичлар мавжудлигини күрсатып мүмкін.

Шунга қарамасдан, бу усулдан саноат мікёсида фойдаланиш суюқламада поликонденсатлашдан кейин иккінчи үринде туради. Қатор полимерлар – түрли хил полигетероариленлар, мұраккаб ароматик полиэфирлар, ароматик полиамидлар факт еритмада синтез қилиниши ва қайта ишләніши мүмкін. Масалан, полип-п-фенилентерефталамид п-фенилендиамин ва терефтал кислотасининг дихлорангидридини N,N-диметилацетамид мұхитида ноорганик тузлар құшиб поликонденсатлаш оркали олинади:



Келтирилган полип-п-фенилентерефталамид ҳосил бўлиш реакциясида ва дикарбон кислоталар дихлорангидридининг диаминлар билан бошқа баъзи реакцияларда ажралиб чиқадиган HCl амидли эритувчилар (диметилформамид, диметилацетамид, N-метилпирролидон, гексаметилфосфортриамид) ҳамда учламчи аминлар (пиридин, триэтиламин) билан боғлаб олинади. Реакция бу эритувчиларсиз олиб борилганда HCl дастлабки диаминлар билан реакцияга киришиб реакцион қобилиятсиз ёки паст фаолликка эга дихлорангидрилар ҳосил қилиш билан боради.

Суюқламадаги поликонденсация каби эритмада ҳосил бўлган полимер молекуляр массаси ҳам маҳсулот унуми ортиб бориши ва монофункционал құшимчалар мікдорининг камайиши билан ортиб боради.

Мономерларнинг мақбул концентрациясини танлаш мұхим ахамиятта эга: одатда полимернинг максимал молекуляр массасига мономерларнинг ўртача концентрациясида эришилади. Мономернинг паст концентрацияларида ҳосил бўлаётган занжирли молекулалар ўлчамининг камайиши құшимча моддалар нисбий улушининг ортиши ва монофункционал бирикмаларнинг

ортиши билан боғлиқ; юқори концентрацияларда занжирлар ўсиши қовушқоқлик ортиши ва бу билан боғлиқ диффузион чекланишлар оқибатида тұхтаб қолади.

Булардан ташқари бир мономерни иккінчи мономер эритмасига құшиб ёки мономерларнинг бир хил ёки хар хил эритувчилардаги алохида эритмаларини аралаштириб (бинар эритувчилар мұхитида) полимернинг молекуляр массасини құшилаётган компонентлар микдорига қараб бошқариш мүмкін.

Баъзан дастлабки мономерлар билан аралашмай, реакция давомида гомоген система ҳосил килувчи эритувчилар ишлатылади. Бундай ҳолаттарда чўкмага тушган полимерлар макромолекулалар учларидағи функционал гурӯхларни сақлаган ҳолда узок вакт ўз фаоллигини йўқотмайди ва блок-сополимерлар олишда улардан фойдаланиш мүмкін. Бу усул поликонденсацияни суюқ фазада олиб бориш имконини беради ва юқори ҳароратда суюладиган мономер ва полимерларнинг деструкцияланишига сабаб бўладиган ҳароратлардан пастда юқори молекуляр массали полiamидлар туридаги иссикқа чидамли материаллар ишлаб чиқаришда катта аҳамиятга эга.

Эритмада поликонденсатлаш орқали ҳосил бўлган полимер эритма ҳолида бўлгани учун (локлар, бўёқлар, пардалар, йигирув эритмалари ва х.к.) саноатда катта аҳамиятга эга. Паст ҳароратларда олиб борилувчи поликонденсатлаш усулларидан сополиконденсатлаш реакцияларини олиб боришида ҳам фойдаланиш мүмкін.

Ҳарорат таъсирига кўра поликонденсатлашни қуий ҳароратли ( $<100^{\circ}\text{C}$ ) ва юқори ҳароратли ( $>100^{\circ}\text{C}$ ) га бўлинади. Нисбатан паст ҳароратларда HCl акцепторлари иштирокида дикарбон кислоталар дихлорангидларининг диаминлар (полиамидлар синтези), дифеноллар (мураккаб полизэфирларнинг паст ҳароратларда акцептор-кatalитик синтези), альдегидларнинг феноллар (фенолальдегид полимерлар), амидлар (мочевина- ва мсламиноальдегид полимерлар), аминлар (анилиноформальдегид олигомерлари синтези) ва бошқалар билан реакциялари амалга оширилади.

*Эмульсиян поликонденсатланыш.* Бу реакция иккі фазали системаларда боради, булардан бири фазалардан бирининг ҳажми реакцион зона бўлса, иккінчиси макромолекулалар ҳосил

қилувчи жараённинг сўнгги босқичи кимёвий реакция. Гетероген система бўлишига қарамай, поликонденсация эритмадаги каби, фазалардан бирининг томчиларида боради.

Кўпинча эмульсион поликонденсация сифатида органик эритувчи реакцион фаза бўлиб хизмат қилувчи сув-органик эритувчи системасида олиб борилади; демак, бунда дастлабки реагентлар эриган бўлиши керак. Агар мономерлардан бири сувли фазада яхши эриса, унинг сувдаги концентрацияси тузловчилар ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{MgCl}_2$ ) ёки нордон қўшимча маҳсулот ( $\text{HCl}$ )ни нейтраллаганда туз ҳосил қилувчи ишқорлар киритиш билан камайтирилади. Сув билан аралашадиган органик эритувчилардан иборат системаларда тузловчилар қўллаш муҳим: бунда икки фазали система тузловчининг сувли эритмаси ва органик фазадаги реагентлардан иборат бўлади.

Эмульсион поликонденсатланиш жараёнига реакцияниг давомийлиги, мономерлар нисбати ва монофункционал бирикмалар аралашмаси жараёни эритмада олиб боргандагидек таъсир ўтказади. Полимернинг молекуляр массаси маҳсулот унуми (жараён давомийлиги) қўпайиши билан ортади ва мономерлардан бири кўп олинганда ёки монофункционал бирикмалар мавжудлигига камаяди.

Ҳароратнинг ортиши қўшимча реакциялар (одатда – хлорангидрид гурӯҳлар гидролизи) тезлашиши ҳисобига ҳосил бўлаётган макромолекуляр занжирлар узунлигининг қиска бўлишига олиб келади. Бирок мономерларнинг органик шаклда эрувчанлиги яхшиланган холатларида ҳарорат ортиши билан молекуляр масса ортиши ҳам мумкин.

Эмульсион полимерланишда реакцион аралашмани аралаштириш тезлигининг ортиши макромолекулалар ўсиш асосий жараёни содир бўлувчи сувли фазадан органик фазага таъсирлашувчи молекулалар ўтишининг тезлашуви оқибатида бирмунча юкори молекуляр массали полимерлар ҳосил бўлишига шароит яратади.

Тузловчилар (сувда яхши эрийдиган ноорганик тузлар) органик фазада сувда эрувчан мономернинг тақсимланиш коэффициентини ошириш ва айникса, ўзаро аралашувчи суюқликлар асосидаги фазалар таркибини бошқариш учун ишлатилади. Акцепторлар эса, диаминлардан фойдаланган ҳолларда ажраб

чикувчи НСІни боғлаб олиш учун күлланилади. Күпчилик ҳолларда тузловчи ва акцептор вазифасини битта модда, масалан  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  бажариши мумкин.

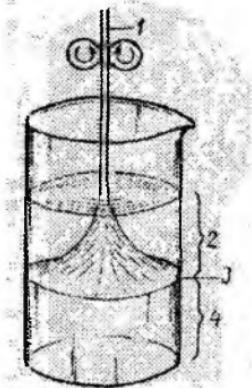
Органик фазанинг табиати эмульсион поликонденсатлашида жуда мухим роль ўйнайди: юкори молекуляр полимер ҳосил бўлиши учун у органик фазада эрийдиган ёки бўқадиган бўлиши лозим. Агар асосий реакция тезлиги юкори бўлса, эритмадаги поликонденсатланиш каби юкори молекуляр маҳсулот, ҳосил бўлган полимерни эритолмайдиган ёки ёмон эритадиган органик мухитда ҳам ҳосил бўлиши мумкин. Органик фазада сувнинг бўлиши жараёнга турлича таъсир ўтказади: органик фаза иштирокида маълум миқдорда сувнинг бўлиши мухитнинг эритиш қобилиятини яхшилайди ва бирмунча узун занжирли макромолекулалар шаклланишига имкон яратади; шу билан бир вақтда тетрагидрофуран-сув- $\text{NaOH}$ - $\text{NaCl}$  системасида полиарилатлар синтезида полимерларнинг солиштирма қовуш-қоқлиги органик фазада сув миқдорининг ортиши билан камаяди. Бу ҳолатда реакцион фазанинг эритиш қобилияти унда сув бўлганлиги сабабли пасаяди.

Эмульсион поликонденсацияда дастлабки дикарбон кислоталар дихлорангидридларининг гидролизи асосий қўшимча реакция ҳисобланади: ҳосил бўлган полимернинг молекуляр массаси айнан шу реакция интенсивлиги билан белгиланади. Бошқа қўшимча реакция сифатида дихлорангидридларнинг, масалан, тетрагидрофуран ёки циклогексаноннинг эритувчи билан таъсирини кўрсатиш мумкин.

Эмульсион поликонденсатлашнинг юкорида кўрилган мисоллари қайтмас ҳисобланади (мувозанат константаси  $K_p$  нинг қиймати катта). Лекин бу усул билан кайтар поликонденсатлаш реакцияларини ҳам амалга ошириш мумкин. Масалан, полиэтилентерефталат синтезининг якунловчи босқичини кремний органик суюклиқда эмульсиядаги юкори ҳароратларда олиб бориш мумкин. Қайтар поликонденсацияни шундай шароитларда олиб бориш катор афзалликларга эга: реакцион фазанинг атмосферадан ажратилиши қўшимча оксидланиш реакцияларини бартараф қиласди; аралаштириш ва иссилик алмашиб анча снгиллашади; юкори молекуляр массали полимер ҳосил бўлади.

Эмульсион поликонденсатланишнинг бу ва бошка афзаликлари ундан саноатда фойдаланиш учун, эритувчиларни регенерациялаш ва тозалашда муаммолар туғилса ҳам, истиқболли киласи.

*Фазалараро поликонденсатлаши.* Фазалараро поликонденсатлаш иккита бир-бири билан аралашмайдиган суюқликлар ёки газ ва суюқлик чегарасида содир бўлади. Фазалараро поликонденсатланиш гетероген қайтмас жараён бўлиб, унинг тезлиги реагентнинг фазалар оралигидаги сиртга диффузланиши билан характерланади. Иккита бир-бирида аралашмайдиган суюқликлар чегарасидаги поликонденсатланиш нисбатан тўлароқ ўрганилган. Дастраси реагентлар поликонденсатланишни олиб бориш учун бир-бирида аралашмайдиган алоҳида иккита суюқликда эритилади. Улар қўшилганда фазаларга ажралиш чегарасида эритмадаги мономернинг ўзаро учрашиши натижасида полимер ҳосил бўлади. Реакцияга киришувчи моддалар молекулалари тўлиқ учрашиши учун одатда фазалар аралаштирилади.



29-расм. Фазалар орасидаги сиртдан ҳосил бўлган полиамид толасини узлуксиз чикариб олиш: 1 – ясси парда; 2 – диамин ва асоснинг сувли эритмаси; 3 – фазалар орасида ҳосил бўлган полимер парда; 4 – дихлорангидриднинг органик эритувчидаги эритмаси.

вакти анча қисқаради. Бундан ташқари, реакцион қобилияти кучли мономерлар паст ҳароратда фазалараро поликонденсатланишни амалга оширишга имкон яратади ва амалий жиҳатдан

Фазаларга ажралиш чегарасида масалан, полиамид ёки полиуретанларни юпка полимер пардаси ҳосил бўлади, агар бу пардани олиб ташланса, яна янги парда ҳосил бўлади. Шундай килиб, ҳосил бўлган полимерни узлуксиз олиб туриш орқали мономерларнинг ҳаммасини полимерга тўла айлантириш мумкин. Реакцион қобилияти энг юқори бўлган мономерлар (дикарбон кислоталарнинг дихлорангидридлари, бисфеноллар, диаминлар)дан фазалараро поликонденсатлашда фойдаланса мақсадга мувофиқ бўлади, чунки бунда реагентларни контактлаш

қўшимча реакциялар кетмайди. Одатда фазаларо поликонденсатлаш уй ҳароратида олиб борилади. Фазаларо поликонденсатланишнинг афзалиги реакция тезлигининг катталиги ва ҳароратининг пастлигидир. Бундан ташқари, бу усул реагентларни юқори даражада тозалашни талаб килмайди. Бошқа усуллар билан полимерларни синтез қилиш қийин бўлган ҳолларда фазаларо поликонденсатланиш усулидан фойдаланиш мақсадга мувофиқ бўлади.

Бу усулда хам органик эритувчининг табиати, реакцион мухитда монофункционал бирикмалар мавжудлиги, мономерлар нисбати, ҳарорат ва бошқа омиллар полимер ҳосил бўлишида муҳим аҳамиятга эга.

*Қаттиқ фазада поликонденсатлаш*. Поликонденсатлашнинг бу тури қаттиқ фазада полимерлаш билан жуда кўп умумийликка эга бўлиб, ундан асосан занжирли механизмда бормаслиги билан фарқланади ва макромолекулаларнинг чокланиш жараёнлари ва реакция шароитида суюқланмайдиган иссиққа чидамли полимерлар ҳосил бўлиши билан чамбарчас боғланган.

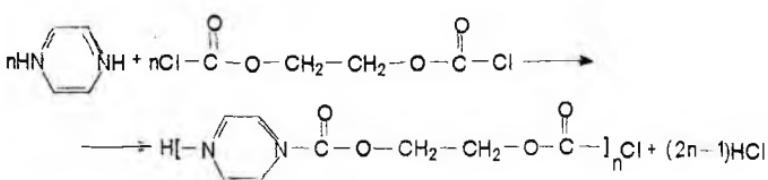
Қаттиқ фазада поликонденсатлаш ва сополиконденсатлаш суюқланиш жараёнида парчаланадиган мономерлардан полимерлар олиш учун катта аҳамиятга эга; бунда сомономерлар ёки жуда кам миқдорда эритувчилар киритилганда реакция ҳароратини анча камайтириш имконини беради.

Қаттиқ фазада поликонденсатлаганда мономер ёки олигомер узоқ вақт давомида юқори ҳароратларда, лекин полимер (баъзан мономер)нинг суюқланиш ҳароратидан пастда киздирилади. Поликонденсатлаш 150-400°C оралиғида амалга оширилади; юқори ҳарорат реакцион марказлар яқинлашиши ва таъсирлашиши учун реагентлар молекулаларига керакли тебраниш амплитудаларини бериш учун зарур. Қаттиқ фазада поликонденсатлашда мономерлар сифатида кўпинча алифатик аминокислоталар, аминлар ва дикарбон кислоталар тузлари, дикарбон кислоталар дихлорангидридлари ва диаминларнинг қаттиқ аралашмалари, баъзан оксикислоталар ҳосиллари (масалан, н-ацетоксибензой кислотаси) ишлатилади.

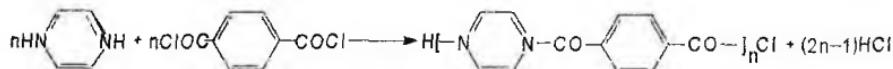
Реакциянинг қўшимча қуи молекуляр маҳсулотини чиқариб ташлаш (вакуум, нисбатан дисперс кукунлардан фойда-

ланиш) қаттық фазада ҳосил бўладиган полимерлар молекуляр массасининг ортишини таъминлайди. Поликонденсациянинг бошқа усууларига ўхшаб мономерлар эквимолекуляр нисбатининг бузилиши ёки монофункционал биримлар аралашмасини киритиш полимер молекуляр массасини камайтиради.

Катализатор сифатида полимер молекуляр массасини бир вақтда созловчи бўр кислотаси, магний оксида ва мочевина хизмат қилиши мумкин. Қаттық фазада поликонденсатлаш усулидан диаминлар ва дикарбон кислоталар тузларидан полиамиллар асосий занжирида гетероатом тутувчи полимерлар, ноорганик юқори молекуляр биримлар ва ҳ.к.лар синтез қилиш учун фойдаланиш мумкин. Масалан, полиуретанлар олиш учун пиперазин ва этиленхлорформиатдан фойдаланилади:



Полиамид эса пиперазин ва терефтал кислотаси хлорангидридининг ўзаро таъсири орқали олинади:



Мономерларнинг суюкланиш ҳароратларига яқин ҳароратларда қаттық фазада поликонденсатлаш реакциялари юқори тезлик билан кетади, айниқса ҳарорат мономернинг суюкланиш ҳароратига яқинлашган сари реакция тезлиги кескин ортиб кетади. Одатда қаттық фазада поликонденсатлаш қукун холидаги чизикли мономерларни ёки ундан тайёрланган пардани қиздириш орқали амалга оширилади.

### Назорат саволлари ва машқлар

1. Поликонденсатланиш ва полимерланиш реакцияларининг асосий фарқлари нималардан иборат?

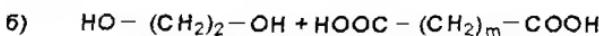
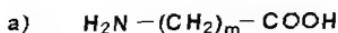
- Поликонденсатланиш реакциясининг йўналиши қандай мезонларга боғлиқ?
- Мувозанатли ва мувозанатсиз поликонденсатланиш тушунчалари.
- В.В. Коршакнинг ноэквивалентлик қоидаси.
- Карозерс тенгламасининг аҳамияти нимада?
- Поликонденсатланиш реакциясида қандай деструктив реакциялар мавжуд? Уларни ёзинг.
- Поликонденсатланиш реакциясига ҳарорат қандай таъсир қиласди?
- Энг кўп таркалган поликонденсацион полимерларнинг олинишини ёзинг.
- Босқичли (миграцион) полимерланиш ва унинг поликонденсатланишдан фарқи.
- Поликонденсатланишда полимернинг молекуляр массаси қандай омилларга боғлиқ?
- Куйидаги поликонденсатланиш реакциялари натижасида ҳосил бўладиган мураккаб полиэфирларнинг структураларини тасвиirlанг:
  - $\text{HOOC}-\text{R}-\text{COOH} + \text{HO}-\text{R}'-\text{OH}$
  - $\text{HOOC}-\text{R}-\text{COOH} + \text{HO}-\text{R}''-\text{OH}$
  - $\text{HOOC}-\text{R}-\text{COOH} + \text{HO}-\text{R}'''-\text{OH} + \text{HO}-\text{R}'-\text{OH}$

Ҳар бир полимернинг структураси реакцион аралашмадаги реагентларнинг нисбий миқдорига боғлиқми? Агар боғлиқ бўлса, фарқ нимадан иборатлигини тушунтириинг.

- Куйидаги поликонденсатланиш реакциялари натижасида ҳосил бўладиган мураккаб полиэфирларнинг структурасини тасвиirlанг:
  - $\text{HO}-\text{R}-\text{COOH}$
  - $\text{HO}-\text{R}-\text{COOH} + \text{HO}-\text{R}'-\text{OH}$
  - $\text{HO}-\text{R}-\text{COOH} + \text{HO}-\text{R}''-\text{OH}$
  - $\text{HO}-\text{R}-\text{COOH} + \text{HO}-\text{R}'-\text{OH} + \text{HO}-\text{R}'''-\text{OH}$

(б), (в) ва (г) реакцияларда олинган полимерлар структураси реагентлар нисбатига боғлиқми? Агар бөглиқ бўлса, фарқ нимада?

13. Куйидаги мономерларнинг поликонденсатланиш жараёнида  $m = 2$  қийматларида циклланиш имкониятини фикрлаб кўринг:



Реакциянинг қайси боскичи (ёки боскичлари)да циклланиш имконияти бор?

14. Адипин кислотаси ва гексаметилендиаминнинг эквимоляр микдордаги поликонденсатланишида реакциянинг куйидаги тугалланиш даражаларида: 0,500; 0,800; 0,900; 0,950; 0,970; 0,980; 0,990 ва 0,995 ўртача рақамий полимерланиш дараҷасини ҳисобланг.

15. Реакция унуми 99,5% бўлгандаги 15000 молекуляр массали полиамид олиш учун адипин кислотаси ва гексаметилендиаминнинг бошлангич нисбати қандай бўлиши кераклигини ҳисобланг. Бундай полимер макромолекулалари учларида қандай гурухлар бўлади?

## VI БОБ. БОШҚА ТУР ПОЛИМЕРЛАНИШ РЕАКЦИЯЛАРИ

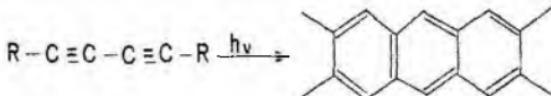
### Учбогли мономерлар, карбонил гурухли бирикмалар ва изоцианатларни полимерлаш

Учбогли мономерларнинг полимерланиши винил мономерларнинг полимерланишига қараганда кам ўрганилган ва айни полимерларнинг тузилиши ва молекуляр массаси ҳакида маълумотлар уларнинг кам эрувчанлиги сабабли кўпинча мунозарали характерга эга; мавжуд маълумотларга кўра, кўпинча бундай полимерлар нисбатан паст молекулярли. Масалан, 20°C ва атмосфера босимида триэтиламмонийнинг  $Ti(o\text{-изо-}C_4H_9)_4$  билан комплексининг гександаги эритмасидан ацетилен ўtkazilsa, кристалланадиган поливиниленлар ҳосил бўлади:

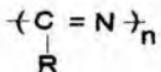


Ҳосил бўлган поливиниленнинг молекуляр массаси 1000 дан ошмайди.

Туташ диацетатларни фотополимерлаш полициклик бирикмалар ҳосил бўлишига олиб келади:



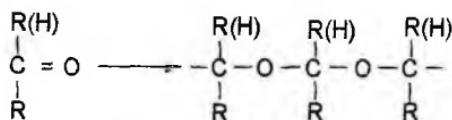
Катионли полимерлаш сокатализаторлари иштирокида нитрилларнинг Льюис кислоталари ( $ZnCl_2$ ,  $AlCl_3$ ,  $SnCl_4$ ) билан комплексларини 200°C дан юқори ҳароратларда полимерлаб молекуляр массаси бир неча минг бўлган қуйидаги тузилишга эга рангли полимерлар олинади:



Карбонил бирикмаларни полимерлашнинг юксак ҳарорати анча паст бўлгани учун минусли ҳароратларда полимерланади; полимерланишнинг юксак ҳарорати 0°C дан юқори бўлгани учун формальдегид бундан мустасно.  $=C=O$  боғнинг кучли кутблан-

ганлиги сабабли уни радикал механизм бўйича полимерлашнинг имкони йўқ.

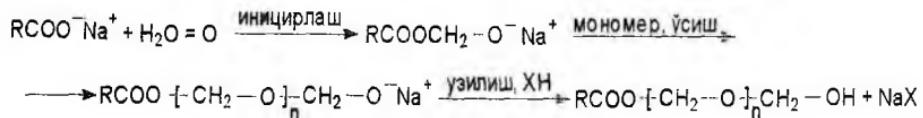
Карбонил бирикмаларни полимерлаб полиацеталлар олинади:



Бу турдаги мономерлар паст юксак ҳароратга эга бўлгани учун уларнинг полимерлари эксплуатация ҳароратида термодинамик бекарор хисобланади. Формальдегид бундан мустасно бўлиб, амалиётда кенг кўлланилади.

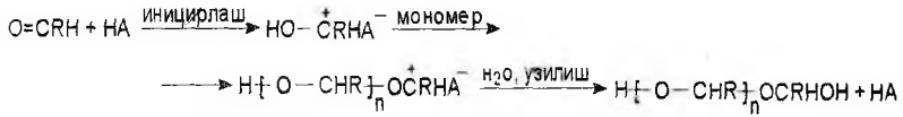
Формальдегид ҳам катион, ҳам анионли полимерланишга учрайди ва инициаторлар сифатида металл алкиллари, алкоксидлари, фенолятлари, карбоксилатлари, алюминий гидратлари, аминлар, фосфинлар ва ҳоказолар ишлатилади.

Саноатда полиметиленоксид ишлаб чиқаришда формальдегидни анионли полимерлаш учун аминлар, фосфинлар ёки ёғ кислоталарининг тузлари – карбоксилатлар инициаторлар сифатида ишлатилади. Полимерлаш углеводород мухитида 20-60°C да амалга оширилади:



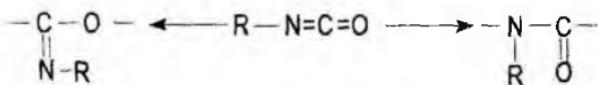
Материал занжирни узувчи бирикма сифатида, одатда протондонор бирикмалар ишлатилади. Иницираш реакциясида гидроксил-ион нофаол бўлгани учун кинетик занжирни сув ҳам узади. Умуман, формальдегид анион полимерланишнинг катион полимерланишга қараганда аралашмаларга нисбатан сезгирилигига кам.

Формальдегид ва бошка альдегидларни катион полимерлаш протонли ва Льюис кислоталари, масалан, сирка кислотаси,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$  ва бошқалар ёрдамида инициранади. Занжир узилиши сув ёки манфий зарядланган заррачаларнинг потенциал донори хисобланган бошқа моддалар каби аралашмалар иштирокида содир бўлади. Куйида протонли кислоталар билан инициранган альдегидларнинг катион полимерланиш схемаси келтирилган:

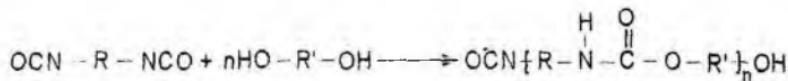


Шу тарика олинган полиметиленоксид занжир учларида OH-гурухлар бўлиши хисобига термик бекарор бўлгани учун юксак хароратдан ( $120^{\circ}\text{C}$ ) юқорида деполимерланади. Шунинг учун полимернинг термик стабиллигини ошириш учун полимерлаш тугагач реакторга OH-гурухлар билан таъсиранувчи сирка ангириди кўшилади, натижада ацетилланган полимер  $250^{\circ}\text{C}$  гача термик барқарор юқори молекуляр бирикмага айланади.

*Изоцианатлар* диметилформамид муҳитида  $-20^{\circ}$  дан  $-100^{\circ}\text{C}$  гача ҳароратда анион инициаторлар (металлорганик бирикмалар, натрий метали ва  $\text{NaCN}$ ) таъсирида  $\text{C}=\text{N}$  бўйича полимерланади. Ҳосил бўлган полимернинг молекуляр массаси 10000 – 100000 оралиғида бўлади. Полимерланиш  $\text{C}=\text{O}$  гурух бўйича ҳам кетиши мумкин:

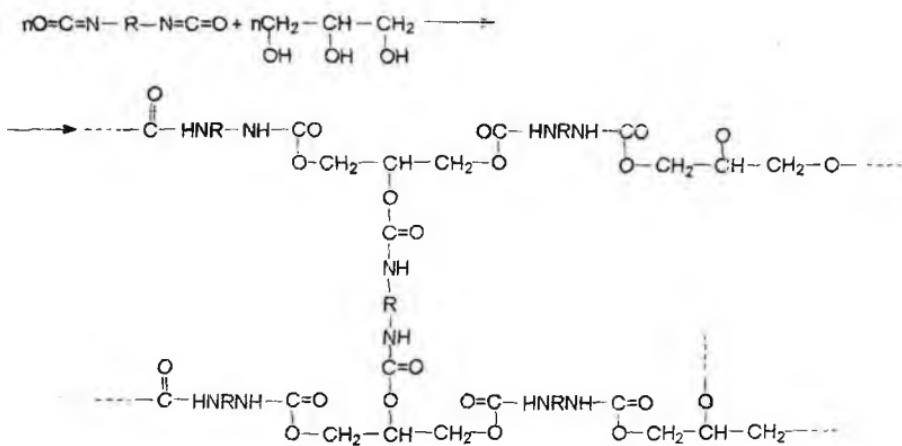


Изоцианат  $\text{-N=C=O}$  ва гидроксил гурухлар конденсацияси натижасида полиуретанлар ҳосил бўлади. Диизоцианатлар ва гликоллар поликонденсатланганида чизиқли полиуретанлар ҳосил бўлади:



Уретанлар ҳосил бўлиш реакциясининг муҳим хусусияти шундаки, унда қуйи молекуляр маҳсулотлар ҳосил бўлмайди.

Тармоқланган ва чокланган полиуретанлар изоцианатлар ва кўп атомли ( $f \geq 3$ ) спиртларни поликонденсатлаш орқали олиш мумкин. Масалан, диизоцианатлар ва кўп атомли спиртлар (глицерин) асосида чокланган полимер олиш мумкин:



Уретан ҳосил бўлиш реакцияси одатда, массада ва реагентларнинг суюқламасида 100°C дан юқори бўлмаган ҳароратда, хатто кўпинча атроф-мухит ҳароратида олиб борилади. Охиргиси, айниқса саноатда ва хўжаликда кенг кўлланиладиган герметиклар учун ҳос.

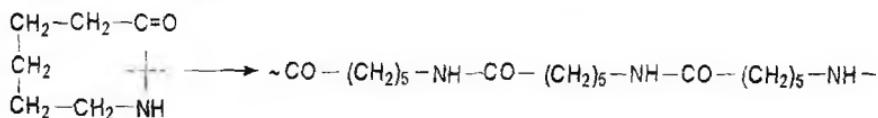
Полиуретанларнинг ҳоссалари дастлабки реагентлар, чоклаш тури ва зичлигига кўра эластомерлардан то қаттиқ материалларгача ўзгаради. Кўпроқ толуилендиизоцианат, 1,6-гексаметилендиизоцианат (эластомерлар учун), глицерин, гликоллар ҳам қўйи молекуляр, ҳам олигомерлар кўринишида, m- ва n- фениландиаминлар ишлатилади. Полиуретан ҳосил бўлиш реакциялари учун органик асослар (аминалар), металл гидроксидлари, темир, мис, ванадий ва бошқа металларнинг ацетилацетонатлари, қалайорганик бирикмалар, масалан, қалайнинг дибутилдилаурати катализатор вазифасини ўтайди.

### Циклик бирикмаларни полимерлаш

Юқорида кўриб ўтилган полимерларни синтез қилиш усууларидан ташқари катта аҳамиятга эга бўлган ҳалқани очиб полимерлаш усули ҳам мавжуд. Циклик бирикмалар, айниқса таркибида гетероатом тутган моддалар полимерланиш реакциясига мойил. Молекулаларнинг бир-бирига бирикиши циклининг бўш жойидан, асосан углерод – гетероатом боғидан узилиши билан боради. Уч ва тўрт аъзоли гетероцикллар ёки етти

аъздан юқори циклар осон узилади ва реакцияга киришади. Икки ёки уч аъзоси гетероатом (кислород, олтингугурт) бўлган беш ва олти аъзоли циклар кучланган структурага эга. Циклни очиш усули билан  $\epsilon$ -капролактам,  $\omega$  – энантолактам, этилен оксид, пропилен оксид, тетрагидрофуран, диоксан, триоксан, этиленимин, циклик силоксанлар, сульфидлар ва ҳ.к. ларнинг полимерлари олинган.

Циклик бирикмалар полимерланишининг поликонденсалацииниш ва занжирли полимерланишдан фарқланувчи томони шундаки, мономерларнинг чизиқли полимерларга айланиши янги кимёвий боғлар ҳосил бўлмасдан боради. Масалан, капролактам ҳалкасининг очилишида узиладиган  $-CO-NH-$  боғи макромолекуладаги мономер колдиклари орасидаги худди шундай боғ билан алмашади:



Бундан ташқари, баязи макромолекулалар учларидағи звеноларни ҳисобга олмаса, полимерлашда кимёвий боғларнинг умумий, сони ўзгармай қолади. Бу кучланмаган циклли мономерларнинг полимерланиши системанинг энталпияси ўзгармай ( $\Delta H = 0$ ) ноль иссиқлик эффекти билан боришини кўрсатади. Демак, полимерланиш термодинамик жиҳатдан амалга ошиши ва система эркин энергияси ( $\Delta F$ ) нинг ўзгариши нолдан кичик бўлиши ва жараёнда энтропия ( $C$ ) нинг ортиши кузатилиши керак, яъни

$$\Delta F = \Delta H - T\Delta S = -T\Delta S < 0 \quad (6.1)$$

Янги кимёвий боғ ҳосил бўлмайди, шунинг учун  $\Delta H = 0$ , лекин  $\Delta H$  циклдаги  $-\text{CH}_2$  гурӯхлар сонига боғлиқ. Агар  $-\text{CH}_2$  учта ёки тўртта, яъни «кучланган» бўлса, полимерланиш энталпиянинг камайиши билан боради. Агар  $-\text{CH}_2$  7 – 12 та бўлса, энталпия камаяди, аммо  $\Delta S$  ортади.

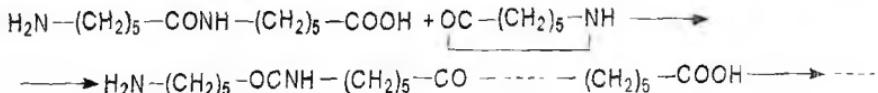
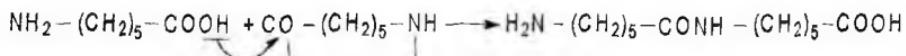
Кўпроқ активаторлар (сув, кислоталар, асослар ва баязи бошқа моддалар) таъсирида босқичли механизм бўйича содир бўладиган баязи гетероциклик бирикмаларнинг полимерланиши ўрганилган. Бунда, эркин радикал полимерланишдаги каби, ҳосил

бўлган макромолекула занжири учларидаги гурухлар активатор (инициатор) молекулалари қолдикларидан иборат:



$\epsilon$  - капролактам

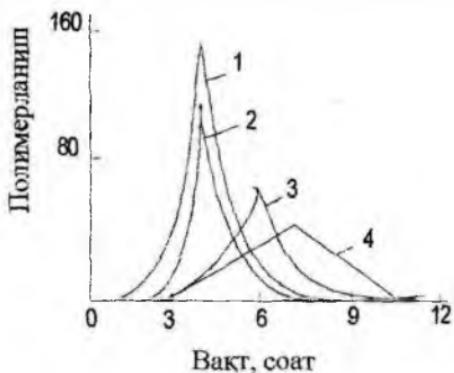
$\epsilon$  - аминокапрон кислота



поли-  $\epsilon$ -капроамид (капрон)

Бу ерда сув активатор вазифасини бажаради. Активаторнинг бирикиши реакциянинг факт биринчи босқичида содир бўлади, сўнгра гидроксил гурухларнинг ёки реакциянинг бундан аввалги босқичида ҳосил бўлган маҳсулотлар водородининг кўчиб ўтиши (миграцияси) туфайли мономер молекулаларининг қолдиклари бирикади.

Циклик мономерлар полимерланишининг тезлиги активатор микдорининг ортиши билан тезлашади (30-расм). Индукицион давр ва максимумларнинг эгри чизиклардаги мавжудлиги реакциянинг автокатализитик табиатга эга эканлигини кўрсатади.

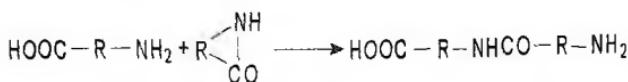


30-расм. Капролактамнинг сув иштирокидаги полимерланиши тезлиги.

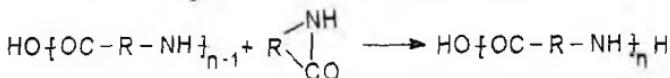
1- 1,96%; 2-1,56%;  
3-0,76%; 4-0,5%  $\text{H}_2\text{O}$ .

Индукицион давр мономернинг сув билан гидролизланиш реакцияси секин боришидан далолат беради. Сувнинг катализаторлик вазифаси, унинг микдори ортиши билан эгри чизик максимумининг ортиши, индукицион даврнинг камайиши ва мувозанатга келиш вактининг қисқариши билан ўз ифодасини топган.

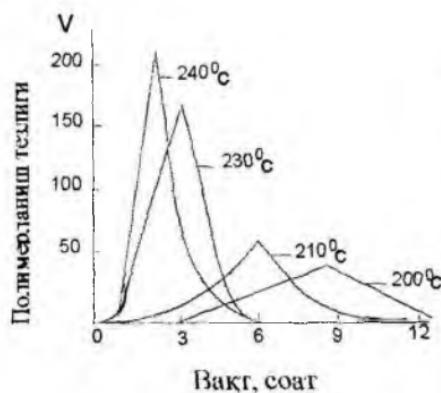
Юқорида күрсагиб үтилганидек, индукцион давр мономернинг гидролизланиш реакцияси тезлигининг жуда секин бориши хисобига кузатилади:



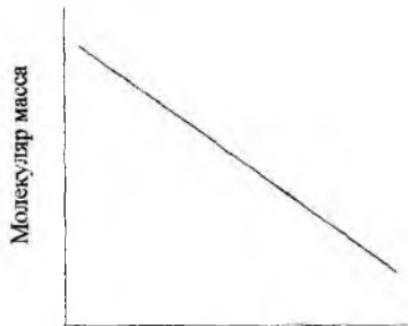
Хосил бўлган полимер бу реакцияни тезлатади:



Циклик бирикмаларнинг полимерланиш тезлиги кимёвий кинетиканинг умумий конуниятларига биноан ҳарорат кўтарилиши билан ортади (31-расм).



31-расм.  $\varepsilon$ -капролактамнинг 2,0% сув интирокида ҳир хил ҳироригдаги полимерланиш тезлиги.



Полимерланиш ҳарорати

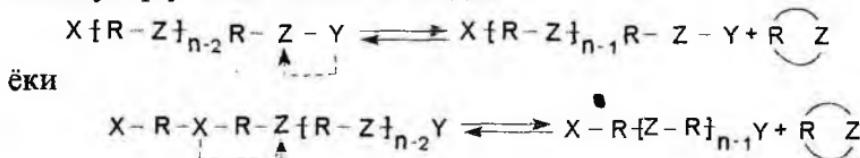
32-расм. Поли  $\varepsilon$ -капролактамнинг молекуляр массасига ҳароратнинг таъсири.

Ҳарорат кўтарилиши билан полимерланишинг максимал тезлиги ортади, индукцион давр камаяди ва мувозанат қарор топиш вақти кискаради. Хосил бўлган полимернинг молекуляр массаси амид мувозанати билан белгиланади ва мувозанат константаси ҳароратига кўра ҳарорат билан ўзгариши лозим (32-расм).

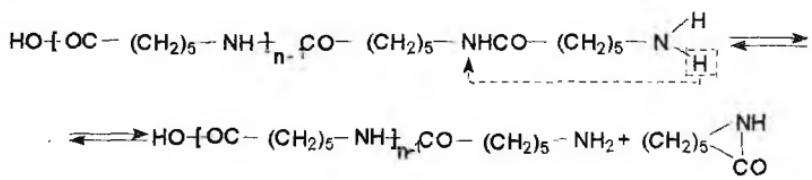
Циклланишга мойил элементар звенолардан иборат гетерозанжирили полимерларнинг деполимерланиши циклик бирикмалар полимерланишининг акси бўлган циклик мономерлар ҳосил бўлишига олиб келади:



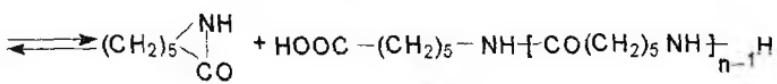
Бу реакция циклларнинг полимерланиш реакциясига ўхшаш бўлиб углерод – фаол функционал гурӯҳ гетероатоми боғи узилишига асосланади. Бу реакциянинг механизми функционал гурӯҳ иштирокида занжир учидаги элементар звенонинг ички молекуляр узилиши ҳисобланади.



Поликарбоамиднинг деполимерланиши кўйидагича содир бўлади.



ёки



Мувозанатни цикл ҳосил бўлиш томонига суриш учун реакцион мухитдан ажралиб чиқаётган мономер чиқариб турилса, полимернинг ҳаммасини тўлиқ деполимерлаш мумкин. Функционал гурӯҳлардан бири тўсиб кўйилса деполимерланиш тезлигининг анча камайиши кузатилади, бу эса юкоридаги механизмнинг тўғри эканлигидан далолат беради.

Агар гетерозанжирили полимер гидролизида циклланишга мойил бифункционал бирикма ҳосил бўлса, циклик мономерни (масалан, капрон ишлаб чиқариш саноати чиқиндилиаридан  $\varepsilon$ -капролактам) олиш учун полимерни деполимерлашни кўп миқдордаги сув иштирокида олиб бориш мумкин (сувнинг

микдори полимернинг полимерланиш даражасини 1 гача тушириш учун етарли бўлиши лозим).

$\epsilon$ -капролактам мувозанати учун лактам ҳосил бўлиш томонига тўлиқ сурилган.

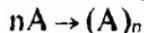


Агар бифункционал бирикманинг циклланиши ҳосил бўлган циклининг юқори даражада кучланганлиги оқибатида (масалан,  $\xi$ -энантолактам) қийинлашса, полимернинг гидролизланиши чизиқли мономер -  $\xi$ -аминоэнант кислотаси ҳосил бўлишига олиб келади.

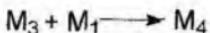
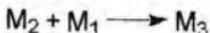
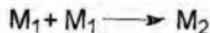
### Босқичли полимерланиш

Босқичли (миграцион) полимерланиш деб мономер молекулаларининг бир-бири билан водород атоми ёки қандайдир атомлар гурухининг бир молекуладан иккинчи молекулага кўчиб ўтиши билан босқичма-босқич бирикиш жараёнига айтилади. Ўсаётган молекула ҳар бир бирикиш босқичидан сўнг тўлиқ барқарор бўлади. Баъзан *полибирикиш* деб ҳам аталувчи полимерланишнинг бу усули оралиқ маҳсулотларнинг барқарорлиги билан фарқланади. Шу билан бир каторда полимерланишнинг бу усули поликонденсалтланиш жараёни билан қандайдир умумийликка эга, аммо ривожланиш жараёни қуи молекуляр қўшимча маҳсулотлар ажralиб чиқиши билан содир бўлмайди. Шундай қилиб, босқичли полимерланиш поликонденсалтланиш ва занжирли полимерланиш оралиғини эгаллайди.

Босқичли полимерланиш реакцияси умумий ҳолда занжирли полимерланиш реақцияси тенгламалари билан ифодаланади:



яъни молекулалар сонининг камайиши ва полимер ўртача молекуляр массасининг ортиши таъсиrlашувчи моддалар элементар таркиби сақланиши билан содир бўлади. Аммо босқичли полимерланиш механизми занжирли полимерланиш механизмидан фарқ қиласди.

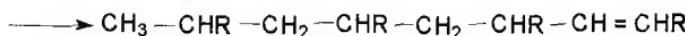
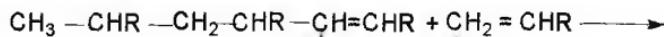


.....



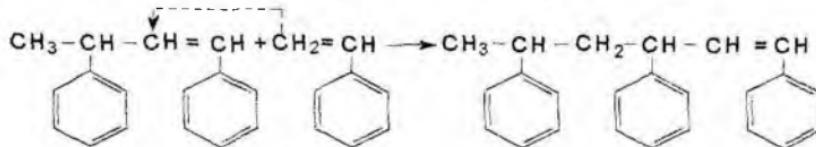
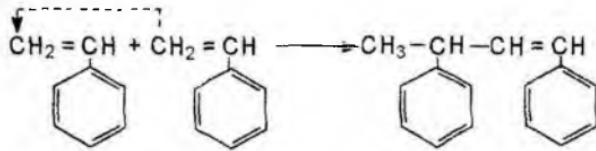
бу ерда  $M_1$ ,  $M_2$ ,  $M_3$  ва ҳ.к. – мономер, димер, тример ва ҳ.к. молекулалари.

Масалан, олефинларнинг босқичли полимерланишида реакция кўйидагича содир бўлади:



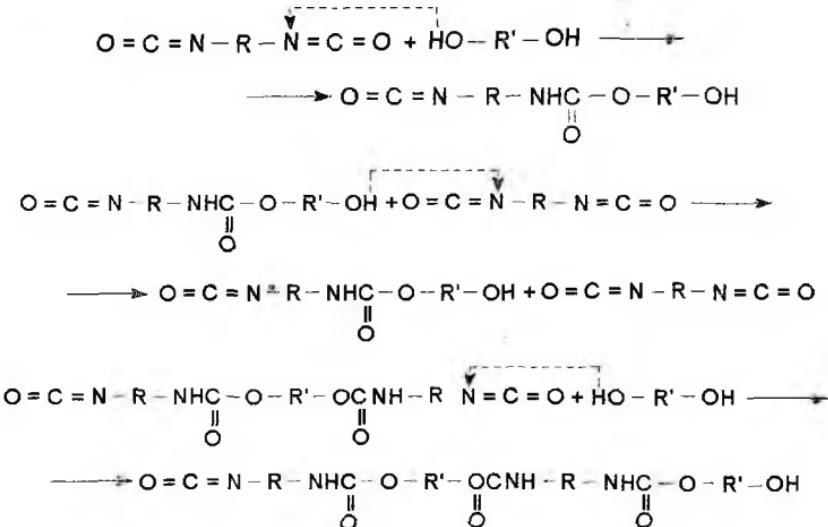
ва хоказо.

Босқичли полимерланишга мисол сифатида стиролнинг сульфат кислота иштирокидаги полимерланиш реакцияни келтириш мумкин:



Олефинларнинг босқичли полимерланишидан юқори молекуляр полимерлар ҳосил бўлмайди. Бу реакция мономер молекуласида ҳаракатчан атомлар ёки атомлар гурӯхлари бўлгандагина катта тезликда бориб юқори молекуляр массали полимерлар ҳосил қила олади. Юқори ҳаракатчанликка спирт ва аминогурӯхлардаги водород атомлари эга. Полиуретанларни дизозианатлар ва икки атомли спиртлардан синтез қилинганда

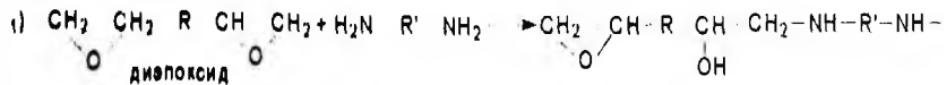
гидроксил гурухнинг водород атоми изоцианат молекуласидаги азот атомига уретанили гурухлар ҳосил қилиб күчади:

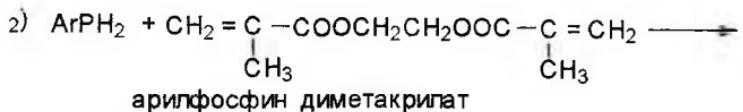


33-расм. Гексаметилендиизоцианат на 1,4-бутандиолнинг босқичли полимерланишида полиуретан молекулярга массасинин ўсиши.

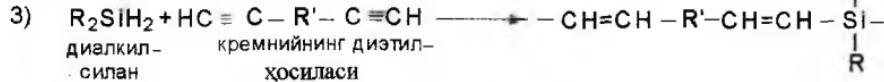
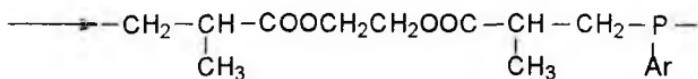
Миграцион полимерланиш юқоридаги реакциялар билан чегараланмай, у умумий характерга эга, чунки ҳаракатчан водород акцепторлари ролини нафақат изоцианат гурухлар бажаради, балки баъзи гетероциклик бирикмалар (масалан, диэпоксидларнинг аминлар, феноллар, спиртлар ва кислоталар билан таъсири), иккиласмчи ва учламчи боғлар (элементорганик бирикмалар гидридлари-

нинг ацетилен ёки винил гурухлар қолдиқлари тутган молекулаларга бирикиши) ва х.к. ларнинг кислород ёки азот атомлари ҳам бажаради.





арилфосфин диметакрилат



диалкил-  
силан

кремнийнинг диэтил-  
хосиласи



дифенилкалай  
дигидриди

металлнинг ди-*n*-стирил  
хосиласи

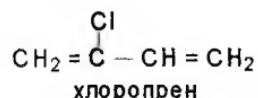
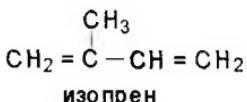
бу ерда Me - Ge, Sn, Pb.

### Полиен мономерларни полимерлаш

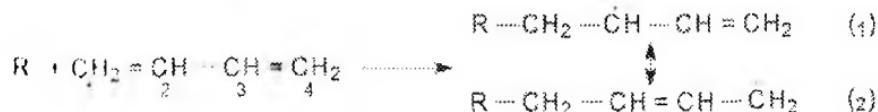
Полиен мономерлар полимерланиши уч үлчамли поликонденсалтаниш жараёнларига ўхшайди, аммо жиддий фарқлари ҳам бор. Мономерда икки ва ундан ортиқ қўшбоғлар бўлганда уларнинг полимерланиш реакциясида иштирок этиши натижасида тармоқланган ёки тўрсимон макромолекулалар хосил бўлиши мумкин.

Полиенлар (қўпроқ молекуласида иккита қўшбоғ тутган мономерлар) кимёвий тузилишига кўра турли йўллар билан полимерланиши мумкин. Диенлар икки қўшбоғ бир-бирига нисбатан ҳолатига қараб туташ ва нотуташ мономерларга бўлинади. Туташ диенлар 1,3-диенлар деб ҳам аталади. Нотуташ полиенлар полимерланганида кўпинча тармоқланган ва чокланган полимерлар хосил бўлади. Нотуташ полиенлар (диенлар) кўпроқ винил мономерларни чоклаш учун сополимерлаш реакцияларида ишлатилади. Бир қатор туташ диенлар ички молекуляр реакциялар йўли билан алоҳида механизмда (циклик полимерланиш) полимерланади.

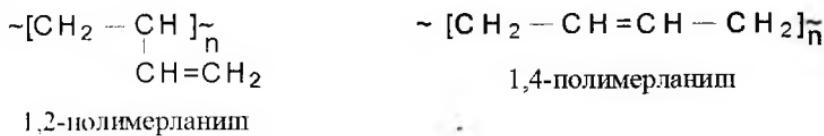
Туташ дисенларни полимерлаш алохида ахамиятга эга. 1,3 – дисенлар



полимерланганида реакция икки турда боради. Биринчи холатда иккى күшбогдан бири бүйича одатдаги полимерланиш содир бўлади. Иккинчи холатда полимерланишда иккала күшбог биргаликда ва ўзига ҳос ҳолда реакцияда иштирок этади. 1,3 – дисенга бирламчи радикал бирикканида, масалан, 1,3 – бутадиенга, иккита эквивалент резонанс шаклга эга аллил радикали ҳосил бўлади

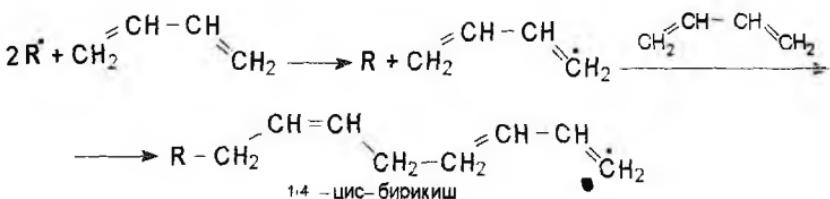
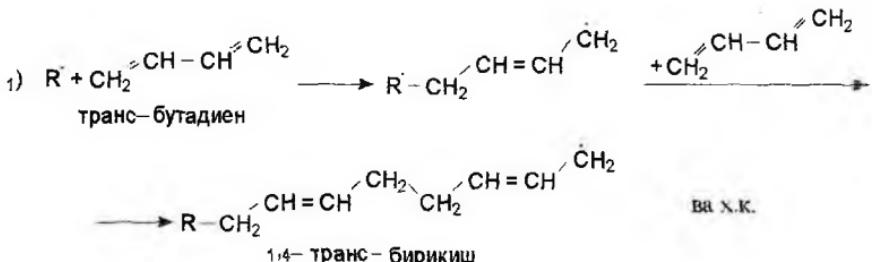


Занжир ўсиши мономернинг 2 углерод [(1) орқали занжир ўсиши] бўйича мономер бирикиши ёки 4 углерод [занжир ўсиши (2) орқали] бўйича бирикиши билан бориши мумкин. Кўрсатилган бу полимерланиш реакциялари 1,2 – полимерланиш ва 1,4 – полимерланиш деб аталади ва ҳосил бўлган полимерлар қўйидаги тузилишларга эга бўлади:

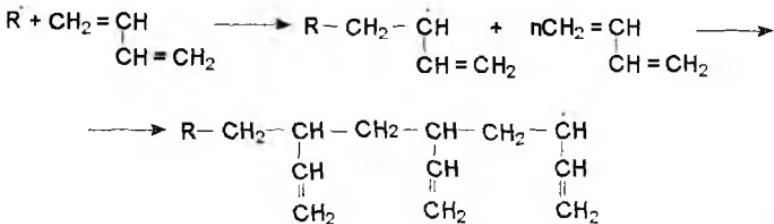


ва 1,2 – полибутидиен – 1,3 ва 1,4 – полибутидиен - 1,3 дейнлади. Иккала полимер ҳам тўйинмаган бўлиб, 1,2-полимерда қўшбог ёнаки, 1,4-полимерда эса асосий занжирда жойлашган.

Туташ дисенларни радикал механизмда полимерлагандага тўйинмаган мақромолекулалар ҳосил бўлади, аммо бунда қўшбог ён шохобчица әмас, асосий занжирда бўлади:



Фазовий қийинчиликларнинг камлиги ва радикал марказнинг ўсаётган занжир охирига осон күчиши оқибатида реакция асосан 1,4 ҳолат бўйича боради, мономер транс-шаклининг юқори барқарорлиги эса транс-бирикишга имкон яратади. Аммо ҳарорат ортиши билан ички айланиш тўсиғини енгид ўтиш осонлашгач (транс- ва цис- шакллар эркин энергиялари орасидаги фарқ бор-йўғи 2,3 ккал/молни ёки 9,6 кДж/молни ташкил қилади), цис – звенолар миқдори ортади; бир вактнинг ўзида 1,2 – бирикиш фоизи ҳам ошади:

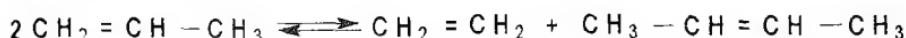


Бундай структуралар ионли полимерланишда ҳам ҳосил бўлиши мумкин.

Циглер-Натта катализаторлари ҳосил бўладиган полимернинг тузилишини кенг доирада ўзгартиришга ва барча звенолари танланган каталитик системанинг характеристига, яъни компонентлар табиати ва нисбатига қараб аниқ бир тузилишга (1,4 – транс -, 1,4 – цис – ёки 1,2 – изотактик ва х.к.) эга полимерлар синтез қилишга имкон яратади.

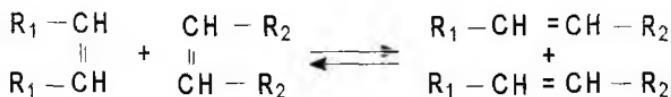
## Метатезис (алмашиниш) механизми бўйича содир бўлувчи полимерланиш реакциялари

Олефинн бирикмаларнинг метатезис реакцияларини полимерлар синтези учун ишлатиш мумкин. Олефинлар метатезиси – алмашиниш реакцияси бўлиб, унда реакцияга киришаётган молекулаларнинг алкен гурухлари янги молекулалар ҳосил бўлинингга олиб келувчи парчаланиш ва олефинлар қўшбоғининг қиғта қурилиши йўли билан ўрин алмашади. Масалан, юқори ҳарорат ва босимда пропиленни алюминий оксидидаги  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  тутувчи маҳсус гетероген каталитик системаларда этилен ва бутен – 2 аралашмасига айлантириш мумкин:



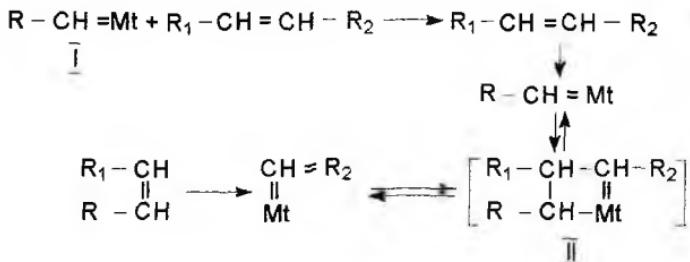
.

Реакция маҳсулоти 1 : 2 : 1 моль нисбатдаги этилен : пропилен : бутилен аралашмасидан иборат. Мувозанатдаги бу аралашма таркиби тенг эҳтимолли алмашиниш ёки гурухлар қайта тақсимланиш ҳақидаги статистик талабга қуйидаги схема бўйича мос келади:

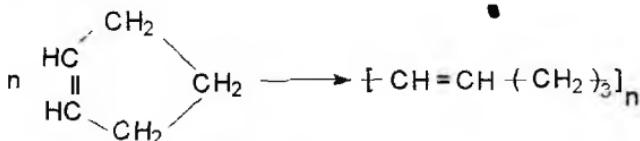


Олефинлар метатезис реакциялари, асосан, вольфрам, молибден ва рений каби оралиқ металлар бирикмалари билан катализланади. Катализаторлар қўшимча равища металлурганик сокатализаторлар ва кислородли органик бирикмалар қўшиб фаоллантирилиши мумкин. Типик катализаторларни  $\text{WCl}_6$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$  ва  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  комбинация асосида ташкил этиш мумкин.

Олефинлар метатезиси металл – карбен заррачалар (I) ва тўрт дъюли металлоциклик ўтиш ҳолати (II) орқали содир бўлувчи координирланган олефин тутувчи комплекснинг қайта гурухланишини ўз ичига олади деб тахмин қилинади:



Циклоолефинлар, полиалкениномерлар деб аталувчи полимерлар ҳосил қилувчи каталитик метатезис реакцияси бўйича полимерланиши мумкин. Масалан, циклогептен полипентенамер деб аталувчи эластик полимер ҳосил қилиб полимерланиш кобилиятига эга:

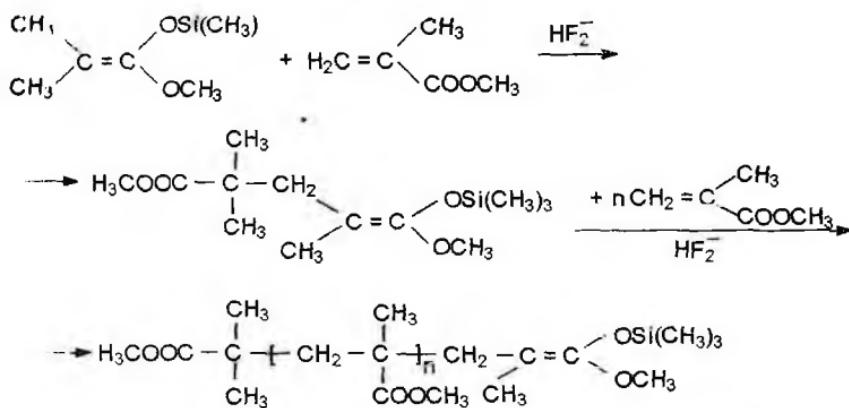


Бу ерда мономернинг қўшбоғи полимерланиш реакциясида иштирок этмайди, деб тахмин қилиш мумкин. Илгари, хақикатан ҳам, полимерланиш  $C = C$  қўшбоғга қўшни бўлган  $C - C$  боғ бўйича ҳалқанинг очилиши ва «думга бош» бирикиш билан амалга ошади деб тахмин қилинган. Ҳозирда қўшбоғ узилиб, кейин алкилен гуруҳлар кўчиши ва қўшбоғнинг қайта тикланиши тасдиқланган. Охирги маҳсулот, дастлабки мономердаги барча қўшбоғларга эга, чизиқли ва циклик макромолекулаларнинг мувозанатли аралашмасидан иборат бўлади.

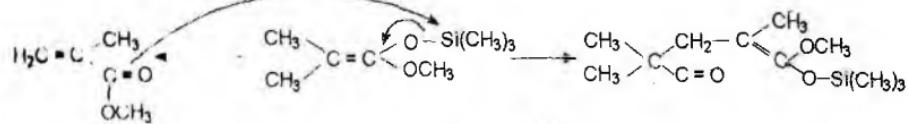
### Қўзғалувчи гуруҳларни кўчириш билан полимерлаш

1983 йилда АҚШнинг “Дьюпон” фирмасида кашф қилинган қўзғалувчи гуруҳларни кўчириб полимерлаш – юқори молекуляр бирикмалар ҳосил қилишининг янги усули ҳисобланади. Бу реакцияда органосиликон инициаторлар ва бифторид катализаторлар таъсирида  $\alpha$ ,  $\beta$  - тўйинмаган оддий эфиirlар, кетонлар, нитриллар ҳамда карбоксамиidlар полимерланиши ва анча тор молекуляр-массавий тақсимотли юқори унумдаги полимерлар олиш мумкин. “Дьюпон” фирмасининг ходимлари томонидан

молекуляр массаси ( $M_n$ ) 4300 ва полидисперслик даражаси  $M_w/M_n = 1.24$  бўлган полиметилметакрилат олишган. Муаллифларининг таъкидлашича, қатор бошка бирималар, масалан, 3-тилтриметилсилилацетат ва триметилсилилцианид ҳам қўзғалувчи гурухларни кўчириши мумкин. Полимерланишнинг тахминий схемаси кўйидаги кўринишга эга:



Реакция схемасидан кўриниб турибдики, триметилсилил гурух қўзғатувчидан ёки ўсаётган занжир охиридан мономернинг бирикаётган молекуласига кўчирилади ва шу тариқа макромолекуланинг ўсиши амалга ошади. Демак, реакциянинг номи ҳам шундан келиб чиқкан. Триметилсилил гурухнинг кўчиши мономердаги карбонил гурух кислородига айни гурухнинг бирекиши орқали содир бўлади:



Шуни таъкидлаш лозимки, триметилсилил гурух тутган полимер макромолекуласи «жонли» занжир хисобланади. Бу жонли занжирларни изоляциялаш ва уларга янги мономерлар қўшиб блок-сополимерлар олиш мумкин. Шу усул билан "Дьюпон" фирмасида N,N-диметилакриламид, метилвинилкетон, 5-триметилсилокси-1,2-дигидрофуран гомополимерлари; метил- ва н-бутилметакрилатлар, метил-, н-бутил- ва глицидилметакрилатларнинг статистик сополимерлари муваффақиятли синтезланади.

фақиятли синтез қилингандай. Шу гурух билан метакрилатлар ва этилакрилатнинг блок-сополимерлари олинган.

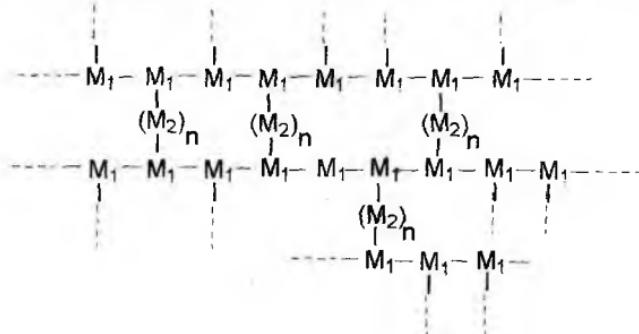
Кўзғалувчи гурухларни кўчириб полимерлаш қатор афзалликларга эга. Масалан, анион полимерлашдан фаркланиб, бу усул жуда паст ҳароратларни талаб қилмайди. Юқорида кўрсатиб ўтилган мисолларнинг кўпчилиги хона ҳароратида олиб борилади. Мазкур усулнинг яна бир афзаллиги шундаки, бу полимерлашда ҳосил бўлаётган макромолекулалар учларидаги гурухларни тўлиқ назорат қилиш мумкин. Анион полимерланиш билан олинадиган кўп полимерлар занжирнинг иккала учларида зарур функционал гурухларнинг (гидроксил ёки карбоксил) 90% га яқин микдорини тутади. Кўзғалувчи гурухларни кўчириб полимерлаш олдиндан режалаштирилган функционал гурухларни олишда аъло даражадаги назоратни таъминлайди.

### Блок- ва пайванд сополимерлар олиш

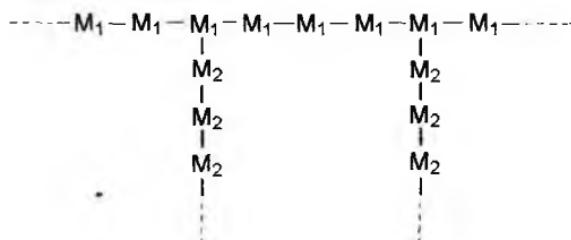
Блок- ва пайванд сополимерларнинг ўзига ҳос томонлари шундаки, улар макромолекуласи ҳар бир мономернинг узун полимер звеноларини тутади. Блок-сополимерлар айни бир мономернинг звенолари чизиқли ҳолда, пайванд сополимерда эса асосий занжирга тармоқланиб бириккан ҳолда бўлиши билан характерланади. Масалан, сополимер  $M_1$  ва  $M_2$  мономерлардан таркиб топган бўлса, унинг блок-сополимери тузилиши куйидагича бўлади:



Блок-сополимерлар фазовий тузилишга ҳам эга бўлиши мумкин:



Пайванд сополимерлар макромолекулалари турли шаклда бўлиб, асосий занжир  $M_1$  мономер звеноларидан, ён занжирлар асосий занжирга «пайвандланган»дек бўлиб,  $M_2$  мономер звеноларидан ташкил топади:



Бундай сополимерларни синтез қилиш усусларини ривожлантириш турли хил хоссали полимер материаллар олиш имкониятларини кенгайтиради, чунки турли хил усусларда олинган бир макромолекула занжирида табий ва синтетик, қайишқоқ ва қаттиқ, гидрофил ва гидрофоб полимерлар жамланган бўлади. Блок- ва пайванд сополимерлар пластмасса, синтетик каучук ва синтетик толалар ишлаб чиқариш саноатида кенг ишлатилади.

Блок-сополимерлаш усули иккита нисбатан қуий молекуляр чизиқли полимернинг учидаги звеноларни ёки чизиқли полимернинг учидаги звенони қандайдир бошқа мономер билан таъсириб, янги сополимерлар олиш имконини беради.

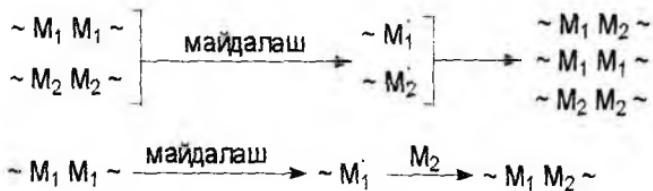
Блок-сополимерлашни қуийдаги усувлар билан амалга ошириш мумкин:

1. Иккита ҳар хил полимер макромолекулалари учларидаги звеноларга радикал характеристини бериб, сўнгра уларни ўзаро бириткириш.
2. Полимер макромолекулалари учларидаги звеноларга бошқа кимёвий тузилишли мономер полимерланишини иницирлай оладиган радикал характеристини бериш.
3. Иккита турли чизиқли полимерларнинг учларидаги звеноларда функционал гурухлар бўлган макромолекулаларни бир-бири билан бириткириш.

Полимерларнинг узун занжирлари нафақат юқори ҳароратда ва нурлантирганда, балки механик таъсири остида ҳам осон узилади. Занжир узилганда ҳаво кислороди билан реакцияга киринча оладиган макрорадикаллар ҳосил бўлади. Макрорадикал

учидаги звенога кислороднинг бирикиши уни қайта полимерланиши даражаси анча паст бўлган барқарор макромолекулага айлантиради. Аммо кислород бирикиши билан бир қаторда макрорадикаллар бирикиш жараёни деб аталувчи макрорадикалларнинг ўзаро янгича бирикиши содир бўлиши ҳам мумкин.

Агар полимерга механик таъсир ҳаво кислородисиз ёки у жуда кам микдорда бўлганида берилса, макрорадикалларнинг макромолекулаларга рекомбинацияланиш эҳтимоллиги ортади. Блок-сополимерланиш тезлиги ва гомополимерлар аралашмасининг блок-сополимерга айланиши даражаси ёки гомополимер ва мономернинг блок-сополимерга айланиши механик таъсир остида макромолекулаларнинг макрорадикалларга деструкцияланиш интенсивлиги билан белгиланади. Макрорадикаллар полимерни майдалаганда ёки вальцлаганида (жўвалаш, ёйиш) боғнинг механо-кимёвий парчаланишида ҳосил бўлади. Блок-сополимерлар иккита гомополимер аралашмасини ёки полимер ва мономер аралашмасини вальцлагандага ҳам ҳосил бўлади:



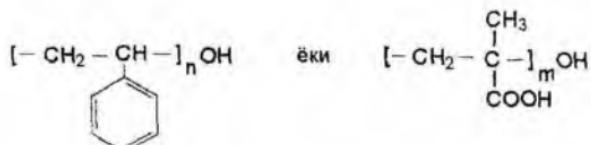
Биринчи ҳолатда блок-сополимер билан гомополимерлар аралашмаси ҳосил бўлади, чунки полимер радикаллар статистик рекомбинацияланади, иккинчисида – деярли битта блок-сополимер ҳосил бўлади.

Блок-сополимер макромолекуласидаги гомополимерлар «блоклари»нинг узунлиги гомополимерлар занжирларининг букилувчанлиги билан белгиланади. Деструкциялаш шароитидаги занжирлар букилувчанлиги қанча паст бўлса, блок-сополимер таркибига кирувчи блоклар ўлчами шунча кичик бўлади. Баъзан гомополимерлардан бири қаттиқ занжирли иккинчи гомополимерга пластификацияловчи таъсир ўтказади. Бу механик деструкция жараёнида иккинчи гомополимерга

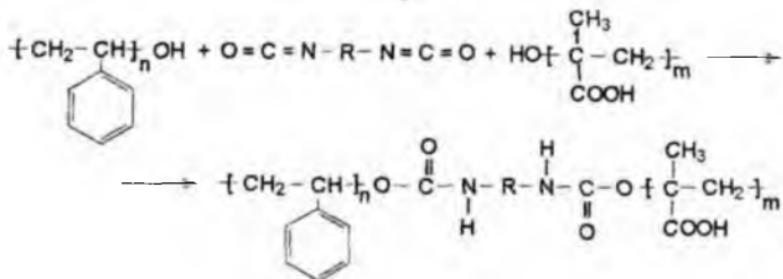
барқарорлык хоссасини беради ва блок-сополимер ҳосил бўлиш имкониятини йўққа чикаради.

Гомополимерлар ёки гомополимер ва мономер аралаш масида макрорадикаллар концентрацияси ортиши билан макромолекулалар орқали занжир узатилиш жараёни эҳтимоллиги ортади. Натижада тармоқланган макромолекулалар пайдо бўлади ва улардаги ён шахобчалар асосий занжирдан кимёвий таркиби бўйича фарқланувчи гомополимер блоклари билан ажralиб туради, яъни пайванд сополимер ҳосил бўлиши мумкин. Занжир узатилиш реакцияларида занжирлар орасида кўндаланг боғлар ҳосил бўлиши мумкин, кўндаланг боғ ҳосил қилувчи звено бўлиб гомополимерлардан бирининг блоки хизмат килиши мумкин. Бундай кўндаланг боғлар зичлигининг ортиши билан полимер пластиклиги ва эрувчанлигини йўқотади.

Жуда кўп блок-сополимерларни полимер занжирни учларидаги звенолар иштирокидаги (боскичли полимерлаш ёки конденсатлаш усуллари билан блок-сополимерлар олиш) реакциялар билан олинади. Бундай блок-сополимерлар олиш учун молекуляр массаси 100 000 дан кичик, яъни кўп микдордаги занжир учларидаги звенолар мавжуд бўлган полимерлардан фойдаланилади. Масалан, инициатор сифатида водород пероксиди ва икки валентли темир тузи аралашмасини инициатор сифатида қўллаб стирол ва метакрил кислотани алоҳида полимерлаш мумкин. Бундай инициатор парчаланиши маҳсулоти бўлиб гидроксил радикали ҳисобланади, у ўсаётган занжирга бирикиб, унинг ўсишини узади ёки янги бошлангич радикал ҳосил бўлишини иницирлади. Демак, макромолекулаларнинг учларидаги функционал гурухлардан камида биттаси гидроксил гурухи тутади:



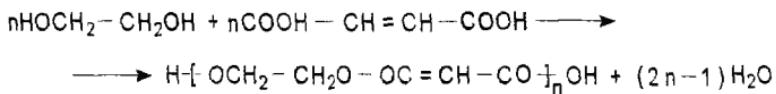
Бундай полимерлар аралашмасини диизоцианат билан ишлаб ва иккита полимер макромолекулаларини улардаги гидроксил-гурухлар жойидан бириктириш («чоклаш») мумкин:



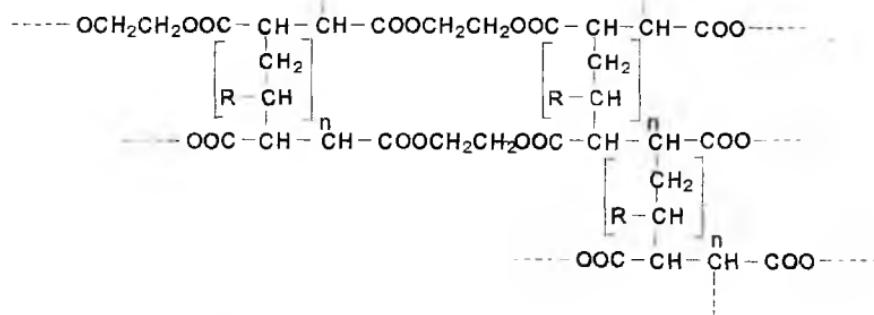
Куриниб турибиди, динизоцианат қисми бир турдаги икки макромолекулани үзаро бирлаштириш учун сарф бўлади.

Саноатда жуда кўп ишлатиладиган фазовий блок-сополимерлар олигоэфирлар, олигоамидлар, кремнийорганик олигомерлар асосида олинади.

Полимер занжирида қўшбог тутган олигоэфирлар гликолларни тўйинмаган кислоталар (масалан, малеин кислота) билан поликонденсатлаш натижасида ҳосил бўлади:

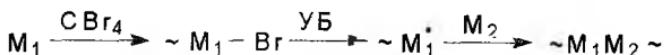


Бундай олигоэфирнинг винилмономер ( $\text{CH}_2 = \text{CHR}$ ) билан таъсирилашишидан куйидаги фазовий тузилишли полимер ҳосил бўлади:

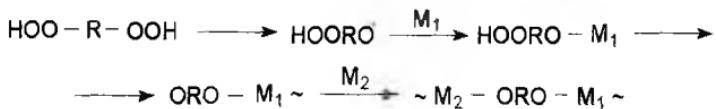


Бу хил полимерлар суюкланмайди, эримайди, юқори ҳароратга чидамли бўлиб, пластмасса саноатида асосан шишапластиклар олишда ишлатилади.

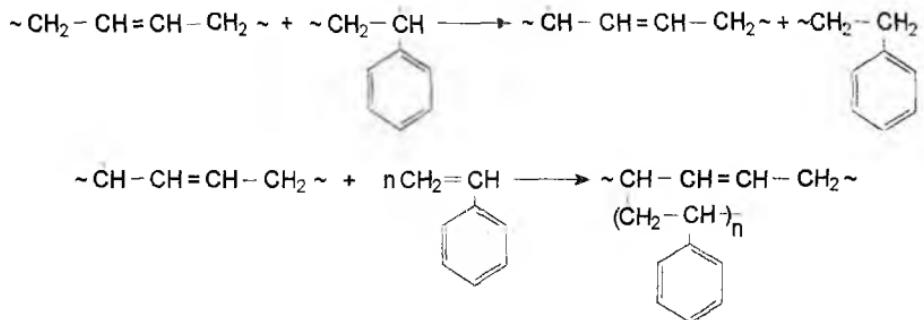
Блок-сополимерлар олишнинг яна бир усули макромолекуласи учларида суриувчи боғлар бўлган полимерлардан олиш. Масалан, аввал СВг<sub>4</sub> иштирокида стиролни полимерлаб, занжир учларида бром атомлари тутган полистирол олинади. Сўнгра ультрабинафша нурлатиш таъсирида углерод-бром боғи узилади, хосил бўлган эркин радикаллардан бошқа мономерни полимерлаш учун инициатор сифатида фойдаланилади:



Блок-сополимерлар олиш учун агар инициаторнинг битта гурухини парчалаб, иккинчисини қолдиришнинг имконияти топилса, дифункционал инициаторларни хам кўллаш мумкин:

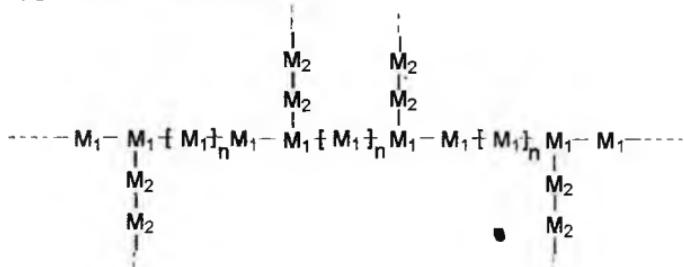


Пайванд сополимерлар радикал полимерланиш жараёнида полимерланётган мономердан занжир узатилиши натижасида макромолекулада радикаллар хосил бўлиши ҳисобига хосил бўлиши мумкин. Кўп ҳолларда занжир узатилиши водород атоми ажраб чикиши билан боради. Масалан, полибутиадиенга стиролни пайвандлаш куйидагича боради:



Бу жараён полибутиадиеннинг хоссаларини модификациялаш учун кенг кўламда амалиётда ишлатилади. Бундан ташқари чизиқли макромолекулаларнинг алоҳида звеноларида осон ажralувчи атомлар ёки гурухлар бўлиши мумкин. Уларнинг макромолекуладан ажраб чикишини термик таъсир, нурлатиш ва ультратовуш билан амалга ошириш мумкин. Бундай атом ёки гурухларнинг ажраб чиккан жойида эркин валентликлар хосил

бўлади ва макромолекула занжирининг турли жойларида бўш валент боғлар тутган полимакрорадикалларга айланади. Бу макрорадикаллар иштирокида полимакрорадикаллар ҳосил бўлишига олиб келувчи мономер полимерланишини иницирлаш мумкин. Ҳар бир янги полимер занжири макромолекуланинг асосий занжирига ёнаки ўсимта шаклида бирикади ва макромолекуланинг молекуляр массасини анчага ошириб тармоқланган тузилиш кўринишини беради:



Асосий занжир ва ён занжир звенолари турли кимёвий таркибга эга. Шундай қилиб, полимакрорадикал полимерланинг усули билан одатдаги сополимерлар ёки блок-сополимерлар тузилишидан кескин ажралиб турувчи ўзига хос структурали сополимерлар олиш мумкин.

Пайванд сополимер синтезида камиди икки жараён – маълум мономерни полимерга пайвандлаб пайванд сополимер ҳосил қилиш ва мономернинг гомополимер ҳосил қилиб полимерланиш содир бўлиши мумкин. Реакция натижасида ушбу икки маҳсулот билан дастлабки полимернинг ўзгармаган кандайдир аралашмаси ҳосил бўлади. Бундай аралашмани бир-биридан ажратиш анча мушкул бўлиб, катта миқдорда органик эритувчилар сарфлашни талаб қиласди.

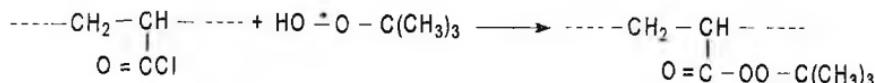
Пайванд сополимерлар синтез қилишнинг кенг тарқалган усуслари қўйидагилардан иборат.

1.  $M_2$  мономернинг  $(M_1)_n$  полимер иштирокида занжир узатилиш жараёни билан полимерланиб пайванд сополимер ҳосил қилиши юқорида кўриб ўтилди.

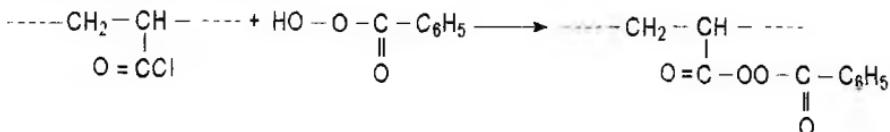
2. Қиздиргандан ёки нурлатганда осон парчаланадиган гурухлар (масалан, пероксидлар)ни полимерга киритиб макрорадикаллар ҳосил қилиш. Бундай радикаллардан бошқа

мономерни полимерлаш учун иницирловчи сифатида фойдаланилади.

Пероксид гурухлар полимерни кислород иштирокида нурлатганда ёки биттаси пероксид ҳисобланган (масалан, изопропил гидропероксида, малеин кислотасининг монопероксида  $HOOC-CH=CH-CO-O-OH$ , перакрил-кислотаси  $CH_2=CH-CO-O-OH$  ва х.к.) икки мономерни чизикли сополимерлаш йўли билан ҳамда поликислота хлорангидридларини трет-бутил гидропероксида билан реакцияга киритиб



ёки бензой кислотаси



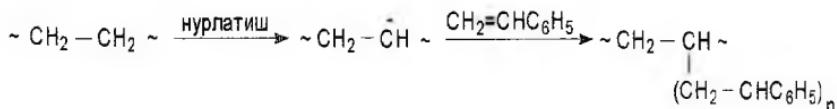
ва х.к. ҳосил қилиниши мумкин.

3. Бифункционал бирикмаларнинг полимер элементтар звеноларидағи функционал гурухлар билан реакцияси. Бу усул билан кўзғалувчи водород атоми тутган полимерларга полиэтиленоксид занжири «пайвандланиши» мумкин. Масалан, поливинил спирти, полиуретанлар, полиамиidlар, крахмал ва целлюлоза асосида ёнаки этиленоксид занжирли пайванд сополимерлар олинган.

Полимер элементтар звеносида функционал гурухлар вазифасини кўшбоғ ҳам бажариши мумкин, бу эса каучукларга бошка мономерларни пайвандлаб модификациялаш имконини беради. Табиий каучукнинг ён занжири полистирол, полиакрилонитрил, полиметилметакрилат, поливинилхлориддан иборат пайванд сополимерлари худди шу усул билан олинган. Бу полимерларнинг аксарияти юқори физик-механик кўрсатгичларга эга бўлиб, полимернинг қариши (эскириши)га жуда баркарор.

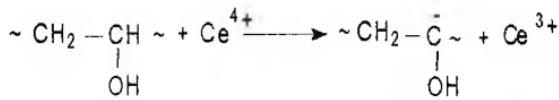
4. Пайвандли сополимерланиш турли хил катализаторлар иштирокида ионли механизм бўйича ҳам кетади. Масалан,  $\text{BF}_3$  ёки  $\text{SnCl}_4$  иштирокида поли- $\alpha$ -метоксистирол билан стиролнинг пайванд сополимерлари синтез қилинган.

5. Полимер радикаллар полимер-мономер аралашмасини ультрабинафша нури (күпинча фотосенсибилизатор иштирокида) ёки ионловчи радиация билан нурлатганда хам ҳосил бўлади. Масалан, полиэтилен-стирол системасига ионлантирувчи нур таъсир эттирилганда стиролнинг пайвандли полимерланишини иницирловчи эркин радикаллар ҳосил бўлади ва полиэтиленнинг пайвандли сополимерини ҳосил қиласди:



Радиолитик усулни икки боскичда амалга ошириш мумкин: аввал мономерсиз полимер нурлантирилади, сўнгра мономер билан аралаштирилади. Пайвандли сополимерланиш қаттиқ полимерда ушланиб қолган кам сонли узоқ яшовчи радикаллар билан иницирланади. Бу усулда гомополимер тутмаган пайванд сополимерлар олинади. Бунда реакция тезлиги полимер ва мономерни биргаликда нурлатгандагига қараганда суст бўлади.

6. Пайвандли сополимерлашни амалга оширишнинг энг самарали усули оксидловчи – қайтарувчи системалар билан иницирлаш бўлиши мумкин. Гидроксил гурухли полимерлар, масалан, поливинил спирти ва целлюлозани церий иони ёки бошқа оксидловчилар билан оксидланиш - қайтарилиш реакциясига киритиб, полимерланишини иницирлай оладиган полимер радикаллар олиш мумкин:

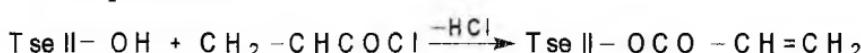


Бундай пайвандлашда гомополимерлар ҳосил бўлмайди, чунки кўпчилик мономерлар церий иони билан реакцияга киришмайди. Шуни таъкидлаш лозимки, оксидланиш – қайтарилиш билан иницирлашни қўллаш фақат специфик функционал гурухлар тутган кам сонли полимерлар билан чегараланган.

Адабиётда пайванд сополимерлар олишнинг бошқа усуллари ҳам учрайди. Масалан, целлюлозани этиленсульфид билан таъсирлантириб меркаптогурухлар киритиш мумкин:

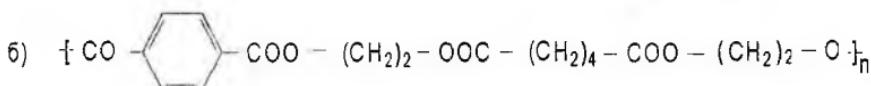
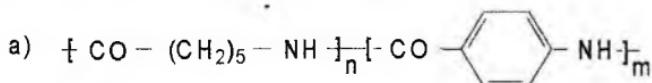


Занжир узатиши усули билан бирикмада пайвандлаш реакциясини ўтказиш мумкин. Худди шу максадда акрил кислота хлорангидриди билан целлюлозани реакцияга киришириб қўшбоғ киритилади:

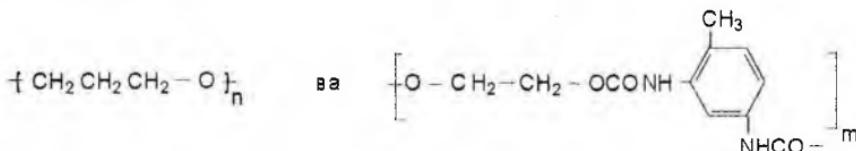


### Назорат саволлари ва машқлар

1. Куйидаги таркибли статистик ва блок-сополимерлар ҳосил бўлиш реакциялари тенгламаларини ёзинг:



2. Сегменти куйидаги таркибли блок-сополимерни қандай синтез қилиш мумкин?



3. Блок- ва пайванд сополимерлар тузилиши бўйича бирбиридан қандай фарқланади?

4. Блок-сополимерлар синтез қилиш усувларини сананг ва таҳлил қилинг.

5. Пайванд сополимерлар олиш усувларини сананг ва уларни таҳлил қилинг.

6. Циклик мономернинг халка очилиши билан полимерлашишга мойиллигини халқа ўлчамига боғлиқлик нуқтаи назаридан изоҳланг.

7. Лактамларнинг анион полимерланишига ацилловчи агент ва фаолланган мономернинг аҳамияти қандай?

8. 220°C да сув билан иницирланган ε-капролактамнинг мувозанатли полимерланишини изоҳланг. Агар  $[C]_0 = 0,352$ ,  $[M]_0 = 8,79$  ва  $[M]_k = 0,484$ , мувозанат вактида полимерланиш даражаси 152 бўлса,  $K_p$  ва  $K_t$  нинг мувозанат қийматларини хисобланг.

Бу ерда  $[M]_k$  – мономернинг мувозанат (критик) концентрацияси;  $[M]_0$  – мономернинг дастлабки концентрацияси.

9. Куйидаги сополимерларнинг ҳосил бўлиш тенгламаларини ёзинг:

- а) пропилен ва стиролнинг блок-сополимери;
- б) стирол ва метилметакрилатнинг пайванд сополимери;
- в) метилметакрилат ва стиролнинг пайванд сополимери;
- г) метилметакрилат ва стиролнинг такорий сополимери.

10. Целлюлозага стиролни пайвандлаш қандай натижага олиб келади ёки целлюлозага қандай хоссани беради?

## VII БОБ. ПОЛИМЕРЛарНИНГ ФИЗИК-КИМЁВИЙ ХОССАЛАРИ

Юқори молекуляр биримларнинг физик-кимёвий хоссалари уларнинг тузилиши билан белгиланади. Полимерларнинг кимёвий тузилиши ва хоссалари орасидаги боғланиш жуда мураккаб бўлиб XX асрнинг ўрталари гача бунинг сабабларини ва моҳиятини тушунтиришнинг имконияти бўлмади, чунки полимер биримларнинг тузилиши ҳақидаги назариялар (айниқса, мицелляр назария, яъни полимерларни коллоидлар деб тушуниш) юқори молекуляр моддаларнинг хоссаларини тушунтира олмади. XX асрнинг буюк қашфиётларидан хисобланган макромолекулаларнинг Штаудингер томонидан очилиши ҳам ҳали узилкесил макромолекула хоссаларини тўлға тушунтира олмади, чунки бу назарияга биноан макромолекулалар узун қаттиқ таёқчасимон ҳолатда бўлади деган тасаввур ҳукм сурарди, бу эса полимерларнинг жуда муҳим қатор хоссаларини тушунтириб беради. Масалан, каучукнинг жуда юқори кайтар деформацияга эга эканлигини макромолекуласининг спиралсимон эканлиги билан тушунтиришга ҳаракат килинар, аммо бу илмий асосланмаган эди.

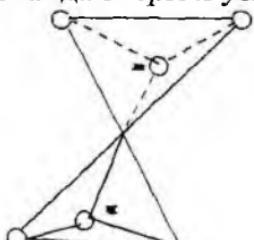
### Макромолекулалардаги ички айланышлар

Макромолекулаларнинг шакли ҳақидаги тўғри тасаввурлар молекулалардаги ҳаракатларнинг хиллари – молекулани ташкил қилувчи алоҳида қисмларининг кашф қилиниши билан пайдо бўлди.

Ички айланма ҳаракат ҳодисасини энг оддий органик бирим – этан ва унинг ҳосилалари мисолида кўрамиз.

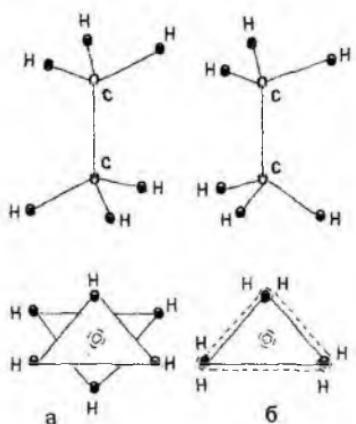
Этан молекуласидаги углерод атомлари водород атомлари билан ковалент боғлар ( $\sigma$ )-боғлар орқали боғланган. Бу эса ўриндошларнинг тетраэдрик шаклда жойланишини таъминлайди, шу билан бир қаторда – боғлар (ковалент боғлар)нинг йўналишлари орасидаги бурчак  $109^{\circ}28'$  ни ташкил килади.

Вант-Гофф иккала тетраэдринг чексиз эркин айланиши, яъни иккала  $\text{CH}_3$  гурӯхнинг уларни боғлаб турувчи кимёвий бօғатрофида айланиши мумкинлигини таҳмин қилди. Молекула қисмларининг бир-бирига нисбатан бундай айланиши молекуладаги ички айланишлар деб номланади. Маълумки эркин айланишда энергия ўзгармайди. Этан молекуласида ҳамма водород атомлари бир хил қийматга эга ва шунинг учун улар фазода қандай жойланишидан катъи назар молекуланинг потенциал энергияси бир хил бўлиши, яъни эркин айланиш бўлиши керак эди. Лекин этан молекуласидаги ички айланиш кимёвий боғланмаган кўшни атомлар орасидаги ўзаро таъсир туфайли эркин эмас, чунки бу энергия жуда кичик қийматга эга.



34-расм. Этан молекуласи модели.

Этан молекуласидаги атомларнинг жойланиши 35а-расмдагидек деб фараз қилсак, молекуланинг потенциал энергияси қиймати  $U_1$  бўлади. Янги ҳолатга ўтиш учун битта

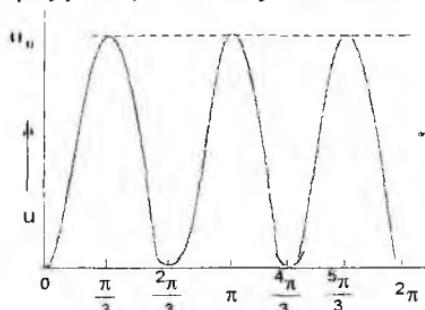


35-расм. Этан молекуласидаги водород атомларининг ҳар хил фазовий жойланиши (пастда молекуланинг сояси). а-цис-ҳолат; б-транс-ҳолат.

$\text{CH}_3$  гурӯхи иккинчисига нисбатан  $60^\circ$  га бурилиши керак (35б-расм). Бу янги ҳолатга  $U_2$  қийматга эга бўлган потенциал энергия тўғри келади.  $\text{CH}_3$  гурӯх яна  $60^\circ$  га бурилганида молекула дастлабки ҳолатига қайтади (35а-расм). Келтирилган мисолдан кўриниб турибдики,  $U_1 \neq U_2$ , яъни бир метил гурӯхининг иккинчисига нисбатан ҳар хил ҳолатлари энергетик жиҳатдан тенг эмас.

Этан молекуласи потенциал энергиясининг метил гурӯхи бурилиш бурчаги  $\varphi$  га боғлиқлиги 36-расмда келтирилган. Молекуланинг потенциал энергияси минимал қийматга эга бўлган ҳолатдан шу энергияси максимал қийматга эга бўлган ҳолатга ўтиши учун зарур бўлган

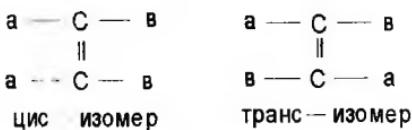
Энергия потенциал түсик дейилади. Этан молекуласидаги айланыш потенциал түсиги ~2,8 ккал/молни ташкил қиласы. Оддий шароитларда молекула нокулай ҳолатдан қулай ҳолатга ўтишга интилади. Этан молекуласининг захира энергияси 2,8 ккал/молдан юқори бўлганда энг қулай ҳолатдан (потенциал чукурлик) энг нокулай ҳолатга (дўнглик) ўтиши мумкин.



36-расм. Этан молекуласи потенциал энергиясининг метил гурухи бурилиш бурчагита боғлиқлиги.

дихлорэтанга; унда ички айланма ҳодисалар ва уларга тўғри келган энергия қийматлари бир қанча бўлади.

Энди таркибида қўшбог бўлган, яъни икки углерод атомига тегишли бўлган икки жуфт электронлар туфайли вужудга келган молекулани кўрамиз. Бунда бир жуфт электронлар одатдаги ковалент  $\sigma$ -боғни ҳосил қиласа, иккинчиси  $\pi$  - боғни ҳосил қиласи.  $\pi$  - боғдаги электрон булатнинг маҳсус конфигурацияси икки углерод атомидаги 4 та ковалент  $\sigma$  - боғнинг белгиланган йўналишини кўрсатади. Бу боғлар бир текислиқда бир-бирига нисбатан  $120^\circ$  бурчак орқали жойлашган бўлиб, қўшбог билан боғланган углерод атомлари орасидаги  $\sigma$  - боғга нисбатан йўналган (36-расм). Углерод атомларида иккита ҳар хил (а ва б) ўриндошлар тутган қўшбоғли бирималарни схематик тарзда қўйидаги формулалар билан ифодалаш мумкин:

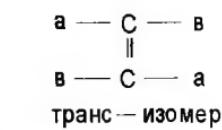


Кўриниб турибдики, этилен ҳосилалари учун қўшбоғга нисбатан ўриндошларнинг турлича жойлашиши туфайли фазовий изомерия (стереоизомерия) бўлиши мумкин. Фазовий изоме-

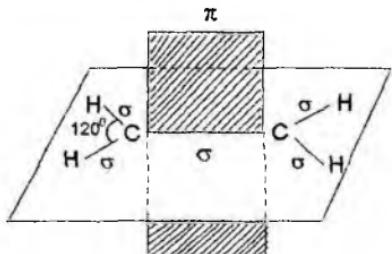
Шундай қилиб молекуладаги иссиқлик ҳаракати туфайли ички айланыш имкониятлари натижасида атомлар фазовий жойланишининг ўзгариши содир бўлади. Бунда кимёвий боғ узилмайди ва молекуланинг конформацияси ўзгарди дейилади. Энди этан молекуласидан бошқа молекулаларга ўтсак, масалан,

дихлорэтанга; унда ички айланма ҳодисалар ва уларга тўғри келган энергия қийматлари бир қанча бўлади.

Энди таркибида қўшбог бўлган, яъни икки углерод атомига тегишли бўлган икки жуфт электронлар туфайли вужудга келган молекулани кўрамиз. Бунда бир жуфт электронлар одатдаги ковалент  $\sigma$ -боғни ҳосил қиласа, иккинчиси  $\pi$  - боғни ҳосил қиласи.  $\pi$  - боғдаги электрон булатнинг маҳсус конфигурацияси икки углерод атомидаги 4 та ковалент  $\sigma$  - боғнинг белгиланган йўналишини кўрсатади. Бу боғлар бир текислиқда бир-бирига нисбатан  $120^\circ$  бурчак орқали жойлашган бўлиб, қўшбог билан боғланган углерод атомлари орасидаги  $\sigma$  - боғга нисбатан йўналган (36-расм). Углерод атомларида иккита ҳар хил (а ва б) ўриндошлар тутган қўшбоғли бирималарни схематик тарзда қўйидаги формулалар билан ифодалаш мумкин:



риянинг бу кўриниши *цис-транс-изомерия* деб аталади. Бунга малеин ва фумар кислоталари мисол бўла олади.



37-расм. Этилен молекуласи модели.

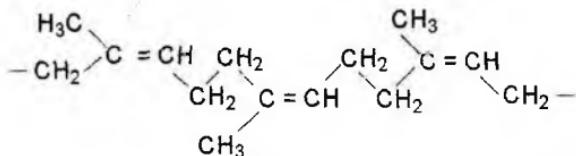
тикланишига олиб келади деган фикрни билдиради, лекин кимёвий боғнинг узилиши катта микдордаги энергияни талаб килади. Одатдаги ҳароратларда иссиқлик ҳаракатининг энергияси (молекуланинг кинетик энергияси) кимёвий боғ энергиясидан анчагина кам. Шунинг учун бир стереоизомернинг бошқасига айланиши кузатилмайди, аммо ҳарорат юқори бўлган ҳолатларда бундан мустасно.

Шундай килиб, молекула бир қисмининг иккинчисига нисбатан бурилиши кимёвий боғнинг узилиши билан ҳам, узилмаслиги билан ҳам содир бўлиши мумкин. Иккинчи ҳолатда бурилишдан аввал ва кейин молекула ҳар хил конфигурацияга эга бўлади, яъни атомлар фазода турли ҳолатларни эгаллайди.

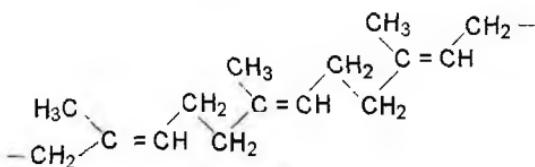
Иссиқлик ҳаракати таъсирида ёки ташқи таъсир натижасида кимёвий боғ узилмасдан содир бўладиган молекула шаклининг ўзгариши *конформация* ўзгариши дейилади. Кимёвий боғлар узилмасдан бир-бирига айланадиган молекуланинг энергетик жиҳатдан тенг бўлмаган шакллари *конформация* дейилади.

### Полимер занжирининг конформацияси. Занжир букилувчанлиги

Полимернинг узун занжири турлича конфигурация ва конформация шаклларида бўлиши мумкин. Масалан, 1,4- ҳолатда изопрен қолдиқларидан тузилган занжир иккита барқарор конформацияда: *цис* – конфигурация (табиий каучук) ва *транс*-конформацияда (гуттаперча) бўлиши мумкин.



цис — изомер  
(табиий ка учук)



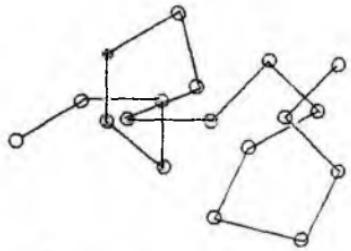
транс — изомер  
(гуттаперча)

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 бир-бирига нисбатан эркин айланышидандир.

Углерод атомлари фактат боғлар билан боғланган алохиди олинган полимер занжирини кўриб чикайлик. Бундай занжир звенолари иссиқлик харакатида бўлади, яъни бир звено қўшни звенога нисбатан айланади. Бундай занжирнинг валент бурчаклари белгиланмаган бўлиб, айланиш  $\sigma$ -боғлар атрофида эркин бўлсин деб фараз қиласайлик. Бундай занжир эркин аъзоланган деб аталиб, фазода қўшни звенолар ҳолатидан қатъи наъзар ҳар қандай ҳолатни эгаллаши мумкин. Бундай занжир ҳар хил конформацияда бўлиши мумкин, яъни у ўта букилувчандир (38-расм). Полимерларнинг реал занжирли молекулаларида валент бурчаклар аниқ қиймат ( $109^{\circ}28'$ ) га эга бўлиб, звеноларнинг айланма харакати натижасида ўзгармайди. Белгиланган валент бурчакли занжирда ҳар бир звено ҳолати ёнидаги звенога боғлиқ бўлади (38-расм). Шунинг учун эркин айланиш бўлади деб фараз қилинганда ҳам бундай занжир эркин аъзоланган занжирга қараганда кам сонли деформацияни эгаллайди, лекин у ҳам яхши букилиш хусусиятига эга бўлади.

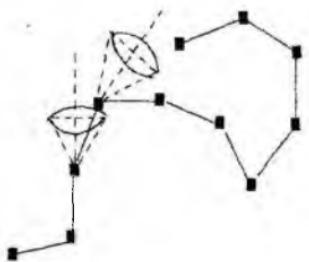
С.Е. Бреслер<sup>1</sup> ва Я.И. Френкель полимер молекулаларидаги ички айланиш бир-бири билан кимёвий боғланмаган атомлар таъсири натижасида тормозланишини кўрсатдилар.

<sup>1</sup>Бреслер Семен Ефимович (1909-1983 й.) – рус физик-химёгари ва биофизиги.



38-расм. Эркин аъзотланган занжир конформациялари.

даражасига таъсир қилувчи у ёки бу хилдаги молекулалараро таъсирлар бўлади, лекин бу ўзаро таъсирларни хисобга олиш мураккаб вазифа. Шунинг учун бундай таъсирларни хисоблашда ички молекуляр таъсирларни хисобга олиш билан чегараланилади. Икки хил ички молекуляр таъсир бўлади:



39-расм. Белгиланган (фиксацияланган) валент бурчакли занжир конформациялари.

Шундай қилиб, полимер макромолекуласининг потенциал энергияси молекуланинг бир кисми иккинчи қисмiga нисбатан бурилганида ички молекуляр таъсир натижасида ўзгаради.

Агар занжирдаги звено бир ҳолатининг потенциал энергиясини  $U_1$ , иссиқлик ҳаракати туфайли вужудга келган ҳолатини  $U_2$  десак, бир ҳолатдан иккинчи ҳолатга ўтиш энергияси  $\Delta U = U_2 - U_1$  бўлади (40-расм). Энергиялар фарқи  $\Delta U$  полимер занжирининг букилувчанлигини белгилайди ва у термодинамик букилувчанлик дейилади. Занжирнинг термодинамик букилувчанлиги унинг конформацион ўзгаришларга қобилияти ҳакида

Бу битта макромолекуладаги атомларнинг ўзаро таъсири (ички молекуляр таъсир) ва қўшни занжирлардаги звенолар атомлари ўзаро таъсири (молекулаларро таъсир) натижасида бўлиши мумкин. Реал системаларда полимер молекулалари ўзига ўхшаш молекулалар билан ўралган, шунинг учун айланишнинг тормозланиш

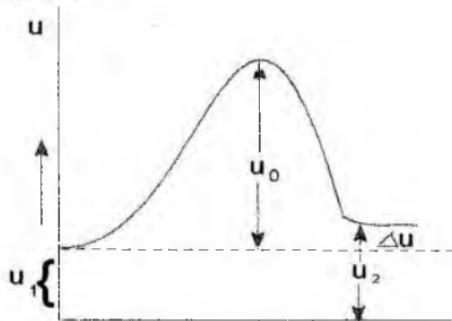
1. Яқин тартибли ўзаро таъсир, яъни ораларидаги масофа яқин бўлган атомлар ва атомлар гурухлари таъсири, масалан, қўшни звенолар атомлари орасидаги таъсир.

2. Узоқ тартибли ўзаро таъсир, яъни занжирдаги бир-биридан анча узоқ масофада жойлашган звенолардаги атомлар ёки атомлар гурухи орасидаги таъсир. Бундай таъсир факат узун занжир жуда букилган ҳолатда бўлиши мумкин.

макромолекуласининг потенциал

тасаввур қилиш имконини беради, лекин букилишдан ташқари бир ҳолатдан иккінчи ҳолатта үтиш тезлиги хам катта ахамиятга эга. Конформацион үзгаришлар тезлиги активацион ёки потенциал түсіңдер нисбати ( $U_0$ ) га ва ташқи таъсирлар энергиясы (иссиқлик харакати, механик ёки бошқа таъсир күчлар)га бөғлиқ.  $U_0$  қиймати қанча катта бўлса звенолар бурилиши шунча секин амалга ошади, демак, букилувчанлик шунча кам бўлади.

Шунинг учун  $U_0$  – кинетик букилувчанликни тавсифлайди. Термодинамик ва кинетик букилувчанлик бир хил бўлмаслиги хам мумкин; занжир термодинамик букилувчанлиги юқори бўлса, бурилишлар тезлиги суст бўлади, яъни занжир жуда каттик бўлади.



40-расм. Углеводородли занжир айланиппи фаолланиш тириясининг звено бурилиши бурчагига бөғлиқлиги.

Конформациянинг ўлчами назарий жиҳатдан эркин аъзоланган макромолекула учун ҳисобланиши мумкин. Бу макромолекула, масалан, ўралма шаклида бўлиши мумкин. Шунинг учун хам макромолекуланинг маълум конформацияси ўлчами сифатида унинг икки четки қисми орасидаги масофа ( $h$ )ни таклиф қилинган.  $h$  нинг қиймати 0 дан  $l$ -гача бўлиши мумкин. Бу ерда  $l$ -макромолекуланинг ёйилган деб қарагандаги узунлиги. Масалан: молекуляр массаси 280000 га teng бўлган полизтиленда 20000 та  $C - C$  боғи бор. Ҳар бир  $C - C$  боғининг узунлиги 0,154 нм бўлса, тўла ёйилган деб ҳисобланган узунлиги  $l = 20000 \cdot 0,154 = 3080$  нм = 0,00308 мм бўлади, лекин амалда бу узунликда макромолекула туролмайди, чунки звенолар орасида валент бурчаклари сақланиши керак ва макромолекула маълум

Шундай қилиб, полимер макромолекулалари иссиқлик харакати ва атом ҳамда гурӯхларнинг бошқа молекулалар-аро таъсир натижасида маълум конформацион кўринишга эга бўлади. Макромолекулаларнинг турли конформацияда бўла олиши эса уларнинг букилувчанлиги билан тушунтирилади, лекин ҳар бир конформация маълум ўлчамга эга.

конформацияяга эга бўлади. Бундай макромолекула фақат қисман ҳаракат қилиши мумкин. Демак,  $n$  мономер звеноларидан ташкил топган реал занжирни  $N$  та мустақил статистик элементлардан (қисмлардан) ташкил топган деб караш мумкин. Бу қисмларнинг ҳаракати бир-бирига боғлик эмас. Узунлиги  $A$  бўлган ана шундай макромолекулалар қисмларини *термодинамик сегмент* деб аталади. Бу Кун<sup>1</sup> сегменти деб ҳам юритилади. Ҳар бир сегмент  $S$  – мономер звеноларидан ташкил топган бўлиб, сегментларнинг сони  $N = \frac{\bar{p}}{S}$  бўлади.



41-расм. Занжирнинг турли хил конформациялари ( $h$ -занжир учлари орасидаги масофа).

уларнинг ҳосил бўлиш формуласи билан хисобланиши мумкин:

$$W(h) = \left( \frac{3}{2\pi \cdot N \cdot A^2} \right)^{0.5} \cdot 4\pi \cdot e^{-\frac{3h^2}{2N \cdot A^2}} \cdot h^2 \quad (7.1)$$

бу ерда,  $h$  – ўралган занжир учлари орасидаги масофа;  $N$  – занжирдаги звенолар сони;  $A$  – звено узунлиги. Бу тенглама график усулда 42-расмдаги кўринишга эга. Расмдан кўриниб турибдики,  $h = 0$  бўлган ҳолат, яъни макромолекуланинг энг буралган ҳолати ёки  $h = 1$  бўлган ҳолат, бошқача қилиб айтганда, макромолекуланинг энг ёйилган ҳолати амалда жуда кичик эҳтимолликка эга. 42-расмдаги  $h_m$  га тўғри келган ҳолат энг катта эҳтимолликка эга. Шу ҳолатга тўғри келган макромолекула конформациясининг ўлчами

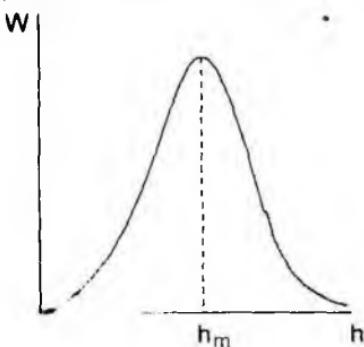
<sup>1</sup>Кун Рихард (1900-1967) – немис кимёгари. Нобель мукофоти совриндори.

$$h_m^2 = \frac{2}{3} N \cdot A^2 \quad (7.2)$$

ифодага тенг бўлади. Бунда  $dw/dh = 0$  деб олинади. Эркин тъюланган макромолекула учун икки учи орасидаги ўртача квадратик масофани ҳисоблаш қабул килинган бўлиб, у қўйидаги тонглама билан топилади:

$$(h_{spk})^{0.5} = N^{0.5} \cdot A \quad (7.3)$$

Бунда,  $N$  – сегментлар сони;  $A$  – сегмент узунлиги.

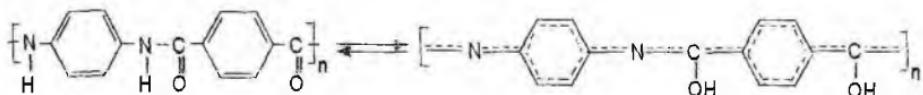


42-расм. Макромолекуланинг икки учи орасида молекулалар таъсими маниш эгриси.

Шундай қилиб, букилувчанликни баҳолаш учун Кун сегменти  $A$  ни топишни кўрдик. Юкоридаги ибораларни таҳлил қилганда, сегментнинг қиймати термодинамик тушунчага эга лигини эслаб, макромолекуланинг аниқ ўлчанганди бир кисми деб қараш керак эмас.  $A$  – эса звено узунлиги деб қаралиши керак, шунинг учун  $A$  нинг қиймати қанча

кагта бўлса, букилувчанлик шунча кичик бўлади. Сегментнинг қиймати ҳам қанча катта бўлса, букилувчанлик шунча кичик бўлади. Демак, полимер макромолекулалари букилувчанлиги уларни ташкил этувчи звеноларнинг кимёвий тузилишига боғлиқ. Масалан, полимерлар орасида полидиметилсилоксаннинг букилувчанлиги жуда катта ҳисобланади. Бу полимер учун  $A = 14 \text{ \AA}$ , сегменти эса 5 мономер звеносидан иборат. Полиамилларда -  $\text{NHCO}$  боғларининг молекулаларо таъсири кучли звеноларнинг бир-бирига нисбатан ҳаракати қийин, аммо полиамилларда амид боғлари бир-биридан узокроқ жойлашса, яъни улар орасида -  $\text{CH}_2$  – гурӯхлар бўлса, букилувчанлик ортади. Лекин амид боғлари бир-бирига яқин турса, айниқса, агар полимер факат амид боғларидан ташкил топса, букилувчанлик жуда камайиб кетади ва  $A$  нинг қиймати  $500 - 100 \text{ \AA}$  гача стиши мумкин.

Поли-п-фенилентерефталамид полимерининг тузилишини таҳдил қиласайлик. Бу полимерда фенилен гурӯҳлари амид гурӯҳлари билан жуда таъсирчан тузилишга эга:



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

### Полимер занжири букилувчанлигини белгиловчи омиллар

Макромолекула букилувчанлигини белгиловчи омиллар қўйидагилардан иборат: айланишнинг потенциал тўсиғи қиймати, полимернинг молекуляр массаси, ўриндошлар ўлчами, ҳарорат ва чокланган макромолекулалар орасидаги кўндаланг боғлар зичлиги.

*Айланиш потенциал тўсиғи.* Юқорида кўрсатиб ўтилганидек, айланиш потенциал тўсиғи қиймати ички молекуляр ва молекулалараро таъсирга боғлиқ. Молекулалараро таъсирларни хисобга олиш нихоятда мураккаб бўлгани учун, одатда назарий хисоблашларда изолирланган макромолекуланинг ҳолати инобатга олинади, яъни полимерлар занжиридаги айланишилар потенциал тўсиқлар қиймати газсимон қуи молекуляр аналогларнинг термодинамик хоссалари асосида ҳисобланган қийматларга тенг деб олинади.

Шуни таъкидаш лозимки, буни жуда ҳам тўғри деб бўлмайди. Реал полимерларда доим кузатиладиган молекулалараро таъсир фақат ички молекуляр таъсир асосида ҳисобланган потенциал тўсиқ қийматини кескин ўзгартириб юбориши мумкин. Шу сабабли, изолирланган ҳолатдаги қаттиқ занжир, ўзига ўхшаш занжирлар билан ўралган бўлгани учун нисбатан букилувчан занжирга айланади. Масалан, полиакрил- ва полиметакрил кислоталарнинг изолирланган занжирлари - COOH гурӯҳларнинг кучли ички молекуляр таъсири оқибатида қаттиқ бўлиши керак. Конденсирланган фазада - COOH

гурухларнинг молекулалараро таъсири айланиш потенциал түсигини пасайтиради, занжирлар букилувчан бўлиб ўралма ҳолатга ўтади ва глобула шаклини олади. Бунинг акси ҳам булиши мумкин, изолирланган ҳолатдаги букилувчан занжирлар конденсиранган фазада молекулалараро кучли таъсир натижасида бирмунча қаттиқ макромолекулаларга айланади.

*Карбокетжирли полимерлардан энг кичик кутбланганикка юқори молекуляр углеводородлар эга бўлади. Уларда занжирдаги ички молекуляр таъсирлар катта эмас ва конформацион Ўтиришлар энергияси бирмунча кичик. Тўйинган юқори молекуляр углеводородларда  $\Delta U$  ва  $U_0$  нинг қийматлари катта эмас, полимер молекулалари занжири юқори букилувчанликка иш бўларга полиэтилен, полипропилен, полизобутилен мисол бўлади. Айниқса, занжирдаги оддий боғ ёнида кўшбог тутган микромолекулаларда айланиш потенциал тўсиғининг қиймати жуди кичик. Бундай полимерларга полизопропилен, полибутилен каби жуда букилувчан занжирли полимерлар мисол бўлади.*

Полимер молекуласига кутбли гурухлар тутувчи ўриндошлиарнинг киритилиши ички молекуляр ва молекулалараро таъсирларнинг кучайишига олиб келади. Бунда киритилган гурухларнинг қутбланиш даражаси, занжир бўйлаб улар орасидаги масофа ва уларнинг жойлашиш симметриклиги катта аҳамиятга ишади.  $\text{CH}_3 - \text{NO}_2$  ( $\mu \approx 3,4D$ ) гурухлар катта қутблиликка;  $\geq \text{C} - \text{Cl}$ ,  $\text{OH}$  ( $\mu \approx 1,8 - 1,9D$ ) гурухлар эса кичик қутблиликка эга.

Агар занжир бўйлаб кутбли гурухлар ўзаро таъсирлашадиган даражада бир-бирига яқин жойлашган бўлса, занжир ионоларининг фазода баъзи жойлашиши энергетик жихатдан ишади барқарор бўлади. Бошқа ҳолатга ўтиш, яъни занжир конформацияларининг ўзгариши катта потенциал тўсиқларни сингиб ўтишини талаб қиласи. Шунинг учун бундай полимерлар занжирлари кам букилувчанликка эга (қаттиқ) бўлади. Бундай полимерларга мисол сифатида полиакрилонитрил, поливинилхлорид, поливинил спирти ва х.к.ларни кўрсатиш мумкин.

Агар қутбли гурухлар занжир бўйлаб анча сийрак (бир-биридан узук масофада) жойлашган бўлса, улар орасида амалда таъсир кўринмайди. Бундай полимерларда айланиш потенциал тўсиқлари қиймати катта бўлмайди ва макромолекулалар юқори

термодинамик ва кинетик букилувчанликка эга бўлади (масалан, полихлоропрен, бутадиен-нитрил каучуги ва бошқалар).

Кутбли гурухлар орасидаги масофанинг занжир букилувчанлигига таъсирини бутадиен ва акрилонитрил сополимерларида кузатиш мумкин. 18% акрилонитрил тутувчи сополимерда (СКН-18) занжир букилувчанлиги полибутадиен занжириникига яқин бўлади. Нитрил гурухлар микдорининг сополимер молекуласида ортиши билан букилувчанлик камаяди ва занжир каттиқлашади.

Ички молекуляр таъсир катталигига кутбли гурухларнинг жойлашиши ҳам таъсир қиласи. Кутбли ўриндошларнинг фазода уларнинг электр майдонлари бир-бирини ўзаро компенсация-лайдиган тарзда жойлашганда макромолекуланинг дипол моментлари йиғиндиси нолга teng бўлади ва макромолекула ўзини кутбсиздек тутади ҳамда потенциал тўсик кичик қийматга, демак, занжир юқори термодинамик ва кинетик букилувчанликка эга бўлади. Тетрафторэтилен ва поливинилхлорид занжирларида  $C - F$  ва  $C - Cl$  боғлар симметрик жойлашганлиги сабабли букилувчан бўлади.

*Гетерозанжирли полимерларда айланиш  $C - O$ ,  $C - N$ ,  $Si - O$ ,  $C - C$  ва ҳ.к. боғлар атрофида содир бўлади.* Мазкур боғлар атрофида айланиш потенциал тўсиги катта бўлмаганлиги сабабли полиэфирлар, полиамиллар, силикон каучуклар, полиуретанлар, полизексидлар молекулалари занжири букилувчан бўлиши керак, лекин уларнинг букилувчанлиги кучли молекулаларро таъсир билан чегараланиши мумкин, айниқса, қўшни занжир звенолари орасида, масалан, полиамиллардаги каби мустахкам водород боғлари хосил бўлганда бу якъол намоён бўлади. Мустахкам молекулаларро боғлар хосил бўлганда, нафакат шу жараёнда иштирок этувчи звенолар, балки уларга туташган звенолар харакатчанлиги чегараланади, яъни занжир букилувчанлиги камаяди. Шунга кўра, полиамиллар полиэтиленга қараганда каттиқрок занжирли ҳисобланади.

Қаттиқ занжирли гетерозанжирли юқори молекуляр бирикмалардан бири катта микдорда кутбли -  $OH$  гурухлари тутган цеплюзоза ҳисобланади. Цеплюзоза макромолекуласи учун бирмунча ички молекуляр ва молекулаларро таъсир ва юқори айланиш потенциал тўсиги характерли.

*Полимернинг молекуляр массаси.* Айланиш потенциал тўсиги бир-бири билан яқин масофада жойлашган звенолар таъсири билан боғлик бўлгани сабабли айни занжирнинг бошқа звенолари таъсири бир неча звенолар орасида намоён бўлмайди. Бундан бир хил кимёвий тузилиши чизиқли полимерлардаги звеноларнинг бурилиш имконияти занжир узунлигига боғлик бўлмайди деган холоса келиб чикади. Шундай килиб, битта полимер молекуляр массаси ортиши билан ўзгармайди, аммо бунда конформацион ўзгаришлар имкониятлари сони ортади.

Айтайлик, учта звенодан иборат молекула ўзгармайдиган валент бурчакда бир нечта конформацияни қабул қилиши мумкин бўлсин. Тўрт звенодан иборат молекула энди кўпроқ конформацияяга эга бўлади. Звенолар сони, яъни полимерланиш даражаси ортиши билан занжир қабул кила оладиган конформациялар сони ортади. Шунинг учун айланиш потенциал тўсигининг юқори қийматларида жуда узун занжир таёқсимон ўмас, ўралма шаклни олади.

*Фазовий тўр зичлиги.* Кучли молекулалараро таъсир звенолар ҳаракатчанлигини сусайтиради. Молекулалараро боғларга караганда анча мустахкам кимёвий боғларнинг (масалан, чокланган полимердаги) мавжудлиги звенолар ҳаракатчилигига янада кучли таъсир қиласи.

Агар занжирларни бирлаштириб турган кимёвий боғлар сийрак, яъни кўндаланг боғлар орасидаги занжир бўлаклари анча катта бўлса, айни тузилишга эга бўлган полимер учун ҳарактерли бўлган кўпчилик звенолар ҳаракатчанлиги ўзгармай қолади. Ҳемак, сийрак фазовий тўрсимон тузилишга эга полимер занжирининг букилувчанлиги худди шундай тузилиши чизиқли полимер букилувчанлигидан фарқ қилмайди. Масалан, бироз вулканланган (2-3% олтингутурт) табиий каучук занжирининг букилувчанлиги, вулканланмаганникideк бўлади. Полимердаги букилувчанликка мутасадди бўлган занжир бўлакларида кўндаланг боғлар сонининг ортиши билан айни бўлаклар кичрайиб боради ва ниҳоят жуда зич кўндаланг боғли тўрсимон полимернинг занжирлари букилувчанлигини бутунлай йўқотади.

*Ўриндошлар ҳажми.* Ўлчами ва массаси катта ўриндошлар звенолар айланишини қийинлаштиради. Бундай ўриндошлар

тутган занжирларнинг конформацион ўзгаришларига катта вакт талаб қилинади ва етарли юқори бўлмаган ҳароратларда амалда содир бўлмайди. Масалан, таркибида оғир фенил гурухлар бўлган полистирол молекуласининг занжири хона ҳароратида ўз конформацияларини ўзгартирмайди, яъни ўзини қаттиқ полимер сифатида тутади.

Оғир ўриндошлар сонининг занжир букилувчанлигига таъсирини бутадиен ва стирол сополимерида кузатиш мумкин. Фенил ўриндошларнинг катта бўлмаган микдорида ва уларнинг занжир бўйлаб сийрак жойлашганида (СКС-10, СКС-30) улар занжир букилувчанлигига таъсир қилмайди. Фенил гурухлар сонининг ортиши занжир букилувчанлигининг камайишига олиб келади. Юқори термодинамик букилувчанликка эга полистиролда хона ҳароратида занжирнинг кинетик букилувчанлиги жуда кичик бўлади.

Битта углерод атомида иккита ўриндош, масалан, -CH<sub>3</sub> ва -COCH<sub>3</sub> гурухлар бўлса, занжир букилувчанлиги сезиларли равишда камаяди. Масалан, полиметакрилатлар занжирининг букилувчанлиги полиакрилатларнига қараганда анча қаттиқ бўлади. Поли-а-метилстирол занжирлари полистирол занжирларига нисбатан юқори қаттиқликка эга ва ҳ.к.

*Ҳарорат.* Молекуланинг кинетик энергияси ҳарорат қўтарилиши билан ортади. kT қиймати айланиш потенциал тўсиғи қийматидан кичик бўлса, занжир звенолари факат амплитудаси ҳарорат қўтарилиши билан ортадиган айланма тебранишда бўлади. kT қиймати потенциал тўсиқ энергияси қиймати билан солишириш даражасига етганда, звенолар бир-бирига нисбатан эркин айлана бошлайди, шунинг учун ҳарорат қўтарилиши билан звеноларнинг айланиши анча эркинлашади.

Таъкидлаш жоизки, айланиш потенциал тўсиғининг қиймати ҳарорат ўзгариши билан кам ўзгаради, аммо ҳарорат қўтарилиши звенолар бурилиш тезлигини оширади. Шунинг учун барча полимерларда занжирнинг кинетик букилувчанлиги ҳарорат қўтарилиши билан ортади.

Полимерлар букилувчанлигига кўра икки синфга: каучук-симон полимерлар ва пластик массаларга бўлинади.

*Каучуксимон полимерларга* юқори букилувчанликка эга бўлган (хона ҳароратларида) полимерлар киритилади. Хона

Ҳароратида занжири қаттиқ бўлган полимерлар *пластик массалар* дейилади, аммо бундай синфлаш шартли бўлиб, кинетик букилувчанликнинг ҳароратга боғлиқлигини назарда тутмайди (яъни ҳарорат кўтарилиши билан занжир букилувчилиги ортади ва, ҳатто, қаттиқ занжир ҳам букилувчан бўлиб қолини мумкин). Масалан, пластик массалар киздирилганда *каучуксимон* полимерларга (поливинилхлорид, полистирол ва башкабилар), каучуклар эса ҳарорат пасайиши билан қаттиқ пластик массаларга айланиши мумкин. Бу шарт, ҳатто хона ҳироратларида ҳам пластик масса ёки каучуксимон полимерлар *хоссаларини* намоён қиласидиган полимерларда якъол кўринади. Бу полимерлар букилувчан занжирдан иборат бўлгани учун осон кристалланади. Булар кристалл ҳолларда пластик масса, аморф ҳолатда эса каучуксимон полимерлар бўлади.

## Полимер зритмалари

Юқори молекуляр бирикмалар қуий молекуляр бирикмаларда эриш қобилиятига эга. Ҳосил бўлган зритмалар молекуляр-кинетик хоссалари бўйича (осмотик босимнинг жуда настлиги, диффузия тезлигининг кичикилиги, ярим ўтказгич мембранаалардан ўта олмаслиги) коллоид зритмаларни эслатади. Бундай ўхшашликнинг сабаби шундан иборатки, иккала хил ҷигитмадаги заррачаларнинг ўлчами бир-бирига яқин бўлиб, оддий молекулаларда бунинг аксиdir, лекин полимер зритмалари коллоид зритмалардан тубдан фарқ қиласиди. Коллоид зритмалардаги харакатчан заррачалар мишелла шаклида, яъни Ван-дер-Ваальс кучлари ёрдамида bogланган молекулалар йигиндиси шаклида бўлади, полимерларда эса ҳаракатчан заррачалар жуда катта ўлчамга эга бўлган мустақил молекулалардир. Шундай қилиб, полимер зритмалари коллоид зритмалардан фарқ қиласиди ва оддий зритмаларга ўхшаб бир жинсли ва термодинамик барқарор бўлиб, стабилизаторсиз ҳам турғун бўла оладилар.

Эриш шима? Эриш – бир компонентнинг иккинчи компонентда тарқалишининг ҳусусий ҳолидир. Эриш даврида ҳосил бўладиган чин зритмалар қуийдагилар билан тавсифланади:

- 1) компонентлар орасидаги мойиллик;
- 2) эриш жараёнининг ўз-ўзича бориши;

- 3) вакт ўтиши билан эритма концентрациясининг ўзгармаслиги;
- 4) бир жинслилик;
- 5) термодинамик барқарорлик ва бошқалар.

## Полимерларнинг бўкиши ва эриши

Юқори молекуляр бирикмалар, худди қуий молекуляр моддаларга ўхшаб, ҳар қандай суюқликларда эрийвермайди. Баъзи бир суюқликларда полимер ўз-ўзича эриса, баъзиларида умуман эримаслиги мумкин. Масалан, полистирол бензолда ўз-ўзича эрийди, лекин сувда мутлако эримайди. Желатин эса сувда яхши эриб, спиртда эримайди. Демак, биринчи кўрсатилган ҳолларда полимер ва эритувчи орасида ўзаро мойиллик кузатилади, бошқа ҳолларда эса мойиллик кузатилмайди.

Юқори молекуляр бирикмаларнинг эриши қуий молекуляр бирикмаларнинг эришидан фарқ қиласди.

Юқори молекуляр бирикмаларнинг эриш жараёнини тўрт босқичга бўлиш мумкин:

- 1) полимер-эритувчи системаси гетероген – полимер ва қуий молекуляр эритувчи фазаларидан иборат;
- 2) система гетероген – битта фаза қуий молекуляр суюқликнинг полимердаги эритмаси (бўккан полимер), иккинчиси эса – қуий молекуляр суюқлик;
- 3) система гетероген – битта фаза қуий молекуляр суюқликнинг полимердаги эритмаси, иккинчиси эса – полимернинг шу суюқликдаги эритмаси;

4) Система гомоген – макромолекулаларнинг қуий молекуляр суюқликда тўлиқ эриши натижасида иккала фаза ҳам айнан бир хил бўлади.

Демак, полимер эришдан олдин бўқади, яъни бўкиш эришнинг биринчи босқичидир. Бўкиш даврида юқори молекуляр модда қуий молекуляр суюқлик – эритувчини ютади, унинг оғирлиги ортади, юмшоқ ва чўзилувчан бўлиб қолади, ҳажмини 10-15 марта орттиради.

Юқори молекуляр бирикмаларнинг эриш даврида эритувчи молекулалари дастлаб полимер модда орасида тарқалади ва натижада бўкиш жараёни кузатилади. Эритувчи молекулалари,

асоси, аморф полимернинг макромолекулалари орасидаги гомакларда жойлашади ва аста-секин макромолекулаларни бир-биридан ажратади. Вакт ўтиши билан макромолекулалар орасидаги боғланиш сусайди ва макромолекулалар аста-секин ғригумичи молекулалари орасида таркалади, натижада чин эритма ҳосил бўлади. Кўриниб турибдики, бўкиш эриш олдидан **буладиган** кинетик эффектдир. Полимернинг молекуляр массаси **қанчалик** катта бўлса, унинг эриши ва бўкиши шунча қийинилишида ва, аксинча, қанчалик молекуляр масса камайса шунчалик полимернинг эриши қўйи молекуляр моддаларнинг ғриганига ўхшаб кетади. Ҳакикатан ҳам қўйи молекуляр модда ғриганида эриган модданинг молекулалари эритувчи молекулалари орасида таркалади, яъни бўкиш жараёни кузатилмайди.

Бўкиш чексиз ва чекли бўлади.

**Чексиз бўкиш.** Юқорида таъкидланганидек чексиз бўкиш ғриганинг биринчи боскичи бўлиб, полимер занжирлари бир-биридан ажрайди ва қўйи 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 марта фарқ қиласди. Одатда қўйи молекуляр ғритувчининг молекулалари жуда ҳаракатчан бўлади ва полимерга эритувчи қўшилганда суюқлик молекулалари полимер орасига кирабошлади; кам ҳаракатчан бўлган макромолекулаларнинг қўйи молекуляр суюқлик фазасига тарқалиши эса узоқ вакт талаб қиласди. Демак, полимернинг эриш жараёни узоқ вакт давом этади ва эришдан олдин доим бўкиш кузатилади.

Бўккан полимер, яъни қўйи молекуляр суюқликнинг полимерлари эритмаси маълум вакт тоза суюқлик билан биргаликда мавжуд бўлади. Сўнгра макромолекулалар бир-биридан ажрай бошлайди ва аста-секин эритувчи молекулалари орасига тарқаб бир жинсли эритма ҳосил қиласди. Демак, чексиз бўкиш икки суюқликнинг ўзаро аралашмасига ўхшаган жараёндир. Унинг **Ўтига ҳос** фарки компонентлардан бирининг занжирсимонлиги ва букилуиччалигидандир. Шунинг учун агар полимер молекулалари сферик түзилишига шта бўлса, улар эриш даврида бўкмайди. Масалан, молекуляр массаси 800000 бўлган гликоген

молекулалари сферик тузилишга эга бўлганлиги учун эриш даврида бўкмайди.

Чекли бўкиши. Бўкиш ҳар доим ҳам эриш билан тугавермайди. Кўпинча жараён маълум бўкиш даражасига етиши билан тўхтайди. Бунинг сабаби полимер билан эритувчининг чекли аралashiшидир. Натижада жараён охирида системада иккита фаза ҳосил бўлади - юкори молекуляр бирикманинг эритувчидаги тўйинган эритмаси ва эритувчининг полимердаги тўйинган эритмаси (ивик). Бундай чекли бўкиш доимо мувозанатда бўлади, яъни маълум даражагача бўккан полимернинг ҳажми ўзгармас бўлиб қолади (агар системада кимёвий ўзгариш бўлмаса). Чекли бўкишнинг бундай тури суюқликларнинг чекли аралashiшига ўхшашибдири. Чекли эриш билан борадиган бўкишни поливинилхлорид - ацетон ва полихлоропрен - бензин системаларида кузатиш мумкин.

Чизиқли ва тўрсимон полимерларнинг бўкиши бир-биридан фарқ қиласи. Чизиқли полимерлар учун бу жараён икки суюқликнинг чекли аралashiшига ўхшашибдири; маълум шароитда (яъни ҳарорат ёки компонентлар концентрациясининг маълум кийматида) чекли бўкиш чексиз эришга ўтиши мумкин.

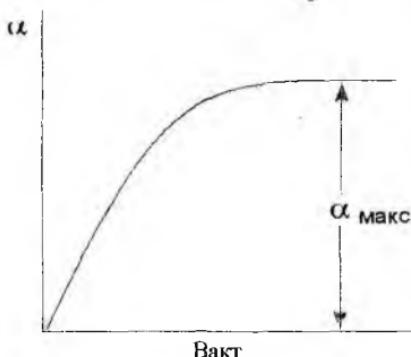
Чекли бўкишнинг сабаби куйидагича: полимер занжирларининг ўзаро таъсирланиш энергияси уларнинг эритувчи молекулалари билан таъсирланиш энергиясидан юкорирок бўлади, натижада занжирлар бир-биридан тўлиқ ажralмайди. Ҳароратнинг ортиши занжир молекулалари орасидаги боғларни узди ва чекли бўкиш чексиз бўкишга ўтади. Чекли бўкишнинг яна бир сабаби, полимер занжирларининг чокланишидадир. Чокланиш натижасида полимер битта ягона тўрсимон моддага айланниб қолади ва молекулалараро кимёвий боғлар полимер молекулаларининг эритмага ўтишига халал беради. Мисол тариқасида вулқонланган каучукнинг бензолда бўкишини кўриш мумкин.

Бўкиш жараёни бўкиш даражаси  $\alpha$  билан тавсифланади:

$$\alpha = \frac{m - m_o}{m_o} \quad \text{ёки} \quad \frac{V - V_o}{V_o} \quad \text{ёки} \quad \frac{V - V_o}{m_o} \quad (7.4)$$

Бу ерда,  $m_o$ ,  $V_o$  – полимернинг бўкишгача бўлган массаси ва ҳажми;  $m$ ,  $V$  – полимернинг бўккандан кейинги массаси ва ҳажми.

Бўкиш даражаси  $\alpha$  вақт билан ўзгаради. Полимер бўкишининг кинетик эгри чизиги 43-расмда келтирилган. Эгри чизикнинг абсцисса ўқига параллел бўлган қисмига тўғри келган қисми максимал ёки мувозанатли бўкиш даражаси дейилади.  $\alpha_{max}$  қиймати полимернинг бўкишга бўлган қобилиятини миқдорий баҳоловчи ўлчов ҳисобланади. Бўкишнинг вақт билан ўзгариши куйидаги тенглама билан ифодаланади:



43-расм. Чокланган полимернинг бўкиш кинетикаси.

$$\frac{d\alpha}{dt} = K(\alpha_{max} - \alpha_t) \quad (7.5)$$

Бу ерда,  $\frac{d\alpha}{dt}$  – бўкиш тезлиги; К – бўкиш тезлиги константаси;  $d\alpha/dt$  – вақтда ютилган суюклик миқдори. Полимерларнинг бир жинсли термодинамик барқарор системалар ҳосил қилиш қобилияти куйидагиларга боғлиқ:

1. *Эритувчи ва полимернинг табиати.* Аморф полимерлар занжирларининг ва эритувчи молекулаларининг кимёвий тузилиши ҳамда уларнинг кутблилиги, полимерларнинг бўкиши ва эришини белгиловчи асосий омиллардир. Полимер занжири звеноларининг ва эритувчи молекулаларининг кутблилиги яқин бўлса, бир хил ва хар хил молекулалар орасидаги таъсир энергияси бир хил бўлади ва полимер бўқади. Агар юқорида кўрсатилган омиллар полимер ва эритувчи учун катта фарқ қилса бўкиш ва эриш кузатилмайди.

Полиизопрен, полибутидиен ва бошқа кутбланмаган полимерлар тўйинган углеводородлар билан чексиз миқдорда аралашади ва юқори кутбланган эритувчилар (сув, спирт ва бошқалар) билан умуман таъсирлашмайди.

2. *Полимер занжирининг букилувчанлиги.* Полимерларнинг бўкиши ва эриши занжир букилувчанлиги билан узвий боғланган. Юқорида айтилганидек, эриш жараённида полимер занжирлари бир-биридан ажраган ҳолатда эритувчига диффузияланади. Буки-

лувчан занжирнинг қисмлари алоҳида ҳаракат қилаолади ва уларнинг бир-биридан ажраши ва диффузияланиши енгиллашади.

Кутбланмаган полимерлар юқори букилувчанликка эга бўлиб кутбланмаган эритувчилар билан кучли таъсирлашади. Шунинг учун букилувчан занжирдан иборат кутбланмаган полимерлар ҳар қандай кутбланмаган эритувчида чексиз эриди.

3. *Полимерларнинг молекуляр массаси.* Полимерларнинг молекуляр массаси ортиши билан уларнинг занжирлари орасидаги таъсир энергиялари ортиб боради. Шунинг учун битта полимергомологик катордаги полимерларнинг молекуляр массаси ортиши билан бир хил эритувчида эриш қобилияти камайиб боради. Бундай тафовут полимерни молекуляр массаси бўйича кисмларга ажратиш имконини беради.

4. *Полимерларнинг кимёвий таркиби.* Қатор полимерлар олинишига караб ҳар хил кимёвий таркибга эга бўлиши мумкин ва бу уларнинг эрувчанлигига сезиларли таъсир этади. Масалан, нитроцеллюзозанинг эрувчанлиги унинг таркибидаги нитрогруппулар сонига боғлиқ. 10-12% азот тутган нитроцеллюзоза ацетонда чексиз эриди, целлюзоза учнитрати эса чекли бўқади, холос.

5. *Полимерларнинг устмолекуляр тузилиши.* Кристалл тузилиши полимерлар аморф тузилишдаги юқори молекуляр бирикмаларга қараганда анча кийин бўқади 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 полимерлардаги занжирларни бир-биридан ажратишга катта энергия талаб қилинади ва бундай полимерлар кутблилиги яқин бўлган эритувчиларда ҳам уй ҳароратида эримайди.

6. *Ҳарорат.* Ҳарорат ортиши, кўпинча, полимерларнинг бўкиши ва эришини осонлаштиради. Умуман, ҳароратнинг ўзгариши полимерларнинг эрувчанлигига турлича таъсир килади. Чекли бўкувчи чизиқли полимерлар иситилганда қуйи молекуляр суюқлик билан чексиз аралашади. Шу билан бир каторда қуйи критик аралashiш ҳароратига эга бўлган полимерлар ҳам бор.

7. *Занжирлараро кимёвий боғлар.* Занжирлар орасида жуда кам микдорда чокловчи кимёвий боғлар бўлса ҳам макро-

молекулаларнинг бир-биридан ажраб эритмага ўтишига халал беради. Нисбатан юкори ҳарорат ҳам эриш жараёнини юзага келтира олмайди.

Агар полимердаги кўндаланг боғлар миқдори унча катта бўлмаса, яъни чокловчи боғлар орасидаги занжир бўлаклари катта бўлса, қуи молекуляр моддалар молекулалари полимер фазасига кириб бориши мумкин. Бу занжир бўлакларининг сурилишига олиб келади ва полимер маълум даражада чекли бўкади. Кўндаланг боғлар миқдорининг ортиши полимернинг қуи молекуляр моддаларни ютиш қобилиятини сусайтиради; бу боғлар зичлигининг ортиб кетиши полимерни бўкишдан мутлақо маҳрум қиласди. Масалан, вулканланган каучук таркибида олтингугурт миқдорининг ортиб бориши бўкишининг камайишига сабаб бўлади. 32% олтингугурт билан вулканланган каучук (эбонит) мутлақо бўкмайди. Чизиқли тузилишга эга бўлган резол фенол-формальдегид полимерлар ацетон ва спиртда яхши эрийди. Худди шу эритувчиларда резитол чекли бўкади, резит хатто бироз бўлса-да, бўкмайди.

### Фазалар қоидасининг полимер эритмаларига татбиқ этилиши

Фазалар қоидаси чин эритмалардаги фазалар ( $\Phi$ ) ва компонентлар ( $K$ ) сони ҳамда эркинлик даражаси ( $F$ ) орасидаги боғланишни кўрсатади. Гиббс<sup>1</sup> бўйича:

$$F = K - \Phi + 2 \quad (7.6)$$

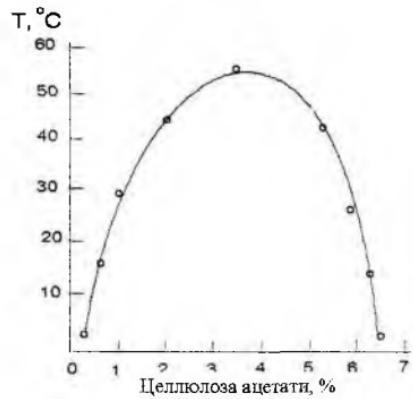
Фаза деб, системанинг бошқа қисмларидан сирт чегараси билан ажralиб турган бир жинсли қисмига айтилади. Компонент деб, системани ташкил этувчи ва системадан ташқарида ҳам мавжуд бўла оладиган таркибий қисмларига айтилади.

Фазалар қоидаси системанинг мувозант ҳолатидаги кўринишини ифодалайди. Эркинлик даражаси эса системада фазалар сонини ўзгартирмасдан туриб, ўзгартириш мумкин бўлган мустакил параметрлар сонини билдиради.

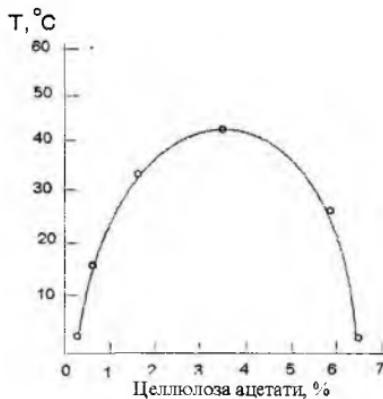
<sup>1</sup>Гиббс Джозайя Уиллард (1839-1903) – Америка физиги ва физик-кимёгари. АҚШ Миллий ФА аъзоси.

Гиббс тенгламасидан (7.6) кўриниб турибдики, икки компонентли системада эркинлик даражасининг энг юқори қиймати учга тенг бўлиши мумкин, яъни системанинг ҳолати босим, ҳарорат ва компонентлардан бирининг концентрацияси билан ифодаланиши мумкин. Системанинг ҳолати, одатда, уч координатли чизма орқали ифодаланади. Юқори молекуляр бирикмаларнинг эритмалари юқорида айтиб ўтилганидек, термодинамик барқарор система хисобланади; шунинг учун улар чин эритма деб қаралади. Полимер эритмаларининг чин эритма деб қаралишига сабаб, уларнинг фазалар қоидасига бўйсунишидир.

Одатда, полимер эритмаларининг ҳолат диаграммалари икки компонентли суюқлик – суюқлик системалари ҳолат диаграммаларига ўхшаб кетади. Бундай системаларда газ фаза бўлмаганлиги учун, босимни ўзгармас деб, ҳолат диаграммасининг икки координатини ҳарорат ва концентрациялардан иборат бўлган чизма ёрдамида ифодалаш мумкин. Полимер эритмаларида ҳолат диаграммасини ифодаловчи аралашиб эгри чизиқлари полимернинг паст концентрациялари томон силжиган бўлади. Масалан, целялюзоза ацетатининг 6,5% лидан юқори эритмалари ҳар қандай ҳароратда ҳам бир жинсли бўлади. 6,5% дан суюкроқ эритмалар  $55^{\circ}\text{C}$  дан пастда катламларга ажраб кетади (44-расм).  $55^{\circ}\text{C}$  аралашибининг юқори критик ҳарорати дейилади. Этилцелялюзоза – сув системаси эса аралашибининг пастки критик ҳароратига ҳам эга.



a

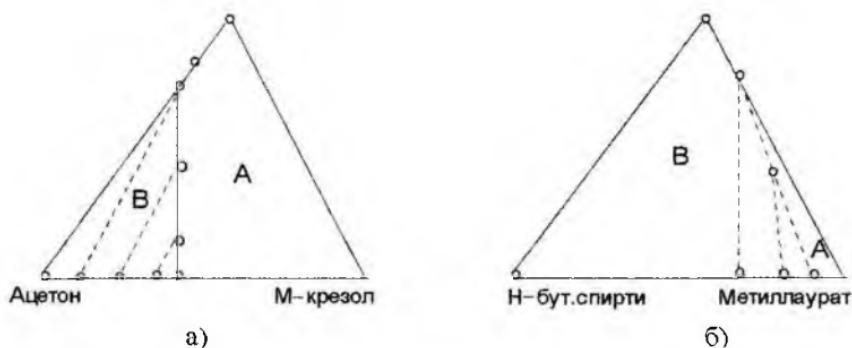


b

44-расм. Ҳолат диаграммалари: а – целялюзоза ацетати – хлороформ; б – целялюзоза ацетати – дихлорэтан.

Полимер тутган уч компонентли системаларда ҳолат диаграммасининг кўриниши аралашаётган компонентларнинг табиятига боғлик. Агар икки суюқликнинг бирида полимер чексиз бўкса ва иккинчисида чекли бўкса, чексиз аралашиш ҳолат диаграммасининг катта қисмини ташкил этади (45а-расм). Агарда чексиз бўкадиган ва умуман бўкмайдиган полимерлар аралашмаси олинса, аксинча ҳолат қузатилади (45б-расм). Суюқликлардан бирида полимер чексиз бўкса-ю, иккинчisi билан мутлако таъсиrlанмаса чексиз аралашиш ҳолат диаграммасининг янада кичик қисмини эгаллайди.

Демак, чекли бўкиш жараёнида фазаларнинг биттасида факат иккита суюқлик, иккинчисида учала компонент бўлади. Шуни ҳам айтиб ўтиш керакки, полимерларга бефарқ бўлган суюқлик полимер билан таъсиrlанадиган суюқлик иштирокида полимерга ютилиши мумкин. Хулоса шуки, ўз-ўзича ҳосил бўладиган полимер эритмалари термодинамик барқарор системалардир.



45-расм. а) Полистирол – м-крезол ацетат системасининг ҳолат диаграммаси.  
б) Полистирол – метиллаурат-н-бутил спирти системасининг ҳолат диаграммаси;

- а) Полистирол – м-крезол ацетат системасининг ҳолат диаграммаси; А - чексиз аралашадиган қисм; Б - чекли аралашадиган қисм.  
б) Полистирол – метиллаурат-н-бутил спирти системасининг ҳолат диаграммаси; А - чексиз аралашадиган қисм; Б - чекли аралашадиган қисм.

Булар чин эритмалар бўлиб, уларда полимерлар молекула ҳолида таркалган бўлади.

## Полимер эритмаларининг табиати

Полимер эритмалари табиати ҳакидаги фикрлар узоқ вақтгача мунозарали бўлиб келди, чунки макромолекулалар ўлчами коллоид заррачалари ўлчами билан якин бўлгани сабабли коллоид золларга оид қатор хоссалар (Тиндал эффицити, суст диффузия, тиксотропия ва бошкалар)га полимер эритмалари ҳам эга.

Ўтган асрнинг 30-йиллари охирида Каргин, Папков ва Роговин томонидан полимерлар эритмалари чин эритмалар эканлиги исбот қилиб берилди. Чин эритмалар – куйидаги белгилар характерли бўлган молекуляр-дисперс системалар:

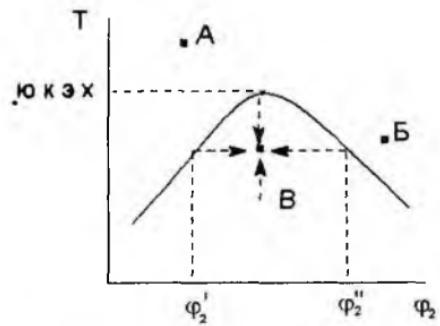
- 1) ўз-ўзича хосил бўлиши ва термодинамик барқарорлиги;
- 2) концентрациясининг вақт билан ўзгармаслиги;
- 3) бир фазалилик, гомогенлик.

Система термодинамик барқарорлигининг асосий исботи бўлиб, конденсирланган системалар учун (газ фазаси бўлмаган):

$$\Phi + F = K + 1$$

( $\Phi$  – фазалар сони;  $K$  – компонентлар сони;  $F$  – эркинлик даржаси) тенглама билан ифодаланувчи гетероген системалар мувозанатининг асосий қонуни Гиббснинг фазалар қоидасига бўйсунишидир.

Фазалар қоидасининг график кўриниши ҳолат диаграммаси (ёки фазавий диаграмма) икки компонентли системалар учун «ҳарорат-таркиб» координатларида тасвирланадиган эрувчанлик эгриси (ёки компонентларнинг ўзаро аралашиш эгриси) кўринишига эга (46-расм). Полимер – эритувчи системалар учун таркиб одатда полимернинг вазний ёки ҳажмий улушида ифодаланади. Эгри чизик юқорисидаги соҳа бир фазали, гомоген системага мос келади. Масалан, А нуктада  $1 + \Phi = 2 + 1$ ,  $\Phi = 2$ , яъни ҳарорат ва таркиби системада, фазалар сонини ўзгартирмай, бир вақтда ўзgartириш мумкин. Б нуктада куйи молекуляр суюқликнинг чин эритмаси мавжуд. Эгри чизик остида эса икки фазали, гетероген система мавжуд бўлади. Б нуктада система икки фаза  $\varphi_2$  таркибли полимер – эритувчи эритмаси ва  $\varphi_2 : 2 + \Phi = 2 + 1$ ,  $\Phi = 1$  таркибли полимердаги эритувчи эритмаси қаватларга ажралади.



46-расм. ЮКЭХ ли система учун  
харорат – таркиб эгриси.

Ҳар бир ҳароратга ҳар концентрацияси, яъни битта ўзгарувчан фазага мос келадиган модданинг маълум (ҳарорат ёки фазалар концентрацияси) система ҳолатини тўлиқ белгилайди. Бунда системанинг хоссалари: суюлтириш, концентралаш, совутиш ёки қиздириш (46-расмда Б нуқта атрофидаги стрелкалар билан кўрсатилган) мувозанатга келиш йўлига боғлиқ бўлмайди.

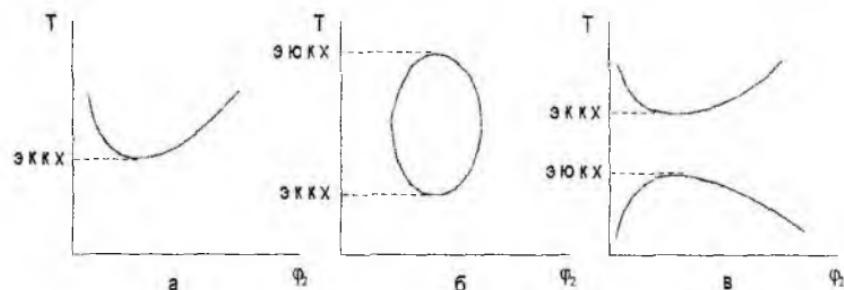
Агар компонентлар молекулалари ўлчами бўйича тенг бўлса, фазавий диаграмма таркиблар (абсцисса) ўқига нисбатан симметрик бўлади. Полимер – эритувчи араласиши эгриси доимо кескин носимметрик, хусусан улар полимернинг кичик концентрациялари томонига кучли сурилган бўлади.

Полимер эритмасининг ҳеч бир концентрациясида системада қаватланиш кузатилмайдиган минимал ҳарорат *эришининг юқори критик ҳарорати* (ЭЮКХ), унга тўғри келадиган концентрация эса, критик концентрация деб аталади. ЭЮКХ га эга полимерларга мисол тариқасида ацетилцеллюз – хлорформ, полизобутилен – бензол ва полистирол – циклогексани олиш мумкин.

Эришнинг қути критик ҳарорати (ЭҚҚХ) билан тавсифланувчи системалар ҳам бор. ЭҚҚХ – шундай ҳароратки, бундан паст ҳароратда полимернинг ҳеч бир концентрациясида системанинг қаватланиши кузатилмайди (47а-расм). Масалан, полиэтиленоксид – сув, ЭҚҚХ ли эгри метилцеллюз – сув, нитрат целлюз – этанол системалари ЭҚҚХ га эга. Баъзи системалар, масалан, полипропиленоксид-сув учун ЭЮКХ ва ЭҚҚХ ли эриш эгри чизиқлари ёпиқ ҳолда бўлади, шу билан бир қаторда ЭЮКХ эритувчининг қайнаш ҳароратидан пастда бўлади (47 б-расм).

Фазавий диаграммаларнинг яна бир тури мавжуд. Булар учун ЭҚҚХ < ЭЮКХ дан ва эритувчининг қайнаш ҳароратидан юқорида, аммо эритувчи учун суюқдан буғга ўтиш критик

ҳароратидан пастда бўлади. Бу ЭҚҚҲ кимёвий тузилиш бўйича ўхшаш, аммо ўлчами бўйича катта фарқ қиласидан компонентларда кузатилади. Системанинг қаватланиши компонентларниң термик кенгайиш коэффициентларида катта фарқ бўлиши билан боғлик. Ҳарорат кўтарилиганда эритувчи полимерга нисбатан кучлироқ кенгайишга интилади, аммо у эритмада бўлгани учун кенгайиши қийинлашади. Натижада эритувчи анча сикилган ҳолатга тушиб қолади, худди полимер молекулаларига ўхшаб унинг молекулалари ассоцияланади ва системанинг фазавий бўлинишига сабаб бўлади. Бундай ЭҚҚҲ эритувчи молекулаларининг ўлчами ортиши билан кўтарилиади. 47-расм хилидаги ҳолат диаграммалари жуда кўп полимер – эритувчи системалари учун ҳосил қилинган; масалан, полиэтилен – алканлар, полистирол – циклогексан, поливинилацетат – этилацетат, поливинил спирти – сув ва бошқалар шулар жумласидан.



47-расм. Полимер – эритувчи системасининг фазаларга қаватланиш ҳароратининг полимер ҳажмий улушкига боғликлиги.  
а – ЭҚҚҲ ли система; б – ЭЮКҲ > ЭҚҚҲ ли система;  
с – ЭЮКҲ < ЭҚҚҲ ли система.

Полимер – эритувчи системаларига фазалар қоидасининг қўлланиши, полимер эритмаларининг термодинамик баркарор, қайтар системалар бўлиб чин эритмалар эканлигини исботлайди. Лекин полимер ва эритувчи молекулалари ўлчамларининг фарки катталиги сабабли полимер эритмаларида мувозанат жуда секин (баъзан ҳафталар ва ойлар давомида) қарор топади, полимер ва эритувчининг табиати, полимернинг молекуляр массаси ҳамда концентрациясига кучли боғлик бўлади.

## Идеалликдан четланиш ва унинг сабаблари

Мувозанат ҳолатида суюқ эритма устида доимо парциал босими  $p_i$  бўлган компонентларнинг буғи бўлади. У доимо айни ҳароратда алоҳида компонент устидаги тўйинган буғ босими  $p_i^o$  дан доимо кам бўлади:

$$p_i < p_i^o \quad (7.7)$$

Бу биринчи марта Коновалов<sup>1</sup> томонидан кўрсатиб берилган ёди. Бу катталиклар нисбати нисбий буғ босими деб аталади ва у  $\Delta\mu_i$  катталик билан термодинамик нисбатда боғланган:

$$\Delta\mu_i = RT \ln(p_i / p_i^o) \quad (7.8)$$

Бу срда  $P$  –универсал газ доимийси;  $T$  – мутлак ҳарорат.

$p_i / p_i^o < 1$  бўлгани учун  $\Delta\mu_i$  бўлади ва эриш ўз-ўзидан боради.

Идеал эритма деган тушунча мавжуд. Бу шундай эритмаки, унинг учун концентрациянинг барча кийматларида хар бир компонентнинг кимёвий потенциали фақат унинг эритмадаги  $x_i$  моль улуши билан белгиланади:

$$\Delta\mu_i = RT \ln x_i \quad (7.9)$$

(7.8) ва (7.9) тенгламаларни таққослаш идеал эритмалар учун қуидаги нисбат бажарилишини кўрсатади:

$$p_i / p_i^o = x_i \quad (7.10)$$

(7.10) тенглама биринчи марта эмпирик холда Раул<sup>2</sup> томонидан олинди ва Рауль қонуни деб аталди.

Идеал эритмалар одатда кимёвий тузилиши ва молекулалари ўлчами бир-бирига якин моддаларни аралаштиришдан ҳосил бўлади. Бунда бир жинсли ва турли хил жинсли молекулаларнинг таъсиралиши энергияси ва уларнинг хажми яқинлиги сабабли аралаштириш жараёнида ички энергия, энтальпия ва хажм ўзгармайди, яъни идеал эритманинг мазкур хоссалари компонентлар хоссалари аддитивлигидан иборат бўлади.

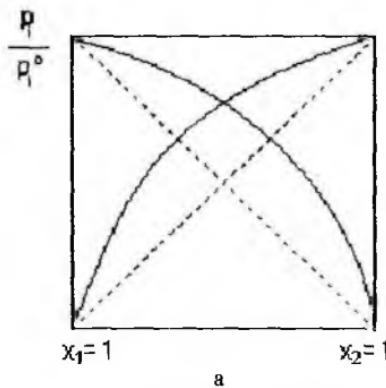
Кўпчилик реал эритмалар (7.9) ва (7.10) тенгламаларга бўйсунмайди ва *ноидеал эритмалар* деб юритилади. Булар учун

<sup>1</sup>Коновалов Дмитрий Петрович (1856-1929) – Россия академиги.

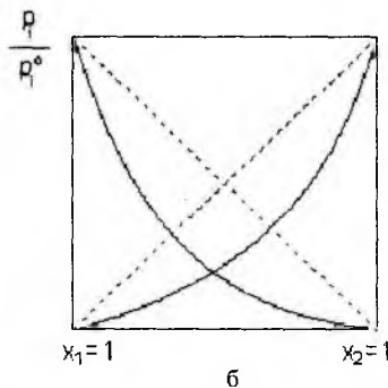
<sup>2</sup>Рауль Франсуа Мари (1830-1910 й.) – француз физиги ва кимёгари. Париж ва Петербург ФА мухбир аъзоси.

эриган модда миқдорининг ортиши билан эритувчининг парциал буғ босими камайиб боради, аммо бунда идеалликдан мусбат ( $p_i/p_i^o > x_i$ ) ёки манфий ( $p_i/p_i^o < x_i$ ) чекиниш кузатилади (48-расм). Идеалликдан манфий чекиниш айни компонент молекулалари сонининг буғ фазада камайишидан, яъни эритмада компонентлар яхши таъсирлашишидан далолат беради. Идеалликдан мусбат чекиниш компонентлараро ёмон таъсир окибати бўлиб, унинг натижасида уларнинг кўп сонли молекулалари буғ фазага ўтишга интилади ва бу буғнинг парциал босими ортишига олиб келади.

Идеалликдан четлашиш даражасини баҳолашда икки усулдан фойдаланилади. Скетчард<sup>1\*</sup> томонидан таклиф қилинган биринчи усул термодинамик функция ортиқча ўзгариши – айни реал эритма ҳосил бўлишида шу функция ўзгариши билан унинг идеал аралашма ҳосил қилиши орасидаги фаркни ҳисоблашга асосланган. Агар реал эритма ҳосил бўлишидаги эркин энергия, энталпия ва энтропия ўзгаришини  $G^M, H^M$  ва  $S^M$  ( $G^M = \Delta G^M; H^M = \Delta H^M; S^M = \Delta S^M$ ), шу функцияларнинг идеал эритма



а



б

48-расм. Идеалликдан мусбат (а) ва манфий (б) чекиниш (пунктир чизиклар – идеал эритма).

ҳосил бўлишидаги ўзгаришини  $G^i, H^i$  ва  $S^i$  орқали белгиласак, функция ортиқчалигини улар фарқи орқали ифодалаш мумкин:

$$G^E = G^M - G^i \quad (7.11)$$

\*Скетчард Джордж (1892-1973 й.) – Америка физик-химёгари, АКШ Миллий ФА аъзоси.

$$H^E = H^M - H^i \quad (7.12)$$

$$S^E = S^M - S^i \quad (7.13)$$

$$V^E = V^M - V^i \quad (7.14)$$

Идеал эритма учун  $G^E = 0$ . Идеалликдан манфий чекинганда  $(i^* < 0)$ , мусбат чекинганда эса  $-G^E > 0$ .

Эритманинг идеалликдан чекинишини баҳолашнинг иккичи усули Льюис томонидан таклиф қилинган бўлиб, реал эритмалар учун ҳаққоний бўлмаган барча термодинамик тенгламаларда моль улуш ўрнига фаоллик деб номланган функция қўйилади. Жумладан, (7.9) ва (7.10) тенгламалар ўрнига қўйидагиларни ёзиш мумкин:

$$\Delta\mu_i = RT \ln a_i \quad (7.15)$$

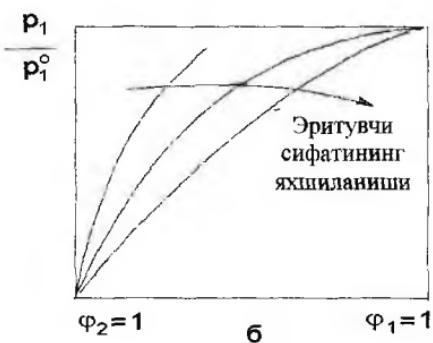
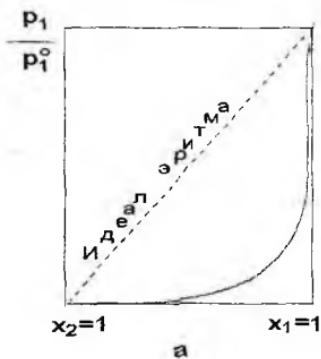
$$p_i / p_i^o = a_i \quad (7.16)$$

Шу тенгламаларнинг хоҳлаган биттасидан фойдаланиб  $p_i / p_i^o$  ёки  $\Delta\mu$ , нинг маълум қийматларидан фаоллик қийматини ҳисоблаш мумкин. Олинган натижанинг эритмадаги қийматини айни компонент концентрацияси қийматидан четланиш даражаси идеалликдан четланиш дейилади.

Маълумки, юқори молекуляр биримлар буғ холатига ўтмайди, шунинг учун унинг эритма устидаги парциал буғ босими  $p_2 \approx 0$  бўлади. Шу сабабли, одатда полимер эритмалари устидаги буғ босими амалда қуи молекуляр компонент буғ босими  $p_1$  дан иборат бўлади. Полимер концентрацияси қанча катта бўлса,  $p_1$  қиймат шунча кичик бўлади ва у тоза қуи молекуляр компонент устидаги буғ босимидан катта фарқланади.  $p_1$  ва  $p_1^o$  орасидаги энг катта фарқ эритмадаги полимернинг юқори концентрацияларида кузатилади. Суюлтирилган эритмаларда бу катталиклар орасидаги фарқ жуда кичик бўлади, бу эса  $p_1$  ни аниқлаш учун жуда аниқ ва сезгир усуллар қўллашни талаб қиласди.

Буғ босими аввалдан тайёрланган эритмалар устидаги ёки полимер томонидан эритувчи буғларини ютиш жараёнида эритмалар устида ҳосил бўладиган буғ босимини ўлчаш орқали аниқланади.

Эритувчи нисбий бүг босимининг полимер эритмаси таркибига боғлиқлик эгриси, таркиб моль ёки ҳажмий улушда ифодаланишига кўра, турли хил кўринишга эга бўлади. Агар таркиб моль улушда ифодаланса эгри чизик деярли координат чизиклари бўйлаб ўтади (49а-расм), яъни полимер эритмаси идеалликдан кескин манфий четланиш билан тавсифланади, аммо бу компонентлар яхши аралашмайди дегани эмас. Эгри чизикнинг бундай кўриниши компонентлар молекулалари ўлчамлари орасидаги катта фарқ оқибати бўлиб, бунинг натижасида эритмадаги эритувчининг моль улуси ҳар қандай концентрацияда бирга яқин бўлади. Шу сабабли полимер эритмалари учун  $P_1 / P_1^o$  нинг полимернинг массавий ёки ҳажмий улушкига боғлиқлик графиги кўринишида берилади (49б-расм). Эгрилар ордината ўқига нисбатан қабариқ бўлади, аммо бу эритма идеалликдан мусбат чекинади деган маънени билдирамайди,



49-расм. Полимер эритмаси устидаги эритувчи бүг босимининг компонентлар  $x$  моль (а) ва  $\varphi$  – ҳажмий (б) улупларига боғлиқлиги.

чунки Рауль қонунига компонентнинг моляр қисми киритилган. Шу билан бирга 49б-расм эритувчи сифатини тавсифлайди. Ундан турли хил эритувчиларда полимернинг эквиконцентранган эритмалари устидаги бүг босими турли даражада пасайиши аниқ кўриниб турибди. Эритувчи полимер билан қанча яхши таъсирлашса, унинг молекулалари бүг фазада шунча кам,  $P_1$  катталик ҳам шунча кам, демак,  $\Delta\mu$ , нинг мутлақ қиймати катта бўлади.

## Полимер эритмаларининг осмотик босими

Яримўтказгич парда (мембрана)дан эритувчининг эритмага ўтиш ҳодисаси *осмос* дейилади. Мембрана эритувчи молекулаларини ўтказиб, эриган модда молекулаларини, хусусан полимерларнинг катта молекулаларини ўтказмайди.

Эритувчи молекулаларининг  $\mu_i < \mu_i^0$  тенгсизлик туфайли ўз-ўзича эритмага ўтишга интилиши,  $\Delta\mu_i$  катталик билан бевосита боғлиқ бўлган осмотик босим қиймати билан миқдорий баҳоланади.

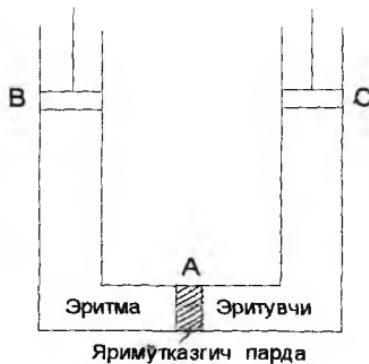
Фараз қилайлик АС ҳажмда (50-расм) тоза эритувчи, АБ ҳажмда эса айни эритувчидир компонент эритмаси бўлсин. Эритувчи ва эритма факат эритувчи ўта оладиган тўсик билан ажратилиган. Агар ташқи босим иккала поршенга бир хилда бўлса, эритувчи молекулалари АС ҳажмдан АБ ҳажмга ўтади ва В поршень кўтарилади.

Агар В поршенга босимни эритувчининг эритмага ўтишга интилишини компенсация қиласиган даражада оширасак, системада  $\mu_i = \mu_i^0$  бўлган динамик мувозанат қарор топади. Тоза эритувчига бўлган ташқи босимни  $P^0$  ва эритмага бўлган босимни  $P$  билан белгилайлик. Мувозанат вақтида ортиқча босим  $P - P^0$  осмотик босим  $\pi$  га teng бўлади:

$$\pi = P - P^0 \quad (7.17)$$

Шундай қилиб, эритманинг осмотик босими эритмадаги компонентнинг кимёвий потенциали тоза эритувчининг кимёвий потенциалига teng бўлиши учун эритмага берилиши керак бўлган қўшимча босимга teng бўлади. Эритувчи кимёвий потенциалининг ўзгармас ҳароратда ташқи босим билан ўзгариши қўйидаги тенглама билан ифодаланади:

$$\left( \frac{\partial \mu_1}{\partial P} \right)_T = \bar{V}_1 \quad (7.18)$$



50-расм. Осмотик ва ташки босимлар орасидаги мувозанат схемаси.

$$\text{ёки} \quad d\mu_1 = \bar{V}_1 dP \quad (7.19)$$

$$\text{Бундан} \quad \int_{\mu_1^0}^{\mu_1} d\mu_1 = \int_{P^0}^P \bar{V}_1 dP \quad (7.20)$$

бу ерда  $\bar{V}_1$  - тоза эритувчининг парциал моль хажми.

Агар  $\bar{V}_1$  катталик ўзгармас деб фараз қилсак, (7.20) тенгламани интеграллаб қуидаги ифодани ҳосил киласиз:

$$\mu_1^0 - \mu_1 = \bar{V}_1 (P - P^0) = \bar{V}_1 \pi \quad (7.21)$$

$$\text{Бундан} \quad \mu_1 - \mu_1^0 = \Delta\mu_1 = -\bar{V}_1 \pi \quad (7.22)$$

(7.22) тенглами эритма сиқилмаган ( $\bar{V}_1 = \text{const}$ ) ҳолдагина тұғри бўлади. Амалда эса эритмалар сиқилувчан бўлади, шунинг учун эритувчи парциал хажмининг босим билан ўзгаришини ҳисобга олиш лозим:

$$\bar{V}_1 = \bar{V}_1^0 - \left( \frac{\partial \bar{V}_1}{\partial P} \right)_T P \quad (7.23)$$

Бу ерда  $\bar{V}_1^0$  - эритувчининг  $P = 0$  (ёки  $P = 0,1 \text{ МПа}$ ) даги парциал хажми;  $-\left( \frac{\partial \bar{V}_1}{\partial P} \right)_T = \beta_T \bar{V}_1^0$  ( $\beta_T$  - эритмадаги эритувчининг изотермик сиқилиш коэффициенти, одатда у тоза эритувчининг  $\beta_T$  сига тенг деб олинади ва босимга боғлиқ эмас деб қабул қилинади).

(7.23) тенгламанин (7.20) га қўйиб, сўнгра интеграллагач қўйидаги ифоданин оламиз:

$$\Delta\mu_1 = -\pi \bar{V}_1^0 \left(1 + \beta_T \frac{\pi}{2}\right) \quad (7.24)$$

(7.22) ва (7.24) тенгламалардан қўриниб турибдики, осмотик босим бу эритувчининг бир бирлик ҳажмига оид компонентлараро термодинамик мойилликдир. У босим бирлигига ифодаланиши, аммо ўз табиатига кўра молекулаларнинг идиш деморига урилишининг натижаси бўлган газ босими билан ҳеч қайдаи умумийликка эга эмас. Осмотик босим қанча катта бўлса,  $\Delta\mu_1$  нинг мутлақ қиймати шунча катта, компонентлараро термодинамик мойиллик шунча катта ва эритувчи шунча яхши бўлади.

Полимер эритмаларининг осмотик босими осмометрда ишкунданади. Бу эритмали қисми тоза эритувчидан яримўтказгич парди билан ажратилган ва ингичка капилляр билан бирлантирилган асбоб. Эритувчи молекулалари эритмага ўтган сари эритма капилляр бўйлаб, осмотик босим капиллярдаги гидростатик устун билан тенглашгунича кўтарилиб боради. Эритма концентрацияси қанча катта бўлса, эритувчи шунча кўп ўтади ва осмотик босим шунча юқори бўлади, лекин полимер концентрацияси ортиши билан эритманинг қовушқоғлиги созиларни ортади, натижада эритманинг осмометр капилляридан қўтирилиши қийинлашади. Шунинг учун одатда осмотик босимни жуда суюлтирилган эритмаларда ( $C < 1$  г/100 мл) ишкун билан чегараланади.

Кимёвий потенциал ва осмотик босим ўртасида мойиллик мавжуд бўлиб, осмотик босим кўтарилиши билан кимёвий потенциал ортади, бу эса эритувчининг сифатига боғлиқ. Эритувчининг сифатини баҳолашда иккинчи вириал коэффициент муҳим параметр ҳисобланади.

Осмотик босимнинг концентрацион боғлиқлиги анча мурakkab тенгламалар билан ифодаланади. Бу концентрация ( $c$ )ни қўйидаги даражали қатор билан алмаштириб олинади:

$$\pi = RT(A_1c + A_2c^2 + A_3c^3 + \dots) \quad (7.25)$$

$$\frac{\pi}{c} = RT(A_1 + A_2 c + A_3 c^2 + \dots) \quad (7.26)$$

бұ ерда  $c$  – полимернің эритмадаги концентрациясы, г/мл;  $A_1, A_2, A_3$  ва х.к. – вириал коэффициентлар деб аталиб, уларнинг қийматини  $\pi/c = f(c)$  боғлиқлиқдан тажрибада топилади.

Умумий холда бу боғлиқлиқ ордината үқига нисбатан ботик эгри чизик билан ифодаланади, аммо концентрациянинг кичик қийматларида тенгламанинг икки аъзоси билан чегараланиш мүмкін. Биринчи вириал коэффициент  $A_1$  полимер молекуляр массаси билан қуйидаги нисбатда боғлиқ:  $A_1 = 1/M_2$ . Шунинг учун (7.26) тенглама қуйидаги күрнишда ёзилиши мүмкін:

$$\frac{\pi}{c} = RT\left(\frac{1}{M_2} + A_2 c\right) \quad (7.27)$$

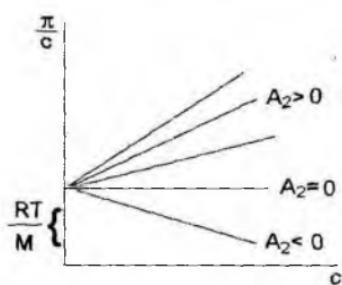
Полимернің битта фракцияси турли эритувчилардаги эритмалари учун  $\frac{\pi}{c} = f(c)$  боғлиқлиқ еллиғицисимон түгри чизиклар билан ифодаланади (51-расм). Түгри чизикнинг ордината үқи билан кесишишидан ҳосил бўладиган кесма  $RT/M_2$  га тенг ва у эритувчи табиатига боғлик бўлмайди. Иккинчи вириал коэффициент ( $A_2$ ) оғма түгри чизикларни тавсифлайди.  $\pi$  ва  $\Delta\mu_i$  нинг мутлақ қиймати қанча катта бўлса, эквиконцентранган эритмалар учун у шунча катта. Демак,  $A_2$  эритувчининг полимерга нисбатан термодинамик мойиллиги ўлчами бўлади.

Идеал эритмалар учун  $\pi/c = f(c)$  боғлиқлиқ Вант-Гофф қонуни билан, графикда эса абсцисса үқига параллел тарзда ўтувчи, яъни вириал коэффициент  $A_2 = 0$  билан ифодаланади. Шундай килиб

$A_2 = 0$  да “идеал” эритувчи

$A_2 > 0$  да “яхши” эритувчи

$A_2 < 0$  да “ёмон” эритувчи



51-расм.  $\pi/c$  нинг полимернің турли эритувчилардаги эритмаларининг концентрациясига боғлиқлиги.

$A_2$  нинг мусбат қиймати қанча катта бўлса, эритувчи шунча яхши бўлади. Иккинчи вириал коэффициентни осмотик босимнинг концентрацион боғлиқлигидан ёки полимер

әрігімаларининг сұруғын нүрини ёйиш хоссасидан аниклаш мүмкін.

## Полимерлар учун «яхши», «ёмон» ва «тэта» эритувчилар қақида түшунча

Юкорида басн килинганлардан күриниб турибдикі, полимер қар қандай суюқликда ҳам чин эритма ҳосил қиласвермайды. Батып бир суюқликларда полимер үз-үзича эрийди, баъзи бирлари билан умуман аралашмайды, яъни берилған полимер учун бир суюқлик яхши эритувчи бўлса, бошқаси ёмон бўлиши мумкин.

Яхши эритувчи деб шундай куйи молекуляр суюқликка алтиладики, унда полимер термодинамик баркарор система ҳосил қиласи ( $\Delta G < 0$ ) ва бу системанинг баркарорлиги ҳар қандай концентрация ва ҳароратда сакланиб қолади.

Ёмон эритувчи эса полимер билан ҳеч қандай концентрация ни ҳароратда термодинамик баркарор система ҳосил қилмайды, лекин оралық ҳолатлар ҳам кузатилади. Масалан, полимер куйи молекуляр эритувчи билан маълум бир тартибда ёки ҳароратда чин эритма ҳосил қиласи (кўпинча бундай ҳолат сополимерларда кузатилади) ва таркиб ёки ҳарорат үзгариши системанинг физикаларга ажралишига олиб келади, яъни бу ҳолда чекли арилашиш кузатилади.

Эритувчининг полимерии эритиш қобилиятини миқдорий баҳолаishi термодинамик мойиллик қийматидан фойдаланилади. Агар эриш ёки аралашиш үзгармас босим ва ҳароратда содир бўлса, термодинамик мойилликнинг ўлчами сифатида компонентлар билан эритманинг изобарик-изотермик потенциали айрмаси ( $\Delta G$ ) ёки компонентнинг эритмадаги ва соғ ҳолатидаги кимсөвий потенциаллари айрмаси ( $\Delta \mu_i$ ) кўлланилади. Үз-үзича эриш жараённида бу иккала қиймат манфий бўлади ( $\Delta G < 0$ ;  $\Delta \mu_i < 0$ ). Бу катталиктининг мутлақ қиймати қанчалик катта бўлса, яъни система мувозант ҳолатда қанча узоқ турса, компонентлар орасидаги термодинамик мойиллик шунча юқори бўлади ва эритувчи яхши ҳисобланади.

Термодинамик мойилликни  $\Delta G$  ва ( $\Delta \mu_i$ ) лар билан түғридан-түғри ҳар қандай қиймат, масалан, эритмадаги эритувчининг буғ ёки осмотик босими орқали миқдорий баҳолаш мумкин.

$$\Delta\mu_i = R \ln \frac{p_i}{p_i^0} \quad (7.28)$$

Тенгламадан күриниб турибдики,  $p_i^0$  дан  $p_i$  қанчалик кичик бўлса, шунчалик  $\Delta\mu_i$  манфий бўлади.  $\Delta\mu_i$  осмотик босим билан қуидаги муносабатда боғланган  $\Delta\mu_i = -\pi\bar{V}_i$ . Агар қатор эритувчиларнинг парциал моляр ҳажмлари бир хил бўлса, осмотик босимнинг қиймати мойиллик ўлчами бўлиб ҳисобланиши мумкин ва унда эритманинг осмотик босими қанча катта бўлса, шунча шу эритмани ҳосил қилувчи суюқлик яхшироқ эритувчи ҳисобланади.

Демак, эритувчиларнинг айни полимерга нисбатан мойиллигини полимер эритмаси устидаги буғ босимининг пасайиши ёки эритманинг осмотик босимини ўлчаш орқали солиштириш мумкин. Агар стандарт эритувчи сифатида берилған компонент билан идеал эритма ҳосил киладиган суюқликни олсак, яъни

$$\Delta\mu_i = RT \ln N_i \quad (7.29)$$

Унда яхши эритувчиларда  $p_i/p_i^0 < N_i$  дан, яъни Рауль конунидан манфий четланиш ва ёмон эритувчиларда мусбат четланиш  $p_i/p_i^0 > N_i$  кузатилади. Баъзан полимер билан эритувчи орасидаги таъсирланиш Хагганс константаси ( $\chi$ ) қиймати билан баҳоланади. Бу константа  $\pi/c_2 = f(c_2)$  эгри чизикнинг бурчак тангенсидан аниқланади (шу китобнинг IX бобидаги полимерлар молекуляр массасини осмометрик усулда аниклаш бўлимига қаранг). Бурчак тангенси қанча катта бўлса,  $\chi$  нинг қиймати шунча кичик бўлади, демак, яхши эритувчиларда  $\chi$  нинг қиймати кичик бўлади. Одатда  $\theta$ -ҳолатда бурчак тангенси нолга тенг бўлиб  $\chi = 0,5$  бўлади ва  $\theta$ -ҳолатта тўғри келадиган эритувчига  $\theta$ -эритувчи дейилади. Шуни ҳам айтиб ўтиш керакки, яхши эритувчида полимер эритмасининг қовушқоқлиги ҳам каттароқ бўлади. Эритувчини  $\tau_{vis}/c_2 = f(c_2)$  эгри чизигининг бурчак тангенси қийматига қараб баҳолаш мумкин. Бурчак тангенси қанча катта бўлса, эритувчи шунча яхши ҳисобланади. Яхши эритувчида полимер звенолари эритувчи орасидаги таъсир

күчли бўлганилиги сабабли макромолекула чизиқсимон конформация шаклида бўлади.  $\theta$ -холатда у ўралма шаклига ўтади ва ёмон эритувчида макромолекуланинг конформацияси ғужанак цикл (ўралмадан ҳам зичроқ шакл)га ўтади. Натижада яхши эритувчида қовушқоқлик анча юқори бўлади.

Штаудингер тенгламаси ( $[\eta] = K \cdot M^\alpha$ ) даги  $\alpha$ -нинг киймати ён макромолекуланинг конформацион шаклига боғлиқ бўлганилиги учун унинг қийматлари яхши эритувчида 0,5 дан катта,  $\theta$ -холатда 0,5 га тенг ва ёмон эритувчида 0,5 дан кичик бўлади (шу китобнинг IX бобидаги полимерлар молекуляр массасини вискозиметрик усулда аниқлаш деган бўлимига қаранг). Шундай қилиб, полимер яхши эритувчида эриганда буғ босимининг катта минғорда камайиши, юқорироқ осмотик босим, Хаггинс константасининг қийматлари кичикилиги, қовушқоқлик ва  $\Delta\mu_i$  ининг мутлақ қийматларининг катталиги кузатилади.

Эритувчи танлашда полимернинг чексиз аралашиб ҳарорати оралиғи, яъни аралашибнинг критик ҳарорати муҳим аҳамиятга эга. Агар ўлчанаётган ҳароратлар оралиғида полимер барча текширилаётган эритувчиларда чексиз аралашса, уларнинг ҳаммаси яхши эритувчилар ҳисобланади. Агар ҳарорат ўзгариши билан фазалар ажралиши кузатилса, унда юқори критик ҳарорат ( $\theta$ -ҳарорат) пастроқ ва пастки критик ҳарорат юқорироқ бўлган суюқлик яхши эритувчи ҳисобланади, чунки бу ҳолда чексиз аралашиб ҳароратининг оралиғи анча кенг бўлади.

### Полимернинг эриш термодинамикаси

Юқорида таъкидланганидек, полимер эритмаларига чин эритмаларга хос барча термодинамик қонунларни қўллаш мумкин. Одатда полимер эритмаларининг концентрацияси массавий, ҳажмий ва моляр улушларда ифодаланади.

Бинар эритма учун компонентнинг моляр улуши қўйидаги тенглама ёрдамида топилади:

$$N_2 = \frac{n_2}{n_2 - n_1} = \frac{\frac{g_2}{M_2}}{\frac{g_1}{M_1} + \frac{g_2}{M_2}} \quad (7.30)$$

Бу ерда,  $n_1$  – эритувчининг моллар сони;  $n_2$  – полимернинг эритмадаги моллар сони;  $g_1$  ва  $g_2$  – эритувчи ва полимер массалари,  $\varepsilon$ ;  $M_1$  ва  $M_2$  – эритувчи ва полимернинг моляр массаси, г/моль.

Полимернинг молекуляр массаси  $M_2$  жуда катта бўлгани учун (7.30) 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 эритмаларида компонентлар концентрацияси масавий ва ҳажмий улушларда берилади.

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

$$\varphi_1 = \frac{\bar{V}_1}{\bar{V}_1 + \bar{V}_2} \quad \varphi_2 = \frac{\bar{V}_2}{\bar{V}_1 + \bar{V}_2} \quad (7.31)$$

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

$$\omega_1 = \frac{g_1}{g_1 + g_2} \quad \omega_2 = \frac{g_2}{g_1 + g_2} \quad (7.32)$$

$$\text{Кўриниб турибдики } \varphi_1 + \varphi_2 = 1 \text{ ва } \omega_1 + \omega_2 = 1 \quad (7.33)$$

Амалда (7.30) тенгламида моляр улушни хисоблашда полимернинг моляр массаси ўрнига звенонинг моляр массаси ( $M_{se}$ ) қўлланади:

$$N_1 = \frac{\frac{g_1}{M_1}}{\frac{g_1}{M_1} + \frac{g_2}{M_2}} \quad (7.34)$$

Эритмадаги полимер концентрациясини 100 мл эритувчида эриган полимернинг грамм ( $\varepsilon$ ) миқдори билан ифодалаш мумкин ( $\varepsilon/100$  мл).

Полимерларнинг ўз-ӯзича эриши, худди бошқа моддаларнинг эришига ўхшаб, 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 энталпия ва энтропиялар билан боғлиқ бўлган изобар-изотермик потенциал  $G$  (одатда эркин энергия деб аталади)дан фойдаланилади:

$$G = H - TS = U + PV - TS \quad (7.35)$$

Бу ерда  $H$  – энталпия;  $S$  – энтропия;  $U$  – жисмнинг ички энергияси;  $V$  – жисмнинг ҳажми.

Полимерларнинг эриш жараёни изобар-изотермик потенциал ( $\Delta G$ ) нинг камайиши билан боради:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (7.36)$$

Бу ерда  $\Delta G$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  – тегишли қийматларнинг эритмадаги ва бошланғич ҳолатдаги айирмалари. Агар система ўз ҳажмини ўзгартирмаса (бу ҳолат одатда эриш жараёнида кузатилади) (7.36) тенгламани қўйидаги ифода билан ўзгартириш мумкин:

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S \quad (7.37)$$

Бу ерда  $F$  – изохор-изотермик потенциал ёки эркин энергия.

Кўриниб турибдики, системада термодинамик потенциал ёки эркин энергиянинг камайиши ва полимернинг ўз-ўзича эриши учун  $\Delta G$  ва  $\Delta F$  ларнинг қиймати манфий ишорага эга бўлиши керак. Бу қўйидаги ҳолларда бўлиши мумкин:

1.  $\Delta H < 0$  (ёки  $\Delta U < 0$ ). Бу ҳолат эриш жараёнида иссиқлик ажralиб чиқсан вактда кузатилади, чунки ички энергия ёки энталпиянинг ўзгариши интеграл эриш иссиқлигининг тескари ишорали қийматига teng. Бундай ҳолат амалда қутбли полимерларнинг эритувчида эриш жараёнида кузатилади, яъни мусбат иссиқлик эффекти кузатилади. Буни қўйидагича изохлаш мумкин; макромолекула атрофида эритувчида сольват қобиклар ҳосил бўлиши жараёнида ажralиб чиқадиган иссиқлик эриётган молекулалар орасидаги боғларни ҳамда эритувчи молекулалари орасидаги боғларни узиш учун сарф бўладиган энергиядан юкори бўлади.

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

Макромолекуланинг эриш олдидан жойланиш эҳтимоллигини  $W_n$ , эригандан кейин жойланиш эҳтимоллигини  $W_k$  деб белгилаймиз. Эҳтимоллик ( $W$ ) энтропия ( $S$ ) билан Больцман тенгламаси орқали боғланган:

$$S = K \ln W \quad (7.38)$$

Бу ерда  $K$  – Больцман константаси. Бунда моддаларнинг эритмага ўтишида энтропия ўзгариши куйидагича ифодаланади:

$$\Delta S = S_k - S_n = K \ln W_k - K \ln W_n = K \ln \frac{W_k}{W_n} \quad (7.39)$$

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

Демак, букилувчан занжирга эга бўлган юқори молекуляр бирикмалар қаттиқ занжирли полимерларга нисбатан яхшиrok эрийди, чунки эритмада улар ҳар хил конформацион холатларни ҳаллашга кодирлар. Ундан ташқари, қаттиқ занжирли макромолекулалар, одатда бир-бирига параллел жойлашади, улар орасидаги тортишув энергияси анча катта бўлгани учун занжирлар бир-биридан қийин ажрайди. Масалан, целлюлоза ва полиамилларда шундай ҳолат кузатилади.

## Полимерлар эришининг термодинамик омиллари

Полимерлар эрувчанлигини термодинамик қонуниятлар асосида изохлаш мумкин. Юқорида айтилганидек, ўз-ўзича эриш изобар-изотермик потенциалнинг камайиши билан боради ( $\Delta G > 0$ ), бу ҳолат эса  $\Delta H$  ва  $\Delta S$  ларнинг маълум нисбатларида кузатилиши мумкин. Юқори эластик полимерлар эриганида  $\Delta H > 0$  ва  $\Delta S > 0$  бўлади.  $T\Delta S > \Delta H$  бўлганлиги учун  $\Delta G < 0$  бўлади. Шу сабабли юқори эластик полимерлар қутбсиз эритувчиларда чексиз эрийди. Уларнинг эришига занжирнинг букилувчанлиги сабаб бўлади, чунки букилувчан занжирлар эркин бўлаклари (сегментлари) билан ҳаракат қилиб эритмага диффузланади, бу эса энтропиянинг ортишига олиб келади. Фовак молекуляр тузилишга эга бўлган шишасимон полимерларда эриш экзотермик бўлади, яъни  $\Delta H < 0$  ва  $\Delta S > 0$ . Агар  $I\Delta S I > I\Delta H I$  бўлса эриш жараёни содир бўлади (полистирол мўл эритувчидан, полиметилметакрилат дихлорэтанда)  $I\Delta H I < I\Delta S I$  бўлганда эса, (целлюлоза сувда, агар-агар сувда ва ҳ.к.) чекли бўкиш содир бўлади.

Занжирлари тартибли зич жойлашган шишасимон полимерларда аксинча ҳолат кузатилади. Бундай полимерлар қуйи молекуляр суюқликларда иссиклик ютиш билан эрийди (яъни  $\Delta H > 0$ ). Энтропия ҳам жуда оз ўзгаради. Шунинг учун  $I\Delta S I < I\Delta H I$  ва  $\Delta G > 0$  бўлганлиги учун эриш ўз-ўзича бормайди ва полимер чекли бўқади. Бундай ҳолат, айниқса, кристалл полимерларда яққол кузатилади ва улар фақатгина  $\Delta H < 0$  ва  $I\Delta H I > I\Delta S I$  бўлгандагина эриш кобилиятига эга бўлади. Ундан ташқари, молекуляр масса ортиши билан юқори эластик полимерларда  $\Delta H$  ўзгармайди,  $\Delta C$  эса камайиб боради.

Шишиасимон полимерларда эса эриш жараёнида молекуляр масса ортиши билан  $\Delta H$  ва  $\Delta C$  янада камайиб боради, шунинг учун  $\Delta C$  камайиши тезрок содир бўлади ва  $\Delta G$  нинг камайиши камроқ бўлади. Бу эса юқори молекуляр полимергомологларнинг эриши термодинамик жиҳатдан фойдасизроқ бўлишини ва қуий молекуляр полимерларнинг юқори молекуляр полимерларга қараганда осонроқ эришининг сабабини тушунтиради ва макромолекулаларни фракциялаш ёрдамида ажратишга ёрдам беради.

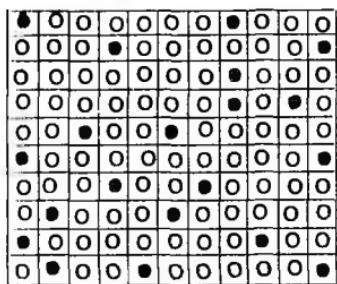
### Флори-Хаггинснинг полимер эритмалари назарияси

Қуий молекуляр ва юқори молекуляр бирикмалар эритмаларининг қатор ўхшашликлари билан бир қаторда фарқлари ҳам мавжуд. Юқори молекуляр бирикмалар эритмаларида Рауль қонунидан кучли четланиш кузатилади ва бу қонун ўта суюлтирилган юқори молекуляр бирикмалар эритмалари учунгина кўлланиши мумкин. Бундай четланишнинг сабабларини билиш учун юқори молекуляр ва қуий молекуляр бирикмалар эритмаларининг полимерларнинг квазикристалл панжара моделига асосланган ички структурасини тўлароқ кўриб чиқайлик (52-расм). Расмда панжаранинг барча тугунлари (квадратлар билан белгиланган - 1) бир хил юзани эгаллаган икки компонентли эритма учун икки ўлчамдаги панжарали модель кўрсатилган. Больцман тенгламасига биноан эритувчи ва эриган модда молекулалари жойлашиши мумкин бўлган усуллар сони ( $W$ ) қуидагича аниқланади:

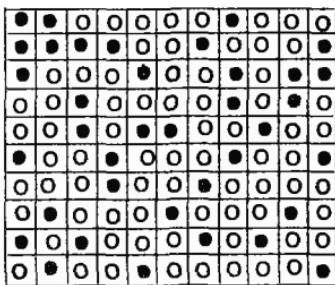
$$\Delta S_c = k \cdot \ln W \quad (7.40)$$

Бу ерда,  $\Delta S_c$ -аралашиб энтропияси;  $k$ -Больцман константаси.

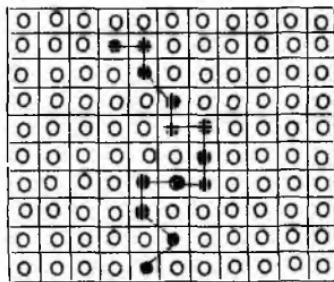
Панжара моделига кўра полимер занжири сегментлари ўлчами эритувчи молекулалари ўлчамига яқин десак, улар панжара ячайкаларига 52-расмда кўрсатилганидек жойлашади. Унда полимер занжири ўлчами катталиги сабабли полимер сегментлари жойлашиш усуллари нисбатан бўлади. Бошқача қилиб айтганда, полимер эригандаги аралашиб энтропияси қуий молекуляр модда эришидагига караганда анча кичик бўлади.



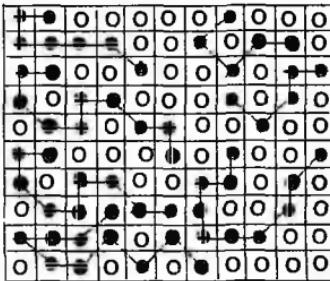
I



II



б



- |    |   |
|----|---|
| □  | 1 |
| ○  | 2 |
| ●  | 3 |
| ●● | 4 |

52-расм. Куйи молекуляр моддалар (а) ва полимер эритмалари учун  
(б) икки ўлчамли квазикристалл панжара модели.

1 – панжара түгүни; 2 – эритувчи молекулалари; 3 – эриган куйи молекуляр биркем молекулалари; 4 – полимер занжири сегментлари. I – наст концентрация; II – юқори концентрация.

Флори ва Хаггинс бир-биридан бехабар эритманинг квазикристалл моделидан келиб чиқиб куйидаги фаразлар асосида назария яратдилар.

1) Барча макромолекулалар букилувчан ва бир хил ўлчамга эга;

2) квазикристалл панжара  $n_o$  ячейкалардан иборат; хар бир ячейкада эритувчининг битта молекуласи ёки эритувчи молекуласи билан ўрин алмаша оладиган занжирнинг битта бўлаги бор; бунда  $\Delta H = 0$  бўлади;

3) системада эритувчининг  $n$  та молекуласи ва ҳар бири  $r$  бўлакдан иборат полимернинг  $N$  та занжир бор, яъни

$$n_o = n + rN.$$

Атермик эритма учун ( $\Delta H = 0$ ) Флори ва Хаггинс компонентларнинг аралашиш парциал энтропиялари учун қуидаги ифодаларни олдилар:

$$\Delta \bar{S}_1 = -R \ln(1 - \varphi_2) - R \left(1 - \frac{1}{r}\right) \varphi_2$$

$$\Delta \bar{S}_2 = -R \ln(1 - \varphi_1) - R(r - 1) \varphi_1$$

$\varphi_1$  ва  $\varphi_2$  – биринчи ва иккинчи компонентларнинг ҳажмий улуши.

Макромолекула  $r$  бўлаклардан иборат бўлгани учун уларнинг ҳажмлари эритувчининг битта молекуласи ҳажмига тенг деб қуидаги ифодани ҳосил қилди:

$$\bar{V}_2 = \bar{V}_1 \cdot r \quad \text{ва} \quad \frac{1}{r} = \frac{\bar{V}_1}{\bar{V}_2}$$

$\bar{V}_1$  ва  $\bar{V}_2$  – компонентларнинг парциал моляр ҳажми.

Айтилганларга асосланиб қуидаги тенглама таклиф қилинди:

$$\frac{\Delta \mu_1}{RT} = \ln(1 - \varphi_2) + \left(1 - \frac{\bar{V}_1}{\bar{V}_2}\right) \varphi_2 + \frac{B \bar{V}_1}{RT} \varphi_2^2 \quad (7.41)$$

$\frac{B \bar{V}_1}{RT} = \chi_1$  эмпирик ўлчамсиз константа бўлиб, аралашиш иссиқлиги ва системанинг тўлиқ тартибсизлигидан ҳоли эканлигини кўрсатади ва Хаггинс константаси дейилади.

Катта молекуляр массали полимер учун  $\bar{V}_1 / \bar{V}_2$  жуда кичик қийматга эга бўлганлиги учун (7.41) тенглама қуидаги содда ҳолга келади:

$$\frac{\Delta \mu_1}{RT} = \ln(1 - \varphi_2) + \varphi_2 + \chi_1 \varphi_2^2$$

Бу ерда  $\chi_1$  – эритувчи ва полимернинг таъсирлашиш параметри (эритмалар назариясида жуда муҳим аҳамиятга эга). Бу параметр тажрибада полимер эритмаси устидаги буғнинг нисбий босимини ёки полимер эритмасининг осмотик босимини ўлчаш орқали аниқланади.

$\pi/c_2 = f(c_2)$  боғлиқликнинг тангенс бурчагидан иккинчи вириал коэффициент аниқланади ва ундан полимер-эритувчи таъсир параметри ҳисобланади:

$$A_2 = \frac{d_1}{M_1 d_2^2} \left( \frac{1}{2} - \chi_1 \right) \quad (7.42)$$

$d_1, d_2, M_1$  ва  $M_2$  – эритувчи ва полимернинг зичлиги ҳамда молекуляр массалари.

(7.42) тенгламага ўсосан:

Идеал эритувчида  $A_2 = 0 \quad \chi_1 = 0,5$

“яхши” эритувчида  $A_2 > 0 \quad \chi_1 < 0,5$

“ёмон” эритувчида  $A_2 < 0 \quad \chi_1 > 0,5$

Демак,  $\chi_1$ - полимер ва эритувчи орасидаги термодинамик мойиллик мезони ёки эритувчининг сифат мезони экан.

### Эришнинг интеграл ва дифференциал иссиқликлари

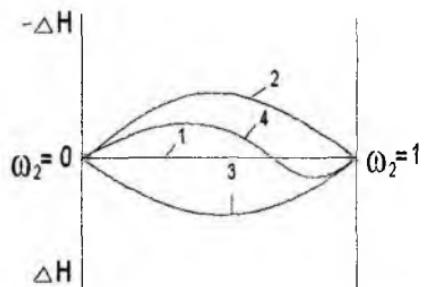
Эриш иссиқлиги деб, компонентлар араласиши жараёнида ажраб чиқаётган ёки ютилаётган иссиқлик микдорига айтилади. Агар иссиқлик ютилса – эндотермик, ажраб чиқса – экзотермик ва нолга тенг бўлса, атермик эриш деб аталади.

1) Бир компонентнинг маълум микдори бошқа компонентнинг маълум ҳажмида эриганида ажраб чиқадиган ( $Q>0$ ) ёки ютиладиган ( $Q<0$ ) иссиқлик, яъни эритманинг маълум концентрациясига мос келадиган иссиқлик эришнинг интеграл иссиқлиги дейилади. Эришнинг интеграл иссиқлиги  $Q$  кал/г;  $Q$  кал/моль;  $Q$  кал/г эритма ва  $Q$  кал/моль эритма бирликларида ифодаланади.

Суюқликларнинг араласиш интеграл иссиқлиги эритманинг таркибига боялиқ. Бу боғлиқлик турли хил суюқликлар жуфтлиги учун ҳар хил табиатга эга (53- расм).

Ўзгармас ҳарорат ва босимда кузатилган иссиқлик эффицити энталпия ўзгаришининг тескари ишора билан олинган кийматига тенг бўлади:

$$Q_p = -\Delta H \quad (7.43)$$



53 - расм. Арадашиш иссиқлигигининг эритма таркибига бөлгүлүгү. 1 – аттермик эриш; 2 – экзотермик; 3 – эндотермик ва 4 – маълум соҳадаги эриши.

1 моль эриган компонентга нисбатан олинган эриш иссиқлик эффицити дифференциал эриш иссиқлиги деб айтилади:  $q_1/qn_1$  бўлади ва у парциал энталпияния қийматининг ўзгаришига тенг:

$$\frac{q_1}{qn_1} = \Delta\bar{H}_1 \quad \frac{q_2}{qn_2} = \Delta\bar{H}_2 \quad (7.44)$$

Агар иссиқлик ажралса  $\Delta\bar{H}_i < 0$ ; иссиқлик ютилса  $\Delta\bar{H}_i > 0$  ва  $q_i = 0$  бўлса  $\bar{H}_i = 0$  бўлади.  $\Delta H = \Delta U + P\Delta V$  бўлгани учун энталпияниянг ўзгариши ички энергиянинг ўзгариши (молекулаларо таъсир) ва ҳажм ўзгариши билан ўзгаради. Интеграл ва дифференциал эриш иссиқликларини калориметрик усул билан, баъзи ҳолларда эса назарий хисоблаш йўли билан аниқлаш мумкин. Масалан, икки  $T_1$  ва  $T_2$  ҳароратлар учун қўйидаги тенгламалар орқали хисобланади:

$$\frac{\Delta G_{T_2}}{T_2} = \frac{\Delta H_{T_2}}{T_2} - \Delta S_{T_2} \quad \text{ва} \quad \frac{\Delta G_{T_1}}{T_1} = \frac{\Delta H_{T_1}}{T_1} - \Delta S_{T_1} \quad (7.45)$$

Агар ҳароратларнинг тор интервалида  $\Delta H$  ва  $\Delta S$  ҳароратга боғлиқ эмас деб фараз килинса, яъни  $\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1}$  ва  $\Delta S_{T_2} = \Delta S_{T_1}$  бўлса, у ҳолда

$$\frac{\Delta G_{T_2}}{T_2} - \frac{\Delta G_{T_1}}{T_1} = \Delta H \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (7.46)$$

бўлади, бундан  $\Delta H = \frac{T_1 \Delta G_{T_2} - T_2 \Delta G_{T_1}}{T_1 - T_2}$  (7.47)

Эритма энтропияси ва компонентларнинг арадашишдан олдинги энтропияси орасидаги фарқ арадашиш энтропияси дейилади:

$$\Delta S_{ap} = S_{9-ma} - \sum S_{комп} \quad (7.48)$$

Эритмада компонентнинг парциал моляр энтропияси билан тоза компонентнинг моляр энтропияси орасидаги фарқ парциал аралашиш энтропияси дейилади:

$$\Delta \bar{S}_{ap} = \bar{S}_i - \bar{S}_i^0 \quad . \quad (7.49)$$

Эриш иссиқлик эффекти, яъни энтальпия ўзгариши, молекулаларо таъсир энергиясининг қийматига боғлиқ бўлади. А модданинг 1 молида молекулаларо таъсир энергиясини  $E_{11}$ , Б модданикини  $E_{22}$  ва  $^A - B$  лар орасидаги таъсир энергиясини  $E_{12}$  деб кабул қиласиз.

$$\text{Амалда} \quad -\Delta H_{ap} = k(-E_{11} - E_{22} + 2E_{12}) \quad (7.50)$$

$k$  - мутаносиблиқ коэффициенти.

Бунда уч холатни кузатиш мумкин:

1) Атермик аралашиш. Унда

$$E_{11} = E_{22} = E_{12} \quad \text{ва} \quad -\Delta H = 0 \quad (7.51)$$

(7.35) тенгламага мувофиқ эритмада молекулалар худди идеал газлардагидек бўлади ва  $\Delta\mu_i = -T\Delta S_{i,u\theta}$ .

2) Экзотермик аралашишда  $2E_{12} > E_{11} + E_{22}$  ва  $\Delta H < 0$

Эриш иссиқлик ажралиши билан боради. Б молекулалар А молекулалар ва А молекулалар Б молекулалар атрофида тўпланади ва агар А хамда Б лар орасидаги таъсир жуда кучли бўлса,  $\Delta S_i < 0$  бўлиши хам мумкин ва агар  $|T\Delta S_i| > |\Delta H|$  бўлса  $\Delta\mu_i > 0$  бўлади ва эриш содир бўлмайди.

3) Эндотермик аралашиш жараёнида  $2E_{12} < E_{11} + E_{22}$   $\Delta H > 0$  бўлади. Флори-Хаггинс назариясига кўра

$$\Delta H = \Delta E_{12} P_{12} \quad (7.52)$$

$$\text{бу сурда} \quad \Delta E_{12} = \frac{E_{11} + E_{22}}{2}$$

полимер звеноси ва эритувчи молекулалари орасида таъсир бўлганда ажраб чиқувчи энергия:

$$P_{12} = \bar{\sigma} N_1 \Phi_2 \quad (7.53)$$

$N_1$  – эритувчи молекулаларининг сони,  $\bar{\sigma}$  – ўртача координацион сон (битта звено ва эритувчи молекуласи орасидаги умумий таъсирлар сони).  $\Phi_2$  – полимернинг ҳажмий улуши. (7.53) тенгламага  $P_{12}$  – кийматини ва 1 моль эритувчига тўғри келадиган молекулаларо ортиқча таъсир энергиясини хисобга олувчи Флори-Хагтинснинг  $\chi$ -параметрини киритсак:

$$\chi = \frac{\bar{\sigma} \Delta E_{12}}{KT} \quad \text{ёки} \quad \bar{\sigma} \Delta E_{12} = \chi KT$$

$$\Delta H_{ap} = \chi K T N_1 \Phi_2 = \chi R T n_1 \Phi_2 \quad (7.54)$$

келиб чиқади.

Энди (7.36) тенгламага  $H_{ap}$  ва  $\Delta S_{ap}$  кийматларини қўямиз:

$$\Delta F_{ap} = \Delta H_{ap} - T \Delta S_{ap} = RT(n_1 \ln \Phi_1 + n_2 \ln \Phi_2 + \chi n_1 \Phi_2) \quad (7.55)$$

Бу тенгламани дифференциаллаб катор ўзгартиришлар киритиб полимер эритмаси ҳосил бўлишида эритувчи кимёвий потенциалининг ўзгариш қийматини ҳосил қиласиз:

$$\Delta U_1 = \Delta \bar{H}_1 - RT \varphi_1 \Phi_2^2 \quad (7.56)$$

$$\Delta \bar{H}_1 = RT(\chi - \frac{1}{2}) \Phi_2^2 + RT \varphi_1 \Phi_2^2 = RT(\chi - \frac{1}{2} + \varphi_1) \Phi_2^2 = RT k_1 \Phi_2^2 \quad (7.57)$$

бу ерда  $k_1 = \chi - \frac{1}{2} + \varphi_1$

Демак  $\chi = \frac{1}{2} - (\varphi_1 - k_1)$  бўлади, яъни ўзаро таъсирланиш параметри  $\chi$  ўз ичига  $k_1$  энергетик ва  $\varphi_1$  – энтропик ҳадларни олади. Куйидаги

$$\frac{\Delta \bar{H}_1}{\Delta S_1} = \frac{RT k_1 \Phi_2^2}{R \varphi_1 \Phi_2^2} = \frac{k_1}{\varphi_1} \cdot T = \theta \quad (7.58)$$

нисбат Флори ҳарорати ( $\theta$ -ҳарорат) дейилади; унинг физик маъносини қуидагича ифодалаш мумкин:

1) Идеал эритма учун  $\Delta\mu = R T \ln x$ . Агар идеал эритма жуда суюлтирилган бўлса,  $x_1 \rightarrow 1$ ,  $\ln x_1 \rightarrow 0$ , демак,  $\Delta\mu \rightarrow 0$ . Бу, одатда  $\theta = T$  да амалга ошиши мумкин. Шундай қилиб,  $\theta$ -ҳарорат шундай ҳароратки, унда полимерларнинг суюлтирилган эритмаларида идеалликдан четланиш кузатилмайди.

2) Идеал суюлтирилган эритмаларда осмотик босим  $\pi = cRT$  ёки  $\pi/c = RT$ . Демак, иккинчи вириал коэффициент нолга тенг. Шундай қилиб,  $\theta$ -ҳароратда иккинчи вириал коэффициент нолга айланади.

Агар  $k_1/\varphi_1 \cdot T = O$  тенгликни  $k_1 = \theta/T \cdot \varphi$  кўринишга келтирсак,  $\theta$ -ҳароратда ( $T = \theta$ )  $k_1 = \varphi$  ва  $x = \frac{1}{2} - (\varphi_1 - k_1) = \frac{1}{2}$  бўлади. Ундан ташқари  $\Delta\mu_1 = -RT\varphi_1(1 - \frac{\theta}{T}) \cdot \Phi_2^2$  лигини хисобга олсак,  $\theta$ -ҳароратда  $\Delta\mu = \mu - m^0 = O$ , яъни эритувчининг кимёвий потенциали эритмада ( $\mu_1$ ) ва соғф ҳолатда ( $\mu_1^0$ ) бир хил бўлади. Демак,  $\theta$ -шароитда полимер эритмаси идеал эритмаларга ўхшашиб бўлиб, эритма ҳосил бўлишидаги араласиши эркин энергияси киймат жиҳатдан идеал араласиши энергиясига тенг бўлади. Аммо идеал ҳолатнинг бошқа шартлари, яъни  $\Delta H_\alpha = O$ , эритма компонентлари ҳажмининг аддитивлиги,  $\Delta S$  араласиши  $\Delta S_{\text{адд}}$  тенглиги бажарилмайди. Шунинг учун  $\theta$ -ҳароратдаги полимер эритмасини идеал эмас, балки квазидеал деб хисоблаш мумкин.

Шуни таъкидлаш лозимки, кўриб чиқилган назарий хуласаларда полимерларнинг полидисперслиги, араласиши жараённида ҳажмининг сикилиши, макромолекулалар ва сегментларнинг эритма ҳажми бўйича нотекис жойлашиши хисобга олинмаган. Ундан ташқари П.Флори ва М.Хаггинс назарияси содда-лаштирилган физиковий модель кўллашгани учун араласишининг пастки критик ҳарорати ва у билан боғлиқ бўлган иккинчи  $\theta$ -ҳарорат борлигини кўрсатиб беролмайди<sup>1</sup>. Юқорида айтилганларга қарамай, жуда суюлтирилган полимер эритмалари

<sup>1</sup>П.Флорининг янги назарияси И. Пригожин, Д. Паттерсон изланишларини хисобга олади яюқорида кўрсатилиш бўлди бир камчиликлардан холи.

учун келтирилган назария полимер эритмалари термодинамикасини анча яхши ифодалайди. Эритмаларнинг статистик назариясига асосланниб, Флори ва Ренер тўрсимон чекли бўкувчи полимерлар учун махсус тенглама яратишган.

Бу тенглама  $\Delta\mu_1$  ва  $\Delta\chi$  тўрнинг зичлигини тавсифловчи ва полимер занжири тугунлари орасидаги кесманинг молекуляр масса билан боғликлигини кўрсатади:

$$\Delta\mu_1 = RT[\ln(1-\Phi_2) + \Phi_2 + \chi_1 \Phi_2^2 + \frac{d_2 \bar{V}_1}{M_c} (\Phi_2^{1/3} - \frac{2\Phi_2}{f})]. \quad (7.59)$$

Бу ерда,  $\Phi_2$  – бўккан намунада полимернинг ҳажмий улушки;  $d_2$  – полимер зичлиги;  $\bar{V}_1$  – эритувчининг парциал ҳажми ва  $\varphi$  – тўрнинг функционаллиги, кўпинча унинг қиймати 4 га тенг бўлади.

Бўкиш жараёни мувозанатга етганда  $\Delta\mu = 0$  бўлади, демак, тенгламанинг ўнг томони ҳам нолга тенг бўлиб колади. Бундан фойдаланиб ва осмотрик усул билан  $\chi_i$  ни аниклаб  $\Delta\chi$  ни хисоблаб топиш мумкин. Бир қатор полимер эритмаларини ўрганиш шуни кўрсатадики,  $\Delta S_1$  ва  $\Delta S_2$  ларнинг тажриба қийматлари идеал қийматдан анча фарқ қиласи ва юкори молекуляр бирикмаларнинг фазовий кўринишига боғлик бўлади.

### Полимер эришида эркин энергиянинг ўзгариши

Флори ва Хаггинс ҳисоблашлари атермик аралашиш учун ( $\Delta H = 0$ ) амалга оширилган. Шунга биноан эритма эркин энергиясининг ўзгариши куйидаги тенглама билан ифодаланади:

$$\Delta G = -T\Delta S = RT(n_1 \ln \varphi_1 + n_2 \ln \varphi_2) \quad (7.60)$$

ноатермик аралашмалар учун  $\Delta\mu_i$  ни хисоблаш куйидаги тенгламалар ёрдамида амалга оширилади:

$$\Delta\mu_1 = RT \ln(1-\varphi_2) + RT(1-\frac{1}{r})\varphi_2 + B\bar{V}_1 \cdot \varphi_2^2 \quad (7.61)$$

$$\Delta\mu_2 = RT \ln(1-\varphi_1) - RT(r-1)\varphi_1 + B\bar{V}_2 \varphi_1^2 \quad (7.62)$$

Бу ерда  $V$  – компонентлар энергетик таъсирининг параметри.

Хаггинс компонентлар фаоллиги учун куйидаги тенгламаларни келтириб чиқарган:

$$\ln a_2 = \ln \varphi_2 + \left(1 - \frac{\bar{V}_2}{\bar{V}_1}\right) \varphi_1 + \chi_2 \varphi_1^2 \quad (7.63)$$

$$\ln a_1 = \ln \varphi_1 + \left(1 - \frac{\bar{V}_1}{\bar{V}_2}\right) \varphi_2 + \chi_1 \varphi_2^2 \quad (7.64)$$

Бу ерда  $a_1$  ва  $a_2$  – эритувчи ва полимер фаоллиги;  $\varphi_1$  – ва  $\varphi_2$  – эритувчи ва полимернинг ҳажмий улуши;  $\bar{V}_1$  ва  $\bar{V}_2$  – эритмадаги полимер ва эритувчининг парциал ҳажмлари;  $\chi_1$  ва  $\chi_2$  – аралашиш иссиқлиги ва тўлиқ тартибсизликдан чекинишни хисобга оловчи эмпирик константалар.

(7.61) ва (7.62) тенгламалар (7.63) ва (7.64) тенгламалар билан айнан ўхшаш, чунки полимер молекуласи  $r$  бўлаклардан иборат бўлиб, назарий жиҳатдан хар бирининг ҳажми эритувчининг битта молекуласи ҳажмига тенг. Шунинг учун 1 моль полимернинг ҳажми 1 моль эритувчи ҳажмидан  $r$  марта катта, яъни  $\bar{V}_2 = \bar{V}_1 r$ .

Демак,

$$\frac{1}{r} = \frac{\bar{V}_1}{\bar{V}_2} \quad (7.65)$$

(7.65) тенгламани (7.61) тенгламага қўйиб ва  $\Delta\mu_1 / RT = \ln a_1$  деб фараз килиб (7.66) тенгламани оламиз. Бундан мантиқан  $\chi_1$  эмпирик константа  $B$  катталиқ билан боғлиқ деган хulosага келиш мумкин, яъни компонентларнинг эрувчанлик параметрлари фарки

$$\chi_1 = \frac{B\bar{V}_1}{RT} = \frac{(\delta_1 - \delta_2)^2 \bar{V}_1}{RT} \quad (7.66)$$

тенглама билан боғлиқ деган хulosага қилиш мумкин.

Жуда катта молекуляр массали полимерлар учун  $\bar{V}_1 / \bar{V}_2$  катталиқ кичик ва уни хисобга олмаса ҳам бўлади. Шунинг учун (7.63) тенглама анча содда қўринишга келади:

$$\ln a_1 = \frac{\Delta\mu_1}{RT} = \ln(1 - \varphi_2) + \varphi_2 + \chi_1 \varphi_2^2 \quad (7.67)$$

$\chi_1$  параметр полимерлар эритмалари назариясида мухим аҳамиятга эга ва одатда полимер ва эритувчи ўртасидаги таъсир параметри сифатида қаралади (Флори-Хаггинс параметри). У ўзаро алмашиш энергияси билан куйидаги тенглама орқали боғланган:

$$\chi_1 = \frac{Z\Delta\sigma r}{RT} \quad (7.68)$$

(7.66) ва (7.68) тенгламалардан кўриниб турибдики,  $\chi_1$  – ўлчамсиз параметр бўлиб, эритувчи молекулалари билан полимер таъсир энергиясининг эритма концентрациясига боғлиқ бўлмаган кинетик энергия  $kT$  нисбатига тенг. У эмпирик параметр хисобланиб, куйида уни аниқлаш усувлари келтирилган.

Эритувчи устидаги нисбий буз босими орқали  $\chi_1$  параметрини аниқлаш. (7.67) тенгламани куйидаги кўринишда ифодалаш мумкин:

$$\ln\left(\frac{p_1}{p_1^0}\right) = \ln(1 - \varphi_2) + \varphi_2 + \chi_1\varphi_2^2 \quad (7.69)$$

бу ерда,  $p_1 / p_1^0$  – эритувчининг нисбий буз босими.

$p_1 / p_1^0$  катталикни концентрациянинг кенг соҳаларида ва  $2,303 \ln \frac{p_1}{p_1^0(1 - \varphi_2)} - 1$  катталикни полимернинг ҳажмий улушки  $\varphi_2$  га боғлиқлигини тузиб тўғри чизиқни ҳосил қиласиз, унинг оғиш бурчаги тангенси  $\chi_1$  нинг қийматини беради.

Эритманинг осмотик босими бўйича  $\chi_1$  ни аниқлаш.  $\pi = -\frac{RT}{V_1} \ln a_1$  тенгламага (7.63) тенгламадан  $\ln a_1$  нинг қийматини қўйиб, полимерлар эритмалари осмотик босими учун назарий тенглама чиқариш мумкин:

$$\pi = -\frac{RT}{V_1} \ln a_1 = -\frac{RT}{V_1} \ln \varphi_1 - \frac{RT}{V_1} (1 - \frac{V_1}{V_2}) \varphi_2 - \frac{RT}{V_1} \chi_1 \varphi_2^2 \quad (7.70)$$

Баъзи ўзгартиришлар ва ҳажмий улушки г/мл ( $c = \varphi_2 d_2$ ) да ифодаланган концентрацияга алмаштиргандан сўнг куйидаги тенгламага эга бўлинади:

$$\frac{\pi}{c} - \frac{RTd_1 c^2}{3M_1 d_2^3} = \frac{RT}{M_2} + \frac{RTd_1}{M_1 d_2^2} \left( \frac{1}{2} - \chi_1 \right) \cdot c \quad (7.71)$$

бу ерда  $d_1$  ва  $d_2$  эритувчи ва полимер зичлиги;  $M_1$  ва  $M_2$  уларнинг молекуляр массаси.

Тенглама чап томонининг иккинчи ҳади катта бўлмаган концентрацияларда инобатга олмаса ҳам бўладиган кичик қиймат ҳисобланади. У холда (7.71) тенглама графикда тўғри чизик билан ифодаланадиган (7.65) тенгламага айланади. Бу тўғри чизикнинг бурчак тангенси  $\frac{RTd_1}{M_1 d_2^2} \left( \frac{1}{2} - \chi_1 \right)$  га teng. Бунда  $\chi_1$  параметрни иккинчи вириал коэффициент билан боғловчи муҳим нисбат келиб чиқади:

$$A_2 = \frac{d_1}{M_1 d_2^2} \left( \frac{1}{2} - \chi_1 \right) \quad (7.72)$$

Бу тенгламадан куйидагилар келиб чиқади:

Идеал эритувчи учун  $A_2 = 0$ ;  $\chi_1 = 0,5$

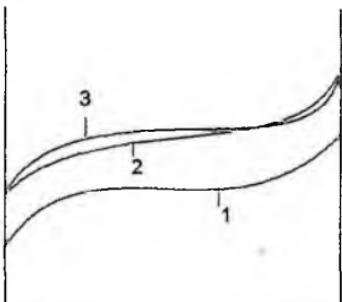
Яхши эритувчилар учун  $A_2 > 0$ ;  $\chi_1 < 0,5$  (7.73)

Ёмон эритувчилар учун  $A_2 < 0$ ;  $\chi_1 > 0,5$

Шундай қилиб,  $\chi_1$ -ни эритувчининг полимерга нисбатан термодинамик мойиллик ўлчами ёки эритувчи сифатининг ўлчами дейиш мумкин.  $\chi_1$  қанча кичик бўлса, эритувчи термодинамик маънода шунча яхши. Жуда ёмон эритувчилар учун  $\chi_1 > 1$ , жуда яхши эритувчилар учун эса  $\chi_1$  манфий қийматга эга бўлниши мумкин.

Кейинчалик Джи ва Трилор табиий каучук – бензол системасини текшириб Флори ва Хаггинс назариясининг ниҳоятда тўғри эканлигини исботладилар. 54-расм кўринишида берилган уларнинг маълумотлари назарий ҳисобланган маълумотларга мос тушушини қўрсатди. Бу система учун  $\chi_1$  параметри, бошқа қутбсиз полимер-қутбсиз эритувчи системалар каби, концентрацияга боғлиқ эмас (55-расм), лекин бошқа системалар учун назариянинг тажриба билан мос келиши

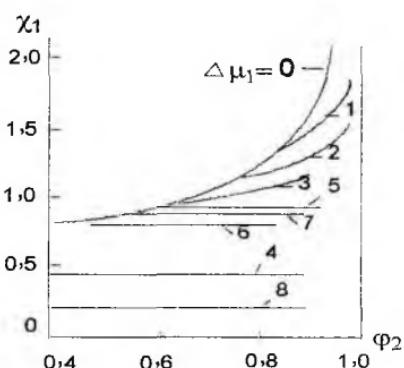
$\lg \Delta S$  см



$\phi_1=1$

$\phi_2=1$

54-расм. Табиий каучук-бензол системаси учун аралашиш энтропиясининг эритма таркибига боғлиқлиги: 1-идеал аралашини энтропияси; 2-чин аралашини энтропияси; 3-на зарий ҳисобланган аралашини энтропияси.



55-расм.  $\chi_1$  параметрининг полимернинг эритмадаги ҳажмий улупшага боғлиқлиги: 1-табиий каучук – ацетон; 2-табиий каучук – метил-этапкетон; 3-табиий каучук – этил-ацетат; 4-табиий каучук – бензол; 5-полистирол – ацетон; 6-полистирол – н-пропилацетат; 7-полизобутилен – бензол; 8-полизобутилен – хлороформ.

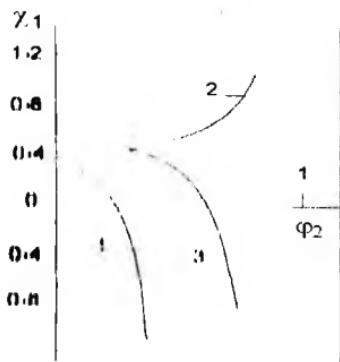
кузатилмайди. 55-расмдан кўриниб турибдики, компонентлар кутбланганлигидаги фарқнинг ортувчи функцияси ҳисобланади, лекин қатор полимерлар, масалан, целялюзоза нитрати ёки ацетати эритмалари учун Мур эритма концентрацияси билан  $\chi_1$  нинг камайишини кузатди, бунда эгри чизик манфий соҳага ўтиб кетади (56-расмнинг 1-эгриси). Бу шу полимерларнинг ғоваксимон структураси ва микроғовакларда содир бўладиган адсорбция жараёни билан боғлик. Махсус тажрибалар билан ноғовак ва ғовак полистиролнинг  $\chi_1$  концентрацион боғлиқлиги кўрсатилган (55-расм, 2 ва 3 эгрилар). Бундай эгриларни экстраполяция қилиш, эритма концентрациясидан боғлик бўлган айни ўша қийматини беради. Бундан ташкари (7.66) ва (7.72) тенгламаларни солиштириш  $\chi_1$  параметрининг иккиёклама характеристерга эга эканлигини кўрсатади. Бир тарафдан,  $\chi_1$  когезия энергияси зичлигидан, яъни ўзаро таъсир ички энергиядан боғлик

бўлса, бошқа тарафдан – термодинамик мойиллик ўлчами бўлган иккинчи вириал коэффициент билан боғлиқ, демак, нафакат ички энергиядан, балки аралашиш энтропиясидан ҳам боғлиқ. Бу икки ёқламаликнинг сабаби шундаки, назарияда молекулаларнинг ўрнини алмаштириш билан боғлиқ бўлган аралашиш энтропиясигина назарга олинади. Шу билан бир каторда иссиклик эффекти мавжудлигига аралашишнинг нокомбинаториал энтропияси вужудга келади. Буни ҳисобга олиш учун кейинчалик Флори, аралашиш энталпияси ва аралашишнинг нокомбинаториал энтропияни ўз ичига олган, қолдик кимёвий потенциал  $\Delta\mu_i^R$  тушунчасини киритди:

$$\Delta\mu_i^R = \Delta\bar{H}_1 - T\Delta\bar{S}_{1,\text{нокомб.}} \quad (7.74)$$

Бу параметр  $\Delta\mu_i$  дан  $T\Delta\bar{S}_{1,\text{комб}}$  билан фарқланади. Шундай қилиб:

$$\Delta\mu_i = \Delta\mu_i^R - T\Delta\bar{S}_{1,\text{комб.}} \quad (7.75)$$



**56-расм.**  $\chi$  параметрининг полимерниң ҳижмий улушига боғлиқити: 1-нитроцеллюлозанинг аустондаги үртмаси; 2-новокак полимер үртмаси; 3-жотак полимер үртмаси.

ва (7.67) тенгламани қўйидаги кўринишда ёзиш мумкин:

$$\frac{\Delta\mu_i^R - T\Delta\bar{S}_{1,\text{комб}}}{RT} = \frac{T\Delta\bar{S}_{1,\text{нокомб}}}{RT} + \chi_1\varphi_2^2 \quad (7.76)$$

Бундан

$$\chi_1 = \frac{\Delta\mu_i^R}{RT\varphi_2^2} = \frac{\Delta\bar{H}_1}{RT\varphi_2^2} - \frac{\Delta\bar{S}_{1,\text{нокомб}}}{R\varphi_2^2} \quad (7.77)$$

(7.77) тенгламанинг фақат аралашиш энталпиясига боғлиқ бўлган биринчи ҳади  $\chi_u$  билан, иккинчи ҳади эса, аралашишнинг нокомбинаториал энтропияси билан боғлиқ –  $\chi_s$ , билан белгилаймиз:

$$\chi_u = \frac{\Delta\bar{H}_1}{RT\varphi_2^2}, \quad \chi_s = -\frac{\Delta\bar{S}_{1,\text{нокомб}}}{R\varphi_2^2} \quad (7.78)$$

$\chi$  инг умумий қиймати уларнинг йигиндисига тенг:

$$\chi_1 = \chi_u + \chi_s \quad (7.79)$$

Масалага бундай қараш, иккинчи вириал коэффициент ёки бүг босими пасайиши маълумотларидан ҳисобланган  $\chi_1$  катталик, ҳақиқатан ўзаро таъсирнинг термодинамик параметри, компонентлар эрувчанлиги параметрлари фарқи асосида (7.66) тенглама ёрдамида ҳисобланган  $\chi_u$  катталик, термодинамик мойилликни акс эттирмайдиган қисмидангина иборат эканлигини аниқ кўрсатади. Айнан, шунинг учун ҳам  $\delta_1 - \delta_2$  нинг бир хил тафовутида кўпинча полимер бигта эритувчида эриб, бошқасида эримайди. Эрувчанлик параметри  $\delta$  дан ташқари комбинаториал ва нокомбинаториал аралашиш энтропияларини ҳам ҳисобга олиш лозим.

### Полимер эритмаларининг термодинамикаси

Юқорида айтиб ўтилганидек, эритма ҳам ҳар қандай система каби термодинамик катталиклар:  $V$  (хажм),  $U$  (ички энергия),  $S$  (энтропия),  $G$  (изобар-изотермик потенциал),  $H$  (энталпия) ва хоказолар билан тавсифланади. Одатда мазкур катталикларнинг мутлақ қийматларидан фойдаланилмайди, чунки системанинг қандайдир икки ҳолатидаги термодинамик катталиклар орасидаги фарқни аниқлаш етарли бўлади:

$$\begin{aligned} \Delta G &= G_2 - G_1 \\ \Delta H &= H_2 - H_1 \quad \text{ва х.к.} \end{aligned} \quad (7.80)$$

Эритмалар учун эритма ва компонентларнинг эригунча бўлган худди шундай функциялари орасидаги тафовутни аниқлаш қабул қилинган:

$$\begin{aligned} \Delta G &= G_{\text{з-иц}} - \sum G_{\text{комп.}} \\ \Delta H &= H_{\text{з-иц}} - \sum H_{\text{комп.}} \\ \Delta S &= S_{\text{з-иц}} - \sum S_{\text{комп.}} \end{aligned} \quad (7.81)$$

Агар эритмани тавсифловчи термодинамик катталик унинг компонентлари термодинамик катталиклари йигиндисига тенг бўлсан, у колда бу катталик аддитив бўлади. Масалан:

$$V_{\text{з-ма}} = N_1 V_1^0 + N_2 V_2^0 + N_3 V_3^0 + \dots \quad (7.82)$$

Бу орди,  $V$  – компонентларнинг моляр ҳажми;  $N$  – уларнинг эритмадаги моль улуши.

Редиъ эритмаларда хоссалар аддитив бўлмайди:

$$V_{\text{з-ма}} \neq \sum V_{\text{комп}}$$

$$H_{\text{з-ма}} \neq \sum H_{\text{комп}}, \text{ ва х.к.} \quad (7.83)$$

Бу эритмадаги компонентларнинг  $V, H, S$  ва х.к.лар айни катталикларнинг эригунча бўлган қийматларидан фарқ килади. Шу сабабли эритмадаги компонентларнинг термодинамик ҳолатларини тавсифлаш учун парциал моль (*солиштирма*) катталиклар тушунчаси киритилган.

Манзумки, эритмадаги ҳар бир компонентнинг ҳолатини тавсифловчи муҳим катталиклардан бири компонентнинг кимёвий потенциали  $\mu_i$  ҳисобланади.

Гиббс фикрича  $\mu_i$  эритмага  $i$  компонентнинг чексиз кичик моль миқдорда ўзгармас ҳажм, энтропия ва бошка ҳар бир компонентнинг қўшилгандаги эритма ички энергиясининг ортишига тенг:

$$\mu_i = \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{v,s,n} \quad (7.84)$$

Бонкю параметрларни ўзgartирмай сақлаганда кимёвий потенциал  $G, H, F$  термодинамик потенциалларнинг ортишига тенг:

$$\mu_i = \left( \frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{v,s,n} = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p,T,n} = \left( \frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{p,s,n} \text{ ва х.к.} \quad (7.85)$$

Льюис барча термодинамик потенциаллар ортишини ўзгармас босим ва ҳароратда ҳисоблаш усулини таклиф қилган. Ўзгармас босим ва ҳароратда  $i$  компонентнинг чексиз кичик миқдорини эритмага қўшигандаги унинг энталпияси, энтропияси ва ишбар-игтотемик потенциалининг ўзгаришига олиб келади.

Күшилган 1 моль компонент ҳисобига тұғри келадиган бүчексиз кичик үсиш парциал моляр энталпия  $\bar{H}_i$ , энтропия  $\bar{S}_i$ , изобар-изотермик потенциал  $\bar{G}_i$  деб аталади:

$$\bar{H}_i = \left( \frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{p,T,n} \quad \bar{S}_i = \left( \frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{p,T,n} \quad \bar{G}_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p,T,n} \quad (7.86)$$

Эритмани тавсифлашда барча парциал моляр катталикларнинг үзгариши ҳисобланади:

$$\begin{aligned} \bar{Z}_i &= \bar{H} - T\bar{S}_i \\ \Delta V &= \Delta\bar{V}_1 N_1 + \Delta\bar{V}_2 N_2 \\ \Delta H &= \Delta\bar{H}_1 N_1 + \Delta\bar{H}_2 N_2 \\ \Delta Z &= \Delta\bar{Z}_1 N_1 + \Delta\bar{Z}_2 N_2 \end{aligned} \quad (7.87)$$

бу ерда,  $Z$ -парциал моляр катталик.

Парциал моляр катталикларнинг үзгариши күйидаги тенглама билан ифодаланади:

$$N_1 d\bar{Z}_1 + N_2 d\bar{Z}_2 + N_3 d\bar{Z}_3 + \dots = 0 \quad (7.88)$$

Бу тенглама бинар система учун қүйидаги күринишада ёзилади:

$$N_1 d\bar{Z}_1 + N_2 d\bar{Z}_2 = 0 \quad (7.89)$$

(7.89) тенгламаны  $N_1$  бүйічча дифференциаллаб күйидаги ифоданы хосил қиласыз:

$$N_1 \frac{\partial \bar{Z}_1}{\partial N_1} + N_2 \frac{\partial \bar{Z}_2}{\partial N_1} = 0 \quad (7.90)$$

бундан  $N_1 \frac{\partial \bar{Z}_1}{\partial N_1} = -N_2 \frac{\partial \bar{Z}_2}{\partial N_1}$  (7.91)

Бинар эритмада  $N_1 + N_2 = 1$  ёки  $dN_1 = -dN_2$  бүлгани учун (7.91) тенгламаны күйидагича өзиш мүмкін:

$$N_1 \frac{\partial \bar{Z}_1}{\partial N_1} = N_2 \frac{\partial \bar{Z}_2}{\partial N_2} \quad (7.92)$$

Бу Гиббс-Дюгем тенгламаси деб аталади. У  $\Delta \bar{Z}_1$  катталиқ учун үшінші түгри келади:

$$N_1 \frac{\partial (\Delta \bar{Z}_1)}{\partial N_1} = N_2 \frac{\partial (\Delta \bar{Z}_2)}{\partial N_2} \quad (7.93)$$

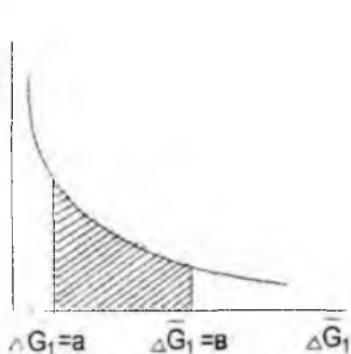
Бир компоненттің таркиб бүйича парциал моляр катталиғиншінгі үзгаришини билған холда (7.91) ва (7.93) тенгламалар носитасыда бошқа компоненттің парциал моляр катталигиншінгі таркиб бүйича үзгаришини хисоблаш мүмкін. Бунинг учун (7.93) тенгламаны маълум оралиқларда интеграллаймиз:

$$N_2 d(\Delta \bar{Z}_2) = -N_1 d(\Delta \bar{Z}_1) \quad (7.94)$$

еки

$$\int d(\Delta \bar{Z}_2) = - \int_a^b \frac{N_1}{N_2} d(\Delta \bar{Z}_1)$$

(7.95)



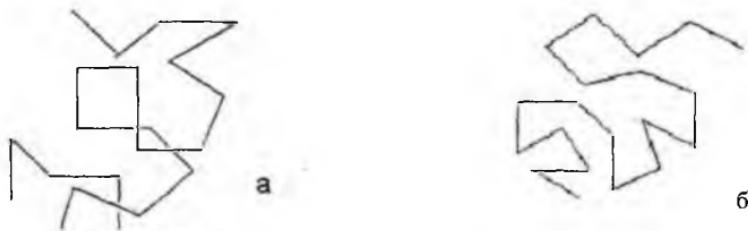
$$\Delta \bar{Z}_2 = - \int_a^b \frac{N_1}{N_2} d(\Delta \bar{Z}_1) \quad (7.96)$$

бу ерда  $a$  ва  $b$  - эритманинг иккى маълум концентрациясига, яъни  $\frac{N_1}{N_2}$  нисбатнинг иккى қийматига мос келувчи  $\Delta \bar{Z}_1$  нинг қийматлари. Интеграллаш учун  $\Delta \bar{Z}_1$  нинг  $\frac{N_1}{N_2}$  каттаилар бүйича бөглиқлик

57-расм. Компонент кимёвий потенциалинші эритма таркибиға караң үзгариши. Эгериси чизилади, масалан,  $\Delta \bar{G}_1 = \frac{N_1}{N_2}$  эгериси. 57-расмдаги штрихланган сирт (7.96) тенгламанинг ўнг томонидаги интеграл қийматига тенг.

## Истисноланган ҳажм эфекти

Реал занжирлар идеал занжирлардан звеноларнинг ўзаро ва эритувчи молекулалари билан таъсирилашиши оркали фарқланади. Бу таъсирилар ҳам физикавий, ҳам кимёвий бўлиши мумкин, булар орасида энг оддийси звенолар тўқнашуви хисобланади. Таъсириларниң охирги тури, оддий бўлиб куринишига қарамай, ўралма ҳолидаги макромолекула хоссаларининг идеалликдан жиддий фарқланишига олиб келади. Биринчидан, реал занжирлар эркин аъзоланган занжирдан фарқланиб, хусусий ҳажмга эга. Шунинг учун занжирлар тўқнашуви билан боғлик бўлган таъсирилар ҳажмий таъсир деб аталади. Улар истисноланган ҳажм эфекти каби аниқланади, чунки звенолар тўқнашганда улардан бирининг ҳажми бошқасининг жойлашиши мумкин бўлган ўрин сифатида истисноланади. Натижада реал занжирларнинг конформацион жамламаси идеал занжирларга нисбатан ўз-ӯзи билан кесишиш ва занжир бўлаклари бурмаланиши имконияти йўқлигидан анчагина тораяди. Бундай конформацияларнинг мавжуд бўлмаслиги ўралманинг ўртача квадратик ўлчами ортишига олиб келади. Эркин аъзоланган занжирнинг ўралма конформацияси заррачанинг Броун харакати йўналишига мос келади. 58-расмда шу конформация ва ўз-ӯзича кесишиши мумкин бўлмаган конформация келтирилган.



58-расм. Ўз-ӯзича кесишуви эркин аъзоланган занжир (а).

Иккинчи ҳолат, ўзаро ҳажмий таъсириларнинг ўралма ўлчамига боғлиқлигини белгиловчи ҳолат бўлиб, звеноларнинг тўқнашиш характеристи билан боғлик. Бу тўқнашувлар натижаси звеноларнинг иссиқлик ҳаракати кинетик энергияси ва когезия (тортишув) энергияси нисбатига боғлик. Юқори ҳароратларда

Биринчи ҳолат устун булиб, звенолар тұқнашуви уларни бир-бірларидан итарилишларига олиб келади, яъни кайишқоқ табиаттаға эга, натижада үралма кенгаяди, идеаллікка нисбатан бүккән ҳолга үтади. Паст ҳароратларда звеноларнинг үзаро тортишиш кучини енгіш учун кинетик энергия киймати етарлы бўлмайди. Заррачалар тұқнашуви натижаси яқинлашишга, синишишга олиб келади. Үралма бу ҳолда идеалга нисбатан сиқилади, үралмаларнинг агрегатланиш тенденцияси вужудга келади ва полимер фаза ажралади (полимер чўкмага тушади). Булардан келиб чиқадиган хулоса шуки, үралманинг сиқилиши билан бўкишини мувозанатга келтирадиган ҳарорат мавжуд бўлиб, у қўзғалмаган (тинч) ҳолатда, яъни идеал бўлади. Макромолекулаларнинг бундай ҳолати маълум ҳароратда ва маълум эритувчиларда амалга ошади. Бу ҳарорат  $\theta$ -ҳарорат, өритувчи эса  $\theta$ -эритувчи деб аталади. Макромолекуляр үралмалар ўлчами ва бошқа хоссалари идеаллікка яқинлашган "шароитлар биринчи марта Флори томонидан киритилиб қўзғалмаган ёки гаус макромолекулалари деб аталади.

Эритувчи занжирни сольватлайдиган системалар алоҳида гурухни ташкил қилади. Сольват кобиқлар звеноларнинг яқинлашишига халал беради ва макромолекулаларнинг истисноланган ҳажми ва үртача квадратик ўлчамини оширади. Экзотермик эриш жараённида, яъни эритувчи молекулаларнинг макромолекула звенолари билан үзаро таъсирлашиш энергияси катта бўлганда, үралмалар ҳар кандай ҳароратда ҳам идеаллікка нисбатан бўккан ҳолатда бўлади; бундай системаларда  $\theta$ -шароит ва фазаларга ажралиш бўлмайди. Микдорий жиҳатдан үралманинг бўкиш самараси бўкиш коэффициенти билан тавсифланади:

$$\alpha = \frac{(r^2)^{0,5}}{(r_0^2)^{0,5}} \quad (7.97)$$

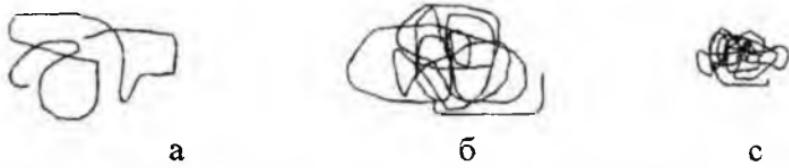
бунда  $(r_0^2)^{0,5} - \theta$  шароитда занжир учлари орасидаги үртача квадратик масофа. Звеноларнинг үзаро итарилиши юқори бўлса,  $\alpha > 1$ ; тортишганда эса  $\alpha < 1$ , идеал эритувчида ( $\theta$ -шароит)  $\alpha = 1$ .

Үралманинг бўкиш коэффициентини тажрибада аниқлашнинг энг оддий усули вискозиметрик ўлчашлардир.

Яхши эритувчиларда бўкиш коэффициенти макромолекулаларнинг молекуляр массасидан жуда паст даражада боғлиқ бўлади;

ёмон эритувчиларда бу боғлиқлик кузатилмайды, чунки  $\alpha < 1$  да полимер эритмаси термодинамик бекарор булади.

Айтилганлардан күриниб турибдики,  $\alpha$  нинг киймати эритувчи табиати ва ҳарорат билан белгиланади. Демак, макромолекула айни бир эритувчидаги ҳароратга қараб уч турдаги конформацияда бўлиши мумкин (59-расм).

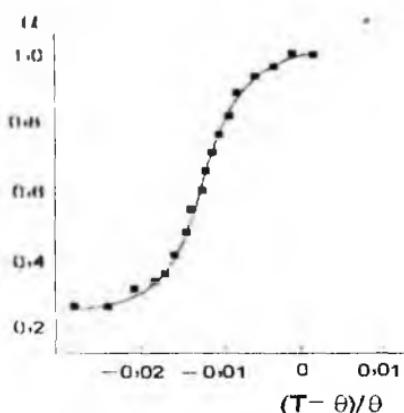


59-расм. Бўккан уралма (а), идеал уралма (б) ва глобула (с) шаклидаги шартли кўринишлари. Барча ҳолларда занжирнинг узунлиги бир хил.

Демак, уралма конформациясини ўзгартиришга етарли ҳароратлар оралиғи ўзгариши уралма ўлчамига кучли таъсир килади. Алоҳида макромолекулалар ўлчамининг ўзгаришини ёруғлик ва нейтронларнинг қайишқоқ ва нокайишқоқ ёйилиш, кутбланган люминесценцияланиш, вискозиметрик, осмотметрик ва бошқа усуслар билан кузатиш мумкин. Ҳамма ҳолларда ҳам полимернинг жуда кичик концентрацияли эритмаларидан фойдаланиш лозим, чунки  $T < \theta$  да полимер эритмаси агрегатив бекарор бўлиб, чўкмага жуда осонлик билан тушади. Бу шароитларда ўрганилган жуда кам системалардан бири,  $\theta$ -ҳарорати  $35^{\circ}\text{C}$  га тенг бўлган, полистирол – циклогексан системасидир. 60-расмдан кўриниб турибдики, атиги бир неча градусга тенг ҳароратлар оралиғида  $\alpha$  коэффициент бир неча марта камаяди, бу уралма ҳажмининг бир тартибга камайишини курсатади. Уралма ҳажмининг кескин ўзгариши билан содир бўладиган  $T = \theta$  ҳароратдаги конформацион ўтиш уралма-глобула ўтиш деб аталади. Занжир қанча каттик бўлса, мазкур ўтиш юқори даражада намоён бўлади.

*Концентрацион эффектлар.* Юқорида кўрилган барча ҳолатлар макромолекуляр уралмалари тўсилмаган полимерларнинг суюлтирилган эритмаларига тааллукли. Бундай ҳолат уралма звеноларининг ўртача зичлиги ундаги хусусий звенолари зичлигидан юқори бўлгунча сакланиб туради. Кейинги катталиқдан

Уралмалар түсилиши бошлана диган қандайдир критик концентрация  $\varphi_{2,cr}$ -ни ( $\varphi_2$ -полимернинг эритмадаги ҳажмий улуши) ҳисоблаш мумкин. Ҳисоблашларнинг кўрсатишича, молекуляр массаси  $10^5 - 10^6$  бўлган полимерлар эритмаларида  $\varphi_{2,cr} = 0,01$  (1%) диги ошмайди. Полимер эритмалари  $\varphi_2 < \varphi_{2,cr}$  да суюлтирилган иш  $\varphi_2 > \varphi_{2,cr}$  да ярим суюлтирилган дейилади.



60-расм. Глобула-уралма ўтишдаги макромолекула ўлчамининг ҳароратга боғлиқлиги (нуқтадар-тажриба натижалари, чизик-назарий).

Шунинг учун суюкламада ҳажмий таъсирлар роли йўқ дейиш мумкин. Бу каби фикрларни биринчи марта Флори билдирган; унинг фикрича суюкламада  $\theta$  – шароит амалга ошади ва уралма идеал бўлади. Бу Флори теоремаси дейилади. Аморф полимерлар совутилганда шишаланади, яъни «музлайди». Шундай килиб,  $\theta$  – ҳолат, яъни идеал уралма ҳолати нафакат суюлтирилган эритмалар ва суюкламалар учун, балки полимер шишалари учун ҳам характерли.

### Полимер эритмаларини тайёрлаш ва уларни тозалаш

Полимер эритмаларини тайёрлаш масалалари улар эриш жараёнларининг ўзига хослиги билан боғлиқ. Масалан, эритувчинининг ҳаммасини бирданига қуиши мумкин эмас, чунки

полимер бўлаклари атрофида бўккан қобиқ ҳосил бўлади ва у эритувчининг полимер ичига кириб боришига халал беради. Макромолекулаларнинг бўккан бу қобиқдан эритувчига ўтиши секин содир бўлади ва умуман гомоген эритманинг ҳосил бўлиш жараёни жуда секинлашади. Шунинг учун эритувчининг дастлабки улушкини полимер сиртини юпқа қават билан қопладиган даражада қувиш тавсия қилинади. Бунда эриш жараёнига қараганда бўкиш тез бўлиши натижасида бутунлай тиник қават ҳосил килади. Шундан сўнг аралаштириб турган ҳолда эритувчининг қолган қисми ҳам қўшилиб, эритма берилган концентрациягача етказилади; бу вақтда бўкиш ўз-ўзича эритмага ўтади.

Баъзан полимер тўлиқ эримаганлиги учун эритувчи сифатида ишлатилаётган суюклиқда бўккан тўрсимон полимернинг унча катта бўлмаган бўлакчалари – «гельчалар» бўлиши мумкин. Кўпинча улар эритувчининг синдириш кўрсаткичига яқин бўлади ва шунинг учун уларни визуал кўриш қийин. Шуни хисобга олиб эришнинг тўлиқ амалга ошганини текшириш учун эритма ёруғликка тутилади. Аниқланган «гельчалар»ни зич шиша фильтрлар орқали фильтрлаб ёки центрифугалаб ажратилади.

Эримаган заррачаларнинг мавжудлиги катор ҳолларда намунанинг маълум қисми эримай қолганлигидан далолат бермайди. Бу эриш жараёнининг секинлиги оқибати бўлиши мумкин. Агар полимернинг эрувчанлиги ҳарорат кутарилиши билан яхшиланса, эритмани кучсиз иситиш ҳам бу заррачаларнинг йўқолишини тезлаштиради, лекин эритмани иситишда эҳтиёткорлик лозим, чунки бу катор полимерларда қўшимча структураланишга сабаб бўлади, яъни фазовий тўр ҳосил бўлишига олиб келади. Бундан ташқари эриган полимерлар оксидланишга ва деструкцияга мойил эканлигини назардан кочирмаслик керак. Бу эритма хоссаларини бутунлай ўзгартириб юбориши мумкин. Шунинг учун полимер эритмасини ишлатишдан аввал узоқ сақлаш мумкин эмас; баъзан уларни эркин радикаллар реакциясини ингибирловчи маҳсус моддалар билан стабиллаш лозим бўлади.

Бўкиш макромолекула занжирларининг суримиши ёки анча мураккаб устмолекуляр структуралар билан боғлиқ бўлганлиги учун молекулалараро алоқалар бузилади ва полимер занжирида

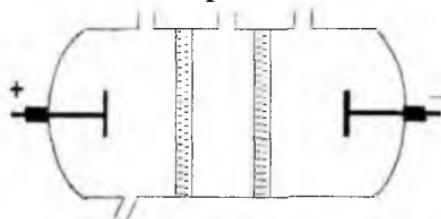
кимений боғларнинг узилиши содир бўлмайди, аммо баъзан бўққани полимерда полимер деструкциясини вужудга келтирувчи, иъни кимёвий боғларнинг узилишига сабаб бўлувчи жуда катта куччар ривожланади.

Полимер эритмаларида мувозанат ҳолатга етиш вактига электролит аралашмалар, масалан, кўпинча полимерлар таркибида бўладиган минерал тузлар катта таъсир ўтказади. Сўни эритмаларда тузлар диссоциланади ва хосил бўлган ионлар полимер занжири кутбли гурухларини занжирлар уртасида кўпдаланг молекулалараро боғлар ҳосил қилиб тортади. Бундай боғлар релаксация вақтининг ортишига олиб келиб, занжирлар ҳиракатчалигини кийинлаштиради ва мувозанат қарор ғонинини секинлаштиради. Агар бу боғлар жуда ҳам мустахкам бўлмаса, полимер эрийди; баъзан улар жуда мустахкам бўлиб, полимернинг чексиз эришига халал беради. Шунинг учун минерал аралашмалар тутган полимерларни синчиклаб тозалаш керак. Бунинг учун диализ ва электродиализ ишлатилади.

Диализ - бу яримутказгич пардадан кичик молекулаларнинг ўтиб, катта заррачалар ёки катта молекулалар ўта олмайдиган жараён. Агар полимер сувда эrimаса, уни кўп марта бидистилланган сув билан ювиб бегона ионларни чикариб ташлаш мумкин. Сувда яхши эрийдиган полимерлар учун ионларни ўтказувчи ва полимер молекулаларини ушлаб қолувчи яримутказгич тўсиқлар ишлатилади, яъни диализдан фойдаланилади. Энг оддий диализатор яримутказгич материал (масалан, целлофан)дан ясалган халта бўлиб, унга полимер эритмаси ёки унинг суспензияси солинади. Эритмали халтани бидистилланган сувли идишга солинади. Яримутказгич тўсиқнинг икки томонидаги ионлар концентрацияси ҳар хил бўлгани учун ионлар яримутказгич тўсиқ орқали уларнинг концентрацияси тенглашгунча диффузланади. Бидистиллат сувни кўп марта алмаштириб полимердан ионларни тўлик чикариб ташлаш мумкин.

Диализ жараёни жуда секин боради, шунинг учун кўпроқ *электродиализ* ишлатилади. Электродиализаторнинг (61-расм) ўрта кисмига полимер эритмаси ёки суспензияси, электродлар жойлаштирилган чекка кисмларига эса сув қуйилади. Ионлар ярим ўтказгич мембраналар орқали ўрта қисмда қарама- қарши

зарядли электродларга диффузланади. Электродиализда 300 дан 10000 V гача кучланиши электр токи ишлатилади. Юқори кучланишларда сув жуда исіб кетади, шунинг учун чекка кисмлар совутиш мосламалари билан таъминланади. Диализ



61-расм. Электродиализатор.

жараёнида диализаторнинг чекка кисмларидагы ионлар концентрацияси аста-секин ортиб бориб мувозанат ҳолатига етади, шу туфайли сув вакти-вакти билан алмаштириб турилади.

### Полимерларни фракциялаш

Юкорида айтиб үтилганидек, полимерларнинг күпчилиги полимолекуляр, яғни улар полимергомологлар аралашмасидан иборат. Бундай аралашмаларни молекуляр масса бүйича бир жинсли бұлакларга – фракцияларга ажратиш лозим бұлади. Полимерларни фракцияларга ажратиш *фракциялаш* ёки препаратив фракциялаш дейилади. Бундан ташкари, полимерни фракцияларга ажратмай туриб, унинг фракцион таркиби хақида тасаввур берувчи аналитик фракциялаш деб аталувчи усул ҳам бор.

Препаратив фракциялашнинг күплаб усуллари маълум бўлиб, улардан турлича молекуляр массали полимерларнинг ҳар хил эрувчанлигига асосланган усуллар кент тарқалган. Полимер эрувчанлигининг ўзгаришига эритувчининг эритиши кобилиятини ўзгартириш орқали эришиш мумкин. Бунга яхши эритувчига ёмон эритувчини қўшиш ёки хароратни ўзгартириб эришилади. Бу усулнинг уч тури мавжуд: бўлаклаб чўқтириш орқали фракциялаш, эритиб фракциялаш ва хароратни ўзгартириб фракциялаш. Бундан ташкари, полимерларни фракциялашда хроматографик усул ҳам кенг ишлатилади. Фракциялашнинг асосий шартлари куйидагилардан иборат:

- 1) фракциялаш жараёнида энг кам полимер йўкотиш;
  - 2) фракция ичида энг тор таксимланган фракциялар олиш.
- 13-жадвалда полимерларни фракциялаш усулларининг умумий тавсифи келтирилган.

*Бўлаклаб ёки кетма-кет чўктириш.* Полимер намунаси унга мос эритувчидан тиник эритма хосил бўлгунча эритилади. Назарий жиҳатдан мушоҳада қилинса, фракциялаш самарадорлиги чўктириш учун олинган эритма концентрациясининг камайиши билан ортади. Шунинг учун одатда 1% ли ёки ундан паст концентрацияли эритма ишлатилади. Эритмага ўзгармас хароратда аралаштирган холда аста-секин чўктирувчи қўшилади. Чўктирувчининг маълум миқдори қўшилгач, унинг кейинги бир томчиси хам аралаштирганда йўқолиб кетадиган лойка хосил қиласади. Бу энг юкори молекуляр, яъни энг кам эрийдиган фракциянинг эритмадан чўкмага тушишининг бошланишига тўғри келади.

### Полимерларни фракциялашнинг асосий усуллари

13-жадвал

Фракциялаш усуллари	Фракцияга ажралиш сабаби
Бўлаклаб чўктириш а) чўктирувчи қўшиш б) эритувчини буғлатиш в) хароратни пасайтириш	Молекуляр масса ортиши билан эрувчанлик пасаяди.
Фракцияли эритиш (экстракция) а) ҳароратнинг ўзгариши б) диффузия тезлиги бўйича	Молекуляр масса ортиши билан эрувчанлик ва диффузия тезлиги камаяди.
Аралашмайдиган икки суюклик орасида таксимланиш	Таксимланиш коэффициенти молекуляр массага боғлиқ.
Хроматографик адсорбция	Катта молекулалар яхши адсорбцияланади.
Ультрафильтрация	Элаклаш эффекти

Термодиффузия	Диффузия ва термодиффузия коэффициентлари нисбати молекуляр массага боғлиқ.
Ультрацентрифугада седиментация	Молекуляр масса ортиши билан седиментация тезлиги ортади.
Турбидиметрик титрлаш	Чўкиш остонаси молекуляр масса ва концентрацияга боғлиқ.
Сингувчи гель хроматографияси.	Минорадан ювилиш ҳажми молекуляр масса камайиши билан ортади.

Барқарор лойқа ҳосил бўлгач аралаштириш тўхтатилиб эритмани ўзгармас ҳароратда ушлаб турилади, сўнгра чўккан полимер ажратиб олинади.

Бошқа фракцияларни ўзида тутган қолган эритма худди шу усул билан унга навбатдаги фракция чўкмага тушгунча чўқтирувчи қўшиб ишланади. Шундай килиб сўнггиси энг куйи молекуляр бўлган полимернинг кўп фракциясини олиш мумкин. Турли хил фракциялардан иборат чўккан фазани унча кўп бўлмаган эритувчида эритилади ва аралаштириб турган ҳолда катта микдордаги чўқтирувчига қийлади. Бунда қаттиқ ҳолдаги фракцияланган полимер намунаси ҳосил бўлади, уни фильтрлаб мос ҳароратда вакуумда массаси ўзгармай колгунча қуритилади.

Бу усулда фракциялашда эритувчи – чўқтирувчи системасини танлаб олиш муҳим аҳамиятга эга бўлиб, қуидаги талабларни хисобга олиш лозим:

а) фойдаланаётган ҳароратнинг барча ораликларда эритувчи ва чўқтирувчи тўлиқ аралашиши керак;

б) чўқтирувчининг полимерни чўқтириш қобилияти юқори бўлиши, яъни полимернинг тўлиқ чўкиши чўқтирувчи ва эритувчи микдорлари нисбатининг жуда катта бўлмаган қийматларида амалга ошиши лозим. Акс ҳолда системанинг ҳажми жуда ортиб кетиб ишлашда нокулайликлар туғдиради.

Усулнинг моҳияти шундаки, полимер эритмасига оз микдорда чўқтирувчи қўшилганда биринчи бўлиб юқори молекуляр фракциялар чўкади. Эритма ва чўқтирувчи орасида мувозанат вужудга келгач, чўккан фракция ажратиб олинади ва қолган

эритмага яна чўқтирувчи қўшилади ва бу иш бир неча марта қайтарилади. Чўқтириб фракциялаш усули яхши такрорланувчи натижада беради. Фракциялаш учун одатда 1 – 2,5% ли полимер эритмасидан фойдаланилади. Ҳар бир фракциянинг чўкишини эритма лойжаланишигача давом эттирилади. Чўккан фракциянинг эритмадан чўкма ҳолида ажралиши 18-20 соат давом этади.

Бўлаклаб эритиши турли усулларда амалга ошириш мумкин. Булар – полимерни эритиш қобилияти ошиб борувчи суюкликларда экстракциялаш, аралашмада эритувчи миқдорининг аста-секин ортиб борадиган эритувчи – чўқтирувчи аралашмаси билан экстракциялаш, эритувчи-чўқтирувчи аралашмасида турли хил ҳароратларда экстракциялаш. Биринчи усул катта техникавий кийинчиликлар билан боғлик бўлгани учун жуда кам қўлланилади. Бу бўккан полимер ивиғидан эрийдиган фракциянинг секин ювилиши билан боғлик, шунинг учун тўлиқ ажралганликни аниқлаш қийин. Одатда полимерни дастлабки бир нечта фракцияга ажратиб олиб, сўнг ҳар бир фракция яна фракцияланади. Эритиш билан фракциялашда полимер эритмасидан олинадиган ва металл фольгадаги полимер пардасидан фойдаланиш анча кулай. Бу ҳолда полимернинг бўлакланиб эриши унинг кукун ҳолидаги намунасига қараганда анча тез кечади.

Бўлаклаб эритиши ва чўқтириши усуллари билан полидисперс полимерни 15-20 та фракцияга ажратиш мумкин.

Ҳар бир усул ўзининг афзаллик ва камчиликларига эга. Чўқтириш усули билан фракциялашнинг камчилиги шундаки, чўкаётган полимер макромолекулалари бошқа молекуляр массали молекула занжирини механик тарзда илаштириб чўкиши мумкин. Эритиб фракциялаш усули бу камчиликдан ҳоли, аммо бунда жараён жуда узок давом этади, чунки полимернинг асосий кисми эритмада бўлмайди ва макромолекулалар диффузияси жуда секин содир бўлади. Чўқтириб фракциялашда эса полимер эритмада бўлади.

Полимер эритмалари чин эритмалар бўлгани ва барча жараёнлар қайтар бўлгани учун иккала усул ҳам бир хил натижалар беради. Ҳақикатан ҳам полимер ва иккала суюклик нисбатларининг битта қийматида фазалар қоидасига кўра

қаватланишда, фазалар қандай хосил булишидан катъи назар, улар таркиби бир хил булиши керак.

Ультрацентрифугада марказдан қочма күч таъсирида катта-  
кичклиги билан фаркланадиган макромолекулалар тутган  
эритманинг алоҳида фракцияларга ажralиши содир бўлади.  
Седиментация тезлиги заррачалар үлчамига мутаносиб бўлгани  
учун эритма қаватларида полимер концентрацияси турлича  
бўлади. Оптик текширишлар натижаларини маълум концент-  
рацияли айни полимер эритмасининг шу хилдаги текширишлар  
натижалари билан солиштириб эритманинг ҳар бир қаватидаги  
полимер концентрациясини аниқлаш ва айни полимернинг  
полидисперслик даражаси ҳакида тасаввур ҳосил қилиш мумкин.

Полидисперслик даражаси ҳар бир фракциянинг оғирлиги ва  
молекуляр массасини тавсифлайди.

Полимернинг фракцион таркибини ўрганиш унинг механик  
хоссалари ҳакида фикр юритиш имконини беради. Катта  
миқдорда қуий молекуляр фракциялар тутган полимерлар анча  
паст шишаланиш ҳароратига, юмшаган ҳолатда юқори  
оқувчанликка, каттиқ ҳолатда судралма хусусиятга, юқори  
қайишқоқлик ва совукка чидамлиликка эга бўлади, яъни ўзини  
пластификацияланган полимер моддалар каби тутади. Юқори  
молекуляр массали фракциялари кўп бўлган полимерлар  
шишасимон ҳолатда жуда юқори пишикликка ва каттиликка,  
анча юқори шишаланиш ҳароратига эга бўлади, бирмунча юқори  
ҳароратда ковушкок оқувчан ҳолатга ўтади ва қуий молекуляр  
фракциялар тутган полимерлар каби пластик бўлмайди.

*Кетма-кет эритиб фракциялаш.* Полидисперс полимер  
намунаси бирин-кетин чўқтирувчи миқдори камайиб борадиган  
суюқликлар бинар аралашмаси билан ишланади, яъни навбатдаги  
ҳар бир ишловда мухитнинг эритиши кобилияти ортиб боради. Шу  
сабабли энг биринчи эриётган фракция кичик молекуляр массага  
эга бўлиб, сунгтиси – энг юқори молекуляр массали бўлади.  
Юқоридаги усулдагидек, полимернинг турли фракцияларидан  
иборат эритма катта миқдордаги чўқтирувчига қуйилади, ҳосил  
бўлган чўкмани ажратиб олиб қуритилади. Баъзан бевосита  
экстракциялаш усули қўлланилади, яъни майдаланган полимер  
колбада ёки Сокслет аппаратида мос ҳароратда экстракция

қилинади, бундан ташқари полимерни қайнаб турган эритувчи билан ҳам ишланади.

*Ҳароратни пасайтириб фракциялаши.* Бу усул полимер әрүвчанлиги ҳарорат пасайганда ёмонлашган холларда ишлатилиши мумкин. Бунинг афзалиги шундаки, жараён фақат битта эритувчи мухитида бориб, системанинг ҳажми амалда ўзгармайди, аммо ҳарорат пасайганда фракцияларга ажралиш содир бўладиган эритувчи ёки ҳатто эритувчи-чўктирувчи аралашмасини танлаш анча қийин бўлади.

*Минорали хроматография усули билан фракциялаши.* Минора фракцияланувчи полимер кават билан копланган инерт материал (насадка) билан тўлдирилган бўлиб, ундан эритувчи-ноэритувчи бинар аралашма ўтказилади (элюъирловчи аралашма).

Инерт материал етарли катта юзага эга бўлиши лозим. Бунинг учун, одатда ўлчами 40 дан 70 мкм гача бўлган шиша шарчалар ишлатилади. Бу шарчалар турли баландликда минораларга жойлаштирилади, бу баландликларда элюъирловчи аралашма концентрацияси градиенти ва ҳарорат градиенти ҳосил қилинади. Натижада полимер фракцияларга ажралади, бунда аввало биринчи бўлиб молекуляр массаси энг кичик фракция элюъирланади. Эритмадан ҳаммаси бўлиб турли усулларда ажратиб олинадиган 10 тадан 25 тагача фракция олиш мумкин.

*Гель-хроматография.* Бу минорада фракциялаш усулларидан бири бўлиб, унда маълум ўлчамдаги адсорбент ғовакларига молекулаларнинг кириш қобилиятига асосланган молекуляр ғалвир усули бўйича фракцияларга ажратилади. Адсорбент сифатида зарядсиз ва ионоген гурухсиз аник ўлчамдаги ғовакларга эга материаллар ишлатилади. Бу талабларга махсус тайёрланган, бўкканда ивик (гель) ҳосил қилувчи стирол билан дивинилбензол сополимери тўлиқ жавоб беради. Усулнинг номи ҳам шундан келиб чиқкан. Бундан ташқари декстрран геллари (сефадекс), турли хил силикагеллар (сферосил) ва бошқалар ишлатилади.

Минора ўлчами унча катта бўлмаган гельсимон заррачалар билан тўлдирилади. Одатда иложи борича ҳар хил полимерларни эрита оладиган, масалан тетрагидрофуран, битта эритувчи ишлатилади. Полимернинг тетрагидрофурандаги эритмаси гель билан тўлдирилган минорадан ўтказилади. Юкори молекуляр

фракциялар донадор ивик ғовакларидан утолмай, факат заррачалар орасидан утади. Кичикроқ макромолекулалар ивиқнинг ўз ўлчамларига мос ғовакларидан утади. Шу тариқа полимернинг фракцияларга ажралиши содир бўлади.

Ивиқ ғовакларидан утолмаган юқори молекуляр фракциялар заррачалар орасида қолади, шунинг учун йирик молекулалар минора бўйлаб катта тезликда харакатланади ва биринчи бўлиб полимернинг юқори молекуляр фракцияси элюъирланиб, сунгра молекуляр массанинг камайиши тартибида фракцияланади.

Ҳар бир ивиқ ғоваклигига қараб фракцияларга ажратадиган молекуляр масса бўйича ўз соҳасига эга бўлади. Шунинг учун ҳар хил ўлчамли ғовакларга эга ивиқлар билан тўлдирилган бир нечта минора ўрнатилади.

Гель-хроматография фракциялашнинг бошқа усулларига караганда афзалликларга эга, чунки бунда факат молекуляр массалар бўйича бўлиниш содир бўлади; полимер эрувчанлигига асосланган бошқа усулларда эса бўлиниш бир йўла кимёвий таркиб бўйича ҳам (агар полимер кимёвий таркиби бўйича биржинсли бўлмаса) амалга ошади. Бу усул олигомерларни фракциялашда юқори самараага эга. Унинг ёрдамида димер, тример, тетрамер ва ҳ.к.ларни бир-биридан ажратиш мумкин.

Аналитик усулларга ультрацентрифугалаш ва турбидиметрик титрлаш мансуб. Турбидиметрик усул турбидиметр деб аталувчи маҳсус асбобда полимолекуляр полимер эритмасини чўқтирувчи билан титрлаб системанинг лойқалигини ўлчашга асосланган. Эритма ва чўқтирувчи бир хил ҳароратда бўлиши лозим. Чўқтирувчини қўшиб борган сари лойқанинг қуюқлашиб бориши турбидиметрик эгриси билан ифодаланади (62-расм). Бундай эгрилар молекуляр-массавий тақсимот кенглигини, яъни полидисперсликни баҳолашда жуда кулай. Эгри чизиқнинг кескин кутарилиши тор молекуляр-массавий тақсимотли полимерлар учун характерли. Қия эгрилар жуда катта полимолекуляр намуналарга хос. Олинган натижалар асосида чўқти-рилган полимер массаси ва молекуляр массасини хисоблаб молекуляр массавий тақсимот эгрисини чизиш мумкин. Шундай қилиб олинган натижалар асосида молекуляр масса бўйича тақсимотнинг интеграл эгриси чизилади. Бунинг учун абсцисса ўқига фракцияларнинг молекуляр массалари қиймат-

лари, ордината ўқига эса, фракцияларнинг интеграл массавий улуши, яъни берилган ҳар қандай қийматгача молекуляр массага эга барча фракциялар улуши қўйилади (63-расм).

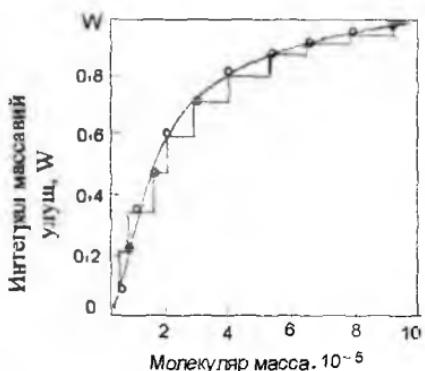


62-расм. Турбидиметрик титрлашнинг типик эгриси.

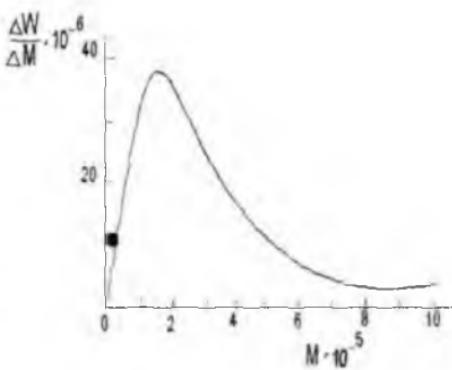
Интеграл эгри чизиқни дифференциаллаб таксимланиш дифференциал эгрисини олиш мумкин. Бунинг учун интеграл эгри чизиққа  $M$  нинг маълум қийматлари оралиғида нуқталар қўйиб чиқилади ва икки ёнма-ён нуқталар орасида ордината фаркини ўлчанади. Ҳар бир фарқнинг қийматини  $\Delta M$  оралик қийматига бўлиб, хосил бўлган  $\Delta W / \Delta M$  қиймати ҳар бир оралиқдаги  $M$  нинг ўртача қийматига боғлиқ ҳолда қўйилади (64-расм). Дифференциал эгри чизиқнинг асосий характеристикаси бўлиб, эгри чизиқдаги чўққи ва унинг кенглиги ҳисобланади. Эгри қанча кенг бўлса, молекуляр-массавий тақсимот шунча кенг бўлади.

Полимернинг молекуляр-массавий тақсимот эгрисини ультрацентрифугада седиментацияланиш маълумотларидан бевосита олиш мумкин. Агар полимер полидисперс бўлса, ҳар бир фракция ўзининг хусусий тезлиги билан чўқади ва бўлиниш чегараси жуда ёйилган бўлади. Седиментацион эгри мономолекуляр полимер эгрисига нисбатан анча кенг бўлади ва қатор тенгламалар ёрдамида тақсимланиш эгриларини ҳисоблаш мумкин.

Шундай қилиб, полимернинг қандай эритмасини суюлтирилган эритма деб аташ анча мураккаб масала, чунки суюлтирилган эритма мезони макромолекулалар ўлчамига боғлиқ бўлиши керак, демак, ўз навбатида полимерланиш даражасига, макромолекулалар концентрациясига ва эритувчининг термодинамик сифатига боғлиқ. Одатда, юкорида айтиб

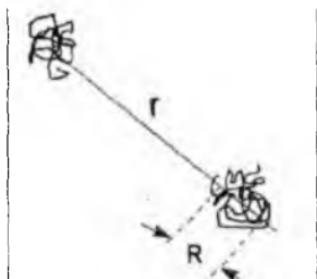


63-расм. Молекуляр масса бўйича полимернинг таксимланиш интеграл эгриси.



64-расм. Полимерларнинг молекуляр масса бўйича таксимланиш дифференциал эгриси.

ўтилганидек, суюлтирилган эритма деганда, ундаги макромолекулалар бир-биридан ўз геометрик ўлчамлари ( $R$ )дан анча катта бўлган масофада ( $r$ ) турган эритма тушунилади, яъни  $r > R$  (65-расм). Бундай эритмада турли хил концентрацияли сегментларни яхши ифодаловчи икки соҳа бор:



65-расм. Суюлтирилган эритмадаги макромолекулалар ҳолати.

1) сегментларнинг ўртача концентрацияси 2-5% бўлган макромолекула банд қилган соҳа;

2) сегментларнинг ўртача концентрацияси нолга тенг бўлган макромолекула банд қilmagan соҳа. Бундай эритмаларнинг концентрацияси, одатда 1% дан ошмаслиги керак.

## **Назорат саволлари ва машқлар**

1. Полимер занжирининг букилувчанлиги нима ва у қандай омилларга боғлиқ?
2. Полимер занжирининг конформацияси нималарга боғлиқ?
3. Полимер чин эритмалари белгиларини сананг.
4. Полимерлар эриш термодинамикасининг ўзига хос қандай томонлари бор?
5. Чексиз ва чекли бўкиш нима?
6. Полимер эритмаларининг полимерлар синтези ва уларни қайта ишлаш технологик жараёнларида қандай аҳамияти бор?
7. Полимерларнинг молекуляр массаси қўйи молекуляр биримларнинг молекуляр массасидан қандай фарқланади?
8. Полимерларнинг ўртача арифметик молекуляр массаси қандай хисобланади?
9. Полимерларнинг ўртача вазний молекуляр массаси қандай хисобланади?
10. Полимерларнинг полидисперслиги нима ва у сифат ҳамда миқдорий жиҳатдан қандай тавсифланади?
11. «Яхши», «ёмон» ва «тэта» эритувчилик ҳакида тушунча беринг.
12. « $\theta$ » - ҳарорат ва унинг физик маъноси.
13. Нима учун букилувчан полимерлар қаттиқ занжирли полимерларга қараганда нисбатан яхши эрийди?
14. Флори-Хаггинс назарияси ва « $\chi$ » параметри тушунчаси ҳакида нима биласиз?
15. Иккинчи вириал коэффициент ва « $\chi$ » параметри орасида қандай боғланиш бор?
16. Устмолекуляр структура полимерлар эрувчанлигига қандай таъсир қиласи?
17. Макромолекула учлари орасидаги ўртача квадратик масофага эритувчининг табиати қандай таъсир қиласи?
18. Полимер молекуляр массаси унинг бўкиши ва эришига қандай таъсир қиласи?
19. Эритмада макромолекула қандай конформацион ҳолатларда бўлади?
20. Кун сегменти ва макромолекула букилувчанлиги орасида қандай боғланиш мавжуд?

## VIII БОБ. ПОЛИМЕРЛАРНИНГ СҮЮЛТИРИЛГАН ЭРИТМАЛАРИ

Юқори молекуляр бирикмаларнинг сүюлтирилган эритмалариға қизиқиши, аввало, полимернинг катта миқдордаги эритувчидә эриши уларнинг молекуляр даражагача диспергациялашнинг ягона усули эканлиги билан боғлиқ. Факат сүюлтирилган эритмаларда, макромолекулалар орасидаги масофа нисбатан катта бўлган ҳолларда, полимернинг макромолекуляр характеристикалари (макромолекулаларнинг ўлчами ва шакли, уларнинг ўз шаклини ўзгартириш кобиляти ва х.к.)ни аниқлаш имконияти туғилади.

Сүюлтирилган эритмаларни (умуман эритмаларни) тадқик қилишда полимерга нисбатан эритувчининг термодинамик мойиллигини баҳолашда эритувчининг «сифати» катта ахамиятга эга, эритувчиларни  $\Delta\mu_i$  нинг катта мутлақ қиймати, эритма устидаги буғ босимининг кучли пасайиши, осмотик босим ва иккинчи вириал коэффициентнинг катта қийматлари билан тавсифланувчи «яхши» ва аксинча,  $\Delta\mu_i$  қиймати, буғ босими пасайиши ҳамда осмотик босим қиймати кичик, иккинчи вириал коэффициент нолдан кичик бўлган «ёмон» гурухларга бўлинади. Эритувчининг «сифати» ички айланиш тусигининг баландлигига катта таъсир килувчи ва, демак, макромолекуланинг ғужанакланиш даражасига мос равишда намоён бўлади. Агар потенциал тўсиқ катта бўлмаса, занжир узун ва букилувчан бўлса, у эритмада турли хил конформацияларни намоён қилиши мумкин; аммо тўсиқ баланд, занжир қисқа ва каттиқ бўлса, унинг конформациялари сони чегараланган ва занжир маълум даражада чўзилган шаклда (конформациялар сони ҳакида полимернинг эриш энтропияси қиймати буйича фикр юритиш мумкин) бўлади.

Эритувчи билан таъсирлашувчи ( $I\Delta F I$  мутлақ катта қийматлари) ўта букилувчан занжирлар, мумкин бўлган барча конформацияларга эга бўлиб, эритувчидә биртекисда тартибсиз таҳсиланади;  $I\Delta F I$  нинг кичик қийматларида (эритувчи билан суст таъсирлашув) асосан, битта занжир звеноларининг ўзаро

тасирлашуви кузатилади ва бу занжир уралма кўринишини олади.

Агар концентрланган эритмаларда у ёки бу макромолекулаларнинг бўлимлари ўзаро чигаллашиб кетиб эритманинг барча ҳажмида макромолекулалар ва уларнинг звенолари концентрацияси бирдек деб хисобланса, суюлтирилган эритмаларга ўтилганда манзара ўзгаради. Суюлтирилган эритмаларда макромолекулалар бир-бирига тегиб турмайди (суюлганлик шарти) ва улар орасидаги масофа ўзларининг хусусий ўлчамларидан катта бўлган ҳолда факат эритувчидан иборат (полимер сегментлари концентрацияси нолга тенг) ва кам ёки кўп бўккан макромолекулалар уралмаси бўлган соҳаларни кўриш мумкин. Бундан ташкари, уралма ичидаги сегментлар концентрацияси эритмадаги полимер концентрациясига мутлако боғлиқ бўлмайди ва айни шароитда ҳарорат ва эритувчи «сифати» га боғлиқ ўзгармас катталиқ бўлади. Үралмалар тасодифан тўқнашиб кетганда битта макромолекула сегментлари ўзи банд қилган соҳага иккинчи макромолекула сегментларининг кириб келишига тўқсинглик қиласи. Уларнинг иккаласи ҳам аввало бошқа заррачалар жойлашган соҳани эмас, балки бўш жойларга жойлашишга ҳаракат қиласи. Мазкур эффектни хисобга олиш учун юкорида истиснолангандай ҳажм тушунчаси киритилган эди. Унга кўра макромолекула бу ҳажмдан барча макромолекулаларни сикиб чиқаради.

Суюлтирилган эритмалар муҳокама қилинганда макромолекулалар звенолари банд қилган у ёки бу шакл ва ўлчамдаги соҳадан иборат конформацион сфера тушунчасидан фойдаланилади. Суюлтирилган эритмаларда координацион сфералар бир-бирига тегмайди. Бу шакллар орасида кўпроқ кўплаб полимерларда ички молекуляр ҳаракат натижасида энг эҳтимолий шакл сифатида юзага келувчи статистик уралма учрайди.  $\theta$  – эритувчида статистик уралма ҳолидаги полимернинг ҳажмий концентрацияси 3% дан ошмайди, «яхши» эритувчиларда эса ўн марта паст бўлади.

Макромолекуляр занжир жуда узун бўлмаган ҳолларда статистик уралма анча ғовак бўлиб, молекуляр масса ортиши билан ва макромолекуладаги букланишлар сони ортиши билан у шунчалик зичлашадики, эритувчининг унга кириб бориши

қийинлашиб қолади. Ута қаттиқ занжирларда ва катта IΔF<sub>I</sub> да эритувчида ёйилган макромолекулаларнинг бир текисда ва тартибсиз тақсимланиши кузатилади. IΔF<sub>I</sub> нинг кичик қийматларида, занжирлар қаттиқ ва эритма етарли суюлган, занжирлар деярли букилмайдиган холларда, макромолекулалар бўйбаробар бир-бири билан таъсирашади (эритувчининг тусувчи таъсири йўқ) занжир узунлигига тенг узунликда юкори ориентирланган ассоциатлар ҳосил қилиши мумкин.

## Полимер эритмаларининг қовушқоқлиги

Юкорида таъкидланганидек, суюлтирилган эритмаларда эриган модда молекулалари бир-бири билан таъсирашмайди. Агар полимер макромолекуласининг ниҳоятда катта ўлчамли эканини хисобга олсак, молекуляр массасининг ортиши билан эритма концентрацияси пасайиб кетиши аниқ кўринади.

Молекуляр массани аниқлаш учун кўпинча вискозиметрик усул қўлланилади. Вискозиметрик усул мураккаб асбоб-ускуна талаб қилмайдиган энг кўп ишлатиладиган усул бўлиб, шу билан бир вақтда макромолекуланинг молекуляр массаси, ўлчами, бўкиш коэффициенти, полимолекулярлик даражаси ва бошқа муҳим тавсифлари ҳакида ҳам маълумот олиш имконини беради.

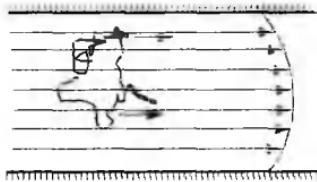
Қовушқоқлик ёки суюқликнинг ички ишқаланиши суюқлик молекулаларининг ўзаро таъсири билан боғлиқ. Суюқлик қовушқоқлиги унинг оқиш жараёнида намоён бўлади.

Суюқликнинг  $x$  диаметрли капиллярдаги окиши тезлик градиенти ( $dv/dx$ ) ҳосил бўлиши билан тавсифланади. Бунинг сабаби шундаки, капилляр деворига бевосита тегиб турган суюқлик қавати ҳаракатсиз қолади, капилляр марказидаги қават эса максимал тезлик билан ҳаракатланади. Бундай ламинар оқим, яъни суюқликнинг қаватланиб ҳаракатланиши Ньютон қонуни билан ифодаланади. Бу қонунга мувофиқ суюқликнинг оқишини вужудга келтирувчи сурилиш кучланиши ( $\tau$ ) суюқликнинг оқиш тезлиги градиентига мутаносиб:

$$\tau = \eta \cdot \frac{dv}{dx} \quad (8.1)$$

Мутаносиблик коэффициенти ( $\eta$ ) қовушқоқлик коэффициенти ёки тўғридан-тўғри қовушқоқлик дейилади. Қовушқоқлик

бирлиги сифатида *пуаз* (П) олинган:  $1 \text{ пуаз} = 1 \text{дина} \cdot \text{сек} \cdot \text{см}^2$ .  
 Масалан, сувнинг қовушқоқлиги  $20^0$  да  $0,01 \text{ П}$  ёки  $1 \text{ сантинуаз}$  (СП) ни; бензол, ацетон ва ҳ.к.  $0,6 - 0,7 \text{ СП}$ ; полимерларнинг суюқланмалари  $10^{11} - 10^{12} \text{ П}$ ; полимер эритмалари қуйи молекуляр суюқликларга нисбатан анча юкори қовушқоқликка эга бўлади.  
 Бу бир тарафдан, окиш вақтида полимер-полимер ва полимер-эритувчи ўзаро таъсири кучларини енгиз учун катта энергия сарфлаш бўлса, бошқа тарафдан эритувчининг ламинар оқимига макромолекуланинг хар хил бўлаклари билан тушиб қолишиданdir (66-расм). Бунинг натижасида молекула уни оқимда айланишга мажбур қилувчи куч моменти таъсирида бўлади, бу яна қўшимча энергия талаб қиласди.



66-расм. Ламинар оқимдаги макромолекула.

Полимер концентрацияси  $1\text{г}/100 \text{ мл}$  дан ортиқ бўлмаган эритмалар суюлтирилган эритмалар дейилиши юкорида айтиб ўтилган эди. Бундай эритмаларнинг қовушқоқлиги кўпинча капилляр вискозиметрларда ўлчанди ва у Ньютон қонунидан келтириб чиқарилган Пуазейл тенгламасига асосланган:

$$\eta = \frac{\pi \cdot \Delta P \cdot R^4}{8L \cdot V} \cdot t \quad (8.2)$$

бу ерда,  $\Delta P$  – капиллярнинг юкори ва қуйи учларидағи босимлар фарқи;  $V$  – вискозиметр шарининг ҳажми;  $L$  – капилляр узунлиги;  $R$  – капилляр радиуси;  $t$  – суюқликнинг капиллярдан оқиб ўтиш вақти, бу тажрибадан топилади.

Агар суюқлик капиллярда ўз оғирлик кучи таъсирида оқиб тушаётган бўлса

$$\Delta P = g \cdot H \cdot d \quad (8.3)$$

бўлади.  $g$  – оғирлик кучи тезланиши;  $H$  – вискозиметрдаги суюқлик устунининг баландлиги;  $d$  – суюқлик зичлиги.

$\Delta P$  нинг қийматини (8.2) тенгламага қўйсан:

$$\eta = \frac{\pi \cdot g \cdot H \cdot d \cdot R^4}{8L \cdot V} \cdot t \quad (8.5)$$

келиб чиқади. Бу тенгламага ҳамма қийматлар қўйиб чиқилса, эритманинг ёки суюқликнинг қовушқоқлик коэффициенти мутлақ қиймати ҳосил бўлади.

$$A \text{гар} \quad K = \frac{\pi \cdot H \cdot R^4 \cdot g}{8L \cdot V} \quad (8.5)$$

деб олсақ, у ҳолда  $\eta = K \cdot d \cdot t$  (8.6)  
бўлади.

$K$  – вискозиметр доимийси дейилади ва у шу вискозиметрдан қовушқоқлиги маълум бўлган суюқликнинг оқиб ўтган вактидан ҳисобланади:

$$K = \frac{\eta_0}{d_0 \cdot t_0} \quad (8.7)$$

бу ерда,  $\eta_0$  –  $d_0$  ва  $t_0$  – даражаловчи (калиброкаловчи) суюқликнинг қовушқоқлик коэффициенти, зичлиги ва оқиш вакти.

Чизиксимон макромолекулалар эритмаларида худди қаттиқ таёқчалардек ҳаракатланади, деб тахмин қилиб Штаудингер молекуляр массани аниқлаш учун қуйидаги тенгламани таклиф қилган:

$$\eta_{\text{col}} = K_M \cdot c \cdot M \quad (8.8)$$

бу ерда,  $\eta_{\text{col}}$  – солиширма қовушқоқлик;  $K_M$  – ўзгармас сон;  $c$  – полимернинг эритмадаги концентрацияси.

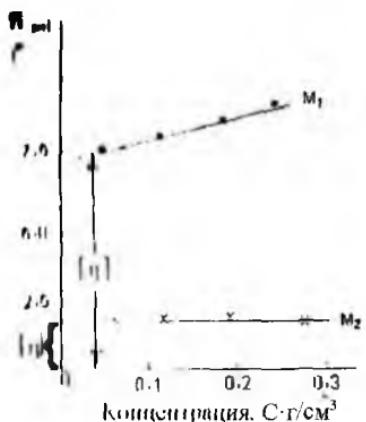
(8.8) тенгламадан кўриниб турибдики, солиширма қовушқоқлик полимер концентрацияси ва молекуляр массасига мутаносиб

$$\frac{\eta_{\text{col}}}{c} = K_M \cdot M \quad (8.9)$$

Демак,  $\eta_{\text{col}}/c$  концентрация ортиши билан ўзгармай колиши ва  $\eta_{\text{col}}/c$  ни  $c$  билан боғланиш чизмаси  $c$  ўқига параллел бўлган тўғри чизикдан иборат, лекин  $\eta_{\text{col}}/c$  (келтирилган қовушқоқлик) концентрацияга боғлиқ бўлади ва жуда кичик молекуляр массалар учун (8.8) тенглама бажарилади (67-расм). Шунинг учун амалда бир неча концентрациялардаги қовушқоқлик аниқланади ва  $c = 0$  гача экстраполяция қилиниб «қовушқоқлик ҳади» топилади:

$$[\eta] = \frac{\eta_{\text{col}}}{c_{c \rightarrow 0}} = K_M \cdot M \quad (8.10)$$

ни уидан молекуляр массани аниқлаш учун фойдаланилади. Қыттық занжирли полимер молекулалари букилмас таёқчалар сифатида ҳаракат қиласи, деган Штаудингер тахмини маълум дарижада тўғри бўлса ҳам, аммо букилувчан макромолекулалар учун бу тахмин бутунлай нотўғри бўлади, чунки улар жуда суюлтирилган эритмаларда ўралма шаклини қабул қилишга



67-расм. Келтирилган қовушқоқликниң концентрацияга боғлиқлиги ( $M_1 \gg M_2$ )

Уидан ташкари,  $[\eta]$  қиймат эритувчининг сифатига, яъни «ихши» ёки «ёмон»лигига ҳам боғлиқ. М. Хаггинс қовушқоқликниң концентрацияга боғлиқлигини курсатувчи аникроқ тенглама таклиф қилди:

$$\frac{\eta_{\text{сп}}}{c} = [\eta] + K[\eta]^2 \cdot c \quad (8.11)$$

Бу ерда,  $K$  - Хаггинс доимийси булиб, у полимер ва эритувчи орисидаги таъсирланишни ифодалайди ва айни система учун ўзармас қиймат бўлади. У эритувчи табиатига боғлиқ булиб, молекуляр массага боғлиқ эмас. Шуни ҳам айтиб ўтиш керакки, кўринишни бўйича Хаггинс тенгламаси осмотик босимнинг концентрацияга боғлиқлигини ифодаловчи тенгламага ўшашибди:

$$\frac{\eta_{\text{сп}}}{c} = [\eta] + K[\eta]^2 \cdot c$$

$$\frac{P}{c} = \frac{RT}{M_2} + \frac{RT}{M_1} \cdot \frac{\rho_1}{\rho_2} \left( \frac{1}{2} - \chi \right) \cdot c$$

Оки умумий кўринишда

$$\frac{\eta_{cos}}{c} = A + BC \quad \frac{P}{c} = A' + B'c$$

Иккала холда ҳам тенгликнинг ўнг томонидаги биринчи ҳади ўзгармас қиймат бўлиб, полимернинг молекуляр массаси билан бевосита боғлиқ; иккинчи ҳад эса у ёки бу холда ҳам эритма концентрацияси ва макромолекула билан эритувчи орасидаги таъсирни ҳисобга олувчи қийматни ўз ичига олади. Жуда ҳам кўп эмпирик тенгламалар таклиф килинган, уларнинг муаллифлари Штаудингер тенгламаси камчилигини бартараф қилишга ҳаракат қилишган. Булардан энг кўп қўлланиладигани Штаудингернинг Марк-Кун-Хаувинк таклиф қилган умумлашган тенгламасидир:

$$[\eta] = K \cdot M^\alpha \quad (8.12)$$

(8.12) тенгламада макромолекуланинг ӯралиш даражаси ( занжир букилувчанлиги)ни кўрсатувчи  $\alpha$  қиймат бор.  $K$  – ҳар бир полимергомологик қатор ва берилган эритувчи учун ўзгармас катталик. Чизиқсимон макромолекулалар учун  $\alpha \approx 0$ ; букилувчан, шакли ӯралмага яқин бўлган полимер молекулалари учун  $\alpha=0,5$  ва таёқчасимон, масалан, кучли зарядланган полиэлектролитлар учун  $\alpha \approx 2$ .  $\alpha$  - эритувчи табиатига боғлиқ бўлиб «яхши» эритувчиларда 0,5 дан катта, «ёмон» эритувчида 0,5 дан кичик ва  $\theta$  - эритувчида 0,5 га тенг.

Полимерлар суюлтирилган эритмаларининг қовушқоқлиги кўпинча капилляр вискозиметрларда  $V$  ҳажмли суюқликнинг ламинар оқиш вақти  $t$  орқали аниқланади. Пуазейл қонуни бўйича капиллярдаги ламинар оқиш учун

$$[\eta] = \frac{\pi \cdot r^4 P \cdot \tau}{8 \cdot V \cdot L} \quad (8.13)$$

бу ерда,  $P$  – босим;  $L$  ва  $r$  – капиллярнинг узунлиги ва радиуси. Нисбий қовушқоқлик эса куйидаги тенглама орқали топилади:

$$\eta_{visc} = \frac{t_1}{t_0} \quad (8.14)$$

бунда  $t_0$  ва  $t_1$  – эритувчи ва эритманинг капиллярдан оқиб ўтиш вақти.

Эритманинг оқиши вақти  $t_1$  ва эритувчининг оқиши вақти  $t_0$  аниқ бир ўзгармас ҳароратда аниқланади, чунки эритма қовушқоқлиги ҳароратга боғлиқ.

Эритувчига полимер күшиб ортирилган қовушқоқликнинг тош өритувчи қовушқоқлигига нисбати солиштирма қовушқоқлик дейиллади:

$$\eta_{col} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \eta_0 - 1 \quad (8.15)$$

Солиштирма қовушқоқликнинг эритма концентрациясига нисбати келтирилган қовушқоқлик дейиллади:

$$\eta_{col} = \frac{\eta_{col}}{c} \quad (8.16)$$

Эритма концентрацияси ортиши билан ҳатто суюлтирилган ёритмаларнинг ҳам нисбий, солиштирма ва келтирилган қовушқоқликлари ортади. Келтирилган қовушқоқлик ва эритма концентрацияси орасидаги муносабатдан  $c=0$  гача экстраполяциялаб (67-расм) характеристик қовушқоқлик ( $[\eta]$ ) деб ном олган келтирилган қовушқоқликнинг ўта кичик қиймати ҳисобланади.

$$[\eta] = \left( \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{col}}{c} \right)$$

Полимер молекуляр массасини факат вискозиметрик ўлчашлар орқали аниқлаш мумкин эмас, чунки Марк-Кун-Хаувинк тенгламаси ёрдамида ҳисоблаш учун  $[\eta]$  дан ташқари  $K$  ва  $\alpha$  қийматлари ҳам маълум бўлиши керак. Бу қийматлар одатда аниқ полимергомологик қатор ва эритувчи учун бошқа бирорта, масалан осмометрик ўсул билан молекуляр масса топилиб, аниқланади. Агар бунда яхши фракцияларга ажратилган полимер намуналаридан фойдаланилса, вискозиметрик ўсул ёрдамида аниқланган молекуляр масса осмометрик ўсулда аниқланган ҳолда бир хил бўлади (чунки монодисперс полимерлар учун барча ўртacha молекуляр массалар тенг бўлади). Штаудингернинг умумлашган тенгламасини логарифмласак

$$\lg [\eta] = \lg K + \alpha \lg M$$

ифодани оламиз, у  $\lg[\eta] - \lg[M]$  координатларидаги түгри чизикнинг математик ифодасидир.  $K$  ни  $\lg[\eta]$  үқидаги түгри чизик ажратган кесмадан,  $\alpha$  ни эса шу түгри чизикнинг тангенс бурчагидан топилади. Шу йўл билан топилган  $K$  ва  $\alpha$  лардан кейинчалик айни шу система учун молекуляр массани вискозиметрик ўлчашлар ёрдамида аниqlашда фойдаланилди. Ана шундай текширишлар натижасида каучуксимон букилувчан полимерлар учун  $\alpha = 0,64 - 0,67$  қийматларни, қаттиқ целлюлоза учун  $\alpha = 0,81$ , нитрат целлюлоза молекулалари учун  $\alpha = 1,0$  топилган. Молекуляр масса камайиши билан макромолекуланинг уралиш қобилияти камаяди ва  $\alpha$  нинг қиймати бирга яқинлашиб боради.  $K$  нинг қиймати  $10^{-4}$  атрофида бўлади. Демак, вискозиметрик ўлчашлар макромолекуланинг уралиш даражаси ва конформацион шакли ҳақида маълумот беради.

Юқорида кўрилган қовушқоқлик қонунлари факат тармокланмаган полимерлар учун қўлланиши мумкин.

### **Полимер молекуляр массасининг суюлтирилган эритмалари қовушқоқлигига таъсири**

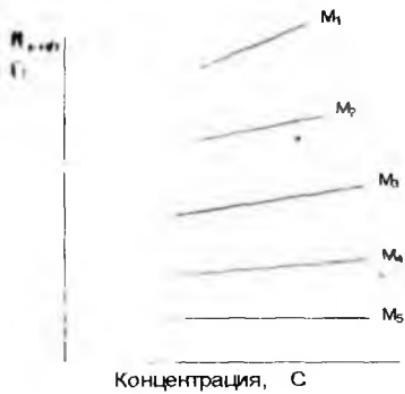
68-расмда битта полимергомологик қатор вакиллари бўлган полимерлар эритмалари учун келтирилган қовушқоқликнинг концентрацияга боғлиқлик графиги келтирилган. Молекуляр массасининг ортиши билан  $[\alpha]$  қийматининг ўсиши ва түгри чизиклар тикилигининг кўтарилиши графикдан кўриниб туриди.

Эритма  $[\eta]$  қовушқоқлигининг полимер молекуляр массасига боғлиқлиги Марк-Кун-Хаувинкнинг эмпирик тенгламаси (8.12) билан ифодаланиши юқорида кўрсатиб ўтилган эди. Бу тенглама кейинрок назарий келтириб чиқарилди. Фараз қиласайлик, эритувчи молекулалари киролмайдиган уралмалар ҳаракатланаётган бўлсин ва эритувчи билан таъсиrlашмайдиган сферик заррачалар ҳаракати учун чиқарилган Эйнштейн тенгламасидан фойдаланайлик:

$$\eta_{sol} = 2,5\varphi$$

Оу сұраш  $\eta_{\text{сп}}$ -сферик заррачаларнинг хажмий улуши. Үнда өртманинг солишиштірма қовушқоқлиги қуйидагича ифодаланади:

$$\eta_{\text{сп}} = 2,5\varphi = 2,5 \cdot \frac{\nu}{V} = 2,5 \cdot \frac{n \frac{4}{3} \pi R_e^3}{V} \quad (8.17)$$



68-расм. Суюлтирилған эрит-  
малар келтирилған қовуш-  
қоқлигининг ҳар хил  
молекуляр массалы  
( $M_1 > M_2 > M_3 > M_4 > M_5$ )  
полимерлар концентрация-  
сига бағылдатын

Бунда,  $\nu$  – сферик заррачалар хажми;  $V$  – эритма хажми;  $R_e$  – сферанинг эффектив радиуси;  $n$  – сферик заррачалар сони. Агар сферик заррачалар сонини Ава-гадро сони  $N_A$  га бүлсак, полимернинг моллар сони келиб чиқади. Шундай қилиб,

$$\frac{n}{N_A} = \frac{m_2}{M} \quad \text{ёки} \quad n = \frac{m_2 N_A}{M}$$

Бундан

$$\eta_{\text{сп}} = 2,5 \frac{m_2 M_A}{MV} \cdot \frac{4}{3} \pi R_e^3 \quad (8.18)$$

$M$  – 1 моль полимер массаси.

$\frac{m_2}{V}$  нисбат полимернинг эритма-

дай и концентрациясими ( $\text{г}/\text{мл}$ ) ифодалайди. Шунинг учун

$$\frac{\eta_{\text{сп}}}{c} = 2,5 \frac{N_A}{M} \cdot \frac{4}{3} \pi R_e^3. \quad (8.19)$$

Концентрацияни нолгача экстраполяция килиб қуйидаги тенденцияни хосил киламаны:

$$[\eta] = \left( \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{\text{сп}}}{c} \right) \approx \frac{R_e^3}{M} \quad (8.20)$$

Агар үралманинг эффектив радиуси  $\sqrt{M}$  га мутаносиб деб хисобланса

$$[\eta] = \frac{(\sqrt{M})^3}{M} \approx \sqrt{M} \quad (8.21)$$

Бұлдан

Шундай қилиб, эритувчи силлиқ үтиб кетадиган үралмалар учун характеристик қовушқоқлик  $\sqrt{M}$  га мутаносиб, эритувчи молекулалари үралма орқали сингиб эркин үтадиган үралмалар учун  $[\eta] / M$  га биринчи даражада мутаносиб. Ҳақиқатда эса  $\alpha = 0,6$  дан 1 гача ўзгаради.

Назария ва тажриба ўртасидаги тафовут ҳажмий эффект билан тушунтирилди, яъни реал үралма идеалга қараганда  $\alpha$  марта катта. Булардан

$$[\eta] = K \alpha^3 M^{0.5} \quad (8.22)$$

Идеал эритувчида  $\alpha = 1$  бўлганда характеристик қовушқоқлик қўйидаги tenglama воситасида топилади:

$$[\eta] = K \cdot M^{0.5} \quad (8.23)$$

$\eta_{\text{сол}} / c = f(c)$  боғлиқлик тўғри чизиги тангенс бурчаги характеристик қовушқоқлик квадратига мутаносиб. Шундай қилиб,

$$\frac{\eta_{\text{сол}}}{c} = [\eta] + k [\eta]^2 c \quad (8.24)$$

Бунда  $k'$  – полимернинг эритувчи билан таъсирилашишидан боғлиқ бўлган доимий сон.

Хаггинс tenglamasi деб аталувчи (8.24) tenglama бундан умумийроқ бўлган хусусий ҳолатдир:

$$\frac{\eta_{\text{сол}}}{c} = [\eta] (1 + k' \cdot c [\eta] + k_2 c^2 [\eta]^2 + \dots) \quad (8.25)$$

Бу  $c$  нинг кичик қийматларида (8.24) tenglamaga ўтади.  $k'$  – доимий, Хаггинснинг вискозиметрик константаси деб аталади.

### Полимерларнинг суюлтирилган эритмалари қовушқоқлигига эритувчи табиатининг таъсири

Эритманинг характеристик қовушқоқлиги эритувчининг табиати, яъни унинг полимерга нисбатан термодинамик мойиллигига боғлиқ. Макромолекуляр үралма турли эритувчиларда ҳар

хил бўқади. Эритувчининг сифати қанча яхши бўлса, у шунчалик яхши бўқади, ҳажми шунча катталашиб, гидродинамик оқимга шунчалик каршилик кўрсатади,  $[\eta]$  қиймати шунча катта бўлади. Шунинг учун макромолекулалар ўлчами улар эритувчи билан кўнголмаган ҳолатида  $\theta$ -эритувчиларда ўрганилади ва ўртача квадратик масофа  $(\bar{h}_\theta^2)^{0.5}$  қиймати билан баҳоланади. Флори ўртача квадратик масофа ва эритманинг характеристик қовушқоқлиги орасидаги боғлиқликни ифодаловчи қуйидаги ифодани таклиф қилган:

$$[\eta]_0 = \Phi_0 \frac{(\bar{h}_\theta^2)^{0.5}}{M} \quad (8.26)$$

Бунда  $M$  – полимернинг молекуляр массаси;  $\Phi_0$  – барча полимерлар учун универсал вискозиметрик доимийси, у  $[\eta]$  қандай бирликларда (мл/г ёки дл/г) ифодаланганлигига боғлиқ ва шунга мос ҳолда  $\Phi_0 = 2,84 \cdot 10^{23}$  ёки  $2,84 \cdot 10^{21}$  деб олинади.

Уралманинг ўлчами ноидеал эритувчидаги  $\theta$ -эритувчидагига қараганда  $\alpha$  марта катта бўлади:

$$[\eta] = \Phi_0 \alpha^3 \frac{(\bar{h}_\theta^2)^{0.5}}{M} \quad (8.27)$$

Тажрибаларнинг кўрсатишича, букилувчан полимерлар учун ҳар хил эритувчиларда айни битта полимер учун ўлчангтан  $[\eta]$  қийматлари билан иккинчи вириал коэффициент қийматлари орасида боғлиқлик бўлиб,  $A_2$  қанча катта бўлса,  $[\eta]$  шунча юқори бўлади. Занжирининг қаттиқлиги юқори бўлган полимерлар учун бу боғлиқликни нисбатан пастроқлиги кузатилади.  $A_2$  га нисбатан  $[\eta]$  ни аниқлаш тажрибада осон бўлгани учун эритувчининг сифатини кўпроқ  $[\eta]$  қиймати билан баҳоланади,  $[\eta]$  қиймати қанча катта бўлса, эритувчининг сифати шунча яхши хисобланади. Бу боғлиқликни ифодалаш учун Кригбаум қуйидаги ярим эмпирик тенгламани таклиф қилган:

$$[\eta] = [\eta]_0 + 0,5 A_2 \cdot M \quad (8.28)$$

$[\eta]_0$   $\theta$  эритувчидаги ўлчангтан характеристик қовушқоқлик.

Букилувчан занжирли полимерлар учун Штокмайер-Фиксман ҳозирда кенг фойдаланиладиган қуйидаги тенгламани таклиф қилганлар:

$$[\eta] = K_\theta \cdot M^{0.5} + 0.51\Phi_0 BM \quad (8.29)$$

бу ерда,  $K_\theta$  –  $\theta$ -е эритувчида аниқланадиган доимий катталик;  $M$  – полимернинг молекуляр массаси;  $\Phi_0$  – универсал виско-зиметрик доимийси;  $B$  –  $\chi_1$  параметрнинг куйидаги тенглама билан аниқланадиган ўзаро таъсир катталиги:

$$B = v_{col}^2 (1 - 2\chi_1) / V_1 N_A$$

бу ерда,  $v_{col}$  – полимернинг солиштирма ҳажми;  $V_1$  – эритувчининг парциал моляр ҳажми;  $N_A$  – Авагадро сони.

(8.29) тенгламани куйидаги шаклда ёзиш мумкин:

$$\frac{[\eta]}{\sqrt{M}} = K_\theta + 0.51\Phi_0 B \sqrt{M} \quad (8.30)$$

Агар  $[\eta]/\sqrt{M}$  га боғлиқлик графиги чизилса, ордината ўқи билан кесишиб  $K_\theta$  нинг қийматига тенг кесма ҳосил қилувчи тўғри чизиқни беради; тўғри чизиқнинг оғиш бурчаги тангенсидан  $B$  нинг, кейин  $\chi_1$  нинг қийматлари аниқланади. Масалан, полимернинг эритувчи билан таъсир параметрини эритманинг характеристик қовушқоқлигини ўлчаб аниқлаш мумкин.

Одатда эритувчининг сифати индивидуал суюқликлар танлаш билан эмас, балки яхши эритувчига ёмон эритувчи қўшиб ёмонлаштирилади. Ёмон эритувчининг миқдори суюқликларнинг бинар аралашмасида қанча кўп бўлса, эритувчи ҳамда ўралма шунча сиқилган бўлади ва турган гапки, у  $[\eta]$  кичикроқ бўлиши керак. Дарҳақиқат, қатор системаларда яхши эритувчига ёмон эритувчи қўшиб борилганда  $[\eta]$ нинг тўхтовсиз камайиб бориши кузатилган.

$[\eta]$ нинг суюқликлар бинар аралашмаси таркибига экстремал боғлиқлиги жуда кўп системаларда кузатилган бўлиб, буни ифодаловчи эгриларда максимум ёки минимум нукталар мавжуд. Характеристик қовушқоқликнинг аддитив қиймати куйидаги тенглама воситасида ҳисобланади:

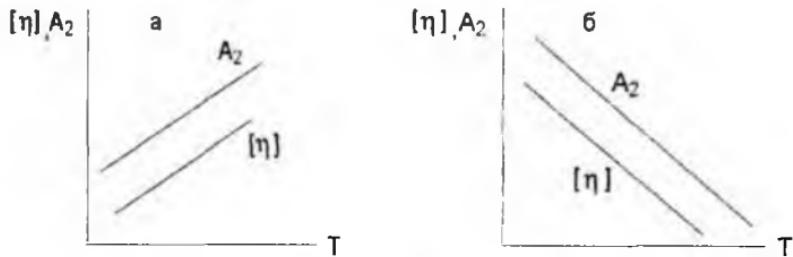
$$[\eta]_{\text{адд}} = [\eta]_1 \varphi_1 + [\eta]_2 \varphi_2 \quad (8.31)$$

$[\eta]_1$  ва  $[\eta]_2$  – индивидуал суюқликлардаги полимер эритмаларининг характеристик ковушқоқликлари;  $\varphi$  ва  $\varphi_2$  – бинар аралашмадаги шу суюқликларнинг ҳажмий улушлари. Ўлчанган ва аддитив қийматлар фарқи  $\Delta[\eta]$  мусбат ва манфий бўлиши мумкин.  $[\eta]$ нинг бундай табиати икки омил билан боғлиқ: суюқликларнинг бир-бири билан ўзаро таъсири ва улардан бирининг полимерга кўпроқ ёки танланиб адсорбиланишидир.

Суюқликлар бир-бири билан қанча ёмон таъсирилашса, яъни идеалликдан четлашиш қанча ижобий бўлса, реал эритма ҳосил бўлишидаги эркин энергия  $G^*$  шунча катта бўлади. Агар суюқликлар бир-бири билан ёмон таъсирилашса, у полимер билан яхши таъсирилашади, ўралма бундай аралашмада яхши бўкади ва  $|\eta| > |\eta|_{\text{адд}}$ . Аксинча, суюқликлар бир-бири билан яхши таъсирилашса, яъни идеалликдан манфий четлашиш кузатилса, улар аралашмаси полимер билан ёмон таъсирилашади, ўралма кам бўкади,  $|\eta| < |\eta|_{\text{адд}}$ .

### Полимер эритмалари қовушқоқлигига хароратнинг таъсири

Қовушқоқлик харорат билан ортиши ҳам, камайиши ҳам мумкин. Бу эритувчининг полимерга термодинамик мойиллик харорат коэффициентининг, хусусан иккинчи вириал коэффициентнинг харорат коэффициенти билан бевосита боғлиқ (69-расм). Агар ҳарорат ортиши билан термодинамик мойиллик яхшиланса ( $A_2$  ортади), ўралма яхши бўкади ва ҳарорат кўтарилиши билан  $[\eta]$  ортади. Бу ЮКЭХ ли системалар учун ҳос. Агар  $A_2$  ҳарорат кўтарилиши билан камайса, ўралма кам бўкади, ҳарорат кўтарилиши билан  $[\eta]$  камаяди, бу ККЭХ ли системаларда кузатилади. Агар  $A_2$  ҳарорат билан экстремал равишда ўзгармаса, яъни система ЮКЭХ ва ККЭХ га эга бўлса, ўралма сиқилади ва ҳароратнинг кўтарилиши ҳамда пасайиши билан  $[\eta]$  экстремал ўзгаради.



69-расм. ЮКЭХ (а) ва ККЭХ (б) системалар учун  
[ $\eta$ ] ва  $A_2$  ларнинг ҳароратга боғлиқлиги.

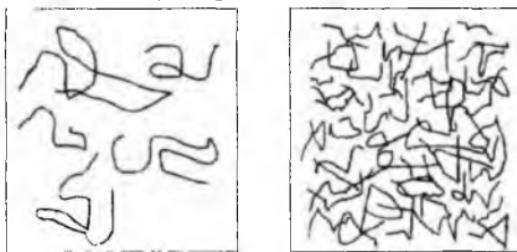
### Полимерларнинг концентрланган эритмалари

Макромолекулалар орасидаги масофанинг нисбатан қисқа бўлиши туфайли уларнинг бир-бири билан тўқнашиши осон бўлган шароитли эритмалари концентрланган эритмалар дейилади. Умуман, полимер эритмаларининг хоссалари концентрация, полимер молекуляр массаси ва эритувчи табиатига боғлиқ. Кейинги икки омил маълум даражада характеристик қовушқоқлик қийматларида ҳисобга олинади. Шунинг учун концентрациялар соҳасини  $[\eta] \cdot c$  кўпайтма билан тавсифлаш қулай ҳисобланади.  $[\eta] \leq 1$  да эритма суюлтирилган ( $c \sim 0,1 - 1\%$ ) ҳисобланади ва бунда макромолекулалар эритувчи билан бир-биридан ажратилган бўлиб, улар орасидаги туташув жуда кичик қийматга эга.

$1 < [\eta] \cdot c \leq 10$  да эритма ярим суюлтирилган, яъни ўртача концентрланган ҳисобланаби, бундай эритма учун макромолекуляр ўралмаларнинг ўзаро таъсири ва бир-бирига кириб бориши характеристли.

$[\eta] \cdot c > 10$  да эритма юқори концентрланган дейилади. Бундай эритмада макромолекулалар шунчалик яқинлашиб ва чигаллашиб кетадики, бунда фазовий флюктуацион чигаллашиб кетган тўр ҳосил бўлади, бундай эритмалар ҳамда полимер суюқламалари полимер суюқликлари дейилади. Одатда, қандайдир суюқликнинг оқиш характеристи қовушқоқликнинг силжиш кучланганлиги ёки унинг силжиш тезлиги қийматига мутаносиб ҳолатдаги боғлиқлик билан тўлиқ тавсифланиши мумкин.

Шундай қилиб, молекулалари анча эркин ва нисбатан мустакил эритмада харакатланадиган структурасиз полимерлардан фарқли улароқ молекулалари бир-бири билан боғланиб структуранган, тарангланма қовушкок системалар ҳосил бўлади. Полимер концентрацияси қанча юқори бўлса макромолекулалар бир-бири билан шунча мустаҳкам бирикади ва уларнинг ҳаракатчанлиги шунча кийинлашади. Шу сабабли концентранган эритмалар катта қовушқокликка эга бўлиб, концентрациянинг жуда оз қийматга ўзгариши қовушқокликни тезда ошириб юборади.



70-расм. Макромолекулаларнинг суюлтирилган (а) ва концентранган (б) эритмаларда ўзаро жойлашиш схемаси.

Бу эритмалар Ньютон ва Пуазейл қонунларига буйсунмайди, қовушқоклик вақт ўтиши билан ўзгарида, эритманинг «аввалги давр холати»га ва механик таъсирларга (тиксотропия) боғлиқ бўлади; қовушқокликнинг хароратга боғлиқлиги аномал характерга (гистерезис)

эга бўлади. Полимерлар суюлтирилган эритмалари қовушқоклигининг вақт билан ўзгариши ва гистерезисли аномалиялар мувозанат жуда секин қарор топишининг окибатидир, бундан ташқари структураларнинг ҳосил бўлиши ва бузилиши учун маълум вақт (релаксация вақти) талаб қилинади. Агар эритма тайёрланиши билан ўлчангандай қовушқоклик жуда кичик бўлса, структураланиш давомида қовушқоклик анча ортади. Аввал қиздириб сунгра тезда совутиш билан тайёрланган эритманинг қовушқоклиги қиздирмасдан олинган полимер эритмасига караганда кам бўлади.

Нисбатан заиф ички структураларнинг бузилишини механик усул билан ҳам амалга ошириш мумкин; силкитиш, чайқатиш, аралаштириш ва ҳ.к.лар шулар жумласидан. Механик таъсир тўхтатилгандан сунг бироз вақт ўтгач, дастлабки структура ва қовушқоклик тикланади. Механик таъсир тўхтатилгач структуранинг тикланиш билан қайтар изотермик бузилиш ҳодисаси тиксотропия деб номланади. Локлар ва бўёклар (аралаштириш, чўтка билан ишлар), турли хил қоришма

(замазка)лар билан ишлаш техникаси тиксотропия ҳодисасига асосланган.

Структуралар ҳосил бўлишига бегона аралашмалар ҳам жиддий таъсир қиласи. Бундай аралашмаларга, аввало, кўпинча полимерларнинг ўзида бўладиган электролитларни киритиш мумкин. Баъзи электролитлар структураласа, бошқаси – деструкциялади. Полимерлар концентранган эритмаларининг қовушқоғлиги ишлаб чиқаришда муҳим аҳамиятга эга. Хусусан, саноатда олинадиган парда ва толаларнинг сифати полимерлар дастлабки эритмалари қовушқоғлигини тўғри танлашга bogлиқ.

*Ивиқланиши* структураланини жараёнининг кейинги боскичи бўлиб, унда дисперсион муҳит кисман эмас, балки тўлиқ ягона система – ивиқка айланади. Ивиқланиш сезиларли иссиқлик эфекти ёки ҳажм ўзгариши билан содир бўлмайди, бу нисбатан кам сонли занжирлараро боғлар ҳосил бўлиши билан тушунтирилади.

Катакларга кириб қолган эритувчининг баъзи «боғланганлик» ёки иммобиланиши туфайли ивиқларда конвенцион оқимлар ёки окувчанлик бўлмайди. Ивиқлар 99% ва ундан ортиқ эритувчи тутганига қарамай қаттиқлик, таранглик ва механик мустаҳкамлик деб аталувчи вақт бўйича релаксацияланмайдиган силжиш модулига, яъни қаттиқ жисмлар учун характерли бўлган хоссаларга эга. Жуда ҳам юқори концентрацияли бўлмаган ивиқларда (масалан, желатиннинг 10% ли ивиқларида) тўрнинг “тугунлари” орасидаги жойлари, бир-биридан анча узоклашган ҳолатда бўлгани учун ўзаро кучсиз таъсирлашади. Полимер занжирлари букилувчанлиги сабабли салгина сикканда ёки чўзганда ивиқ тўридаги ўзаро жойлашиш ҳолатини сақлаган ҳолда ўз шаклини осон ўзгартиради; юк олингач занжирлар дастлабки шаклига дарҳол қайтади. Шунинг учун ивиқлар юқори эластик хусусиятларга эга бўлади.

Ивиқ қиздирилганда ҳароратларнинг маълум оралиғида унинг суюқланиши, занжирлараро боғларнинг ва тўрсимон структуранинг емирилиши содир бўлади. Энди макромолекула звено-ларининг тез ҳаракати ва юк таъсирида унинг деформацияси занжирларнинг ўзаро анча секин ўрин алмашишлари ва қолдиқ деформациялар билан тўлиб боради, натижада эластик ҳолат пластикка ўтади.

Шундай қилиб, ивиқлар билан қаттиқ жисмларнинг ўхшашлиги тўрсимон структуранинг мавжудлигига боғлиқ, бундан кейин макромолекулаларнинг қайтмас ўрин алмашиши ва оқиш пайдо бўлади.

Кимёвий реакциялар, адсорбция ёки иккаласи билан ҳам биргаликда намоён бўладиган ивиқлар ва геллардаги эркин бўлмаган диффузия катта амалий аҳамиятга эга. Бунга полимерларни бўяш, чармни ошлаш, ион алмашиш, тўлдирувчиларни шимдириш (ёғоч, матолар ва ҳ.к.), гидролиз жараёнлари ва полимерларнинг кимёвий реакциялари ва ҳатто уларни синтез қилиш жараёнининг ўзи ҳам киради.

Елимлар, йигириув эритмалари ишлаб чиқариш ва ишлатишида окувчанликка эга бўлган, аммо қиздириб кейин совутганда ивиққа айланадиган полимерларнинг концентранган эритмалари катта аҳамият касб этади. Уларни олиш учун аввал занжирлараро боғлар ҳосил бўлиши мумкин бўлмаган концентрацияси ниҳоятда кичик бўлган суюлтирилган эритма тайёрланади, аммо макромолекулада бир-бири билан кучли таъсирлаша оладиган гурухлар бўлса, бигта занжирдаги алоҳида сегментлар орасида анча мустаҳкам боғлар ҳосил бўлиши мумкин; ўзига хос «ички молекуляр ивиқланиш», макромолекулаларнинг глобулаларга буралиши содир бўлади. Эритувчининг маълум қисмини чиқариб ташлаб, глобулаларни бузмаган ҳолда одатдан ташқари паст қовушқоқликка эга юқори концентранган эритма тайёрлаш мумкин; шундан сўнг, агар уни ивиқнинг суюлиш ҳароратигача қиздириб ва яна совутсак, глобулалар «очилади» ва сўнгра бир-бири билан бирикиб ягона яхлит тузилма ҳосил қиласади, бунинг оқибатида меъёрдаги оқмайдиган ивиқ ҳосил бўлади.

Булардан ташқари, ивиқларни юқори молекуляр жисмларни эритувчиларда бўктириб ҳам олиш мумкин.

### **Назорат саволлари ва машқлар**

1. Нима учун полимерларнинг аникланган молекуляр массаси ўртacha қийматга эга бўлади?
2. Полимерларнинг полидисперслиги нима?
3. Ўртacha вазний ва ўртacha арифметик молекуляр масса ва улар орасидаги тафовут нималардан иборат?

4. Полимер эритмаларининг қовушқоқлиги. Характеристик қовушқоқлик нима?
5. Марк-Кун-Хаувинк тенгламаси константаларининг физик маъносини тушуниринг.
6. Полимер эритмаси қовушқоқлиги ва эритувчи табиати орасида қандай боғлиқлик бор?
7. Полимерларни фракциялаш эриш жараёнигининг қандай хоссаларига асосланган?
8. Полимер эритмаси қовушқоқлигига ҳарорат қандай таъсир қиласди?
9. Полимерларнинг концентрангтанган эритмалари қандай хоссаларга эга?
10. Тиксотропия нима? •

## IX БОБ. ЭРИТМАДАГИ МАКРОМОЛЕКУЛА ҮЛЧАМИ ВА ШАКЛИНИ АНИҚЛАШ УСУЛЛАРИ

Юқорида айтиб ўтилганидек молекуляр масса ва молекуляр-массавий тақсимот полимерларнинг ўзига хос хоссаларини ифодаловчи муҳим характеристикаларидан ҳисобланади. Полимерланиш даражаси ҳар хил бўлган макромолекулаларнинг ҳосил бўлиши реакция механизмига бевосита боғлиқ. Ҳатто табиий полимерлар ҳам (баъзи оксиллардан ташқари) молекуляр массаси бўйича кўп жинсли бўлади. Шунинг учун полимерларнинг молекуляр массаси ўртача статистик қийматга эга бўлади.

Полимерлар молекуляр массаларини тадқиқ қилишнинг муҳим усуllibаридан баъзилари макромолекулаларнинг гидродинамик хоссаларини ўрганишга асосланган. Заррачанинг эритувчида ҳаракатланганида ишқаланиш кучлари таъсирини ифодаловчи макромолекулаларнинг гидродинамик хоссалари полимер занжирининг эритмадаги үлчами ва шаклига жуда боғлиқ ва, бундан ташқари, уларни үлчаш нисбатан қулай. Айниқса, эритмаларнинг қовушқоқлиги жуда осон ўлчанади. Штаудингер таклифига кўра, макромолекулалар хоссаларини ифодалаш учун полимерларнинг ўта суюлтирилган эритмаларини ўрганиш лозим. Фақат шундай эритмалардагина макромолекулалараро таъсиirlарни назарга олмаслик мумкин, яъни макромолекулани изолирланган деб ҳисоблаш мумкин. Ўта суюлтирилган эритмалардаги гидродинамик характеристикаларни аниқлаш учун эритманинг у ёки бу хоссасини кандайдир концентрациялар (жуда кичик) оралиғида ноль концентрациягача экстраполяциялаш керак. Полимер эритмалари қовушқоқлигини

ўрганиб, Штаудингер  $\frac{1}{c} \left( \frac{\eta - \eta_o}{\eta_o} \right)$  қийматидан фойдаланишни таклиф қилган (бу ерда  $\eta$  – полимер эритмасининг қовушқоқлиги;  $\eta_o$  – тоза эритувчининг қовушқоқлиги;  $c$  – полимер концентрацияси, г/дл). Аммо бу катталик изолирланган алоҳида

макромолекулаларни характерлаб беролмайди, чунки унда гидродинамик таъсирлар кучли акс этган. Бу катталикни факат маълум концентрациялар оралиғида ўлчаб ва  $c \rightarrow O$  гача экстраполяция қилиб алоҳида макромолекулаларнинг гидродинамик ҳолатини тавсифловчи маълумотни олиш мумкин.

Куйида полимер макромолекулаларининг молекуляр массасини ва ўлчамини суюлтирилган эритмалари хоссаларини ўрганиш орқали аниқланадиган амалдаги усулларни кўриб чиқамиз.

### Термодинамик усуллар

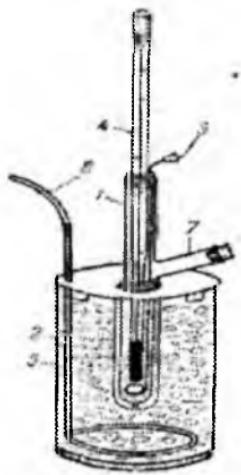
Полимерлар молекуляр массасини аниқлашнинг термодинамик усуллари полимер-эритувчи системаси статик мувозанатдаги суюлтирилган эритмаларнинг термодинамик қонунларига асосланган. Полимер эритмалари одатда ишлатиладиган концентрацияларда идеал эритмалар учун ҳакли бўлган термодинамик қонунларга бўйсунмайди, шунинг учун ҳамма термодинамик усуллар билан олинган натижаларни чексиз суюлтирилган концентрацияларгача экстраполяция қилиш лозимлиги юкорида айтиб ўтилди. Термодинамик усуллар асосида эритмаларнинг коллигатив хоссалари (қайнаш ҳароратининг кўтарилиши, музлаш ҳароратининг пасайиши, осмотик босим ва ҳ.к.)нинг эриган модда молекулалари сонига мутаносиблиги ётади. Шунинг учун термодинамик усуллар полимернинг ўртacha арифметик молекуляр массасини аниқлаш имконини беради.

Криоскопик усул полимер эритмасининг музлаш ҳарорати пасайиши бўйича  $M_n$  ни аниқлашга асосланган. Эбулиоскопик усул эса полимер эритмаси қайнаш ҳароратининг кўтарилиши бўйича  $M_n$  ни топишга асосланган. Осмометрик усулда  $M_n$  ни полимер эритмасининг осмотик босимини ўлчаб аниқланади.

*Криоскопик усул.* Полимер молекуляр массасини аниқлашнинг бу усули Рауль қонунига асосланган. Мазкур қонунга биноан полимернинг ўртacha арифметик молекуляр массаси билан полимер эритмасининг музлаш ҳарорати пасайиши  $\Delta T_k$  орасидаги боғлиқлик куйидаги tenglama билан ифодаланади:

$$\lim_{c \rightarrow 0} \left( \frac{\Delta T_k}{c} \right) = \left( \frac{RT^2}{\rho \cdot L_k} \right) \cdot \left( \frac{1}{M_n} \right) \quad (9.1)$$

Бунда  $c$  – полимер концентрацияси;  $R$  – универсал газ доимийси;  $T$  – мутлақ ҳарорат;  $\rho$  – эритувчининг зичлиги;  $L_k$  – суюкланиш ҳарорати.



71-расм. Полимерлар молекуляр массасини криоскопик усулда топилади учун асбоб: 1-ён шоҳобчали криоскопик ячайка; 2-пробирка; 3-стакан; 4-Бекман термометри; 5,6- аралаштиргичлар; 7-ён шоҳобча.

формуладан  $M_n$  ҳисбланади. Бу усул билан  $(2-2,5) \cdot 10^5$  дан (Бекман термометридан фойдаланиб)  $5 \cdot 10^4$  (термометрдан фойдаланиб) гача бўлган молекуляр массалар топилади (71-расм).

*Оsmometrik usul.* Полимер молекуляр массасини осмометрик усулда аниқлаш учун яримутказгич мембрана билан ажратилган кисмлардан (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 ҳисбланади, чунки эритмадаги эритувчи-

Эритмада 1 моль эриган полимер бўлганда суюкланиш ҳароратининг пасайиш ўлчами ҳисбланган  $RT^2/1000L_k$  қиймат криоскопик доимий  $K_k$  дейилади. Баъзи эритувчиларнинг криоскопик ва эбулиоскопик константалари ушбу дарслекнинг иловава кисмида берилган. Полимер эритмасининг турли концентрацияларида  $\Delta T_k$  ни аниқлаш асосида  $\Delta T_k/c$  нисбат топилади ва  $\Delta T_k/c = f(c)$  графиги чизилади. Ҳосил бўлган тўғри чизиқни чексиз суюлтириш нуктасигача экстраполяция қилиб  $\left( \frac{\Delta T_k}{c} \right)_{c \rightarrow 0}$  нинг қиймати топилади ва

$$M_n = \frac{K_k}{(\Delta T_k / c)_{c \rightarrow 0}} \quad (9.2)$$

нинг кимёвий потенциали  $\mu$  тоза эритувчиникидан кичик бўлади. Агар эритувчининг кимёвий потенциаллари қийматини мемрананинг иккала томонига тенглаштирсак, система мувозанатланади. Бунга полимер эритмасига ташқаридан босим бериб эришиш мумкин. Бундай ортиқча босим осмотик босим  $\pi$  деб аталади ва у кимёвий потенциал ўзгаришига қуидагича боғлик:

$$\Delta\mu = -\pi \cdot V_1 \quad (9.3)$$

Бунда,  $V_1$  – эритувчининг моляр ҳажми. Чексиз суюлтирилган эриган модданинг моляр қисми нолга интилади:

$$\pi \cdot V_1 = -RT \ln x_1 = RTx_2 \quad (9.4)$$

$x_1$  ва  $x_2$  – эритувчи ва эриган модданинг моляр қисмлари.

$$x_2 \approx c_2 \frac{V_1}{M_1} \quad (9.5)$$

Бунда

$c_2$  ва  $M_2$  – эриган модданинг концентрацияси ва молекуляр массаси. (9.5) ифодани (9.4) га қўйсак, Вант-Гофф тенгламаси келиб чиқади:

$$\left( \frac{\pi}{c_2} \right)_0 = \frac{RT}{M_2} \quad (9.6)$$

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

$$\frac{\pi}{c_2} = \frac{RT}{M_2} + Ac_2 + Bc_2^2 + \dots \quad (9.7)$$

бу ерда,  $\frac{\pi}{c_2}$  – келтирилган осмотик босим;  $A$  ва  $B$  – вириал коэффициентлар.  $A$  – коэффициенти полимернинг молекуляр массаси ва макромолекулалар тузилишига боғлик. Эритма чексиз суюлтирилганда (9.7) тенглама қуидаги кўринишга эга бўлади:

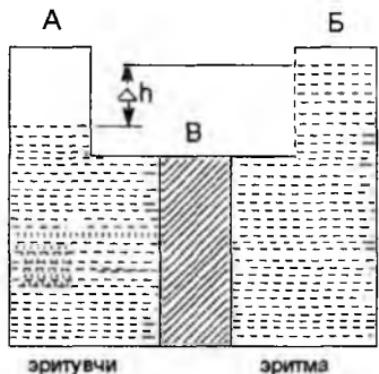
$$\lim_{c_2 \rightarrow 0} \left( \frac{\pi}{c_2} \right) = \frac{\pi}{c} = \frac{RT}{M_2} \quad (9.8)$$

$\frac{\pi}{c}$  нинг қиймати тажриба йўли билан эритманинг осмотик босимини бир нечта концентрацияда ўлчаб  $\pi = f(c)$  графигидаги түғри чизикни чексиз суюлтирилган концентрация ( $c = 0$ ) гача экстраполяция қилиб топилади. Полимер молекуляр массаси куйидаги тенгламадан хисобланади:

$$\bar{M}_n = \frac{RT}{\pi/c} \quad (9.9)$$

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

72-расмда осмометр схемаси кўрсатилган. Осмометр бирбиридан яримўтказгич парда М орқали ажратилган икки қисм (камера) дан иборат ва босимни ўлчаш учун хизмат қилувчи А



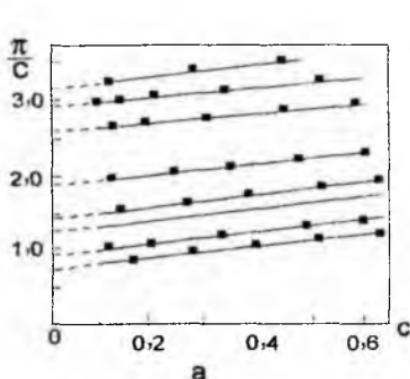
72-расм. Осмометр схемаси:

A, B – капиллярлар;  
M – яримўтказгич  
мембрана.

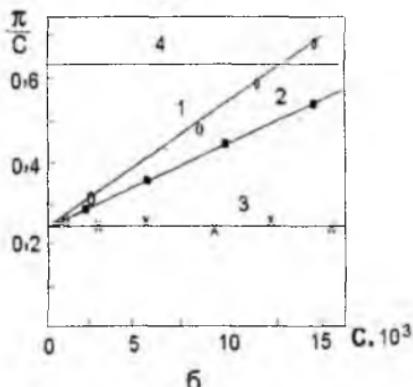
$\pi/c$  нинг с га түғри чизиқли боғлиқлиги (9.7) тенгламадаги  $c^2$  тутувчи ҳадини назарга олмаса ҳам бўлишини кўрсатиб турибди.  $c=0$  гача экстраполяция қилиб топилган түғри чизиқларнинг

$\pi/c$  ўки билан кесишигандын нүктаси  $\pi/c$  кийматни беради, ундан эса полимернинг молекуляр массаси хисобланади.

Турли хил эритувчиларда битта полимерга тааллуқли бўлган тўғри чизиқларнинг  $\pi/c$  ордината ўки билан бир нүктада кесишиши  $\pi/c$  нинг ва топилган  $M_2$  кийматларнинг эритувчи табиатига боғлиқ эмаслигига гувоҳлик беради (73-расм, б). Битта юкори молекуляр бирикманинг битта эритувчидаги турли полимергомологларини акс эттирувчи тўғри чизиқларнинг параллеллиги,  $\chi$  коэффициентнинг молекуляр массага деярли боғлиқ эмаслигини кўрсатади (73-расм, а); унга полимер ва эритувчининг табиати катта таъсир ўтказади.



73 - расм. Ҳар хил эритмалар учун  $\pi/c$  нисбатнинг  $c$  га боғликлиги: а – целлюлоза ацетатининг ацетондаги эритмаси ҳар хил фракциялари; б- нитроцеллюлозанинг ацетон (1), метанол (2), нитробензол (3) даги эритмаси ва Вант-Гофф тенгламасига буйсунадиган идеал эритма (4).



Масалан, нитроцеллюлозанинг циклогексанондаги эритмаси учун  $\chi=0,1$ , ацетонда эса  $\chi = 0,30$ ; полистиролнинг бензолдаги ва толуолдаги эритмалари учун  $\chi$  мос равиша 0,2 ва 0,44 га тенг.

Оスマнетрик усул билан 3000 – 20 000 оралиқдаги молекуляр массаларни аниклаш мумкин.

## Молекуляр массани нур ёйиш усулида аниклаш

Ёруғлик нури ёруғлик түлқинининг 0,1 қисмига тенг үлчамли заррачалар билан тұқнашганда нурнинг қайтиши ва дифракцион тарқалиши кузатилади. Нур ёйишнинг сабаби қуйидағыча: ёруғлик түлқинларининг үзгарувчан электр майдонлари заррачаларнинг электронлари тебранишига, зарядлар орасидаги масофанинг доим камайиши ёки ортишига (индукцион кутиларда) олиб келади, бу эса, үз навбатида ҳар томонлама тарқаладиган иккіламчи нурланишга олиб келади. Заррачалар қанчалик йирик бұлса, уларда шунчалик күп индукцион қутблар пайдо бұлади ва электронлар погоналарининг қутбланиши осон бўлади ва индукцион қутбларнинг ҳосил бўлишини осонлаштиради.

Суюқлик ёки қаттық моддаларга үхшаш модданинг заррачалари (молекулалари) бир-бирига яқын жойлашган бўлса, бир заррачадан ёйилган нур бошқа заррачалардан ёйилган нурлар билан интерференцияланиши мумкин, агар молекулалар тартибли қаторларга жойлашган бўлса, улардаги интерференция бутунлай нур ёйилишини йўқ килади. Полимер эритмаларида тасодифий молекулаларнинг бир жойда тўпланиши (флуктуация) берилган жуда кичик ҳажмда узлуксиз концентрациянинг үзгариши эритмада қандай бўлса, шундай қолади. Бу флуктуациялар интерференция натижасида нур тарқалишининг тўлиқ учшишига халал беради ва кузатилаётган нур ёйилишига сабаб бўлади.

Демак, эритмада зичлик ва концентрация флуктуациялари юқори бўлса, нур ёйилиши катта бўлади. Концентрация үзгариши эркин энергиянинг үзгариши билан боради ва бу үзгаришни осмотик босимнинг бажарган иши деб қараш мумкин. Бу эса нур ёйилишининг интенсивлиги осмотик босимга боғлиқлигини курсатади.

Дебай Эйнштейннинг нур ёйилиш флуктуацион назариясига асосланиб полимерларнинг суюлтирилган эритмалари қуйидаги муносабатга бўйсунишини кўрсатди:

$$\frac{Hc}{\tau} = \frac{1}{RT} \left( \frac{dp}{dc} \right) \quad (9.10)$$

бу ерда

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

$c$  – концентрация;  $\tau$  – эритманинг лойкалиги<sup>1</sup>;  $n_0$  ва  $n$  эритувчи ва эритманинг синдириш күрсаткичлари;  $N_A$  – Авогадро сони;  $\lambda$  – ёргуларниң түлкін узунлиғи;  $n$  – осмотик босим. Амалда күлланилаёттан концентрациялар оралиғида ( $n - n_0$ ) концентрация үзгаришига мутаносиб бүлгани учун градиент  $\frac{dn}{dc}$  ни  $\frac{(n - n_0)}{c}$  ишора билан алмаштириш мүмкін.

(9.10) теңгламадаги осмотик босимни ифодаловчи қаторни бириңчи иккита аъзоси билан чекланиб дифференциалласақ:

$$\frac{\partial p}{\partial c} = \frac{d \left( \frac{RTc}{M} + RT A_2 c^2 \right)}{dc} = RT \left( \frac{1}{M} + 2A_2 c \right)$$

ифода келиб чиқади ва уни (9.10) га күйсак:

$$\frac{Hc}{\tau} = \frac{1}{RT} RT \left( \frac{1}{M} + 2A_2 c \right) = \frac{1}{M} + 2A_2 c \quad (9.11)$$

тengлама келиб чиқади. Амалда молекуляр массаны аниқлаш учун  $\frac{Hc}{\tau}$  ни  $c$  га боғлиқ бүлган чизмадаги эгри чизиқни  $c = 0$  гача

экстраполяция қилиб  $\left( \frac{Hc}{\tau} \right)_{c \rightarrow 0} = \frac{1}{M}$  топилади. Ағасуски, бұ

тенглама ёрдамида  $\lambda / 20$  дан катта бүлмаган ( $\lambda$  – тушаёттан нурнинг түлкін узунлиғи) заррачаларнинг молекуляр массасини аниқлаш мүмкін, чунки улар нурланишнинг иккіламчи марказлари бўлиб, бир хил фазада тебранаёттан түлкінларни тарқатади. Агар макромолекула үлчамлари  $0,05 - 0,1 \lambda$  дан юқори бўлса, у бир-биридан салгина узоқлашган ва ҳар хил фазаларда нур ёядиган марказлар йиғиндисидан иборат бўлади.

<sup>1</sup>Ёйилган ва бошланғич нурларнинг интенсивлігі нисбатидан аниқланади ( $I_0 / I$ ).

Полимер эритмалар учун  $\tau$ -қиймати  $10^{-3}$  га тенг.

Нур ёйиш бурчаги  $\theta$  қанча катта бўлса, фазалар фарқи ҳам шунча катта бўлади. Ундан ташқари, ички молекуляр интерференция натижасида ҳар хил  $\theta$ -лар учун ёйилаётган нурнинг интенсивлиги бир хил бўлмайди, натижада топилган  $M$  нинг қиймати ҳам ҳар хил бўлади. Бундай молекуляр массанинг ёйилиш бурчагига боғликлигини  $P(\theta)$  функция ёрдамида ҳисобга олиб, молекуляр массани куйидаги тенглама орқали аниқлаш мумкин:

$$\frac{Hc}{\tau} \cdot P\theta = \frac{1}{M} \quad (9.12)$$

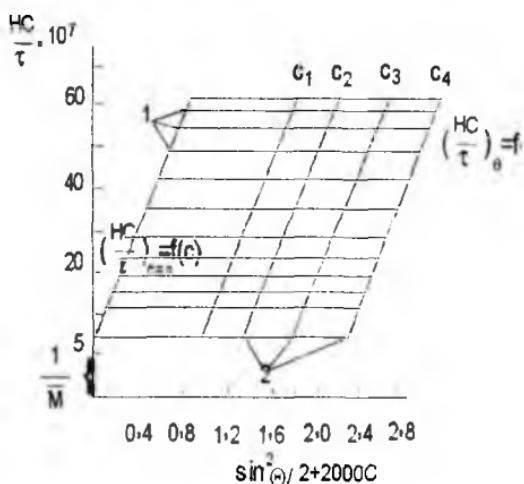
Келтирилган функцияning мураккаб кўринишда эканлигига қарамай  $\theta = 0$  да  $P(\theta) = 1$  бўлади (чунки бирламчи нурнинг йўналишида фазалар фарқи бўлмайди ва шунинг учун интерференция ҳам, нур ёйилишнинг сусайиши ҳам кузатилмайди). Бу эса ўз навбатида  $P(\theta)$  функция кўринишини аниқлашдек мураккаб масалани четлаб ўтиб Б.Зимм усули ёрдамида, яъни  $\frac{Hc}{\tau} \cdot c = 0$  ва  $\theta = 0$  гача экстраполяция қилиб (кўш экстраполяция)  $M$  ни аниқлаш имконини беради. Бунинг учун аввал  $\frac{Hc}{\tau} = f(c)$  чизиклар туркуми чизилади, уларнинг ҳар бири  $\theta$  нинг битта доимий қийматига жавоб беради, сўнгра  $c = 0$  га тенг турли бурчакли нуқталар умумий  $\frac{Hc}{\tau} = f(\theta)$  чизиги билан туташтирилиб  $\theta = 0$  гача экстраполяция қилинади (74-расм). Шундай қилиб ордината ўқидан ажратилган кесма бўйича  $\left( \frac{Hc}{\tau} \right)_{c=0} = \frac{1}{M}$  қиймати ва бундан 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 ёруғлик фильтри билан жиҳозланган симоб ёриттичи кўлланилади. Нур ёйиш усулининг бошқа усуллардан фарқи шуки, унда ўлчашлар тез амалга оширилади. Бу усул ўртacha массавий молекуляр массани беради, чунки умумий лойқаланиш ҳар бир фракцияning лойқаланиш йигинидисидан иборат:

$$\tau = \sum_i \tau_i$$

бу ерда  $\tau = HcM$  ва  $\tau_i = Hc_i M_i$  (H – барча фракциялар учун бир хил қийматга эга бўлади).  $\tau$  ва  $\tau_i$  ларнинг қийматларини кўйисак

$$HcM = H(c_1 M_1 + c_2 M_2 + \dots + c_i M_i)$$

ёки  $\bar{M} = \frac{c_1}{c} M_1 + \frac{c_2}{c} M_2 + \dots + \frac{c_i}{c} M_i = f_1 M_1 + f_2 M_2 + \dots = \sum f_i M_i = \bar{M}_w$



74-расм. Нур ейиш ёрдамида олинган натижаларни экстраполяция килиш учун кўлланилиадиган Б.Зимм диаграммаси. (Целлюлоза нитратининг ацетондаги эритмаси), с ни 2000 марта ошириш чизмани чизишни осонлаштириш учун қилинган.

1 – ўзгармас  $\theta$  ларда  $c = 0$  гача экстраполяция қилиши натижалари; 2 – ўзгармас  $c$  ларда  $\theta = 0$  гача экстраполяция қилиши натижалари.

## Молекуляр массани диффузион усул билан аниқлаш

Макромолекулаларнинг эритмадаги диффузияси уларнинг ўлчамлари ва шакли билан бевосита боғланган. Диффузия коэффициенти  $D$  ва полимер зичлиги  $\rho$  ёрдамида молекуляр массани аниқлаш мумкин.

Тажрибада  $D$  ни аниқлашда тусик орқали икки қисмга бўлинган ва ўзгармас ҳароратда ишлайдиган маҳсус идиш (кувета)дан фойдаланилади. Аниқ вактда ажратувчи тусик олинади ва эритма билан эритувчи тўқнашиб ўзаро диффузия бошланади.  $D$  нинг қиймати қуйидаги тенглама орқали топилади:

$$D = \frac{x_1^2 - x_2^2}{4\tau \ln \frac{c_2}{c_1}} \quad (9.13)$$

бу ерда  $c_1$  ва  $c_2$  лар  $x_1$  ва  $x_2$  масофалардаги полимер концентрациялари ва  $\tau$ -диффузия вакти. Молекуляр масса ( $M$ ) Эйнштейн тенгламаси орқали аникланади:

$$\bar{M} = \frac{K' \cdot \rho}{D^3 (f/f_0)^3} \quad \text{бунда} \quad K' = \frac{R^3 T^3}{16r\pi^2 \eta^3 N_A^2} \quad (9.14)$$

бу ерда,  $T$  – мутлақ ҳарорат;  $\eta$  – мухит қовушқоқлиги;  $r$  – диффузланаётган шарсимон заррача радиуси;  $N_A$  – Авогадро доимийси;  $f/f_0$  – асимметрия омили;  $D$  – диффузия коэффициенти ( $D_0$  – текширилаётган полимер ўлчамига эга бўлган шарсимон заррачанинг диффузланиш коэффициенти), у асимметрик заррачалар суспензияларининг қовушқоқлиги назариялари асосида хисобланади.

### Ультрацентрифугалаш усули

Каттиқ модда суспензияси баланд цилиндрга солинганда, заррачалари мухит қаршилигини енгиб аста-секин идиш тубига чўкабошлайди. Седиментация (чўкиш) тезлиги заррачаларнинг ўлчами ва шаклига, мухит билан осилиб турган заррачалар зичликларининг ( $\rho_0$  ва  $\rho$ ) фаркига ва мухит қовушқоқлиги ( $\eta$ ) га боғлиқ. Стокс қонуни бўйича сферик заррачаларнинг чўкиш тезлиги

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

Бу ерда  $x$  – тушаётган заррачаларнинг  $\tau$ -вакт ичида юриб ўтган масофаси;  $g$  – оғирлик кучининг тезланиши.

Бу тенгламага асосан заррачанинг радиуси  $r$  кичрайиши билан  $dx/dt$  камайиб боради. Агар суспензияларда чўкиш тезлиги катта бўлиб осон ўзгарса, майдароқ заррачаларга ўтганда у шунчалик камайиб кетадики, уни амалда аниқлаш жуда қийин

бұлади. Макромолекулалар үлчамига тенг бұлган заррачаларға бундай чүкиш учун күп йиллар керак бұлар эди, бу эса молекуляр массаны амалда седиментация усули билан аниқлаш мүмкін әмаслигини күрсатади. Аммо, агар мұхит қаршилиги чүкишга ягона түсік бұлса, унда кичик заррачалар ҳам маълум вақтдан кейин идиш тубига етиб боради, лекин бу ҳодиса кузатилмайды, чунки заррачалар үлчами кичрайиши билан Броун харакатининг аҳамияти ортабошлайды, бу эса заррачаларнинг дисперс фаза бүйича бир текисда тақсимланишига олиб келади.

Полимер молекулалари чүкишини тезлаштириш учун ультрацентрифугадан фойдаланилади. Центрифугалаш жараёнида сферик заррачаларнинг седиментация тезлигини аниқлаш учун Стокс тенгламасидаги  $g$  ни марказдан қочма тезланиш  $\omega^2 x$  ( $\omega$  – ротор айланишининг бурчак тезлиги,  $x$  – айланиш үқиғача бұлган масофа) билан алмаштириш лозим, чунки у  $g$  дан фарқ қилиб  $x$  га боғлиқ бўлади. Демак, макромолекулаларнинг седиментация тезлиги уларнинг чүкиши билан ортиб боради:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{\frac{2}{9} \cdot r^2 (\rho - \rho_0) \omega^2 x}{\eta} = \frac{2}{9} \cdot \frac{r^2 \rho (1 - \frac{\rho_0}{\rho}) \omega^2 x}{\eta} \quad (9.15)$$

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

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

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

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

$$M = \frac{RTS}{D(1 - \bar{V}\rho_0)} \quad (9.16)$$

бұлади.

Нолинчи концентрациягача экстраполяция қилиб олинган  $S$ -қыймат седиментация доимийси дейилади ва макромолекуланинг эритмадаги ифодаловчиларидан бири бұлади. У чўкиш тезлигининг майдон кучланишига нисбатини кўрсатади ва 2 дан ( $M=10\ 000$ ) 200 гача ( $M=10\ 000\ 000$ ) қыйматларни қабул қилаолади.  $\rho$  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.

Ультракентрифугада молекуляр массани факат седиментация тезлиги орқали эмас, балки заррачаларнинг чўкиши ва қайта диффузланиш жараёнлари мувозанат пайтидаги (седиментацион мувозанат) концентрациялар тақсимланишини ўрганиш йўли билан ҳам аниқлаш мумкин. Агар биринчи усулда диффузион жараёнларнинг ахамияти унча катта бўлмаса, седиментацион мувозанатда нисбатан кучсиз марказдан қочувчи майдонлар қўлланганлиги учун моддаларнинг седиментация ва диффузион кўчиш тезликлари бир-бирига яқин бўлади. Мувозанат пайтида бу тезликлар бир-бирига тенг бўлади ва эриган полимер модданинг кучиши тўхтайди. Бу усулда молекуляр массани хисоблаш учун қуйидаги тенглама қўлланилади:

$$M = \frac{2RT \ln \frac{c_2}{c_1}}{\omega^2 (1 - \bar{V}\rho_0)(x_2^2 - x_1^2)} \quad (9.17)$$

Олинган ифодада диффузия коэффициенти қўлланмаганлиги заррачалар шаклини ҳисобга олмаслик имконини беради ва ундан ташқари олинган натижаларга сольватланиш ҳам таъсир этмайди. Молекуляр массани бу усулда аниқлаш мувозанат ташкил

топғандан сұнг айланаётган ротор үқидан  $x_1$  ва  $x_2$  масофаларда  $c_1$  ва  $c_2$  концентрацияларни үлчаш билан амалға оширилади. Ультрацентрифугадаги барча аниклашларни жуда суюлтирилған эритмаларда, иложи борича «ёмон» эритувчи ва аралашыннинг критик ҳароратларига яқин ҳароратда олиб бориш керак.

## Вискозиметрик усул

Полимерлар суюлтирилган эритмаларининг қовушқоқлиги кўпинча капилляр вискозиметрларда  $V$  ҳажмли суюқликнинг ламинар оқиши вақти  $t$  орқали аниқланади. Пуазейль қонуни бўйича капиллярдаги ламинар оқим учун

$$[\eta] = \frac{\pi \cdot r^4 p \tau}{8V \cdot l} \quad (9.18)$$

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

$$\eta_{visc} = \frac{t_1}{t_0} \quad (9.19)$$

бу ерда,  $t_0$  ва  $t_1$  эритувчи ва эритманинг капиллярдан оқиб ўтиш вақти. Келтирилган қовушқоқлик ва эритма концентрацияси орасидаги муносабатдан  $c = 0$  гача экстраполяция қилиб (67-расм) характеристик қовушқоқлик топилади.

Полимер молекуляр массасини факат вискозиметрик ўлчашлар орқали аниқлаш мумкин эмас, чунки Марк-Кун-Хаувинк тенгламаси ёрдамида хисоблаш учун  $[\eta]$  дан ташқарн  $K$  ва  $\alpha$  нинг ҳам қийматлари маълум бўлиши керак. Бу қийматлар одатда аник полимергомологик қатор ва эритувчи учун бошка бирорта, масалан, осмометрик усул билан молекуляр масса топилиб аниқланади. Агар бунда яхшилаб фракцияларга, ажратилган полимер намуналаридан фойдаланилса, вискозиметрик усул билан аниқланган молекуляр масса осмометрик усулда аниқланган билан бир хил бўлади (монодисперс полимерлар учун барча ўртacha молекуляр массалар тенг). Штаудингернинг умумлашган тенгламасини логарифмласак:

$$\lg[\eta] = \lg K + \alpha \lg M_1$$

ифодани оламиз, у  $\lg[\eta] - \lg[M]$  координатлардаги тўғри чизикнинг математик ифодасидир.  $K$  ни  $\lg[\eta]$  ўқидаги тўғри чизик ажратган кесмадан,  $\alpha$  ни эса шу тўғри чизикнинг тангенс бурчагидан топилади. Шу йўл билан топилган  $K$  ва  $\alpha$  лардан кейинчалик айни шу система учун молекуляр массани вискозиметрик ўлчашлар ёрдамида аниқлашда фойдаланилади. Ана шундай текширишлар натижасида каучуксимон букилувчан

полимерлар учун  $\alpha = 0,64 - 0,67$  қийматларни, қаттиқ целлюлоза молекулалари учун  $\alpha = 0,8$ , нитрат целлюлоза молекулалари учун эса  $\alpha = 1,0$  топилган. Молекуляр масса камайиши билан макромолекуланинг ўралиш қобилияти ва  $\alpha$  нинг қиймати бирга яқинлашиб боради. К нинг қиймати  $10^{-4}$  атрофида бўлади. Демак, вискозиметрик ўлчашлар макромолекуланинг ўралиш даражаси ва конформацион шакли ҳақида маълумот беради.

Юқорида курсатилган қовушқоқлик конунлари факат тармоқланмаган полимерлар учун кўлланиши мумкин.

## Кимёвий усуллар

Бу усул макромолекула учларидаги функционал гурӯхлар (гидроксил, карбоксил, амин ва бошқалар)ни, инициаторларнинг нишонланган фрагментлари (пероксид, азобирикмалар ва бошқалар) ёки макромолекуладаги алоҳида атомлар (хлор, бром, олтингугурт ва бошқалар)ни аниқлашга асосланган.

Кимёвий усул асосан поликонденсалтаниш ёки полибирикиш реакциялари орқали олинган чизиқли полимерларни таҳлил қилиш учун қўлланилади. Бу усулни радикал полимерланиш орқали олинган полимерларни, улар макромолекулалари учларida аниқлаш мумкин бўлган гурӯхлар (масалан, нишонланган инициаторлар ёки занжир узатгичлар) бўлганда ҳам ишлатиш мумкин. Бунда занжир узилиш механизми ва мономерга занжир узатилиш имкониятларини хисобга олиш керак, чунки улар макромолекулага тўғри келувчи гурӯхлар тавсифи нинг ўзгариш имкониятларига таъсир ўтказади. Макромолекулалар учларидаги гурӯхлар улуши занжирларда кам бўлгани сабабли, уларни жуда аниқ усуллар ёрдамида аниқланади. Уларни кимёвий ва физикавий (спектроскопик, калориметрик, радиометрик ва х.к.) усуллар билан аниқланади. Полимерларнинг молекуляр массаси ортиши билан макромолекула учларидаги гурӯхларнинг занжирдаги улуши камайиб боради ва кимёвий усулнинг аниқлиги пасаяди. Кимёвий усул билан  $M \leq 5 \cdot 10^4$  бўлган молекуляр массани аниқлаш мумкин.

Занжир учларida гурӯхларнинг таҳлили асосида ўртача арифметик молекуляр массани қуйидаги формула воситасида аниқланади:

$$\overline{M}_n \leq 5 \cdot 10^4 \frac{xy}{z} \quad (9.20)$$

бунда,  $x$  – битта занжирга түгри келган гурухлар сони;  $y$  – занжир учларидағи гурухнинг молекуляр массаси;  $z$  – тажрибада топилған занжир учларидағи гурухлар мөлдөри.

Кимёвий усул ўртача арифметик молекуляр массасынг қийматини беради.

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

$$\overline{M}_n = \frac{56,11 \cdot 1000}{K.C.} \quad (9.21)$$

$$\overline{M}_n = \frac{56,11 \cdot 1000}{G.C.} \quad (9.22)$$

Полиэфирда учларида иккита карбоксил ёки иккита гидроксил гурух тутган маълум мөлдөрдаги макромолекулаларнинг бўлиши молекуляр массани ҳисоблашда хатоликка олиб келиши мумкин. Шунинг учун молекуляр массасынг аниқ қийматларини топиш мақсадида макромолекула учларидағи иккала гурухнинг мөлдөри аниқланади. Молекуляр массани қуйидаги формула билан ҳисобланади:

$$\overline{M}_n = \frac{56,11 \cdot 2 \cdot 1000}{K.C. + G.C.} \quad (9.23)$$

б) *Полиамилдарнинг молекуляр массасини аниқлаш.*

Полиамиллар макрозанжири учларида амин ва карбоксил гурухлар тутади. Полиамиллар молекуляр массаси ана шу гурухларни аниқлаш орқали топилади:

$$\overline{M}_n = \frac{36,5 \cdot 1000}{A.C.} \quad (9.24)$$

$$\overline{M}_n = \frac{56,11 \cdot 1000}{K.C.} \quad (9.25)$$

Биттадан гурух тутган полимер молекуляр массасини аниқлашдаги хатоликларни минимумга келтириш учун ҳисоблашни учларидағи иккита гурухни ҳисобга олиб амалга

оширилади. Агар амин сони 1 г полимерга түғри келган KOH мг ларидан ифодаланган бўлса, молекуляр масса қуйидаги формула билан ҳисобланади:

$$\overline{M}_n = \frac{56,11 \cdot 2 \cdot 1000}{A.C. + K.C.} \quad (9.26)$$

в) Эпоксид смолалар молекуляр массасини аниқлаш. Эпоксид смолалар макромолекулалари учларида эпоксид гурухлар бўлади. Чизиқсимон эпоксид смоланинг молекуляр массасини эпоксид гурухлар таркибига ( $\mathcal{E}$ ) кўра ҳисобланади:

$$\overline{M}_n = \frac{43 \cdot 2 \cdot 1000}{\mathcal{E}} \quad (9.27)$$

### Гель-фильтрация ёки гель-хроматография усули

Гель-хроматография усулида маҳсус колонкалар (зангламас пўлатдан тайёрланади) ҳар хил суюқликларда яхши бўқадиган чокланган полимер ивиклар билан тўлдирилган бўлади. Сувли эритмаларда ишлаш учун сефадекс – C (эпихлоргидрин билан чокланган декстрон), биогел – R (бис-метилендиметакриламид билан чокланган полиакриламид), сферон – R (диметакрилат-этиленгликол билан чокланган полиоксиэтиленметакрилат), органик эритмалар учун сефадекс – LH, стирогел (дивинилбензол билан чокланган полистирол) ва маҳсус тайёрланган ғовак шишалар кўлланади.

Юқори молекуляр бирикманинг молекуляр массасини аниқлаш учун, у эритилади ва эритмаси ивик тўлдирилган колонкага юборилади. Сўнг бу колонка эритувчи билан ювилади. Полимер молекуляр массасининг катталигига қараб ивиқнинг ғовакларида тақсимланади. Молекуляр массаси катта бўлган полимер колонкадан олдинроқ ювилиб чиқади. Молекуляр массани ҳисоблаш учун Мур<sup>1</sup> тенгламасидан фойдаланилади:

<sup>1</sup> Мур Стенфорд (1913-1982) – Америкалик кимёгар. АКШ Миллий ФА възоси. Нобель мукофоти совиндори.

$$V = C_1 + C_2 \lg M \quad (9.28)$$

Бу ерда  $V$ -макромолекуланинг колонкадан ювилиб чиқсан ҳажми;  $C_1$  ва  $C_2$  лар макромолекула ва эритувчи табиатига боғлиқ бўлган катталиклар.  $C_1$  ва  $C_2$  ларни аниқлаш учун кўлланилаётган колонка даражаланади (калибровкаланади), яъни кўлланаётган полимернинг молекуляр массаси аниқ бўлган 7 – 8 та фракцияни колонкадан ювилб чиқарилади ва уларнинг чиқиш ҳажми аниқланади. Сўнгра  $V - \lg M$  координатларда график чизилиб  $C_1$  ва  $C_2$  ларнинг қийматлари аниқланади ( $C_1$  – эгри чизик билан ордината ўқининг кесишиганди қисми,  $C_2$  – эса эгри чизик ҳосил қилган бурчак тангенсига тенг катталик).

### Полимерлар молекуляр массасини аниқлашнинг бошқа усуллари

Молекуляр массани аниқлаш учун берилган усуллар асосан полимер эритмасининг у ёки бу хоссасини текширишга асосланган, лекин ҳар доим ҳам полимерни эритиш учун қулай эритувчи танлаш имконияти бўлавермайди ёки полимер умуман эримаслиги мумкин. Бундай ҳолларда макромолекула узунлигига боғлиқ бўлган ҳар қандай физикавий хоссалардан фойдаланиш мумкин.

a) *Чизиқсимон аморф полимерларнинг молекуляр массасини уларнинг оқувчанлик ҳарорати орқали аниқлаш.* Полиизобутилен асосида олиб борилган тажрибалар шуни кўрсатадики, полимерларнинг оқувчанлик ҳарорати ( $T_{ок}$ ) молекуляр масса ортиши билан тез ортади, шишаланиш ҳарорати ( $T_{ш}$ ) эса ўзгармайди. Полимерланиш даражаси ва ҳароратлар фарқи ( $T_{ок} - T_{ш}$ ) орасида оддий муносабат мавжуд:

$$\lg \bar{P} = A + B \frac{T_{ок} - T_{ш}}{C + (T_{ок} - T_{ш})} \quad (9.29)$$

бу ерда,  $\bar{P}$  – полимерланиш даражаси;  $A$ ,  $B$ ,  $C$  лар берилган полимергомологик қатор учун мос келадиган ўзгармас катталиклар.

б) Полимерлар молекуляр массасини уларнинг суюқламалари қовушқоқлиги ёрдамида аниқлаши. Бу усул полимер суюқламаларининг қовушқоқлиги ва полимерланиш даражаси орасидаги боғланишга асосланган:

$$\lg \eta = 6,40 + \frac{1897}{T} + 0,1764 \sqrt{\bar{P}_w} \quad (9.30)$$

бунда,  $\eta$  – суюқлама қовушқоқлиги;  $T$  – мутлак ҳарорат;  $\bar{P}_w$  – полимерланиш даражаси.

Бу тенглама полиэфирлар учун топилган. Бошқа полимерлар учун ҳам шундай боғланишларни аниқлаш мумкин.

### Назорат саволлари ва машқлар

1. Нима учун полимерларнинг аниқланган молекуляр массаси ўртача қийматни ташкил қиласи?
2. Полимерларнинг полидисперслиги нима?
3. Ўртача арифметик ва ўртача массавий молекуляр массалар ўртасида қандай фарқ бор?
4. Полимер эритмалари нима учун қовушқоқликка эга?
5. Марк-Кун-Хаувинк тенгламасидаги  $K$  ва  $\alpha$  константаларнинг физик-маъносини тушунтиринг.
6. Полимер эритмасининг қовушқоқлиги билан эритувчи табиати орасида қандай боғланиш бор?
7. Ўртача арифметик молекуляр масса қандай усуллар билан аниқланади?
8. Ўртача массавий молекуляр масса қандай усуллар билан аниқланади?
9. Ўртача қовушқоқ молекуляр масса қандай аниқланади?
10. Осмометрик усул билан молекуляр масса қандай аниқланади?
11. Криоскопик усул билан молекуляр масса қандай аниқланади?
12. Молекуляр массани аниқлашнинг диффузия усули нимага асосланган?
13. Молекуляр массани аниқлашнинг ультрацентрифугалаш усули ва унинг имкониятлари нималардан иборат?

14. Полимерларни чүктириб ва эритиб фракциялашнинг экспериментал мөхиятини тушунтиринг.
15. Нима учун полимер эритмаларининг осмотик босими эритувчи табиатига боғлиқ бўлади?
16. Полимерлар молекуляр массасини аниқлашнинг диффузия ва седиментация усуллари нимага асосланган?
17. Полимерлар молекуляр массасини аниқлашнинг нур ёйиш усули нимага асосланган?
18. Гель-хроматография усули ва унинг аҳамияти.
19. Полимерлар молекуляр массасини аниқлашнинг занжир учларидаги функционал груухлар усули нимага асосланган?
20. Молекуляр-массавий таксимотнинг интеграл ва дифференциал эгрилари қандай тузилади?

## **Х БОБ. ПОЛИМЕР ЭРИТМАЛАРИНИНГ СТРУКТУРАСИ**

Полимер буюмлар кўпинча структураси шакллантириладиган ашёлар (толалар, пардалар, қопламалар ва х.к.) структурасини белгиловчи эритмалар ёки ивиқлардан тайёрланади. Шунинг учун полимер эритмасининг структура-сини ўрганиш, полимер структурасини ўрганишдан муҳимроқ.

Қовушқоқлик ва диэлектрик релаксацияни ўлчаш, ядро магнит резонанс, термодинамик тадқиқотлар, ИК-спектроскопия ва х.к. усулларнинг кўрсатишича, икки суюқлик аралаштирилганда улардан ҳар бирининг структурасида ўзгариш кузатилади. Бу айниқса, яхши структураланувчи суюқлик – сувда аник кўринади; сувга турли хил ионлар киритилганда унинг структураси тартибланиши ёки тартибсизланиши мумкин. Бунда сув молекулаларининг харакати ва релаксация вакти  $\tau$  ўзгариади. Худди шундай ҳодиса сув – спирт эритмаларида кузатилади. Эритмада сув катта микдорда бўлганда спирт молекулаларига осон кираоладиган сув структураси сакланиб қолади. Спиртга сув молекулалари киритилганда унинг структураси ўзгариади ва ўртacha концентрациялар соҳасида иккала компонент молекулаларидан иборат структура ҳосил бўлади.

Компонентлар структурасининг ўзгариши сувсиз эритмаларда ҳам содир бўлади ва бунда компонентлар орасидаги мойиллик даражасига кўра турли хил (сольватланиш) ёки бир жинсли молекулалар орасида ўзаро таъсирилашиш (ассоциланиш) ҳодисалари кузатилади. Иккала ҳолда ҳам молекулалар харакатчанлиги ва релаксация вакти ўзгариади.

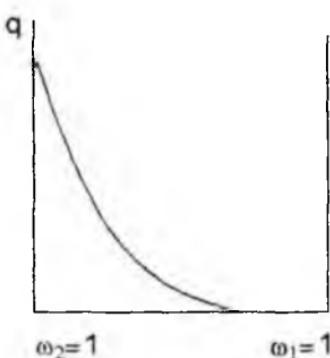
### **Полимер эритмаларидаги сольватланиш**

Полимерга боғланган эритувчи микдорини боғларнинг мустаҳкамлиги ёки молекулалар ҳаракатчанлиги ҳақида маълумот берувчи қатор усуллар ёрдамида баҳолаш мумкин. Буларга термокимё (эриш иссиқлиги ва иссиқлик сифимини

ўлчаш) усуллари, суюқлик сиқилиши ва дизлектрик релаксацияни ўрганиш, ядромагнит резонанси ва х.к. ни киритиш мумкин.

*Суюлтириш ёки сорбциялаши иссиқликларини аниқлаши.* Катта миқдордаги эритувчида полимернинг интеграл эриш иссиқлигини аниқлаб сольват қават қалинлиги ҳақида маълумот олиб бўлмайди, чунки аниқланган иссиқлик эффекти ютилган эритувчининг нечта молекуласига тўғри келиши номаълум. Буни факат интеграл эриш иссиқлиги ёки сорбция иссиқлигини аниқлаш орқали билиш мумкин.

Биринчи усул ҳар хил массавий улушда ( $\omega$ ) эритувчи тутган аввалдан тайёрлаб қўйилган полимер эритмаларининг интеграл суюлтириш иссиқликлари ( $q$ )ни аниқлашга асосланган. Аввалдан тайёрлаб қўйилган эритмада  $\omega$ , нинг ортиши у билан таъсирашмаган полимер функционал гурухлари сонининг камайишига олиб келади. Шунинг учун интеграл суюлтириш иссиқлиги нолгача камаяди (75-расм). Полимер билан таъсирашганда иссиқлик ажраб чиқса, «боғланган» эритувчи; полимер эритувчи билан таъсирашганда иссиқлик ажраб чиқиши кузатилмайдиган ютилган эритувчининг қолган қисми «эркин» эритувчи дейилади.



75-расм. Интеграл суюлтириш иссиқлигининг суюлтирилаётган эритмадаги эритувчи масса улушкига боғлиқлиги.

Иккинчи усул – полимер умуман таъсирашмайдиган суюқлиқдаги эритмалардан полимерга сорбцияланган эритувчи миқдорини ўлчашдан иборат. Бунга мисол килиб цеплюзоза нитратининг ацетонпентан аралашмасидан ацетоннинг сорбцияланишини келтириш мумкин. Н-пентан полимер томонидан умуман сорбцияланмаслиги аввалдан аниқлаб олинади ва унинг ҳулланиш иссиқлиги жуда кичик ( $\approx 1,25$  Дж/кг) эканлиги аниқланади. Сўнгра нитроцеплюзозага ацетоннинг сорбцияланиш изотермаси олиниб, параллел

равишда ўша концентрацияли эритмалардан нитроцеплюзозага ацетоннинг сорбцияланиш иссиқлиги ўлчанади. Бундан эса

үлчанган иссиқлик эффекти ютилган эритувчининг неча молекуласига тўғри келиши аниқланади. Шундай усул билан 1 г нитроцеллюлоза 0,473 г ацетонни мустаҳкам боғлаб олиши кўрсатилган. Бу тажрибада олинган нитроцеллюлоза 11,5% N<sub>2</sub> тутгани сабабли ҳар бир NO<sub>3</sub> гурухга 1 та ацетон молекуласи тўғри келади. Демак, мономолекуляр сольват қават ҳосил бўлади.

*Эритмаларни сиқилиш усули.* Суюқликлар ва суюқ эритмалар унча катта бўлмаган сиқилишга эга ва у босимга номутаносиб. Қатор суюқликлар учун 1200 Мпа босимда изотермик сиқилиш коэффициенти  $\beta_t$  атмосфера босимидағи сиқилиш коэффициентининг 6-7% ини ташкил қиласди.

Ионлар ва ҳатто диполлар жуда юқори босимга эквивалент бўлган катта кучланишдаги электр майдон ҳосил қиласди ва у куйидаги тенглама воситасида ҳисобланади:

$$P_{\text{дип}} = \frac{\varepsilon' - 4}{4\pi\varepsilon'^2} \cdot \frac{\mu^2}{r^6} \quad (10.1)$$

бу ерда,  $\mu$  – дипол моменти;  $\varepsilon'$  – муҳитнинг диэлектрик ўтказувчанлиги;  $r$  – диполдан бошланган масофа.

(10.1) тенгламадан кўриниб турибдики,  $r$  нинг ортиши билан  $P_{\text{дип}}$  кескин камаяди:

$p, \text{ \AA}$	.....	1	3	5	10
$P_{\text{дип}}, \text{ Мпа}$	.....	7900	97,5	12,5	0,8

Диполга бевосита жуда яқин жойда электр майдон босими жуда катта, шунинг учун диполга ёпишган суюқлик қавати кучли сиқиласди. Бу қаватнинг сиқилиш коэффициенти  $\beta_t$  тоза суюқликнинг сиқилиш коэффициенти  $\beta_0$  дан анча кичик бўлади. Диполдан узоқлашган сари майдоннинг босими камаяди ва  $\beta_t$  нинг қиймати ортиши керак.  $P=f(r)$  боғланишдаги эгри чизиқнинг тиклиги туфайли ўзгарувчан сиқилиш коэффициентни реал сольват соҳани тахминан бевосита диполга яқин турган эффектив сиқилувчан сольват ҳажм билан алмаштириш мумкин ва шу ҳажмдан ташқаридаги суюқликнинг сиқилиш коэффициенти  $\beta_0$  нормал қийматга эга бўлади.

Агар  $\alpha$ -сиқилмайдиган сольват қаватдаги эритувчи улуши бұлса,  $(1-\alpha)$  – колгани («эркин») эритувчи улуши бұлади. Үңгірде  $\beta_r = \beta_0(1-\alpha)$  ва

$$\alpha = \left(1 - \frac{\beta_r}{\beta_0}\right) \quad (10.2)$$

Агар 100 г эритмада  $m$  эриган полимер ва  $(100-m)$  г эритувчи бұлса, сиқилмайдиган эритувчи мөлдөри  $(100-m)(1 - \beta_r / \beta_0)$  күпайтма билан ифодаланади. Бундан 1 г эриган модда боғлаб олған эритувчи мөлдөри (граммларда) қуидагыда бұлади:

$$h = \frac{(1 - \beta_r / \beta_0)(100-m)}{m} \quad (10.3)$$

Чексиз суюлтиришгача экстраполяция қилинган ва 1 г моль моддага хисобланған  $h$  катталик сольватланиш сони С деб айтилади. Целлюлоза эфирлари учун С бирдан бироз ортик; эритувчи молекулалари ва полимер гурухлари (ОН, COOH, CO үшін башкалар) орасыда водород боғлари ҳосил булиши мүмкін бўлган системалар учун С = 2 - 4; CCl<sub>4</sub> даги эритмалари учун С = О бўлади.

*Диэлектрик релаксация (ДР) усули.* Сольват қаватлар қалинлигини аниқлаш учун боғланған молекулалар харакатчанлиги ва эркин эритувчи фарқ қилиши лозим деган оддий тахминдан келиб чиқилади. Агар эритувчи диполлари сольват қаватда мустаҳкам ушланиб турса, улар боғланған ва кам харакатчан ҳисобланади. Шунинг учун эритманинг диэлектрик ўтказувчанлиги тоза эритувчиникадан кам бўлади.

1 мл эритманинг умумий солишиштірма күтбланиши Р<sub>1,2,3</sub> уч күшилувчининг аддитив йигиндиси билан ифодаланиши мүмкін:

$$P_{1,2,3} = p_1 n_1 + p_2 n_2 + p_3 n_3 \quad (10.4)$$

бунда,  $n_1$  ва  $n_2$  – эркин ва боғланған эритувчининг граммлар сони;  $n_3$  – 1 мл эритмадаги полимернинг граммлар сони;  $p_1$ ,  $p_2$  ва  $p_3$  – уларнинг солишиштірма күтбланиши бўлиб, қуидаги тенглама билан ҳисобланади:

$$P = \frac{\varepsilon' - 1}{\varepsilon' + 2} \cdot \frac{1}{d} \quad (10.5)$$

$d$  – компонентнинг зичлиги.

1 мл эритманинг қутбланиши қўйидагига тенг:

$$P_{1,2,3} = \frac{\varepsilon' - 1}{\varepsilon' + 2} \quad (10.6)$$

$\varepsilon'$  – эритманинг диэлектрик ўтказувчанлиги.

Агар 1 мл эритмадаги эритувчининг умумий миқдори  $s = n_1 + n_2$  бўлса, у ҳолда:

$$p_1(s - n_2) + p_2n_2 + p_3n_3 = \frac{\varepsilon' - 1}{\varepsilon' + 2} \quad (10.7)$$

Бундан 1 г полимерга боғланган эритувчининг граммлар сони ( $h$ ):

$$h = \frac{n_2}{n_3} = \frac{p_1 s + p_2 n_2 + \frac{\varepsilon' - 1}{\varepsilon' + 2}}{n_3(p_1 - p_2)} \quad (10.8)$$

### Полимер эритмаларида сольватланиш ҳақидаги тушунчалар

Кўплаб ўтказилган тажрибалар асосида полимер эритмалидаги сольватланиш ҳақида қўйидаги хуносаларга келинган. Эритмадаги эритувчининг бир қисми сольват қават ҳосил қилиб ёки «боғланган» эритувчи сифатида полимер томонидан энергетик мустаҳкам ушлаб олинади. Эритувчининг қолган қисми полимер томонидан бирмунча бўш ушланади ва «эркин» эритувчини ташкил қиласди.

Полимердаги функционал гурухлар қутланган ва уларнинг водород боғлар ҳосил қилиш кобилияти қанча катта бўлса, боғланган эритувчининг миқдори шунча кўп бўлади. Масалан, нитроцеллюлоза эритмаларида у эритма массасининг 31 – 43% ини ташкил қиласди. Поливинил спирти ёки оқсилларнинг сувли эритмаларида (уларда кучли водород боғлари ҳосил қилиш имконияти мавжуд) сольват қаватда 60% гача (поливинил спиртининг 44 г га 72 г сув) сув бўлиши мумкин. Масалан, қутланган полимерларнинг 40% ли эритмаларида мавжуд барча

эритувчи боғланган ҳолда бўлади, эркин эритувчи эса мутлақо бўлмайди, деган маънони билдиради. У эритмани суюлтиргандагина пайдо бўлиши мумкин.

Боғланган эритувчи эркин эритувчидан ўз хоссалари билан фарқ қиласди. У эркин эритувчига қараганда анча ориентирланган, тартибланган, бирмунча сиқилган ҳолатда бўлиб, молекулалари кам ҳаракатланади.

Сольват қаватдаги эритувчи молекулалари ориентирланиши хақида араласиши парциал энтропияси  $\Delta S$ ; нинг манфий қиймати гувохлик беради. Кўп полимерларнинг концентрланган эритмаларида қуий молекуляр моддалар молекулаларининг жойланиш усуллари сони тоза қуий молекуляр моддаларнидан кам бўлади.

Қуий молекуляр моддаларнинг ориентирланиши, оқимдаги кўш нурсиниш усули билан олинган натижаларга кўра, жуда суюлтирилган полимер эритмаларида кузатилади. Бу усул сегментнинг хусусий оптик анизотропиясини баҳолаш имконини беради. Сегментларнинг хусусий оптик анизотропияси кўпчилик полимерлар учун ҳисобланган бўлиб, узок вакт у занжирнинг кимёвий тузилиши ён ўриндошлар табиатига боғлиқ бўлиб, эритувчи табиати ва ҳароратга боғлиқ эмас, деб ҳисобланган. Кўплаб турли хил полимерлар мисолида ишончли равищда кўрсатилишича, сегментал анизотропиянинг ишораси ва қиймати ҳарорат ва полимернинг эритувчи билан термодинамик таъсирилашишига боғлиқ. Бу полимер занжирига бевосита яқин жода эритувчи молекулаларининг ориентацион тартибланиши вужудга келиши билан тушунтирилади. Тажрибаларнинг курсатилишича, эритувчи молекулаларининг ҳатто жуда кичик ориентирланиши ҳам сегмент анизотропиясининг катта ўзгаришига олиб келади.

Шундай қилиб, чексиз суюлтирилгунга қадар ҳар қандай концентрацияли эритмада яқин сольватланиш мавжуд бўлади, яъни полимер яқин доирадаги структурага таъсир ўтказади.

### Полимер эритмаларидағи ассоциация

Алоҳида изолирланган макромолекулалар факат жуда суюлтирилган эритмаларда мавжуд бўлиши мумкин. Концентрациялар флуктуацияси ва ўзаро таъсиrlар натижасида концентрация ошганида макромолекулалар «тўплами» ёки

ассоциатлар ҳосил бўлади, бундай структуравий тузилмаларнинг ҳосил бўлиш жараёни эса ассоциация (мультимеризация) дейилади.

Ассоциация – қайтар жараён бўлиб, агрегатлар ассоциатлардан фарқ қилиб, қайта ҳосил бўлувчи ва парчаланувчи статистик флуктуацион тузилмалар ҳисобланади. Полимернинг ассоциланишга мойиллиги, ассоциланиш даражаси ва ассоциатларнинг мавжудлик вақти қатор омилларга боғлиқ.

Полимернинг кимёвий тузилиши, диполь-диполь ўзаро таъсирлашишга ёки водород боғлар ҳосил қилишга мойил функционал гурухлар ҳамда бу гурухларнинг кулайлиги; макромолекулаларнинг стереорегулярлиги; эритувчининг табиати; полимернинг эритмадаги концентрацияси; полимернинг молекуляр масаси; ҳарорат ва бошқа омиллар таъсири ўзаро боғлиқ ва бирбирини тақозо қиласи.

Одатда, водород боғлар ҳосил килаолувчи гурухлар ёки кутбли гурухлар ўзаро таъсири натижасида ассоциация содир бўлади, деб кабул килинган. Дарҳақиқат, кутбли полимер кутбсиз эритувчида эриган бўлса, бу түғри бўлади. Водород боғлар ҳосил қила оладиган гурухлар тутган полимерлар, кутбли эритувчиларда, ҳатто сувда ҳам ассоциланиши мумкин. Масалан, поливинил спирти, полиэтиленоксид, полипропиленоксид сувли эритмаларда ассоциланади, аммо кутбли гурухи бўлмаган полимер кутбли эритувчилар муҳитида турган бўлса ҳам ассоциация кузатилади. Бу ҳолда ассоциланишда макромолекулалар орасида дисперсион кучлар таъсир қиласи. Бунга мисол сифатида полиэтиленнинг  $\alpha$ -хлорнафталинда, полипропиленнинг турли эритувчиларда ассоциациясини келтириш мумкин. Агар полимернинг кутбли гурухлари алкил радикаллари билан тусилган бўлса ва ўзаро таъсир учун ноқулай бўлса, ассоциланиш камаяди.

Ассоциланиш даражасига эритувчининг табиати, айни полимерга нисбатан унинг термодинамик сифати катта таъсир ўтказади. Анча мустаҳкам ва узоқ мавжуд бўла оладиган ассоциатлар, полимер-эритувчи алокасига қараганда полимер-полимер алокаси устун келганда термодинамик ёмон эритувчиларда ҳосил бўлади, аммо ассоциация яхши эритувчилар муҳитида, яъни иккинчи вириал коэффициент мусбат бўлганда

хам бўлиши мумкин. Эритувчи табиатининг таъсирини қуидаги мисолларда кўрсатиш мумкин. Масалан, поливинилхлориднинг тетрагидрофуран ва циклогексанондаги ассоциланиш даражаси тахминан 0%, бутилацетатда – 15-20%, амилацетатда – 40%, дихлорбензолда – 50%. Полипропиленнинг бензолдаги ассоциланиш константасининг қиймати бензолда – 82000, толуолда – 10600, углерод тўртхлоридда – 800 ва трихлорэтиленда – 230 шартли бирликка эга. Шундай қилиб, эритувчининг сифати ёмонлашиши билан ассоциланиш даражаси ортади ва жуда ёмон эритувчилар мухитида қайтмас гетерофазали агрегатлар хосил бўлади.

Полимер эритмаси концентрацияси ва молекуляр массасининг ортиши билан ассоциланиш даражаси ортади. Молекуляр масса қанча катта бўлса ассоциатлар хосил бўладиган концентрация шунча кичик бўлади.

Ассоциланиш даражасига ҳарорат жуда катта таъсир кўрсатади. Ҳарорат үзгариши ва фазавий ажralиши ҳароратларига, яъни бимодал ёки ликвидус эгрисига яқинлашиши билан ассоциланиш даражаси доимо ортади.

Кристалланувчи полимерлар эритмасини совутганда ассоциатларнинг янги кристалл фазанинг гетероген муртагидан иборат анча йирик заррачаларга айланиши кузатилади. Бу, аввало, полиэтиленнинг ксилолдаги ва декалиндаги эритмаларида аниқланган эди. Масалан, 70°C да тўлиқ кристалланган полиэтиленнинг кристалл суспензиясини 90°C гача қиздирганда эритма лойқалиги йўқолади, аммо 105°C гача бўлган ҳароратда хам полимер тўлиқ эримайди. Тахминларга кура, эритмада қайта совутишларда кристалланиш марказлари бўлган яшовчан эритмаган заррачалар қолади. Шунинг учун полиэтилен эритмаларининг 90°C да изотермик кристалланиш тезлиги олдиндан эритиш ҳарорати  $T_s$  га боғлиқ.  $T_s$  қанча катта бўлса, кристалланиш тезлиги шунча кичик бўлади. Бу гетероген заррачалар эритмада аста-секин ўсади, шунинг учун кристалланувчи полимерлар эритмаларининг фазавий мувозанатини ўрганишда мувозанатли ликвидус эгриларини хосил қилиш жуда мушкул.

## Полимер эритмаларидаги ассоциланишни аниклаш усуллари

Ассоциатларни аниклашнинг энг қулай усули полимернинг молекуляр массасини аниклашдир. Ассоциатларнинг мавжудлиги, кўпинча, молекуланинг эмас, ассоциатнинг молекуляр массасини акс эттирувчи молекуляр массанинг жуда юқори қийматларини кўрсатади. Моравеңнинг таъкидлашича, ёмон эритувчидаги метилцеллюлозанинг молекуляр массаси яхши эритувчидагига қараганда 25 марта катта булиши мумкин. Шунга ўхшаш ҳодисалар каучуклар учун ҳам кузатилган. Ассоциатларни ўрганишда бошқа усуллардан ҳам фойдаланилади.

*Электрон микроскопия.* Электрон микроскоп юқори вакуумли асбоб бўлиб, унда эритувчи буғланади. Шу сабабли полимерларнинг эритмалари ва ивиклари структурасини ўрганиш учун совитувчи қурилмали электрон микроскоплар ёки объектни препаратлашнинг маҳсус усуллари ишлатилади. Эритмани музлатиш усулига кўра баъзи полимерларнинг жуда суюлтирилган эритмаларида ( $10^{-3} - 10^{-4}$  %) шар шаклида ўралган алоҳида макромолекулалар бўлади, аммо музлатилганда эритувчи кристалланиши мумкин ва бу натижаларни бузиб кўрсатишга олиб келади. Шунинг учун Каргин томонидан шишаланувчан эритувчи ёки суюклик-буғ жуда паст критик ўтиш ҳароратли эритувчи ишлатиш таклиф қилинган. Биринчи ҳолатда эритувчи сифатида совутганда осон шишаланадиган, шишаланиш ҳарорати уй ҳароратидан юқори бўлган модда олинади. Полимер бундай эритувчida юқори ҳароратларда эритилади, сўнгра эритмани эритувчининг шишаланиш ҳароратидан паст ҳароратларгача тез совутилади. Бунда полимернинг дастлабки эритмаси структураси музлаб бир жинсли шиша ҳосил бўлади. Кейин шу шишадан ингичка игна ёрдамида мўрт сколлар қилинади. Шишаланувчи эритувчилар сифатида канифоль, новолак фенолформальдегид олигомерлари ва бошқалардан фойдаланилган.

Биологик суспензиялардан препаратлар олиш учун таклиф этилган иккинчи усул, бир эритувчини анча паст критик ҳароратли бошқа эритувчи билан алмаштиришни кўзда тутади. Текширилаётган системалар учун эритувчи сифатида юқори критик ҳароратли бирикмалар: пропан, этилен, амиак ва бош-

калар олинган. Эритувчи полимерга аввалдан киритилган капиллярда конденсатланади ва капилляр эритиб ёпилади (кавшарланади). Капиллярни суюлтирилган эритма билан шундай тұлдирладики, уни  $T_{\text{крит}}$  дан юкорида қиздирилганда системанинг ҳажми сезиларлы үзгармаслиги керак. Ёпилган капилляр критик ҳароратдан 20-25°C юқори ҳарораттacha махсус печда қиздирилади. Бунда полимернинг газсимон эритувчидаги эритмаси ҳосил бўлади. Сўнгра капилляр кесилади ва бунда полимернинг газсимон эритувчидаги эритмаси аввалдан суртилган тагликка эга электронмикроскопик тўр-нишонга «отилиши» содир бўлади.

Бу усуллар ёрдамида қатор полимерларнинг 0,1 – 1% ли концентрацияли эритмаларида тўғриланган занжирлардан иборат ассоциатлар ҳосил булиши кўрсатилган (76-расм).

77-расмда махсус электрон микроскоп ёрдамида олинган ивиқнинг типик микрофотографияси келтирилган, унда фазовий тўр аниқ кўриниб турибди.

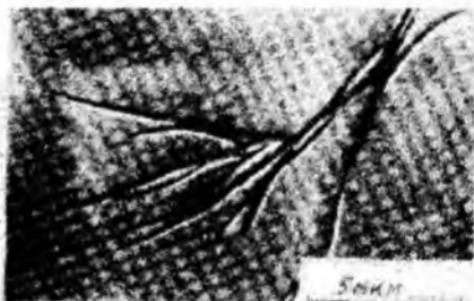
*Кўринувчи нурнинг ёйилиши (Релей ёйилиши)* қуйи молекуляр моддалар эритмалари структураларини текширишда кенг ишлатилган.

Полимер суюлтирилган эритмаларининг нур ёйиши биринчи марта Дебай<sup>1</sup> томонидан ўрганилган. Бу полимерларнинг молекуляр массаси ва макромолекулалар үлчамини аниқлаш усуларининг ривожланишига асос солди. Дебай томонидан қуйи молекуляр суюқликлар бинар аралашмаси ҳамда полимерлар эритмаларида молекулалараро кучлар таъсирининг ўртача радиусини баҳолаш имконини берувчи критик опалесценция назарияси ривожлантирилди. Бу назариянинг кейинги ривожланиши Эскин, Ври ва Эскер ишларида ўз аксини топди.

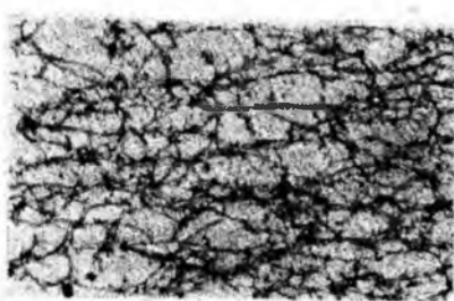
Дебай ва Бикки томонидан полистиролнинг бензолдаги ўртача концентрацияли эритмаларида ёруғлик нурининг ёйилиши биринчилардан булиб ўрганилган. Бу тадқиқотлар Бенуа, Тагер ва Андреевалар томонидан давом эттирилди. Барча полимер эритмалари учун ортиқча Релей ёйилиши  $R_{90}$  нинг концентрация буйича боғлиқлигига жуда кўп бошқа суюқлик – суюқлик системаларидағидек экстремал эгрилар билан ифодаланади (78-

<sup>1</sup>Дебай Петер Йозеф Вильгельм (1884-1966) – Голланд физиги ва физик-химёгари. Нобель мукофоти совриндори (1936).

расм). Күпчилик эритмалар учун  $R_{90} = f(\varphi_2)$  боғлиқлиқда озми-күпми ўйилган максимум мавжуд; ароматик углеводородлар-дагидек полистирол эритмалари учун максимум кескин ифодаланади.



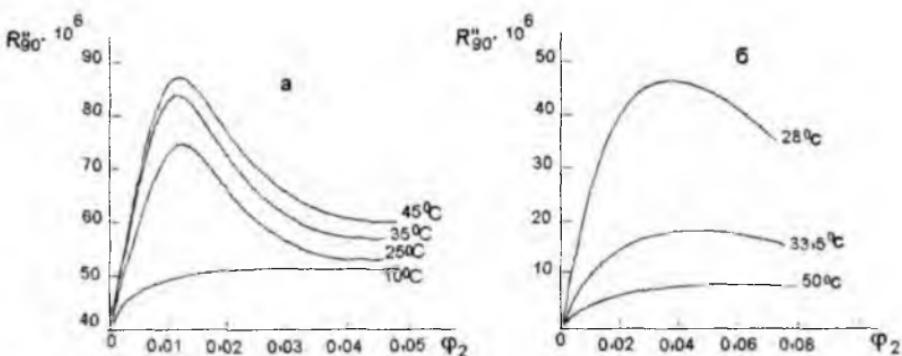
76-расм. Поли- $\alpha$ -бутиленнинг пропандаги 0,2% ли эрит- масининг электрон микроскопик фотосурати.



77-расм. Ивиқ микрофотографияси.

Ортиқча ёруғлик ёйишнинг концентрацион боғлиқлиги-нинг экстремал табиати, маълум таркибли соҳада ўлчами полимернинг молекуляр массаси, ҳарорат ва эритувчи табиатига боғлик бўлган концентрациянинг энг йирик флюктуациялари ҳосил бўлишининг оқибатидан, деб ҳисобланади.

Концентрациялар флюктуациясининг ўлчами, эритувчининг термодинамик сифати қанча ёмон бўлса, шунча катта бўлади. Шунинг учун ёмон эритувчи – циклогександаги полимер эритмаси нур ёйиш интенсивлиги хона ҳароратида яхши эритувчи – бензолдагига қараганда икки тартибга катта бўлади. Агар эритувчи сифати совутиш вактида ёмонлашса, ҳарорат пасайиши билан  $R_{90}$  камаяди (полистирол - циклогексан). Флюктуациялар ўлчами ортиши натижасида система қаватларга ажралади (ЮКЭХ). Аксинча, қиздириш вактида (полистирол - бензол) эритувчи сифати ёмонлашса, аксинча, ҳарорат ортиши билан флюктуациялар ўлчами ортади, натижада система қаватланади (ККЭХ).



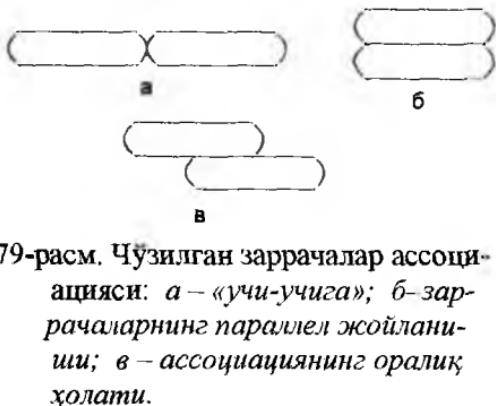
78-расм. Ортиқча ёруғлик ёйишнинг ( $R_{90}$ ) эритмадаги полимернинг ҳажмий улушига боғлиқлары: а – полистирол яхши эритувчи – бензолда; б – полистирол ёмон эритувчи – циклогександа.

Полимер молекуляр массасининг ортиши билан эгри чизиклардаги максимум кичик концентрациялар соҳасига сурилади ва ортиқча ёруғлик ёйиш интенсивлиги ортади. Бу, полимер молекуляр массаси ортиши билан эритмада структура ҳосил бўлиши содир бўладиган концентрацияда камаяди.

*Рентген нурларининг кичик бурчаклар остида ёйилиши.* Бу усулнинг асоси Дебай томонидан ишлаб чиқилган бўлиб, кейинчалик Краткий томонидан такомиллаштирилган. Рентген нурларининг ёйилиш интенсивлигининг бурчак бўйича боғлиқлик маълумотлари асосида макромолекулаларнинг инерция радиуси аниқланади. Полимер эритмаларининг рентгенструктуравий текширишлари жуда кичик бурчакларда олиб борилади. Бу усул Чу томонидан полимер эритмаларининг критик опалесценциясини ўрганиш учун қўлланган эди. Полимерларнинг концентрангандан эритмаларини рентгенструктуравий текшириш анча чегараланганди. Жуда кам амалга оширилган ишлардан бири Берри тадқиқотлариидир. Рентген нурларининг ёйилиш усули ёрдамида қаттиқ занжирли ароматик полимернинг концентрангандан эритмаларида якин тартиб мавжудлигини кўрсатди. У эритманинг концентрацияси ортиши билан устмолекуляр структуралар ҳосил бўлишини аниқлади.

*Қовушқоқликни улчаш.* Суюқликларнинг қовушқоқлиги уларнинг структурасига чамбарчас боғлиқ. Бу полимерлар эритмалари учун хам тааллукли, аммо  $[\eta]$  қийматлари асосида

ассоциланиш даражасининг ортиши ёки камайиши ҳакида хулоса килишга эҳтиётлик билан ёндошиши лозим. Бунинг боиси шундаки, [η] қиймати макромолекуланинг ассоциатдаги геометрик жойланиши билан боғлиқ. Масалан, агар ассоциация «учи учига» хилида содир бўлса (79-расм, а), [η] ошади ва у макромолекулаларнинг параллел жойланишида камаяди (79-расм, б). Заррачалар 79-расм, в да тасвирлангандағига ўхшаб жойлашган бўлса, [η] ассоциланиш жараённида ўзгармаслиги мумкин. Демак, [η] қиймати ассоциланишга сезгир эмас, аммо концентранган эритмаларнинг энг катта ньютон қовушқоқлиги полимер эритмалари структурасининг ўзгаришига жуда сезгир. Ҳароратнинг кутарилиши ёки эритувчи сифатининг ортиши полимер структурасининг емирилишини таъминлаб



79-расм. Чўзилган заррачалар ассоциацияси: а – «учи-учига»; б – заррачаларнинг параллел жойланиши; в – ассоциациянинг оралик ҳолати.

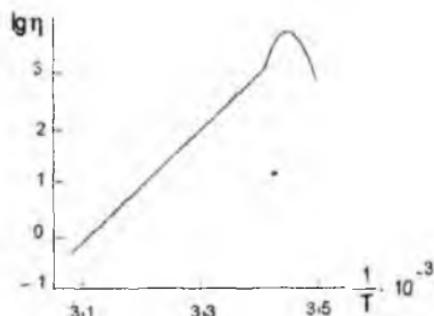
таъминлаб система қовушқоқлигининг пасайишига олиб келади. Ҳарорат қанча паст ва эритувчи сифати қанча ёмон бўлса, структураланиш шунча ёрқин ифодаланади ва қовушқоқлик шунча катта бўлади.

Бир фазали эритмада янги фаза ҳосил бўлганда, унинг қаватланиш вақтидаги қовушқоқлиги ўзгаради. Семенченко ва Дебай қовушқоқликнинг кескин ортиб, кейин пасайишини, яъни қовушқоқлик полимерасида характерли «чайқалиш» ни аникладилар. Кейинчалик бу полимер эритмалари учун ҳам, системанинг қаватланишига тўғри келган концентрациялар соҳасида ҳам аникланди. Қовушқоқликнинг кескин ортиши эритмада структураланиш жараёнлари жадал содир бўлишидан, пасайиши эса системанинг икки фазага ажралишидан далолат беради (80-расм).

**Бошқа усуллар.** Структуравий элементларнинг характерчанлиги ҳакида диэлектрик релаксация, параметрмагнит зонд, ядро магнит резонанси усуллари катта маълумот беради. Булар ёрдамида релаксация вақтлари, яъни звенолар, молекуляр

занжирлар ва устмолекуляр структуралар харакатчанлигини баҳолаш мүмкін.

Макромолекуляр занжирларнинг яхлит харакати билан боғлиқ диэлектрик йўқотишлар қаттик занжирли полимерлар (полипептидлар, полиалкилизоцианатлар) эритмаларида кузатилади.



80-расм. Полимер эритмалари ковушқоқлигининг ҳарорат билан ўзгариши.

биргаликдаги кооператив ҳаракатини акс эттиради. Бу турдаги ҳаракатга боғлиқ бўлган диэлектрик йўқотишлар полимер занжирининг кимёвий табиати ва стереотартибилилигига боғлиқ.

Полимер эритмаларининг релаксация вактига эритувчининг қовушқоқлиги ва унинг термодинамик сифати катта таъсири килади. Бир хил шароитларда ҳам суюлтирилган, ҳам концентранган полимер эритмаларининг релаксация вакти яхши эритувчилардагига қараганда ёмон эритувчиларда катта бўлади. Суюлтирилган эритмалар учун бу молекуляр ўралмаларнинг зич жойлашиши билан тушунтирилса, концентранган эритмалар учун эса ассоциатлар ҳосил бўлиши ва эритувчи сифатининг ёмонлашгани сари ўлчами катталашиб борувчи анча йирик устмолекуляр структуралар билан боғлиқ.

### Полимер эритмаларининг структураси ҳақида умумий тасаввурлар

Юқоридагилардан кўриниб турибдики, полимер эритмалари ҳам ҳар қандай суюқ системалар каби, структурасиз эмас. Ҳозирда полимер ва эритувчи молекулаларининг ўзаро жойлашиши ва макромолекулалар конформацияси асосида полимерлар

эритмаларининг структураси ҳақида тасаввурлар мавжуд. Жуда суюлтирилган эритмаларда изолирланган макромолекулалар маълум бир даражада ғужанак ёки спирал конформацияда макромолекулалар яқинида молекулалари ориентирланган эритувчида бўккан ҳолда мавжуд бўлиши мумкин.

Полимер молекуляр массасига боғлиқ ҳолда катта концентрациялар соҳасида макромолекулалар бир-бирига яқинлаша бошлади. Аввалига, бу ҳолат макромолекулалар бир-бирига илашиб ҳалқа ҳосил киласди, деб тахмин қилинди. Турли хил назарияларда кенг фойдаланиладиган «илашиб» концепцияси шундан келиб чиқсан. Бу концепция нотуғри деб топилган аморф полимерлардаги чигаллашган занжирлар ҳақидаги тасаввурларга яқин эди. Кейинчалик катор полимерлар эритмаларидаги қовуш-қоклик ва бошқа реологик хоссаларнинг ҳароратга боғлиқлиги бу моделга тўғри келмаслигини кўрсатди. Шу тарика нисбатан катта масофага ёйилган ва геометрик чигалланишлар натижасида вужудга келадиган эмас, осон силжувчи молекулалараро лабил туташишлар натижасида полимерларнинг концентранган эритмаларида оқувчанликни амалга оширувчи ассоциатлар ҳосил бўлиши ҳақида фикрлар келиб чиқди. Молекуляр занжирлар арконга ўхшаб ҳалкалар ҳосил қиломайди, балки макромолекулалар орасидаги туташув натижасида одатдаги молекулалараро ассоциация вужудга келади. Бу фикр иссиқлик ҳаракати таъсирида ҳосил бўладиган ва емириладиган фазовий флюктуацион тўрлар ҳақидаги фикрларга яқин келади.

Жуда суюлтирилган эритмаларда ҳам ассоциатларнинг мавжудлиги тажрибалар асосида исботлаб берилганлигини хисобга олинса, флюктуацион тўрлар макромолекулалардан эмас, балки аввалдан вужудга келган ассоциатлардан ҳосил бўлади, деб тахмин қилиш мумкин.

Флюктуацион тўрнинг зичлиги эритувчининг сифатига боғлиқ. Ёмон сифатли эритувчилар муҳитида полимер-полимер туташувининг эҳтимоллиги, яхши эритувчилар муҳитидагига нисбатан анча юқори бўлади. Шунинг учун ассоциатлар ва флюктуацион тўрнинг зичлиги биринчи ҳолда иккинчисига қараганда катта бўлади. Бу яхши эритувчилардагига қараганда ёмон эритувчиларда полимер эритмалари учун юқори бўлган

эритмаларнинг ёруғликни ёйиш ва, айниқса, қовушқоқлиги кийматларининг анча юқори бўлишига сабаб бўлади.

Эритмадаги тўрнинг флуктуацион характеристири ва унинг иссиқлик ҳаракати таъсирида тўхтовсиз ўзгариши туфайли, уни тўри флуктуацион табиатга эга бўлмаган ивиқлар учун анча осон бўлган электрон микроскоп ёрдамида пайқаш анча қийин, аммо агар эритмани музлатиб ва уни лиофил қутишишга учратилса, тўрни пайқаш мумкин. Шу усул билан аэрогеллар олинган ва уларнинг солиштирма сирти аниқланган. Яхши эритувчидағи полистирол эритмасидан олинган аэрогелнинг солиштирма сирти, ёмон эритувчидағи эритмадан олинган намунаға қараганда анча катта бўлган.

Шундай килиб, жуда суюлтирилган эритма концентрациясини оширилганда изоляцияланган макромолекулалардан ассоциатларга ва ҳосил бўлиши қовушқоқлиknинг кескин ортиши ва ёруғлик ёйишнинг камайиши билан борувчи флуктуацион тўрга ўтиш содир бўлади. Концентрациянинг орта бориши билан полимер-полимер туташишлар сонининг ортиши натижасида тўр анча зичлашади ва тартибланади, эркин эритувчи миқдори камаяди, эритувчининг ҳаммаси ҳосил бўлган полимер структуралари билан боғланган ҳолга келади. Полимерга қўшимча эритувчи қўшилганда содир бўлган структураланиш босқичларини тескари тартибда кузатиш мумкин. Эритувчининг кичик миқдорида структуралараро ва ички структуравий бўкиши, полимер ва эритувчининг бир вақтда емирилиши содир бўлади, элементлари орасида ингичка, кўпинча эритувчининг мономолекуляр қаватлари бўлган ўз структураси буйича тоза эритувчидан фарқ қилувчи флуктуацион фазовий тўр ҳосил бўлади. Суюлтириш давом эттирилса (агар чексиз аралашибининг имкони бўлса) полимер структуралари емирилишда давом этади, занжирлараро таъсиридан халос бўлган полимер занжирининг гурухлари қайта ва қайта эритувчи молекулалари билан таъсиrlашиб янги сольват қаватлар ҳосил қиласи, аммо ҳар қандай суюлтириш даражасида полимернинг битта функционал гурухи эритувчининг 1 – 4 тадан кўп бўлмаган, яъни 1 г полимерга 0,2 – 0,5 г гача эритувчи молекулаларини ушлаб туролади. Демак, масалан, 0,01% ли эритмада 0,1 г полимерга

0,05 – 0,25 г боғланган эритувчи түгри келади, қолгани эса эркин эритувчи бўлади.

### **Назорат саволлари ва машқлар**

1. Суюлтириш ва сорбциялаш иссиқликлари нима ва улар қандай усуллар билан аниқланади?
2. Дифференциал ва интеграл эриш иссиқлари нима?
3. Дифференциал ва интеграл эриш иссиқлари қандай усуллар билан аниқланади?
4. Полимер эритмаларидаги ассоциланиш ҳодисасини тушиуниинг.
5. Ассоциланиш даражасига таъсир этувчи омилларни сананг.
6. Полимер эритмаларидаги ассоциланиш қандай усуллар билан ўрганилади?
7. Полимер эритмаларининг релаксация вақти ва унга таъсир қилувчи омиллар.
8. Флуктуацион тўрлар нима ва улар қандай ҳосил бўлади?
9. Ивиқлар нима?
10. Ассоциланиш ва сольватланишда молекуляр харакатчалик ва релаксация вақти ўзгарадими?

## XI БОБ. ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТЛАР

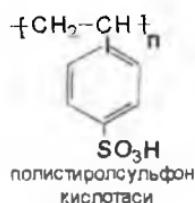
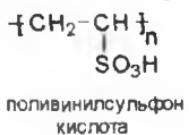
### Полиэлектролитларни синфлаш

Эритмаларда ионларга ажрай оладиган функционал гурухларга эга юқори молекуляр бирикмаларга *полиэлектролитлар* дейилади. Полиэлектролитлар саноатда кенг құлланилади ва табиий полимерларнинг эңг күп кисмини ташкил қиласы. Бу полимерларга оксиллар, нуклеин кислоталари, пектин ва х.к.ларни киритиш мүмкін. Ионоген гурухлар тутган чокланған эримайдиган ион алмашиш хусусиятига эга полимерлар катта амалий ахамияттаға эга. Ушбу табиий полимерларнинг мураккаб тузилишга әгалиги ва күп экспериментал тадқиқотларда кийинчиликлар туғдиргани сабабли уларни кислотали, асослы ёки тузлар каби гурухлар тутган мономерларни полимерлаш орқали олинадиган маълум тузилишли модель моддалар билан алмаштириб үрганилади.

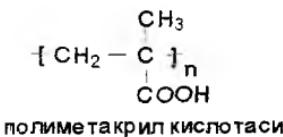
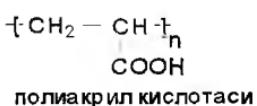
Бундай полиэлектролитлар ионланадиган гурухларнинг табиатига қараб уч турға бўлинади:

1. *Поликислоталар* – таркибида кислотали гурухлар тутган полимерлар. Улар кучли ва кучсиз поликислоталарга бўлинади:

a) Кучли поликислоталар

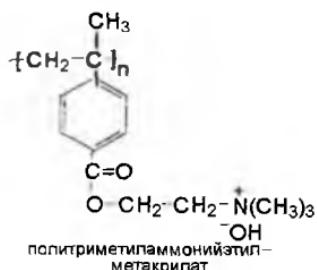


б) Кучсиз поликислоталар

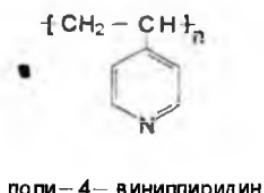
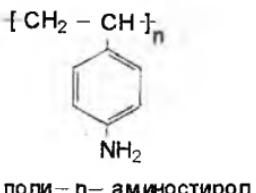


2. Полясослар – таркибида асосли гурухлар тутган полимерлар:

### a) Күчли полиасослар

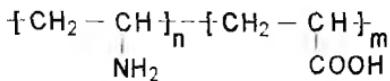


### б) Күчсиз полиасослар

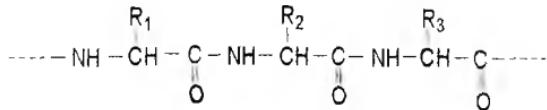


Поликислоталар ва полиасосларнинг тузлари кучли поли-электролитлар ҳисобланади.

3. *Полиамфолитлар* – таркибида кислотали ва асосли гурухлар тутган полимерлар. Масалан, виниламин билан акрил кислотасининг сополимери:



Оқсиллар турли хил (20 турга яқин)  $\alpha$ -аминокислоталарнинг сополимерлари бўлиб қуидаги умумий формуласига эга:



Бу ерда  $R_1$ ,  $R_2$  ва  $R_3$  – баъзилари кислотали, баъзилари асосли гурухлар тутган ён ўриндошлар.

Чизиқсимон тузилишга эга полиэлектролитлар сувда яхши эрийди ва саноатда флокулянт ва стабилизаторлар, тиббиётда дори моддаларга хар хил тұлдиргичлар сифатида құлланади. Баъзи полиэлектролитлар ионитлар сифатида кенг ишлатиласы.

Полиэлектролитлар баъзи хоссалари билан куйи молекуляр электролитларга ўхшаб кетадилар ва электр токини яхши ўтказадилар, аммо гидродинамик хоссалари бўйича электролит эритмалари ва ноэлектролит полимерлар эритмаларидан тубдан фарқ қиласадилар.

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

### **Полиэлектролитларнинг сувли эритмаларида бўладиган ионланиш мувозанати**

Полиэлектролитларнинг сувли эритмаларида бўладиган ионланиш мувозанатини потенциометрик титрлаш ёрдамида ўрганиш мумкин. Мисол тариқасида поликислоталарни потенциометрик титрлашни кўриб чиқамиз.

Поликислоталарни кўп асосли кислоталар сифатида кўриш мумкин бўлганлиги учун уларни потенциометрик титрлаш эгри чизикларида pH нинг кескин ўзгариши кузатилмайди (81-расмдаги 2-чизик). Одатда потенциометрик титрлаш эгри чизиклари Гендерсон-Хасселбах тенгламаси билан ифодаланади:

$$pH = pK_a \pm Ig \frac{\alpha}{1-\alpha} \quad (11.1)$$

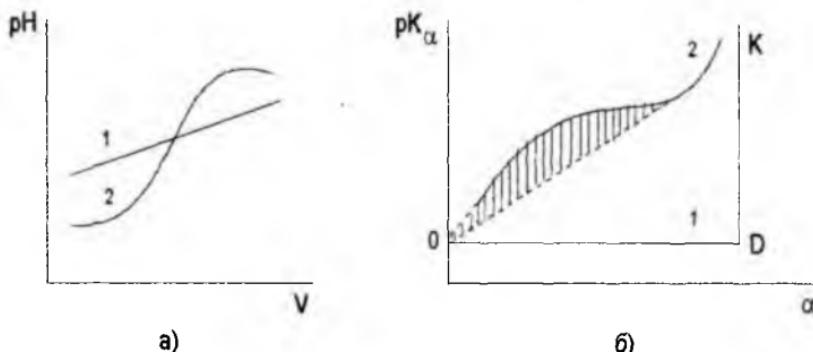
Полиэлектролитларга бу тенгламани қўллаш учун полиион қарама-қарши ион орасидаги электростатик тортишув ва макромолекуланинг конформацион ўзгариш энергияларини хисобга олувчи аъзо қўшилиши керак:

$$pH = pK_a \pm Ig \frac{\alpha}{1-\alpha} + \Delta pK(\alpha) \quad \Delta pK_a = \frac{0,43(\Delta G_{\text{з}} + \Delta G_{\text{конф}})}{RT} \quad (11.2)$$

Бу ерда  $\Delta G_{\text{з}}$  – протонни полиионнинг электростатик майдонидан чиқариб юбориш учун керак бўлган энергия миқдори;

$\Delta G_{\text{конф}}$  – глобула калава, спирал калава каби конформацион ўзгаришларни бажариш учун керак бўладиган энергия микдори,  $\Delta G_{\text{зл}}$  ва  $\Delta G_{\text{конф}}$  қийматларини  $pK_a$  қиймат аниқ бўлган ҳолда, потенциометрик титрлаш ёрдамида аниқлаш мумкин.  $pK_a$  ни аниқлаш учун эса,  $pK_a$  ни  $\alpha$  га боғлиқлик эгри чизиги чизилади (81-расм, б) ва бу эгри чизик  $\alpha \rightarrow O$  қийматгача экстраполяция қилинади.  $pK_a$  – қиймати шу эгри чизик ордината үқидан кесилган кесманинг ўлчамига тенг бўлади.

$\Delta G_{\text{зл}}$  қиймати 2,3RT кўпайтирилган 81-расм (б) даги ОКД учбурчакнинг майдонига,  $\Delta G_{\text{конф}}$  қиймати эса 2,3RT кўпайтирилган штрихланган шаклнинг майдонига тенг бўлади. Ҳисоблашлар шуни кўрсатадики,  $\Delta G_{\text{зл}}$  ва  $\Delta G_{\text{конф}}$  қийматлари полимернинг молекуляр массасига боғлиқ бўлмайди, аммо уларнинг



81-расм. Потенциометрик титрлаш эгри чизиклари.

(а) -  $pH$  -  $V$  координатасида;

(б) -  $pK_a$  -  $\alpha$  координатасида, 1 – сирка кислотаси;

2 – полиметакрил кислотаси.

қиймати макромолекуланинг конформацияси, конфигурацияси ва эритмадаги қуи молекуляр ионларнинг микдорига боғлиқ бўлади. Кўп ҳолларда  $pK_a$  нинг қиймати  $Ig\alpha/1-\alpha$  нинг қийматига мутаносиб бўлади ва потенциометрик титрлаш эгри чизикларини қуидаги тенглама орқали ифодалаш мумкинлигини кўрсатади:

$$pH = pK_0 \alpha + nIg \frac{\alpha}{1-\alpha}$$

бу ерда  $n > 1$  ва у электростатик тортишув қийматини ифодалайды. Жуда қызик ва аҳамиятта эга бўлган натижаларни потенциометрик титрлашни ҳар хил ҳароратда олиб бориш йўли орқали аниклаш мумкин. Хусусан термодинамикада кенг қўлланиладиган

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (11.3)$$

тенгламадан фойдаланиб энергетик тортишув ва конформацион ўзгаришлар энергиядарини энтропия ва энталпия ташкил қилувчи қисмларини аниклаш мумкин. Глобула – калава конформацион шаклларнинг ўзгариши энтропия ортиши билан, спирал – калава энтропия камайиши билан боришини хисобга олсак, унда бу термодинамик функцияларнинг аникланиши, ҳар хил полиэлектролитлардаги тартибли жойлашган конформацион шаклларнинг барқарорлигини таъминловчи кучларнинг табиатини кўрсатиб беради. Текширишлар щуни кўрсатадики, полиметакрил кислотасининг сувдаги эритмасида глобула ҳолатидаги тартибли конформациянинг барқарорлигини метил гурухларининг гидрофоб таъсиirlаниши хисобига таъминланади ва таъсиirlарнинг йўқолиши системада энтропиянинг ортиши билан боради ( $\Delta S = 1,1 \text{ э.б.}$ ). Полиглутамин кислотаси эса (барқарорлиги водород боғлари билан таъминланган),  $\alpha$  – спирал куринишидаги конформацион шаклда бўлади ва бу боғларнинг узилиши энтропия камайишига олиб келади ( $\Delta S = -14,4 \text{ э.б.}$ ).

Полиэлектролит эритмаларининг термодинамик хоссалари оддий полимерлар ва куйи молекуляр электролит моддалар эритмаларининг термодинамик хоссаларидан фарқ қиласди. Доннан ёки мембрана мувозанати факат полиэлектролит эритмалар учун мавжуд бўлган хусусиятдир. Доннан мувозанати чегара сирти билан ажралган ва шу чегарани ўтаоладиган ва ўтаолмайдиган системаларда қарор топади. Чегара сиртини ўтаолмайдиган ионларга полиионлар ёки катта хажмдаги органик ионлар киради. Полиионлар, масалан, полианионлар иштирикдаги Доннан мувозанати қуйидаги икки хил системада пайдо бўлиши мумкин:

а)  $M^+R^-$  полиэлектролит эритмаси  $M^+A^-$  күйи молекуляр электролит эритмасидан яримұтказгич парда билан ажратылған бұлса;

б)  $M^+R^-$  чекли бүккән ва чокланған полиэлектролит  $M^+A^-$  күйи молекуляр электролиттің эритмасига туширилғанда.

Иккала ҳолатда ҳам системани қуйидаги шартлы схема ёрдамида ифодалаш мүмкін:



бу ерда  $R^-$  биринчи томондан иккінчи томонға үтаолмайдыган полиянион;  $M^+$ ,  $A^-$  - қуйи молекуляр ионлар. улар сирт чегарасидан 1 ва 2 нчи томонларға үтаоладылар. Мувозанат ташкил топған ҳолатда  $M^+A^-$  - электролиттің фаоллиғи чегаранинг иккала томонида ҳам бир хил бұлады, яғни:

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

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

$$([M^+][A^-])_1 = ([M^+][A^-])_2$$

$c_1$  деб полиэлектролиттің ионоген гурұхларини,  $c_2$  деб электролиттің дастрабки моляр концентрацияларини белгилаймиз. Мувозанат ташкил топғанда қуйи молекуляр электролиттің бир қисми 1 нчи томонға үтады ва унинг 2 нчи томонидаги концентрацияси  $\Delta c$  га камаяди. Қабул қилинған қийматларни юқоридаги тенгламаға қўямиз:

$$(c_1 - \Delta c) \cdot (\Delta c) = (c_2 - \Delta c)^2$$

бундан

$$c = \frac{c_2^2}{c_1 + 2c_2} \quad (11.4)$$

Юқорида берилған ифодадан қуидаги хulosага келиш мүмкін:

$$1) c_1 \gg c_2; \quad c \rightarrow 0 \quad 2) c_1 \ll c_2; \quad c = \frac{c_2}{2} \quad 3) c_1 = c_2; \quad c = \frac{c_2}{3}$$

Шундай қилиб, полиэлектролиттің концентрациясы қуи молекуляр электролиттің концентрациясыга яқин бўлса, қуи молекуляр электролит ярим ўтказгич мембраннынг иккала томонида бир текис тарқалмас экан. Агар полиэлектролиттің концентрацияси юқори бўлса, у эгаллаган томонга ташқарида жойлашган электролит ўтаолмас экан. Бундай холат, масалан, биологик системаларда кузатилади. Биологик ҳужайраларда нисбатан кўп микдорда (10% гача) амфотер характерга эга бўлган полиэлектролит бўлади. Полиэлектролит ионоген ғурухларининг ҳужайрадаги концентрацияси ҳужайранни үраб олган ташқи муҳитдаги ионларнинг концентрациясидан бир даражада юқори бўлади. Шунинг учун ташқаридаги ионлар ҳужайраннинг ичига жуда оз микдорда киради ва бу холат ҳужайрадаги тузлар таркибини доимий ушлаб туришга ёрдам беради.

Полионлар билан уларга қарама-қарши зарядланган ионларнинг таъсирланиши, қуи молекуляр ионларнинг боғланишига олиб келади. Қарама-қарши ионларнинг боғланиши эса уларнинг эритмадаги мувозанат концентрацияларининг камайишига, координацион ион атрофида эса макроионнинг ортишига олиб келади. Ион алмашувчи қатронларнинг сифими юқорида айтиб ўтилган ҳодисаларга анча боғлиқ. Богланган ионларнинг микдорини потенциометрик титрлаш ёки электрофорез орқали топиш мүмкін. Бунинг учун дастлабки ва ион боғланган полиэлектролитлар бошқа-бошқа титрланади ва потенциометрик эгри чизиқларидаги фарқ ёрдамида «а» нинг ҳар хил қийматларидаги боғланган ионларнинг сони топилади. Электрофорез усулида эса полион ва ионлар билан боғланган полионнинг электрофоретик ҳаракатчанлиги аниқланиб, бирималарнинг зарядларини ҳисоблаш орқали боғланган қарши ионлар зарядларининг йигиндиси топилади.

Полиэлектролитлар ёрдамида кимёвий энергияни механик энергияга айлантириш ҳам мүмкін. Полиэлектролитларни

кимёвий машинанинг модели сифатида қўллаш мумкинлигини биринчи бўлиб В. Кун кўрсатиб берган. У глицерин билан чокланган винил спирти ва акрил кислотасининг сополимеридан сувда бўқадиган ип яратди. pH га қараб акрил кислотасининг звенолари иккى хил: диссоциланган ва диссоциланмаган кўринишда бўлади:



pH>>7 бўлганда акрил кислотасининг звенолари тўлиқ диссоциланган бўлади. Зарядларнинг итарилиши ҳисобига макромолекула ёйлади ва сополимердан ясалган ип энг максимал узунликка эга бўлади. Эритмага кислота қўшилганда карбоксил гурухлар диссоциланмаган ҳолатга ўтадилар, макромолекулалар ўрала бошлиди, натижада ип қисқаради ва механик иш бажаради. Ишнинг қиймати полиэлектролитнинг эркин энергияси ўзгариши микдорига тенг бўлади:

$$A = RT \lg K - RT \lg K_0$$

бу ерда  $K$  ва  $K_0$  чўзилган ва чўзилмаган ип таркибидаги карбоксил гурухларнинг ионланиш константалари.

Юкорида кўрсатилган жараёнларни мушаклар чўзнилиши ва қисқаришининг биологик модели сифатида кўриш мумкин.

### **Зарядланган занжирларнинг қарши ионлар билинчи таъсирилашуви. Тўрлар коллапси**

Кўш электр қават назариясидан маълумки, ионларнинг бир қисми Гельмгольц қавати деб аталувчи қават ҳосил қилиб бўлиниш чегарасида адсорбилинади. Полиэлектролитларда қарши ионларнинг бир қисми бевосита зарядланган макромолекула яқинида жойлашади. Бу ҳодиса Онсагер<sup>1</sup> томонидан қарши

<sup>1</sup>Онсагер Ларс (1903-1976) – Америка физик-назариётчisi ва физик кимёгари. Нобель мукофоти совриндори (1968 й.).

ионлар (контрионлар) конденсацияси деб номланган. Кучсиз полиэлектролитларда зарядланган макромолекулалар билан боғланган қарши ионларнинг маълум қисми эритувчининг термодинамик сифатига нихоятда кучли боғлиқ бўлади. Яхши эритувчиларда ионларнинг макромолекулаларга «ёпишиши» умуман содир бўлмайди. Эритувчининг термодинамик сифати унга чўқтирувчи қўшгандада ёки ҳароратни ўзгартирганда ёмонлашади ва қарши ионларнинг кооператив ютилиш жараёни содир бўлиб блоклар «маржони» дан шарсимон глобулага ўтади. VII бобда кўрсатилганидек, ҳарорат пасайиши билан  $\theta$ -нуқта атрофида ўралманинг глобулага фазавий ўтиши содир бўлади. Шунга ўхшаш фазавий ўтиш  $\theta$ -нуқта атрофида бўккан полимер ҳажмининг сезиларли ўзгаришига олиб келади, деб ҳисоблаш мумкин, чунки чокланиш тугунлари орасидаги занжир бўлаги хоссалари бўйича гаусс ўралмасидан фарқланмайди. Ҳақиқатан ҳам 1978 йилда Танака томонидан полимер тўрининг коллапси деб аталган ходиса кашф қилинган бўлиб, эритувчининг термодинамик сифатини белгиловчи шароитларнинг бироз бўлса-да, ўзгариши бўккан тўрсимон полимер ҳажмининг қайтар тарзда жуда катта ўзгаришига (1000%) олиб келади.

82-расмда бўккан тўрсимон полиакриламид учун сув-ацетон аралашмасидан иборат эритувчи таркибининг бўкиш жараёнига таъсири кўрсатилган. Бунда ацетон эритувчи аралашмасининг эритувчилик қобилиятини пасайтирувчи компонент сифатида олинган. Кейинги тадқиқотлар шуни кўрсатдики, айни система акриламид звеноларининг гидролизи оқибатида ҳосил бўлган акриламид ва акрил кислотаси сополимеридан иборат бўлган:



Шундай қилиб, ҳар қандай кучсиз полиэлектролитнинг полимер туридаги коллапсини қуидагича кўрсатиш мумкин. Зарядланган звеноларнинг жуда кичик миқдорда мавжудлиги ҳам полимер тўрлари коллапс ҳодисасининг ҳажмий ўзгариши нисбий қиймати нуткаи назаридан ҳам, дискрет ўтиш нуткаи назаридан ҳам жуда ёрқин намоён бўлишига олиб келади. Эффектнинг кучайиши кучсиз зарядланган бўккан полимер тўри ичida қарши ионлар булутининг мавжуд бўлиши билан



Эритувчи таркиби

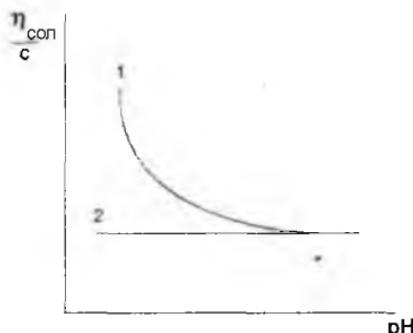
82-расм. Чокланган полиакриламид гели ҳажмининг эритувчи таркибига боғлиқлиги.

боғлиқ. Қарши ионларнинг осмотик босими, дамланган резина түпга маълум микдордаги ортиқча босим қайишқоқлик берганидек, тўрга қўшимча қайишқоқлик беради. Эритувчининг сифати ёмонлашганда тўр тугунлари орасида жойлашган занжир бўлакларининг сикилиши содир бўлади ва натижада тўрнинг ҳажми кичраяди, аммо коллапс ходисасини бу эффект белгиламайди. Юқорида айтиб утилганидек, эритувчи сифати ёмонлашганда қарши ионларнинг занжирларга «ёпишиши» содир бўлади, оқибатда қарши ионлар булути конденсатланади ва у билан бирга осмотик босим ҳам йўқолади.

### Полиэлектролит эритмаларининг гидродинамик хоссалари

Полиэлектролит эритмалари қовушқоқлигининг концентрацияга боғлиқлиги электролитмас полимерларнидан фарқ қиласди. 83-расмдан куриниб турибдики, полиэлектролит эритмасининг суюлтирилиши билан унинг келтирилган қовушқоқлиги, электролитмас полимерларнига ўхшаб камайиши ўрнига, аксинча ортиб боради. «Қовушқоқлик аномалияси» деб аталувчи бу ходисани қуидагида тушунтириш мумкин: эритманинг суюлтирилиши полиэлектролит молекулаларидаги ионоген гурухларнинг кўпроқ диссоциланишига олиб келади, натижада макромолекула ичидаги бир номли зарядлар орасида электростатик итарилиш кучаяди ва у ёйлади. Юқорида кўрсатилган ходисага «полиэлектролит бўкиш» дейилади. Бундай «бўкиш»дан электролит қўшиш билан қутилиш мумкин, чунки электролит таркибидаги ионлар макромолекуланинг зарядларини тусиб қўяди (экранлайди), натижада электростатик итарилиш йўқолади (83-расм, 2 - чизик). Айниқса, қовушқоқликни ўрганишда изоион суюлтириш усули катта аҳамиятга эга.

Эритманинг ион кучини ўзгартирмай туриш учун унинг камайишини қуи молекуляр электролит қушиш ёрдамида амалга ошириш мумкин.



83-расм. Полиэлектролит эритмаси келтирилган қовушқоқлигининг концентрацияга боғликлиги: 1 – поликарпил кислотасининг сувдаги эритмаси; 2 – полиакрил кислотасининг KCl ли эритмаси.

қарши  $c_0$  концентрацияга эга бўлган полиэлектролитнинг тузли сувдаги эритмасини  $X_\infty$  доимий концентрацияли нейтрап қуи молекуляр тузнинг эритмаси билан суюлтирилади. Амалда суюлтиришни келтирилган қовушқоқликнинг концентрацияга боғлиқлиги тўғри чизик кўринишига келгунча тузнинг ҳар хил концентрацияси эритмалари билан олиб борилади. Бунда туз концентрацияси дастлабки полиэлектролит эритмасининг ион кучига teng бўлиб қолади, яъни

$$X_\infty = c_0 \cdot \varphi \quad (11.5)$$

(11.5) тенгламадан фойдаланиб боғланмаган қарама-қарши ионларнинг ва  $(1 - \varphi)$  боғланган қарама-қарши ионларнинг улушкини топиш мумкин.

Полиэлектролит эритмалари қовушқоқлигининг концентрацияга боғлиқлигини ифодалаш учун Фуосс қуидаги эмпирик тенгламани таклиф килган:

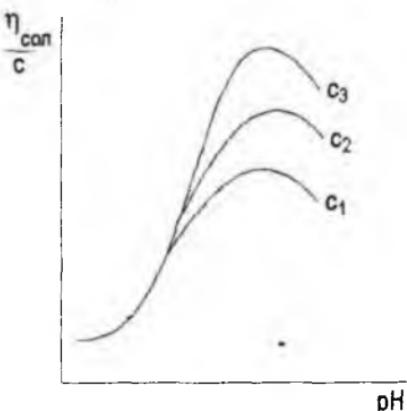
$$\frac{\eta_{\text{сол}}}{c} = \frac{A}{1 + B\sqrt{c}} \quad (11.6)$$

Бу тенгламадан кўриниб турибдики, қовушқоклик  $1/\sqrt{c}$  га мутаносиб. Агар  $c \rightarrow 0$  бўлса, тенглама қуйидаги кўринишга келади:

$$\frac{\eta}{\eta_{\text{сол}}} = \frac{1}{A} + \frac{B}{A}\sqrt{c} \quad (11.7)$$

бу ерда,  $A$  – максимал ионланган полимер молекуласининг ҳажмини,  $B$  – полион ва унга қарама-қарши зарядланган ионлар орасидаги электростатик тортишув қийматларини белгиловчи константалар.

Полиэлектролит молекуласида ҳар қил табиатли гурухлар бўлганлиги макромолекула ичida турли ҳил таъсиrlар (электростатик, гидрофоб ва водород боғлар) пайдо бўлишига олиб келади ва нейтрал полимерга қараганда, полиэлектролит занжирларнинг ҳарорат, pH ва эритувчилар таъсирида конформацион ўзгаришларга мойиллиги ошади. Макромолекула конформациясининг ўзгариши ҳакида Марк-Кун-Хаувинкнинг  $[\eta] = K \cdot M^\alpha$  тенгламасидаги  $\alpha$  нинг қийматига қараб айтиб бериш мумкин. Маълумки,  $\alpha$  макромолекуланинг эритмадаги конформациясига боғлиқ бўлиб, макромолекула глобула шаклида бўлганда ноль қийматни ва таёқча бўлганда 2 қийматни қабул қилиши мумкин. Полиэлектролит эритмасида ион кучи анча катта бўлган ҳолларда  $\alpha = 0,5$ , яъни занжир статистик калава шаклини эгаллайди, ион кучи камайиши билан  $\alpha$  параметрнинг қиймати ортиб боради. Зарядланган ҳолдаги кучсиз полиэлектролитлар ва  $\alpha$ -спирал ҳолатидаги полипептиidlар учун  $\alpha=1,5-2$  оралиғида бўлади. Полиэлектролит бўкиш, қовушқокликнинг pH га ёки ионланиш даражасига боғлиқлигини ўрганилганда ҳам кузатилади. Кучсиз поликислотага ишқор қўшилганда, сувли эритмада ионларга тўлик ажрайдиган полимер туз ҳосил бўлади. Шунинг учун нейтралланиш даражаси ортиши билан занжирдаги бир ҳил зарядларнинг микдори ортиб боради ва улар орасида электростатик тортишув кучлари пайдо бўлади.



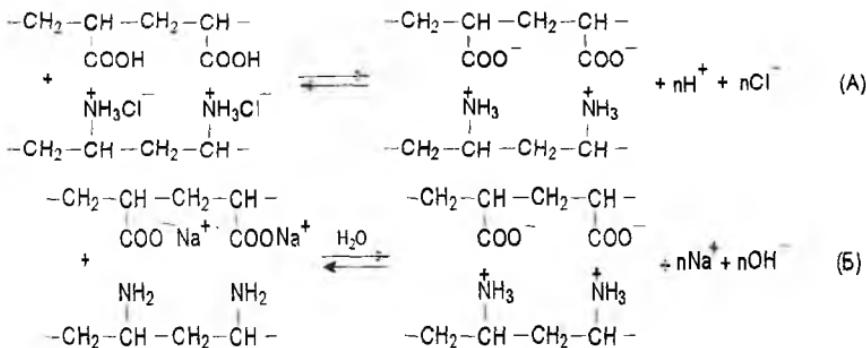
84 - расм. Ҳар хил концентрацияли поликислота эритмаси келтирилган ковуш-қоқлигининг мұхит pH иға боеликкеги ( $c_1 > c_2 > c_3$ ).

Бу эса полиэлектролитлар конформациясининг ёйилишига олиб келади. Конформациянинг үзгариши эритмаковушқоқлигининг бир неча марта ортишига сабаб бўлади (84-расм).

Макромолекуланинг максимал ёйилиши  $\alpha = 0,5 - 0,8$  кийматларида кузатилади. Диссоциланиш даражаси юқори бўлган нуқталарда қовуш-қоқликнинг камайишини ион кучининг ошиши билан ту-шунтириш мумкин.

## **Полиэлектролит макромолекулалари орасидаги кооператив реакциялар**

Күйи молекуляр электролитлар орасыда борадиган кимёвий реакциялар билан полиэлектролитлар орасыда борадиган реакциялар кооператив хусусиятта эга бўлганликлари билан фарқ килади. Масалан, кислотали ва ишқорий муҳитда борадиган полиакрил кислотаси ва поливиниламин орасидаги алмашув реакциясини кўрайлилек:



Иккала реакцияда ҳам мувозанат ўнг томонга силжиган, яъни кучсиз полимер кислота кучли қуи молекуляр кислотани унинг полимер асос билан берган тузидан сиқиб чиқаради, кучсиз полимер асос эса полимер кислотанинг тузи билан таъсирилашиб кучли асос ҳосил килади. Агар юқорида кўрсатиб ўтилган реакциялар қуи молекуляр электролитлар орасида борганда, мувозанат асосан чап томонга силжиган бўлар эди. (А) ва (Б) реакцияларнинг маҳсулотларидан бири, дастлабки полимер компонентларнинг стехиометрик нисбатда олингандаги ва реакция тўлиқ борганда туз ҳолдаги комплекслари бўлиб улардаги ионоген гурухларнинг ўзаро ёпилиши ҳисобига сувда эримайдиган бўлиб мувозанат ўнг томонга силжиган бўлади.

Полиэлектролитлар орасида борадиган реакциянинг тугалланиш даражаси ( $\theta$ ) ни туз ҳосил қилган функционал гурухларнинг умумий функционал гурухлардаги улуши сифатида аниқлаш мумкин (қарама-қарши зарядланган полиэлектролитлар аралашмада эквимоль нисбатда бўлганда):

$$\theta = \frac{c_k}{c_0} \text{ бу ерда } c_k \text{ ион боғларни ҳосил қилувчи функционал}$$

гурухларнинг концентрацияси (моль/л асосда);  $c_0$  – полиэлектролитнинг дастлабки концентрацияси (моль/л асосда).

Кучсиз кислота ва полиасос тузининг аралашмасини потенциометрик титрлаш эгри чизигидан эритманинг ҳар хил pH даги  $\theta$  кийматини куйидаги формула билан хисоблаш мумкин:

$$c_k = \theta \cdot c_0 = \frac{q_{NaOH}}{V_0} + [H^+] - [H^+]_{pk} \quad (11.8)$$

бу ерда,  $q_{NaOH}$  – қўшилган ишқорнинг миқдори, моль-экв,  $V_0$  – реакцион аралашманинг ҳажми, л;  $[H^+]$  – эритмадаги водород ионларининг концентрацияси, моль/л;  $[H^+]_{pk}$  – реакцияга киришмаган поликислотанинг эритмага чиқараётган протонларининг концентрацияси, моль/л.

Тенгламадаги учинчи аъзо  $[H^+]_{pk}$  ни тажрибада аниқлаб бўлмаслиги сабабли уни  $[H^+]_{pk} = \sqrt{K_{sp, H^+} \cdot c_0}$  тенглама ёрдамида ҳисобланади.

Ишқорий мұхиттә борадиган күчсиз асос ва поликислота тузи орасидаги реакцияларда  $\theta$  қуийдеги тенглама воситасида ҳисобланади:

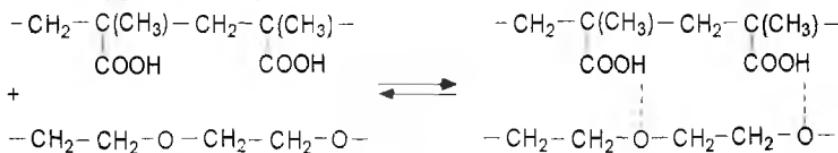
$$c_k = \theta \cdot c_0 = \frac{q_{HCl}}{V_0} + [OH^-] - [OH^-]_{PA} \quad (11.9)$$

бу ерда,  $q_{HCl}$  – қүшилған кислотаниң эквивалент мөкдори;  $[OH^-]$  – реакцион аралашмадаги гидроксил ионларининг концентрацияси, моль/л;  $[OH^-]_{PA}$  – реакцияга киришмаган полиасоснинг гидроксил ионлари концентрацияси, моль/л, уни  $[OH^-]_{PA} = \sqrt{K_w c_0 / K_{xap} PA}$  тенглама ёрдамида ҳисобланади:  $K_w$  – сувнинг ион күпайтмаси;  $K_{xap} PA$  – полиэлектролиттің характеристикалык ионланиш константаси.

Юқорида күрсатылған тенглама бүйіча ҳисобларни фақат эритма рОН и полиасос рОН идан катта бұлғанда бажариш мүмкін.

Тажрибалар келтирилған  $\theta$  нинг pH га бөглиқлиги, полиэлектролиттар орасида борадиган реакциялар pH үзгаришининг жуда тор оралығыда кооператив механизм бүйіча боришини күрсатади. Бу мұхим реакцияларнинг асосий хусусиятлардан бири, қатнашаётган реагенттарнинг полимерланиш даражаси етарлы даражада катта бұлса, реакцияның мувозанати функционал гурухлар локал концентрациясига бөглиқ бўлған холда, полимерларнинг эритмадаги умумий концентрациясига бөглиқ бўлмаслигидир. Шунинг учун полиэлектролитларнинг концентрацияси 100 баробар оширилиши ҳам  $\theta$  нинг pH га бөглиқлигига таъсир қилмайди.

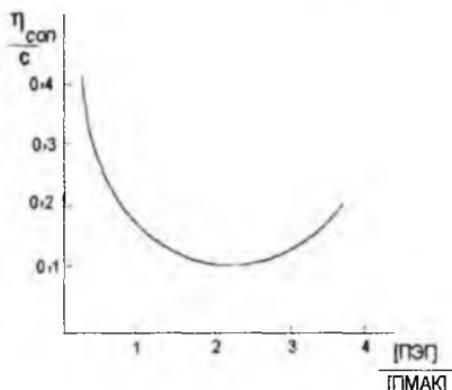
Кооператив реакцияның яна бир мисоли сифатида полиметакрил кислота билан полиэтиленгликол орасидаги таъсирланишни күрсатиш мүмкін:



Бу реакция макромолекулалар орасида кетма-кет водород бөглар хосил бўлиши билан боради. Макромолекулалар қутбли гурухларининг үзаро бөгланиши поликомплекс заррачаларининг

гидрофоблиги ошиши ва уларнинг глобула шаклига ўтишига олиб келади. Шунинг учун реакциянинг боришини система қовушқоқлигининг ўзгариши орқали кузатиш мумкин. 85-расмдан кўриниб турибдики, полиметакрил кислотасининг сувли эритмасига полиэтиленгликол эритмаси қўшилса, системанинг қовушқоқлиги кескин камаяди ва эквимоляр нисбатда энг минимал қийматга эга бўлади. Поликомплекс барқарорлигининг

таъсириланаётган макромолекулалар узунлигига боғлик бўлиши



85-расм. Полиметакрил кислотаси билан полиэтиленгликол араплашмаси сувли эритмалари келтирилган қовушқоқлигининг таркиб билан ўзгариши.

узайиши билан ортиб боради.

$$\Delta G = -RT \lg K = \Delta H - T\Delta S$$

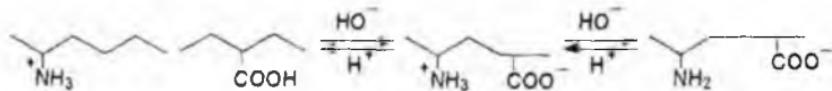
Тенгламадан кўриниб турибдики, К-мувозанат константасининг қиймати  $\Delta H = n \cdot \Delta H_{36}$   $\Delta S = n \Delta S_{36}$  қийматларига боғлик бўлади. Масалан, «п» та куйи молекула полимер занжири билан таъсирилашса маълум миқдордаги энергия ютуғига эга бўлган ҳолда  $\Delta S = n \Delta S_{36}$  энергия йўқолиши кузатилади. Агар «п» та звенолардан иборат бўлган олигомер занжири полимер молекуласи билан таъсирилашса - энергия ютуғи  $h \cdot \Delta H_{36}$  дан иборат бўлади, лекин энтропия ҳисобига энергия камайиши, звенолар занжирга боғланган бўлганлиги учун камроқ бўлади. Бу

эса мувозанатни доим поликомплекс хосил бўлиш томонига силжитади. Агар системада олигомер молекулалари ҳар хил узунликда бўлса, полимер ташлаш йўли билан занжири узунроқ бўлган олигомер билан таъсирлашади. Агар бир хил узунликдаги ҳар хил олигомер матрица билан реакцияга киришса, унда матрица биринчи ҳолда боғланиш энергияси юқорироқ бўлган олигомер билан боғланади.

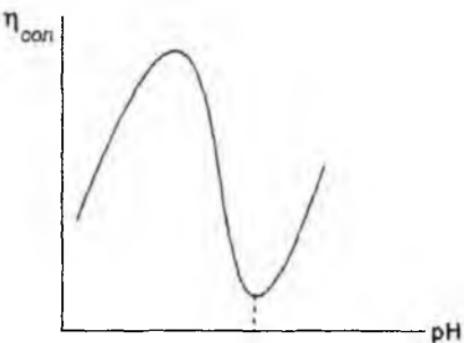
## Полиамфолитларнинг ўзига хос хусусиятлари

Полиамфолит макромолекулалари бир вақтда ҳам кислотали, ҳам асосли гурухларга эга бўлиб, мухит pH ига қараб улар поликислота ёки полиасос хоссасини намоён қилиши мумкин ва бу ҳолатларда уларга юқорида баён этилган полиэлектролитлар хоссаларининг барчаси хос. Лекин полиамфолитлар ҳар хил табиатли гурухлар тутганниклари учун ўзига хос хусусиятларга ҳам эга бўлади.

Полиамфолитларнинг ўзига хос хусусиятларини эритмалари қовушқоқлигининг pH га боғлиқлигини ўрганишда аниқ куриш мумкин. Масалан, бирор оқсил (желатин) эритмаси қовушқоқлигининг pH га боғлиқлигини кўрайлик (86-расм). Эритмада, водород ионларининг маълум бир концентрациясида, ҳар қандай амфотер бирикмада ионланган асосли гурухларнинг сони ионланган кислотали гурухлар сонига тенг бўлиб қолади ва бундай ҳолат изоэлектр ҳолат деб аталади. Оқсил молекуласи изоэлектр ҳолатида ионланган гурухларга эга бўлишига қарамасдан электронейтрал бўлади. Шартли равишда бу ҳолатни қўйидагича ифодалаш мумкин:



Оқсилларнинг кислоталилиги асослилигидан кучлироқ бўлгани учун изоэлектр нукта pH = 7 дан пастроқ бўлади, яъни изоэлектр нуктада оқсил эритмасидаги ортиқча карбоксил гурухларнинг ионланишини босиб туриши учун озгина кислота бўлиши лозим.

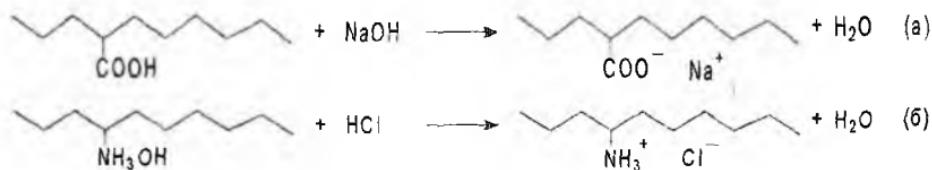


86-расм. Полиамфолит эритмаси қовушқоқлигининг pH га боғлиқлиги.

Изоэлектр нүктада макромолекула бутун узунлиги бүйича бир хил микдорда ионланган асосли ва кислотали гурӯҳлар жойлашганилиги учун, букилувчан макромолекула калава шаклига ўтади. Ҳар хил зарядланган ионоген гурӯҳларнинг тортишиши ҳисобига бу калаванинг зичлиги максимал энтропия ёки статистик эҳтимоллик ҳисобларига жавоб берадиган калавага қараганда зичроқ бўлади.

Шу сабабли изоэлектр нүктага желатин эритмаси энг кичик қовушқоқликка эга бўлади ва бу ҳолатда эритмадаги макромолекулалар қўзғалмаган калава шаклини эгаллайди.

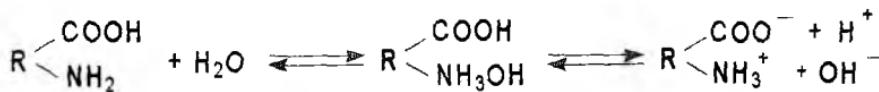
Ишқор ёки кислота қўшилиши желатиннинг ионланиш даражасини оширади ва pH нинг ортиши кислота гурӯҳларининг (а), pH нинг камайиши эса асосли гурӯҳларнинг диссоциланишига олиб келади (б):



Иккала кузатилаётган ҳолатда ҳам янги пайдо бўлган бир хил зарядлар ҳисобига полимер занжири ёйлади ва молекуляр калаванинг зичлиги букилувчан макромолекула ҳосил қила оладиган калаванинг зичлигига қараганда анча камаяди ва бу эритма қовушқоқлигининг жуда ҳам ортиб кетишига олиб келади. Кислотали ва асосли гурӯҳларнинг диссоциланиши маълум бир даражага етганда (купинча 80%), pH нинг ўзгариши эритма қовушқоқлигининг камайишига олиб келади, чунки энди кўшилаётган электролитларнинг ионлари полимер занжири

зарядлариниң түснігінде оның мұнайлылығынан жақындаған.

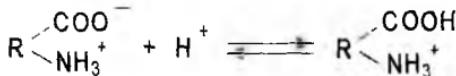
Юкорида айттылғанларни қуйидегіча изохлаш мүмкін. Оқсилар макромолекуласыда турли хил табиатлы гурухлар мавжуддиги уларға қатар үзігінде хос хусусияттарни беради.



Диполяр оқсил ионининг ҳосиһи карбоксил гурухдан амин гурухға протоннинг миграцияланғанда ҳисобиға содир бўлади:



Кислотали мухитда оқсил мусбат зарядланади:

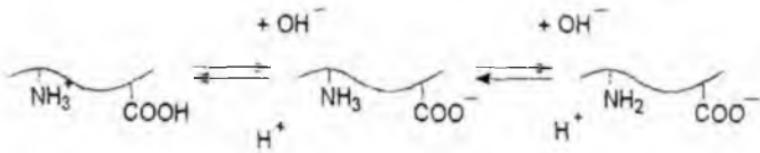


Ишқорий мухитда эса манфий зарядланади:



Шундай қилиб, оқсил заряди мухитта, карбоксил ва аминогурухлар нисбатига уларнинг диссоциланиш даражасига боғлик.

Кислотали мухитда кислота гурухлар диссоциланиши түслидади, асосли гурухлар диссоциланиши натижасыда макромолекула поликатионга айланади. Ишқорий мухитда эса, аксинча, асосан кислота гурухлар диссоциланади ва макромолекула манфий зарядга эга бўлади. Оралиқ соҳада макромолекула диполяр ионга эга бўлади. Бу үзгаришларни қуйидеги схема билан ифодалаш мүмкін:



Агар кислоталарни протон берувчи, асосларни эса протонни бириктириб олувчи моддалар десак,  $-NH_3^+$  ва  $-COOH$  гурухларни кислотали,  $-NH_2$  ва  $-COO^-$  ларни асосли деб караш керак. У ҳолда нордон полиамфолит эритмасини ишқор билан титрласак, полиамфолит ўзини икки асосли кислота сифатида тутади.

Юқорида айтиб утилганидек, мусбат ва манфий зарядлари йиғиндиси нолга тенг бўлган полиамфолит эритмасининг pH қиймати *изоэлектр нуқта* дейилади. •

Полиамфолит сувли эритмасининг pH и (бегона ионлар бўлмаган шароитда) факат ўз таркибидаги ионоген гурухлар диссоциланиши билан белгиланади ва у *изоион нуқта* дейилади.

### **Назорат саволлари ва машқлар**

1. Полиэлектролитлар деб қандай полимерларга айтилади?
2. Полиэлектролитларнинг синфланиши, уларга мисоллар келтиринг.
3. Полиэлектролитларнинг ионланиши қуи молекуляр электролитлардан қандай фарқланади?
4. Полиэлектролитлар ионланиш даражасининг ортиши нима учун ионланиш константаси қийматининг камайишига олиб келади?
5. Полиэлектролитларнинг ионланиш жараёнига электростатик ва конформацион ўзгаришларнинг таъсирини тушунтиринг.
6. Полиэлектролит эритмаларида Доннан мувозанатига тушунча беринг.
7. «Полиэлектролит бўкиш» нима?
8. Нима сабабдан полиэлектролитлар сувли эритмаларининг характеристик ковушқоқлигини аниқлашда изоион суюлтириши олиб борилади?
9. Полиэлектролитлар эритмаларининг гидродинамик хоссалари орасида қандай фарқ бор?

10. Нима учун полимер концентрацияси камайиши билан полиэлектролит эритмаларининг қовушқоғлиги ортади?
11. Нима сабабдан полиэлектролит эритмаларининг қовушқоғлиги pH га боғлик?
12. Изоион суюлтириш ва унинг аҳамияти.
13. Полиамфолитларнинг изоэлектр нуктаси нима ва у қандай аниқланади?
14. Полиамфолитлар синфиға кирувчи табиий полимерларга мисоллар келтириңг.
15. Интерполимер реакцияларга мисоллар келтириңг.
16. Нима сабабдан интерполимер реакцияларнинг тугалланиш даражаси pH га боғлик бўлмайди?
17. Интерполимер реакцияларнинг тирик организм фаолиятидаги аҳамияти.
18. Полиамфолитлар синфиға тааллукли табиий полимерларга мисоллар келтириңг.

## ПОЛИМЕРЛАРНИНГ ФАЗАВИЙ ҲОЛАТЛАРИ

### XII БОБ. ФАЗАВИЙ ҲОЛАТЛАР ВА ФАЗАВИЙ ҮЗГАРИШЛАР ҲАҚИДА ТУШУНЧА

Полимерлардан техниканинг турли соҳаларида ва хўжаликда фойдаланиш уларда маълум комплекс истеъмолчилик, айниқса, физикавий хоссаларининг ноёблиги билан боғлиқ. Масалан, пардалар ва толалар каби полимер композицион материаллар учун уларни ташқи таъсир (қиздириш, мухитнинг кимёвий таъсири) шароитларида саклаш имкониятлари билан юқори механик мустаҳкамликка эга бўлиши жуда муҳим; локбўёқ материаллар ва қопламалар сифатида ишлатиладиган полимерлар химояланувчи сиртга нисбатан юқори адгезион кўрсаткичларга ва максимал химояловчи таъсирга, электризациян материаллар сифатида ишлатиладиган полимерлар эса диэлектрик характеристикалар комплексига эга бўлиши лозим.

Полимерларнинг физикавий хоссалари уларнинг кимёвий тузилиши – занжирдаги такрорланувчи звенолар таркибини ҳосил қилувчи атомлар ва грухлар характеристи ва табиати ҳамда мазкур звеноларнинг бирикиш характеристи билан боғлиқ. Юқори ёки паст букилувчанликка эга узун занжирли молекулаларнинг бўлиши, полимерларда қуйи молекуляр жисмларда бўлмаган (масалан, катта қайтар деформациянеш қобилиятига эга) ўзига хос қатор алоҳида физикавий хоссаларнинг пайдо бўлишига сабаб бўлади. Полимерларда газсимон ҳолат мавжуд эмас – макромолекулаларни бир-биридан ажратса оладиган энергия қиймати ниҳоятда катта бўлгани учун улар буғдана олмайди; бу энергия полимерли молекула занжиридаги кимёвий боғлар энергиясидан бир неча ўн марта катта бўлгани сабабли полимерларни қиздириш билан буғлатишга ҳаракат макромолекулаларнинг узилишига, яъни уларнинг термик деструкцияланишига олиб келади.

Полимер молекулаларининг узун занжирли тузилиши қуйи молекуляр жисмларнинг фазалар шаклланиши ва улар орасидаги

маълум ўтишлардан катта фарқ қилувчи фазавий ҳамда агрегат ҳолатларни намоён қилишига сабаб бўлади.

Полимер структураси икки хил: молекуляр ва устмолекуляр (макромолекулаларнинг бир-бирига нисбатан жойлашиши натижасида ҳосил бўлган структура) даражасида ўрганилади. Молекуляр даражадаги структурага полимер макромолекуласидаги звеноларнинг тузилиши ва функционал гурухларнинг ўзаро жойлашиш тартиби (ҳолати) киради. Устмолекуляр структурага полимер макромолекулалари ёки уларнинг айрим қисмларининг бир-бирига нисбатан жойлашиши ва уларнинг шакли киради.

### **Полимерлардаги тартиланганлик ҳолатининг ўзига хослиги**

Модданинг у ёки бу фазавий ҳолатга (газсимон, аморф ёки кристалл) тааллуқлилигининг асосий мезони бўлиб, айни моддада заррачаларнинг маълум тартибда жойлашганлиги (*структуравий элементлар*) ҳисобланади. Кристалл фазавий ҳолатда модда заррачалари кристалл панжара ҳосил қилиб узоқ уч ўлчамлик тартибда жойлашади (узоқ тартиб деб, модда заррачалари орасидаги масофадан бир неча юз ёки минг марта катта масофага айтилади). Куйи молекуляр кристалл моддалар кристалл панжараси тугунларида атомлар (олмос кристали), молекулалар (нафталин кристали) ёки ионлар (натрий хлориди кристали) жойлашган бўлиши мумкин.

Аморф (суюқ) ҳолат модда заррачаларининг яқин тартибда жойлашиши билан характерланади (яқин тартиб деб, моддалар ўлчамига teng масофада жойлашишга айтилади). Аморф жисм заррачалари (қаттиқ ёки суюқ) гурухининг яқин тартибни сақлаган ҳолда жойлашиши одатда *заррачалар галаси* (рой) деб аталади. Бу галадан ташқарида заррачалардаги ўзаро боғлиқлик бузилади.

Фақат куйи молекуляр моддаларнинг газсимон фазавий ҳолатидагина заррачалар жойлашишида ўзаро боғлиқлик бўлмайди.

Моддаларнинг агрегат ҳолатлари шу моддани ҳосил қилувчи заррачалар иссиқлик ҳаракати (*кинематик элементлар*) ҳаракети билан фаркланади. Газ заррачалари (одатда молекулалар

ёки атомлар) тебранма, айланма ва илгарилама ҳаракат қиласи да бунда заррачалараро таъсир энергияси  $U$  заррачанинг кинетик энергияси  $U >> kT$  дан анча кичик бўлади. Қаттиқ агрегат ҳолатдаги модда учун бунинг акси  $U \ll kT$ , суюкликлар учун эса  $U \sim kT$  ҳарактерли.

Структуравий ва кинетик элементлари одатда бир-бирига мос келувчи (булар модда заррачалари – молекулалар, атомлар ёки ионлар) қуи молекуляр моддалардан фаркли үларок, полимерларда хароратга боғлиқ бўлган ҳолда атомлар ва атомлар гурӯҳи, полимернинг оқиш жараёнларида кўчувчан макролекуланинг занжир ҳосил қилувчи қисмлари (сегментлар) ҳамда яхлит макромолекула кинетик элементлар бўлиши мумкин.

Полимерларнинг кристалл ёки аморф фазавий ҳолатларда мавжуд бўлишлик имкониятларига қараб полимернинг кристалл панжараси тугунларида бўлиши лозим бўлган структуравий элементлар ҳақида савол түғилиди: таркибий қисм такрорланувчи звеноми, сегментми ёки яхлит макромолекулами? Бу саволга жавоб модданинг мезаморф ҳолатининг табиати ва ўзига хос томонларини ўрганишни талаб қиласи.

### Модданинг мезаморф ҳолати

Кўпгина органик ва иоорганик кристалл моддалар суюлтирилгач, маълум тартибда жойлашган аниқ ассоциланган молекулалардан иборат суюқлик ҳосил қиласи. Ҳарорат яна кўтарилиса, бу тартиб бузилади ва модда чин эритма кўринишига ўтади. Демак, мезаморф ҳолат – шаклланиши кристалл модда суюқлантирилгач системанинг маълум тартибини сақлаб қолиш қобилиятига эга кристалл ва суюқлик орасидаги ўтиш оралиқ ҳолатидир (мезос - оралиқ).

Мезофазанинг икки хили: *пластик кристаллар* ва *суюқ кристаллар* маълум. Биринчиси молекулалари сферик шаклга яқин моддалар учун ҳарактерли; суюқ кристалларнинг ҳосил бўлиши узунлигининг диаметрига нисбати катта бўлган асимметрик стерженсифат молекулаларга эга моддалар учун ҳарактерли.

Суюқ кристалларни қаттиқ стерженсифат молекулалардан иборат жуда кўп органик моддалардан ҳосил қилинади (14-

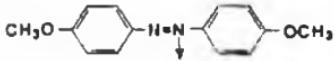
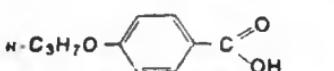
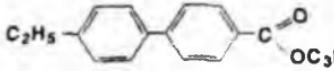
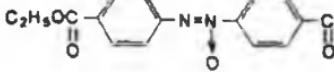
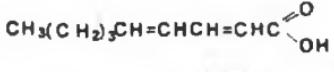
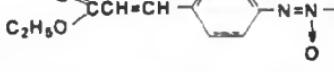
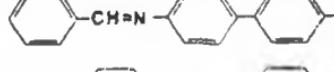
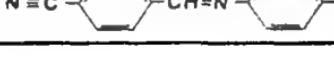
жадвал. В.В. Киреев. Высокомолекулярные соединения. М.: Высшая школа. 1992. -с.425 дан олинди). Одатдаги ҳароратларда 14-жадвалда келтирилган бирикмаларнинг барчаси кристалл моддалар; суюқланиш ҳароратига етганда ( $T_s$ ) улар навбатдаги қиздиришда тиниклашадиган (изотроп) лойка суюқлик ҳолатига ўтади; бу ўзгариш содир бўладиган ҳарорат *тиниклашиш ҳарорати* ( $T_t$ ) дейилади. Суюқланиш ҳароратида узоқ уч ўлчамли тартиб бузилади ва асимметрик стерженсифат молекулаларга айланади (14-жадвалга қаранг), аммо молекулалар жойлашишидаги маълум бўир тартиб сакланади. Бу молекулаларнинг бир ўқ бўйича ўзаро жойлашиши туфайли бўлса керак, суюқ кристалларнинг бу тури *нематик* деб аталади. Стерженсифат молекулаларнинг бир ўқ бўйлаб ориентацияланиши қаватмакават ҳам бўлиши мумкин – суюқ кристаллнинг бундай тури смектик деб аталади. Суюқ кристалл моддада молекулаларнинг қаватма-қават ориентацияланиши текисликда ўзаро параллел жойлашган бўлиши ҳам мумкин, бундай холда уларнинг катта ўки бир текисликдан бошқа текисликка ўтганда аста-секин ориентацияланиш йўналишини ўзгартиради – бундай суюқ кристаллар *холестерик* деб аталади. Холестерик мезофазанинг ташки белгиларидан бири окиш пайтида камалакнинг барча рангларида товланадиган (худди сув сиртида нефть маҳсулотларининг товланувчи пардасидек) суюқлик ҳосил бўлишидир.

Аморф моддалар заррачалари (кўрилаётган ҳолатларда) жойлашишида ноль ўлчамли, нематик суюқ кристалларга – бир ўлчамли (молекулаларнинг катта ўкига параллел ўқ бўйлаб), смектикка – икки ўлчамли ва кристалларга – уч ўлчамли тартиб мос келади. Смектик мезофазада нематикларга хос бўлган ориентацион тартибдан ташқари, смектик қаватларнинг бир тартибда тақрорланишини акс эттирувчи координацион (трансляцион) тартиб, яъни баъзи ўклар бўйлаб уларнинг трансляцияси (тақрорланиши) ҳам бор.

Холестерик мезофазада нематик тартиблилик бир текислик чегарасида шундай текисликлар оиласининг регуляр спираллигини саклаган холда мавжуд бўлади. Суюқ кристаллилик ҳолати мавжудлигининг ҳарорат оралиғида мавжуд бўлиши бир градусдан бир неча ўн градусгача бўлиши мумкин (14-жадвалга қаранг).

## Баъзи суюқ кристалл бирикмалар

14 - жадвал

Бирикма	Формула	Суюқ кристалл тури	$T_{\text{упок}}$ °C	$T_{\text{тиник}}$ °C
н-Азоксианизол		Нематик	116	133
н-н-Пропоксибензой кислотаси		Нематик	145	154
4-Пропил-4-этил-фенил-4-карбоксилат		Смектик	102	103
Этил-н-азоксибензоат		Смектик	114	122
Нона-2,4-диенон кислотаси		Нематик	23	49
Этил-н-азоксициннамат		Смектик	141	264
4,4-Ди-(бензилиден-амино)-дифенил N-Амил-н-(4-цианобензилиденамино) циннамат	 	Нематик	234	260
		Холестерик	-	-

Баъзи бир органик моддалар полиморфизмни намоён қилишга мойил: улар мезофаза ичидә бир нечта ўтишларни амалга оширади, масалан кристалл-смектик, мезофаза – нематик, мезофаза – изотроп суюқлик. Баъзи моддалар учун күплаб ўтиш ва шу ўтишлар ҳарорати 15-жадвалда берилган.

Молекулалар жойлашишидаги маълум тартиб мавжудлиги суюқ кристалл моддалар хоссаларига таъсир ўтказади, хусусан бу анизотропиянинг намоён бўлишида кўринади. Кристаллни суюқлантирганда лойка ёки турли рангда товланадиган суюқлик (суюқ кристалл) ҳосил бўлиши оптик хоссаларнинг анизотропиясини билдиради. Суюқ кристалл системалар изотроп суюқликдан қовушқоқлиги, иссиқлик сиғими ва системада мавжуд тартиблилик билан боғлик бошқа хоссалари билан фарқ қиласди.

Кристалл – суюқлик ўтиш, маълум суюлиш иссиқлиги билан характерланадиган биринчи қатор фазавий ўтишdir; кристалл суюқланганда мезофазанинг ҳосил бўлиши ва сўнгра унинг изотроп суюқликка ўтиш билан бузилиши одатдаги кристалл-суюқлик фазавий ўтиш бўлиб иккига –  $T_c$  (кристалл – мезофаза ўтиш) ва  $T_t$  (мезофаза изотроп суюқлик) бўлинади; иккала ўтиш ўзининг суюлиш ҳарорати билан характерланади ва юқори суюлиш иссиқлиги  $T_c$  даги биринчи ўтишга тегишли бўлади. Мезофазанинг ҳосил бўлиш ( $T_c$ ) ва бузилиш ( $T_t$ ) ҳароратлари калориметрик ўлчашлар ёрдамида аникланади (14 ва 15-жадвал).

Бу кўриб чиқилган суюқ кристаллар турлари кристалл моддаларни суюлтириш вақтида ҳосил бўлади; улар *термотрон* суюқ кристаллар деб аталади. Аммо анизометрик молекулаларнинг жойлашишида маълум тартибининг шаклланиши инерт эритувчи муҳитида мазкур молекулалар маълум концентрацияга эришганда ҳам намоён бўлиши мумкин.

Эритмаларда ҳосил бўладиган суюқ кристаллар *лиотрон* суюқ кристаллар дейилади.

## Баъзи полимезаморф суюқ кристаллар вакиллари

15 - жадвал

Бирикма	Формула	Мезофаза турлари <sup>*</sup> ва ўтиш хароратлари, °C
4-н-Пентилоксидифенил-4-карбон кислота		227 229 275 $K \leftrightarrow CM \leftrightarrow HM \leftrightarrow IJ$
н-Этоксифенилен-н-азоксиэтилбензоат		76 83 112 $K \leftrightarrow CM \leftrightarrow HM \leftrightarrow IJ$
Этил-н-(4-этоксибензидиленамино)циннамат		78 110 154 154 $K \leftrightarrow CM \cdot 1 \leftrightarrow CM \cdot 2 \leftrightarrow HM \leftrightarrow IJ$
Холестерилпеларгонат		78 79 90 $K \leftrightarrow CM \leftrightarrow XL \leftrightarrow IJ$

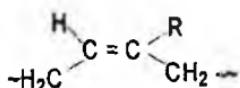
\*К – кристалл, СМ – смектик, НМ – нематик, ХЛ – холестерик мезофаза, ИЖ – изотроп суюкликтай. Ўтиш харорати стрелкалар устида күрсатылған

## Молекуляр структура

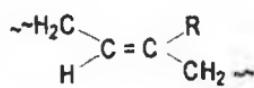
Полимерларнинг молекуляр структураси улар макромолекуласининг конфигурацияси, конформацияси ва молекуляр тахланиши тушунчаларини ўз ичига олади.

Конфигурация молекулани ташкил этувчи атомларнинг фазовий жойлашиш тартибини ифодалайди. Бу тартиб молекулаларнинг тартибсиз иссиқлик ҳаракати натижасида ўзгармайди: конфигурация факат кимёвий боғларнинг узилиб, қайта тикланиши натижасида ўзгариши мумкин. Полимерларнинг конфигурацияси бир неча конфигурацион даражаларга бўлинади: элементар звено конфигурацияси, звеноларнинг бирикиш конфигурацияси (яқин конфигурацион тартиб), катта блокларнинг бирикиш конфигурацияси (узоқ конфигурацион тартиб), микроzanжир конфигурацияси.

Элементар звеноларнинг конфигурацияси органик кимёда ишлатиладиган тушунчалар ва таърифлар билан ифодаланади. Масалан, кўшбог тутган полимерлар цис-(1) ва транс-(2) изомерлар шаклида бўлиши мумкин.

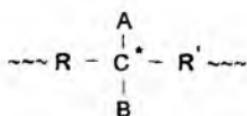


(1)



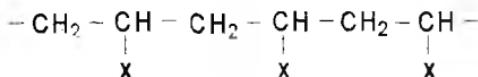
(2)

Звено конфигурациясига звено тузилишидаги *d,l*-изомерия ҳам киради:

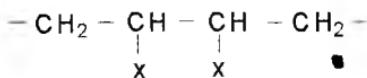


Яқин конфигурацион тартиб, яъни звеноларнинг бирикиш конфигурацияси иккига: звеноларнинг полимер занжири бўйлаб бирикиш тартиби (структуре изомерияси) ва звенолардаги атомларнинг фазовий жойлашиш тартиби (фазовий изомерия)га бўлинади.

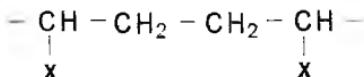
*Структура изомерияси.* Полимер макромолекуласи хосил бүләйтганида элементар звенолар уч хил усул билан бирикиши мумкин. Агар бир звенонинг охирига («думига») иккинчи звенонинг бошланиши («боши») бирикса, бирикиш «боши думга» дейилади ( $\alpha, \beta$ )



Шунингдек бирикиш «боши бошига» ( $\alpha, \alpha$ )

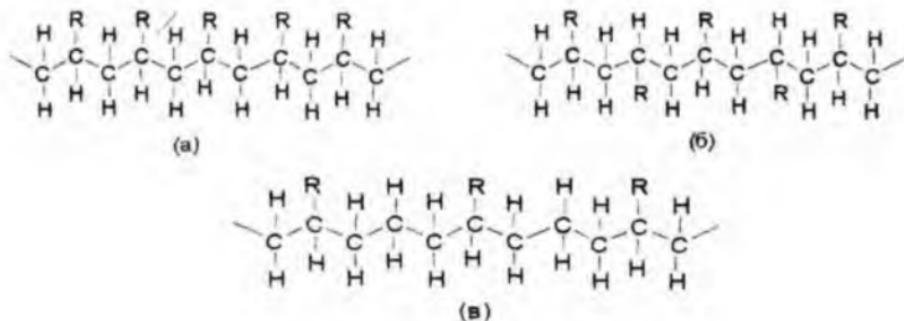


ёки «думи думига» бўлиши мумкин ( $\beta, \beta$ ):



Макромолекуласидаги звенолар «боши думига» ( $\alpha, \beta$ ) бириккан полимерлар (тартибли) структурали полимер хисобланади. «Боши бошига» ( $\alpha, \alpha$ ) ёки «думи думига» ( $\beta, \beta$ ) бириккан звенолар занжирнинг тартибсиз қисмлариидир. Диен мономерларидан олинган полимерларда ва сополимерларда структуралар тури жуда кўп бўлади.

*Фазовий изомерия.* Винил полимерлари макромолекуласининг асосий занжири жойлашган текислик стереоизомерия текислигидир. Бундай полимерлардаги барча *R* уринбосарлар стереоизомерия текислигининг бир томонида жойлашса – изотактик конфигурация, навбат билан бир у томонда, бир бу томонда жойлашган бўлса – синдиотактик конфигурация дейилади. Уринбосарлари бетартиб жойлашган макромолекула атактик конфигурациялидир. Масалан, изотактик (а), синдиотактик (б) ва атактик (в) тузилишли полиолефинлар:

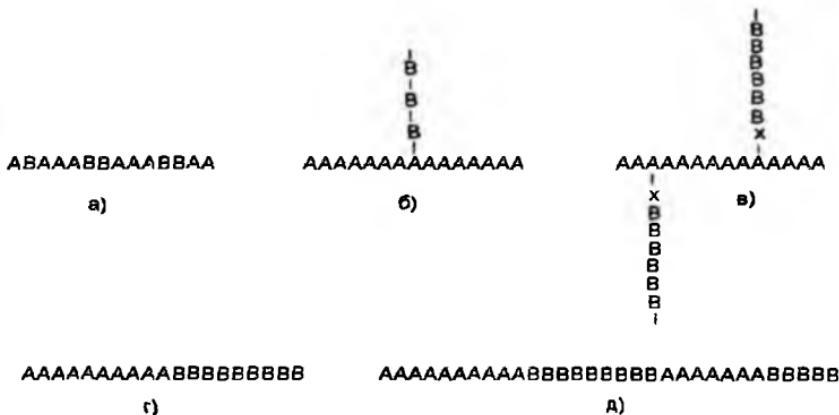


*Катта блокларнің бирикиш конфигурацияси (узок тартиб).*

Гомополимерларда узок конфигурацион тартиб занжирнинг бошидан охиригача бир хил чизикли ва фазовий тузилиши сакланишини ифодалайды. Факат шу ҳолдагина полимернинг тартибли тузилиши ҳакида фикр юритиш мүмкін. Маълум бир конфигурацион структуранинг миқдори полимернинг стереорегулярик ўлчами ҳисобланади. Агар полимердаги бошка конфигурацияларнинг улуши бир неча фоиздан ошмаса ва унинг асосий хоссаларига таъсир қилмаса, бундай полимерни стереорегуляр дейиш мүмкін. Масалан, полимердаги *цис*- ва *транс*-изомерияларнинг миқдори бир-бирига яқин бўлса полимер стереорегуляр бўлмайди.

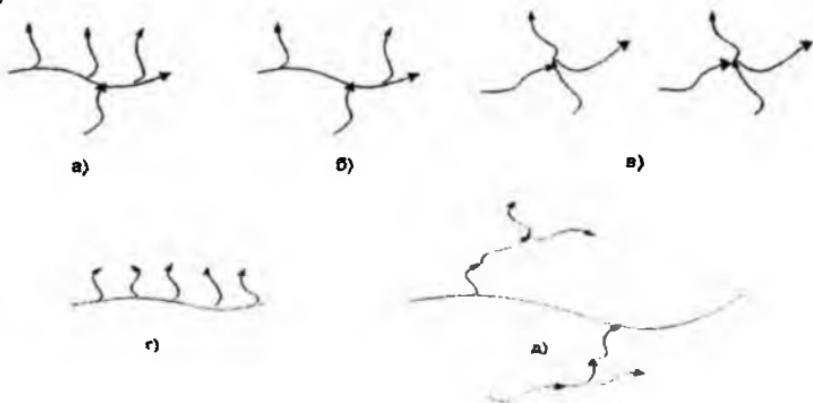
Сополимер якин конфигурацион тартибга эгалиги айтиб утилган эди. Умуман сополимерларда звенолар тартибли (навбат билан такрорланиб) ёки бетартиб жойлашиши мүмкін. Кейинги ҳолда бир хил звенолардан ташкил топган қисмлар етарли даражада узун бўлса блок- ёки пайванд сополимерлар ҳосил бўлади (87 а - расм).

Занжир конфигурацияси узок конфигурацион тартибли звенолар ёки блоклардан ташкил топган қисмларнинг бирикиш тартиби билан аниқланади. Бундай қисмлар чизикли ёки тармоқланган макромолекулалар ҳосил қилиб бирикиши мүмкін. Чизикли полимерларнинг сони кўп эмас. Уларга *цис*-полиизопрен (табиий каучук) ва целлюлоза мисол бўлади. Кўпчилик полимерлар тармоқланган тузилишга эга. Полимернинг  $L$  узунликка эга бўлган асосий занжирига  $L_e$  узунликка эга бўлган ён занжирлар кимёвий боғлар орқали бириккан бўлса, тармоқланган полимерлар дейилади.



87 а - расм. Сополимерларнинг схематик тасвири:  
а – статистик; б, в – пайванд; г, д – блок-сополимерлар.

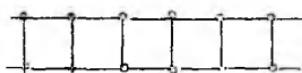
Улар қисқа ( $L < I$ ) ёки узун ( $L_e = 1$ ) ён занжирли бўлиши мумкин. Кейинги ҳолда тартибли (юлдузсимон, ўркачсимон ёки статистик дараҳтсимон) занжир конфигурацияси бўлиши мумкин (87 б-расм).



87 б - расм. Тармокланган полимерларнинг турлари:  
а, б – қисқа ва узун ён занжирли; в – юлдузсимон;  
г) ўркачсимон; д – статистик макромолекулалар.

Макромолекулалари ўзаро ягона тўр ҳосил килиб бириккан полимерлар чокланган ёки тўрсимон полимерлар деб аталади. Тўрсимон структуралар текис ва фазовий бўлиши, тўр ҳосил бўлишида 2 ёки бир қанча макромолекулалар иштирок этиши,

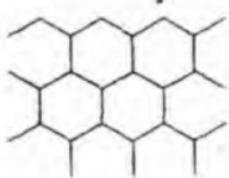
чокловчи боғлар тартибли ёки статистик жойлашган бўлиши мумкин. Бундай ҳолларда нарвонсимон (а) ва ярим нарвонсимон (б), ясси тўрсимон (в) ва фазовий тўрсимон (г) полимерлар ҳосил бўлади:



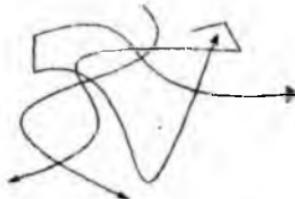
а)



б)



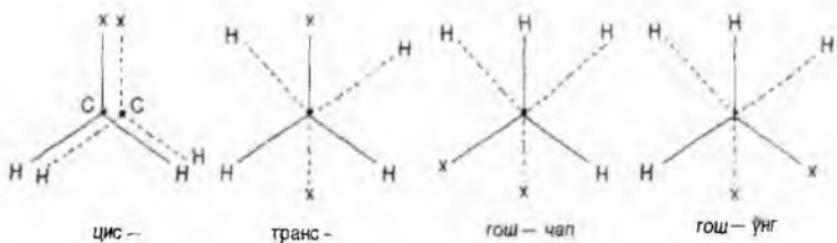
в)



г)

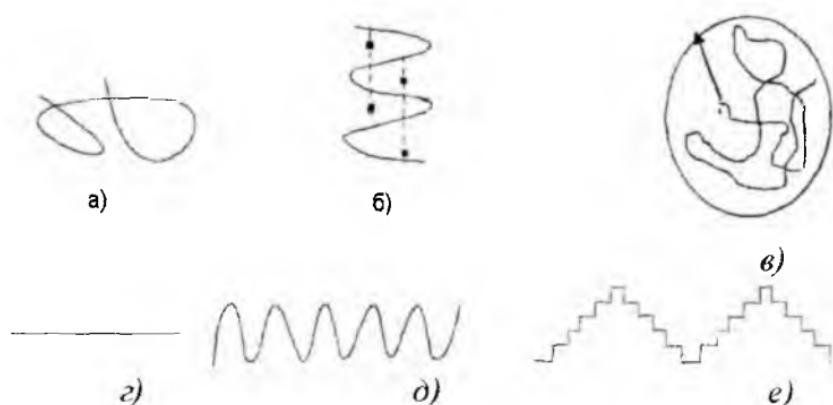
*Макромолекулалар конформацияси* – якка боғлар атрофида атомларнинг тебраниши, бурилиши ва айланиши натижасида ўзгариб турадиган фазовий шакл бўлиб, ҳар бир сонияда макромолекула маълум бир конформацияга эга бўлади. Иссиқлик ҳаракати ёки ташқи кучлар таъсирида макромолекула бир конформациядан бошқа конформацияга ўтиб туради. Бундай конформацион ўтишлар натижасида кимёвий валент боғлар узилмайди. Шунинг учун макромолекула бир-бирига ўтиб турувчи кўп сонли конформацион ҳолатларга эга бўлиши мумкин. Макромолекуланинг минимал энергетик ҳолатига мос келадиган конформациялар барқарор бўлиб, *конформерлар* ёки *конформацион изомерлар* дейилади.

Макромолекула конформацияси звено конформацияси, яқин конформацион тартиб ва узоқ конформацион тартиблардан ташкил топади. Звено конформацияси кичик органик молекулалардаги сингари - С - С - боғлар атрофида атомларнинг айланиши натижасида ҳосил бўладиган *цис* -, *транс* - ва гош - шакллардан иборат бўлиб, винил полимерларда  $-CH_2-CHX-$  транс - ва якка (унг ва чап) гош шакллар барқарордир. Куйидаги тасвирда юқорида қайд этилган изомерлар оддий органик модда мисолида ёзилган:



Яқин конформацион тартиб звеноларнинг ўзаро боғланишида эҳтимоли бўлган конформацион шаклларда ифодаланади.

Макромолекула конформацияси – иссиқлик харакати ва ташки кучлар таъсирида статистик гужум, спирал, глобула, таёқча, тахлама, тирсакли вал кўринишда бўлиши мумкин. Масалан, полипропилен макромолекуласининг аморф ҳолатдаги конфигурацияси – статистик гужум, кристалл ҳолатда эса тахлама шаклида бўлади.



88-расм. Макромолекулаларнинг конформацион турлари:

- a – статистик гужум;* *б – спирал (• - ўзаро водород боғлари билан боғланган ўринбосарлар);*
- в – глобула;* *г – таёқча;* *д – тахлама;*
- е – тирсакли вал.*

Аморф ҳолатда (шишасимон, юқори эластик ва ковушқок окувчан) ҳам полимерлар структурасиз бўлмайди. Қуйи молекуляр суюқликлардаги сингари уларда ҳам алоҳида звеноларнинг

жойланишида яқин тартибли қисмларни аниклаш мүмкін, лекин бундай қисмларнинг ўлчами занжир узунлигидан анча кам бўлиб, молекуляр тахланиш масофа ортиши билан кескин камайиб боради. Маълумки, макромолекулалардаги звеноларнинг жойланишида аник бир даврийлик кузатилади, аммо аморф полимерларда бу даврийлик занжирнинг жуда кўп бетартиб букилишлари, яъни кўп сонли конформерлари мавжудлиги билан ниқобланади.

Полимерларнинг кристалл ҳолатида, куйи молекуляр кристалларга ўхшаб, узбқ тартибли қисмлар бўлиб, улар уч ўлчамли даврийликни, яъни баркамол молекуляр тахланишни намоён қиласди. Кристаллит деб аталувчи бундай қисмларнинг ўлчами одатда, макромолекула ўлчамидан кичик бўлади: битта молекуляр занжир бир неча кристалл қисмлардан ўтиши мүмкин. Бундай кристаллитлар элементар звенолардан юзлаб, баъзан минглаб марта катта ўлчамга эга. Кристалл қисмлардаги конформацион изомерлар сони аморф ҳолатдагига нисбатан кескин чегараланган булиши табиийдир. Кристалланиш жараёнида макромолекула ўқи йўналишидаги даврийликка эга бўлган конформациялар сақланиб қолади.

Полимер кристаллари қуйи молекуляр кристаллардан ҳажмий дефектларнинг (бетартиб қисмлар) кўплиги билан фарқланади. Бунинг сабаби, биринчидан, макромолекулаларнинг тузилишидаги тартибининг бузилиши бўлса; иккинчидан, узун занжирларнинг жойлашишида пайдо бўладиган фазовий (стерик) қийинчиликлардир.

Полимер кристалларининг сирти ҳам кўпгина дефектларга эга бўлади. Кристалл полимерларнинг асосий хусусияти шундан иборатки, уларда тоза кристаллардан ташқари аморф қисмлар ҳам мавжуд бўлади. Бунга кўра кристалл полимерларни аник чегараланган фазалар тўпламидан иборат деб хисоблаш хатоликка олиб келади. Аслида кристалл ва аморф қисмлар орасида озми-кўпми тартибли қисмлар бўлади, яъни кристалл ва аморф қисмларни ажратувчи кескин чегара йўқ. Бунга битта макромолекуланинг бир қанча кристалл ва аморф қисмларида бир вақтнинг ўзида жойлашиши мумкинлиги сабаб бўлади. Полимерларнинг мустаҳкамлиги, оқибат натижада, ана шу оралиқдаги занжирларга боғлиқ, чунки полимерларга таъсир

этувчи асосий куч биринчи навбатда ана шу оралик занжирга тушади.

Полимерларнинг энг баркамол ва кам тарқалган устмомекуляр тузилишининг шакли алоҳида монокристаллардир. Булар қўйи молекуляр модда кристалларидагидан кўпроқ камчилик (дефектларга)га эга бўлса ҳам, ягона кристалл панжара ҳосил қиласди. Алоҳида монокристалларни полимерларнинг суюлтирилган эритмаларидан олиш мумкин. Масалан, полиэтилен монокристаллари  $80^{\circ}\text{C}$  да унинг ксилолдаги 0,01% ли эритмасидан секин-аста ҳосил бўлади. Улар қалинлиги 10 нм атрофида бўлган ромб шаклидаги текис заррачалар (ламеллалар) бўлиб, макромолекулалар ўқи текисликка перпендикуляр йўналган. Макромолекула занжирининг узунлиги (1000 нм атрофида) текислик (пластина) қалинлигидан анча катта бўлгани учун макромолекула кристаллда кўп марта букланган ҳолда бўлади. Кристалл қалинлигини белгиловчи занжирнинг букланган қисми узунлиги эритувчи табиати ва кристалланиш ҳароратига боғлиқ. Масалан, полиэтиленнинг кристалланиш ҳарорати 50 дан  $90^{\circ}\text{C}$  га кўтарилишида кристалл қалинлиги 9 дан 15 нм га ошади. Полимер монокристалларининг узунлиги, одатда бир неча ўн микрометрдан ошмайди; полимерларнинг катта кристалларини олиб бўлмайди. Шундай қилиб, полимер кристалларининг асосий хусусияти шундаки, уларда занжир букланган (тахлама) конформацияда бўлади.

Эритувчининг буғланиши тез бўлганда узун (узунлиги қалинлигидан кўп марта катта бўлган) фибрилляр кристаллар ҳосил бўлиши мумкин. Булар текис (пластина) кристалл қирралардан бири ўсиб кетиши натижасида ҳосил бўлган шакллардир.

Эритмаларни ўта совутиш вақтидаги кристалланиш жараёнида ромбсимон заррачалар қўшилиб дендрит (юлдузсимон) ва кавак пирамида шаклидаги кристаллар ҳосил бўлади. Кристалларнинг бу шакллари занжирнинг букланган қаватларининг силжиши натижасида пайдо бўлади.

Полимер суюқламаларидан ҳам монокристаллар худди эритмаларидаги сингари ҳосил бўлади: улар факат ўлчамлари билан фарқ қилиши мумкин. Суюқламадан кристалланиш ҳарорати полимернинг суюқланиш ҳароратига яқин бўлгани учун

қалинроқ шакллар үсади. Одатда суюқламадан кристалланиш кўп қаватли кристалларнинг ўсиши билан боради. Уларнинг қирраларидағи макромолекуланинг буқланган қисмлари структура дефектларини пайдо қилади. Макромолекуланинг кристаллдан чикқан қисмлари баъзан анча узун бўлиши ҳам мумкин. Бундай ҳолларда улар ҳалқа, «киприк» (ёки «дум») ва шу каби оралиқ занжирлар ҳосил қиладики, натижада кристалланинг структура дефектлари кўпаяди. Кристалланиш ҳарорати пасайиши билан бундай бетартиб тузилишли оралиқ қаватларнинг қалинлиги, яъни структура дефектлари ортиб боради.

Полимерларнинг концентрланган эритмалар ёки ўта совутилган суюқламалардан кристалланиши устмолекуляр структуранинг кенг тарқалган кўринишидир. Сферолитлар сферик (шарсимон) симметрияга эга бўлган уч ўлчамли поликристаллик тузилмалардир. Улар бир нуқта (марказ)дан чикқан радиуслар бўйлаб жойлашган кўплаб фибриллар ёки ясси кристаллардан тузилган. Сферолитларнинг ҳосил бўлишига суюқламанинг юқори қовушқоқлиги ёки эритманинг ўта тўйинганлиги сабаб бўлади. Бундай ҳолларда бир йўла жуда кўп микдордаги кристалланиш марказлари ҳосил бўлиб, уларнинг ўсиши радикал йўналишларда содир бўлади. Одатда занжирларнинг тахланишидан ҳосил бўлган кичик кристаллар кристалланиш маркази бўлиб хизмат қилади. 16-жадвалда полимерлардаги устмолекуляр структура элементлари ва уларнинг ўлчамлари келтирилган.

Полимерлардаги аморф ва кристалл қисмларнинг нисбати кристалланиш даражаси билан ифодаланади. Полимерларнинг кристалланиш даражаси деб полимердаги кристалл қисмлари массасининг полимернинг умумий массасига нисбатига айтилади. Кўп тарқалган полимерларнинг кристалланиш даражаси одатдаги ҳароратда 10-90% атрофида бўлади:

Полиэтилен, юқори зичликдаги	60 - 90
Полиэтилен, қуий зичликдаги	40 - 60
Полипропилен	40 - 70
Целлюлоза	30 - 70
Поликапроамид	30 - 60
Полиэтилентерефталат	0 - 60
Поливинилхлорид	0 - 40
Полихлоропрен	10 - 30

## Устмолекуляр структура элементлари ва уларнинг ўлчамлари

16-жадвал

Тузилма	Энг кичик, мкм	Энг катта, мкм
Молекулалар	$2 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-4}$	$10^{-1} - 10$
Кристаллитлар	$2 \cdot 10^{-3} - 10^{-2}$	$10^{-2} - 5 \cdot 10^{-2}$
Кристаллитлар, аморф қисмлар билан биргаликда	$2 \cdot 10^{-2} - 10^{-1}$	$4 \cdot 10^{-2} - 10^{-1}$
Монокристаллар	$10^{-2}$	$1 - 100$
Сферолитларда фибрillалар	$10^{-1} - 5$	$10 - 100$
Сферолитлар	-	$10 - 10^4$

### Полимерларнинг ориентирланиши

Макромолекулаларнинг ниҳоятда узун бўлиши полимерларда анизотропия ҳодисасига, яъни хоссаларнинг узунасига ва қўндалангига кескин фарқ қилишига сабаб бўлади, бу ҳодиса ориентирланган полимерларда яққол кўринади.

Макромолекулалар ёки устмолекуляр тузилишларнинг ўқлари параллел жойлашган ҳолатига полимерларнинг йўналтирилган ёки *ориентирланган ҳолати* дейилади. Бундай полимерлар табиатда кенг тарқалган: пахта, ипак, жун ва зигир толалари, пай ва мускул тўқималари ва ҳ.к. Ориентирланган синтетик полимерларни уларнинг синтези жараёнида, масалан, қаттиқ фазада полимерлашда ҳосил қилиш мумкин. Кўпгина ҳолларда полимер жисмларни чўзиш билан уларни ориентирлашга эришилади.

Ориентирланган ҳолатдаги аморф полимерларда занжирнинг алоҳида қисмлари асосан чўзилиш (ориентирланиш) ўки бўйлаб жойлашган. Натижада полимер жисмларнинг ориентирланиш ўки бўйлаб пишиклигининг ортиши, кўшнур синиши каби физик-механик хоссаларида ўзгаришларга олиб келади.

Кристалл полимерларда анизотропия аморф полимерлардагига нисбатан кучлироқ ифодаланган. Уларда ориентациянинг аксиал текстура деб аталувчи тури кенг тарқалган.

Бунда барча кристаллитларнинг ўқларидан бири текстура (йўналиш) ўқига параллел жойлашган бўлиб, қолган ўқлари бетартиб (ихтиёрий) жойлашади. Кўпгина ориентирланган полимерларда макромолекулалар ўқи текстура ўқи билан устмас тушади. Албатта, ориентирланган полимерларни олиш жараёнида барча макромолекулалар ўқларининг параллел бўлишига эришиб бўлмайди. Макромолекулалар ва кристаллитларнинг йўналишларида маълум бетартиблик бўлиши, табиий ориентациянинг бошқа тури ўқли ёки текислиқдаги текстура бўлиб, бунда кристаллитларнинг икки ўқи бир хил йўналишда жойлашганлигидандир. Бундай текстура пишиқ пардалар олиш вақтидаги икки йўналишда тортиш натижасида пайдо бўлади. Масалан, полиэтилентерефталат пардалари олишда қўш ўқли текстура хосил бўлади. Бундай текстура факат полимер материаллари учун хос.

Ориентирланган полимерлар фибрилляр (толасимон) устмолекуляр тузилишга эга бўлиб, унинг асосий элементи микрофибрillardир. Микрофибрilla ўз навбатида тартибли (кристалл) ва бетартиб (аморф) қисмлардан ташкил топган гетероген тузилмадир.

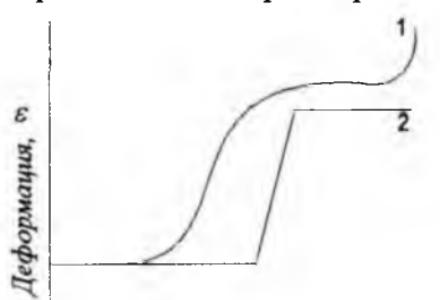
## Полимерларнинг фазавий ўзгаришлари

Моддаларнинг бир фазавий ҳолатдан бошкасига ўтиши фазавий ўзгаришлар дейилади. Фазавий ўзгаришларда молекулаларнинг ўзаро жойлашиш тартиби ва модданинг термо-динамик хоссалари ўзгаради.

Суюкланиш ва кристалланиш, яъни полимерларнинг кристалл ҳолатдан аморф ҳолатга ўтиши ва бунинг акси, полимерларнинг умумий фазавий ўзгаришларидир. Аморф полимерларнинг кристалланиши юқори эластик ҳолатнинг ҳарорат оралиғи камайиши (ёки бутунлай тугаши) ва полимер мустаҳкамлигининг ортиши билан боради (89-расм).

*Фазавий ўзгаришлар термодинамикаси.* Полимерларнинг кристалланиши ёки суюкланиши фазавий ўзгаришларнинг биринчи турига киради. Биринчи тур фазавий ўзгаришлар системанинг ички энергияси, ҳажми, энтропияси ҳамда иссиқлик чиқиши ёки ютилиши билан боради. Бундай ўзгаришлардан

Гиббс энергияси ( $G$ ) биринчи ҳосилаларининг, жумладан, энталпия  $H = G - T \left( \frac{dG}{dT} \right)$ , энтропия  $S = - \left( \frac{dG}{dT} \right)_P$  ва ҳажм  $V = \left( \frac{dG}{dT} \right)_T$  ларнинг кийматлари сакраш билан кескин ўзгаради (бу ерда  $P$  – босим,  $T$  – ҳарорат). Суюқланишда иссиқлик ютилади (энталпия ўзгириши  $\Delta H > 0$ ), энтропия ортади ( $\Delta S > 0$ ), кристалланиш иссиқлигининг ажralиб чиқиши ( $\Delta H < 0$ ) ва энтропиянинг камайиши ( $\Delta S < 0$ ) билан боради. Полимерларнинг фазавий ҳолатини аниқлаш ва фазавий ўзгаришларини ўрганишда иккитур мезон (структуравий ва термодинамик) ишлатилади. Структуравий мезон полимер тузилишининг молекуляр даражада ўзгаришини баҳолашга асосланган.



Харорат  
89-расм. Полимерларнинг термомеханик эгричиликлари;  
1 – аморф полимер;  
2 – кристалл полимер.

Бу ўзгириш дифракцион тадқиқот усууллари (рентгенография, электронография) билан ўрганилади. Масалан, аморф полимерларнинг кристалланиши «бетартиблиқдан узок фазавий тартибига» ўтишнинг яққол мисолидир. Бундай ўзгаришда рентген ёки электрон сочилиши суратларида кескин ва яққол ифодаланувчи чизгилар пайдо бўлади.

Термодинамик мезон дилатометрия, калориметрия ва дифференциал термик таҳлил (ДТГ) каби усууллар билан аниқланадиган хоссаларнинг ўзгаришларини ўлчашга асосланган. Дилатометрия усули фазавий ўзгаришларда полимерлар ҳажмининг ўзгаришини, калориметрия усули ажralиб чиқаётган ёки ютилаётган иссиқлик миқдорини ўлчаш имконини беради. ДТГ усулида фазавий ўзгаришларнинг ҳарорати ёки ҳарорат оралиги аниқланади.

Ўзгармас босимда аморф полимерларнинг кристалланиши ҳар қандай ўз-ўзича борадиган жараёнлар сингари Гиббс энергиясининг камайиши билан бориши мумкин, яъни

$$\Delta G_{kr} = \Delta H_{kr} - T\Delta S_{kr} < 0 \quad (12.1)$$

бу ерда,  $\Delta G_{kp}$ ,  $\Delta H_{kp}$ , ва  $\Delta S_{kp}$  кристалл ва аморф фазаларнинг Гиббс энергияси, энталпияси ва энтропиялари оралиғидаги фарқ.

Бетартиблиқдан батартибликка ўтишда энтропия камайиши учун ( $\Delta S_{kp} < 0$ ) юқоридаги шарт, яъни Гиббс энергиясининг камайиши ( $\Delta G_{kp} < 0$ ) факат иссиқлик тушуми камайғандагина ( $\Delta H_{kp} < 0$ ) бажарилади. Кристаллнинг суюқланиш  $T_c$  ҳароратида  $\Delta G_{kp} = 0$ , бундан .

$$\Delta H_{kp} = T_c \Delta S_{kp} \quad (12.2)$$

Демак, (12.1) тенгсизлик факат  $T < T_c$  да амалга ошади.  $\Delta T = T_c - T$  фарқи полимернинг ўта совушини ифодалайди. Хулоса қилинса, кристалланиш икки шарт:

$$\Delta H_{kp} = 0 \quad \text{ва} \quad \Delta T > 0$$

бўлганда содир бўлади. Бу хулоса уз-ўзича борадиган жараёнларнинг термодинамик мезонидан келиб чиқади.

Жараёнда энталпиянинг камайиши, яъни  $\Delta H < 0$  бўлиши структуранинг икки шарти бажарилишини кўрсатади. Буларнинг биринчиси полимер занжирининг тартибли тузилиши бўлиб, бусиз макромолекулаларда фазовий мунтазам кристалл панжараси ҳосил бўлмайди. Иккинчиси – кристалл панжарасида звеноларнинг зич тахланиши энергетик афзалликка эга бўлган чизикли даврий тузилишли макромолекула конформациясининг мавжудлигига боғлиқ; факат шундай конформацияларгина кристалл панжараларда звеноларнинг зич тахланишини таъминлайди. Масалан, изотактик полипропиленнинг стереотартибли занжири аксиал даврийликка эга бўлган спирал куринишда бўлади. Шунга кўра изотактик полипропилен молекула спирали ўқи бўйлаб кристалланади. Атактик полипропилен эса кристалланмайди. Изотактик ва атактик полистирол ҳам худди полипропиленга ўхшайди, лекин изотактик поли-*n*-йодстирол кристаллана олмайди, чунки катта ҳажмли (қўйпол) ўринбосарлар тартибли спиралларнинг зич тахланишига тўсқинлик қиласи: бунда биринчи структура шарти бажарилса ҳам, иккинчиси бажа-

рилмайди. Табиатда мутлақ тартибли тузилишга эга полимер йўқ. Исталган молекула занжирида тартиб маълум даражада бузилган бўлади ва шу сабабли кристалланиш масаласи структурадаги дефектлар (бузилишлар) даражасига боғлиқ бўлади. Полимерлардаги молекуляр тахланмаларнинг зичлиги шу тахлитда ҳал бўлади. Кўпчилик кристалл полимерларда молекуляр тахланмалар коэффициенти 0,62 – 0,67 оралиғида бўлиб, куйи молекуляр органик моддалар кристаллдаги коэффициент якин бўлади. Бу коэффициент кристаллдаги молекула ўз ҳажмининг кристаллда эгаллаган тўла ҳажмга нисбатини ифодалайди. Айтиш мумкинки, ҳар бир молекуланинг тахлама коэффициенти юқоридаги интервалдан кичик бўлса, бундай полимер кристалланмайди.

Полимер жисмларнинг ўзига хос ҳусусияти шундаки, улар термодинамик жихатдан таъқиқланган ҳароратда ҳам юқори эластик ҳолатда чўзилиш ва ориентирланиш натижасида кристаллана олади. Юқори эластик деформация молекулаларнинг тўғриланиши, улар конформациялар сонининг камайиши ва демак, аморф фаза энтропиясининг камайиши билан боради.

Маълум ҳароратда ориентирланмаган аморф полимер учун  $\Delta G_{kp} = \Delta H_{kp} - T\Delta S_{kp} > 0$  бўлсин. Ориентирланиш натижасида энтропия ҳади  $T\Delta S_{kp}$  нинг ўсиши  $\Delta G_{kp}$  ишорасининг ўзгаришига, яъни кристалланишнинг термодинамик эҳтимоллиги пайдо бўлишига олиб келади.

Реал кристалл фазанинг Гиббс энергияси  $G_{kp}$  ни куйидаги йигинди кўринишида ифодалаш мумкин:

$$G_{kp} = G_{kp}^{\infty} + \sigma S + \gamma \quad (12.3)$$

бу ерда,  $G_{kp}$  – идеал кристалл фазанинг Гиббс энергияси;  $\sigma$  – сирт таранглик;  $S$  – кристалл сирти;  $\gamma$  – структура дефектлари ҳажмини хисобга оловучи катталик.

Тенгламадан кўриниб турибдики, кристалл фазанинг солиштирма сирти қанча катта бўлса, кристалл фазанинг термодинамик эҳтимоллиги шунча катта бўлади. Идеал ҳолатга чексиз катта монокристалл тўғри келади. Кристалланиш марказлари жуда кам бўлганда қуйи молекуляр моддаларнинг кристаллари катта ўлчамга эга бўлади, лекин полимерлар кристалланганда катта кристаллар ҳосил бўлмайди, чунки

уларнинг ўлчамини чегараловчи қўшимча омиллар таъсир килади ва улар молекуланинг узун занжирли тузилишидан келиб чиқади. Кўпгина полимерлар кристалланганда макромолекула тахлама конформацияда бўлгани учун кристалларнинг макромолекула ўқи бўйлаб ўлчами тахламанинг узунлиги билан чегараланади ва шароитга қараб 10 нм атрофида бўлади. Полимерларнинг тахлама кристалланиш сабаблари аниқ исботланмаган.

Полимерлар суюқламасининг эркин энергиясини  $\sigma_0$  билан белгиласак, (12.3) тенгламага мувофиқ реал кристалл фазанинг суюқланишида Гиббс энергиясининг ўзгариши қуйидаги ифодага эга бўлади:

$$\Delta G_s = G_s - G_{kp} = G_s - G_{kp}^\infty - \sigma S - \gamma = \Delta G_s^\infty - \sigma S - \gamma \quad (12.4)$$

бу ерда,  $\Delta G_s$  – идеал кристалл суюқланишида эркин энергиянинг ўзгариши.

Кристаллнинг суюқланиш ҳароратида фазалар орасида мувозанат бўлгани учун  $\Delta G_s = 0$ , яъни  $\Delta H_s^\infty - T_s \Delta S_s^\infty - \sigma S - \gamma = 0$

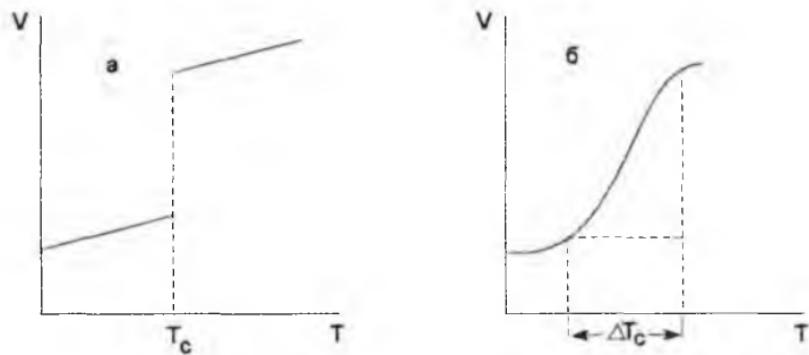
$$T = \frac{\Delta H_s^\infty - \sigma S - \gamma}{\Delta S_s^\infty} = T_s^\infty - \frac{\sigma S + \gamma}{\Delta S_s^\infty} = \Delta T_s^\infty \left( 1 - \frac{\sigma S + \gamma}{\Delta H_s^\infty} \right) \quad (12.5)$$

Бу тенгламада  $\Delta H_s^\infty$  ва  $\Delta S_s^\infty$  – идеал кристалл суюқланишда энталпия ва энтропиянинг ўзгариши;  $T_s^\infty = \Delta H_s^\infty / \Delta S_s^\infty$  – унинг суюқланиш ҳарорати.

(12.5) тенгламадан шуни хулоса қилиш мумкинки, реал кристаллнинг суюқланиш ҳарорати ҳамма вакт идеал мувозанат ҳароратидан паст бўлади ва улар орасидаги фарқ солиштирма сирт, сирт таранглик ва ҳажмий дефектларнинг кўпайиши билан ортади. Бу тенглама қуи молекуляр моддалар учун хам тааллуклидир, лекин уларнинг кристаллари катта ва баркамол бўлади. Шунинг учун уларнинг  $\sigma$ ,  $S$  ва  $\gamma$  қийматлари кичик бўлиб, улар жуда қисқа ҳарорат оралиғида суюқланадилар.

90 - расмда қуи молекуляр модда ва полимер солиштирма ҳажмининг ҳароратга боғлиқлиги кўрсатилган. Ундан кўриниб

турибидики, суюқланиш амалда солиширма ҳажм сакраш билан ўзгарадиган бир нүктада содир бўлади.



90 - расм. Куйи молекуляр (а) ва юқори молекуляр (б) моддалар солиширма ҳажмининг ҳароратга боғликлиги.

Кристаллари кичкина ва кўп дефектли бўлган полимерларда эса суюқланиш ҳарорати мувозанат ҳароратидан паст бўлади. Ҳароратлар орасидаги фарқ  $\Delta T_c$  бир неча градусдан бир неча ўн градусгacha бориши мумкин.

### Кристалланиш механизми ва кинетикаси

Полимерларнинг кристалланиши қуий молекуляр моддаларнинг кристалланишига ўхшаб икки босқичда боради: 1) кристалланиш маркази – муртакларнинг ҳосил бўлиши ва 2) кристалларнинг ўсиши.

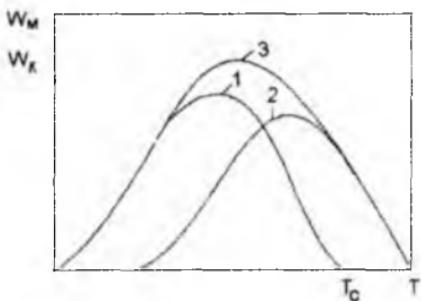
Кристалланиш марказларининг ҳосил бўлиши гомоген ва гетероген тарзда содир бўлиши мумкин. Гомоген жараёнда янги фазанинг заррачалари суюқлама ёки эритмадаги статистик флуктуацион уюшмалардан ҳосил бўлса, гетероген жараёнда кристалланиш муртаги вазифасини чанг заррачалари, идиш деворидаги қирилган жойлар ёки маҳсус қиритилган кристалланиш “ташаббускорлари” бажаради.

Полимерларда ҳатто улар жуда тоза бўлса хам кристалланиш марказларининг гетероген ҳосил бўлиши кўпроқ учрайди. Полимер суюқламалари ёки эритмаларида доим макромолекулаларнинг уюшмалари (агрегатлари) бўлади. Улар

гетероген муртак вазифасини бажаради. Гетероген муртакда кристалланиш системани озгина совутиш билан бошланади ва киска индукцион давр билан характерланади. Гетероген муртак хосил бўлиш тезлиги система ҳароратининг ўтишига боғлик. Агар маълум устмолекуляр тузилишга эга бўлган кристалл полимерни кўп маротаба суюклантириб, кристаллантрилса дастлабки морфологик манзара (устмолекуляр тузилиш) аниқ такрорланади. Бунда суюклама ҳар сафар  $T_c$  дан жуда юқори бўлмаган маълум ҳароратгача қиздирилса кифоя. Кристалланиш ҳар сафар бир хил муртакларда содир бўлгани учун суюклама ўзига хос «хотира» га эга бўлади. Бу муртаклар тажриба шароитида ўзгармайди ва ҳатто, суюкламанинг қовушқоғлиги катта бўлгани учун фазадаги ўз жойини ўзгартиришга ҳам улгурмайди, лекин шу суюклама қаттиқ қиздирилса, гетероген муртаклар парчаланади ва натижада кейинги кристалланиш гомоген муртакларнинг хосил бўлиши билан бошланади. Гомоген муртакларда бошланадиган кристалланиш системани ўта совутишни талаб қиласи ва узоқ индукцион даврга эга бўлади. Гомоген муртак флюктуация натижасида қатлама конформацияга кирган «кристаллсимон» битта макромолекула бўлса керак, деб тахмин қилинади.

Кристалланиш муртагининг хосил бўлиш тезлиги ( $\omega_m$ ) ҳам кристаллнинг ўсиш тезлиги ( $\omega_k$ ) га, ҳам ҳароратга боғлик бўлиб, максимум орқали ўтади (91 - расм). Бу максимум ҳар икки босқич тезликларида ҳам полимернинг суюкланиш ва шишаланиш ҳароратлари орасидаги ҳароратга тўғри келади.  $T_c$  дан паст ҳароратда муртак хосил бўлиш тезлиги нолга teng.

Кристалланиш босқичларининг тезликларини алоҳида аниқлаш анча қийин бўлгани учун жараённинг умумий тезлиги аниқланади. Кристалланиш  $T_c^\infty$  дан юқори ҳароратларда термо-динамик жиҳатдан мумкин бўлмагани учун унинг тезлиги ҳам  $T_c^\infty$  дан юқори ҳароратларда нолга teng.  $T_c^\infty$  дан паст ҳароратларда кристалланиш тезлиги аввал кескин ортади ва (0,80 – 0,87)  $T_c$  ҳароратларда энг катта қийматга эришади. Шишаланиш ҳароратига яқинлашиши билан молекулалар ҳаракатчанлигининг йўқолиши натижасида кристалланиш амалда тўхтайди.



91 - расм. Кристалланиш муртаги ҳосил бўлиш тезлигининг ҳароратга боғлиқлиги: 1-кристалланиш муртакларининг ҳосил бўлиши; 2 – суюқламани ўта совутиш даражасидан кристаллар ўсиши; 3 –  $T_c$ дан паст ҳароратда муртак ҳосил бўлиш тезлиги.

кристалл фазанинг хажмий улуши;  $k$  – кристалланиш тезлиги доимийси;  $n$  – муртак ҳосил бўлиш усули ва ўсаётган заррачанинг шаклига боғлиқ катталик.

Полимер суюқламаларининг кристалланишида  $\theta$  нинг қиймати кристалланиш даражаси бир хил эмас. Кристалланиш даражасининг ўсиш кинетикасини ифодалаш учун Колмогоров-Аврами тенгламасининг қуидаги шаклидан фойдаланилади:

$$\theta = \theta_{\infty} (1 - e^{-kt^n}) \quad (12.7)$$

бу ерда  $\theta$  –  $t$  дақиқадаги ва  $\theta_{\infty}$  – шу ҳароратда эриши мумкин бўлган максимал кристалланиш даражаси. Шуни унумаслик керакки, кристалланиш даражасининг қийматлари уни аниқлаш усулига боғлиқ бўлгани учун кристалл полимернинг ҳолатини ифодаловчи универсал катталик бўлолмайди.

17 - жадвалдан кўриниб турибдики, кинетик тажрибадан олинган  $n$  нинг қийматидан кристалл фаза ҳосил бўлиш механизми хақида аниқ бир хulosा қилиш мумкин эмас, чунки  $n$  нинг маълум бир қиймати ҳам гомогён, ҳам гетероген ҳолатлар учун мос келиши мумкин. Бундан ташқари, ўсаётган кристаллар шаклини ҳам билиш лозим. Бу мақсадда кинетик тадқиқотлар структура тадқиқотлари билан тўлдирилади.

**Полимерларнинг кристалланишида  $n$  нинг қиймати**

Усаётган кристаллнинг шакли	Муртак ҳосил бўлиш механизми	
	Гомоген	Гетероген
Уч ўлчамли (шарлар)	$n = 4$	$3 \leq n \leq 4$
Икки ўлчамли (дисклар)	$n = 3$	$2 \leq n \leq 3$
Бир ўлчамли (таёқчалар)	$n = 2$	$1 \leq n \leq 2$

Баъзан тажрибада  $n$  параметри учун каср сонлар ҳам ҳосил килинади. Бу кристалл фаза ҳосил бўлишида гомоген ва гетероген механизмларнинг устма-уст тушиши, ўсиш жараёнида структуравий ҳосилаларнинг шакл ўзгариши, кристалланиш изотермаси шаклига полимернинг молекуляр массавий тақсимоти таъсири билан тушунтирилади.

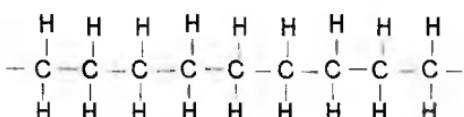
Шуни ҳисобга олиш керакки, Колмогоров - Аврами тенгламаси узун молекуляр занжирлар кристалланишининг ўзига ҳослиги ҳисобга олинмай чиқарилган. Шунинг учун мазкур тенглама ёрдамида, айниқса,  $k$  константани аниқлайдиган кинетик параметрларнинг физик маъносини шарҳлашда полимерлар учун катта эҳтиёткорлик билан ёндашиш лозим ва у кристалланиш изотермасининг фойдали ярим эмпирик характеристикалари сифатида кўрилади.

Полимерлар кристалланиши кинетикасининг ўзига ҳослиги ҳарорат ўзгаришига кристалланиш тезлигининг жуда кучли сезгирлигидандир. Бу айниқса, кичик ўта совутишларда, яъни  $k$  юқори манфий ҳарорат коэффициенти билан характерланувчи суюлиш ҳарорати яқинида яққол кўринади: ҳарорат бир неча градусга кўтарилганида кристалланиш тезлиги бир неча тартибга пасаяди.

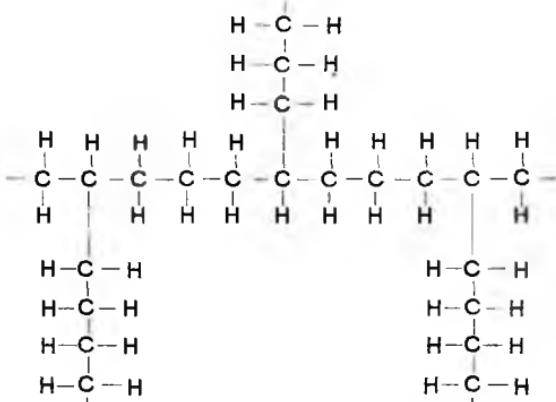
### Полимерларнинг кимёвий тузилиши ва кристалланиш қобилияти

Ҳар қандай структура у ёки бу структуравий элементлардан тузилади. Бундай структуравий элементларнинг энг оддий ҳолати бўлиб атомлар ҳисобланади, бу атомларнинг макромолекулада жойлашиш тартиби (бирламчи структура) полимернинг кимёвий тузилишига боғлиқ. Физикавий структура занжирли молекулаларнинг ўзаро жойлашиши ва шакли билан характерланади.

Макромолекула шакли (иккиламчи структура) структуравий элементлар вазифасини бажарувчи занжир сегментларининг, яъни алоҳида қисмларининг фазода қандай жойлашганлигига бевосита боғлиқ; уларнинг таъсирлашуви ва тартибга келиши натижасида макромолекулаларнинг спирал қўринишигача буралишига олиб келади. Бундай ички молекуляр жараён кристалланишни эслатадиган фазавий ўзгариш ҳисобланади. Нисбатан йирик структуравий элемент бўлиб, пачка (боғлам) ҳолида жойлаша оладиган яхлит макромолекулалар ҳисобланади; ўз навбатида пачкалардан бошқа структуралар тузилиши мумкин ва х.к. Юқорида айтиб ўтилганидек, молекулаларнинг у ёки бу ҳолатда жойлашишидан ҳосил бўладиган структуралар *устмолекуляр структуралар* дейилади.



а)



б)

92 - расм. Чизиқли (а. 90% кристаллилик) ва тармокланган (б. 40% кристаллилик) структуралари полиэтиленлар.

Полимерларнинг кристалланишга қобилиятини белгиловчи энг муҳим омил, занжир конфигурациясини кўрсатувчи гео-

мегрик тартиблилилук ҳисобланади. Изотактик ва синдиотактик стерсорегуляр полимерлар кристаллана олиши, атактик полимерлар эса кристаллана олмаслиги аниқланган. Масалан, чизиқли полизилен юқори тартибли конфигурацияга, демак, юқори даражали кристаллилукка (90%) эга, аммо тармоқланган полизиленга ўтганда кристаллилук 40% гача пасаяди. Тармоқланган полизиленнинг чизиқли полизиленга қараганда анча ёмон кристалланиши исботланган. 92 - расмда чизиқли ва тармоқланган полизиленларнинг структуравий фарқлари кўрсатилган. Жуда яхши кўриниб турибдики, тармоқланиш молекуляр структурага нотартиблилукни бериб, макромолекулаларнинг зич жойлашиш, демак, кристалланиш қобилиятини пасайтиради ва бу тармоқланиш тури билан белгиланади.

Макромолекулалар геометриясининг кристалланишга таъсирини табиий каучук ва гуттаперча мисолида кўрсатиш мумкин. 93-расмда турли структурали полизопрен полимерлари кўрсатилган. Цис изомер - табиий каучук молекулалари улардаги ионпрен звенолари букилганлиги сабабли спирал структурага эга. Транс изомер - гуттаперча изопрен звеноларининг түғриланиши туфайли таёқчасимон структурага эга бўлади. Бу таёқчасимон структура гуттаперча молекулалари бир-бирига нисбатан ориентирланишга имконият яратади, бу эса табиий каучук молекулаларининг спиралсимон структурасидан фарқли ўлароқ уларнинг зич жойлашишига олиб келади. Бундан келиб чиқадики, гуттаперчанинг кристалланиш даражаси юқори.

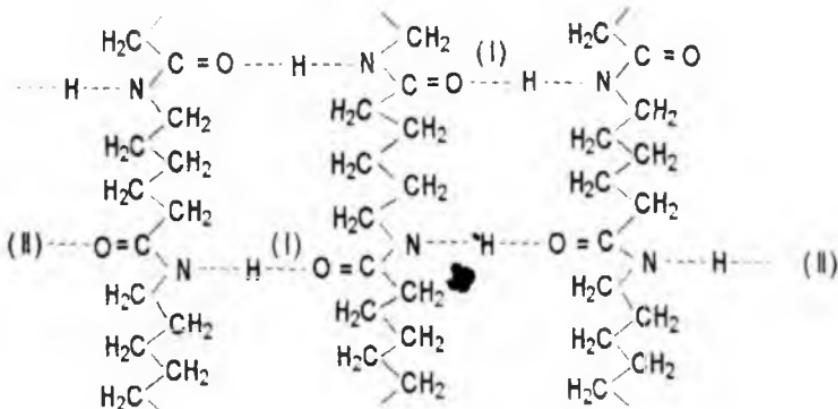


93- расм. Табиий каучук (а) ва гуттаперча (б) даги изопрен звеноларининг конфигурацияси: а - цис - 1,4 - полизопрен; б - транс - 1,4 - полизопрен.

Полимерларнинг кристалланиш қобилиятига структуравий тартиблилукнинг таъсирини гомо- ва сополимерларни таққослаб ҳам кўрсатиш мумкин. Масалан, чизиқли полизилен юқори

кристалланганликка эга бўлиб, этилен ва пропиленнинг статистик сополимери мутлақо кристалланмайди. Пропилен звеноларининг сополимерда тасодифий тақсимланиши макромолекуланинг структуравий тартиблилигини бузади ва унинг кристалланиш қобилиятини сусайтиради. Демак, статистик полимерлар асосан кристалланмайди. Иккита кетма-кет қайтариладиган звенолари тартибли жойлашган тақрорий сополимерлар структуравий тартиблиликтини ва демак, кристаллана олиш хусусиятини сақлаб қолади.

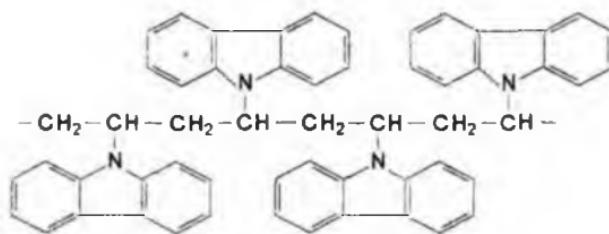
Полимернинг кристалланиши ғафакат унинг структуравий тартиблилиги, балки бошқа қатор омиллар билан ҳам белгиланади. Масалан, найлон – 6 нинг юқори даражали кристаллилиги водород боғлар системасини ҳосил қилувчи қутбли гурухлар мавжудлиги билан белгиланади (94 - расм).



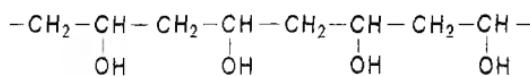
94 - расм. Қўшни занжирлар қутбли гурухлари ( II ) орасидаги водород боғлари ( I ) тутган полиамид – 6 нинг кимёвий структураси.

Расмдан кўриниб турибдики, битта полимер занжирининг карбонил гурухларидаги кислород атомлари бошқа занжирнинг NH – гурухлари билан водород боғлари ҳосил килиб занжирлараро тортишиш кучининг ортишига олиб келади ва анча зич жойлашишни осонлаштириб занжир элементларининг бир-бири билан боғланишини енгиллаштиради. Кристалланиши қандай омилларга боғлиқ бўлиши мумкин бўлган полимерларнинг

баъзиларини кўрайлик. Поливинилкарбазол асосий занжир бўйлаб тартибсиз жойлашган катта ҳажмли ён гурухларга эга (95 - расм). Бу гурухлар макромолекулаларнинг зич жойлашишига тўсқинлик қиласди, бу эса ён гурухлари йўқ полиэтилендан фарқ қилиб, кристалланиш жараёнини қийинлаштиради, аммо ўриндошлар (ён гурухлар) поливинил спирти (96 - расм) ёки поливинилфторид каби жуда кичик бўлса, полимер кристаллана олади.

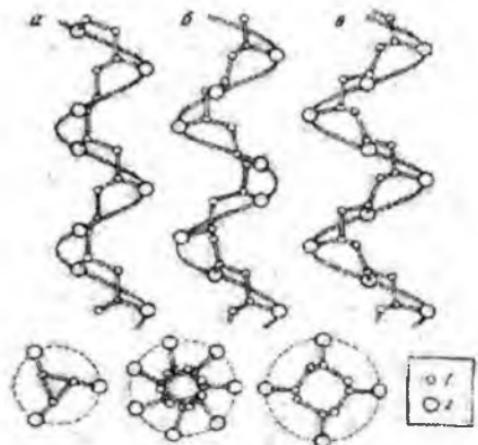


95 - расм. Поливинилкарбазол структураси.



96 - расм. Поливинил спирти структураси.

*Спирал структуралар.* Кристалл фазада макромолекулалар зич жойлашишини енгиллатиш учун кўп полимерлар спиралсимон структурага ўтади. Масалан, изотактик винил мономерлар 97 - расмда кўрсатилган конформацияни қабул қиласдилар. Кичик айланалар билан тасвиrlenган углерод атомлари асосий занжирда йирик айланалар билан тасвиrlenган барча ён ўриндошлар орқали ўtkазилган хаёлий чизиқларда спирал куринишида жойлашган. Агар спиралнинг битта айланмаси учта кетма-кет ён ўриндошлардан иборат бўлса, бу структура 3<sub>1</sub> – спирал деб аталади. 4<sub>1</sub> ва 7<sub>2</sub> спираллар ҳам бўлиши мумкин.



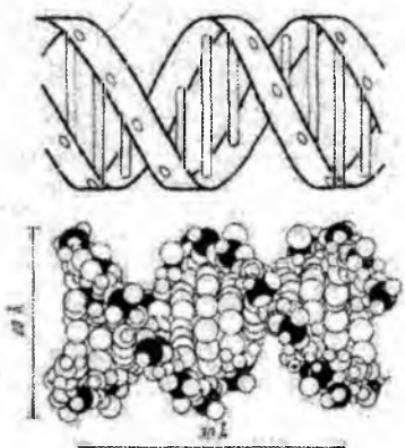
97 - расм. Изотактик винил полимерларнинг спирал структураси.

*a - 3<sub>1</sub> - спирал; b - 7<sub>2</sub> - спирал; c - 4<sub>1</sub> - спирал; 1 - асосий занжирни ҳосил қилувчи углерод атомлари; 2 - такрорий углерод атомларига биринчан R - ўриндоши. Тасвирни соддалашитириш учун углерод атомларига биринчан водород атомлари кўрсатилмаган.*

Спирал структуралар, айниқса келиб чиқиши биологик бўлган полимерлар учун жуда муҳим. Масалан, жуда кўп полипептидлар спирал структурага эга. ДНК молекуласи ҳам спирал кўринишда (98 - расм). Бу далил Крик<sup>1</sup> ва Уоцон томонидан исботланган. ДНК нинг кўшалоқ спирали ҳосил бўлишида водород боғланиш катта аҳамиятга эга.

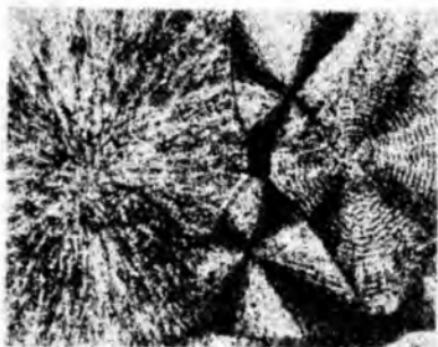
*Сферолитлар.* Суюқламалардан полимер кристаллари ҳосил бўлишини поляризацион микроскоп орқали кузатганда жуда қизиқ структураларни кўриш мумкин. Бу структуралар мураккаб поликристалл жисмлар эканлиги аниқланган. Агар полимер суюқламасини, масалан полипропиленни юпқа парда холида 200°C дан юқори ҳарораттагача қиздирилган иккита симметрияли структурагача етишади, агар у бошқа ўсаётган сферолит билан тўқнашиб кетса, ҳосил бўлаётган структуранинг бузилиши ҳам мумкин (99-расм). Кристалл полимерларнинг тиниқлиги маълум даражада сферолитлар ўлчамига боғлиқ. Сферолитлар ёргуллик нурини ёйиш хусусиятига эга, демак, улар ўлчамининг катталашиши айни жисм тиниқлигининг камайишига сабаб бўлади. Сўнгги маълумотларга кўра сферолитлар, ўз навбатида қалинлиги 100 Å бўлган кристалл фибрillardардан иборат (100 - расм).

<sup>1</sup>Крик Френсис Харри Комптон (1916-1994) – Инглиз физиги ва биохимиги. Дж. Д. Уоцон билан ҳамкорлиқда 1953 йилда ДНК моделини тасвирлаб берган ва Дж.Д.Уоцон ҳамда М.Х.Ф.Уилкинс билан биргалиқда Нобель мукофотига сазовор бўлган.



98 - расм. Уодон – Крикнинг ДНК спирал структура модели.

*Полимер монокристаллари.* Кўйи молекуляр моддаларнинг тўйинган эритмалари совутилганда, одатда кристалл кўринишида чўкмага тушади ва юкори ички тартибга эга бўлади. Илгари полимерларда ички тартиб бўлиши мумкин эмас деб хисобланарди, чунки полимерларда уларнинг етишишига халал берувчи молекуляр илинмалар мавжуд. Бу нўқтаи назар Келлер ва Шлезингер томонидан рад этилди.



99 - расм. Айланма иккинур синиши соҳаси – сферолитлар (поляризацион микроскопда олинган).

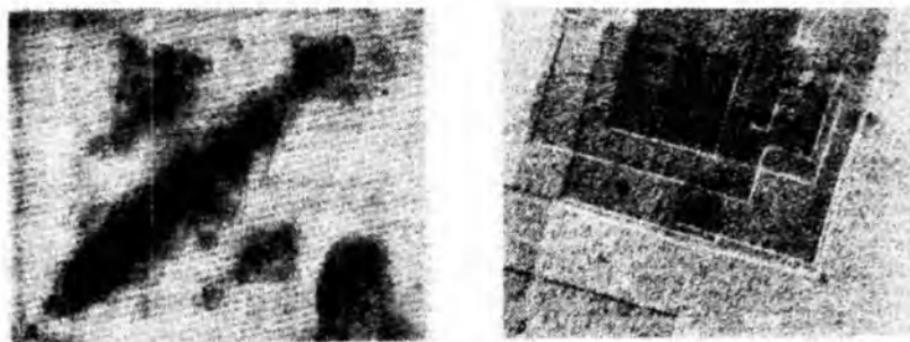


100-расм. Кристалл полимерлардаги фибриллалардан тузишган сферолитлар (электрон микроскопда олинган).

Улар қатори полимерларнинг концентрацияси 0,01 масс. % атрофида бўлган жуда суюлтирилган эритмаларидан монокристаллар олишга муваффақ бўлдилар. Электрон микроскоп кузатувлари турли полимерларнинг монокристаллари ўхшаш бўлишини кўрсатди (101 - расм). Монокристаллар ўлчамлари камайиши тартибида устма-уст жойлашган пластинкалар (ламеллар)дан иборат. Бундай ламелларнинг қалинлиги, одатда 100 Å атрофида бўлади. Электронлар дифракцияси ва рентген

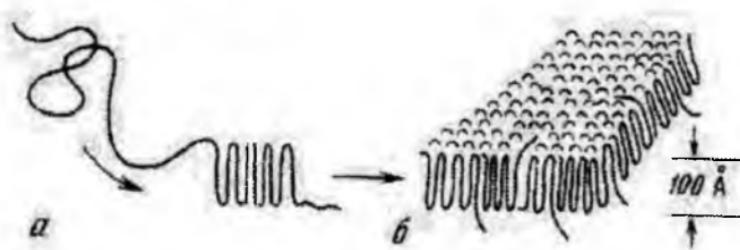
нурлари усуллари билан монокристаллар ниҳоятда юкори ички тартибга эгалиги күрсатылган.

*Кристалланиш жараёнида занжирларнинг тахланиси.* Одатда ламелларнинг қалинлиги полимерлар учун 100 Å атрофида, молекуляр занжир узунлиги эса 1000 дан 10000 Å гача бўлади. Кизиги шундаки, шундай узун занжир ингичка ва юпка ламелга қандай сиғаолади? Маълум бўлишича кристалланиш жараёнида мақромолекула занжирининг тахланиси содир бўлар экан (102 - расм).



101 - расм. Полиэтилен (а) ва поли-4-метилпентен (б) монокристаллари (электрон микроскоп маълумотлари).

Кўплаб тажрибавий усуллар, масалан, электронлар дифракцияси билан монокристаллда полимер занжири тахланган ва кристалл ламел текислигига перпендикуляр ориентирланган холда бўлиши рад қилиб бўлмас даражада исботлаб берилди.



102 - расм. Полимер кристалл ламеллари хосил бўлиш жараёнида занжир тахланисини тасвирловчи схема. а – полимер монокристалли хосил бўлиши жараёнида мақромолекула занжирининг тахланиси; б – полимер кристаллик ламели текислигига перпендикуляр жойлашган тахланган мақромолекула занжери.

## **Кристаллилик даражасининг полимерлар хоссаларига таъсири**

Кристаллилик даражаси полимерларнинг зичлик, модул, қаттиклиқ, ўтказувчанлик ва иссиклик сигими каби хоссаларига жуда катта таъсир ўтказади. Қисман кристалланган полимерда унинг аморф ва кристалл соҳалари бир хил кимёвий табиатли бўлишига қарамай турли хил хоссаларга эга бўлади. Масалан, кристалл соҳа зичлиги аморф соҳадагига нисбатан юқори бўлади. Охир оқибат полимерларнинг кўплаб хоссалари унинг кристаллилик даражаси билан белгиланади. Юнг модулининг табиий каучукнинг кристаллилик даражасига боғлиқлиги мисолида юқоридаги фикрни кўриб чиқайлик. 103 - расмдан яққол кўриниб турибдики, материалда кристаллилик улушининг ортиши билан намунаада Юнг модули ортади. 18 - жадвалда полиэтиленнинг иккита А ва Б намуналар учун зичлик, қаттиқлик, мустаҳкамлик ва қайишкоқлик модули каби хоссаларини солишириш натижалари келтирилган. Бу ерда Б нинг кристаллилик даражаси А никидан юқори. Бундан, албатта Б намуна хоссалари бўйича А намунадан фарқ қилиши керак.

### **Хар хил кристаллилик даражали полиэтилен икки намунасининг механик хоссалари**

**18-жадвал**

Хосса	А намуна (кристаллилик даражаси паст)	Б намуна (кристаллилик дара- жаси анча юқори)
Зичлик, $\text{г}/\text{см}^3$	0,917 – 0,932	0,952 – 0,965
Шор бўйича қаттик	41 – 50	66 – 73
Мустаҳкамлик ( $10^5 \text{ Па}$ )	83 – 314	221 – 310
Букишдаги қайишкоқ- лик модули ( $10^6 \text{ Па}$ )	241 – 331	1000 – 1551

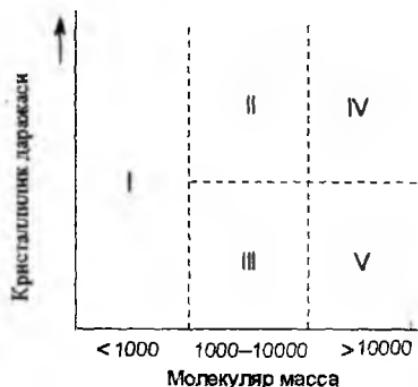
Таъкидлаш лозимки, полимернинг молекуляр массаси ҳам унинг физиковий хоссаларига катта таъсир ўтказади. Полимернинг молекуляр массаси билан кристаллилик даражаси

биргаликда унинг физикавий хоссаларига таъсир қилиши 104 - расмда келтирилган. Полимерларнинг кристаллилек даражаси, уларнинг энг муҳим амалий омили, айниқса ўровчи индустрия учун аҳамиятли бўлган ўтказувчанлигига таъсир қиласди. Полимер материалларнинг ўтказувчанлиги суюқлик молекулалари ёки полимер асос орқали ўтиш тезлиги билан белгиланади.

Бу ўз навбатида, полимернинг физикавий структурасига, жумладан унинг кристаллилек даражасига боғлиқ. Пенетрант молекулаларининг, асосан полимернинг аморф соҳаларига ўтиши аниқланган. Бошқача айтганда, кристалл полимерларнинг ўтувчанлиги аморф полимерларнинг ўтувчанлигидан паст ва кристаллилек ўсиши билан қисман кристалланган полимер ўтувчанлигининг камайиши содир бўлади.



103 - расм. Юнг модулининг табиий каучук намунаси учун кристаллилек даражасига боғлиқлиги.



104 - расм. Полимер физикавий хоссаларининг молекуляр массаси ва кристаллилек даражасига боғлиқлиги.

*I* - нополимерли; *II* – қаттиқ, мурт; *III* – юмшиқ, мұмсық; *IV* – қаттиқ, мұстағкам; *V* – қаттиқ, мурт ёки юмшиқ, букиловчан.

Ўтувчанлик ва, демак, кристаллилік даражаси маълум даражада полимернинг кимёвий деструкциясига таъсир қиласди. Масалан, целлюлозанинг кислотали гидролизи, асосан унинг аморф соҳаларида содир бўлади. Полиэтилен ёки полипропилен каби полимерларнинг аморф соҳалари кислород молекулалари учун кристалл соҳаларига қараганда анча қулай.

### Полимерларнинг шишаланиши.

#### Чизиқсимон аморф полимерларнинг уч физик ҳолати

Полимерлар қуи молекуляр бирикмалардан тубдан фарқ қилувчи ўзига хос механик хоссаларга эга. Бунга полимерлар макромолекулаларининг тузилиши ва улар молекуляр массасининг катталиги сабаб бўлади. Шунинг учун полимерларнинг молекуляр массаси ва устмолекуляр тузилишини ўзгартириб физик-механик хоссаларига таъсир этиш мумкин.

Полимерлар аморф ва кристалл фазавий ҳолатларда мавжуд бўладилар. Ўз навбатида полимерлар уч физик шишасимон, юқори эластик ва қовушоқ-оқувчан ҳолатларда бўлиши мумкин. Бу физик ҳолатларнинг ҳар бири маълум физик хоссалар билан характерланади. Полимерларнинг бу физик ҳолатлари уларнинг деформациясини ўрганиш усули билан аниқланади. Полимерларнинг ҳолатлари шишасимон, юқори эластик ва қовушоқ-оқувчан каби атамалар билан номланиши ҳам табиий, чунки ҳарорат ўзгариши билан полимерларнинг бир физик ҳолатдан иккинчи физик ҳолатга ўтишини термомеханик усул воситасида текшириш анча қулай. Бу усул ўзгармас механик куч таъсирида маълум вақт оралиғида турган полимернинг деформацияланишини кенгроқ ҳарорат оралиғида ўлчашга асосланган бўлиб, олинган натижа ҳароратнинг полимер деформациясига таъсирини ифодаловчи “термомеханик эгри чизиги”ни ҳосил қиласди. Бу усул биринчи марта Каргин ва Соголова томонидан ишлаб чиқилиб полимерларни тадқиқ қилиш учун кенг микёсда кўлланилди.

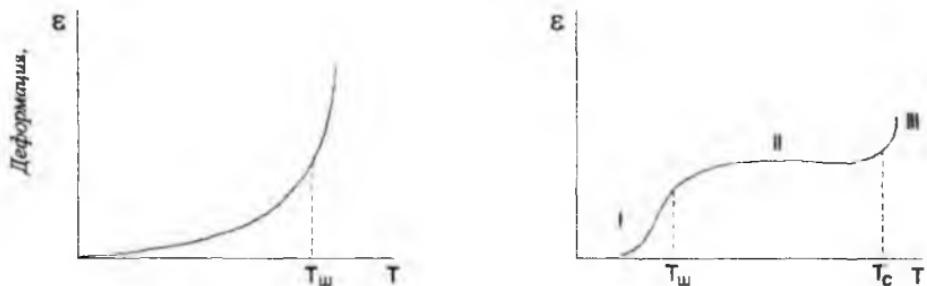
Куи молекуляр кристалл жисмларнинг термомеханик эгри чизиги 104 - расмда келтирилган чизиқка ўхшаш бўлади. Суюкланиш ҳароратидан паст ҳароратларда жисм қаттиқ бўлиб, унинг деформацияси кичик ва қайтардир; суюкланиш ҳарора-

тидан юқорида суюқ ҳолатга ўтгани учун деформация кескин ортади ва қайтмас бўлади. Юқори ҳароратларда деформациянинг кескин ортишига сабаб ҳарорат кўтарилиши билан суюқлик қовушқоқлигининг камайишидир.

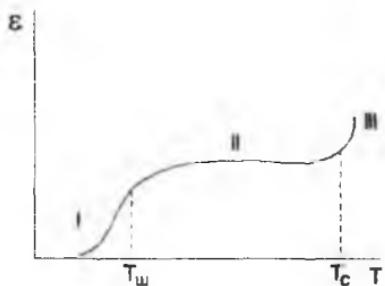
Шишаланувчи куйи молекуляр қовушқоқ суюқликларнинг (глицерин, канифол, аморф силикатлар) термомеханик эгри чизиги бошқача кўринишга эга бўлади (105- расм).

Бундай моддаларни иситиш ёки совутиш натижасида деформация бир текисда ва узлуксиз ўзгаради, чунки ҳароратнинг кўтарилиши билан қовушқоқлик узлуксиз камаяди. Паст ҳароратларда, яъни модданинг шишасимон ҳолатида деформация кам ва қайтар, юқори ҳароратларда эса, яъни модданинг суюқ оқувчан ҳолатида деформация катта ва қайтмас бўлади. Шундай қилиб, аморф жисмларнинг шишасимон ҳолати қаттиқ кристалл жисмларга ухшайди, лекин уларнинг суюқ ҳолатга ўтиши кристалл жисмлардан фарқли равишда кенгроқ ҳарорат оралиғида содир бўлади ва бу оралиқнинг ўртаси шишаланиш ҳарорати ( $T_w$ ) га тўғри келади.

Юқори молекуляр аморф полимерларнинг термомеханик эгри чизиги (106 - расм) анча мураккаб кўринишга эга. Паст ҳароратларда деформация кам ва у ҳарорат билан кам ўзгаради. Аморф полимернинг бу ҳолати шишага ухшайди ва шу сабабли уни шишасимон ҳолат деб аталади.



105 - расм. Куйи молекуляр шишаланувчи суюқликнинг термомеханик эгри чизиги.



106 - расм. Аморф полимернинг термомеханик эгри чизиги. 1 – шишасимон ҳолат; 2 – юқори эластик ҳолат ва 3 – қовушқоқ оқувчан ҳолат оралиқлари.

Харорат күтарилиши билан шишаланиш ҳарорати  $T_{\text{ш}}$  дан бошлаб деформацияланиш ҳам ортади; қаттиқ ва мұрт жисм юмшок ва эластик ҳолатта үтади. Қиздириш яна давом эттирилғанда ҳарорат билан кам үзгәради; бу эгри чизикнинг горизонтал қисми билан ифодаланади. Полимер бу вактда кам چузилади, у шишасимон каттиқ ҳолатдан чиққан, лекин ҳали резинага үхшащ эластик ҳолатта ҳам әмас. Унинг механик хоссаси букилган тери ёки линолеумга үхшайди, аста-секин бошланғич ҳолатига қайтади.

Термомеханик эгри чизикнинг ясси қисмiga чиқиш ҳароратида полимер аниқ юқори эластик ҳолатта үтади. У механик күч таъсирида осон деформацияланади ва тезда дастлабки ҳолатига қайтади. Деформация кийматининг катталиги (юзлаб фоизга) ва ташқи таъсири тұхташи билан полимернинг үз-үзича дастлабки ҳолига қайтиши сегментларнинг күч таъсирида силжишини күрсатади. Шунингдек, бу вактда флукутуацион түрларнинг түгунлари узилиб, бошқа жойларда янги, камроқ тиғизланған түгунлар пайдо бўлади. Бундай деформация, албагта макромолекула статистик ғужум шаклларининг үзгариши билан боғланған ва шунинг учун юқори эластик деформация дейилади. Полимер эса 106 - расмда күрсатилған 2 - оралиқдаги барча ҳароратларда юқори эластик ҳолатда бўлади.

Агар термомеханик эгри чизигини олишда полимер термик деструкцияга учрамаса, у аста-секин совутилғанда эгри чизик тескари тартибда қайта тикланиши мумкин; полимер аввал юқори эластик, сўнгра шишасимон ҳолатта үтади.

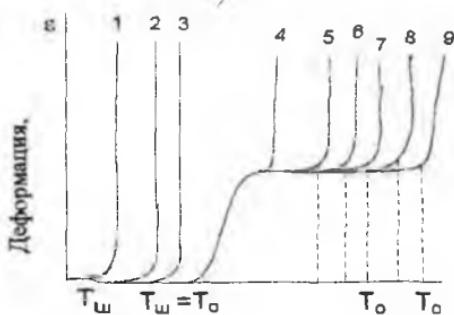
Юқори эластик ҳолат оралиғида, шартли равища оқувчанлик ҳарорати  $T_o$  билан белгиланған ҳарораттагача, деформация кам үзгәради.  $T_o$  яқинида ҳароратнинг күтарилиши натижасида қайтмас деформация пайдо бўлиши (қовушқоқ-оқувчанлик) сабабли деформация қиймати кескин ортади. Бундан юқорироқ ҳароратларда, қовушқоқ-оқувчан ҳолатда, полимер қовушқоқ суюқлик (қиём) сингари оқади.

Хулоса қилиб айтиш мумкинки, полимерларда шишаланиш ҳарорати оқиш ҳароратидан фарқ қилиб, улар оралиғида юқори эластик ҳолат намоён бўлади. Худди шу ҳолат занжирли полимер молекулалари учун хос бўлган хусусият - букилувчанликни кўрсатувчи белги ҳисобланади.

Юқори молекуляр бирикмаларнинг физик-кимёвий ва, биринчи навбатда, механик хоссалари уларнинг фазавий ҳолатларига боғлиқ. Ҳақиқатан ҳам полимерларнинг ҳалқ ҳужалигидаги кайси тармоқда ишлатилиши уларнинг уч физик ҳолати билан аниқланади: тұқымачилик толалари, локлар ва кинофототасмалари ва ҳ.к. ишлаб чықариш шишасимон ҳолатдаги полимерларни, резина саноати имкони борича көнгрөк ҳарорат оралиғида юқори эластик ҳолатда бұладиган полимерларни талаб қилади. Полимерлардан ҳар қандай буюмлар тайёрлаш жараёнлари уларни суюқлантириб ёки эритмага үтказиб оқувчан ҳолатта келтириш билан бошланади. Шунинг учун кең ҳарорат оралиғида полимер деформациясининг ҳароратта боғлиқлигини үрганиш уларнинг технологик хоссаларини баҳолашнинг асосий усули ҳисобланади.

Қандай молекуляр массадан бошлаб моддада полимерлик хусусияти намоён бўлади деган савол туғилиши табиий. Қуйи молекуляр бирикмалардан полимерларга үтиш оралиғи юқори эластик ҳолатнинг пайдо бўлиши билан ёки шишасимон ҳолатга хос хусусиятларнинг пайдо бўлиши билан аниқланиши керак. Шунинг учун полимергомологик қаторнинг турли аъзоларида деформациянинг ҳароратта боғлиқлик графигини таҳлил қиласайлик (107 - расм).

Табиийки, қуйи молекуляр гомологлар юқори эластик ҳолатни намоён кила олмайди. Уларга биринчи түрт термо-механик эгри чизиқлари түғри келади. Полимерланиш даражасининг ортиши билан үтиш ҳарорати  $T_m$  ва  $T_g$  га ажралади, яъни юқори эластик ҳолат пайдо бўлади ва термомеханик эгри чизиқларда юқорида кўрсатилган уч ҳолат намоён бўлади. Қуйи молекуляр гомологлар факат икки ҳолатда (шишасимон ва қовушоқ- оқувчан) бўлиши мумкин. Бошқача айтганда уларда  $T_m$  билан  $T_g$  бир хил қийматта эга. Молекуляр массасининг ортиши билан полимернинг  $T_m$  ўзгармай қолади,  $T_g$  эса ортиб боради (5 – 9 эгри чизиқлар). Демак, полимернинг юқори эластик ҳолати ҳарорат оралиғини ифодаловчи  $T_g$  -  $T_m$  қиймати молекуляр масса қанча катта бўлса, шунча узун бўлади. Полимергомологик қаторда  $T_g$  -  $T_m$  үсишининг тұхташи ва юқори эластик ҳолатнинг пайдо бўлишига сабаб макромолекуланинг букилувчанлигидир.



107 - расм. Чизиксім он полимер-гомологлар қаторынг эгри чизиклари. Эгри чизиклардаги ракамларнинг ортиб бориши полимерләнниш даражасининг ошишига мөс келади.

Бундан сегментнинг яна бир таърифи чиқады, яғни у полимернинг шишаланиш ҳарорати молекуланың узунлигига боғлық бүлмай коладиган энг кичик гомологига тенг экан.

Каргин ва Слонимский тажриба маълумотлари асоцида қуйидаги тенгламани келтириб чикарганлар:

$$IgM = IgM_c + \frac{B(T_o - T_w)}{C + (T_o - T_w)} \quad (12.8)$$

бу ерда,  $M$  – полимернинг молекуляр массаси;  $M_c$  – сегментнинг молекуляр массаси;  $T_o$  – окувчанлик ҳарорати;  $T_w$  – шишаланиш ҳарорати;  $B$  ва  $C$  – деформация режими ва полимернинг кимёвий табиатига боғлық бүлган эмпирик константалар.

Изобутиленлар учун (12.8) тенглама қуйидаги кўринишга эга:

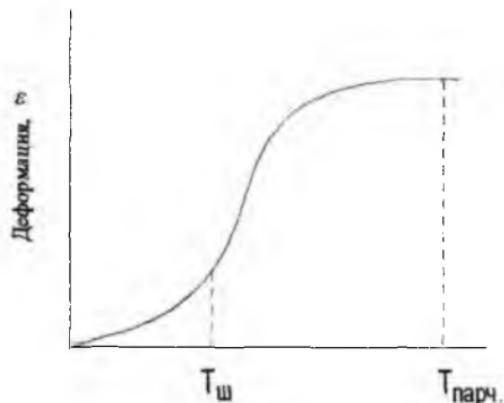
$$Ig n = 1,35 + \frac{6,68(T_o - T_w)}{263 + (T_o - T_w)} \quad (12.9)$$

бу ерда,  $n$  – полизобутиленнинг полимерләнниш даражаси.

(12.9) тенгламани, агар термомеханик эгри чизик  $B$  ва  $C$  константаларнинг қийматлари аниқланган айни уч режимда (динамометрик тарозида) олинган бўлса, полизобутиленнинг молекуляр массасини аниқлашга қўллаш мумкин. Демак, термомеханик усулдан фойдаланиб, полимерни эритмай туриб молекуляр массасини аниқлаш мумкин.

Шундай қилиб, сегментнинг полимерләнниш даражаси билан ифодаланган катталиги макромолекуланинг букиувчанлигини баҳолайди. Табиийки, молекула занжири қанчалик қаттиқ бўлса, сегмент шунча катта бўлади. Шунинг учун қаттиқ занжирли полимерларда ҳароратнинг ўсиши ҳисобига шишаланиш ва окувчанлик ҳароратлари яқинлашади, натижада бундай полимер-

ларнинг юқори эластик ҳолати ҳарорат оралиғи қискаради. Күриб чиқилган термомеханик эгри чизиклари (106-107-расмлар)



108-расм. Тұрсымон аморф полимернің термомеханик әгриси.

чизиқли аморф полимерлар деформациясининг ҳароратта боғлиқлигини акс эттиради. Макромолекулалари күндаланғ кимёвий боғлар билан сиyrak чокланған аморф полимерларнинг термомеханик эгри чизиклари 108-расмдаги күринишда бұлади. Тұрнинг түгунлари полимер занжирларининг оғирлік марказлари силжишига қаршилик қиласы. Натижада, ҳатто юқори ҳарораттарда ҳам қовушқоқоқувланлық кузатилмайды.

Юқори эластиックликнинг ҳарорат оралиғи кенгайиб, у полимернинг кимёвий парчаланиш ҳарорати ( $T_{\text{парч}}$ ) билан тугайды.

### Юқори эластик деформация термодинамикаси

Юқори эластик ҳолат табиатини тушуниш учун юқори эластик деформацияда полимернің термодинамик ҳолат функцияларининг үзгаришини күриб чиқып керак. Умумий мұлоҳазалар асосида  $B$  бир томондан, намунанинг узунлиғи  $l$ , кучи босими  $f$  ва ҳарорат  $T$  билан; иккінчи томондан, уннинг ички энергияси  $U$  ва энтропияси  $S$  орасидаги боғланишни чиқариш мүмкін. Узунлиғи  $l$  бўлган полимер  $f$  куч таъсирида  $dl$  катталикка чўзилган бўлсин. Бундай деформация шароитида куч таъсиридан сўнг мувозанат қарор топиши учун зарур муҳлат берилиши керак.

Намунани  $dl$  катталикка чўзиш учун сарфланган иш  $dA$  факат қўйилган куч таъсирида бўлади:

$$dA = f \cdot dl \quad (12.10)$$

чунки юқори эластик ҳолатдаги деформацияда полимернинг ҳажми амалда үзгармайди ва атмосфера босимига тенг босимда  $P_V$  ҳади  $fdl$  дан тахминан  $10^3 - 10^4$  мартада кам.

Термодинамиканинг биринчи қонунига асосан:

$$dU = dQ + dA \quad (12.11)$$

яъни ички энергия системага берилган иссиқлик билан система учун бажарилган ишнинг йифиндисига тенг. Полимер намунасининг деформацияси учун:

$$dU = fdl + dQ \quad (12.12)$$

Маълумки, мувозанатдаги қайтар жараён учун  $dQ = TdS$ , демак,

$$dU = fdl + TdS \quad (12.13)$$

Термодинамиканинг иккинчи қонунига мувофиқ система нинг энергияси эркин  $dF$  ва боғланган  $TdS$  энергиялардан иборат:

$$dU = dF + TdS \quad (12.14)$$

(12.13) ни (12.14) га қўйсак:

$$dF = fdl \quad (12.15)$$

ифодани оламиз. Намунасининг ҳарорати ва ҳажми  $V$  үзгармас шароитда:

$$f = (dF / dl)_{TV} \quad (12.16)$$

Бу тенгламадан таъсир этувчи қучнинг физик маъноси келиб чиқади: у полимер бир бирликка чўзилганда система эркин энергиясининг үзаришини ифодалайди. (12.14) тенгламадан  $dF$  ни аниклаб (12.16) га қўйсак, деформация жараёнида эласто-

мернинг термодинамик параметрлари ўзгаришининг умумий ифодаси чиқади:

$$f = \left( \frac{dU}{dl} \right)_T - T \left( \frac{dS}{dl} \right)_T = \left( \frac{dF}{dl} \right)_T \quad (12.17)$$

Полимернинг юқори эластик деформациясида пайдо бўладиган эластик кучга энергетик ва энтропия омилларининг қўшган улушларини экспериментал баҳолаш учун (12.17) тенгламанинг шаклини ўзгартириш керак. Бунинг учун Гельмгольц энергияси  $F$  нинг тўла ўзгариш тенгламасидан фойдаланамиз:

$$dF = dU - TdS - SdT \quad (12.18)$$

ва уни (12.14) тенгламага қўйиб:

$$dF = fdl - SdT \quad (12.19)$$

ни оламиз.

$F$  функция, системанинг холат функцияси бўлгани учун тўла дифференциалдир:

$$dF = \left( \frac{\partial F}{\partial N} \right)_l dT + \left( \frac{\partial F}{\partial l} \right)_T = -S \quad (12.20)$$

Тўла дифференциал ифодасини (12.19) билан солиштирсак:

$$\left( \frac{\partial A}{\partial l} \right)_T = f \quad \text{ва} \quad \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_l = -S \quad (12.21)$$

келиб чиқади.

Тўла дифференциалга эга бўлган функциянинг хусусий ҳосиллари хоссасидан фойдаланиб қуидаги ифодани ёзиш мумкин:

$$\frac{\partial}{\partial l} \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_l = \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial F}{\partial l} \right)_T \quad \text{яъни} \quad \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_l = - \left( \frac{\partial S}{\partial l} \right)_T \quad (12.22)$$

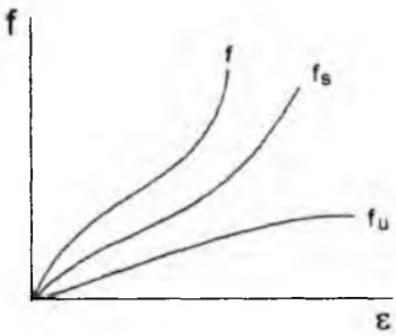
(12.22) тенгламани (11.17) га қўйсак:

$$f = \left( \frac{\partial U}{\partial l} \right)_T + T \left( \frac{\partial f}{\partial T} \right)_l \quad (12.23)$$

ифодани оламиз.

(12.23) тенгламадан кўриниб турибдики, чўзилган намунанинг узунлигини бир хил катталиқда ушлаб туриш учун зарур бўлган катталикни турли ҳароратларда ўлчаб, эластик кучга энергетик  $f_u = (dU/dl)_T$  ва энтропия  $f_s = -T(\partial S / \partial l)_T$  омилларнинг қўшган ҳиссаларини баҳолаш мумкин.

109-расмда сийрак чокланган табиий каучук билан ўтказилган тажриба натижалари кўрсатилган. Кўриниб турибди-



109 - расм. Табиий каучукка 20°C да таъсир этувчи куч ( $f$ ) ва унинг энергетик ( $f_u$ ) ҳамда энтропия ( $f_s$ ) омилларининг деформация даражаси ( $\epsilon$ )га боғлиқлиги.

ки,  $f_s$  ва  $f_u$  ларнинг қийматлари чўзилишга боғлиқ.

Деформация кам бўлганда энтропия қарийб ўзгармайди ва ички энергиянинг ҳиссаси катта бўлади. Бироқ чўзиш ортиб бориши билан таъсир этувчи тифизиленинг катталиги асосан энтропия ўзаришига боғлиқ. Юқори эластик ҳолатдаги полимерларнинг бу хусусияти куйи молекуляр жисмлардан кескин фарқ қиласи, чунки у жисмларнинг деформацияси биринчи навбатда ички энергиянинг

ўзариши билан боради. Термодинамика нуқтаи назаридан юқори эластик жисмларнинг деформацияси сийраклаштирилган газларнинг сиқилишига ўхшайди.

### Полимерларнинг релаксацион ҳоссалари

Мувозанат қарор топиши учун зарур бўлган вақтни ҳисобга олганда ҳамда эластомерлар деформациясининг мувозанат жаёнларини термодинамика нуқтаи назаридан ўрганишда

«мувозанат» тушунчаси нисбийлигини унутмаслик керак. Хара-катчан молекулали (ёки сегментли) системаларда мувозанат тезда карор топгани холда кам харакатчан (кatta) структура бир-ликлариға эга системаларда мувозанат умуман қарор топмаслиги мүмкін. Системаниң номувозанат ҳолатдан мувозанатта келиши билан bogлиқ бұлган жараёнлар *релаксациян жараёнлар* дейилади.

Шишасимон, кристалл ва эластик полимерлар учун релаксацион хоссаларнинг асосий қонуниятлари умумийдир. Шу сабабли релаксацион ҳодисаларни юқори эластик полимерларда күрайлик, чунки айнан шу ҳолатда полимерлар релаксациясининг үзиге хос хусусиятлари яққол намоён бұлади. Агар тасма шаклидаги полимерга юқ осиб құйсак, үнинг узуулиги аста-секин ортиб күндаланг кесими қисқарып боради: бу жараён жуда узок, баъзан йиллаб давом этиши мүмкін. 109-расмда үзгармас куч таъсирида полимернинг нисбий узайишининг вактга боғлиқлиги күрсатылған.

Куч таъсирида макромолекула үралмалари ҳосил булиб сегментларнинг бир қисми куч йұналиши бүйича жойлаша бошлайди. Сегментларнинг силжиши үралмаларнинг ҳам бир-бирига нисбатан силжишига олиб келади. Натижада намунага куч таъсир этиши билан бир вактда ҳам кайтар юқори эластик деформация, ҳам қайтмас қовушоқ-окувчан деформация содир бұлади. Агар маълум вактдан сүнг намунага қўйилған юқ олинса, у макромолекулаларнинг қайта үралыши ҳисобига қисман қисқаради. Эластик хоссаларнинг бундай кечикиш билан намоён булиши «таъсирдан кейинги эластиклик» ёки «силжувчанлик» дейилади. 110-расмда тўрсимон полимернинг силжувчанлик эгри чизиғи ҳам (2-эгри чизиқ) келтирилған. Унда макромолекулаларнинг үзаро силжишига йўл қўймайдиган мустаҳкам күндаланг кимёвий боғларнинг мавжудлиги туфайли қайтмас деформация содир бұлади. Чўзилиш факат тўрдаги молекулаларнинг тўғриланиши ҳисобига бұлади. Куч олингач намуна дастлабки үлчамига қадар қисқаради. Релаксацион жараёнларнинг яна бир кўриниши «эластик гистерезис» булиб, у чўзилиш ва қискаришда деформация эгри чизикларининг устма-уст тушмаслиги билан ифодаланади. Қарама-қарши жараёнлар ўртаси-

даги бу фарқ кучнинг ортиб бориш тезлигига нисбатан деформацияни секинрок содир бўлиши билан изоҳланади.

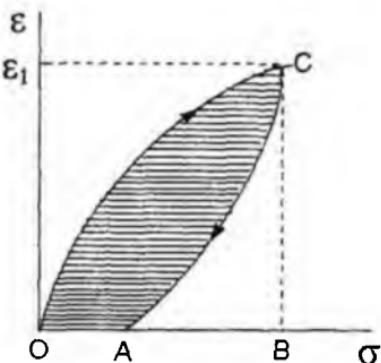


110-расм. Доимий куч таъсирида полимер намунаси нисбий узайшининг ўзгариши. (1-чи иккисимон полимер; 2-тўрсисимон полимер).

Шунинг учун мувозанатсиз деформацияда юк чўзилиш эгри чизиклари мос келмайди ва ҳалқа шаклида намоён бўлиб, «гистерезис ҳалқаси» дейилади (111 - расм). Гистерезис ҳалқасининг катталиги ОСБ ва АСБ майдонлари орасидаги фарқ, яъни интеграллар йигиндисига teng.

$$S = \int_0^{\varepsilon_1} \sigma \cdot d\varepsilon + \int_{\varepsilon_1}^0 \bar{\sigma} \cdot d\varepsilon \quad (12.24)$$

Келтирилган интеграллардан ҳар бири чўзилиш (биринчи интеграл) ва қисқариш (иккинчи интеграл) жараёнларида деформация бажарган ишни беради. Демак, сарф қилинган ва қайтариб олинган ишлар орасидаги фаркни ифодаловчи интеграллар йигиндиси чўзилиш ва қисқариш натижасида намунага йигилган энергия миқдорига teng бўлади. Қайтариб олинмаган бу энергия иссиқликка ва қисман намунада содир бўладиган кимёвий жараёнларнинг фаолланишига сарф бўлиши мумкин. Гистерезис ҳалқасининг юзаси қанча катта бўлса, механик энергиянинг йўқолиши шунча кўп бўлади. Гистерезис ҳалқаси юзасининг катталигига хароратнинг ва намунага таъсир этувчи юкнинг қўйилиш тезлиги таъсирини ўрганиш турли шароитларда полимер деформациясида механик энергиянинг йўқолиши ва иссиқлик ҳосил бўлиш жараёни тўғрисида фикр юритишга имкон беради.



111-расм. Аморф полимер деформациясида гистерезис ҳодисаси (күрсатгычлар деформация жараёнининг йұналишини күрсатади).

Полимерлардан даврий равища куч таъсирига учрайдиган буюмлар ясашда гистерезис ҳодисасини хисобға олиш шарт. Жумладан, автомобиль шиналарини ясашда механик йүқотишиларни имкони борича камайтириш керак, акс ҳолда ишлатилаётгандарда шиналар қызметтің кетади ва тез емирилиб яроқсиз бўлиб қолади.

### Аморф полимерларнинг қовушқоқ-оқувчан ҳолати

Қовушқоқ-оқувчан ҳолатда полимер куч таъсирида икки хил: эластик қайтара ва қовушқоқ қайтмас деформацияга учрайди. Ҳарорат күтарилиши билан полимер деформациясининг умумий қийматида қайтмас деформациянинг улуши узлуксиз ортиб боради. Умумий деформацияни  $\varepsilon_1$ , эластик ва қайтмас деформацияларни  $\varepsilon_{el}$  ва  $\varepsilon_{k-c}$  лар билан белгиласак:

$$\varepsilon = \varepsilon_{el} + \varepsilon_{k-c} \quad (12.25)$$

Умумий деформацияда  $\varepsilon_{k-c}$  нинт улуши катта була бошлаган ҳарорат теромеханик эгри чизикда полимернинг қовушқоқ-оқувчан ҳолатга ўтганини күрсатувчи буқилиш жойига түгри келади (107 - расмга қаранг).

Полимернинг қовушқок-оқувчан ҳолати факат ҳароратга эмас, балки полимернинг табиати, унинг молекуляр массаси ва молекуляр массавий тақсимоти, шунингдек эритма ёки суюқламанинг окишидаги кучланиш ва силжиш тезлигига ҳам боғлиқ. Шунинг учун полимернинг қовушқок-оқувчан ҳолатини факат биргина катталик, масалан, қовушқоқлик орқали тасвирлаб бўлмайди. Қовушқоқликнинг силжиш тезлиги ёки кучланишнинг силжиш тезлигига боғлиқлигини аниқлаб окиш эгри чизигини олгач полимернинг бу ҳолатини тавсифлаш мумкин. Энг оддий ҳолатда полимернинг силжиш кучланиши силжиш тезлигига мутаносиб бўлади, яъни кучланиш ўсиши билан силжиш тезлиги ортади:

$$\tau = \eta_0 \cdot V \quad (12.26)$$

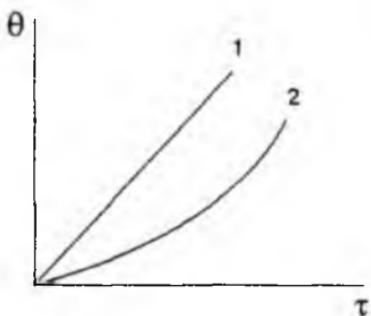
(12.26) тенглама Ньютон қонунининг ифодаси бўлиб, ундаги  $\tau$  – силжиш кучланиши,  $\text{Н}/\text{м}^2$ , Па;  $V$  – силжиш тезлиги,  $\text{с}^{-1}$ ;  $\eta_0$  – мутаносиблик коэффициенти бўлиб, одатда қовушқоқлик ( $\text{Нс}/\text{м}^2$  ёки Па с) дейилади. Қовушқоқлик полимернинг силжишига қаршилигини ёки унинг ички ишқаланишини характерлайди.

Ҳарорат ўзгармаса қовушқоқлик (яъни кучланишнинг силжиш тезлигига нисбати) деформацияланиш тартибига боғлиқ бўлмаслиги мумкин. Ушбу шартга жавоб берадиган муҳитларга *Ньютон суюқликлари* дейилади. Буларга кўпчилик қуйи молекуляр суюқликлар киради. 112 - расмда турли оқимларнинг эгри чизиқлари келтирилган. Бу графикдаги 1 - чизиқ молекуляр массавий тақсимоти қисқа бўлган полимерлар учун хос бўлиб, полимерлардан буюмлар тайёрлашда нисбатан кам учрайди. Одатда силжиш кучланиши ўсиши билан оқиш тезлиги Ньютон конунидагидан тезроқ ортади (112-расм, 2- эгри чизиқ). Оқиш жараёни шу эгри чизиқка тўғри келадиган полимерлар *псевдо-пластик суюқликлар* дейилади. Равшанки, 2 - эгри чизиқда ифодаланган оқиш тезланиши полимернинг қовушқоқлигини камайтирувчи структура ўзаришлари билан боғлиқ. Силжиш кучланиши қанча катта бўлса, қовушқоқлик шунча кам бўлади (113- расм, 2 - эгри чизиқ). Силжиш кучланиши ортиши билан камаювчи қовушқоқлик аномал қовушқоқлик, силжиш кучлани-

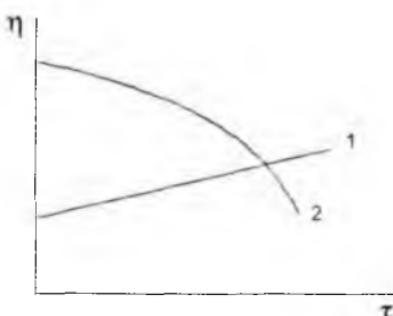
шига боғлиқ ковушқоқлик қиймати эса эффектив ковушқоқлик дейилади. Полимерларда қовушқоқликнинг аномал ўзгариши деформацияда содир бўладиган структура ўзгаришларининг натижасидир. Бундай ўзгаришларга, биринчи навбатда, молекуларапо боғлар воситасида вужудга келган фазавий турларнинг парчаланиши киради. Полимер системаларининг ковушқоқлиги ҳароратга ҳам боғлиқ. Полимернинг шишаланиш ҳароратидан анча юқори ҳароратларда қовушқоқлик ҳароратга экспоненциал равища боғлиқ бўлади:

$$\eta_0 = A \cdot e^{U/RT} \quad (12.27)$$

бу ерда,  $U$ -ковушқоқ оқувчанликнинг фаолланиш энергияси;  $A$ -мутаносиблиқ коэффициенти бўлиб, қовушқоқликнинг турли структура параметрларига, хусусан молекуляр массага боғланишини ўз ичига олади. Қовушқоқ оқувчанликнинг фаолланиш энергияси қовушқоқликнинг ҳароратга боғланиш графигини  $\lg \eta_0 - 1/T$  координаталарга чизиб аниқлаш мумкин.



112 - расм. Силжиш тезлиги  $V$  нинг силжиш кучланиши  $\tau$  га боғлиқлиги. 1 – идеал Ньютон суюқлиги; 2 – псевдопластик суюқлик.



113 - расм. Полимерлар ковушқоқлигининг силжиш кучланишига боғликлик турлари. 1 – Ньютон суюқлиги; 2 – псевдопластик суюқлик учун.

Бу фаолланиш энергияси сегментнинг иссиқлик таъсирида оладиган ва уни атрофдаги қўшниларидан ажратиш учун етарли бўлган энергияни кўрсатади. Полимернинг молекуляр массаси ортиши билан « $U$ » нинг қиймати молекуляр массага боғлиқ бўлмай қолади, лекин звенонинг кимёвий тузилишига боғлик

бўлади ва занжирнинг букилувчанлиги камайиши билан ортади. Масалан, қуи ва юқори зичликка эга бўлган полиэтиленларнинг окувчанлик фаолланиш энергиялари фарқ қиласди. Қовушқоқлик молекуляр массага боғлик, чунки у фаолланиш энергиясидан фарқли равишда макромолекуланинг барча сегментларини қўзғатишга сарф қилинган энергиялар йиғиндиси билан белгиланади. Молекуляр массанинг кичик қийматларида қовушқоқлик унга мутаносиб бўлади:

$$\eta_0 = K \cdot M_W \quad (12.28)$$

Молекуляр массанинг ортиши билан макромолекулаларнинг букилувчанлиги ортади. Натижада уларнинг узун занжирлари чигаллашиб ва ўзаро илашиб қола бошлайди. Молекуляр массанинг маълум қийматларидан бошлаб қовушқоқлик молекуланинг узунлашиши ҳисобигагина эмас, балки бир молекулага тўғри келадиган илашишлар ва қўзғалмас қисмларининг сони ортиши ҳисобига ҳам ўсиб боради. Шунинг учун молекуляр масса қовушқоқликка янада кўпроқ таъсир қиласди ва улар орасидаги боғланиш қуйидагича ифодаланади:

$$\eta_0 = K \cdot M^{3,4} \quad (12.29)$$

### **Аморф полимерларнинг шишасимон ҳолати**

Полимер совутилганда юқори эластик ёки қовушқоқ – окувчан ҳолатдан шишасимон ҳолатга ўтадиган хароратга *шишаланиш ҳарорати* дейилади. Моддаларнинг бошқа ҳолатлари каторида шишасимон ҳолатининг үрнини аниқлагач, полимер жисмлар мисолида унинг ўзига хос хусусиятларини кўриб чиқайлик. Полимерларнинг шишаланиши, қуи молекуляр моддалардаги каби, звеноларнинг иссиқлик харакати энергияси билан ўзаро (ички молекуляр ва молекулаларро) таъсир энергияси орасидаги нисбатга боғлик. Юқори молекуляр шишалар қуи молекуляр шишаларга нисбатан мураккаб манзарага эга. Қуи молекуляр суюкликларда шишаланиш барча молекулаларининг харакатчанлиги йўқолиши билан бошланса, полимер-

ларнинг шишаланиши учун ҳамма звенолар ҳаракатчанлигининг йўқолиши шарт эмас. Звеноларнинг бир қисми маълум даражада ҳаракат эркинлигини сақлаб қолади. Молекулалараро кучлар таъсирида ҳаракат эркинлигини йўқотган звенолар сони кам бўлганда полимер юқори эластик жисм холида бўлади. Уларнинг сони  $T_g$  яқинида кескин ортади ва полимер шишаланади. Шундан кейин ҳам кўпгина звенолар, занжир билан мустахкам боғлангани учун эркин юролмаса ҳам ҳаракатчан бўлиб қолади. Агар букилувчанлик ва қаттиқ занжирли макромолекулаларни солишиурса, макромолекуланинг букилувчанлиги ортиши билан полимер шиша ўзининг тузилиши ва хоссалари билан қуий молекуляр шишага яқинлашишини кўрамиз. Равшанки, занжирсимон молекула қанча букилувчан бўлса, ҳаракатчанлигини йўқотган звеноларнинг сони шунча кўп булиши лозим. Шунинг учун молекула қанча букилувчан бўлса, шишасимон ҳолатда полимер молекулалари шунча зич жойлашади, яъни полимер шунча мўрт бўлади. Улардан фарқли ўлароқ қаттиқ занжирли полимерларда молекулаларнинг ҳаракатланиши ва тахланиши қийин бўлади. Улар орасида «эркин фазо» – бўшлиқлар қолади. Полимернинг бундай «ғоваклиги» макромолекуланинг узунлиги, полимерланиш даражаси ўсиши билан ортади. Қаттиқ занжирли полимерларда шишаланиш ҳарорати ( $T_g$ ) билан мўртлик пайдо булиш ҳарорати ( $T_m$ ) орасида кескин фарқ намоён бўладики, қуий молекуляр шишаларда бу фарқ қарийб сезилмайди.

Полимер шишаларнинг қуий молекуляр шишалардан яна бир муҳим фарқи, уларнинг  $T_g$  дан паст ҳароратларнинг маълум оралиғида куч таъсирида ўнлаб ва ҳатто юзлаб фоизларга деформацияланишиди.

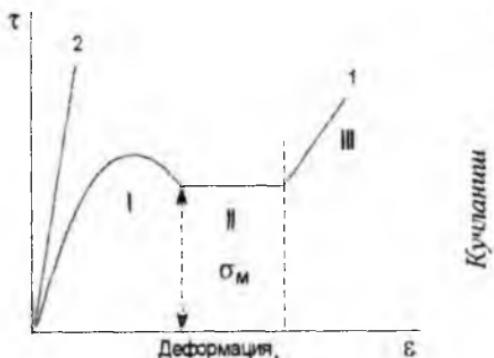
Биринчи босқичда полимер ҳамма қаттиқ моддалар каби кам чўзилади. Деформация молекулалараро масофалар ва валент бурчакларнинг узайиши ёки флюктуацион тутунларнинг озигина (узилмасдан) силжиши ҳисобига содир бўлади.

Кучнинг ортиши билан намунада бўйинча пайдо бўлади. Бўйинчанинг пайдо булиши эгри чизиқдаги максимумнинг пайдо булишига мос келади. Намунанинг ҳаммаси бўйинчага айлангунча, куч доимий қолгани холда, бўйинчанинг ўсиши давом этади (114 - расмнинг иккинчи қисми) ва иккинчи босқичда деформация юзлаб фоизга етади. Намуна қўйилган кучдан озод

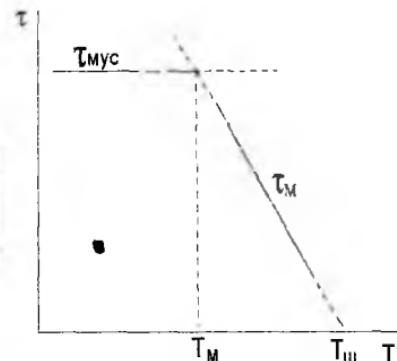
қилинса, у шишасимон ҳолатда бўлгани учун ўз-ўзича кискармайди, лекин айни намуна  $T_g$  дан юкори ҳароратларгача қиздирилса, сегментлар иссиқлик харакатига эга бўлиши билан қисқариб, ўзининг дастлабки ҳолатига келиши мумкин. Шундай қилиб, шишасимон полимернинг чўзилишида сегментларнинг куч йўналиши бўйлаб ориентацияланиши, яъни молекуляр гужумларнинг бурилиши содир бўлади. Бу ҳодиса юкори эластик деформацияга ўхшайди, бироқ гужумларнинг бурилиши иссиқлик харакати натижасида эмас, балки катта ташқи куч таъсирида мажбуран амалга ошади. Шу сабабли А.П. Александров таклифи билан шишасимон полимерларнинг катта деформацияланиш қобилияти **мажбурий эластиклик**, деформациянинг ўзи эса **мажбурий-эластик деформация** деб аталади. Мажбурий-эластик деформация тезлиги чўзилиш тезлигига тенг бўладиган кучланишга мажбурий-эластиклик чегараси ( $\sigma_m$ ) дейилади. Бўйинча шаклланиб бўлиши билан жараённинг III босқичи бошланади: намуна бир бутунлигича чўзилади, энди устмолекуляр структураларнинг қайта тузилиши содир бўлмайди. Полимернинг III босқичидаги деформацияси қаттиқ моддаларники каби биринчи босқичдагидек бўлади, фактат шу вақтда ориентирланган ҳолатда туради. *Полимер шишааларининг муртлиги*. Одатда ойна шишаси доим мўрт бўлади, органик шиша ташлаб юборилса ҳам синмайди. Демак, шишасимон полимерлар силикат шишага нисбатан камрок муртликка эга. Мўртлик ва уни ўзгартириш усулларига таъриф берайлик: мўртлик шишасимон полимерларнинг мажбурий-эластик чегарасидан кичикроқ деформацияларда синиш хусусиятидир. Полимернинг мажбурий - эластиклик чегарасига эришган дақиқасидаги парчаланиш ҳароратида мўртлик ҳарорати  $T_m$  ни аниқлаш учун мажбурий - эластиклик чегарасининг ҳароратга боғлиқлик графиги чизилади.

115 - расмда ҳарорат пасайиши билан  $\sigma_m$  нинг ортиб бориши куриниб турибди. Бунинг сабаби ҳарорат пасайиши билан занжирнинг айрим қисмлари қайта гурухланиши учун кўпроқ кучланиш талаб қилинади. Бошқача айтганда паст ҳароратларда кўйилган куч таъсирида макромолекуланинг айрим қисмлари қайта жойлашгунча макромолекула парчаланади, яъни жисм синади.  $T_m$  дан паст ҳароратларда мажбурий - эластиклик бўлмайди ва бу вақтда мўрт бўлиб қолган полимернинг мус-

таҳкамлиги  $\tau_{m_{\text{ус}}}$  аниқланади.  $\sigma_M$  ва  $\sigma_{m_{\text{ус}}}$  ларнинг ҳароратга боғлиқлик чизикларининг кесишиш нуқтаси мўртлик ҳароратидир ( $T_m$ ). Мўртлик ҳарорати ҳам  $T_w$  каби молекуляр массага боғлиқ бўлиб, кичик молекуляр массаларда (олигомерларда)  $T_w$  ва  $T_m$  нинг кийматлари бир хил бўлади.



114-расм. Шишасимон полимернинг мўртлик ҳароратидан юқори (1) ва паст (2) ҳароратларда чўзилиш эгри чизиги.  $\sigma_M$  - мажбурий эластик чегара.



115-расм. Ҳароратнинг мустаҳкамлик  $M_{m_{\text{ус}}}$  ва мажбурий эластиклик чегараси  $\tau_m$  га таъсири.  $T_m$  – чизикларнинг кесишиш нуқтаси.

Молекула узунлиги катталашиб қайишқоқлик пайдо бўлиши билан  $T_w$  нинг киймати  $T_m$  га нисбатан тезроқ ўсади ва мажбурий эластикликнинг ҳарорат оралиғи пайдо бўлади. Полистиролни эса маҳсус модификация қилмай туриб ишлатиб бўлмайди, чунки унинг  $T_w=100^{\circ}\text{C}$ ,  $T_m=90^{\circ}\text{C}$ .

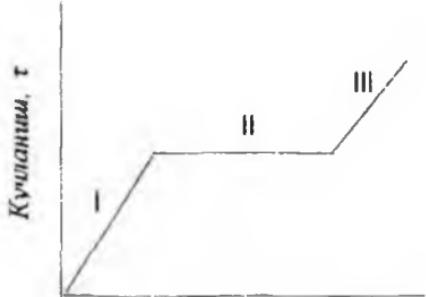
### Полимерларнинг кристалл ҳолати ва уларнинг механик хоссалари

Юқоридаги бўлимларда полимерларнинг бир фазали система марининг хоссалари мухокама қилинди. Кўриб чиқилган уч ҳолат полимерларнинг аморф фазасига тўғри келади. Энди кўпгина полимерларда мавжуд бўлиши мумкин бўлган фазавий ҳолат – кристалл ҳолатнинг тавсифига ўтамиз.

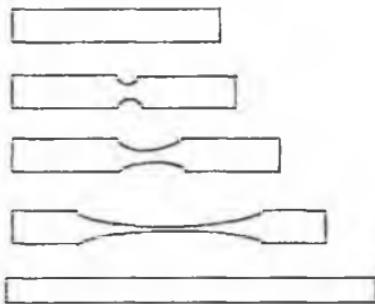
Куйи молекуляр бирикмаларни амалда 100% кристалланган ҳолатга ўтказиш мумкин. Полимерлар эса тұла кристалланиши мумкин эмес. Уларда юкори тартибли кристалл қисмлар, албатта, бетартиб аморф қисмлар билан биргаликта мавжуд бұлади. Аморф қисмларнинг мавжудлиги кристалл полимерларнинг физик-механик хоссаларига мухим таъсир күрсатади. Масалан, кристалл полимерларда каттиқлик билан бир қаторда эгилув-чанликнинг бўлиши (аморф қисмлар мавжудлигидан) бу полимерларнинг муртлигини камайтиради. Кристалл полимерларда сегментлар ҳаракатчанлигининг чекланғанлиги уларнинг механик хоссалари шишасимон полимерларниңга үхшаш бўлишига сабаб бўлади.

Шишасимон полимерлардаги каби кристалл полимерларнинг ҳам кучланиш - деформация эгри чизиги уч қисмдан иборат (116 - расм). Биринчи босқичда кристаллитларнинг тузилиши бузилмаган ҳолда намунанинг чўзилиши содир бўлади. Бунда бир неча фоизгача эластик деформация бўлади: кам кристалланган полимерларда эса бир неча ўн фоизгача боради. Кристалл полимернинг кейинги чўзилишида бўйинча ҳосил бўлади ва астасекин намуна бўйинчага айланади (иккинчи босқич), бу босқичда кучланиш доимий бўлади (116, 117 - расмлар). Агар намунада бир қанча микроваклар бўлса, бўйинча бир неча ерда ҳосил бўлиши мумкин ва бу вақтда эгри чизикнинг шакли ўзгармайди. Бўйинча пайдо бўла бошлайдиган кучланишга оқувчанлик чегараси  $\sigma_t$  дейилади. Сўнгги учинчи босқич шаклланган бўйинчанинг деформациясига тўғри келади ва бунда сегментлари куч йўналиши бўйлаб жойлашмаган кристаллитларнинг узилкесил синиши кузатилади. Жараён юкори ориентирланган намунанинг узилиб кетишига кадар давом этади. Шундай қилиб, «бўйинча» нинг ҳосил бўлиши ва ўсиш жараёни полимернинг куч таъсирида ўзига хос қайта кристалланиш, янги фазавий ўзгаришdir. Янгидан ҳосил бўлган кристаллитлар дастлабки кристаллитлардан анизотроп жойлашиши билан фарқ қиласади.

Кристалл полимернинг чўзилиш эгри чизигидаги максимумга тўғри келадиган кучланишга қайта кристалланиш кучланиши дейилади ва у полимернинг мухим механик тавсифи ҳисобланади.



116-расм. Кристалл полимерларнинг чўзилиш эгри чизиги.



117-расм. Кристалл полимерни чўзганда бўйинча хосил бўлиши.

Ҳарорат ва полимернинг молекуляр массаси кристалл полимернинг деформация жараёнига кучли таъсир кўрсатади. Жуда паст ҳароратларда намуна биринчи боскичдаёқ узилади, чунки ҳарорат пасайиши билан қайта кристалланиш кучланиши ўсади ва полимер пишиқлигидан катта бўлиб колади ва қайта кристалланиш бошлангунча узилиш содир бўлади. Ҳарорат кўтарилиши билан «бўйинча» пайдо бўлади, лекин қайта кристалланиш кучланиши билан полимернинг пишиқлиги тахминан тенг бўлгани сабабли «бўйинча»нинг ўсиш даврида полимер узилиб кетади. Суюкланиш ҳароратига яқин ҳароратларда, аморф қисмларнинг таъсири ортиши билан чўзилиш эгри чизиги юкори эластик полимернинг эгри чизигига ўхшаш шаклга киради.

Турли молекуляр массага эга бўлган кристалл тузилишли полимергомологларнинг чўзилиш эгри чизиклари устма-уст тушади, факат чизиксимон макромолекулаларнинг узунлиги билан узилиш чоғидаги деформация қиймати камайиб боради. Молекуляр массаси кичик бўлган полимер намуналари бўйинча пайдо бўлишидан аввал кичик деформацияларда узилади.

Ориентирланган кристалл полимерлар (толалар, пардалар ва ҳ.к.) ишлаб чиқаришда ҳарорат ва молекуляр массанинг механик хоссаларга таъсири хисобга олинади. Агар полимерда «бўйинча» пайдо бўлиши учун жуда юкори ҳарорат талаб қилинса, айни мақсадга юкори молекуляр массага эга бўлган худди шундай тузилишли полимер билан эришиш мумкин.

## Термомеханик усулнинг амалий аҳамияти

Бу усулнинг афзаллиги шундаки, полимер материалларнинг шишаланиш ва оқувчанлик ҳароратлари каби мухим характеристикаларини оддий ва жуда тез аниқлаш имконини беради. Термомеханик усул ёрдамида полимер структуралана олиш, кўндаланг боғлар ҳосил бўлишининг бошланиш ва тўлик қотиш ҳароратини аниқлаш мумкин. Узгармас ҳароратда полимернинг деформацияланиш қиймати бўйича ҳар хил вакт оралиқларида кўндаланг боғлар ҳосил бўлиш тезлиги ҳақида фикр юритиш мумкин. Бу характеристикаларни билиш полимерларнинг технологик хоссаларини баҳолаш учун жуда мухим.

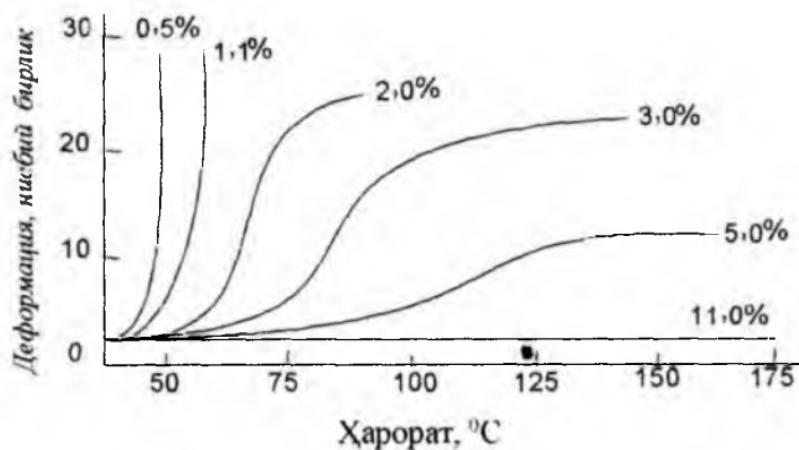
Поликонденсатланиш ва полимерланиш реакцияларини ўрганишда термомеханик усул қовушқоқликни ўлчашга асосланган усулга нисбатан катта афзалликка эга, чунки қовушқоқлик бўйича кўндаланг боғлар ҳосил бўлишигача бўлган жараён тўғрисида маълумот олиш мумкин.

Термомеханик усул ёрдамида турли хил моддаларнинг полимерлар қотишига таъсирини ўрганиш мумкин. Масалан, 118-расмда уротропиннинг фенолформальдегид олигомерлари қотишига таъсири кўрсатилган. Расмдан кўриниб турибдики, уротропин 1,1% бўлганда ҳам полимер қовушоқ-оқувчан ҳолатга ўтиш қобилиятини сақлаб қолади. Уротропиннинг катта микдорларида фазовий тўр ҳосил бўлиши ҳисобига полимер оқувчанлигини йўқотади. Киритилаётган қотирувчи микдорининг ортиши билан шишаланиш ҳарорати анча юқори ҳароратлар томонига сурлади; бунда бир вақтнинг ўзида эластиклик модули ортади. Уротропиннинг катта микдорларида юқори эластик деформация содир бўлмайди.

Булардан ташқари каучуклар, резиналар ва пластик массаларнинг технологик хоссаларига пластификаторлар, тўлдирувчилар ва бошқа ингредиентлар таъсирини ҳам ўрганиш мумкин.

Термомеханик усулдан силикон каучукларига  $\gamma$ - нурининг таъсирини ўрганишда ҳам фойдаланилган. Бунда  $\gamma$  - нурлари таъсирида силикон каучукларида  $-45^{\circ}\text{C}$  да содир бўладиган кристалланишга халал берувчи турлар ҳосил бўлиши кўрсатиб берилган. Нурлантирилган чокланган каучуклар шу ҳароратда

кристалланмайди ва - 125°C гача ( $T_{\text{ш}} = -125^{\circ}\text{C}$ ) эластик хоссасини саклайди.



118- расм. Фенолформальдегид олигомерларнинг қотишга уротропин микдорининг (эгри чизиклардаги ракамлар) таъсири.

### Полимерларнинг кимёвий тузилиши ва шишаланиш ҳарорати

Шишаланиш ҳарорати занжирнинг кинетик букилувчанлиги ва молекулалараро таъсир энергиясига таъсир килувчи полимернинг тузилиши ва қутбланганлигига боғлиқ. Кўйида баъзи полимерларнинг шишаланиш ҳароратлари келтирилган:

	$T_{\text{ш}}, ^{\circ}\text{C}$
Табиий каучук . . . . .	- 70
Полиизобутилен . . . . .	- 74
Бутилкаучук . . . . .	- 69
Полиизопрен (СКИ каучуги) . . . . .	- 70
Полибутадиен (СКБ каучуги) . . . . .	- 40
Полихлоропрен . . . . .	- 40
Полистирол . . . . .	- 100
Поливинилхлорид . . . . .	- 80
Полиметилметакрилат . . . . .	- 100
Поливинилацетат . . . . .	- 28

Политетрафторэтилен (фторопласт-4) . . . . .	- 150
Силикон каучуги . . . . .	- 120
Поливинилиденхлорид . . . . .	- 17
Целлюлоза . . . . .	> Т <sub>парч.</sub>
Полиакрилонитрил . . . . .	> Т <sub>парч.</sub>
Целлюлоза ацетати . . . . .	> Т <sub>парч.</sub>

Кутбиз полимерлар юқори кинетик букилувчанликка эга ва айланиш потенциал түсиги катта бўлмагани учун, занжир букилувчанлиги анча паст ҳароратларгача ҳам сакланади. Шунинг учун букилувчан занжирни қутбланмаган полимерлар паст шишаланиш ҳароратлари (-70°C атрофида) билан характерланади.

Ҳатто жуда сийрак жойлашган кутбли гурухлар молекулалараро таъсирни кучайтиради ва шишаланиш ҳароратини оширади. Масалан, кутбли гурухлар микдори полимер шишаланиш ҳароратининг ортишига олиб келади, жумладан поливинилхлорид учун Т<sub>ш</sub>=80°C. Акрилонитрил ва бутадиеннинг қатор со-полимерлари Т<sub>ш</sub> СН гурухлар сони ортиши билан кўтарилади:

СКН - 18 . . . . .	- 50
СКН - 26 . . . . .	- 30
СКН - 40 . . . . .	- 20

Кутбли гурухларнинг жойлашиши катта аҳамият касб этади: агар қутбли гурухларнинг электр майдони ўзаро компенсацияланса, занжир етарли кинетик букилувчанликка ва, демак, паст шишаланиш ҳароратига эга бўлади. Бу ҳолатларни қўйидағи мисоллар билан тасвирлаш мумкин. Поливинилхлорид ва поливинилиденхлоридни таққослайлик Поливинилхлоридда С - СІ кутбли боғлар носимметрик жойлашган, занжир қаттиқ ва шишаланиш ҳарорати 80°C га тенг. Поливинилиденхлоридда эса С - СІ кутбли боғлар симметрик жойлашган булиб, занжир кинетик букилувчан ва шишаланиш ҳарорати - 17°C ни ташкил этади. Политетрафторэтиленнинг шишаланиш ҳарорати, яъни барча С-СІ кутбли боғлари симметрик жойлашган полимер учун - 150°C га тенг. Кутбли гурухлари носимметрик жойлашган кучли кутбли полимерларда (целлюлоза, целлюлоза ацетати ва нитрати, полиакрилонитрил ва бошқалар) шишаланиш ҳароратлари жуда юқори булиб, ҳатто уларнинг парчаланиш ҳароратидан юқори соҳаларда ётади.

Қатор ҳолларда деярли бир хил дипол моментли ўриндошларга эга полимер занжирлари турли кинетик букилувчанлик намоён қиласи ва, демак, ҳар хил шишаланиш ҳароратига эга бўлади. Бунга мисол килиб поливинилацетат ва поливинилхлоридни келтириш мумкин. Поливинилхлориднинг занжирлари поливинилацетатга қараганда анча каттиқ бўлгани учун унинг шишаланиш ҳарорати жуда юқори. Винилхлорид ва винилацетат сополимерлари оралиқ шишаланиш ҳароратига эга.

Шишаланиш ҳароратига амалда занжир букилувчанлигини йўқка чиқарувчи звенолар айланишини қийинлаштирувчи катта ўлчамли ўриндошлар катта таъсир ўтказади. Полимер занжирининг бу ҳолда букилувчанликни намоён қилиши учун жуда юқори ҳароратларгача киздириш талаб қилинади, яъни бундай полимерларнинг шишаланиш ҳарорати жуда юқори бўлиши лозим (полистиролнинг шишаланиш ҳарорати 100°C). Бутадиен ва стирол сополимерларида  $T_g$  занжирда фенил ядролари сонининг ортиши билан аста-секин кўтарилади:

	$T_g$ , °C		$T_g$ , °C
СКС – 10 . . . . .	- 80	СКС . . . . .	- 4
СКС – 30 . . . . .	- 72	СКС – 80 . . . . .	+ 14
СКС – 50 . . . . .	- 46	СКС – 90 . . . . .	+ 34
СКС – 60 . . . . .	- 24		

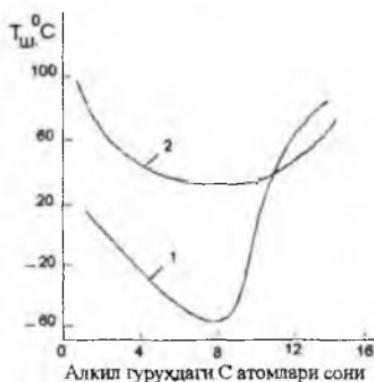
Айни бир углерод атомида фенил ва метил ўриндошларнинг мавжудлиги янада фазовий қийинчилкларга олиб келади ва шишаланиш ҳарорати кўтарилади. Масалан, поли- $\alpha$ -метилстирол полистиролга қараганда анча юқори шишаланиш ҳароратига эга. Худди шундай ҳолат битта углерод атомида метил радикали ва COOR гурӯҳ тутган звенолардан иборат полимерларда ҳам кузатилади. Полиакрилатларга нисбатан полиметакрилатларнинг шишаланиш ҳарорати анча юқори:

	$T_g$ °C		$T_g$ , °C
Полиметилакрилат . . . . .	- 7	Полиметилметакрилат .	- 100
Полиэтилакрилат . . . . .	- 20	Полиэтилметакрилат .	- 50
Полибутилакрилат . . . . .	- 40	Полибутилметакрилат .	- 8

Кутбли гурухларнинг кутбсиз гурухлар билан түсилиши молекулаларо таъсир энергиясини камайтиради ва  $T_w$  ни пасайтиради. Бу билан молекулаларо таъсир жуда суст бўлган силикон каучукларнинг шишаланиш ҳарорати пастлигини тушунтириш мумкин. Полиакрилатлар ва полиметакрилатлар алкил радикаллари ўлчамларининг ортиши билан  $C-O-C$  кутбли боғ тўсилади ва  $T_w$  пасайди, лекин алкил радикалининг маълум ўлчамидан бошлаб,  $T_w$  нинг кўтарилиши кузатилади, бу катта ўриндошлар мавжудлиги оқибатида стерик қийинчиликлар келиб чиқишидан деб тушунтирилади (119 - расм). Занжирларнинг ўта тармоқланганлиги ҳам стерик қийинчиликлар келтириб чиқаради, шунинг учун ҳам, масалан, тармоқланган полибутадиенлар чизиқсимонларга қараганда анча юқори шишаланиш ҳароратига эга. Сополимерлар учун шишаланиш ҳароратини қуидаги формула билан хисоблаш мумкин:

$$\frac{1}{T_w} = \frac{w_1}{T_{w,1}} + \frac{w_2}{T_{w,2}} \quad (12.30)$$

бу ерда  $T_{w,1}$  ва  $T_{w,2}$  – мос гомополимерларнинг шишаланиш ҳароратлари;  $w_1$  ва  $w_2$  – сополимерлардаги мономер қолдиқларининг масса улуши. Кристалл полимерларнинг шишаланиш ҳарорати доимо уларнинг кристалланиш ҳароратларидан паст бўлади.



119-расм. н – алкилакрилатлар (1) ва н – алкилметакрилатлар (2) полимерлари шишаланиш ҳароратининг алкил гурухлар сонига боғлиқлиги.

## Полимерларни пластификациялаш

Маълум комплекс хоссали полимер материалларни олиш нафакат турли кимёвий тузилишга эга полимерлар синтези ва уларни кимёвий модификациялаш билан, балки мазкур хоссаларни таъминловчи структуралар ҳосил қилиш билан ҳам боғлиқ. Полимерларни структуравий модификациялашнинг муҳим усусларидан бири материалнинг эластиклик ва совуққа чидамлилигини яхшиловчи ҳамда уларни қайта ишлашни енгиллаштирувчи *пластификациялашдир*, яъни полимерларга турли хил суюқлик ва қаттиқ жисмларни (*пластификаторлар*) киритишнинг амалий вариантидир. Пластификациянинг физик-кимёвий моҳияти система қовушқоқлигининг ўзгариши, молекулалар букилувчанлигининг ортиши ва устмолекуляр структураларнинг ҳаракатчанлигидан иборат, бу эса шишаланиш ва окувчанлик ҳароратларининг ортишига ҳамда материалларнинг мутаҳкамлик, дизлектрик йўқотиш, мўртлик ва шунга ўхшаш барча хоссаларининг ўзгаришига олиб келади. Пластификаторлар полимерни синтез қилишдан аввал мономер аралашмасига ёки дисперс ҳолатдаги (латекслар) тайёр полимерга эритма ёки суюқламага киритилади. Кўпчилик ҳолларда пластификатор танлашдаги асосий талаблардан бири унинг полимер билан термодинамик мойиллиги ҳисобланади, лекин баъзи ҳолларда самарали пластификаторлар бўлиб полимерга паст термодинамик мойилликка эга ёки у билан амалда мойилликка эга бўлмаган моддалар ҳам чиқиб қолади. Биринчи ҳолатда пластификациялаш молекуляр, иккинчи ҳолатда эса – устмолекуляр (структурали) даражада амалга ошади.

Пластификациялашнинг молекуляр механизми ҳақида мавжуд тасаввурлар полимерларнинг қовушқоқ-окувчан ва шишаланиш назариялари билан чамбарчас боғланган. Журков фикрича, кутбли полимерларни пластификациялаш механизми макромолекулалар кутбли функционал гурухларининг пластификатор молекулалари томонидан тўсилишидан иборат, бу фазовий тўрлар тугунлари ҳосил бўлишининг олдини олади.

Журков фикрича, пластификация полимернинг шишаланиш механизми билан боғлиқ ва қутбли полимернинг шишаланиш ҳарорати қўшни занжирнинг кутбли гурухлари таъсири билан

белгиланади. Бундай полимер учун қутбли суюқлик пластификатор бўла олади. Полимернинг қутбли гурухлари пластификатор қутбли гурухлари билан сольватланади, бунда занжирнинг ҳар бир қутбли гурухи пластификаторнинг 1 – 2 та молекуласини мустаҳкам боғлайди. Пластификатор молекулалари билан тўсилган қўшни занжирнинг қутбли гурухлари ўзаро таъсираша олмайди; полимер занжирида эркин қутбли гурухлар сони камаяди, шунинг учун шишаланиш механизмига мувофик полимер анча паст ҳароратда шишаланади ёки қотади.

Агар пластификаторлар молекулалари ўлчами бўйича бирбиридан катта фаркланмаса ва турли қутбли гурухлар ( $-OH$ ,  $-COOH$ ,  $>CO$  ва х.к.) тутса ва уларнинг ҳар бири полимер занжирининг битта қутбли гурухини сольватлай олса, уларнинг таъсирашишига йўл бермайдиган гурухлар сони ҳам шунча бўлади. Бу ҳолда шишаланиш ҳарорати  $\Delta T_w$  нинг пасайиши киритилган пластификатор моллар сони (мол.%)га мутаносиб бўлиши лозим. Шу назарияга кўра:

$$\Delta T_w = K \cdot n \quad (12.31)$$

бу ерда,  $\Delta T_w$  – шишаланиш ҳароратининг пасайиши;  $n$  – пластификаторнинг моллар сони;  $K$  – пластификатор табиатига боғлиқ бўлмаган коэффициент (тeng моль улушлар қоидаси).

Каргин ва Малинский фикрича, қутбсиз полимерлар учун пластификаторнинг роли фазовий қийинчиликларнинг камайиши хисобига сегментлар ҳаракатчанлигининг ортишидир. Бу ҳолда:

$$\Delta T_w = K \cdot \varphi \quad (12.32)$$

бунда,  $\varphi$  – пластификаторнинг ҳажмий улуши;  $K$  – пластификатор табиатига боғлиқ бўлмаган коэффициент (тeng ҳажмлар қоидаси). Тенг ҳажмлар қоидаси нисбатан тор доирадаги концентрациялар учун бажарилади.

Полимерда эркин ҳажм роли ҳақидаги тасаввурларга асосланган назарий ҳолатлар анча умумий характерга эга. Бу тасаввурларга кўра, пластификаторнинг киритилиши полимернинг эркин ҳажмини оширади, бу эса сегментлар ҳаракатчан-

лигини тезлатади ва бу шишаланиш ҳамда окувчанлик қийматларининг камайишига олиб келади.

Пластификаторлар киритилиши билан ечиладиган асосий вазифалардан бири полимерни қайта ишлашни яхшилашдан иборат. Шунинг учун пластификаторнинг полимер қовушқоқлигига таъсири катта амалий қизикиш уйготади. Шу вақтгача бу соҳанинг умумий назарияси яратилмаган. Бики фикрича:

$$\eta \sim \varphi^4 \cdot f(V_{E_X}) \quad (12.33)$$

Бунда  $\varphi$  – полимернинг ҳажмий улуси;  $f(V_{E_X})$  – пластификацияланган полимер эркин ҳажмининг мураккаб функцияси. Краусу ва Гувер фикрича:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \varphi^{3.4} \left( \frac{\mu}{\mu_0} \right) \cdot \left( \frac{(S^2)}{(S_0^2)} \right)^{0.4} \quad (12.34)$$

бу ерда,  $\eta$  ва  $\eta_0$  – пластификацияланган ва пластификацияланмаган полимерларнинг берилган ҳароратдаги қовушқоқлиги;  $\varphi$  – полимернинг ҳажмий улуси;  $\mu$  ва  $\mu_0$  – ишқаланишнинг сегментал коэффициентлари;  $(S)$  ва  $(S_0)$  – пластификацияланган ва пластификацияланмаган полимерларнинг ўртача квадратик инерция радиуси.

(12.34) тенгламадан кўриниб турибдики, ёмон эритувчи (пластификатор) қовушқоқликни яхши эритувчига нисбатан кучлироқ камайтиради, чунки яхши эритувчидаги макромолекуляр ўралманинг ўлчами ( $S$ ) катта бўлади. Пластификатор самарадорлиги мезони сифатида шишаланиш ҳароратининг пасайиши (депрессия) –  $\Delta T_m$  қиймати энг кўп ишлатилади: депрессия қанча катта бўлса, пластификациялаш самарадорлиги шунча юқори бўлади. Полимер депрессияси  $\Delta T_m$  ни полимернинг шишаланиш ҳарорати  $T_w$  ни пластификаторни боғловчи қатор эмпирик формулалар таклиф қилинган. Булардан бири Энкел формуласи:

$$\frac{1}{T} = C_n \frac{1}{T_w} + C_m \frac{1}{T_{mz}} \quad (12.35)$$

бу ерда,  $T$ ,  $T_{\text{ш}}$  ва  $T_{\text{пл}}$  – пластификацияланган полимер, тоза полимер ва пластификаторнинг шишаланиш ҳароратлари;  $C_n$  ва  $C_{\text{пл}}$  – тоза полимер ва пластификаторнинг массавий концентрациялари.

Пластификаторлар орасида ароматик дикарбон кислоталар (күпроқ фтал кислотаси) ва алифатик спиртларнинг, алифатик кислоталар ва алифатик спиртларнинг мураккаб эфирлари, гликоллар эфирлари, фосфат кислота эфирлари, полизэфирлар (молекуляр массаси 800 дан 30 000 гача бўлган), ўсимлик мойлари, шу жумладан эпоксидирланганлари, нефтни қайта ишлаш маҳсулотлари – нафтен ва ароматик нефть ёғлари, парафинлар ва хлорланган парафинлар жуда кенг тарқалган.

Пластификаторларнинг асосий «истеъмолчиси» (саноатда ишлаб чиқариладиган умумий маҳсулот ҳажмининг 70% игача) пластификацияламай амалда ишлатиш мумкин бўлмаган поливинилхлорид ҳисобланади. Ундан ташқари, поливинилхлоридли композициялар таркибида пластификатор табиати ва миқдори улар асосида ишлаб чиқариладиган маҳсулотларнинг хаддан ташқари кенг ассортиментини белгилайди; буларга кабель пластикати, сунъий чарм, парда ашёлари, пол қопламалари, тиббиёт анжомлари, яримутказгич мембраналарни киритиш мумкин.

Пластификациялашнинг структуралараро механизми бўйича полимер билан мойилликка эга бўлмаган пластификатор уст-молекуляр структуралар ичига киролмай, улар сиртида тақсимланиб микробушликларни тўлдиради. Бундай пластификаторларнинг характерли аҳамияти жуда кичик миқдорда ишлатилганда ҳам уларнинг юқори самарадорлигидадир. Масалан, целлюлоза нитратига 0,05% миқдорида кастрор ёғи қўшилганда унинг шишаланиш ҳароратини  $80^{\circ}\text{C}$  га пасайтиради. Қатор олимларнинг фикрича, структуралараро пластификацияланганда пластификатор сурков мойи сифатида ишлаб, структуравий ҳосилалар ҳаракатини енгиллаштиради ва ишқаланувчи сиртларни мойлагандаги қонуниятларга тулиқ бўйсунади. Масалан, хусусан ишқаланиш кучлари сурков моддасининг қовушқоғлиги қанча катта бўлса, шунча кичик бўлади.

Ҳар қандай пластификатор хилини танлашдаги асосий шарт, полимернинг кимёвий барқарорлигидан қолишмайдиган, танлан-

ган модданинг жуда паст учувчанлиги ва кимёвий барқарор-лигини таъминлайдиган узок таъсирга эгалиги ҳисобланади. Булардан ташкари, пластификатор «терлаши», яъни полимердан чиқиб кетиши, ёғлар, эритувчилар ва совунлар таъсирида полимердан экстракцияланиб ювилиб кетиши керак эмас.

## **Композицион полимер материаллар. Тўлдирувчилар ва уларнинг полимерлар физик-механикавий хоссаларига таъсири**

Асосий полимер компонент билан бир қаторда компонентларни бирлаштирувчи ёки модификацияловчи компонентлар тутган композицион материаллар табиатда кенг таркалган ва жуда қадимдан маълум. Амалдаги ҳар қандай замонавий конструкцион ёки қурилиш материали композициядан иборат. Бу якка юқори молекуляр бирикмаларга эмас, балки полимер – боғловчидан ташқари тўлдирувчилар, стабилизаторлар, пигментлар ва ҳ.к. тутган полимер материалларга ҳам тұлиқ мос келади; тўлдирувчилар каттиқ, суюқ ёки газсимон (пенопластларда) бўлиши мумкин.

Тўлдирувчили полимер композициянинг мустаҳкамлиги полимерни тўлдирувчи билан боғловчи макромолекулаларо ва адгезия кучлари (ёпишиш) орасидаги когезия кучларига боғлиқ.

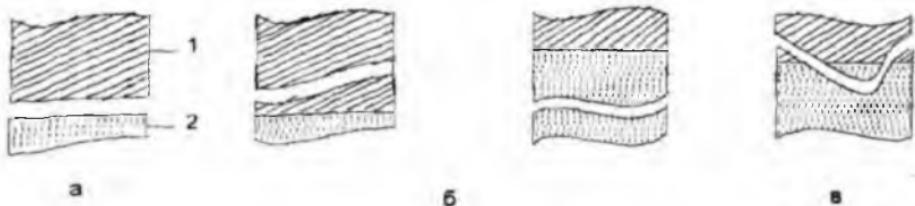
Молекулаларо ва кимёвий таъсирлар натижасида вужудга келган турили хил материалларнинг тортишиб боғланиши «адгезия» атамаси билан номланади; агар туташувчи сатхлар бир хил табиатли бўлса, «автоадгезия» дейилади. Адгезия туфайли елимловчи моддалар (адгезив) воситасида қаттиқ жисмларнинг (субстратлар) бир-бири билан ёпишиши ва лок-бўёқларнинг парда ҳосил қилиб сиртларда копламалар ҳосил қилиши содир бўлади.

Адгезион бирикманинг мустаҳкамлиги фазалар чегарасидаги молекулаларнинг таъсиридангина эмас, бошқа қатор омиллар (адгезион бирикманинг шаклланиш шароити, юзаларнинг туташиш вақти, юкни қўйиш тезлиги ва ҳ.к.)га ҳам боғлиқ; бириктирилган материалларнинг механик хоссалари катта аҳамиятга эга, чунки қаттиқ сиртдаги куч майдон таъсири остида улар структурасининг ўзгариши натижасида, алоҳида олинган

материалларга караганда хоссалари билан фарқ килиши мүмкін, бу узоқ таъсир эффекти дейилади.

Узилиш қаерда содир булишига күра: *адгезион емирилиш* – адгезив субстратдан тұлғы ажралади, *когезион* – адгезив ёки субстрат хажмида узилиш ва *аралаш* – бир вақтда адгезион ҳам когезион емирилиш қабул қилинган (120 - расм).

Адгезия натижасыда полимер композициянинг тұлдирувчи турган жойларда занжирларни бир-бiri билан боғловчи ва намунанинг узилиш жараёнида валент кучлар қатнашишини оширувчи үзига хос түгунлар ҳосил бўлади. Умумий холда мустаҳкамликнинг ортиши адгезия иши когезия ишидан катта бўлганда намоён бўлади. Макромолекулалар занжирлари харакатчанлигининг чекланиши ва қаттиқ тұлдирувчининг сирти таъсирида юқори когезияли тартибланган структуралар ҳосил булиши мухим роль үйнайди. Бундан ташқари, полимернинг тұлдирувчи заррачалари орасидаги юпқа катлами материални заифлаштирувчи йирик кристаллик структуралар юзага келишини кийинлаштиради ва емирилиш марказлари муртаги бўлмиш структуралар нуқсонлари ҳосил бўлиш эхтимоллигини камайтиради. Санаб үтилган омиллар ҳар бирининг нисбий улуши тұлдирилган система структураси ва таркибининг үзига хослигига турлича боғлиқ бўлиши мүмкин.



120 - расм. Адгезион бирикманинг емирилиш схемаси:

1 – адгезив; 2 – субстрат; а – адгезион емирилиш;  
б – когезион емирилиш; в – аралаш емирилиш.

Аралаштириш вактида тұлдирувчининг ҳар бир заррачаси полимер пардаси билан қопланади, бунда макромолекулалар қутбli гурухлари билан тұлдирувчининг қутбli гурухларига караб ориентирланади. Бу эмульсион полимерланишдаги мицеллаларда эмульгатор молекулаларининг ориентирланишини эсла-

тади. Тұлдирувчининг сиртини олдиндан кайта ишлаш катта ақамиятга зға; бу унинг полимер билан алоқасини кучайтиради ва полимер - тұлдирувчи чегарасидаги сиртнинг эркин энергиясини камайтиради. Бу холат адгезион узилиш ишини оширишга - полимерни толасимон тұлдирувчига пайвандлаш, шиша толани гидроксил гурухларнинг кремнийорганик бирикмалар ёки изоцианатлар ва бошқалар билан гидрофобланиши ҳисобига олиб келади. Шунга үхаш эфектіга тұлдирувчи сифатида вискоза корди (- СООН гурухларнинг целлюлоза - ОН гурухлари билан таъсирашылуви) ишлатыб каучук макромолекулаларига карбоксил гурухлар киритиш билан эришилади.

Әнг катта мустаҳкамлық эффектига мономолекуляр парда ҳосил қылған ҳолларда эришилади, чунки тұлдирувчи сиртнинг ориентирловчи харакати масофа ортиши билан камайиб боради ва амалда макромолекулалар биринчи каватидан нарига таркамайды. Агар тұлдирувчи етарли миқдорда бўлса, унинг заррачалари орасида юксак ориентирланган бимолекуляр парда ҳосил бўлади.

Шундай килиб, полимер композицияга тұлдирувчи кири-тилганды унинг механик мустаҳкамлигининг ортиши полимер қавати қалинлигининг камайиши ва макромолекулалар ориен-тацияланиши оқибатида адгезия кучлари ва полимернинг мустаҳкамланиши билан боғлиқ. Адгезия кучлари 3000 кг/см<sup>2</sup> гача етиши туфайли композициядаги ҳар бир компонентнинг техник мустаҳкамлигидан юқори бўлади.

Композициянинг механик хусусиятини белгиловчи тұлди-рувчи структураси (анизотроплик, толасимонлик, қатламли тузилиш) ва бошқа омиллар катта ақамиятга зға. Шунинг учун тангачаларга осон парчаланувчи графит тутувчи резиналарда полимерга юқори адгезияли бўлишига карамай тұлдирувчи эффектини күпайтирувчи тальк жуда кам қўшилади. Аксинча, мато, пахта туки, ёғоч шпони, қозоз ва бошқа қатламли ҳамда толасимон материаллар каби тұлдирувчиларда кучайтирувчи эффект жуда юқори.

Полимерлар ва ута мустаҳкам толалар (шиша толаси, кимёвий ва синтетик толалар, матолар, мустаҳкамлиги бўйича пўлатдан юқори турадиган графит толаси ва бошқалар)дан

иборат композициялар – *армиранган пластиклар* амалиётда кенг құлланилади.

Юкори механик мустаҳкамлика эга материаллар олиш нұктай назаридан пұлат ва шиша толалардан ҳам юқори солиширма мустаҳкамлика (мустаҳкамликнинг зичликка нисбати) эга алюминий оксидининг ипсимон монокристаллари, кремний, бор, графит ва бошқаларнинг карбидлари каби армирловчи түлдирувчилар катта ахамиятта эга.

Армиранган пластикларда полимерларга хос толасимон материаллар учун характерлы, қайишқоқ, юкори мустаҳкамлика эга хоссаларни жамлаш мүмкін; бунда тола армирловчи материал, полимер эса – намунанинг деформацияси вактида кучланишни узатыш учун хизмат қилувчи ва толаларни үзаро боғловчи вазифасини үтайды. Шундай қилиб, боғловчилар барча толаларнинг бир вактда ишлаш имкониятини беради ва у узилишга биргаликта катта қаршилик күрсатыб мустаҳкамликнинг ортишига олиб келади.

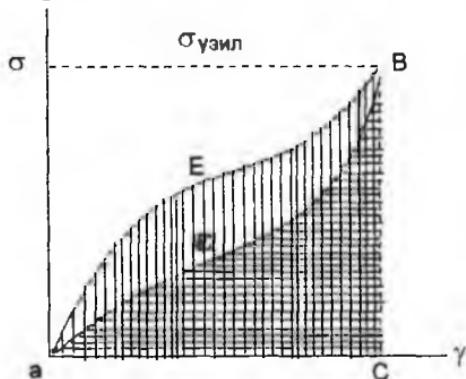
Үз структураси бүйіча армиранган пластикларга үхшаш наматни эслатувчи нотұқима материаллар мүхим ахамиятта эга; уларнинг баъзиларини ишлаб чиқаришда йигириш ва тұқиши каби сермашаққат жараёнлар үринини толаларни үзаро полимер эритмалари ва дисперсиялари билан елимлаш олади.

Идеал түлдирилган полимер түлдирувчи заррачалари орасыда йиғилган ва адгезия кучлари ушлаб турадын юқори молекуляр бирикманинг юпқа адсорбилинган пардалар системасыдан иборат деган тасаввурға биноан, полимер композициянинг мустаҳкамлиги мазкур заррачалар умумий сиртининг ортиши, яғни уларнинг сони ортиши ва үлчамлари камайиши билан ортиши керак, аммо түлдирувчининг дисперслигі ва микдори ортиши билан түлдирувчининг ніхоятда катта сиртида нисбатан кичик ҳажмдаги полимерни бир текисда тақсимлаш қийинлашиб боради. Шунинг учун амалда мустаҳкамлик түлдирувчининг маълум оптималь микдорига еттунча ортиб боради, ундан кейин яна пасайиб боради.

Полимер юкори эластик ҳолатда турганда түлдирувчининг ахамияти узилиш кучланишининг ортишига олиб келиши шарт бүлмай, намунани смиришга етарли ишнинг ортишида бўлади. Бу иш деформация эгриси, абсцисса ўки ва БС ордината орасидаги

сатхга тенг бўлиб, айни бир узилиш кучланишида турли хил кийматларга эга бўлиши мумкин (121 - расм). Тоза полимер ёки тўлдирилган ҳажм бирлигига тенг А иш, унинг кайишқоқлик энергияси дейилади. Тўлдирувчи таъсирини мустахкамловчи ўлчов сифатида тўлдирувчи киритилгандаги қайишқоқлик энергиясининг ўзгариши  $\Delta A$  катталик хизмат қиласди. Полимернинг қайишқоқлик энергиясини оширувчи тўлдирувчилар фаоллар ёки бу энергияни оширмайдиганлари нофаоллар дейилади. Тўлдирувчиларни бундай гурухларга ажратиш шартли, чунки ҳатто нофаол тўлдирувчилар ҳам маълум кучайтирувчи таъсир кўрсатади.

Фаол тўлдирувчиларда А катталикнинг ортиши, полимернинг тўлдирувчи заррачаларини ўраб олиб ориентирланган пардалар қўринишида у билан маҳкам боғланади. Бу боғланнишнинг мустахкамлик ўлчами бўлиб, одатда тўлдирувчининг  $1 \text{ см}^2$  юзани полимер хўллаши ва ( $S_{T-X} - S_{T-K}$ ), фарқقا тенг бўлган, система эркин энергиясининг камайиши хизмат қиласди ( $S_{T-X}$  ва  $S_{T-K}$  - тўлдирувчи - ҳаво ва тўлдирувчи - каучук чегарасидаги солиштирма сирт энергия).



121-расм. Бир хил узилиш мустахкамликка эга полимер материаллар учун узилиш иши (штрихланган юзалар).

$$(A_1 = S_{CABC}; A_2 = S_{ODBC}).$$

Тўлдирувчи заррачалари ва у билан парда ҳолидаги каучук билан боғланган букилиш оқибатида ортади. Узилиш кучланиши  $\sigma = P/F$  га етиш учун  $P$  га кучни ошириб  $F$  нинг ортишини

Тўлдирувчи қанча майда бўлса, яъни унинг заррачалари юзасининг йиғиндиси қанча катта ва полимернинг унга мойиллиги қанча юқори бўлса ( $S_{T-K}$  кичик), эркин энергия камайиши шунча юқори ва композиция компонентлари орасидаги боғ шунча мустахкам бўлади. Агар резина аралашмасида тўлдирувчи кам (5% гача) бўлса, намуна ҳажм бўйича анча кучсиз каучуккача емирилади, узилиш сирти F

компенсациялаш (ўрнини тұлдириш) лозим, бу эса резинанинг мустаҳкамлигини оширади.

Полимернинг мустаҳкамлиги канча кам бұлса, мустаҳкамликни күчайтирувчи эффект шунча катта бўлади. Деформацияланыш вақтида кристалланадиган каучуклар (масалан, табий каучук) макромолекулаларнинг маълум даражада тұлдириувчи киритгунча ориентацияланғанлиги туфайли қурум билан тұлдирилганда тұлдирилмаган каучук мустаҳкамлигига нисбатан борйұғи 1,1 – 1,6 марта мустаҳкамликка эга вулканизатлар хосил қиласи. Кристалланадиган каучукларда эса мустаҳкамлик 10 – 12 марта ортади.

Хуоса қилиб айтиш мүмкинки, тұлдирувчилар полимер материалларнинг нафакат механик мустаҳкамлигини оширади, балки уларнинг бошқа хоссаларига ҳам катта таъсир үтказиши мүмкин. Масалан, асбестнинг құлланиши, қисқа вақт мобайнида 10000°С гача ҳароратта чидамли буюмлар тайёрлаш имкониятини беради; баъзи тұлдирувчилар (одатда фаоллари) полимер материалларнинг сийкаланишга каршилигини оширса, боршқалари иссиққа чидамлилигини ошириб ёнувчанлигини камайтиради.

Тұлдирувчилар сифатида қуқунсимон металлар ёки металл толалар (алюминий, никель, пұлат, қалай, кадмий, бериллий, бор, вольфрам, титан, локланган темир, мис, магний ва х.к.) ишлатилғанда хосил бўладиган металл тұлдирилған полимерлар (металлполимерлар) катта аҳамиятга эга. Бундай металлполимерлар юқори мустаҳкамлиги (айниқса, толалар куринишида ишлатилғанда), иссиққа чидамлилиги, иссиқ ва электр үтказувчанлиги билан ажralиб туради. Баъзи ҳолларда мустаҳкамлик физикавий таъсир билан бир қаторда полимернинг металл билан кимёвий таъсири (құшбогларнинг π-электронлари ҳисобига комплекслар хосил бўлиши, карбоксил гурухларнинг металл сиртидаги оксидлари билан реакцияси ва х.к.)га ҳам боғлиқ. Шу турдаги баъзи полимерлар арzonлиги ва осон олиниши туфайли подшипниклар, юқори иссиқлик үтказувчи ва кичик термик кенгайиш коэффициентига эга буюмлар ишлаб чиқаришда рангли ва қимматбаҳо металлар ўрнини босади, боршқалари радиотехникада, радиациядан ҳимоялашда (қўргошин тұлдирувчи), магнит

тасмалари, катализитик системалар (түлдирувчи – платина, палладий, радий, иридий) тайёрлашда ва бошқаларда ишлатилади.

Куқунсимон ферритлар (масалан, никель-рухли) билан түлдирилган ва магнитли ҳамда электроизоляцион хоссаларни букилувчан, юмшоқлик, мустаҳкамлик ва кичик зичликни үзида мужассамлаштирган эластик магнит материаллар (магнитланувчи резина, магнитопластлар) кейинги вактларда катта аҳамиятга эга бўлмоқда. Улар жуда мураккаб шаклларга қайта ишланади ва сўнгра маҳсус қурилмаларда магнитланади. Кўлланилаётган буюмдаги барча нотекисликларни үзида акс этирган ҳолда бундай магнитли резиналар рўзғор совутгичлари эшикларининг зичловчи тасмаларини, герметик магнит контактлари ва ҳ.к.лар тайёрлашда ишлатилади. Бундай материалларнинг ишлатиладиган соҳалари орасида телевидение, компьютерларнинг хотира қурилмалари, сунъий юракнинг магнитли бошқарув контактларини аташ мумкин.

Қаттиқ тўлдирувчилар лок-бўёқ саноатида ҳам кенг ишлатилади; бунда уларнинг аҳамияти, маълум даражада үзига хослиги билан фарқ қилиб бошқа полимер материаллардаги хоссаларга ўхшаш бўлади.

Тўлдирувчиларни бўёқлар, шпатлевкалар ва грунтовкалар таркибиغا киритиш бўёқ хосил қиласидан пардаларнинг мустаҳкамлиги ва атмосферага чидамлилигини оширади, бўёқ қопламаларининг қуриш жараёнидаги киришишини ва ички кучланишини пасайтиради, жилосиз пардалар олиш имконини беради.

## Назорат саволлари ва машқлар

1. Полимерлар қандай фазавий ва физикавий ҳолатларда бўлиши мумкин?
2. Аморф полимернинг термодинамик эгри чизигида қандай ҳолатларга мос соҳалар кузатилади?
3. Нима учун полимерларнинг шишаланиш ҳарорати билан оқувчанлик ҳарорати орасида фарқ бўлади? Бу фарқнинг катталиги нималарга боғлиқ?
4. Оқувчанлик ҳарорати полимер сегментининг катталигига боғлиқми? Молекуляр массанинг катталигига-чи?

5. Макромолекулалари чокланган полимерлар қовушқоқ-оқувчан ҳолатда бұладими?
6. Юқори эластик деформацияда полимернинг термодинамик функциялари қандай үзгәради?
7. Полимерлар деформациясида нима сабабдан релаксацион ҳодисалар күзатилади?
8. «Эластик гистерезис» нинг маъносини тушунтириңг.
9. Полимерларнинг қовушқоқ-оқувчан ҳолати қандай омилларга боғлиқ?
10. Полимернинг окиш жараёни қуйи молекуляр суюқликларнинг окишидан нималар билан фарқ қиласы?
11. Полимерлар шишасимон ҳолатининг үзига хос хусусиятлари.
12. «Бүйинча» ҳосил булиши полимердаги қандай үзгариш натижасида содир бұлади?
13. Кристалл полимерларнинг деформациясига харорат ва молекуляр массанинг үзгариши қандай таъсир қиласы?
14. Полимерлардаги устмолекуляр структура нима?
15. Чизиқсимон аморф полимерларнинг физикавий ҳолаттарини тушунтириңг.
16. Полимернинг шишеланыш ҳарорати унинг қутблilikи ва макромолекуласи букилувчанлигига қандай боғлиқ?
17. Полимерларнинг юқори эластиклик механизмини тушунтириңг.
18. Полимернинг оқувчанлик ҳароратини тушунтириңг ва унинг қутбланганлик, молекуляр масса ва макромолекулаларнинг полидисперслигига боғлиқлигини тушунтириңг.
19. Полимерларни термомеханик тадқиқ қилиш усулининг қандай аҳамияти бор?
20. Полимерни чұзғанда қандай жараёнлар содир бұлади?
21. Полимерларнинг механик хоссаларини қандай параметрлар белгилайди?
22. Полимерларнинг деформацион хоссаларига харорат ва деформацияланыш тезлигінің қандай таъсир киласы?

### XIII БОБ. ПОЛИМЕРЛАРНИНГ КИМЁВИЙ ЎЗГАРИШЛАРИ

Полимерларнинг кимёвий ўзгаришларга қобилияти макромолекуланинг асосий ва ён занжирларини ҳосил қилувчи боғлар табиати ҳамда улар таркибида у ёки бу функционал гурухлар мавжудлиги билан белгиланади. Юқори молекуляр бирикмалар кимёси ушбу бўлимининг амалий аҳамияти қуйидаги уч асосий сабаблар билан белгиланади.

1. Бир полимерни бошқа полимердан кимёвий ўзгаришлар усули билан (поливинилацетатдан поливинил спирти синтези, полиамидокислоталардан полиимидлар олиш), гомополимерларни ўзгартириш усули билан сополимерлар синтез қилиш (масалан, метилметакрилат билан метакрил кислотаси сополимерини полиметилметакрилатни қисман гидролизлаб олиш) ҳамда полимерларни улар таркибига турли атомлар ёки гурухларни киритиш (полиэтиленни хлорлаш ёки сульфохлорлаш) усули билан синтез қилиш.

2. Полимерларни буюмларга қайта ишлаш жараёнида кимёвий ўзгаришларни амалга ошириш (каучукларни вулканлаш, полимер қопламаларни котириш, композицион материаллар олиш).

3. Полимерлар ва улар асосидаги материаллардан фойдаланиш, яъни полимерларнинг оксидланиш, намлик, нурлар ёки агрессив мухитлар таъсири ҳамда уларни ишлатиш муддатларини прогнозлаш ва бу таъсирларга чидамлик вақтини узайтириш (стабилизаторлар, модификацияловчи кўшимчалар киритиш) шароитларини аниқлаш.

Полимерларнинг кимёвий реакцияларини тадқик қилиш, бир томондан, у ёки бу функционал гурухлар ва кимёвий боғлар ҳоссалари ва ўзгаришлари ҳақидаги органик кимёнинг асосий тасаввурларига асосланган бўлса, иккинчи томондан, реагентнинг полимерли табиати бу ўзгаришларга ҳисса қўшувчи ўзига ҳосликни хисобга олишга асосланади.

Полимерларнинг кимёвий ўзгаришлари, макромолекулаларнинг кимёвий тузилишини ёки полимерланиш даражасининг ўзгаришига олиб келувчи турли хил кимёвий реакцияларни ўз шинча олади. Полимерларнинг кимёвий реакциялари, мавжуд полимерларнинг хоссаларини аник мақсадда ўзгартериш учун амалга оширилиб янги туркум полимерлар олиш асосида ётади ва полимерланиш ҳамда поликонденсатланиш реакциялари билан бир қаторда катта амалий аҳамиятга эга.

Бошқа тарафдан, иссиқлик, ёруғлик, ҳаво кислороди, механик кучланишлар ва бошқалар таъсирида уларни эксплуатация килиш, кўпинча, полимер материалларнинг қатор физик-механик характеристикаларининг ёмонлашувига олиб келади, бу ҳам полимер занжирлари ёки улар алоҳида звеноларига таъсир қилувчи кимёвий реакцияларнинг бориши билан боғлиқ.

Кимёвий реакциялар боришида, макромолекулалар полимерланиш даражаси ўзини қандай тутишига кўра, полимерларнинг учта асосий кимёвий ўзгаришларини ажратиш мумкин:

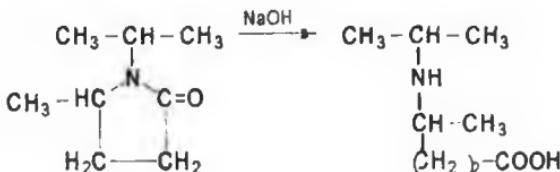
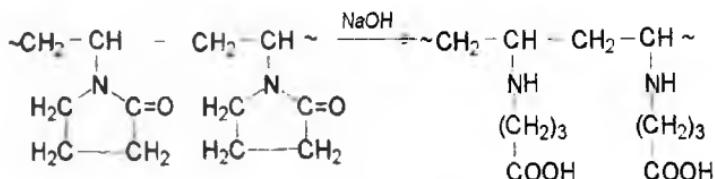
1) полимерланиш даражаси ўзгармасдан кузатиладиган реакциялар – полимераналогик ўзгаришлар ва ички молекуляр реакциялар;

2) полимерланиш даражаси ортиши билан борадиган реакциялар – чокланиш, пайванд ва блок-сополимерланиш;

3) полимерланиш даражаси камайиши билан борадиган реакциялар – деструкцияланиш.

Полимер функционал гурухларининг реакцияга киришиш қобилияти билан куйи молекуляр бирикмаларнинг реакцияга киришиш қобилияти орасида табиатан ҳеч қандай фарқ йўқ.

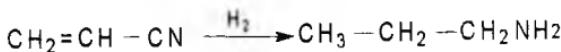
Флори принципига мувофиқ, полимерларнинг реакцияга киришиш қобилияти уларнинг молекуляр массасига боғлиқ эмас. Бу принципга кўра карбонил ва гидроксил гурухларнинг реакцияга киришиш тезлиги полимер занжирининг ўлчамига боғлиқ эмас. Масалан, поливинилпирролидон ва унинг қуйи молекуляр аналоги N-изопропил- $\gamma$ -валеролактамнинг ишқорий гидролизи (ҳалқанинг очилиши) бир хил тезлик билан бориб, ҳатто уларнинг фаолланиш энергияларининг кийматлари ҳам бир-бирига яқин.



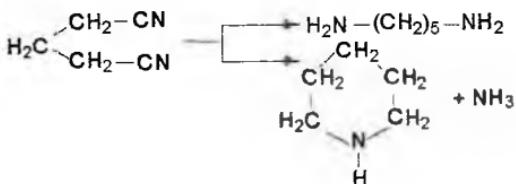
N-изопропил- $\gamma$ -валеролактам

Иккала реакция бир хил тезликда боради, чунки юкорида айтиб утилганидек, уларнинг фаолланиш энергиялари бир хил.

Алифатик кислоталар мононитрилларини гидрогенлаш аминлар ҳосил бўлишига олиб келади; бунга мисол қилиб акрил кислотасининг нитрилидан пропиламин олишни келтириш мумкин:

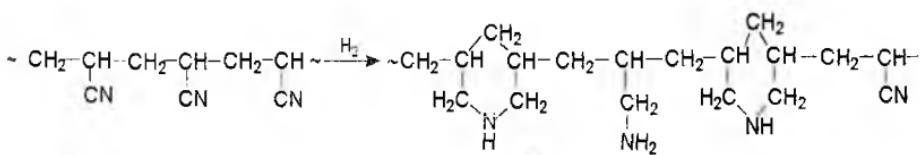


Қайтарувчи циклизация деб аталувчи 1,2- ва 1,3-динитрилларни гидрогенлаш циклик иминлар ҳосил қилиш реакцияларидан ҳисобланади, масалан, глутар кислота динитрилидан пиперидин ва пентаметилендиамин олинади:

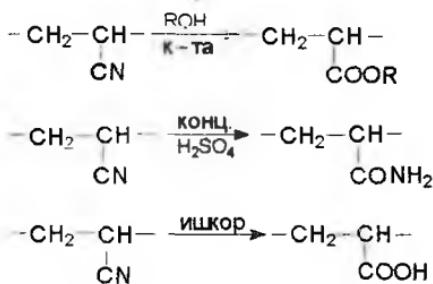


Акрил кислотаси нитрилини гидрогенлаш мураккаб таркибли полимер ҳосил бўлишига олиб келади, аммо реакциянинг

асосий йұналиши, 1,3-динитриллардаги каби, пиперидинли циклик звенолар қосыл қилишдан иборат:



Бундай реакциялар жараённинг шароитига ҳам боғлиқ:



Худди шунингдек, поливинилацетат ва винилацетаттнинг гидролизланиш тезлик константалари ҳам бир хил кийматта эга.

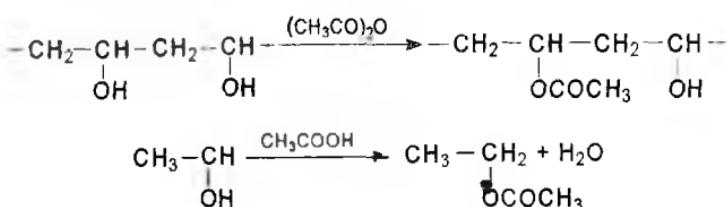
Полимер молекуласидаги функционал гурухларнинг худди күйи молекуляр бирикма гурухидек реакцияга киришиш кобилятини таъминлаш учун күйидаги шартларни бажариш лозим:

- 1) реакция гомоген шароитда, яъни ҳамма олинган, оралиқ ва қосыл бўлган маҳсулотларнинг шу мухитда эриши;
- 2) реакцияда бир хил функционал гурухлар катнашиб, олинган маҳсулотлар ўлчами кичик ва ҳаракатчан бўлиши;
- 3) күйи молекуляр аналог иложи борича полимер звеносига ўхшаш бўлиши керак.

### Полимерлар кимёвий хоссаларининг ўзига хослиги

Юқорида полимерларнинг кимёвий реакциялари табиати жихатидан күйи молекуляр бирикмалар реакциясидан кескин фарқ қиласыларини кўрдик, аммо макромолекуланинг катта ўлчами ва унинг полифункционаллиги полимерларнинг кимёвий

реакцияларига факат полимерларга хос бўлган катор хусусиятларни киритади. Аввало, полимер занжиридаги функционал гурухлар реакцияси одатда охиригача бормайди. Бу макромолекуладаги стерик нокулайлик туфайли юз беради, масалан, поливинил спирти ва этил спирти этерификациясини ўрганиш полиспирт молекуласида тўла ўзгариш амалга ошмаслигини кўрсатади:



Кўйи молекуляр бирикма – этил спиртида этерификация реакцияси тўлиқ бормаса, реакцион аралашмада спирт, кислота, мураккаб эфир ва сув хосил бўлади ва уларни бир-биридан ажратиб олиш мумкин, аммо поливинилспирти этерификациясидан хосил бўлган маҳсулот сополимердан иборат бўлади ва ўз таркибида бир-биридан ажратиш кийин бўлган реакцияга киришмаган  $-\text{OH}$  ва реакцияда хосил бўлган  $-\text{OSOCCH}_3$  гурухли макромолекулалардан иборат бўлади. Реакция давомида макромолекула звеноларининг ҳаммаси бир хилда реакцияга киришолмайди, шунинг учун ўртacha кимёвий таркибга эга бўлган макромолекулалар хосил бўлади, чунки бу зено табиатининг ўзгариши билан боғлиқ.

Полимер занжиридаги кимёвий ўзгариш – макромолекула ва ундаги функционал гурухларнинг кимёвий реакцияга киришиш қобилияти билан боғлиқ. Сўнгги йилларда қўйи ва юқори молекуляр бирикмаларнинг реакцион қобилиятидаги тафовутлар аникланиб, макромолекуляр бирикмаларда максадга мувофик равишда кимёвий ўзгаришларни таъминлаш қонуниятлари яратилди. Хозирги вактда қўйи молекуляр бирикмалар билан макромолекулаларнинг табиати солиштирилиб қўйидаги хусусиятлар борлиги аникланди.

1) полимерларда, қўйи молекуляр аналогларда бўлмайдиган, факат уларнинг ўзларигагина хос бўлган реакциялар маълум.

Масалан, занжирли деполимерланиш, макромолекуляр реакциялар;

2) конфигурацион ва конформацион эффектлар макромолекулаларга ўзига хос хусусиятлар бағишилайди;

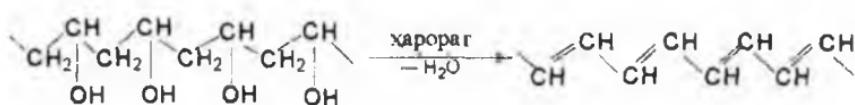
3) конфигурацион эффект ёки эритмада макромолекула яқинда реакцияга киришаёттан функционал гурухлар концентрациясининг ўзгариши ва унинг натижасида реакция тезлигининг ўзгариши билан боғлиқ эффектлар;

4) реакцияга киришаёттан заррачалар билан зарядланган макромолекулалар ўртасида ўзаро электростатик таъсир билан боғлиқ эффектлар;

5) қаттיק фазада ва эритмада реакцияга киришаёттан заррачаларнинг агрегатланиши ва ассоциланиши билан боғлиқ устмолекуляр эффектлар.

Куйида шу макромолекулаларгагина хос бўлган хусусиятлардан баъзилари келтирилади.

*Занжир эффекти.* Полимерларда содир бўладиган баъзи реакциялар куйи молекуляр бирикмаларда бўлмайди. Бундай реакциялар макромолекуланинг узун занжирсизмон структураси туфайли амалга ошади. Бундай реакциялар категорига деполимерланиш, ички молекуляр поликислотаниш ва занжир бўйлаб туташ боғлар ҳосил қилувчи полимерлар ўзгариш реакциялари киради:

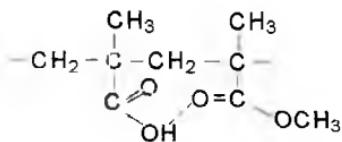


Бунга макромолекуляр реакциялар, масалан, тузли поликислоталар ҳосил бўлишига олиб келувчи поликислота ва полиасосларнинг таъсирилашуви ҳам киради.

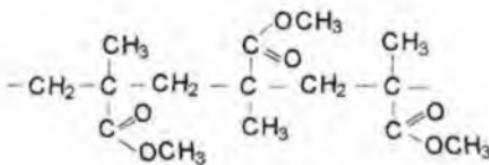
*Конфигурацион эффектлар.* Реакция тезлиги ва механизмини ўзгартирадиган эффектлар қаторига ички молекуляр ёки полимераналогик ўзгаришлар реакциясидаги «қўшни эффекти» деб аталувчи эффект киради. «Қўшни эффекти» деб полимераналогик ва макромолекуляр реакциялар натижасида ҳосил бўлган функционал гурухларнинг реакция механизми ва тезлигига таъсиридан келиб чиқади. Мазкур функционал гурухлар ёки звено реакцияга киришадиган гурухларнинг реакцион қобилия-

тини ўзгариши мумкин. Бу ҳодиса гидролиз, цикланиш, кватерланиш, галогенлаш ва бошқа реакцияларда қозатилади. Макромолекулалар реакцияси кинетикаси ва механизми ўзгаришини полимернинг табиати ва реагентнинг таъсири билан тушунтириш мумкин.

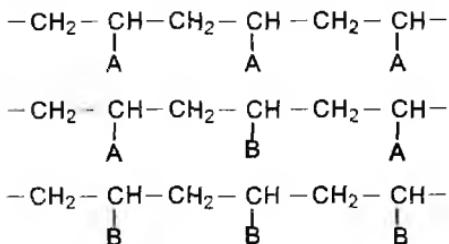
Масалан, изотактик полиметилметакрилатнинг ишқорий гидролизи, атактик ва синдиотактик тузилишга эга бўлган полимерларга қараганда катта тезлик ва юқори гидролизланиш даражаси билан боради. Бунинг сабаби: а) реакция маҳсулоти сифатида сополимер ҳосил бўлади; б) сополимер таркиби композицион хилма-хил бўлади; в) ҳосил бўлган  $\text{-COOH}$  гурухлар  $\text{-COOCH}_3$  гурухлар билан водород боғлар ҳосил қиласида, натижада гидролиз тезлашади:



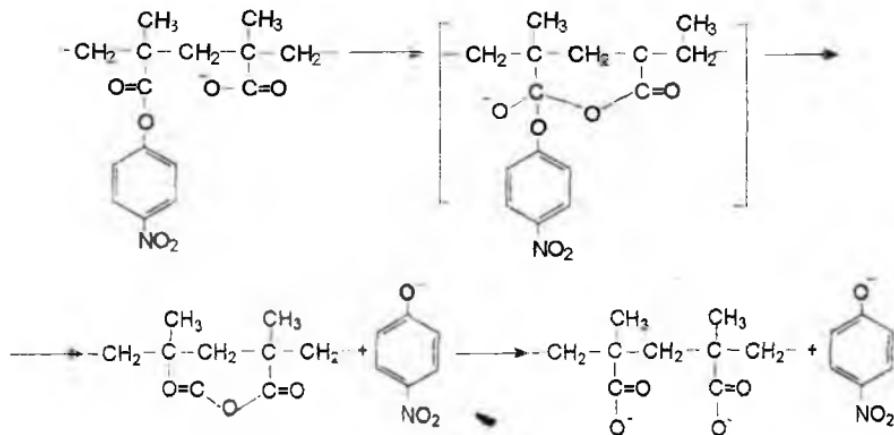
Синдиотактик полиметилметакрилатда конфигурацион эф-фект намоён бўлиши қийин, шунинг учун унинг гидролизи секин боради:



Агар реакцияга киришиши керак бўлган ён гурухларни «A» билан, реакцияга киришиб улгурган гурухларни «B» билан белгиланса, реакцияга киришиб улгурган «B» гурухлари реакцияга киришиб улгурмаган ён гурух («A») ларнинг реакцияга киришиш қобилиятини ошириши ёки сусайтириши мумкинлигини кўриш мумкин.



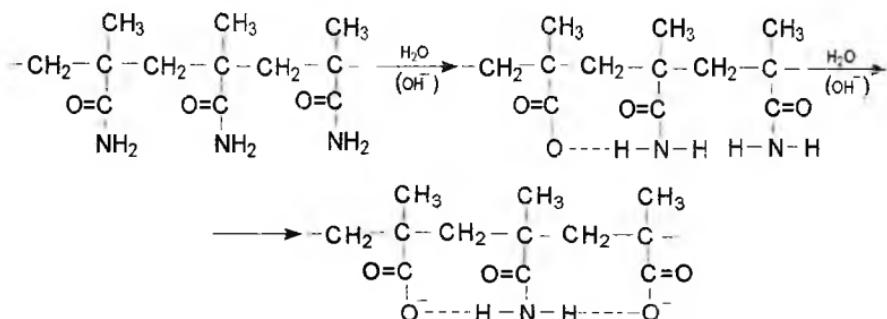
«Күшни эффекти» билан борадиган яна бир мисол сифатида қуи молекуляр изомой кислотасининг *n*-нитрофенил эфири гидролизи тезлигидан 10<sup>4</sup> марта юқори бўлган поли-*n*-нитрофенилметакрилатнинг гидролиз реакциясини келтириш мумкин. Бунинг сабаби реакция механизмининг ўзгариши билан тушунирилади: полимерда эфир гурухларининг гидролизи ташқи OH ионлар таъсирида эмас, балки ионланган күшни карбоксил гурухлар таъсирида амалга ошади:



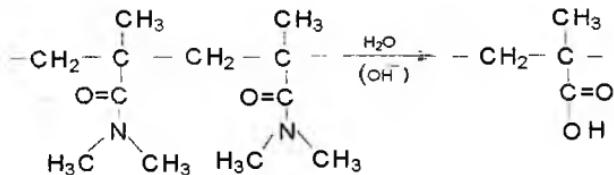
Куи молекуляр эфирда диссоциланган карбоксил гурухига эга звено бўлмагани учун «күшни эффекти» намоён бўлмайди. Шунинг учун реакция оддий кислотали гидролиз механизми бўйича боради. Мухитнинг pH и 3 дан 6 гача ўзгарганда гидролиз тезлиги зарядланган карбоксил гурухининг зарядланиш даражасига мутаносиблигини кўрсатди.

Реакцияга киришган күшни гурухлар жараённи секинластиши мумкин. Масалан, полиметакриламидинг ишқорий гидро-

лизи иккита қўшни ионланган карбоксилли звенолар томонидан амид гурухининг ёпилиши ҳисобига охиригача бормайди:

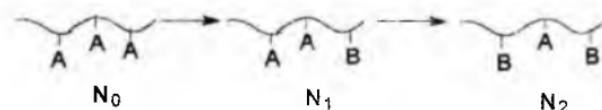


Энди N,N-диметилакриламиднинг гидролизланишини кўрайлик.



Бу реакцияда амид гурухидаги водородлар урнида  $-\text{CH}_3$  гурухи бўлгани учун юқоридаги эффект бўлмайди, яъни реакцияда «қўшни эффекти» содир бўлмайди.

«Қўшни эффекти» билан борадиган реакциялар кинетикаси қўйи молекуляр бирикмалар реакциясидан тубдан фарқ қилиши мумкин. Масалан, полимер звеноси A функционал гурухи тутган бўлиб, ортиқча қўйи молекуляр бирикма иштироқида B гурухига алмашсин:



Занжирдаги ён қўшни гурухларнинг табиати A нинг B га ўзгариш тезлигига таъсир қиласди, шунинг учун сополимердаги оралиқ реакция маҳсулотини 3 хил звеноларга бўлиш мумкин:

AAA триададан иборат звенолар (унинг концентрацияси  $N_0$ ). Звенонинг бир қўшниси A ва бир қўшниси B ёки AAB (унинг концентрацияси  $N_1$ ) ва звенонинг икки қўшниси B ёки BAB (унинг концентрацияси  $N_2$ ) А гурухнинг B гурухга ўтиш реакцияларининг тезлик константаси уч хил турдаги триада учун  $K_0$ ,  $K_1$  ва  $K_2$  деб белгилаймиз. Умумий реакция тезлиги қўйидаги тенглама билан ифодаланади:

$$-\frac{dN_A}{dt} = K_0 N_0 + K_1 N_1 + K_2 N_2 \quad (13.1)$$

бунда  $N_A = N_0 + N_1 + N_2$  лар A звеноларнинг умумий концентрациялари;  $t$  - вакт.

$K_0 : K_1 : K_2$  константалар нисбати жараённинг кинетикаси ва маҳсулотнинг тузилишига таъсир қиласди. Бунда уч хил ҳолат содир бўлиши мумкин.

Биринчи ҳолат:  $K_0 = K_1 = K_2 \quad (13.2)$

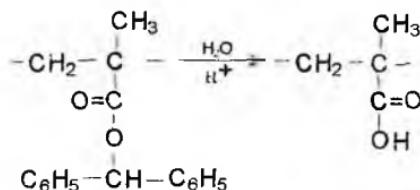
«қўшни эфекти» бўлмайди. Реакциянинг тезлик тенгламаси оддий шаклда бўлади.

$$-\frac{dN_A}{dT} = K(N_0 + N_1 + N_2) = K \cdot N_A \quad (13.3)$$

Макромолекуланинг функционал гурухи билан қуи молекуляр бирикма ўртасидаги реакция бимолекулярдир, аммо қуи молекуляр бирикма ортиқча бўлгани учун концентрацияси ўзгармас десак, реакция биринчи тартибли ёки

$$N_A(t) = N_0 \cdot A \cdot e^{-kt} \quad (13.4)$$

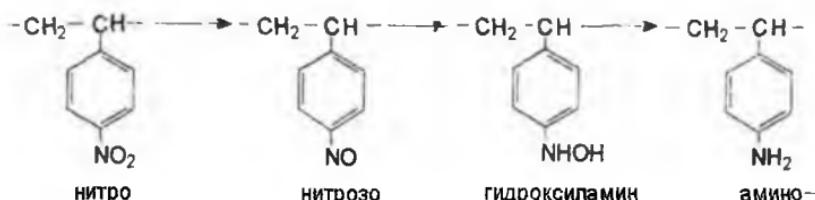
Реакциянинг кинетик эгри чизиги (120-расм, 1-эгри чизик) дагидек бўлади. Бунга «қўшни эфекти»сиз содир бўладиган полидифенилметилметакрилатнинг кислотали ва ишқорий гидролизи мисол бўлади:

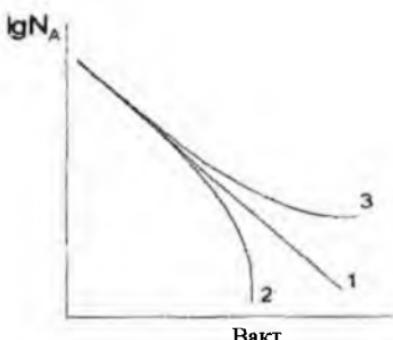


Иккинчи ҳолат:  $K_0 \leq K_1 \leq K_2$  – «құшни эффекти» реакцияни тезлаштиради. Реакциянинг кинетик әгеси 121-расмдаги 2-эгри чизик билан ифодаланади (юқоридаги полип-нитрофенометакрилатнинг ишқорий гидролизи мисол бұлади), реакция давомида унинг тезлиги ортиб боради.

Учинчи ҳолат:  $K_0 \geq K_1 \geq K_2$  – «құшни эффекти» реакцияни сусайтиради (122-расм, 3-чизик). Реакцияга киришиб ултурмаган құшни гурухлар таъсирида реакцияни сусайтириш эффекти полиметакриламиднинг ишқорий гидролизида, полиэтиленни хлорлаш (В.А.Каргин ва бошқалар), поливинилпиридинни алкиллаш (В.А.Кабанов ва бошқалар) реакцияларда күзатылған.

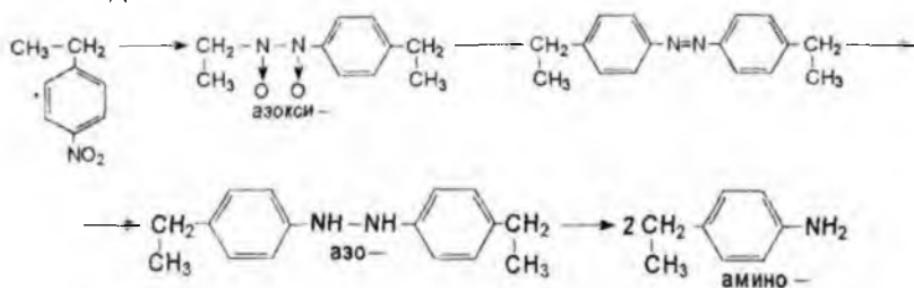
Ён гурухларнинг үзаро таъсири уларнинг фазовий жойлашувига бағытты. Шунинг учун, табиийки, макромолекулаларнинг конфигурацияси реакциянинг кинетикаси ва механизми таъсир қылади. Ароматик углеводородларда классик реакция хисобланған нитрогурухнинг аминга қайтарилиши полистирол ва унинг қуи молекуляр аналоги этилбензолда түрли оралиқ маңсулотларнинг қосыл бўлиши билан боради. Бир хил ишқорий мухитда полимердаги ароматик нитрогурухнинг қайтарилиши нитрозо- ва гидроксиламин қосылалари-ни, қуи молекуляр бирикмада эса азокси-, азо- ва гидроазобирикмаларини қосыл қылади:





122-расм. «Құшни эффекти» күзатыладын реакцияларнинг кинетик әгри чизиклари: 1-«құшни эффекти» йүк; 2-«құшни эффекти» реакцияни тезлаштиради; 3-«құшни эффекти» реакцияни сусайтиради.

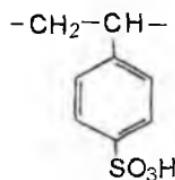
### Аналогида



Кайтарилиш механизмларидаги тафовутни полимерда икки нитрогурухнинг үзаро түқнашуви эхтимолдан узокқиги, бунга фазовий ноқулайлық йүл бермаслиги ва реакция факат битта нитрогурух орқали амалга оширилиши билан тушунтириш мумкин. Агар реакция гомоген эритмада борса, унинг тезлиги гомофазали реакцияларнинг кинетик қонуниятига биноан реакцияга киришаётган гурухларнинг концентрациясига боғлик.

*Концентрацион эффектлар.* Полимер иштирокида реакция тезлигининг үзгариши макромолекула атрофида реакцияга киришаётган гурухларнинг концентрацияси ўртача концентрацияга нисбатан ошиши сабабли юз беради. Бунда макромолекула звеноси үз атрофига қуйи молекуляр реагентларни түплаб, үзига хос микрофаза ролини ижро этиши туфайли реакция тезлиги ошади. Бу эффектлар В.А.Кабанов томонидан полистиролсульфо-

кислота иштирокида борадиган органик молекулаларнинг мураккаб эфири (этилацетат) гидролизи мисолида кўрсатилган:



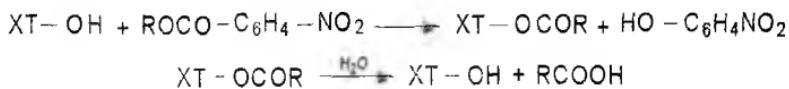
Мураккаб эфирларнинг гидролизланиш тезлик константаси полимер катализатори иштирокида унинг қуи молекуляр аналоги толуолсульфокислотага қараганда анча юқори. Агар поликислота концентрацияси кенг оралиқда ўзгартирилса, этилацетатнинг гидролизланиш тезлиги 1000 мартағача ортади. Гидролиз тезлигининг ошиш сабаби полимер звенолари яқинида гидроксид ионлари концентрациясининг кўпайиши натижасида этилацетат зарядланган шаклининг стационар концентрацияси кўпайиши туфайлиdir.

Полимер катализаторининг эффективлиги мұхитнинг диэлектрик үтказувчанлиги, электролитлар иштироки ва бошқаларга боғлиқ бўлиб, аксинча, бу омил қуи молекуляр катализатор «ишига» таъсир қилмайди.

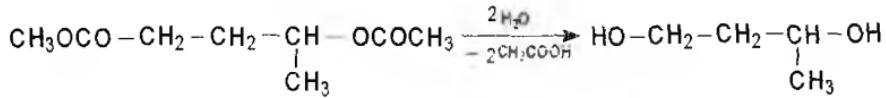
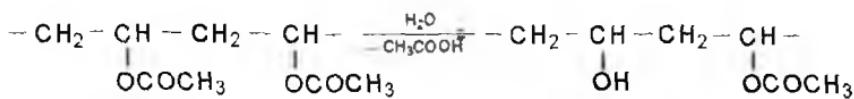
Шундай қилиб, макромолекула эритмада қандайдир «молекуляр реактор» вазифасини бажаради, бу эса янги фазанинг туғилиши, яъни кўп компонентли системадан қуи молекуляр реагентни танлаб ютилиш (сорбиланиш) туфайли рўй беради.

Конформацион ва устмолекуляр эффектлар полимер функционал гурухларининг реакцияга киришиш қобилиятига таъсир қилувчи омиллардан ҳисобланади. Конформацион ўзгариш вақтида функционал гурухларнинг ташки агентларга ҳужуми осонлашади. Бундай конформациялар айникса, ферментатив реакциялар учун характерли бўлиб, катта тезлик билан боради, чунки реакция давомида аввало, макромолекулаларнинг шакли билан уларнинг кимёвий таркиби, ички молекуляр ва молекулалараро таъсирлар, потенциал айланиш тўсиклари ўзгаратади. Масалан, мураккаб эфирларнинг  $\alpha$  - химиотрипсин (ХТ)

иштирокида гидролизи бошқа шаклдаги денатурланган ферменттә нисбатан  $10^6$  марта тез боради:



Келтирилган мисолда ферментларнинг асосий занжири бир хил булишига қарамай, реакциянинг турлича тезликда бориши ферменттәнг конформацияси билан бөглиқ. Макромолекуланинг конформацион үзгариши жараённинг бошланишида барча звеноарни керакли реагент билан таъминлаши – жараённи тезлатиши, реакциянинг сүнгги босқичида эса тезликни сусайтириш ҳам мумкин. Айрим ҳолларда занжирнинг буралиб қолиши оқибатида реакция тезлашади. Поливинилацетаттәнг гидролизи, унинг қуи молекулар аналоглари – этилацетат ёки 1,3-диацетооксибутандагидан фарқланиб, реакция тезлигининг ортиши билан боради.



Занжирдаги гидроксил гурухлар күпайиши билан тезлик орта бошлайди ва үзгариш даражаси 20%га етганда қуи молекулар эфирнинг гидролиз тезлигига тенглашади. Бу шароитда үралма түғриланиб қолиши туфайли гидролизловчи агентта нисбатан функционал гурухларнинг имконияти тенглашади. Ёлғиз конформацион эфектлар умуман кам учрайди, улар күпгина бошқа эфектлар ичида яширин холатда булади, лекин макромолекуланинг конформацияси полимернинг устмолекулар тузилишини белгилаши туфайли барча эфектлар үзаро бөглиқтікка эга булади.

Вольф ва Меоснинг кўрсатишича, поливинил спирти толасининг дегидроланиши ва чўзилиши натижасида толадаги қўшбоғлар сони кескин кўпаяди, чунки бунда тола устмолекуляр каватининг ўзгариши натижасида полиен тузилиши полимер ҳосил бўлади.

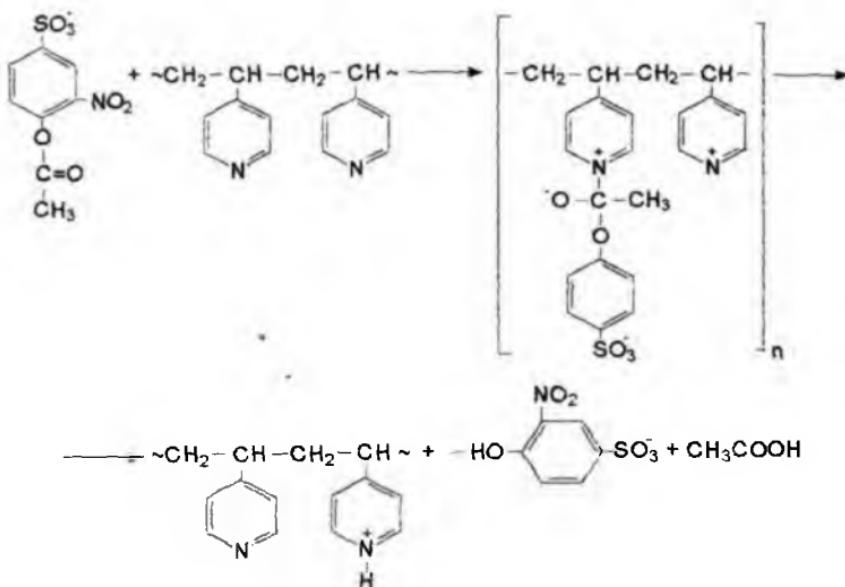
Шибаев, Платэ<sup>1</sup> ва Каргин полиэтиленнинг хлорланиш реакциясини текшириб, бу реакция нафақат «қўшни эфект» ни кўрсатиши, балки кимёвий усул билан эритмада полиэтиленнинг агрегатланишини кузатишга имкон берини аниқладилар. Полиэтиленнинг хлорбензолдаги 0,1% ли эритмаси 100-125°C да хлорланса, реакция маҳсулоти турли фракцияларга бўлинади, жараён 130°C дан юқорида олиб борилса, реакция маҳсулотининг композицион хилма-хиллиги бир жинсли бўлади.

Шундай қилиб, полимерларда этификия, гидролиз, хлорлаш ва бошқа реакцияларнинг бориши кучли молекулалараро таъсиrlарнинг намоён бўлиши, букилмас занжирли полимерларда устмолекуляр структуранинг характеристига боғлиқ.

Электростатик эфектлар. Занжирдаги бир хил ёки турли хил зарядланган гурухлар полимераналогик ўзгаришни секинлатиши ҳам, тезлатиши ҳам мумкин. Полиакриламидни ишқорий гидролизлаш реакциясида манфий зарядланган карбоксилат гурухлар гидроксид ионининг электростатик итарилиши жараённинг секинлашишига сабаб бўлади. Бу мисол электростатик эффект ва қўшни гурух эфектларининг биргаликда намоён бўлишини кўрсатади.

Кагор полимераналогик ўзгаришларда занжирда бир хил зарядланган гурухларнинг пайдо бўлиши ва уларнинг ўзаро бир биридан итарилиши макромолекуляр ўралманинг ёйилишига олиб келади ва реакцияга киришмаган гурухларнинг реагент билан таъсиrlашувини осонлаштиради. Бу ҳолда электростатик эффект конформацион эффект оркали намоён бўлади. Масалан, 3-нитро-4-ацетоксибензолсульфонатнинг поли-4-винилпиридин катализатори иштироқида гидролизланишини куйидагича ифодалаш мумкин:

<sup>1</sup>Платэ Николай Альфредович (1934-2006 й.и.) – Россия кимёгари. РФ ФА академиги.



Катализатор вазифасини нуклеофил реагент – зарядланмаган пиридин халқаси бажаради, аммо шу билан бир қаторда қисман зарядланган поливинилпиридин поликатионига манфий зарядланган анион субстратининг тортилиши сабабли ҳам реакция тезлашади. Реакция тезлигининг зарядланган пиридин звеноси микдорига боғлиқлиги эгри чизиги 75% зарядланмаган гурухларга түгри келганды максимум орқали ўтади. Бу гурухларнинг ионлашувига мусбат зарядланган занжир звеноси халал беради. Реакцион қобилиятли гурухларнинг сони мухит pH паст бўлганда қуйи молекуляр аналог – 4-пиколинга нисбатан 60-100 марта юкори бўлади.

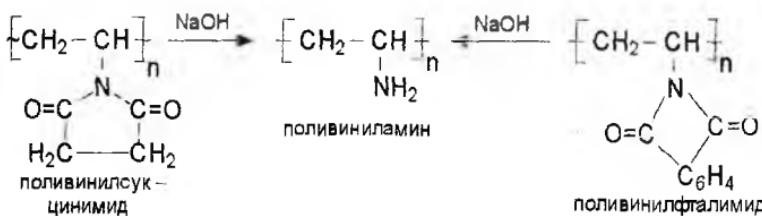
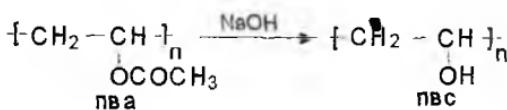
### Полимерланиш даражаси ўзгармасдан содир бўладиган кимёвий реакциялар

*Полимераналогик ўзгаришлар.* Полимерларда занжир узунлиги ва тузилиши ўзгармасдан ён функционал гурухларнинг қуйи молекуляр бирикмалар билан алмашиниши хисобига борадиган реакциялар полимераналогик ўзгаришлар дейилади. Бундай реакциялар натижасида ён функционал гурухлар табиати ўзга-

ради. Бу реакциялар туфайли қуий молекуляр бирикмаларнинг атом ёки атомлар гурӯҳи полимер таркибида ўзгаради.

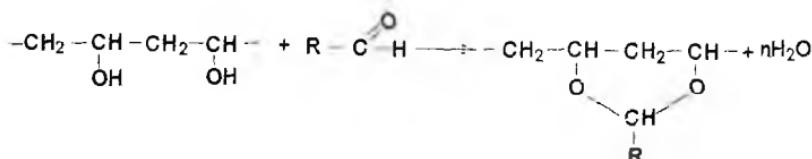
Қатор тадқиқотлар натижасида бир гурӯҳ полимерлар реакцияга киришганида янги функционал гурӯҳлар ҳосил бўлиши кўрсатилди:

1. Мономерлардан синтез килиниши мумкин бўлмаган полимерлар олиш, яъни мономери маълум бўлмаган ёки бекарор бирикма бўлган ёхуд полимерланиш реакциясига учрамайди. Масалан, поливинил спирти (ПВС)ни поливинилацетатдан (ПВА), поливиниламинни поливинилсукцинимиддан ёки поливинилфталимиддан ишқор иштирокида гидролизлаб олиш мумкин:



Бу реакциялар жараёнида макромолекуланинг полимерланиш даражаси «*n*» ўзгармайди.

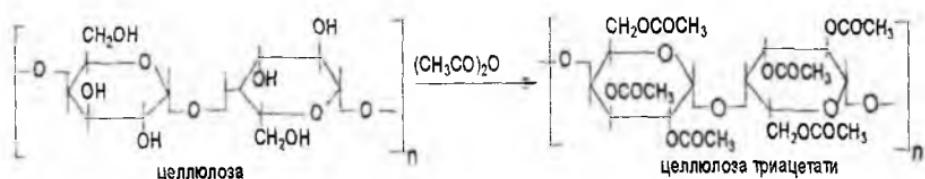
2. Кимёвий ўзгаришлар туфайли янги хоссага эга полимерлар олиш. Полимераналогик ўзгаришлар реакциясига, икки функционал гурӯҳнинг ўзаро бирикиб циклик структурага эга бўлган макромолекула ҳосил бўлиш реакциясини ҳам киритиш мумкин. Масалан, поливинил спиртини ациллаш шулар жумласидан.



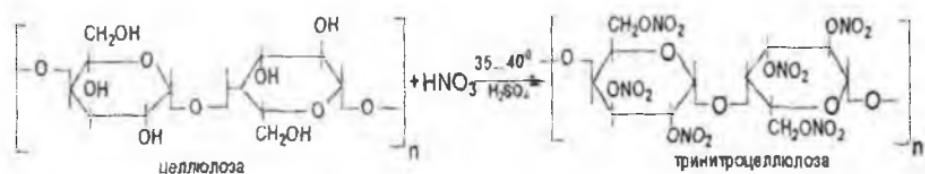
Полимераналогик ўзгаришлар реакцияси полимерларни модификациялаш усулларидан бири бўлиб, у янги полимер материаллар олишга, жумладан, кийин ёки синтез қилиш мумкин бўлмаган полимерлар олишга кенг имконият яратади.

Кўпчилик полимераналогик ўзгаришлар саноатда кенг қўлланилади, масалан, цеплюлозанинг оддий ва мураккаб эфирларини, поливинил спиртини олиш, полиэтилен ва поливинилхлоридни хлорлаш реакциялари шулар жумласидан.

Ацетилцеплюлоза амалда цеплюлозага турли кислоталар (асосан, сульфат ва хлорат кислота) иштирокида сирка ангидриди таъсир эттириб олинади:



Цеплюлозанинг саноат ахамиятига эга бўлган мураккаб эфирларидан яна бири унинг нитроэфири бўлиб, цеплюлозага нитрат кислотаси таъсир эттириб олинади:



Полимераналогик ўзгаришлар реакциясининг асосий қонуниятлари худди органик кимёning одатдаги реакциялари каби бориши билан бир қаторда, уларнинг ўзига хос хусусиятлари ҳам борлиги кўриниб турибди, аммо реагентнинг полимер табиати бу жараённинг мураккаб қонуниятларини келтириб чиқаради, бу эса кўпчилик полимераналогик ўзгаришларнинг охиригача бормаслигига сабаб бўлади.

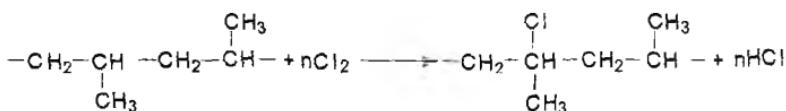
Полимераналогик ўзгаришлар маҳсулотнинг миқдори 100% дан кам бўлгани учун реакцияга киришган ва киришмаган звенолардан тузилган сополимерларни эслатади. Бу сополимер

занжирида звеноларнинг тақсимланиши сополимерланиш маҳсулоти звеноларининг тақсимланишидан тубдан фарқ қиласди. Айрим полимераналогик ўзгаришлар натижасида полимернинг кимёвий ва механик хоссаларининг ўзгаришини мисол тарикасида кўриб чиқайлик:

а) полиолефинларни хлорлаш реакцияси модификациялаш усууларидан хисобланади. Бу усуулдан фойдаланиб турли хоссаларга эга бўлган полимернинг молекуляр массаси, таркиби ва структурасига, хлорлаш даражаси ва усулига боғлиқ бўлган янги маҳсулотларни олиш мумкин. Полиэтилен ва полипропилен суспензиясида (сувда, углерод туртхlorид эритмасида, сирка, сульфат ва нитрат кислоталари эритмаларида) хлорланади. Хлорлаш оддий эркин радикал механизми схемаси бўйича бориб, органик пероксидлар иштироқида тезлашади:



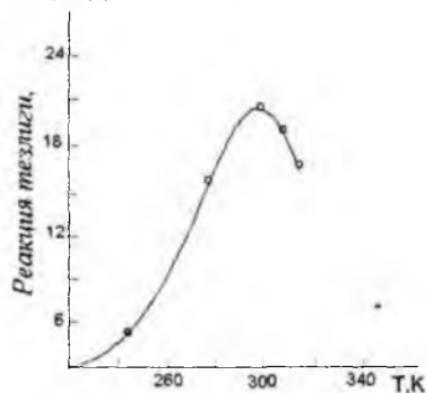
ёки



Полипропилен таркибидаги учламчи углерод атоми тутганлиги учун полиэтиленга нисбатан осон хлорланади. Ҳосил бўлган HCl ва реакцияга киришмаган хлор газини йўқотиш анча кийин. Полиолефинлар таркибига хлор атомининг киритилиши уларнинг кристалланиш даражасини камайтиради ва у макромолекулада хлорнинг тақсимланиши, суюкланиш ва шишаланиш ҳароратларининг ўзгаришига олиб келади.

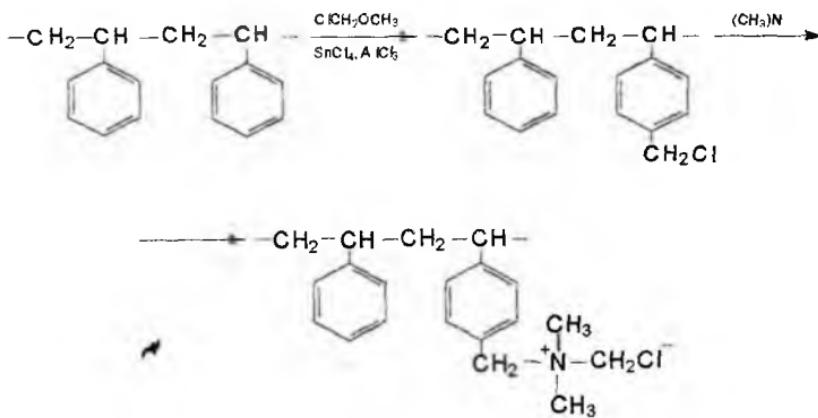
б) Полистиролнинг хлорметилланиши ва аминланиши Фридель-Крафтс реакцияси бўйича олиб борилади ва олинган маҳсулот аммиак ва аминлар билан қайта ишланади ва анион алмашинувчи смолалар олинади. Полистиролни хлорметиллаш монохлорметил эфири билан  $\text{SnCl}_2$  ёки  $\text{SnCl}_4$  катализаторлари иштироқида олиб борилади. Ў.Н. Мусаев ва Ш.А. Қурбоновлар томонидан хлорметиллаш ва аминлаш реакция-ларини биринчи

марта кетма-кет бүг фазаларидагы олиб бориши шароитлари ишлаб чиқылди.



123-расм. Хлорметиллаш реакцияси бошланғич тезлигиге негізделген жағдайда бөлшектелгенде.

б) макромолекуланинг метилен күпрги орқали бирикиши. Хлорметиллаш ва сұнгра аминлаш реакцияларини күйидаги схемадан күриш мүмкін:

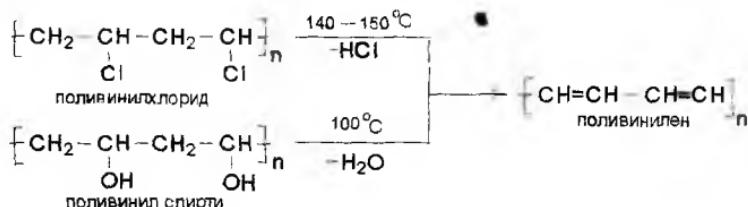


Ички молекуляр реакциялар кимёвий реакциялар қаторига кириб, унда макромолекулалар қайта гурухланиши ёки бир макромолекуланинг атомлари ёки функционал гурухлари үзаро бирикиши содир бўлади ва реакция учун олинган полимерларнинг полимерланиши даражаси эса үзгармай қолади. Бу реакциялар физикавий ва кимёвий омиллар таъсирида содир

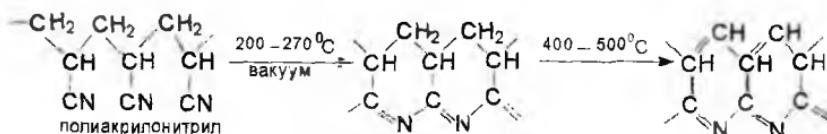
бұлади. Полимер занжирининг тузилишига қараб ички молекуляр реакцияларни икки гурухга бўлиш мумкин:

а) ўзида тўйинмаган боғ тутувчи макромолекулалар ҳосил бўлиши қуйи молекуляр бирикмаларнинг ажралиши билан кузатилади ва бундай реакциялар каторига иссиклик, ёруғлик, радиацион нурлар ва ҳар хил катализаторлар (ишқор, кислота, туз) иштирокида борадиган реакциялар киради.

Поливинилхорид ва поливинил спиртини қиздирсак ёки  $\gamma$ -нурлари билан нурлатилса дегидрохлорлаш ва дегидроланиш реакциялари содир бўлиб, ўзида жуфтланмаган боғлар тутувчи яrimутказгич ва магнит хоссаларига эга бўлган поливиниленлар ҳосил бўлди:



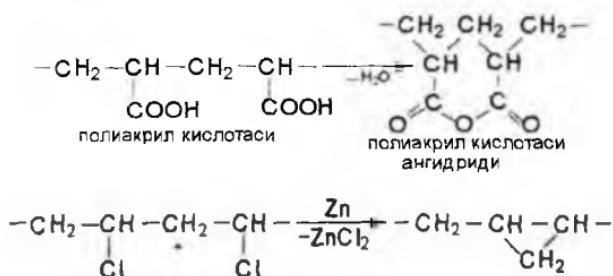
ўзида циклик гурухлар тутган макромолекуларнинг ҳосил бўлиши; буарга ўзида кисқа боғли ён үринбосарлар тутган ва унинг очилиши натижасида занжиридаги қўшни гурухлар билан янги кимёвий боғлар ҳосил қилиб хеч қандай қуйи молекуляр бирикмалар ажралиб чиқмайдиган реакциялар киради.



Бундай циклик тузилишга эга бўлган полимерлар юқори иссикликка чидамли бўлиб, полиакрилонитрил асосида олинган тола “кора орлон” номи билан юритилади ва у ёнмайдиган хусусиятга эга.

Циклланиш қўшни функционал гурухлар ҳисобига қуйи молекуляр бирикма ажралиб чиқиши ёки макромолекулалар

функционал гурухининг бошқа реагентлар билан ўзаро бирикиши туфайли содир бўлиши мумкин:



Маълум бўлишича, макромолекуляр реакцияни келтириб чиқарувчи кимёвий реагентлар полимер занжири таркибига кирмаслиги ва цикл ҳосил бўлиши билан борадиган полимераналогик ўзгаришлар реакциясидан фарқ қиласди (масалан, полияцсталларнинг ҳосил бўлиши).

### Полимерланиш даражасининг ортиши билан борадиган реакциялар

Макромолекулаларнинг кимёвий ўзгаришлари натижасида кўндаланг боғлар ҳосил бўлиши мумкин, бунда чизиқли занжирсион молекулалар системаси эриш ёки суюқланиш қобилиятига эга бўлмаган уч ўлчамли полимер тўрини ҳосил қиласди. Макромолекулаларнинг тўрсимон тузилиш ҳосил қилиш жараёнлари асосида саноатда полимерлардан турли хил буюмлар, хусусан каучукни вулканлаб композициялаш усули билан резинатехник буюмлар ишлаб чиқариш ётади.

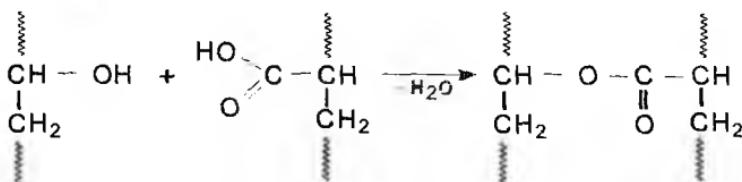
Чизиқли макромолекулаларнинг кимёвий боғлар воситасида бирикиш жараёнларини кўплаб ўзгаришлар орқали амалга оширишни қуидаги турларга бўлиш мумкин:

- турли хил полимерлар макромолекулалари функционал гурухларининг таъсирлашуви;
- айни бир полимер функционал гурухларининг реакциялари;
- макромолекулаларнинг полифункционал қуи молекуляр бирикмалар (вулканловчи агент) билан реакцияси.

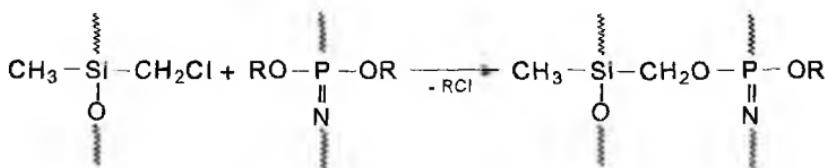
Дархакиқат, макромолекулаларни функционал гурухлар билан чоклаш қандайдир ташки таъсир – қиздириш, катализаторлар ишлатиш, УБ- ёки радиацион нурлатиш воситаларини талаб килади. Функционал гурухлар ҳосил бўлиши, кўпинча бу воситалар, масалан, радиацион нурлатиш ёки оксидланишнинг полимерга таъсири натижасида содир бўлади.

Тўрсимон полимерлар олишнинг бошқа усули – полифункционал мономерларни полимерлаш юкорида кўриб чиқилган эди (V боб).

*Ҳар хил полимерларнинг бир-бири билан таъсирлашуви* агар улар ўзаро реакцияга кириша оладиган функционал гурухларга эга бўлса амалга ошиши мумкин. Масалан, винил спиртининг поликарил кислотаси билан таъсирлашуви натижасида кўндаланг боғлар ҳосил бўлиши мумкин:



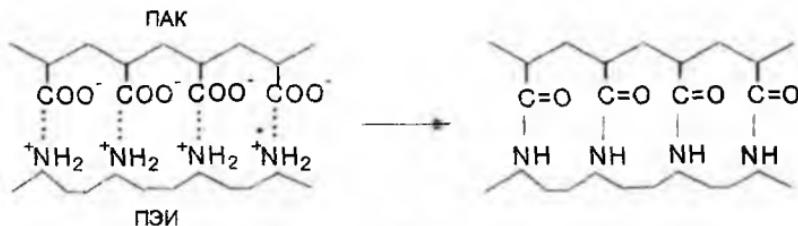
Шунга ўхшашиб, ён хлорметил гурухлар тутувчи полисилоксанларнинг полидиалкоксифосфазенлар билан таъсирлашувидан алкилхлорид ажраб чиқади ва бу оксиметилен кўприклар билан боғланган силоксан ва фосфазен занжирли бирикмалар ҳосил бўлишига олиб келади:



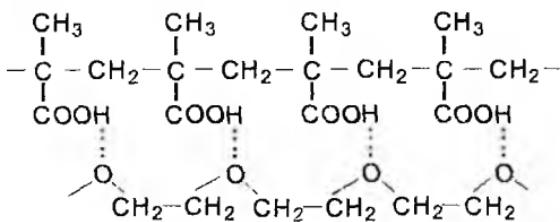
бу ерда  $\text{P}$  – қуий алкил ( $\text{C}_{1-4}$ ).

Лекин тўрсимон маҳсулотлар синтез қилиш учун ҳар хил полимерлараро реакцияларни амалга ошириш кенг ёйилмади. Коидага кўра, полимерлар ҳатто умумий эритувчилар эритмалирида ҳам ўзаро бир-бирига мос келмайди. Шунинг учун улар функционал гурухлари реакциялари кўпроқ фазалар чегарасида, жуда яхши ҳолатларда макромолекуляр ўралмалар сиртида амалга ошади. бу эса керакли чокланиш даражасини таъминламайди.

Факат полиэлектролитларнинг сувли эритмаларидағи ҳар хил зарядга эга функционал гурӯхлар уртасидаги таъсир маълум даражада чокланган структуралар шаклланишига олиб келиши мумкин. Бунга мисол тарикасида полиакрил кислотаси (ПАК) ва полиэтиленимин (ПЭИ) эритмалари уртасидаги таъсирилашувни келтириш мумкин:



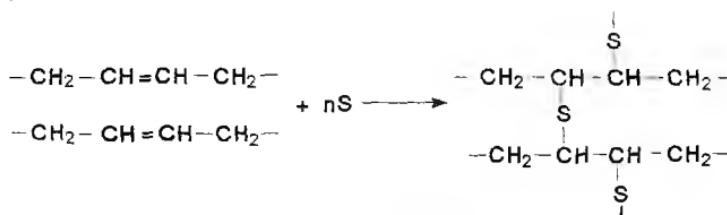
Бу комплексни қаттиқ күринишида  $240^{\circ}\text{C}$  да қиздириш, макромолекулалари иккита углерод занжирлари кўндаланг амид боғлари билан тартибли боғланган, нарвонсимон структуралари полимер хосил бўлишига олиб келади. Шунга ўхшаш полимер комплекслар полиакрил ёки полиметакрил кислоталар ва полиэтиленоксид, поливинил спирти ва поливинилпирролидон асосида ҳам олинган. Бу комплексларда макромолекуляр занжирларнинг бир-бири билан боғланиши водород боғлари хисобига амалга ошади:



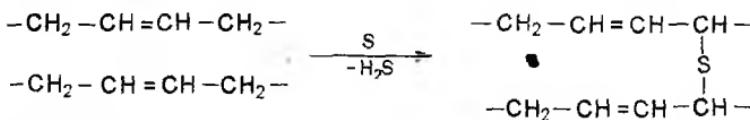
*Макромолекулалараро реакциялар.* Макромолекулалараро реакциялар икки ёки ундан ортиқ макромолекулаларнинг кимёвий боғлар иштирокида чокланиши натижасида содир бўлади ва мазкур реакциялар қўшимча бирикма киритмасдан ёки киритиш йўли билан олиб борилади.

Макромолекулалараро реакцияларга каучукларни вулканлаш мисол бўлади. Бунда чизиқсимон макромолекула чокланган шаклга айланади ва вулканлаш олтингугурт иштирокида, олтингугуртсиз ва турли нурлар таъсирида бориши мумкин.

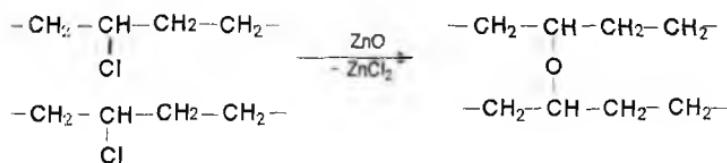
Олтингугурт билан вулканлаш күшбөг тутган каучук ва олтингугурт аралашмасини 130-160°C қиздириш билан олиб борилади.



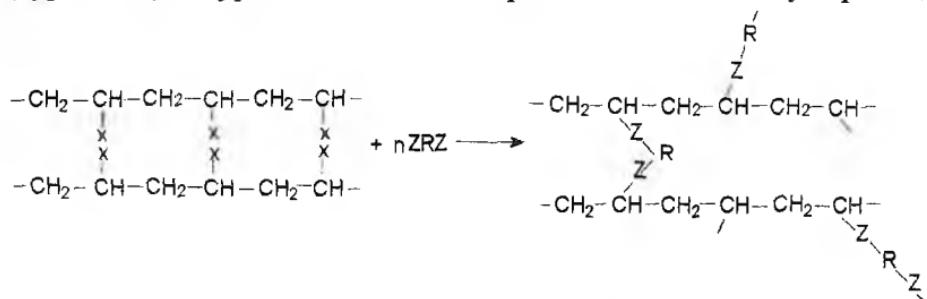
Бундан ташқари, олтингугурт қүшбөгга нисбатан  $\alpha$ -холатда турган ҳаракатчан водород атоми билан хам реакцияга киришиши мумкин:



Олтингугуртсиз вулканлашга қүшбөг тутмаган каучуклар хам учрайди. Мисол тарықасида металл оксиди иштирокида хлорланган полиэтиленнинг вулканланишини күрсатиш етарли:

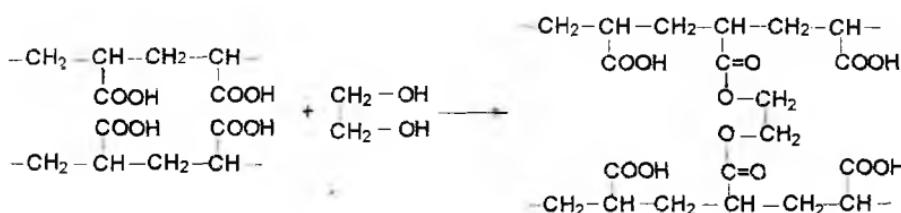


Иккала макромолекула бифункционал бирикма билан үзаро бирикиб макромолекулаларо кимёвий боғлар ҳосил қылганда, занжирлар үзаро чокланиб, чизиксиз полимер фазовий (түрсиз) қурилишли полимерга айланади. Бу реакция



схемасини күйидагича ифодалаш мумкин:

Масалан, полиакрил кислотасига икки атомли спиртлар таъсир эттириб молекулалари бир-бири билан мураккаб эфир боғлари орқали бириккан тармоқланган полимер олиш мумкин:

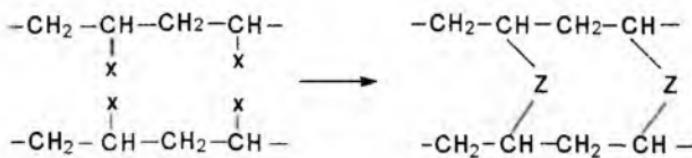


Полимер чизиксимон ҳолатдан тармоқланган ҳолатга ўтганда унинг молекуляр массаси ортади, эрувчанилиги ва суюкланиш ҳарорати йўколади, полимернинг барча физик-кимёвий ва механикавий хоссалари ўзгаради. Тармоқланган полимернинг хоссалари унинг кимёвий тузилишига ва молекулаларо боғларнинг сонига боғлик. Тўрлар сонининг ортиши полимернинг қаттиклиги, иссикка чидамлилиги, юмаш ҳароратининг ошиши ва эрувчанигининг камайишига олиб келади. Бу хоссалар полимер материалларини турли шаклларга солишни мураккаблаштиrsa ҳам, тайёр буюмлар олиш учун қимматли ҳисобланади.

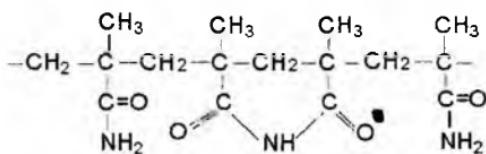
Тўғридан-тўғри синтез йўли билан тўрсимон полимер олишга эришиш қийин, шунинг учун аввал чизиксимон полимер олиб, кейин ундан тармоқланган полимер олинади. Чизиксимон полимернинг тўрсимон полимерга ўз-ўзидан ўтиши (сақлаш ёки ишлатиш вақтида) функционал гурухларнинг турли аралашмалар ёки ҳаводаги кислород иштироқида бир-бири билан бирикиши натижасида юз беради.

Молекуляр массаси 50000 бўлган полиакрил кислотасини чоклаш учун назарий ҳисобланганда 0,1% этиленгликол (полиакрил кислотасининг молекуляр массасига ҳисоблаганди) керак бўлади. Бунда полимернинг кинетик барқарорлигини тўлиқ йўқотиш учун полимер молекуласининг биргина функционал гурухини реакцияга киритиш етарлидир.

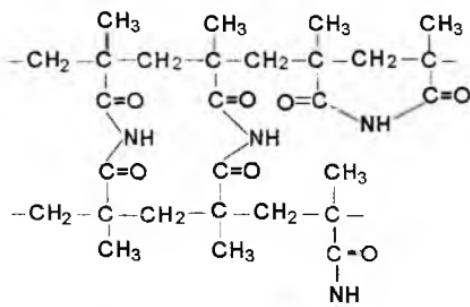
Полимер функционал гурухларининг молекулаларо бирикиши туфайли ҳам тўрсимон полимер ҳосил бўлади:



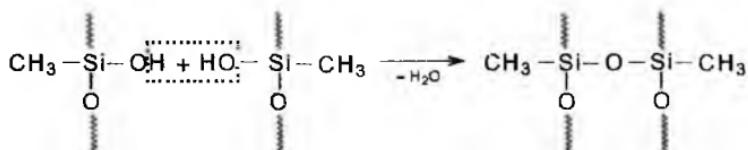
Күпинча реакция бир вактнинг ўзида икки йўналишда боради, жумладан, N - метакриламиднинг полимерланишида ўзида метакриламид звеноси тутган чизиксизон полимер билан бирга таркибида циклик имид боғи тутган звенолар ҳосил бўлади:



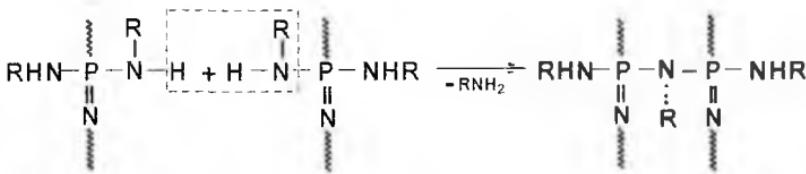
Полимерланишнинг сўнгги босқичида молекулаларо имид боғлари тутган тармокланган, эримайдиган полимер ҳосил бўлади:



Кўндаланг боғлар ҳосил бўлишида иштирок этадиган функционал гурухлар, масалан, полисилоксанлардаги гидроксил гурухлар каби, бир хил бўлиши мумкин:



ёки полифосфазенлардаги амин гурухларнинг деаминолиз реакцияси бўйича вулканлаш:

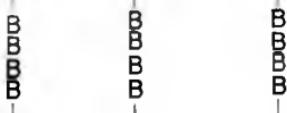


Пайванд ва блок полимерланиш полимерларни кимёвий модификациялаш ва хоссаларини такомиллаштириш мақсадида кенг қўлланилади. Пайванд полимер кимёвий таркиби жиҳатидан расмий сополимерга ухшамаса ҳам макромолекуласида кетма-кет қайтариладиган узун бир хил звенолар тутади. Блок полимер эса яхлит қайтариладиган чизиксизон занжирлардан иборат бўлади.

-AAAAAAAABBBBBBBBBBVA#####-

Пайванд полимернинг макромолекулалари тармоқланган тузилишга эга бўлади. Асосий занжирни ташкил этувчи А звенолар ён тармоқларини ташкил этувчи В мономер звеноларидан иборат бўлади:

- ##### -

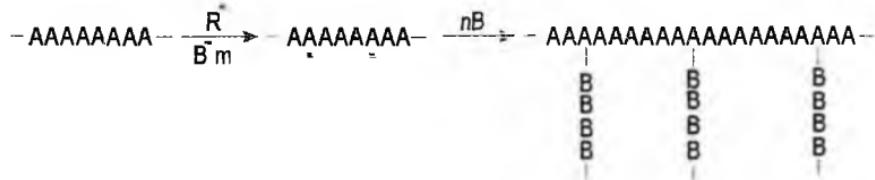


Схемада А ва В лар турли хил полимер ва мономер звеноларини ифодалайди. Пайванд ва блок полимер олишнинг бир қанча усуллари мавжуд. Уларнинг кўпчилиги макромолекуляр инициаторлар билан мономерларни, макрорадикаллар ёки полимерларнинг ўз-ўзи билан таъсиралишишига асосланган.

Макромолекуляр инициаторлар билан мономерларнинг таъсиралишиши макромолекуляр инициатор сифатида ўз занжирни уртасида ва охирида фаол гурух тутган полимер компоненти ишлатилади. Фаол гурух бўлиб функционал гурухлар, ўсаётган занжирнинг узоқ яшовчи қисми (радикал, босқичли, ион ёки координацион-ион полимерланишда) ва ҳар хил гурухлар (пероксид, гидропероксид) полимерланишда инициатор вазифасини бажаради.

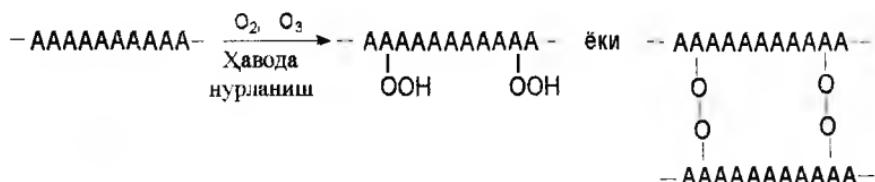
Саноатда кенг тарқалган пайванд полимерланиш усуллари полимер орқали занжирни узатилиш реакциясидан фойдаланиб,

$A_n$  полимери иштирокида ён занжирларда  $B$  мономернинг радикал полимерланишига асосланган.



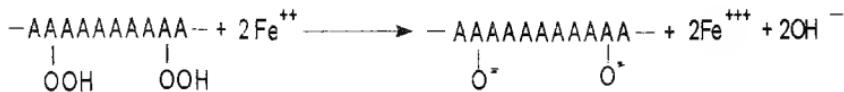
Полимер орқали занжир узатилиши натижасида ( $A_n$  макромолекуласидан водород ёки  $B_m^*$  макрорадикалнинг бошка ҳаракатчан атоми ёки инициатор  $R^*$  радикал)  $A_n$  макромолекуласида ҳосил бўлган фаол марказ В мономернинг полимерланишида ўз навбатида инициатор вазифасини бажаради ва А звеноларидан тузилган пайванд шахобчалардан иборат бўлади.

Бу усул түйинмаган боғли полимерларнинг пайванд полимерларини олишда кенг қўлланилади, жумладан хар хил каучукларнинг хоссаларини модификациялаш учун уларга винил мономерлари (метилметакрилат, стирол, акрилонитрил) пайванд килинади. Худди шунингдек, пайванд полимерни ўз таркибида пероксид ва гидропероксид гурухлари (пероксид туридаги макромолекуляр инициаторлар) тутган полимер бирикмалардан олиш мумкин. Бу бирикмалар маълум шароитда парчаланиб радикаллар ҳосил қилиб, реакцион системада полимерланишининг инициатори бўлиб хизмат киласи. Макромолекула таркибига пероксид ва гидропероксид гурухларнинг кириши, полимерни оксидлаш (кислород ёки озон) ёхуд полимерни ҳавода нурлатиш йуллари билан амалга оширилади. Умумий ҳолда реакция схемаси кўйидагича:



Оксидланиш махсулоти уй хароратида барқарор булиб, 70-100°C да осон парчаланади. Пероксид ва гидропероксид гурухларининг парчаланиши юқори хароратда олиб борилгани учун пайванд полимер билан бирга HO<sup>•</sup> радикали иштирокида мономернинг гомополимери ҳам ҳосил бўлади.

Қайтарувчи (оксидланиш-қайтарилиш инициатори) иштирокида полимердаги гидропероксид гурухларининг парчаланиши орқали ўзида гомополимер тутмаган пайванд полимер олинади. Масалан:

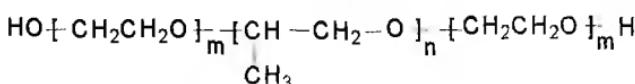


Пайванд полимер олиш учун суюқ ёки буғсимон мономерни инерт газ иштирокида полимерга юттирилиб, γ-нурлари билан нурлатиш усулидан фойдаланилади. Пайванд полимерланиш полимер занжиридан ҳосил бўлган радикал инициатор туфайли амалга ошади. Бу усул тола, парда, тайёр буюмлар юзасини кимёвий модификациялаш, масалан, сувда эримайдиган полимерни пайвандлаб полиолефин ва полиамилларнинг гидрофиллигини, бўялишини ва бошқа хоссаларини такомиллаштириш учун ишлатилади.

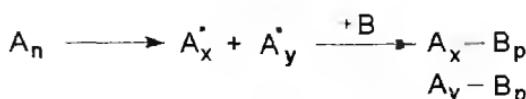
Радиацион-кимёвий пайвандлаш усулларини такомиллаштира бориб Мусаев У.Н ва Курбонов Ш.А. винилпиридинлар ва аминоалкил эфирларини буғ фазада синтетик полимерлар (полиэтилен, полипропилен, лавсан, капрон)га гамма нури орқали пайвандлаб тиббиёт, гидрометаллургия ва экологияда ишлатилиши мумкин бўлган янги комплекс хоссоли полимер материаллари олишга мұяссар бўлдилар.

Пайванд ва блок полимерлар олиш учун босқичли полимерланиш жараёнида ҳосил бўладиган макромолекула – инициаторлардан фойдаланиш мумкин. Занжир таркибига кирувчи, занжир ўртасида ва охирида жойлашган ҳаракатчан гидроксил, карбоксил, амин, тиол ва бошқа гурухлар ҳисобига ион ва босқичли механизм бўйича полимерланадиган полимер билан мономерни пайванд ва блок полимерини олиш мумкин.

Блок полимерлар олишда занжир охиридаги иницирловчи вазифасини полимер ва олигомернинг бифункционал бирикмаларидан фойдаланиш мумкин. Этиленоксиднинг полимерланишида иницирловчи булиб полипропиленоксида таркибидаги охирги гидроксил гурӯҳлар хизмат қиласи, натижада кўйидаги тузилиши блок-сополимер ҳосил бўлади:



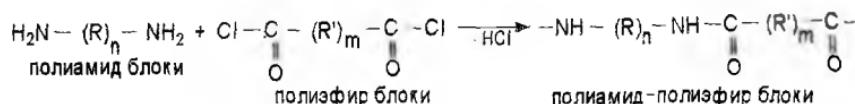
Блок полимерланишда макромолекуляр иницирловчи булиб полимер-мономер аралашмасининг механик деструкциясида ҳосил бўлган полимер радикали хизмат килади:



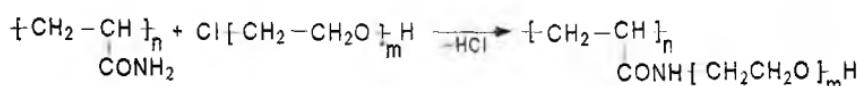
бунда  $B$  – мономер;  $n = x + y$

Берилган таркибли ва тузилишга эга бўлган пайванд ва блок полимер олиш учун анион ва координацион-ион полимерланиш истиқболли хисобланади.

*Полимерлар ёки макромолекулаларнинг уз-узи билан таъсирлашиши. Бу усул асосида пайванд ва блок полимер олишга полимер ва олигомер таркибидаги функционал гурӯҳларнинг конденсатланиши ёки турли таркибли макромолекулаларнинг рекомбинацияси туфайли эришилади:*

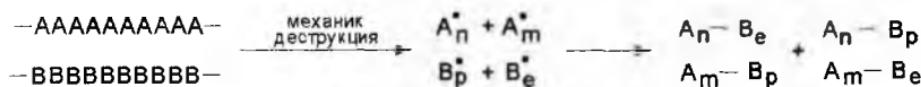


ёки



Полимерларга турли механик күчлар (экструзия, вальцлаш, ультратовуш тәсіри, электрогидравлик урилиш ва бошқалар)

таъсир эттирилганда макромолекуланинг парчаланиши оқибатида фаол радикал табиатли занжир бўлакчалари ҳосил бўлади. Агар полимер аралашмасига шундай кучлар билан таъсир қилинса, хар хил табиатли макромолекула фрагментлари рекомбинацияга учраб блок полимер ҳосил бўлади.



Бундай занжирнинг узатилиш реакцияси натижасида пайванд полимер ҳосил бўлиши ҳам мумкин. Полимерларнинг физик-механик хоссаларини такомиллаштириш мақсадида меҳано-кимёвий усуллардан фойдаланиб, каучуклар асосида турли хил пайванд ва блок полимерлар олинган.

Юқорида қайд қилинган полимерларни синтез қилиш усуллари макромолекулалар бир-бири билан ёки макромолекулани мономер билан омихталаштириб, ўз тузилиши ва хоссалари билан мақсадга мувофиқ йўналтирилган пайванд ва блок полимерлар олишга имкон яратади.

### Назорат саволлари ва машқлар

1. Полимерлар кимёвий хоссаларининг асосий турлари нималардан иборат?
2. Нима сабабдан полимерлар функционал гурухларининг реакцион қобилияти оддий моддаларнинг функционал гурухлари хоссаларидан фарқланади?
3. Полимерларнинг кимёвий ўзгаришларига электростатик, конфигурацион ва конформацион ҳамда структуравий самаралар қандай таъсир кўрсатади?
4. Энг кўп таркалған полимерларнинг кимёвий хоссаларига мисоллар ёзинг.
5. Фақат кимёвий ўзгаришлар натижасида бошқа полимерлардан олинадиган полимерларга мисол келтиринг.
6. Макромолекулалардаги “қўшни звенолар эфекти” кимёвий ўзгаришларга қандай таъсир кўрсатиши мумкин?
7. Целлюлозанинг қандай ҳосилаларини биласиз?

8. Пайвандли ва блок сополимерланишнинг қандай аҳамияти бор?
9. Қандай реакциялар макромолекулаларнинг чокланишига олиб келади?
10. Куйидаги полимерларни чоклаш учун кайси реакциялардан фойдаланиш мумкин?
- а) этиленгликол ва малеин ангидриди асосидаги мураккаб полиэфир;
  - б) этиленгликол, фтал кислотаси ва олеин кислотаси асосидаги мураккаб полиэфир;
  - в) 1,4-полиизопрен;
  - г) полиэтилен;
  - д) полидиметилсилоксан.
- Курсатилган реакциялар тенгламаларини ёзинг.
11. Куйидаги полимерларни ҳосил қилиш реакциялари тенгламаларини ёзинг.
- а) целлюлоза ацетати;
  - б) целлюлоза нитрати;
  - в) метилцеллюлоза;
  - г) поливинилформал.
12. Куйидаги реакциялар тенгламаларини ёзинг
- а) полиэтиленни хлорлаш;
  - б) 1,4-полиизопренни хлорлаш;
  - в) полиэтиленни сульфохлорлаш;
  - г) 1,4-полиизопренинг КВг тасьирида цикланиши;
13. Куйидагиларнинг формулаларини ёзинг:
- а) пропилен ва стиролнинг блок-сополимери;
  - б) стирол ва метилметакрилатнинг пайванд сополимери;
  - в) метилметакрилат ва стиролнинг пайванд сополимери;
  - г) метилметакрилат ва стиролнинг такрорий сополимери.

Мазкур сополимерларнинг ҳосил бўлиш реакциялари тенгламаларини ёзинг.

## XIV БОБ. ПОЛИМЕРЛАРНИНГ ДЕСТРУКЦИЯСИ

Полимер материалларида уларни кайта ишлаш ва фойдаланиш жараёнида иссиклик, нур, хаво кислороди, кимёвий реагентлар, механик кучлар, микроорганизмлар ва бошқа омилларнинг таъсири натижасида турли хил физиковий ва кимёвий ҳодисалар содир бўлади. Бунинг натижасида полимерларнинг физиковий ва физик-кимёвий хоссалари ёмонлашади, жараёнда кўпинча полимер макромолекулаларидағи асосий боғларнинг узилиши оқибатида молекуляр массанинг камайиши содир бўлади. Макромолекуланинг турли хил физиковий ва кимёвий агентлар таъсирида парчаланиши *деструкция* дейилади. Шундай килиб, деструкция натижасида полимернинг молекуляр массаси камаяди, кимёвий тузилиши, физиковий ва механик хоссалари ўзгаради.

Демак, полимерларни кайта ишлашда ва улардан фойдаланишда, кимёвий усууллар билан хоссаларини ўзгартирганда деструкция жараёнининг содир бўлиши салбий оқибатларга олиб келади, лекин бу жараён юкори молекуляр бирикмалар кимёсида ижобий роль ҳам ўйнайди. Деструкция ёрдамида, одатда, табиий полимерлардан керакли куйи молекуляр моддаларни ҳосил килишда фойдаланиш мумкин. Бундай деструктив реакциялар ёрдамида полимерларнинг кимёвий тузилишини аниqlашда ҳамда улар хоссаларини яхшилашда фойдаланиш мумкин.

Полимерлар кимёвий ва физиковий таъсиrlар иштирокида деструкцияга учрайди. Кимёвий деструкцияни турли кимёвий реагентлар (сув, кислота, ишқор, туз, спирт, кислород ва ҳ.к.), физиковий деструкцияни эса физиковий таъсиrlар (иссиклик, ёруғлик, механик энергия, турли нурлар ва ҳ.к.) келтириб чиқаради.

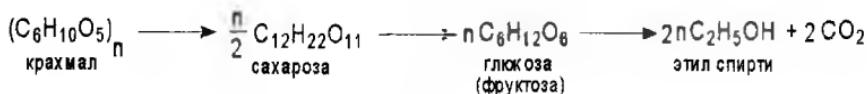
Кимёвий деструкция, одатда, гетерозанжирили полимерларга тааллукли ва охирги маҳсулот сифатида бошланғич моддалар ҳосил бўлади, С – С бояи эса кимёвий реагентлар таъсирига чидамли бўлгани учун тўйинган карбозанжирили полимерлар деструкцияга нисбатан кам учрайди. Деструкциянинг барча

турларида энг аввало, полимернинг ўртача молекуляр массаси ва унга боғлиқ бўлган физик-механик хоссалари ўзгаради. Молекуляр массанинг ўзгириши деполимерланиш ва кимёвий боғларнинг тасодифий жойлардан узилиш реакциялари туфайли содир бўлади.

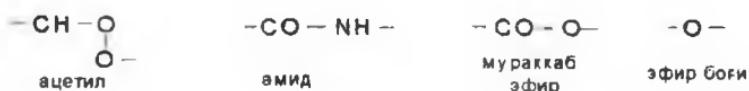
Деструктив жараёнларни текширишда физик-кимёвий усуллар, спектроскопик, газохроматографик, дифференциал термик таҳлил, масс-спектроскопик, термогравиметрик таҳлил ва бошқа усуллардан фойдаланилади.

### Полимерларнинг кимёвий деструкцияси

Кимёвий деструкция, асосан кутбни реагентлар таъсирида боради. Кимёвий деструкция реагентларнинг белгиларига қараб гидролиз, алкоголиз, аминолиз ва х.к.га бўлинади. Гидролиз энг кўп тарқалган кимёвий деструкцияларнинг бири бўлиб, сув иштирокида гидролиз  $H^-$  ва  $OH^-$  ионлари таъсирида боради. Полимернинг гидролизга мойиллигини унинг функционал гурухлари ва кимёвий боғлари белгилайди. Табиий полимерларнинг деструкцияси ферментлар (катализаторлар) иштирокида тезлашади, чунки фермент айrim боғларни танлаб таъсир қиласди; масалан, саноатда полисахаридлар (крахмал)ни гидролизлаб глюкоза, ундан эса спирт олинади:



Гидролитик деструкция гетерозанжирли полимерлар (целлюлоза, оқсиллар, полиамиидлар, полизэфирлар ва бошкалар) учун жуда ҳарактерли бўлиб, унинг гидролизланиш даражаси кимёвий боғларнинг ҳарактерига боғлиқ.



Оксиллар, полиамиидлар ва полиэфирларнинг гидролизида сўнгги маҳсулот сифатида аминокислоталар, дикарбон кислоталар, диаминлар, гликоллар ҳосил бўлади.

### 1) Полиамид гидролизи



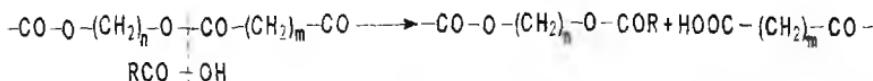
### Полиэфир гидролизи



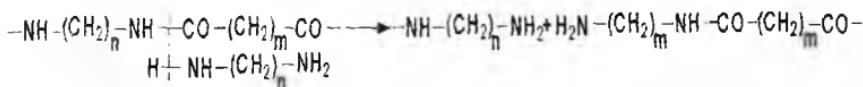
### 2) Полиамид ацидолизи:



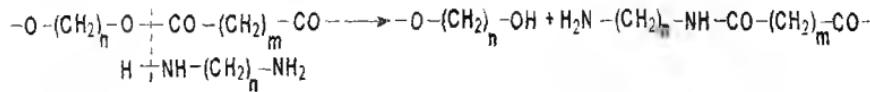
### Полиэфир ацидолизи:



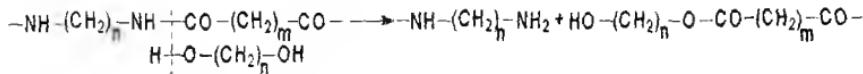
### 3) Полиамид аминолизи:



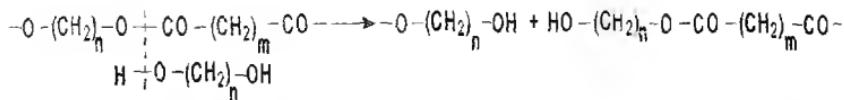
### Полиэфир аминолизи



### 4) Полиамид алкогелизи



### Полиэфир алкагелизи



Мисоллардан кўриниб турибдики, полиэфирлар гидролитик деструкцияга учраганда янги - OH ва - COOH туругулар тутган куйи молекуляр моддалар ҳосил бўлади. Одатда, дикарбон кислоталари ва гликоллардан ҳосил бўлган полиэфирлар

алифатик дикарбон кислоталари билан гликоллардан тузилган полизифирларга қараганда гидролизга осон учрайди.

Деструкцияланиш даражаси деструкция маҳсулотининг кислоталар сони, гидроксил сони, эфир ва бром сонини аниқлаш; суюлтирилган эритманинг ковушқоқлигини аниқлаш, сувда эрувчан қуи молекуляр бирикмаларнинг миқдорини ўлчаш оркали аниқланиши мумкин.

Деструкция жараён кинетикасига кўра қуидаги турларга бўлинади: макромолекулалар занжир учидаги боғнинг узилиши (занжир учидаги гурухлар конуни бўйича деполимерланиш), асосий занжирнинг тасодифий жойларидан боғнинг узилиши (тасодифийлик конуни бўйича парчаланиш) ва парчаланишнинг аралаш варианtlари.

Занжир учидаги гурухлар конуни бўйича деполимерланиш. Тахмин қилинишча, инициатор таъсирида нофаол макромолекула худди шу узунликдаги учидаги фаол марказ бўлган макромолекулага айланади. Иницирлаш ва деполимерланиш тезликларига кўра икки хил жараён содир бўлиши мумкин:

- иницирлаш тезлиги деполимерланиш тезлигидан анча кичик; бундай ҳолатда тез деполимерланиш содир бўлади, деструкция давомида ўртача массавий  $\bar{M}_w$  ва ўртача арифметик  $\bar{M}_n$  полимерланиш даражалари ўзгармайди;

- иницирлаш тезлиги деполимерланиш тезлигидан анча юқори; бунда аста-секин занжирлар узунлигининг каттагина улуши камайиши кузатилади.

Биринчи ҳолда деструкция жараёнини баҳолашнинг асосий мезони бўлиб полимер массасининг камайиши хисобланади. Иккинчи ҳолда полимер массаси ўзгариш даражаси ( $\alpha = \frac{m_o - m}{m_o}$  , бунда  $m_o$  ва  $m$  – деструкциягача ва ундан кейинги полимер массаси)дан ташқари унинг молекуляр массаси ва ММТ ўзгаришини эътиборга олиш лозим. Монодисперсли ММТ учун қуидаги tenglama таклиф қилинган.

$$\frac{\bar{M}_n}{\bar{M}_{n_o}} = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_{w_o}} = 1 - \alpha$$

(«о» индекси дастлабки полимерланиш даражасини билдиради), бундан полимерланиш даражасининг камайиши кўриниб турибди. Энг юкори ММТ эҳтимоллиги учун ( $\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} = 2$ )  $\bar{M}_w$  ва  $\bar{M}_n$  қийматлари ўзгармай сақланади, кенг ММТ ( $\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} > 2$ ) учун эса  $\bar{M}_w$  ва  $\bar{M}_n$  қийматлари деструкция натижасида полимер массасининг ўзгариши даражаси ортиши билан ортиб боради. Сўнгги омил энг қисқа полимер занжирларининг жуда тез йўқолиб бориши билан боғлиқ жараён давомийлигининг ортиб бориши билан системада нисбатан узун макромолекулалар улуши кўпайиб боради.

Занжир учидаги гурухлар қонуни бўйича деполимерланишга мисол тариқасида занжир учидаги OH гурухлари тутган поликсиметиленнинг (ПОМ - OH) асосларининг сувли эритмаларидаги деструкциясини келтириш мумкин:



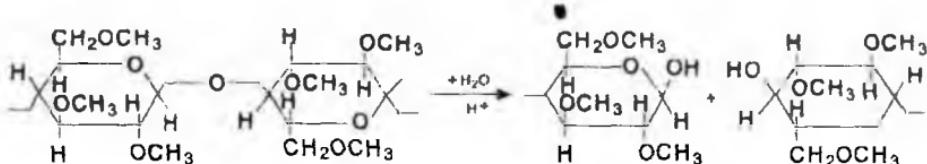
$\bar{M}_n = 7000$  ли ПОМ - OH занжири учларидан протонни  $\text{OH}^-$  ионлари  $25^\circ\text{C}$  да ишқорнинг сувли эритмасида  $100 \pm 200$  л/(моль·мин) тезлик константаси билан тортиб олади,  $\text{HOCH}_2\text{O}^-$  ионининг ажраб чиқиши эса нисбатан секин содир бўлади. Масалан, дастлабки ПОМ - OH кенг ММТга эга бўлиб, деструкция жараёнида  $M_n$  қийматининг ортиши кузатилади. Занжир учидаги гурухлар қонуни бўйича полизопреннинг ҳам  $200^\circ\text{C}$  да инерт атмосферада термик деструкцияси содир бўлади; жараён радикал характерга эга бўлиб парчаланишнинг асосий маҳсулоти сифатида циклик дипентан - 1-метил-4-изопрен-циклогексан ҳосил бўлади.

*Тасодифийлик қонуни бўйича парчаланиши.* Агар макромолекулалардаги кимёвий бекарор боғларнинг реакцион қобилияти

бир хил деб олинса, парчаланиш занжирнинг ҳар қандай қисмида боради ва бунда иккита нофаол заррачалар ҳосил бўлади (ъни улар кейин деполимерланмайди).

Деполимерланишсиз тасодифийлик қонуни бўйича парчаланишда полимернинг микдори занжир учлари яқинидаги узилишлар хисобига камайиши мумкин. Лекин жараённинг дастлабки даврида масса бўйича полимернинг катта бўлмаган ўзгаришлари даражасида унинг молекуляр массаси кескин камаяди.

Целлюлоза оддий эфирларининг тасодифийлик қонуни бўйича деструкциясини ушбу полимерлар асосий занжирининг гликозид боғлар бўйича гидролитик парчаланишини метилцеллюлоза мисолида кўриб чиқайлик:



Метилцеллюлозанинг 35% ли хлорид кислотада 0°C да гидролизлашнинг тажриба натижалари мазкур жараённинг тасодифийлик қонуни бўйича содир бўлишини курсатади.

*Парчаланишининг аралаш хили.* Кўпинча макромолекулалар парчаланишининг бу хили ҳосил бўлган заррачаларнинг деполимерланиши билан содир бўлади ва бунда қуйидаги учхолатни кузатиш мумкин.

1. Битга заррача барқарор, иккинчиси эса охиригача деполимерланади. Дастребки ММТ қандай бўлишидан қатъи назар ўртacha арифметик полимерланиш даражаси анчагина катта ўзгаришлар даражасигача қуйидаги ифода бўйича ўзгаради

$$\frac{\bar{M}_n}{\bar{M}_{n_o}} = 1 - \alpha \quad (14.1)$$

2. Иккала заррача охиригача парчаланади ва бунда

$$\frac{\bar{M}_n}{\bar{M}_{n_o}} = \frac{N}{N_o} 1 - \alpha \quad (14.2)$$

бунда,  $N_o$  ва  $N$  – системадаги макромолекуларнинг бошланғич ва жараёндаги сонлари. Энг юқори эҳтимолликдаги таксимланишда  $\bar{M}_n$  ва  $\bar{M}_w$  ларнинг ўзгариши қуйидаги тенгламага биноан бир хилда содир бўлади

$$\frac{\bar{M}_n}{\bar{M}_{n_o}} = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_{w_o}} = (1 - \alpha)^{0,5} \quad (14.3)$$

3. Занжир учларидаги ва занжирнинг бошқа жойларидағи узилаётган боғларнинг реакцион қобилияти турличалиги билан мураккаблашган занжир бўлакларининг деполимерланиб узилади. Масалан, полиоксиметиленнинг кислота-кatalитик парчаланишида занжир учлари ва бошқа жойларидағи  $\sim\text{CH}_2\text{OCH}_2\sim$  ацетал боғлар турли хил реакцион қобилиятга эга бўлади. Занжир учлари қонуни бўйича деполимерланиши содир этмайдиган занжир учи метокси гурухлари (ПОМ- $\text{OCH}_3$ )га эга полиоксиметиленнинг деструкциясини ўрганиш, полимер молекуляр масасининг ўзгариши (14.1) ва (14.3) тенгламаларга бўйсунмаслигини кўрсатди.

Юқори реакцион қобилиятга эга бўлган  $\sim\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{OH}$  яримаётал боғлар деполимерланиш реакциясига қуладай имконият яратади.

Занжир учларидаги ва занжирнинг бошқа қисмларидағи боғларнинг реакцион қобилиятидағи фарқлардан ташқари тасодифийлик қонуни бўйича парчаланиши ва деполимерланиши жараёнларига дастлабки ПОМнинг полимерланиш даражаси, реакцион мухит табиати ва катализатор миқдори таъсири қиласади.

### Полимерларнинг оксидланиш деструкцияси

Полимерларнинг оксидловчи моддаларга чидамлилиги унда осон оксидланадиган гурухлар бўлиш ёки бўлмаслигига боғлиқ. Оксидланиш деструкцияси ультрабинафша (УБ) – нури, радиация, иссиқлик, кислород, кучли оксидловчилар ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{KMnO}_4$ , хром кислотаси, озон) ва бошқа металлар (Fe, Cu, Mn, Ni) таъсирида сезиларли тезлашади.

Оксидланиш деструкцияси нафақат гетерозанжирли, балки карбозанжирли полимерлар учун ҳам характерли. Карбозанжирли

юкори молекуляр бирикмалар ҳам ҳаво кислороди ёки бошқа оксидловчилар таъсирида оксидланади ва бу реакция доимо деструкцияга олиб келади.

Маълумки, қуйи молекуляр углеводородларнинг оксидланиши радикал механизмда содир бўлади. Жуда кўплаб тажриба маълумотларининг кўрсатишича, полимерларнинг оксидланиш деструкцияси ҳам худди шу механизмда боради. Дарҳақиқат, аввалига оксидловчи билан осон оксидланувчи гурухлар таъсирилашса, жуфтланмаган электроннинг узатилиши билан борадиган кейинги занжирли реакцияда макромолекуланинг бошқа атомлари иштирок этиши мумкин.

Полимерларнинг оксидланиш деструкцияси тезлиги эркин радикалларга осон парчаланадиган моддалар ҳамда Fe, Cu, Mn, Ni каби ўзгарувчан валентли металларнинг жуда кичик микдори (полимер массасига нисбатан юздан ва ҳатто мингдан бир улушгача) иштирокида сезиларли даражада тезлашади. Курсатилган металлар оксидланиш-қайтарилиш реакцияларида иштирок этади ва эркин радикаллар ҳосил бўлишини тезлаштиради.

Демак, оксидланиш деструкцияси занжирли реакцияларга хос механизмда боради:

### 1) Иницирлаш



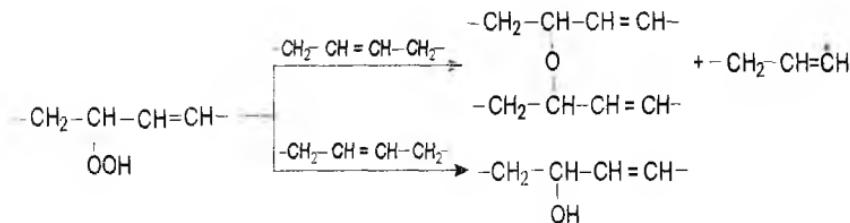
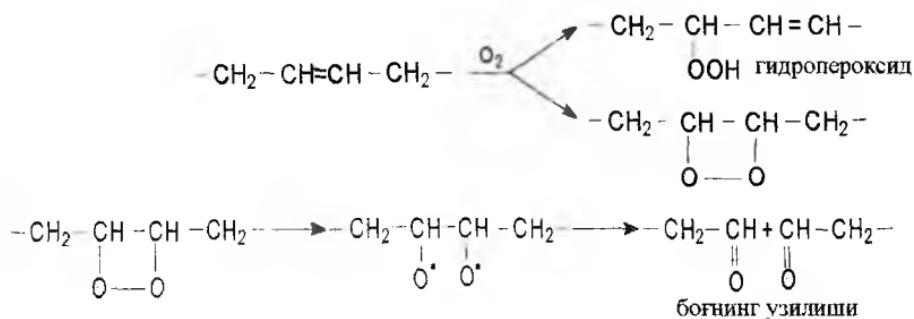
### 2) занжир ўсиши



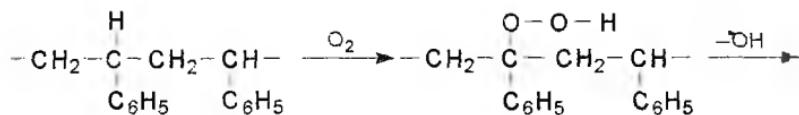
### 3) занжир узилиши:



Түйинмаган полимерларнинг оксидланиш тезлиги күшбоғ билан кислород уртасида хосил бўлган пероксиднинг концентрациясига ёки  $\alpha$  - водороднинг реакцияга киришишига боғлик. Пероксидлар парчаланиб эркин радикаллар хосил қиласди, улар занжир узилишини мувофикалаштиради ёки оксидланмаган макромолекулаларни реакцияга киритади.



Агар полимерда харакатчан водород атоми (масалан, бу атомлар учламчи углеродда ва фенил гурухи фаоллашганда) бўлса, оксидланиш дархол пероксид хосил бўлишига олиб келади.



## Полимерларнинг термик деструкцияси

Полимерларнинг термик деструкцияси инерт газ атмосфера сида ёки вакуумда қиздириш билан олиб борилади. Деструкция газ атмосферасида олиб борилганда кичик тезликдаги диффузияга эга бўлган полимердан ҳосил бўлган мономер ва реакция натижасида ҳосил бўлган қуйи молекуляр моддалар билан реакцияга киришиши мумкин.

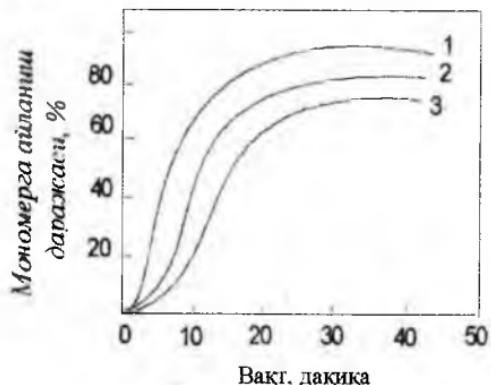
Термик деструкциянинг ўзига хос томонлари шундан иборатки, у нафакат макромолекуланинг полимерланиш даражасини камайтиради, балки унинг структуравий ўзгаришига, шунингдек деполимерланишга ҳам олиб келади. Мономернинг ҳосил бўлиши деструкция шароитига ва полимернинг синтез усулига ва, қолаверса, макромолекула табиатига боғлиқ (19-жадвал.) 19-жадвал маълумотларидан кўриниб турибдики, тўртламчи углерод атомлари тутган полимерлар ҳосил бўлишига олиб келувчи  $\alpha, \alpha$ -икки алмашган мономерларнинг полимерланиш иссиқлиги нисбатан кичик (~10 ккал/моль) бўлгани ҳолда, мономерларнинг полимерланиш иссиқлиги ~20 ккал/молга тенг. Тўртламчи углерод атоми тутган полимерларнинг деполимерланиш реакцияси факат учламчи ва иккиламчи углерод атоми тутган полимерларга караганда осон содир бўлиши худди юқоридаги омил билан тушунтирилади.

Полиметилметакрилатни  $\sim 300^{\circ}\text{C}$  да вакуумда термик деструкциялаганда полимернинг ярми жуда тез мономергача деполимерланади, сунгра деполимерланиш тезлиги кескин тушиб кетади (124-расм). Деполимерланиш асосида реакциянинг қайтарлиги ётади, у ҳам бўлса, иницирлаш, полимер радикалидан мономер ажралиши (макромолекуляр занжир ўсишига тескари жараён), занжир узилиши ва занжир узатилиш реакцияларидан иборат бўлади. Агар метилметакрилатнинг полимерланишида занжирнинг узилиши диспропорцияланиш билан тугаса, макромолекуланинг сунгги звеноларида 50% га яқин қўшбоғ тутган полимер ҳосил бўлади. Бундай полиметилметакрилат деструкцияси тўйинган макромолекулага нисбатан кам энергия талаб килади (2-реакция), чунки бунда нисбатан

## Баъзи полимерларнинг термик деструкцияланиш маҳсулотлари

19-жадвал

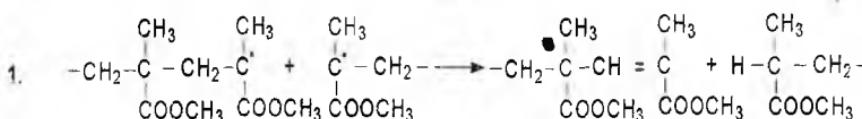
Полимер	Элементар звено	Полимерла-ниш иссиқлиги, ккал/моль	Полимерларни деструкциялаш маҳсулоти
Полиметилметакрилат	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\   \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$	10-13	Мономер (>90%)
Полиметилакрилат	$\begin{array}{c} \\   \\ -\text{CH}_2-\text{CH}- \\   \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$	20	Мономер ( $\approx 1\%$ ); занжирнинг йирик булаклари
Поли- $\alpha$ -метилстирол	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \\   \\ -\text{CH}_2-\text{CH}- \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	9,5	Мономер (>90%)
Полистирол	$\begin{array}{c} \\   \\ -\text{CH}_2-\text{CH}- \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	17	Мономер ( $\approx 65\%$ ); димер, тример, тетрамер
Полиметакрилонитрил	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\   \\ \text{CN} \\   \\ -\text{CH}_2-\text{CH}- \\   \\ \text{CN} \end{array}$	-	Мономер ( $\approx 85\%$ )
Полиакрилонитрил	$\begin{array}{c} \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\   \\ \text{CN} \\   \\ -\text{CH}_2-\text{CH}- \\   \\ \text{CN} \end{array}$	17,3	Мономер ( $\approx 1\%$ ); бироз миқдорда HCN
Поливинилиденцианид	$\begin{array}{c} \text{CN} \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\   \\ \text{CN} \\   \\ -\text{CH}_2-\text{CH}_2- \end{array}$	-	Юқори унумда мономер
Полиэтилен	$\begin{array}{c} \\   \\ -\text{CH}_2-\text{CH}_2- \end{array}$	22 – 25	
Полизобутилен	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	10	Мономер ( $< 1\%$ ); занжирнинг йирик булаклари
Поливинилхлорид	$\begin{array}{c} \\   \\ -\text{CH}_2-\text{CH}- \\   \\ \text{Cl} \end{array}$	-	Мономер(20-50%); димер, тример, тетрамер
Поливинилиденхлорид	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\   \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\   \\ \text{Cl} \end{array}$	14,4	Водород хлорид ( $> 95\%$ )



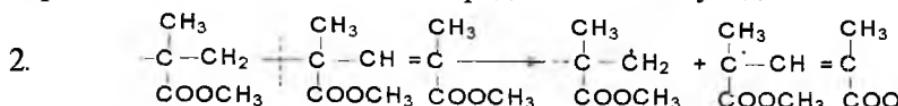
124-расм. Полиметилметакрилат деполимерланишининг қиздирлиши вақтига боғлиқлиги:

1-бошлангич полимерланиши дарражаси 390; 2-960; 3-4260.

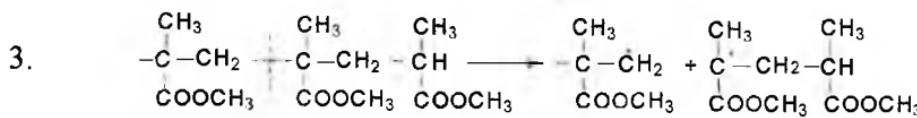
баркарор аллил радикали ҳосил бўлади.



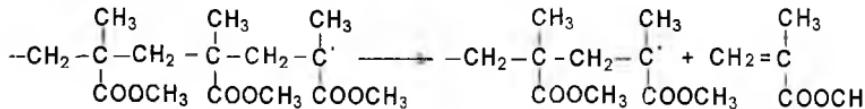
Қўшбог тутмаган худди шундай макромолекулалар парчалангандаги стабилланмаган радикал ҳосил бўлади.



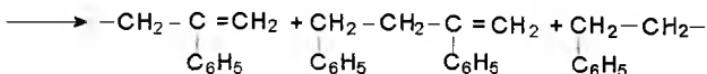
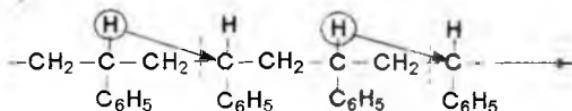
Бу эса энергетик жиҳатдан анча қийин.



Реакцион занжирнинг кейинги ривожланиши иккали радикал турлари учун бир хил тезликда борса керак ва мономер ажраб чикиши билан содир бўлади.

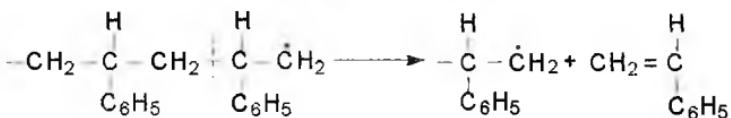


Полистиролнинг деструкциясида димер ва тример фракцияларнинг ҳосил бўлишини полистиролнинг фенил гурухидагига фаол водород атомининг мавжудлиги билан боғлиқлигини куйидагича тушунтириш мумкин:



Занжир узатиши реакцияси стирол звеноларидан водородни күчириш ва звенолараро юз бериши мумкин.

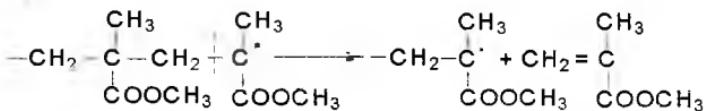
Мономер хосил бўлиши макромолекуланинг деполимерланиш реакцияси туфайли содир бўлади:



Мономер, димер, тример фракцияларнинг нисбати хосил бўлаётган бошқа учувчан маҳсулотларнинг миқдори биринчи навбатда жараённинг ҳароратига боғлик. Полистирол деструкциясида ҳарорат  $280^{\circ}\text{C}$  дан  $500^{\circ}\text{C}$  га кўтарилиса деструкция маҳсулотида мономер миқдори ошади ва 40% га етади.

Полистиролнинг учламчи углерод атомидаги водород метил гурухига алмаштирилиса бошқача ҳодиса кузатилиди. Масалан, полиметилстирол худди шундай шароитда термик деструкцияга учратилса 95% гача мономер хосил бўлади. Поли- $\alpha$ -метилстиролнинг осон деструкцияга учраб мономер хосил қилишига катта мойиллиги, унда тўртламчи углерод атомининг борлиги, макромолекуладаги аралаш С – С боғларнинг бўшашибтириши оқибатидир. Бунга полиметилметакрилат ва полиметилакрилатнинг термик деструкцияси яхши мисол бўлади.

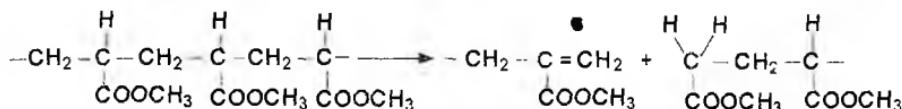
Деполимерланиш реакциясининг бориши натижасида деструкция маҳсулотининг асосий қисми (80%) мономердан иборат бўлиши полиметилметакрилат учун характерлидир:



Деструкция маҳсулотининг анчагина қисмини спирт,  $\text{CO}_2$  ва бошқалар ташкил қиласи.

Полиметилакрилат 290 – 380°C ҳарорат оралиғида, полиметилметакрилатга қарама-қарши ўлароқ, атиги 35% гача мономер, шу билан бирга  $\text{CO}_2$ , метанол ва бошқа учувчан моддалар ҳосил қиласи.

Юқоридагиларга асосланыб, шуни айтиш мүмкінки, полистирол ва полиметилакрилатнинг термик деструкцияси тасодифий боғларнинг узилишидан бошланмасдан, балки реакцион қобиляйтли макромолекулалар ҳосил бўлиши билан бир вақтда кимёвий боғларнинг тасодифий узилган жойига водород атомининг ўтишини куйидагича ифодалаш мүмкін:

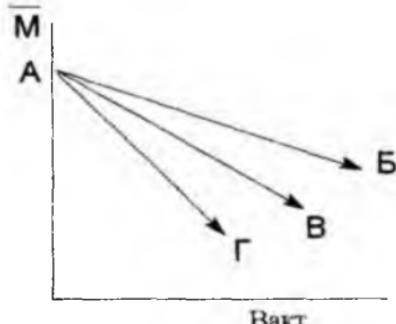


Полимер ўртacha молекуляр массасининг ўзгаришига караб термодеструкция механизми устида фикр юритиш мүмкін.

1. Боғларнинг тасодифий узилиши билан борадиган реакцияларда полимернинг деполимерланиши ўртacha молекуляр массасин тез камайиши АВ чизиги орқали ифодаланади (125-расм).

2. Погонали деполимерланишда ўртacha молекуляр масса аста-секин камаяди, аммо жараённинг тезлиги ҳосил бўлган мономернинг миқдорига мутаносиб бўлади. Бу АБ тўғри чизигидан иборат.

3. Полимерланиш жараённининг акси, яъни факат деполимерланиш жараёни борган тақдирда ўртacha молекуляр масса секинроқ камаяди ва умумий тезлик АБ чизиги орқали ифодаланади. Масалан, полиметилметакрилат учун молекуляр масса ортиши билан поғонали деполимерланиш унуми ошади. Термик деструкцияда учувчан маҳсулотнинг тез ёки секин ҳосил



125-расм. Термик деструкциянинг вактга боғлиқлиги.

бўлиши жараённинг механизми ҳақида фикр юритишга имкон беради. Худди шунингдек, уртача молекуляр массанинг камайиши билан деполимерланишга учраётган полимернинг бошланғич тезлиги ортиши охирги звеноларнинг миқдори ва табиати билан боғлиқ. Кўпчилик карбозанжирли полимерлар, жумладан поливинилхлорид ва поливинил спирти юқори ҳароратларда парчаланганда турли қуий молекуляр бирикмалар ( $HCl$ ,  $H_2O$ ,  $CH_3COOH$  ва бошқалар) ҳосил бўлади. Поливинилхлориднинг дегидрохлорланиши қуийдаги босқичлар орқали кузатилади:

1. Иницирлаш:



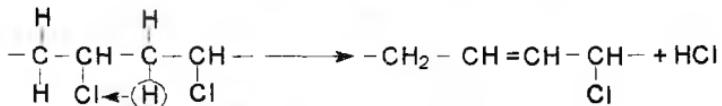
2. Занжир ривожланиши:



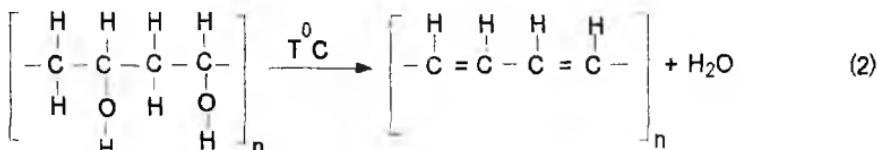
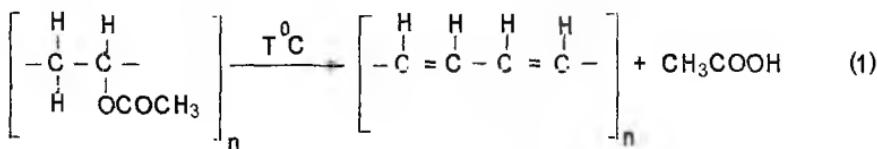
3. Занжир узилиши:



Поливинилхлоридни дегидрохлорлаш реакцияси  $300^{\circ}\text{C}$  дан паст ҳароратда қуийдаги схема бўйича боради:



$C-CI$  боги заиф боф бўлгани учун  $CI'$  радикалини ҳосил қилиб парчаланади, натижада қўшни водород атоми узилиб мақрозанжирда қўшбог пайдо бўлади, учламчи ҳолатда жойлашган хлор атоми қўшбогни фаоллаштиради. Худди шундай фаолланиш поливинилацетат (1) ва поливинил спиртининг (2) термик деструкциясида хам кузатилади:



Бундай занжирили жараёнларда тўйинмаган боғ тутган макрозанжирининг хосил бўлиши углерод-гетероатом ўртасидаги  $\beta$ -холатга нисбатан тўйинмаган боғнинг узилишини осонлаштиради. Деструкция натижасида полиен структурали, ранги, эримайдиган ва физик-механик хоссалари ўзгарган маҳсулот хосил бўлади.

Гетерланжирили полимерларнинг термик деструкцияси гетероатом - углерод боғининг узилиши билан карбозанжирили полимерлардан фарқланади. Худди шунингдек, углерод - гетероатом боғи микдорининг кўпайиши бир вактда занжирда учламчи ва тўртламчи углерод атоми борлиги билан боғлик бўлиб полимер термостабилитигини пасайтиради.

### Полимерларнинг фотокимёвий деструкцияси

Полимерлар деструкциясининг бундай жараёнлари жуда катта амалий ахамиятта эга, чунки полимерлар эксплуатация давомида деярли ҳаммавакт ёруғлик таъсирида бўлади. Полимерларнинг нурланишида содир бўладиган реакциялар полимерларнинг эскириши жараёнларида катта роль ўйнайди ва кўпинча табиий ва синтетик толалар, резина ва пластмасса буюмлар, лок-бўёқ қопламаларнинг хизмат муддатини белгилайди.

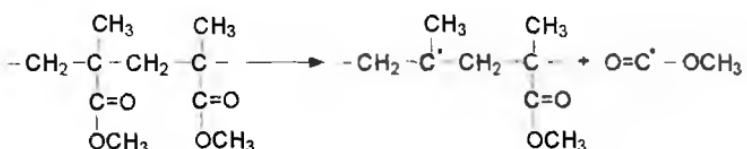
Полимер материалларга ёруғлик об-ҳавоси деб аталувчи полимерларнинг фотокимёвий деструкцияси мураккаб жараёнларининг натижаси бўлиб, у қўёш энергиясидан фаолланган намлик ва ҳаво кислороди иштироқидаги гидролиз ва оксид-

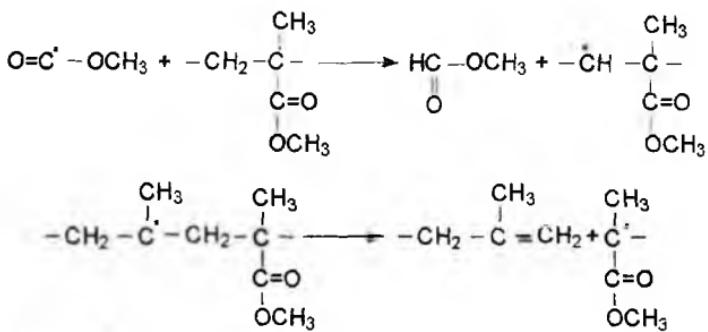
ланиш жараёнидир. Бу жараёнлар натижасида полимернинг молекуляр массаси, таркиби, баъзан тузилиши ҳам ўзгариши мумкин.

Кўпчиликка маълумки, қачонлардир кўзни қамаштирган оппок синтетик матодан тикилган кўйлак вақт ўтиши билан сарғимтил булиб қолади. Бунинг сабаби кўйлакнинг ёмон ювилгани эмас, балки «фотодеструкция» деб аталувчи ҳодисада, яъни ультрабинафша ёруғлик таъсирида содир бўладиган молекуляр деструкция натижасидир. Тиник пластмассадан ёки рангли резинадан тайёрланган буюмларни саклаш вақтида сарғимтиллик ва мўртликнинг пайдо булиши ультрабинафша ёруғлик таъсири билан боғлик.

Кислород иштирокида табиий каучукнинг ультрабинафша ёруғлик таъсирида деструкцияланиш тезлиги кескин ортади ва бунда фотооксидланиш деструкцияси содир бўлади. Ёруғлик каучук ва резиналарнинг оксидланиш деструкциясини қиздиришга қараганда анча кучайтиради. Табиий об-хаво шароитлари таъсирида полиэтилен 2-3 йил давомида емирилади; қоронғида одатдаги хароратда у умуман деструкцияланмайди.

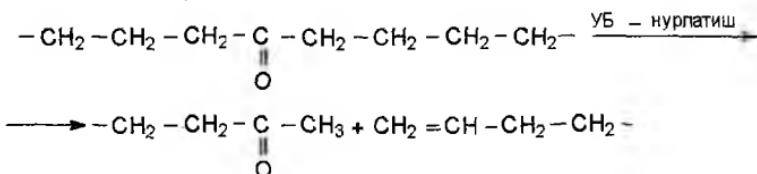
Фотодеструкциянинг қизиқ мисоли булиб ультрабинафша нурлар таъсирида суюқламада катта миқдорда мономер ажралиб чиқиши билан борадиган полиметилметилметакрилатнинг деполимерланиши ҳисобланади. Фотодеструкция бошланишида эркин радикаллар ҳосил бўлади ва улар иштирокида жараённинг давом этиши полимер материалнинг физикавий ҳолатига боғлиқ бўлади. Масалан, полиметилметакрилат суюқламада мономергача деструкцияланади, каттиқ ҳолатда эса худди шу шароитларда мономер деярли ҳосил бўлмайди, аммо қаттиқ полиметилметакрилатнинг фотодеструкцияланиш жараёнида қўйидаги схема бўйича кичик миқдорда метилформиат ҳосил бўлади:





Шунга ўхшаш схемада поли- $\alpha$ -метилстиролнинг фотодеструкцияси содир бўлади.

Маълумки, полиэтилен молекулалари структуравий камчиликлар ёки аралашмалар мавжудлиги сабабли полимернинг фотодеструкцияланишига олиб келувчи, асосий занжирнинг яқин турувчи боғлари мустаҳкамлигини камайтирувчи  $\text{C}=\text{C}$  ёки  $\text{C}=\text{O}$  боғларни тутиши мумкин:



Нурлар таъсирида борадиган кимёвий деструкция жараёни *фотолиз* дейилади. Бир вақтнинг ўзида нурлар, кислород, намлик, кимёвий агентлар таъсир этса макромолекулада мураккаб жараёнлар, яъни уларнинг фотооксидланиши ва гидролизи содир бўлади. Полимерларнинг фотокимёвий деструкцияси фотосенсибилизаторлар иштирокида тезлашади.

### Полимерларнинг радиоактив нурлар таъсирида деструкцияси

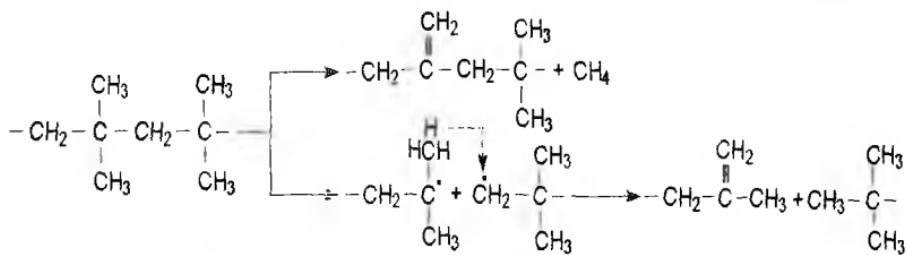
Радиоактив нурлар таъсирида полимер юзасида эркин радикаллар ҳосил бўлиши электрон парамагнит резонанс (ЭПР) усули ва нурлатилган полимернинг полимерланишни иницирлаш орқали кўрсатилган. С – С ва С – Н боғларнинг узилиши макро-радикал ва қуий молекуляр радикаллар ҳосил бўлишига олиб келади.

Полимер турига боғлиқ холда нурлатиш натижасида куйидаги асосий жараёнлар содир бўлиши мумкин:

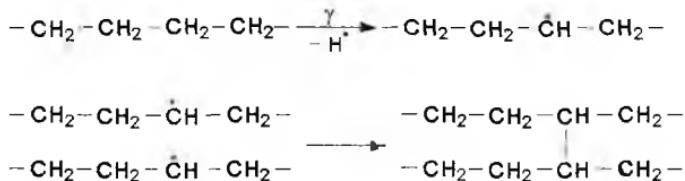
- 1) макромолекулаларнинг чокланиши;
- 2) макромолекулаларнинг учувчан маҳсулотлар ва кичик улчамли молекулалар ҳосил қилиб деструкцияланиши ва парчаланиши;
- 3) күшбогларнинг характеристи ва сонининг ўзгариши;
- 4) нурлатиш орқали иницирланган оксидланиш (кислород мавжуд бўлганда) ва бошқа реакциялар.

Мазкур жараёнлар бир вақтнинг ўзида содир бўлиши мумкин, аммо уларнинг аҳамияти турли ҳолларда бир хил бўлмаслиги мумкин, чунки ҳар бирининг тезлиги полимер табиатига, кислороднинг бор ёки йўқлигига ва ҳ.к.ларга турлича боғлиқ.

Тўртламчи углерод атомлари тутган полимерлар, масалан полизобутилен, поли- $\alpha$ -стирол, полиметилакрилатлар, цеплюлоза ва унинг ҳосилалари, политетрафторэтилен ва бошқалар нурлантирилганда деструкцияга учрайди:

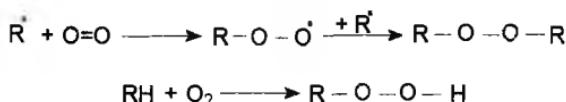


Узилиш тўртламчи углерод атомида содир бўлади. Метил гурухлари томонидан юзага келтириладиган фазовий қийинчиликлар, полимер асосий занжирининг С – С бөгини сусайтирувчи кучланишини ҳосил киласди. Унча катта бўлмаган полимерланиш иссиқлигига эга бўлган юкорида санаб ўтилган полимерларнинг деярли барчаси деструкцияланишга юкори даражада мойил. Тўртламчи углерод атомлари ва катта полимерланиш иссиқлигига эга бўлмаган полимерлар (полиэтилен, полиакрилатлар, полистирол ва ҳ.к.)да асосан чокланиш содир бўлади:



Тармоқланган полиэтиленда бу ҳолат янада мураккаб, чунки бундай полимер макромолекуласи занжири чизиқсимон бўлаклар, учламчи ёки тўртламчи углерод атомлари тутган бўлаклар ва х.к. тутиши мумкин.

Нурлатиш таъсиридаги деструкцияда кислород бу жараённи баъзи ҳолларда тезлатади, баъзан эса деярли ёки бутунлай таъсир қилмайди. Масалан, полиизобутилен асосий занжирининг деструкцияланиш даражаси бир хил шароитда ҳавода, азот атмосферасида ва вакуумда ўзгармай қолади. Полиметилметакрилатнинг чокланиши кислород бор ёки йўклигидан катъи назар амалда содир бўлмайди. Полимер занжирининг узилишидан ҳосил бўлган радикаллар, баъзан пероксидлар ҳосил қиласди:



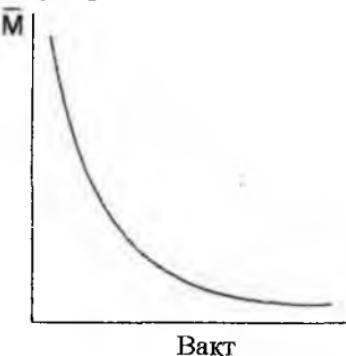
Деструкция жараёнининг кейинги босқичлари пероксидларнинг баркаорлигига боғлиқ бўлиб, полимер заррачаларининг иницирлашдаги парчаланишидан, парчаланиш ҳисобига деструкциядан, пероксидлардан ва х.к.дан иборат. Нисбатан барқарор пероксидлар ҳосил бўлиши ҳисобига кислород полиметилметакрилатнинг нурлатиш воситасида деструкцияланишини тезлатмайди.

Қаттиқ занжирли полимерлар юзасида макрорадикаллар ҳосил бўлишининг ахамияти катта. Массада ҳосил бўлган радикаллар диффузия жиҳатидан чегаралangan бўлиб, узининг реакцияга киришиш қобилиятини сақлаган ҳолда бўлади. Бундай макрорадикаллар полимерларни модификациялашда, масалан, пайвандли сополимерлар олишда ишлатилиши мумкин.

## Полимерларнинг механо-кимёвий деструкцияси

Полимерлар ёки уларнинг тўлдирувчилар билан аралашмаларини механик қайта ишлаш жараёнида (вальцлаш, майдалаш, пресслаш, каландрлаш) макромолекула занжирининг узилишига, механо-кимёвий деструкцияга олиб келувчи катта ички кучланиш вужудга келади. Худди шундай узилишлар полимерларнинг сувли эритмаларини музлатиш, қовушқок эритмаларнинг ингичка капиллярдан оқиб ўтиш вақтида, ультратовуш таъсирида ва х.к.да содир бўлади. Агар целлюлоза, крахмал, полистирол, поливинилхлорид сингари полимерлар майдаланса ёки куч остида сиқилса турли хил деструктив жараёнлар юз беради. Механик энергия таъсирида биринчи навбатда уларнинг молекуляр массаси камаяди. Механо-кимёвий деструкциядан фойдаланиб техникада, халқ хўжалигида ва саноатда ишлатиладиган ҳар хил маҳсулотлар олиш мумкин. 126 - расмда механик куч таъсирида молекуляр массасининг камайиш эгриси берилган.

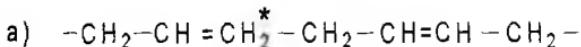
Полимерлар механик куч таъсирида парчаланганда ҳам эркин радикаллар ҳосил бўлади. Бу макрорадикаллар ташқаридан киритилган мономерни полимерланишга учратиши мумкин; бу йўл билан пайвандли ва блок- сополимерлар олиш мумкин. Худди шунингдек, полимер эритмасига ультратовуш таъсир килганда ҳам полимер деструкцияга учрайди. Масалан, молекуляр массаси 300000 ва 100000 бўлган полистирол эрит-



126-расм. Механик куч таъсирида полимер молекуляр массасининг камайиши.

масини 20 дақиқа давомида нурлатилса, бу қийматлар 40000 ва 30000 гача камаяди. Полимерлар таркибидаги турли кимёвий боғлар турлича энергия таъсиридан узилади. Одатда полимерлар деструкциясини иницирлаш макромолекуляр занжирининг «заиф» боғлар деб аталувчи жойларидан парчаланиш ҳисобига амалга ошади.

Буларга қўйидагиларни киритиш мумкин



туридаги қўшбоғлар. Бу ҳолда юлдузча билан белгиланган боғнинг узилиши анча осон, чунки ҳосил бўладиган аллил туридаги радикал жуфтланмаган электронларининг қўшбоғ билан туташиши сабабли қўшимча равишда стабилланган. 20-жадвалда модель бирикмалар учун углерод боғларининг узилиш энергиялари келтирилган.

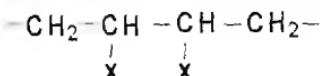
б) Полимер занжирини ҳосил килувчи, кимёвий тузилиши бўйича звенолардан фарқланувчи макромолекула учидаги гурухлар. Масалан, радикал полимерланиш билан олинган ва диспропорцияланиш реакцияси натижасида полимер синтези вактида ҳосил бўладиган полиметилметакрилатнинг термодеструкцияси, анион полимерланиш билан олинган ва учларида қўшбоғлар тутмаган макромолекулалари бўлмаган полиметилметакрилатнинг термодеструкциясига қараганда  $70^\circ\text{C}$  пастрокда бошланади.

### Турли хил углеводородлар учун углерод боғларининг узилиш энергиялари

20-жадвал

Углеводород	$\text{CH}_3-\text{CH}_3$	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	$\text{CH}_3^*-\text{CH}=\text{CH}_2$	$\text{CH}_3-\text{CH}_2^*-\text{CH}=\text{CH}_2$
E, кДж/моль	348	343	377	251

в) Аномал тузилишга эга бўлган полимер занжирининг алоҳида звенолари. Асосан, турида боғланган звенолардан тузилган полимерда, деструкцияни иницирловчи марказлар сифатида кам учрайдиган «бошга бош» бириккан боғлар хизмат қиласди:



Булар полимерни синтез қилиш вактида, масалан, ривожла-наёттан икки радикалнинг рекомбинацияланишидан ҳосил бўлади.

Биргаликда механик қайта ишлаш йўли билан табиий ва синтетик каучукларнинг, фенол-формальдегид ва эпоксид катронлари ва бошқалар билан блок-сополимерлари олинган. Крахмалнинг 2,5-5% ли сувли эритмаларида эмульгацияланган полистиролнинг толуолдаги эритмаси музлатилганда стирол ва крахмалнинг блок-сополимери олинади.

Механо-кимёвий блок-сополимерланишда турли полимерлар ёки полимер ва мономернинг уйғунлашиш имконияти, мономерларни бевосита сополимерлашдаги каби, радикал ва мономернинг нисбий фаоллиги билан белгиланади. Тажриба маълумотларининг кўрсатишича, бу ерда жуда ҳам турли-туман уйғунликлар бўлиши мумкин.

Шуни таъкидлаш лозимки, блок-сополимерлар синтезининг механо-кимёвий усулида доимо бир вақтнинг ўзида пайванд сополимерлар ҳам ҳосил бўлиши мумкин, чунки синтез ривожланиш ва занжир узатилиш, эркин радикалларнинг рекомбинацияси ва диспропорциланиш каби мураккаб реакциялар орқали амалга ошади.

## Полимерларнинг эскириши ва унга қарши кураш усуллари

Турмушда ва техникада полимер материалларининг эскириши, кўпинча, турли ташки омилларнинг биргаликда таъсири натижасида деструкциянинг тезлашиши билан рўй беради. Полимер ашёлари куёш ва радиация нурлари, микроорганизмлар, ёмғир, совук, иссиқ, механик кучлар ва х.к. таъсирида бўлади ва булар полимернинг деструкциясини тезлаштиради. Шу сабабли ҳам полимер материалларига мазкур таъсирларни камайтириш ва эскиришнинг олдини олиш долзарб масала хисобланади.

Юкорида келтирилган омиллар таъсирида содир буладиган деструкциянинг олдини олиш учун полимер ашёларнинг иссиқлик, ёруғлик ва турли нурлар таъсирига чидамлилигини ошириш максадида улар таркибига турли қуий молекуляр бирикмалар – стабилизаторлар, пластификаторлар, тўлдирувчи моддалар киритилади.

Стабилизаторлар деструкция реакциясини сусайтиради, ажралаётган қуий молекуляр агрессив маҳсулотларни нейтраллайди ва кераксиз маҳсулотлар чиқишини камайтиришга ёрдам беради.

Стабиллаш икки асосий усул – полимер таркибиға стабилизатор киритиш ва физик-кимёвий усуллар билан модификациялаш орқали амалга оширилади.

Стабилизаторлар қуидаги реакцияларда иштирок этиши мумкин:

1. Деструкция жараёнида ажралаётган қуий молекуляр маҳсулотларнинг үзаро таъсирини камайтириш.

2. Бўш боғлар фаол марказининг бандланишини таъминлаш.

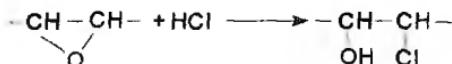
3. Радикал занжирларнинг узилиш реакциясида ҳосил бўлган эркин радикаллар билан үзаро таъсирлашиши.

4. Пероксидларнинг парчаланиши.

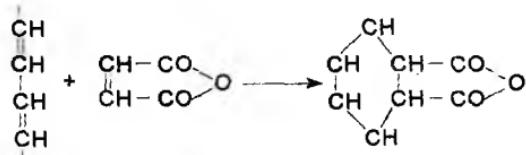
5. Металлар билан комплекс бирикмалар ҳосил қилиши.

6. Ультрабинафша нурларнинг фильтрацияси.

Масалан, поливинилхлориднинг стабилланишида HCl акцептори вазифасини ўтовчи моддалар сифатида металлорганик ва эпоксид бирикмалар ишлатилади.



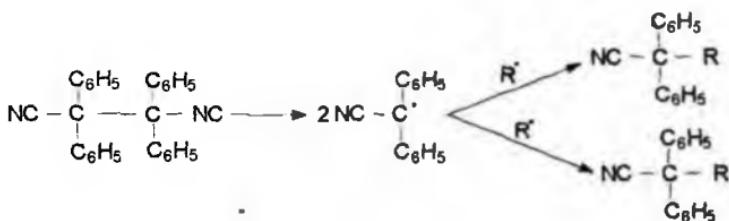
Фаол марказларнинг бандланишини, масалан, диенофилларнинг иккиласми боғлари орқали амалга ошириш мумкин:



‘Фаол эркин радикаллар ва макрорадикалларнинг үзаро реакциясини қуидаги схема орқали кўрсатиш мумкин:



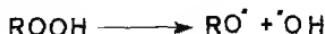
Радикал жараёнларнинг күпчилик стабилизаторлари барқарор эркин радикалларга ажралиб, сўнгра фаол радикалларнинг рекомбинациялаш йўли билан уларни фаолсизлантиради:



Стабилизаторлар – антиоксидантларнинг деструкцияни секинлатиш таъсири, уларнинг эркин радикаллар билан боғлашишига, асосий занжирнинг оксидланишига асосланади:



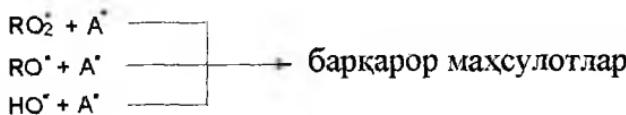
Водороднинг узилиши натижасида ҳосил бўлган ROOH гидропероксида қўйидаги схема бўйича парчаланади:



Оксид радикали антиоксидантлар билан ўзаро бирикиб барқарор махсулотлар ҳосил қиласди:



Деструкция давомида ҳосил бўлган радикаллар рекомбинация йўли билан ҳам фаолсизланади:

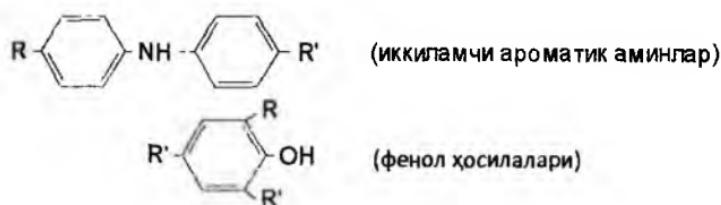


$\text{RO}_2^{\cdot}$  ва  $\text{RO}^{\cdot}$  радикаллари билан сульфидлар, сульфоксидлар яхши реакцияга киришиб уларни парчалаши мумкин. Шунинг учун улар антиоксидант вазифасини бажаради:

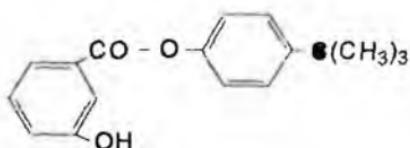


Антиоксидантлар сифатида ҳар хил ароматик аминлар, фенол бирикмалари, таркибида олтингугурт туттан органик

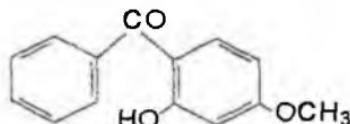
бирикмалар ишлатилади. Булардан ташкари таркибида харакатчан водород атоми бўлган органик моддалар хам ишлатилади. Масалан:



Нур стабилизаторлари сифатида салицил кислотасининг ароматик эфирлари, бензофенон бирикмалари ва бошқалар кўлланилади:



4-трет-бутилфенилсалацилат



2-гидрокси-4-метоксибензофонон

Стабилизаторларнинг унуми: моляр нур ютиш коэффициенти, нур ўтказиш чегараси, нур таъсирига чидамлилиги, полимерга мойиллиги, ютилган энергияни тарқатиш қобилияти билан белгиланади.

### Назорат саволлари ва машклар

1. Полимерларнинг деструкцияси қандай реакция; унинг хусусияти нимадан иборат?
2. Физикавий ва кимёвий деструкцияланишни тавсифланг.
3. Деструктив жараёнларнинг фойдали ва заарли хусусиятлари нималардан иборат?
4. Деполимерланишнинг хусусияти нимадан иборат? Қандай полимерларнинг деполимерланиши кийин?
5. Полимерларнинг эскириши қандай механизмда боради; унга карши чоралар нималардан иборат?

6. Стабилловчи моддалар қандай танланади?
7. Гидролиз реакцияларига мисоллар келтириңг.
8. Полимерларнинг термик деструкцияси ва унинг механизми.
9. Термик деструкцияни полиметилметакрилат деструкцияси мисолида түшунтириңг.
10. Термооксидланиш деструкциясини полистирол деструкцияси мисолида түшунтириңг.
11. Қандай полимерлар «тасодифлик» қонуни бүйича деструкцияланади?
12. Полиамидларнинг гидролиз ва аминолиз реакцияларини ёзинг.
13. Полиэтилентерефталатнинг гидролиз, алкоголиз ва ацедолиз реакцияларини ёзинг.
14. Ички циклизация бүйича борадиган деструктив жараёнларга мисоллар келтириңг.
15. Поливинилхлорид ва полиэтиленнинг деструктив жараёнлари орасида қандай фарқ бор?
16. Целлюлоза ва унинг деструкцияси.
17. Полимерларни стабиллаш нима?
18. Стабизаторлар сифатида қандай моддалар ишлатылади?

## XV БОБ. ПОЛИМЕРЛарНИНГ ҮТКАЗУВЧАНЛИГИ

Полимер ашёлар күпинча зичловчи, химоя қопламалари (парда ёки лок), сунъий чарм, мемброналар ва ҳ.к.лар куринишида ишлатилади. Буларнинг барчасида полимер ашёларнинг үтказувчанлик деб аталувчи газ ва буғ массаларини ўзидан үтказиши катта аҳамиятга эга.

Қаттиқ жисмлар орқали газлар ўтишининг икки асосий механизми мавжуд – фазавий ва диффузион үтказувчанлик.

*Фазавий үтказувчанлик* – бу газ ёки буғнинг қаттиқ жисмдаги доимо иккиёклама кандалайдир капиллярлар, масалан, икки ёқлама тешик система орқали оқимиdir. Бунда ўтувчи газ ёки буғ ўзининг фазавий ҳолатини саклаб қолади. Ғоваклар ўлчамига кўра газ оқими турли қонуниятларга бўйсуниши мумкин. Масалан, агар ғоваклар диаметри газ молекулаларининг ўртача эркин босиб ўтган йўлидан анча катта бўлса, Пуазель қонунига бўйсунувчи газнинг ламинар оқими намоён бўлади, акс ҳолда молекуляр оқим кузатилади.

*Диффузион үтказувчанлик* – бу полимер намунаси томонидан газ ёки буғнинг сорбилинини мураккаб жараён булиб, сорбилинган модда атомлари ёки молекулаларининг бутун қалинлиги орқали ўтиб қарама-қарши томондан чиқиб кетишидан иборат.

Тоза ҳолдаги диффузион үтказувчанлик газларнинг ғоваксиз ва микровакли мемброналар орқали ўтишида намоён бўлади. Кўпчилик ҳолларда жисмлар орқали газ ва буғларнинг ўтиши бир вактнинг ўзида бир неча хил механизмда содир бўлади, шу сабабли ҳар хил полимерларнинг газ үтказувчанлиги кенг оралиқда ўзгаради. Газ үтказувчанлик ҳам газнинг, ҳам полимернинг табиатига боғлиқ. Одатда полимерларни сув үтказувчанлигига қараб таккослаш қабул қилинган.

Тажриба маълумотларидан маълум бўлишича, кўпчилик полимерлар сув үтказувчанлигига қараб ноорганик қаттиқ жисмлар билан одатдаги суюқликлар орасидаги ҳолатни

эгаллайди, лекин баъзи полимер материаллар (коғоз, мато) суюқликларга қараганда юкори сув ўтказувчанликка эга.

Куйида баъзи материалларнинг  $20^{\circ}\text{C}$  да сув ўтказувчанлик коэффициентлари келтирилган:

Сув ўтказувчанлик  
 $\text{см}^3/\text{см}^2/\text{сек см}/\text{ат}$

Металлар . . . . .	$10^{-17} - 10^{-14}$
Тузлар, ноорганик шиша . . . . .	$10^{-14} - 10^{-10}$
Полимерлар . . . . .	$10^{-10} - 10^{-7}$
Суюқликлар . . . . .	$10^{-7} - 10^{-5}$
Коғоз, чарм . . . . .	$10^{-5} - 10^1$
Матолар . . . . .	$10^1 - 10^3$

### Полимерларнинг газларни сорбциялаши

Газ буғдан ўзининг критик ҳарорати юкорилиги билан ажралиб туради. Доимо газ холатида  $\text{He}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  ва бошқалар мавжуд бўлади. Углерод икки оксиди ( $\text{CO}_2$ ) ва аммиак ( $\text{NH}_3$ ) хона ҳароратида буғ холида бўлади.

Газлар буғлар каби полимерларнинг ташқи ва ички сиртларида адсорбиланиши мумкин ёки уларнинг микроғовакларида ва макромолекулалар орасидаги жуда майда бўшликларда эрийди. Ютилган ёки сорбилинган газнинг умумий микдорини, Мак-Бен тарози ёрдамида ўлчаш ва газнинг полимердаги концентрацияси ( $c$ ) ни ҳисоблаш мумкин. У атроф муҳитдаги газнинг парциал босими  $p$  канча катта бўлса, шунча юкори бўлади:

$$c = \sigma \cdot p \quad (15.1)$$

Мутаносиблик коэффициенти  $\sigma$  - *сорбилаши коэффициенти* деб аталади – бу тажриба ҳароратида ва парциал босим бирга тенг бўлгандаги полимернинг хажм бирлигига ютган газ хажми. Сорбилаш коэффициенти  $\text{см}^3/(\text{см}^3 \text{кгс}/\text{см}^2)$  да, СИ Халқаро системасининг бирликларида эса  $\text{м}^3/(\text{м}^3 \text{Па} = \text{Па}^{-1})$ ;  $1 \text{ см}^3/(\text{см}^3 \text{кгс}/\text{см}^2) = 10^{-5} \text{ Па}^{-1}$  да ифодаланади.

Газларнинг эриш жараёни факат эластик ёки қаттиқ ғоваксиз полимерларда содир бўлса,  $\sigma$  коэффициент газнинг эрувчанлик

коэффициенти дейилади. У газнинг парциал босими ва ҳароратга боғлиқ, аммо паст босим ёки юқори ҳароратларда  $\sigma$  нинг қийматини  $p$  га боғлиқ эмас деб ҳисоблаш мумкин. Унда (15.1) тенглама Генри қонунининг аналоги бўлади.

21-жадвалда баъзи газларнинг қатор полимерларда эрувчанлик коэффициентлари келтирилган. Эластик полимерлар учун улар қийматлари бўйича органик суюқликларининг  $\sigma$  қийматларига яқин. Газларнинг эриш механизми иккала ҳолда ҳам бир хил, яъни газ флюктуацион табиятга эга бўлган бўш ҳажмни тўлдиради, натижада сорбилинеш вақтида газ молекулалари полимер звенолари билан жой алмашиши мумкин. Газ полимернинг микроовакларида эриб улардаги бўш ҳажмлардан жой олади.

### Полимерларда газларнинг эриш коэффициентлари ( $25^{\circ}\text{C}$ да)

21-жадвал

Полимер	$\sigma \cdot 10^5, \text{Па}^{-1}$						
	He	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub>
Табиий каучук	0,011	0,037	0,055	0,112	0,90	6,9	23,6
Бутадиен-стирол сополимери СКС-30	-	0,031	0,048	0,94	0,92	8,1	17,2
Бутадиен-нитрил сополимери							
СКН-27	0,080	0,27	0,032	0,68	1,24	13,5	48,0
СКН-39	0,0066	0,022	0,028	0,054	1,49	-	-
Полихлоропрен (неопрен)							
-	0,026	0,036	0,075	0,83	8,8	18,1	
Полизобутилен	-	0,036	0,055	0,122	0,68	1,25	3,6
Полидиметилсилоксан	0,011	0,047	0,081	0,126	0,43	-	-
Полизтилен (аморф)	-	-	0,041	0,077	-	-	-
	0,012						

Полимерларнинг қисман кристалланиши макромолекулалар жойлашиш тезлигининг ортишига ва бўш ҳажмнинг камайишига олиб келади. Кристалл қисмлардаги мавжуд бўшликларга хатто жуда кичик молекулаларнинг ҳам кириб боришининг имкони йўқлиги сабабли газлар асосан полимернинг аморф қисмларида

эрийди ва эрувчанлик коэффициенти  $\sigma$  полимердаги шу кисмларнинг микдорига мутаносиб бўлади.

21-жадвал маълумотларидан куриниб турибдики, полимерда доимий газларнинг эрувчанилиги кам, шунинг учун сорбция вактида полимер структураси айтарли ўзгаришларга учрамайди.  $\text{CO}_2$  ва  $\text{NH}_3$  буғлари полимерлар билан кучлироқ таъсирилашади ва бу ҳолатда  $\sigma$  анча катта бўлади. Бу моддаларнинг сорбилиниши полимернинг бўкиши билан ифодаланадиган структуравий ўзгаришларга олиб келади, масалан,  $\text{CO}_2$  буғларида полиметилметакрилат бўкади.

Органик моддалар ёки сув буғларининг полимер билан таъсирилашуви уларнинг кимёвий табиатига боғлиқ. Кутбсиз полимерлар кутбсиз моддалар буғини, кутбли полимерлар – кутбли моддалар ва сув буғини яхши сорбилайди. Бу вактда полимернинг структураси сезиларли даражада ўзгаради, у бўкади ва ҳатто эриши хам мумкин.

Газлар, айниқса, буғлар сорбилинганда полимерда конденсаланиши мумкин, яъни суюқликка айланаб ўз фазавий ҳолатини ўзгартиради. Баъзи ҳолларда сорбилинган модда полимерда агрегатлар ёки ассоциатлар ҳосил қилиши мумкин.

Газлар полимерда эриганда полимер – полимер ва газ – газ туташувлар полимер – газ туташуви билан алмашинади; бу жараён полимерларнинг куйи молекуляр суюқликларда эриш жараёнининг айнан ўзидир. Бунда системанинг ички энергияси ва энталпияси ўзгаради, яъни газларнинг сорбилиниши иссиқлик эффекти билан биргаликда содир бўлади ( $Q_p = \Delta H$ ).

Газнинг эриш парциал энталпияси (иссиқлиги)  $\bar{\Delta H}_1$  унинг полимердаги парциал энталпияси  $\bar{H}_1$  ва газнинг моляр энталпияси  $\Delta H_1^0$  фарқларига teng. У умумий ҳолда газнинг конденсаланиши иссиқлиги  $\Delta H_k$  ва полимер билан конденсалланган газнинг араласиши парциал иссиқлиги  $\bar{\Delta H}_1^M$  дан иборат.

$$\bar{\Delta H}_1 = \Delta H_k + \bar{\Delta H}_1^M \quad (15.2)$$

Конденсатланиш иссиқлиги доимо манфий, аралашиш иссиқлиги эса газ ва полимер табиатига бөглиқ ҳолда ҳар хил ишорага эга булиши мүмкін.

Термодинамиканың умумий конунларига күра, компоненттіннің ҳароратлы еріш коэффициенті  $d\sigma / dT$  ишорасини қуидаги теңгламадан анықлаш мүмкін:

$$\frac{d\sigma}{dT} = \frac{\Delta \bar{H}_1}{T \left( \frac{d\mu_1}{dx_1} \right)_P} \quad (15.3)$$

бу ерда,  $T$  – мутлақ ҳарорат;  $\left( \frac{d\mu_1}{dx_1} \right)_P$  – компонент кимёвий потенциалининг моляр кисми бүйича ўзгариши.

Иккала катталик ҳам мусбат бұлғанда учун ерішнің ҳароратлы коэффициенті  $\Delta \bar{H}_1$  ишораси билан белгиланади.

Доимий газлар ва буғларнинг еріш парциал иссиқлиги бир хил ишорага эга. Масалан, критик ҳароратидан анча юқорида мавжуд бўладиган доимий газлар ( $\text{He}, \text{H}_2, \text{N}_2$ ) учун  $\Delta H_k$  кичик ва  $\Delta \bar{H}_1$ , асосан, ишораси мусбат бўлган  $\Delta \bar{H}_1^M$  аъзо билан аниқланади. Шунинг учун бу газларнинг полимерда эрувчанлиги ҳарорат кўтарилиши билан ортади ( $\frac{d\sigma}{dT} > 0$ ).

Критик ҳарорати  $T_{kp}$  дан пастда турган газнинг конденсатланиш иссиқлиги нисбатан катта ва  $\Delta \bar{H}_1$  нинг умумий қиймати манфий бўлади. Шунинг учун  $\text{CO}_2, \text{NH}_3$  ва  $\text{SO}_3$  нинг полимерларда эрувчанлиги ҳарорат кўтарилиши билан камаяди ( $\frac{d\sigma}{dT} < 0$ ).

### Полимерларда газлар диффузияси

Диффузия деб молекула ва атомларнинг иссиқлик ҳаракати туфайли системанинг турли кисмларида модданинг қайта тақсимланиш жараёнинг айтилади. Ўз-ўзича диффузия ва ўзаро диффузия бўлади.

*Ўз-ўзича диффузия* – иссилик харакати туфайли модда молекулаларининг тартибсиз ўрин алмашиши. *Ўзаро диффузия* ёки оддий қилиб айтганда диффузия – иссилик харакати туфайли турли хил молекулаларнинг ўзаро жойини ўзгартериш жараёни бўлиб, у тартибли ва йўналган бўлади. У концентрация градиенти ёки умумий ҳолатда кимёвий потенциал  $\mu$ ; градиенти мавжудлигида кузатилади. Айни модданинг молекулалари уларнинг концентрацияси  $c$  ёки кимёвий потенциали  $\mu$ , кўп бўлган жойдан  $c$  ва  $\mu$ ; қийматлари кичик бўлган жойга кўчади. Шундай килиб, концентрация градиенти манфий ( $dc/dx < 0$ ) бўлади.

Газлар ва суюқликларнинг диффузия механизми уларнинг оқиш механизмига яқин бўлиб, диффузияланувчи молекулаларнинг кетма-кет даврий қайтаришувчи сакрашлар билан мувозанатнинг бир ҳолатидан иккинчисига ўтишидан иборат, бу эса бўш ҳажм мавжуд бўлсагина бўлади. Диффузияланётган молекулаларнинг сакраб ўтиши содир бўлиши учун у билан қўшни бўлган керакли ўлчамдаги «тешиклар» бўлиши ва полимер молекулалари орасидаги боғларни узиш учун етарли энергия, яъни диффузланиш жараёнининг фаолланиш энергияси бўлиши лозим.

Диффузия тезлиги ҳақида Фикнинг биринчи қонунидаги мутаносиблик коэффициенти бўлган диффузия коэффициенти қиймати бўйича фикр килинади:

$$Q = -D \frac{dc}{dx} St \quad (15.4)$$

бу ерда,  $Q$  –  $S$  кўндаланг кесимли юзадан  $t$  вақт ичida диффузияланган модда миқдори;  $- \frac{dc}{dx}$  – парда қалинлигидаги газ концентрациясининг доимий градиенти;  $D$  –  $S=1$ ,  $t=1$  ва  $dc/dx=1$  қийматлардаги  $Q$  га миқдорий тенг бўлган диффузия коэффициенти.

Диффузия коэффициенти  $\text{см}^2/\text{с}$  да, СИ системаси бирликларида эса  $\text{м}^2/\text{с}$ ;  $1 \text{ см}^2/\text{с} = 10^{-4} \text{ м}^2/\text{с}$  ларда ифодаланади. Аммо Фикнинг биринчи қонуни асосида диффузия коэффициентини

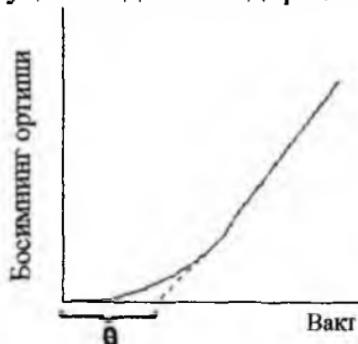
хисоблаб бўлмайди, чунки бу конун фактат *стационар оқим* учун, яъни концентрациянинг доимий градиентида ўзгармас тезлик билан харакатланаётган оқим учун тўғри бўлади. Ҳакикатда эса, диффузия газнинг полимер билан кучли таъсири остида кийинлашган ҳолда ҳам, стационар оқим бироз вақтдан кейин қарор топади. Умумий ҳолда концентрация градиенти доимий бўлмаган *ностационар оқим* вужудга келади ва бунда Фикнинг иккинчи конуни тўғри бўлади

$$\frac{dc}{dx} = D \frac{d^2 c}{dx^2} \quad (15.5)$$

бу тажриба шароитларига боғлиқ бўлган қатор ечимларга эга.

*D* ни аниқлашнинг кенг таркалган усуллари сорбцияланиш – десорбцияланиш ва Дейнес - Баррер усулларидир.

*Дейнес-Баррер усули*. Бу усул ёпиқ ячейкадаги полимер материалдан ясалган синалаётган мембрана билан ажратилган икки металл камеранинг бир томонидан текширилаётган газнинг босими  $P$ , иккинчи томондан эса – вакуум ҳосил қилишга асосланган. Газнинг мембраннынг бир томонидан утиб унинг иккинчи томонида маълум вақтдан кейин пайдо булиши кузатилади. Сўнгра босим ортиб боради ва  $P = f(t)$  эгриси тўғри чизикка айланади (127-расм). Шу тўғри чизикни абсцисса ўқигача давом этдириб кечикиш вакти деб аталувчи



127-расм. Ячейка ичига парда орқали диффузияланган газ босимининг вактга боғлиқлиги.

$\theta$  кесма ҳосил қилинади. Диффузия коэффициентини хисоблаш учун (15.5) тенгламадан фойдаланилади ва уни  $x=0$  дан  $x=l$  гача бўлган маълум оралиқ шароитида интегралланиб қуйидаги тенглама ҳосил қилинади:

$$D = \frac{l^2}{6\theta} \quad (15.6)$$

*Сорбцияланиш – десорбцияланиш усули* изобар – изотермик шароитларда полимер

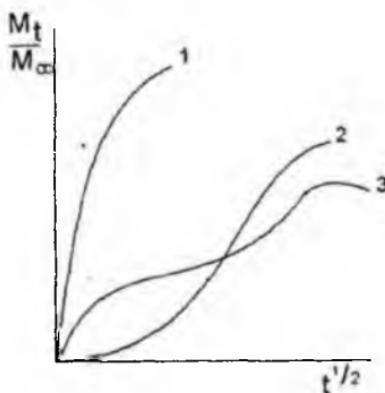
намунаси томонидан газ ёки бутнинг сорбилиниш кинетикасини ўрганишга асосланган. Буни ҳар доим сорбилиниш коэффициентини аниқлаш вактида амалга ошириш мумкин.

Агар газни сорбилаётган намуна  $l$  қалинликдаги пластинка (парда) шаклига эга бўлса,  $0 < x < l$  ва  $0 < c < c_{\text{макс}}$  оралиқларда (15.5) тенгламани ечиш қўйидаги кўринишга эга бўлади:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \frac{4}{l} \left( \frac{Dt}{\pi} \right)^{1/2} \quad (15.7)$$

бунда,  $M_t \sim t$  вақт моментигача сорбцияланган ёки десорбцияланган модда миқдори;  $M_\infty$  – сорбцияланган модданинг мувозанат миқдори.

$D$  ни аниқлаш учун  $M_t/M_\infty = f(t^{1/2})$  боғлиқлик графиги тузилади. Фикнинг иккинчи қонунига бўйсунувчи системалар учун («Фик системалари») бу график  $M_t/M_\infty < 0,6$  соҳасида бошланғич тўғри чизиқли қисмга эга Г симон эгри чизиқ кўринишга эга бўлади (128-расм. 1-эгри чизик). Шу бўлимнинг оғиш бурчаги тангенси бўйича  $D$  нинг қиймати ҳисобланади. Г-симон боғлиқлик  $D$  факат концентрация функцияси ва вақтга боғлиқ бўлмаган ҳолатлардагина намоён бўлади. Кўп ҳолларда  $M_t/M_\infty = f(t^{1/2})$  боғлиқликдаги акс характерни кўрсатувчи аномал



128-расм. Кинетик эгрилар:

1-Фик диффузияси; 2- ва 3- Фик диффузияси эмас.

диффузия намоён бўлади ва бу S – симон ёки икки босқичли эгри чизиқ кўринишини олади. Фикнинг иккинчи қонунидан четланиши макромолекулалар конформациясининг ўзгариши хамда полимер макромолекулаларининг диффузияланётган газ молекулалари билан таъсири натижасида содир буладиган полимер структуравий элементларининг кўчиши билан боғлиқ. Бу иккала жараён

релаксацион табиатга эга. Эластик ҳолатда бүлган полимерларда намоён бўладиган релаксация вақти катта бўлмаса, конформацион ва структуравий узгаришлар нисбатан катта тезлиқда боради. Бундай ҳолатда  $D$  факат газ молекулаларининг кўчиш тезлигига боғлиқ бўлади.  $T < T_c$  да сегментларнинг харакатчанлиги кичик бўлиб, конформацион ва структуравий узгаришлар тезлиги газнинг диффузия тезлигидан паст бўлиши мумкин. Кўчиш эфектининг суммаси биринчи жараёнлар тезлиги бўйича аниқланади ва  $D$  вақт функцияси бўлиб қолади.

*Ҳароратнинг таъсирі.* Ҳарорат кўтарилиши билан газ молекулаларининг кинетик энергияси, полимердаги эркин хажм, звенолар ва занжир бўлакларининг (сегментлар) иссиқлик ҳарорати ортади. Шунинг учун газларнинг диффузия тезлиги ошади, яъни диффузия коэффициенти Ҳароратга боғлиқ ҳолда ўзгариди.

$D$  нинг ҳароратга боғлиқлиги Френкел-Эйринг экспоненциал тенгламаси билан ифодаланади:

$$D = D_0 e^{-\frac{\Delta G_{\text{diff}}}{RT}} \quad (15.8)$$

бу ерда,  $\Delta G_{\text{diff}}$  – диффузиянинг эркин фаолланиш энергияси; бу жараённинг фаоллик иссиқлиги ва энтропияси билан қўйидаги маълум тенглама орқали боғланган.

$$\Delta G_{\text{diff}} = \Delta H_{\text{diff}} - T \Delta S_{\text{diff}}$$

Шунинг учун (15.8) тенгламани қўйидағи кўринишда ифодалаш мумкин:

$$D = D_0 e^{\frac{\Delta S_{\text{diff}}}{R}} e^{-\frac{\Delta H_{\text{diff}}}{RT}} \quad (15.9)$$

$$D_0 = \frac{d^2 k T}{h} \quad (15.10)$$

эканлиги назарий жиҳатдан кўрсатилган.

Бу ерда,  $d$  – сакраш узунлиги;  $k$  – Больцман доимийси;  $h$  – Планк доимийси;  $T$  – мутлақ ҳарорат.

(15.9) тенгламани логарифмлаб қуидаги тенгламани ҳосил қиласыз:

$$\ln D = \left( \ln \frac{d^2 k}{h} + \ln T + \frac{\Delta S_{\text{диф}}}{R} \right) - \frac{\Delta H_{\text{диф}}}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (15.11)$$

$\ln T$  – нисбатан кичик қиймат, шунинг учун  $\ln D$  нинг ҳароратта боғлиқлиги асосан охирғи ҳад билан белгиланади. Агар  $\ln D$  нинг  $1/T$  га боғлиқлиги түғри чизик билан ифодаланса, түғри чизикнинг тангенс бурчагидан диффузиян жараённинг фаолланиш иссиқлигини ҳисоблаш, унинг ордината үки билан кесишиб ҳосил қылган кесмадан  $\Delta S_{\text{диф}}$  нинг қийматини олиш мүмкін.

Ҳароратнинг көнг диапазонида  $\ln D = f(1/T)$  боғлиқлик эгри чизикни ҳосил қиласы, бу ҳарорат билан полимер структурасининг үзгаришига боғлиқ. Бундай ҳолатда  $\Delta C_{\text{диф}}$  қиймати эгридәгі ҳар бир нұкта орқали топилади ва бу катталиктаның үзи ҳарорат функциясы булиб хизмат қиласы.

### Диффузияның үтказувчанлықта полимер табиати

(15.1) тенгламани дифференциалланса қуидаги ифода келиб чиқади:

$$\frac{dc}{dx} = \sigma \frac{dp}{dx} \quad (15.12)$$

(15.12) тенгламадан  $dc/dx$  нинг қийматини (15.4) га қўйиб, қуидаги ифодани оламиз:

$$Q = -D\sigma \frac{dp}{dx} St \quad (15.13)$$

Агар  $S=1$ ,  $t=1$  ва  $-dp/dx=1$  деб қабул қылсак,  $Q=D\sigma$  бўлади. Бу кўпайтмани үтказувчанлик коэффициенти ёки диффузиян үтказувчанлик коэффициенти  $P$  деб аташ қабул қилинган:

$$P = D\sigma \quad (15.14)$$

Ўтказувчанлик коэффициенти  $\text{см}^4/(\text{s кгс})$  да, Халқаро СИ системаси бирликларида эса –  $\text{M}^4/(\text{sH})$ ;  $1 \text{ см}^4/(\text{s кгс}) = 10^{-9} \text{ м}^4/(\text{s H})$  ларда ифодаланади.

(15.14) тенгламага кўра, ўтказувчанлик коэффициенти  $P$  ни,  $\sigma$  ва  $D$  ни билган ҳолда хисоблаш мумкин, аммо  $P$  ни бевосита  $D$  ни аниқлашда фойдаланиладиган Дейнес-Баррер усули ёрдамида ҳам ўлчаш мумкин. Бу мақсадда  $P = f(t)$  эгриси тўғри чизик қисмининг огиш тангенс бурчагидан  $dP/dt$  вақт бирлигida босимни, камеранинг ҳажми  $V$  ни, мембраннынг бир томонида вужудга келган  $P_1$  босимни, тажриба ҳарорати  $T$  ни, мембраннынг сирти  $S$  ва қалинлиги  $l$  ни билган ҳолда  $P$  нинг қиймати куйидаги тенглама орқали хисобланади:

$$P = \frac{\Delta P \cdot V \cdot 273}{\Delta t \cdot SP_1(273+T)} \quad (15.15)$$

Полимерларнинг ўтказувчанлиги газ ва полимернинг табиатига боғлиқ; газ табиати асосан диффузия коэффициентига таъсир қиласи.

Полимернинг газ ўтказувчанлиги, уларнинг бошқа хоссалари каби, занжир букилувчанлиги, молекулалараро таъсир, полимернинг фазавий ва физиковий ҳолати, макромолекуларнинг жойлашиш зичлиги ва чокланиш даражаси каби омиллар билан белгиланади.

Ўтказувчанлик мазкур омилларнинг мураккаб функциялари хисобланади. 22-жадвалда бир катор полимерлар учун водород ўтказувчанлик, диффузия коэффициентлари ва водородни сорбциялаш қийматлари келтирилган. Мазкур катор бошқа диффузияланувчи газлар, ҳатто  $\text{CO}_2$ , доимийлари учун ҳам сакланади. 22-жадвалдан кўришиб турибдикি, диффузион ўтказувчанлик учун полимер занжирининг букилувчанлиги ва занжирлараро таъсир ҳал килувчи аҳамиятга эга.

Полимер занжирининг юқори мувозанатли ва кинетик букилувчанлиги ва фақат дисперсион таъсирининг мавжудлиги  $D$  ва  $P$  нинг юқори қийматларини таъминлайди. Бу табиий, чунки занжир звеносининг иссиқлик ҳаракати (сегментал ҳаракат) газ молекулаларининг ҳаракатланиб кўчишини енгиллаштиради. Занжирлараро таъсир нисбатан кичиклиги хисобига

диффузланишнинг фаолланиш энергияси катта бўлмайди, шунинг учун  $D$  ва  $P$  нинг юқори қийматлари кузатилади. Демак, энг юқори газ ўтказувчанлик юқори эластик ҳолатда турган полимер углеводородларида кузатилади.

### Водород ўтказувчанлик, диффузия ва водородни сорбциялаш коэффициентлари (20°C)

22-жадвал

Полимер	$R \cdot 10^{17}$ , M <sup>4</sup> /(с H)	$D \cdot 10^{10}$ , M <sup>2</sup> /с	$\sigma \cdot 10^7$ , Па <sup>-1</sup>
Полидиметилсилоксан	390	-	-
Полиизопрен	34,6	7,23	4,16
Полибутиден	27,0	8,60	3,96
Бутадиен-стирол сополимери	25,2	8,80	2,69
Бутадиен-акрилнитрил сополимери	9,1	4,05	2,20
Полихлоропрен	8,1	3,18	2,25
Полистирол	6,9	4,62	2,44
Полизобутилен	4,0-4,5	2,42	2,07
Полиэтилен (юқори босим)	5,9	2,08	1,88
Полипропилен	4,2	-	-
Поливинилхлорид	2,3	2,71	0,54
Поливинилиденхлорид	0,06	-	-
Поливинил спирти	0,01-0,04	-	-
Целлюлоза гидрати	0,008-0,01	-	-
Целлюлоза ацетати	2,50	-	-
Целлюлоза нитрати	2,30	-	-

Занжирнинг бир хил мувозанатли букилувчанлигига полимерларнинг газ ўтказувчанлиги занжирлараро таъсирни белгиловчи ўриндошларнинг кимёвий табиатига боғлик. Занжирлараро таъсир доимо диффузиянинг фаолланиш эркин энергиясининг камайишига ва газ ўтказувчанликнинг пасайишига олиб келади. Масалан, нитрил каучукларда кутбли  $C \equiv N$  гурухларнинг фоиз микдори ортиши билан газ ўтказувчанлик камаяди. Шунга ўхшаш эффектни нисбатан катта микдорда хлор атомлари киритилганда куриш мумкин; полихлоропрен полибутиден ва цис-полиизопренга қараганда камроқ газ ўтказувчанликка эга.

Демак, юкори эластик холатнинг энг юқори чегараларида ҳам занжирлараро таъсирнинг кучайиши газ ўтказувчанликнинг камайишига олиб келади. Бу муносабатда эластомерли полиуретан катта кизикиш түғдиради. Занжирининг юқори букилувчанлигига ва юқори эластик хоссаларининг кучли намоён бўлишига қарамай занжирлараро кучли водород боғлари ҳосил бўлиши оқибатида полиуретаннинг азот газини ўтказувчанлиги табиий каучукка нисбатан 20 марта кам.

Шишаланиш ҳароратидан юкорида ва пастда турган айни бир полимер звенолари турлича ҳаракатчанликка эга бўлади. Бу ва бундан анча кучли занжирлараро таъсир айни бир полимернинг газ ўтказувчанлиги  $T < T_{\text{ш}} \text{ да } T > T_{\text{ш}}$  га қараганда кичик бўлади, аммо хона ҳароратида шишасимон холатдаги полимерлар тахминан бир хил  $T_{\text{ш}}$  га эга бўлса-да, масалан, полистирол ва поливинилхлорид турлича газ ўтказувчанликка эга. Бу полистирол макромолекулаларининг жойлашиш зичлиги поливинилхлоридга нисбатан кичиклиги билан тушунтирилади.

Макромолекулаларнинг жойлашиш зичлиги газ ўтказувчанликка доимо таъсир қиласи – бўш жойлашишда катта газ ўтказувчанлик кузатилади. Шунинг учун зич жойлашишлар ҳосил бўлишига сабаб бўлувчи омиллар, масалан занжирининг тармоқланганлиги, газ ўтказувчанликнинг ортишини таъминлайди. Агар букилувчан макромолекулалар зич жойлашишлар ҳосил қиласа, газ ўтказувчанлик пасаяди. Полиизобутилен газ ўтказувчанлигининг пастлиги шу билан тушунтирилади.

Макромолекулаларнинг энг зич жойлашиши кристалл полимерларда кузатилади. Шунинг учун кристалл қутбсиз полиэтилен ёки полипропилен каби полимерлар полиизопрен ёки полибутиденга қараганда газ ўтказувчанликнинг кичик қийматларига эга. Айниқса, ўтказувчанликнинг кичик қийматлари, водород боғларига эга поливинил спирти каби кучли занжирлараро таъсирли кристалл полимерларда кузатилади. Целлюлоза гидрати занжирининг каттиклиги ҳамда кучли занжирлараро таъсир, мазкур полимер макромолекулаларининг жуда зич жойлашмаганлигига қарамай, жуда паст газ ўтказувчанликка эга.

Барча полимерлар орасида, табиий каучукка қараганда ўтказувчанлик коэффициенти ва барча газлар диффузияси ўн мартараб катта бўлган, полидиметилсилоксан алоҳида ўринга эга

(23-жадвал). Бу Si – O – Si боғ атрофида айланиш потенциал түсигининг кичикилиги, кичик молекулаларо таъсири ва занжирдаги атомларнинг зич жойлашмаганлиги оқибатида юқори букилувчанликка эга булиши билан тушунтирилади.

Кўндаланг боғлар сони ортиши, яъни чоклаш даражасининг ортиши билан полимерларнинг газ ўтказувчанлиги пасаяди.

Барча баён килинганлар полимерлар билан нисбатан кучсиз таъсирилашувчи, яъни сорбцияланиш коэффициенти нисбатан катта бўлмаган газлар ва буғларнинг ўтувчанлигига тегишли. Буғларнинг полимерлар билан кучли таъсирилашувида уларнинг ўтувчанлиги асосан сорбцияланиш коэффициентининг қиймати билан белгиланади:  $\sigma$  қанча катта бўлса, ўтказувчанлик шунча юқори бўлади. Масалан, целлюлоза сув буғида бўқади ва шунинг учун унинг сув ўтказувчанлиги сув буғида бўкмайдиган табиий каучукка нисбатан анча катта. Паст гидрофилликка эга материалларнинг

### Газ - полимер системаси учун 20°C даги $P, D$ ва $\sigma$ коэффициентларининг қийматлари

23-жадвал

Полимер	N <sub>2</sub>			H <sub>2</sub>			O <sub>2</sub>			CO <sub>2</sub>		
	P 10 <sup>17</sup>	D 10 <sup>10</sup>	$\sigma \cdot 10^7$	P 10 <sup>17</sup>	D 10 <sup>10</sup>	$\sigma \cdot 10^7$	P 10 <sup>17</sup>	D 10 <sup>10</sup>	$\sigma \cdot 10^7$	P 10 <sup>17</sup>	D 10 <sup>10</sup>	$\sigma \cdot 10^7$
Полидиметилсилоксан	188	23,3	8,1	390	83	4,7	380	30	12,6	1,64	38	43
Табиий каучук	5	0,9	5,5	32	8,4	3,8	14	1,4	10,2	82	0,8	105

сув ўтказувчанлиги гидрофиллиги юқори бўлган (целлюлозалар ва бошқалар) полимерларнинг ўтказувчанлигидан б 6 тартибга фарқ қиласи. Суюқликнинг қутблилиги ортиши билан  $P$  нинг қиймати каучукларда камаяди, целлюлозада эса – ортади.

### Полимерлар ўтказувчанлигига баъзи омилларнинг таъсири

*Ҳароратнинг таъсири.* Полимерларда доимий газларнинг эриш иссиқлиги катта бўлмагани сабабли, эрувчанлик коэффи-

циенти ҳарорат билан кам ўзгаради. Диффузия коэффициенти ҳароратга маълум даражада боғлиқ ва у ўтказувчанлик коэффициентининг ўзгаришига олиб келади. Буни қуйидаги тенглама билан ифодалаш мумкин:

$$P = P_0 e^{-\frac{\Delta G_{pvc}}{RT}} \quad (15.16)$$

бунда,  $\Delta G_{pvc}$  – ўтказувчанликнинг фаолланиш эркин энергияси. (15.16) тенгламага биноан ҳарорат ортиши билан газ ўтказувчанлик камаяди.

*Куий молекуляр суюқликлар ва пластификатор таъсири.* Газ ўтказувчанликка полимерда суюқлик, хусусан пластификаторларнинг мавжудлиги катта таъсир ўтказади. Полимерга олдиндан суюқликнинг шимдирилиши доимо газ ўтказувчанликнинг ортишига олиб келади. Бу икки сабаб билан тушунтирилади: биринчидан, полимерга яхши ютиладиган суюқликлар уни пластификациялайди, яъни занжир букилувчанлигини оширади, ва иккинчидан, куий молекуляр суюқликнинг эркин ҳажми полимернинг эркин ҳажмидан катта бўлгани сабабли газ суюқлик орқали диффузланади. Мазкур эффект қатор гидрофил полимерлар томонидан намликнинг ютилишида кузатилади. Масалан, целлюлоза ёки поливинил спиртининг газ ўтказувчанлиги қуруқ ҳолатдагига қараганда, намланган шароитда анча катта. Сувда яхши бўккан баъзи гидрофил полимерлар ивиққа айланади ва газлар суюқлик орқали яхши диффузланади.

Сувни кам ютадиган кутбсиз полимерлар газ ўтказувчанликни қуруқ ҳолда ҳам, нам ҳолатда ҳам деярли бир хил таъминлайди, аммо уларнинг газ ўтказувчанлиги уларга олдиндан пластификацияловчи  $CCl_4$  ёки гексан бугларини ютдирилганда ортади. Шу сабабли пластификацияланган полимерларнинг газ ўтказувчанлиги пластификацияланмаганга қараганда юқори бўлади. Бу алкилфталатлар билан пластификацияланган целлюлоза аҷетати пардаларида, пластификацияланган полихлортрифтотрилен ва бошқаларда кузатилган. Пластификацияланган полимерлар, хусусан пластификацияланган поливинилхлорид ва целлюлоза эфирлари юқори нам ўтказувчанликка эга. Бунда

пластификаторнинг бир хил моль миқдорида алкил радикали үлчамининг ортиши билан газ ўтказувчанлик ортади.

*Тұлдирувчилар таъсири.* Тұлдирилған композицияларнинг газ ўтказувчанлигига тұлдирувчиларнинг таъсири жуда мураккаб. Масалан, полимерларга қуқунсимон полимерларни 5 – 10% киритиш газ ўтказувчанлик коэффициентининг сезиларли камайишига олиб келади. Тұлдирувчи миқдорини 20 – 30 % (хажмий) гача оширганда  $P$  нинг киймати камайища давом этади. Тұлдирувчи миқдори 40 – 50% га етганда ўтказувчанлик кескин ортади. Ўтказувчанликтың бундай экстремал табиати полимер – тұлдирувчи системаси каби гетероген системада газ ўтказувчанлик механизмнинг мураккаблиги билан боғлиқ. Гетероген системаларда материал орқали газнинг ўтишини белгиловчи асосий фаза – системаниң узлуксиз фазалилигидир; айни ҳолатда тұлдирувчи сиртида молекулалари адсорбилинувчи юқори даражада зич жойланған структуралар ҳосил қылған ҳолда кичик газ ўтказувчанлика эга полимер фазадир. Тұлдирувчи концентрацияси қанча катта бўлса, полимернинг шунча кўп миқдори зичлашган ҳолатга ўтади ва газ ўтказувчанлик камаяди. Тұлдиручининг катта миқдорида полимер фазада узилишлар содир бўлади деб тахмин қилинади, яъни узлуксизлик бузилади. Юқори тұлдирилған полимерда газнинг фазавий кўчишини таъминловчи очиқ капиллярлар ҳосил қиласы: диффузион ўтувчанлик газнинг молекуляр ёки қовушқоқ оқими билан алмашади.

### Ионалмашувчи юқори молекуляр бирикмалар

Функционал гурухлари полимер эритмаларда ионланадиган тұрсымон тузилишга эга юқори молекуляр органик бирикмалар ионитлар деб аталади. Ионалмашувчи юқори молекуляр бирикмаларнинг үзига ҳос томони шундаки, улар сув ва бошқа эритувчиларда бўкса ҳам, аммо эримаслиги керак. Эримасликка талаб, бу полимерларнинг ионалмаштирувчи колонкаларда ишлатилиши билан боғлиқ бўлиб, узоқ вақт сув ва бошқа эритувчилар билан контактда бўлади. Бундай колонкаларнинг ишлаш шароитларида яхши сифатли типик ионитлар нафакат эримаслиги, балки бир неча ўн йиллар давомида ўз физикавий ва кимёвий хоссаларини саклаган ҳолда массасини ҳам ўзгар-

тирмаслиги лозим. Бундай эримайдиган полимер олиш учун чизиқли макромолекулаларни чоклаш орқали уч ўлчамли тўрсимон полимерлар ёки бифункционал ва полифункционал мономерлар аралашмасидан полимер синтез килинади. Макромолекулаларни чоклаган кўпприк сифат боғлар узунлиги ва сони реакцияда фойдаланилган «чокловчи агентлар» ёки полифункционал мономерлар табиати ва миқдорига боғлик бўлиб ионит хоссаларига жуда кучли таъсир қиласди. Масалан, анча «сийрак» тўрда смоланинг бўкишга мойиллиги ва ундаги ионлар диффузиясининг тезлиги «зич» тўрга қараганда анча катта булади. Тўрдаги кўндаланг чокловчи боғлар «қуюқлиги»ни реакцияда иштирок этаётган моддалар ва уларнинг миқдорий нисбатини танлаш орқали юқорида кўрсатилган хоссаларни талабга кўра ўзгартириш мумкин ва шу билан бирга катта ионлар учун «тўсиқли», аммо анча кичик ионларни бемалол ўтказадиган ионитлар тайёрлаш мумкин. Шунинг учун полимерлар сорбентларнинг, жумладан ионалмашувчи қатронларнинг ўзига хос томонларини, полимерлар ғоваксимон структурасининг шаклланиш қонуниятларини ва уни баҳолаш усуllibарини, полимерларда қуий молекуляр суюқлик ва буғларнинг сорбилинеш механизмларини таҳлил қилиш мақсадга мувофиқ.

Бир модда томонидан иккинчи модданинг ютилиши, масалан, бир суюқликнинг иккинчи суюқликни ёки суюқликнинг газларни ютиши сорбция деб аталади, лекин кўп ҳолларда мазкур атама орқали газ молекулалари, буғлар, суюқликлар ёки ионларнинг қаттиқ моддаларга ютилиш жараёни тушунилади ва бу икки механизмда содир булиши мумкин:

1) жисм моддани факат юзаки – ички ва ташки (биринчиси *говак* қаттиқ жисмларда катта аҳамиятга эга) томонига ютиши мумкин; бу жараён *адсорбция* дейилади. Ютувчи жисм *адсорбент*, ютилаётган модда эса – *адсорбат* ёки *адсорбтив* деб аталади. Бу жараён, адсорбат ва адсорбент орасида Ван-дер-Ваальс кучлари мавжуд бўлса, *физикавий адсорбция* ва улар орасида кимёвий реакция содир бўлиб ютилиш жараёни кетса, *хемосорбция*га бўлинади.

2) Сорбилаётган модда молекулалари қаттиқ модда ичига, унинг атомлари, ионлари ёки молекулалари орасидаги куч

майдонига бутун ҳажм бўйича кириб боради; бунда яна иккита жараён содир булиши мумкин: газ ёки буг қаттиқ жисмда эриши ёки у билан кимёвий бирикма ҳосил қилиши мумкин.

Кўп холларда *сорбция* умумий атамаси билан номланувчи адсорбция ва эриш жараёнлари бир вактда содир бўлади. Ютаётган жисм *сорбент*, ютилаётган ёки эриётган модда – *сорбат* дейилади.

Сорбция ёки адсорбция сорбент томонидан яратиладиган куч майдонида содир бўлади. Бунда минерал сорбентлар (фаоллантирилган кўмир, металл оксидлари ва бошқалар) учун ривожлантирилган физикавий адсорбциянинг классик назарияси бўйича, сорбат молекулалари сорбентнинг куч майдонига тушиб қолиб ўзгаришларга учрайди, сорбент эса «кўзголмаганилигича» қолади деб тахмин қилинади, шундан «инерт» сорбент тушунчаси келиб чиқкан.

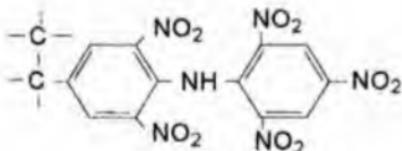
Юқори молекуляр бирикмалар асосидаги сорбентлар *ионитлар* дейилади ва улар *катионитлар* ҳамда *анионитларга* бўлинади. Катионитлар майда, ҳаракатчан ва катионлар алмашувчи (кўпинча  $H^+$ ) ва юқори молекуляр анионларга диссоциланади. Анионитлар осон кўчиб юрувчи майда анионлар (масалан,  $OH^-$ ) ва юқори молекуляр катионлар ҳосил қиласди. Катионитларнинг кўпчилиги эримайдиган полифункционал поликислоталар бўлиб, улар таркибига  $-COOH$ ,  $-SO_3H$ ,  $-OH$ ,  $-SH$ , фосфор ва мишъяқ кислоталари қолдиклари ва ҳ.к. киради. Анионитлар эримайдиган юқори молекуляр асослар бўлиб,  $-NH_2$ ,  $-NH_3OH$ ,  $-NHR$ ,  $-NR_2$ , тўртламчи сульфоний ва фосфоний асослари қолдиклари ва ҳ.к. каби катта микдордаги асос гурухлар тутади. Айни бир ионит таркибида турлича кислотали ёки асосли ионоген гурухлар бўлиши мумкин.

Ионалмашув амалга ошиши учун, аввало фаол гурухлар ионлар жуфтлиги диссоциланиши шарт, яъни ҳаракатчан аксионлар «озод бўлиши» лозим. Оксифенил гурухларда бу  $pH > 9$  да, карбонил гурухларда эса  $pH > 5$  да сезиларли даражада бўлади.  $-SO_3H$  гурух кислотали,  $-NR_2OH$  нейтрал ёки кучсиз ишқорий мухитда тўлиқ диссоциланади.

Ионоген гурухлар ионитларга мономер (масалан, метакрил кислотасини дивинилбензол билан сополимерлаб  $-COOH$

киритиши) билан ёки тайёр полимерни кимёвий қайта ишлаб (стиролнинг дивинилбензол билан сополимерини сульфолаб, шу полимерни нитролаб, сунгра  $-NO_2$  ни  $-NH_2$  гача қайтариб) киритилади; булардан ташқари инерт түрсимон полимерга ионоген гурухлар тутган мономерни шимдириб сунгра уни полимерлаш («қафасдаги илон» туридаги композиция) орқали амалга ошириш мумкин. Бунда хосил бўлган чизикли полимер («илон») макромолекулалар кафасда чигаллашиб кетиши натижасида түрсимон структура ҳосил қиласи ва амалда эримайдиган ҳолатга ўтади.

Ионоген гурухни танлаш ионитнинг қайси максадда ишлатилишига боғлиқ. Масалан,  $NaCl$  ёки  $Na_2SO_4$  каби тузлар билан ишлаганда  $Na^+$  ва  $H^+$  ионларини алмаштириш учун кучли кислотали  $-SO_3H$  гурухлар талаб қилинади;  $NaCl$  ва  $NaHSO_3$  аралашмасини  $NaCl$  ва  $CO_2$  аралашмасига ўтказиш учун  $-COOH$  гурухли катионитлардан фойдаланган яхши. Маълум ионни юқори даражада танлаб бириктирадиган ионитлар олиш мумкин. Масалан, денгиз сувидан калий ажратиб олиш учун ( $NH$ -гурух водороди  $K^+$  га алмашади) қуйидаги структурали полимер таклиф қилинган:



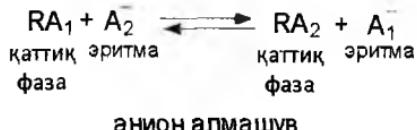
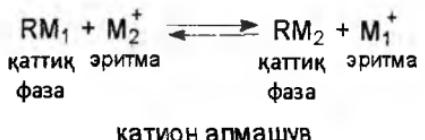
Таҳлилнинг бўлакли усусларида ишлатиладиган турли реактивларни полимерлар таркибига киритиб бошқа селектив ионитлар олиш мумкин.

Кўпинча суспензион полимерлаш усули билан ёки инерт эритувчи муҳитида «чокланмаган» полимерни суюқлантирилган ҳолда аралаштириб сунгра совутиш орқали ионитлар олинади. Ионитларни бундай ҳолда ишлатиш колоннанинг зич тўлишини осонлаштиради ва фильтрланувчи суюқликнинг ҳаракатланиши учун энг қулай шароитлар яратади. Полимердаги  $H^+$  ва  $OH^-$  аксионларнинг ҳаракатчанлиги ионоген гурухнинг табиатига боғлиқ. Катионит сувга ботирилганда унинг заррачалари бўқади

ва фазовий түр чұзилади. Құзғалмас макромолекуляр түр ковалент боғлар билан мустахкам боғланған манфий зарядланған гурухлар (масалан,  $SO_3^-$ )ни үз оркасида колдириб  $H^+$  ионларининг интилиши туфайли сирт орқали сув фазасига чикади. Катионит мунчоклари сиртида қүш электр қават ҳосил бўлади, шу билан бирга манфий зарядлар полимер фазада, мусбат зарядлар эса сувли фазада бўлади. Агар жуда майин майдаланған полимерни сув билан аралаштирилса, ҳосил бўлган суспензияда pH нинг киймати паст бўлади. Қизиги шундаки, аралаштиришни тўхтатиб полимер заррачаларининг чўкишига имконият яратилса, суюқлик яна нейтрал бўлиб қолади. Бошқача айтганда,  $H^+$  ионларининг сув фазага ўтишга интилишига қарамай, электростатик тортишув кучлари томонидан полимер сиртидан унча узок бўлмаган масофада ушланиб туради.  $OH^-$  ионларининг худди шундай боғлиқлиги анионитлар учун ҳам характерли. Демак, қуий молекуляр кислоталар ва асосларга ҳос  $H^+$  ва  $OH^-$  ионларининг эритмага диффузияси ионитларда бўлмайди.

Агар ҳаракатланаётган, аммо боғланған ионлар якинида үша ишорали бошқа ионлар пайдо бўлса ҳолат ўзгаради. Бунда янги ионлар макроионларининг у билан дастлабки боғланған кичик ионларга нисбатан тортилиши компенсацияланади, уларга эритмага диффузияланиш имкониятини бериб, «озод қиласи», яъни ионалмашиб содир бўлади. Шунинг учун ҳам бўккан ионит, унинг эримаслигига қарамай, эритма билан мувозанатда туради ва унинг фаол гурухларини кислоталар ёки асослар билан потенциометрик титрлаш мумкин. Агар ионит  $-SO_3H$  ва  $-NR_4OH$  каби кучли кислотали ёки кучли асосли гурухларга эга бўлса, ион алмашув амалда эритма pH ига боғлиқ бўлмайди, аммо бу омил фақат ишқорий (кислотали гурухлар) ва кислотали (асосли гурухлар) эритмаларида ионалмашувга фаол киришувчи кучсиз диссоциланувчи гурухларда ( $-COOH$ ,  $-NH_2$ ) катта аҳамиятга эга.

Амалда ионалмашув одатда электролит эритмасини ионитнинг бўккан доначалари билан тўлдирилган колонка орқали ўтказилиб амалга оширилади. Бунда содир бўлувчи жараёнларга эквивалентлик қоидасига бўйсунувчи гетероген кимёвий реакциялар деб қараш мумкин:



бунда,  $R$  – биттә фаол гурухли элементар звено;  $M_1^+$  ва  $M_2^+$  – алмашинувчи катионлар;  $A_1^-$  ва  $A_2^-$  – алмашинувчи анионлар. Келтирилгандан мисоллардан күриниб турибиди, эритмадан ютилган ҳар бир эквивалент ионга ионитдан эритмага бир хил зарядлы бошқа ионнинг бир эквиваленти үтади. Бу жараёнлар одатта қайтар бўлиб, ионларни регенерациялашда фойдаланилади.

Булардан ташқари амфотер ионлар ҳам бўлиб, уларда бир вақтнинг ўзида ҳам катион, ҳам анион алмашинуви содир бўлиши мумкин.

Ионитнинг ионалмашув қобилиятининг микдорий характеристикаси бўлиб полимернинг маълум намунаси томонидан ютилган ёки сиқиб чиқарилган миллиграмм-эквивалент сони – *ионалмашув сигими* ҳисобланади. Бунда ионитдаги ионоген гурухлар сони билан белгиланадиган ва ўзгармас катталикка эга тўлиқ сифим ва ишчи (фойдали) сифимга ажратилади. Ишчи сифим алмасиш учун кулай жойлар микдори, мухитнинг айни pH ида ионланиш даражаси, табиати (валентлиги, ҳажми, гидратация даражаси, ионитнинг фаол гурухларига мойиллик) ва эритмадаги ионлар концентрациясига, ионит табиатига (кимёвий структура, чокланиш зичлиги), ионитларнинг фаол гурухлари (гидратация ва диссоциация даражалари) ва аксионлар ва ҳ.к. га боғлиқ.

Ионитларнинг алмасиш хоссаларини яхшилаш уларда ғоваклар хосил килиш билан амалга оширилади. Ғоваклик айни моддага хос хусусият бўлмай, намунани тайёрлаш жараённида шаклланади.

Ғовакли материаллар, жумладан, ғовакли полимерлар олишнинг қатор усуслари мавжуд:

1. Учувчан моддаларни ёки кристаллгидрат сувини ҳайдаб чиқариш билан содир бўладиган компакт материални термик қайта ишлаш. Ғовакли фаол кўмир ёки цеолитлар шу усуlda олинади. Турли хил полимерларни термик қайта ишлаш орқали

юкори ғовакли күмирлар (масалан, поливинилиденхлоридни пиролизлаш билан олинадиган *саран күмирлари*) олинади.

2. Маълум шароитларда газсимон моддалар ҳосил қилиб полимерда ғовакланиш, сўнгра шу структурани сақлаб қоладиган маҳсус моддалар – *порофорлар* қўшиш билан олинади.

3. Полимерни юкори босимли газ (одатда азот) билан ( $\approx 20$  МПа) тўйинтириб, сўнгра босимни сўндириш. Бунда ғовак ўлчамлари полимернинг пластиклигига боғлиқ.

4. Мономерларга маълум ўлчамдаги заррачалардан иборат органик ёки ноорганик қаттиқ моддалар суспензиясини қушиш ва уни тайёр полимердан чиқариб ташлаш.

5. Полимер синтези ёки уни буюмга айлантиришни эритувчи иштирокида амалга ошириб, сўнгра эритувчини чиқариб ташлаш. Бунда полимерда эритувчи эгаллаб турган катта ўлчамдаги бўшлиқлар қолади.

6. Яхши эритувчиларни кетма-кетлик билан ёмон эритувчиларга алмаштириш (инклюдирлаш). Бу усул ғоваксимон полимерлар (масалан, целлюлозани ғоваклаштириш) олишда ишлатилади. Бунда целлюлоза пластификатор вазифасини ўтовчи сувда бўктирилади, сўнгра целлюлоза таркибидағи сув метанол билан сиқиб чиқарилади. Метанол ўз навбатида пентан билан сиқиб чиқарилади; шундай қилиб аввал сув эгаллаб турган бўшлиқни пентан эгаллайди; унинг қайнаш ҳарорати паст бўлгани учун осон буғланади. Ғоваксимон структура доимо яхши эритувчидаги полимер эритмасини чўқтирувчига куйиди билан олинади.

7. Ғоваксимон структурани лиофил қуритиш деб аталувчи усул билан ҳам ҳосил қилиш мумкин. Бу усул полимер эритмасини суюқ азот ҳароратида музлатиб худди шу ҳароратда вакуумлашга асосланган. Бунда эритувчи сублиматланади, музлаган полимер структураси эса деярли ўзгармай қолади.

Демак, полимернинг ғоваксимон структураси эритмадан эритувчини чиқариш усули билан ҳосил қилинади. Полимерланиш ёки поликонденсалтанишни эритмада олиб бориш доимо ғоваксимон структура ҳосил бўлишига олиб келади ва бу қатор ҳолларда уч ўлчами тўрсимон структурали ғовакли полимерлар олишда ишлатилади. Мазкур усул билан ғоваксимон толалар ва пардалар олиш мумкин.

## Полимерлар ғоваксимон структурасини баҳолаш усуллари

Сорбентнинг ғоваклилиги миқдорий жихатдан қатор параметрлар: солиштирма сирт  $S_{\text{сол}}$ , ғовакларнинг умумий ҳажми  $W_0$ , ғоваклар радиуси  $r$  ва радиуслари буйича ғоваклар ҳажмининг тақсимланиш дифференциал эгриси билан баҳоланади. Минерал сорбентлар учун ишлаб чиқилган бу параметрларни аниклаш усуллари полимерлар учун ҳам кўлланилади. Уларнинг ҳар бири ғоваклар ўлчамиининг маълум соҳаларини ўз ичига олади.

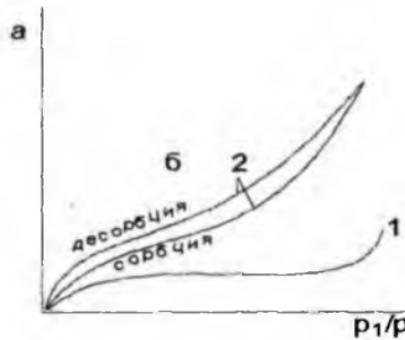
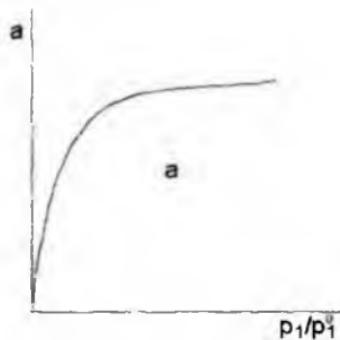
Усул	Ғоваклар ўлчами, см
Сорбцион	$10^{-7} - 10^{-5}$
Сумобли порометрия	$10^{-7} - 10^{-3}$
Электронмикроскопия	$10^{-6} - 10^{-4}$
Оптика микроскопия	$10^{-4}$
Рентгенография	$10^{-8} - 10^{-5}$

Бевосита усул бўлиб, нафакат ғовак ўлчами, балки унинг шакли ҳакида ҳам фикр юритиш имконини берувчи электрон микроскопия усули ҳисобланади. У маъданли сорбентлар ва полимерларни текшириш учун ишлатилади. Барча усуллар ичida сорбцион, сумобли порометрия ва зичликлар усуллари кенг тарқалган.

**Сорбцион усул.** Сорбцион усул қўйи молекуляр суюқлик буғнинг турли хил босимларда сорбент томонидан ютилган миқдорини аниклашга, сорбция ҳамда десорбция изотермаларини тузиб, улар асосида  $S_{\text{сол}}, W_0, \bar{r}_{\text{ўр}}$  ларни ҳамда тақсимланиш дифференциал эгриларини (ТДЭ) ҳисоблашга асосланган.

Сорбцияланган буғ миқдорини спиралли жуда сезгир тарозлар (Мак-Беннинг тортиш усули) ёрдамида ёки аввалдан маълум, даражаланган ҳажмда (ҳажмий усул) буғнинг камайиши ўлчанади.

Сорбентларнинг ғоваклигига қараб сорбция изотермалари  $S$  – симон ёки  $\Gamma$  – симон эгрилар кўринишида бўлиши мумкин (129-расм). Сорбция ва десорбция эгрилари мос келмаслиги мумкин, яъни *сорбцион гистерезис* ҳолида бўлади.



129-расм. Бир жинсли майды ғовакли сорбентлар (а), ғоваксиз (б, 1 эгри чизик) ва күчүвчан ғовакли сорбентларда (б, 2 эгри чизик)

*Сорбентнинг солишишторма сиртини ҳисоблаш.* Сорбция изотермаси S-симон күринишда бўлса, сорбентларнинг солишишторма сирти  $S_{\text{сол}}$  Брунауэр, Эммет ва Теллер томонидан таклиф килинган тенглама бўйича ҳисобланади (БЭТ усули):

$$\frac{p_1 / p_1^0}{a(1 - p_1 / p_1^0)} = \frac{1}{Ca_m} + \frac{C - 1}{Ca_m} \cdot \frac{p_1}{p_1^0} \quad (15.17)$$

бунда,  $p_1$  – сорбатнинг сорбент устидаги буғнинг мувозанатли босими;  $p_1^0$  – ўша ҳароратда сорбатнинг тўйинган буғ босими;  $\alpha$ -сорбилинган модда концентрацияси, ммоль/г;  $a_m$  – текис мономолекуляр қаватдаги модда концентрацияси, ммоль/г;  $C$  – доимий сон.

(15.17) тенгламага биноан  $\frac{p_1 / p_1^0}{a(1 - p_1 / p_1^0)}$  нинг  $p_1 / p_1^0$  бўйича

боғликлиги тўғри чизиқ билан ифодаланади. Тўғри чизиқ оғиш бурчаги тангенси ва унинг ордината ўқи билан кесишгандаги бексмадан  $a_m$  ва  $C$  катталикларни ҳисоблаш мумкин:

$$a_m = \frac{1}{k + b} \quad C = \frac{k + b}{b} \quad (15.18)$$

Мономолекуляр қаватда ютилаётган модданинг битта молекуласи эгаллайдиган майдон  $w$  ( $\text{см}^2$  да) ва молекулалар сони  $a_m N_A \cdot 10^3$  ( $N_A$  – Авагадро сони)ни билган ҳолда сорбентнинг солиштирма сиртини ( $\text{м}^2/\text{г}$  да) ҳисоблаш мумкин:

$$S_{\text{col}} = a_m w H_A \cdot 10^{-7}$$

Битта молекула банд қилган юзани қўйидаги тенглама воситасида ҳисобланади:

$$w = 4 \cdot 0,866 \left( \frac{M}{4\sqrt{3}N_A} \right)^{2/3} \quad (15.19)$$

бу ерда,  $M$  - 1 моль сорбилинган модда массаси.

*Сорбент ғовакларининг умумий ҳажмини ҳисоблаши.*  
Бир жинсли майда ғовакли сорбентлардаги ғовакларнинг умумий ҳажмини ҳисоблаш учун Дубинин ва Радушкевич тенгламасидан фойдаланилади.

$$\lg a = \lg \frac{w_0}{V} - 0,43B \left( \lg \frac{p_0^0}{p_1} \right)^2 \quad (15.20)$$

бу ерда,  $V$  – 1 моль сорбатнинг ҳажми;  $w_0$  – ғовакларнинг умумий ҳажмига тенг тўйинган ҳолатдаги суюлган буғнинг ҳажми;  $p_1$  – сорбент устидаги сорбат буғининг мувозанатли босими;  $P_0^0$  – сорбатнинг тўйинган буғ босими;  $B$  – доимий сон;  $a$  – сорбат миқдори.

$\lg a - \left( \lg \frac{p_0^0}{p_1} \right)^2$  координатларида (15.20) тенглама тўғри чизик билан ифодаланади, ордината ўки билан кесишгандаги  $b$  кесма  $\lg \frac{w_0}{V}$  га тенг. Бу кесманинг қиймати бўйича сорбент ғовакларининг умумий ҳажми  $w_0$  ҳисобланади.

(15.20) тенглама майдада ғовакли сорбентлар учун ўзини оқладиди. Йирик ғовакли сорбентлар ғовакларининг умумий хажми куйидаги тенглама воситасида ҳисобланади:

$$w_0 = aV \quad (15.21)$$

бунда  $a$  – 1 г сорбент томонидан максимал ютилган сорбатнинг моллар сони ( $p_1 / p_1^0 = 1$  даги сорбция изотермасидан аниқланади);  $V$  – 1 моль сорбатнинг ҳажми.

Ғоваклар радиусини ҳисоблаш ва тақсимланиш дифференциал эгриларини (ТДЭ) чизиш.  $S_{\text{сол}}$  ва  $w_0$  қийматларини билган холда ғовакнинг ўртача радиусини ( $\text{\AA}$  да) куйидаги тенглама билан ҳисоблаш мумкин:

$$\bar{r}_{\text{ср}} = \frac{2w_0}{S_{\text{сол}}} \cdot 10^4 \quad (15.22)$$

Ғовак радиусини катта аниқликда аниқлаш учун Кельвин тенгламасидан фойдаланилади:

$$r = \frac{2\sigma V}{RT \lg p_1 / p_1^0} \quad (15.23)$$

бу ерда,  $\sigma$  – сорбатнинг сирт таранглиги;  $V$  – 1 моль сорбатнинг ҳажми;  $R$  – газ доимийси;  $T$  – ҳарорат, К.

Радиуслар бўйича ғовак ҳажмининг тақсимланиш дифференциал эгриларини ҳисоблаш десорбция изотермаси асосида амалга оширилади; бунинг учун десорбция изотермасининг турли босқичларига мос келувчи бир нечта ораликларга бўлинади. Ҳар бир оралик учун десорбцияланган модданинг миллимоллар сони  $\Delta a$ ,  $\Delta r$  катталик, яъни шу интервалнинг энг чекка икки  $p_1 / p_1^0$  қийматларига тўғри келган  $r_1 - r_2$  радиуслар фаркини ва айни босқичда бўшайдиган ғовакларнинг ўртача радиуси  $\bar{r}$  ҳисобланади. Бу холда:

$$\bar{r} = \frac{r_1 + r_2}{2} \quad (15.24)$$

Сүнгра суюқланган бүг хажмида ( $\Delta V$ ) ифодаланган десорбция киймати ҳисобланади:

$$\Delta V = \Delta aV \quad (15.25)$$

бунда,  $V - 1$  моль сорбатнинг хажми.

Олинган натижалар асосида  $\Delta V/V - \bar{r}$  координатларида график чизилади.

**Зичликлар усули.** Сорбент ғоваклигининг объектив характеристикаси бўлиб ғовакларнинг максимал ҳажми  $w_{o,\max}$  (ёки умумий ғоваклилик) ҳисобланади. Бу ҳар кандай ўлчамдаги молекулалар кириб бориши мумкин бўлган барча ғоваклар ҳажми бўлиб, унда полимер турли хил ўлчамдаги ғовакларга эга, уларнинг деворлари эса идеал кристалл жойлашишга ёки идеал монолит аморф моддага эга деб фараз қилиб ҳисоблаш мумкин. У ҳолда

$$w_{o,\max} = V_T - V_{ud, kp} \quad \text{ёки} \quad w_{o,\max} = V_T - V_{\text{монол}} \quad (15.26)$$

бунда,  $V_T$  – сорбентнинг айни ҳароратдаги моль ҳажми.

$w_{o,\max}$  кийматини қуидаги тенглама билан ҳам ҳисоблаш мумкин:

$$w_{o,\max} = \frac{1}{d_k} - \frac{1}{d_{xak}} \quad (15.27)$$

бу ерда,  $d_k$  ва  $d_{xak}$  – туюловчи ва ҳақиқий зичликлар.

**Туюловчи зичлик** – бу айни ҳароратда сорбентдаги ғовакларни ҳисобга олгандаги зичлик. Тўғри геометрик шаклдаги заррачалар учун уни жисмнинг геометрик ўлчами ва массаси асосида аниқланади. Нотўғри шаклдаги заррачали сочиувчан моддалар учун  $d_k$  айни модда сиртини мутлақо ҳўлламайдиган ва шу сабабли унинг ғоваклари ичига кириб боролмайдиган суюқликлардан фойдаланиб пикнометрик ёки дилатометрик усулларда аниқланади. Кўп ҳолларда бу мақсад учун симоб ишлатилади.

**Хақиқий зичлик** деганда намунанинг зич кисми ёки ғовак «деворлари» зичлиги тушунилади. Бу ҳам, намуна сиртини яхши ҳўллайдиган ва ғоваклар ичига кириб борувчи суюқликлардан фойдалашиб, пикнометрик ёки градиентли найчалар ёрдамида аниқланади.

Намуна сирти ҳўлланадиган ва ҳўлланмайдиган суюқликлар муҳитида аниқланган зичликлар катта фарқ қилиши мумкин. Шунинг учун полимернинг зичлиги аниқланган шароит кўрсатилиши лозим.

**Симобли порометрия.** Қаттиқ моддаларнинг ғоваксимон структурасини ғовакларнинг ўлчами анча кенг диапазонда ўрганишни симобли порометрия усули ёрдамида ҳам амалга ошириш мумкин. Симобли порометрия усули берилган босимда материал ғовакларига кириб борувчи симоб ҳажмини ўлчаш ва симоб билан тўлган ғоваклар радиусини аниқлашга асосланган. Бу усул жуда кенг диапазондаги 30 дан юз минглаб ангстремгача радиусли ғовакларни аниқлаш имконини беради. Радиуси 50000 дан 100000 Å бўлган анча йирик ғоваклар нисбатан паст босимда (0,1 МПа) тўлади. Жуда майда ғовакларни тўлдириш учун ғоваклар ўлчами пасайиб боришига қараб 250-400 МПа юқори босим ишлатилади. Шунинг учун одатда иккита – паст ва юқори босимли поромерлар ишлатилади.

Ғоваклар радиуслари қуйидаги tenglamalap воситасида хисобланади:

$$r = \frac{2\sigma \cos \theta}{P} \quad (15.28)$$

бу ерда,  $\sigma$  – тажриба ҳароратидаги симобнинг сирт таранглиги;  $\theta$  – ҳўлланишнинг чекка бурчаги;  $P$  – берилган босим.

$V$  ва  $r$  қийматлари бўйича ғоваклар ҳажмининг радиуслар бўйича тақсимланиш интеграл эгрилари чизилади ва уларни дифференциаллаб  $\Delta V/V - r$  координатларида тақсимланиш эгри чизиклари чизилади.

Симобли порометрия усулидан фойдаланганда сиртнинг тозалиги ва табиатидан боғлиқ бўлган ва босим билан ўзгариши мумкин бўлган симобнинг сирт таранглиги ва чекка бурчак  $\theta$  нинг қийматларини танлаш билан боғлиқ қийинчиликлар пайдо бўлади.  $\sigma$  ва  $\theta$  қийматларини нотўғри баҳолаш ҳамда тажриба жараёнида уларнинг ўзгариши эҳтимоллиги, ғоваклар ўлчамини

аниқлашдаги хатолик 30 - 40% га етиши мүмкін. Бундан ташқари, күлланиладиган катта босимлар сорбент структурасининг бузилишига олиб келиши мүмкін. Шу сабабли, бу усул ғоваклар ўлчамини аниқлашнинг мутлак усули бўлиши мүмкін эмас.

## Полимер сорбентларнинг ўзига хос хоссалари

Полимер сорбентлар структураси ва хоссаларига кўра катор ўзига хосликка эга бўлиб, уларни ишлатиш вақтида ва ғоваксимон структура параметрларини аниқлашда хисобга олиш лозим.

1. Полимерлар нафакат қаттиқ, балки юқори эластик ҳолатда ҳам мавжуд ва бундан «ғовак» ва «ғоваклилик» тушунчаларини ишлатишнинг ҳаққонийлиги ҳақида табиий савол туғилади. Бу тушунчалар бўшликлари вақт билан ўзгармайдиган қаттиқ полимерлар (шишасимон ва кристалл) учун ишлатганда тўғри бўлади. Эластик полимерларда бўладиган бўшликлар ёки «тешиклар», яъни ўз шакли ва ўлчамини тўхтовсиз ўзгартириб турадиган флюктуацион характеристерга эга бўшликларни ғоваклар деб караш мүмкін эмас, аммо маълум шароитларда ҳосил килинадиган, яъни доимо мавжуд бўладиган бўшликлар, масалан, ғовакли резиналар ёки купикпластларни ғоваклар деб аташ мүмкін.

2. Классик минерал сорбентлардан фарқли ӯлароқ полимерлар сорбция жараёнида бўқади, яъни уларнинг ҳажми ва структурасининг ўзгаришида ифодаланадиган ғалаёнланиш содир бўлади. Бу ғалаёнланиш сорбатнинг полимерга термодинамик мойиллиги қанча катта бўлса, шунча юқори бўлади. Буккан полимердаги ёки гельдаги эркин ҳажм, ҳар қандай суюқликдаги каби, флюктуацион характеристерга эга, шунинг учун уни ғоваклилик билан тенгглаштириш мүмкін эмас.

3. Азот буғларининг паст ҳароратдаги сорбциясини, ҳажмий кенгайиш термик коэффициенти  $\alpha = 10^{-5} - 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ , яъни фаолланган кўмир  $\alpha$  сидек бўлган полимерларгагина нисбатан қўллаш мүмкін. Бунда ҳароратнинг  $220^{\circ}\text{C}$  га ( $25 - 195^{\circ}\text{C}$ ) пасайганда сорбентнинг солиштирма ҳажми бор-йўғи  $0,002 - 0,003 \text{ см}^3/\text{г}$  га ўзгариши мүмкін, яъни намуна ғоваклилиги

совутилганда деярли узгармайди. Бундай полимерлар учун ғоваклилик азот бүйича бензолдагига қараганда катта деган қоюда сақланади, лекин күп полимерларнинг термик көнгайиш коэффициенти бир тартибга юқори бўлади. Демак, намуна 200°C га совутилганда унинг ҳажми 0,1 см<sup>3</sup>/г га камайиши керак.

4. Қаттик холатдаги полимерларда катта босимлар таъсирида мажбурий – эластик қайтар деформация ривожланиши мумкин. Бу симоб-порометрик ўлчашларда намоён бўлиши мумкин. Бир жинсли ғовак полимерларда барча ғоваклар бир хил босим остида тўлганда, ғоваклар деворлари икки томонлама босимга учрайди ва сикилиши мумкин, уларнинг прессланиши содир бўлади. Турли ўлчамдаги ғоваклар хар хил босимларда симоб билан тўлади. Бундай шароитларда биттаси симоб билан тўлиб, иккинчиси хали тўлмаган икки ғовак орасидаги девор бирёқлама босимга учраб деформацияланиб ғовакларни ёпиб қўяди.

## Полимер сорбентларнинг синфланиши

Полимер сорбентларни, минерал сорбентлар каби, тўрт синфга бўлинади:

1. *Ғоваксиз сорбентлар*. Булар сорбцион гистерезисиз ва унча катта бўлмаган миқдордаги максимал ютилган сорбатли S - симон изотерма билан характерланади. Бундай изотермалар қатор кристалл полимерлар (поливинил спирти, поливинилиденхлорид ва бошқалар) ва баъзи зич жойланган шишасимон полимерлар (блок-полиметилметакрилат ва полистирол) учун кузатилади. Кристалл полиэтилен бугнинг кичик нисбий босимлар соҳасида «инерт» сорбатлар буғларини амалда сорбиламайди, масалан, метанолнинг жуда кичик миқдорда сорбиланиши фақат  $p_1 / p_1^0$  нинг жуда катта қийматларида кузатилади. Бундай полимерлар ғоваклар умумий ҳажмининг ноль қиймати билан ( $w_o=0$ ) ва солиширига сиртнинг жуда кичик қийматлари ( $S_{sol}=1 - 7 \text{ m}^2/\text{г}$ ) билан тавсифланади. «Инерт» суюкликлар буғларининг полимерларга сорбцияланиш изотермалари 130-расмда келтирилган.

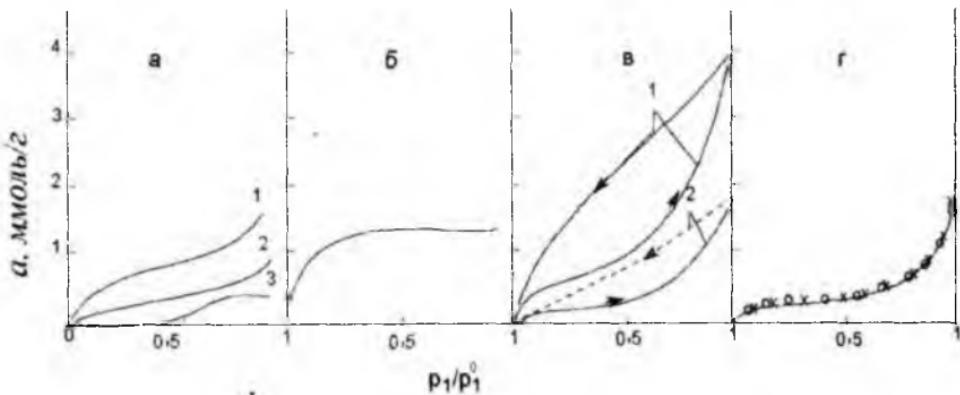
*2. Макрографакли ёки биржинсли майдада ғовакли сорбентлар.* Булар ғоваклари радиуси  $16\text{\AA}$  гача бўлган Г-симон изотермалар билан тавсифланадиган (130-расм, б), кўриниши сиртнинг сорбат молекулалари билан тўйиниши натижасида эмас, катта миқдордаги молекулаларнинг ютилиши учун нозик ғоваклар ичига кириб боришининг кийинлиги билан характерланувчи сорбентлардир. Микрографакли сорбентлар учун солиштирма сирт тушунчалик физик маънога эга эмас, чунки ҳар бир ғовак ичига бор-йўғи сорбатнинг 2-3 та молекуласи сифиши мумкин. Бундай Г-симон изотермалар сув буғларининг атактик полистиролда, н-гексаннинг целлюлозада сорбцияланишида кузатилади, аммо бундай полимер сорбентларнинг умумий ғоваклари ҳажми, бу қиймат  $0,5 \text{ см}^3/\text{г}$  га етиши мумкин бўлган микроғовакли кўмир ёки цеолитларнидан, бир неча марта кичик бўлади.

*3. Туташ ғовакли сорбентлар.* Булар радиуси 16 дан  $1000-2000\text{\AA}$  гача бўлган катта сорбцион гистерезисли S – симон изотерма билан характерланувчи полимерларга хос (130-расм, в). Улар катта миқдордаги сорбатни ютаолади ва мос холда  $0,8 \text{ см}^3/\text{г}$  ҳамда  $700-900 \text{ м}^2/\text{г}$  гача етадиган  $w_0$  ва  $C_{\text{сол}}$  қийматларга эга бўлади.

*4. Микрографакли полимер сорбентлар.* Бундай сорбентларнинг ғоваклари радиуси юз минглаб ангстремга етади. Булардаги ниҳоятда катта бўшлиқлар ташки сирт вазифасини ўтайди ва уларнинг сорбилаш изотермаси худди ғоваксиз сорбентларнидек бўлади. Дарҳақиқат, 130-расм, г дан кўриниб турибдики, метанол буғларининг ғоваксиз стирофлекс пардасида ва полистиролдан маҳсус тайёрланган, ёриқларга эга макроғовакли намунага сорбилиниш изотермаси мутлақо бир хил.

Бу синфлаш нафақат сорбентлар сифатида ишлатиладиган полимерлар учун, балки ҳар қандай каттиқ полимер структурасини изохлаш учун ҳам тўғри бўлади, чунки уларнинг кўпчилиги синтез жараёнида қандайдир бир даражада ғовакли бўлиб хосил бўлади. Ғовакли структура полимер структурасининг мухим элементи ҳисобланади ва уни макромолекулалар жойланиш зичлиги билан тенглаштириб бўлмайди. Ғоваклар – устмолекуляр структуралар орасида хосил бўлган бўшлиқлар бўлиб, уларнинг диаметри молекулалараро масофалардан анча

кatta бўлиши мумкин. Полимерларда йирик ғоваклар бўлиб, улар деворларида зич молекуляр жойланиш бўлиши мумкин. Демак, полимерлар структура жиҳатидан бир жинсли эмас. Бу нафақат аморф полимерлар, балки кўпчилик кристалл полимерларга ҳам тааллукли.



130-расм. Полимерларда «инерт» суюқликлар буғлари сорбциясининг изотермаси: а – ғоваксиз (1 – поливинил спирти; 2 – поливинилхлорид; 3 – полистирол); б – микрововакли; в – туташ ғовакли сорбентлар (1 – эритруечи мұхитида олинган стирол – дивинилбензол сополимери; 2 – полиарилат (узлуксиз эргилар – сорбция, узук эргилар – десорбция); г – макроговакли (о – стирофлекс пардаси; х – полистиролнинг макроговакли пардаси).

### Полимерларнинг қуий молекуляр бирикмаларни сорбциялаш механизми

Полимерларнинг қуий молекуляр бирикмаларни сорбциялаш механизми жуда мураккаб. У жуда кўп омиллар, жумладан, полимернинг сорбатга нисбатан термодинамик мойиллигига боғлиқ. Бу мойиллик қийматига қараб сорбция жараёнида полимер ҳар хил даражада қўзгалган ҳолатда бўлиши ва оқибатда сорбцияланиш механизми турлича бўлиши мумкин.

а) «Инерт» буғлар сорбцияланниш механизми. Полимерга нисбатан сорбцияланадиган буғнинг термодинамик мойиллиги ниҳоятда кичик бўлса, полимердаги қўзғалиш жуда кичик бўлади ва унинг ҳажмий бўкиши амалда нолга teng бўлади. Бу ҳолда

сорбцияланиш механизми минерал сорбентлар сорбцияси механизмидан деярли фарқ килмайди. Масалан, ноғовак кристалл, шишасимон ёки юкори эластик полимерлар «инерт» сорбатлар билан фактат ташки сиртда жуда кам таъсирашади. Полимер ва сорбат орасида кимёвий таъсир бўлмаганда фактат физикавий адсорбция намоён бўлади.

Макроғовакли сорбентларда таъсирашувчи марказлар бутун ҳажм бўйлаб уларнинг ич-ичига кириб боради, шунинг учун «инерт» газ ёки буғнинг жисм ҳажмида эриш жараёни сифатида қараш мумкин бўлган ғовакларнинг ҳажмий тўлиш механизми кузатилади.

Туташ ғовакли сорбентлар учун ғовак деворларининг қаватма-қават тўлиш механизми хос бўлиб, ҳосил бўлувчи полиқаватлар ва капилляр конденсалтаниш қўшилиб кетади ва оқибатда сорбцион гистерезис намоён бўлади.

Макроғовакли сорбентларда ғоваклар деворларининг бирбиридан узоқлиги туфайли полиқаватлар қўшилиши содир бўлмайди. Шунинг учун капилляр конденсация жараёни бўлмайди ва фактат физикавий адсорбция кузатилади. Бунда жуда катта ғоваклар сирти ташки сирт вазифасини бажаради ва жуда кичик бўлгани учун макроғовакли сорбентлардаги адсорбция ғоваксиз сорбентлардаги адсорбциядан фарқ қилмайди (129, г расмга қаранг).

б) *Ноинерт буғлар сорбияси механизми.* Сорбатнинг полимерга мойиллиги анча катта бўлганда полимернинг ўзига хос хоссалари намоён бўла бошлайди – полимер бўкади ва ўз структурасини ўзgartиради. Бунда полимер занжирларининг букилувчанлиги, уларнинг жойланиш зичлиги, молекулалараро таъсир ва сорбилаётган полимернинг физик ҳолати катта аҳамиятга эга бўлади.

*Ғоваксиз зич жойлашган полимерлар.* Ноинерт буғларнинг бундай полимерлар томонидан сорбияланиш жараёнини турлича шишаланиш ҳароратидан юкори ва пастда содир бўладиган компонентларнинг ўзаро эриш жараёни сифатида қараш мумкин.

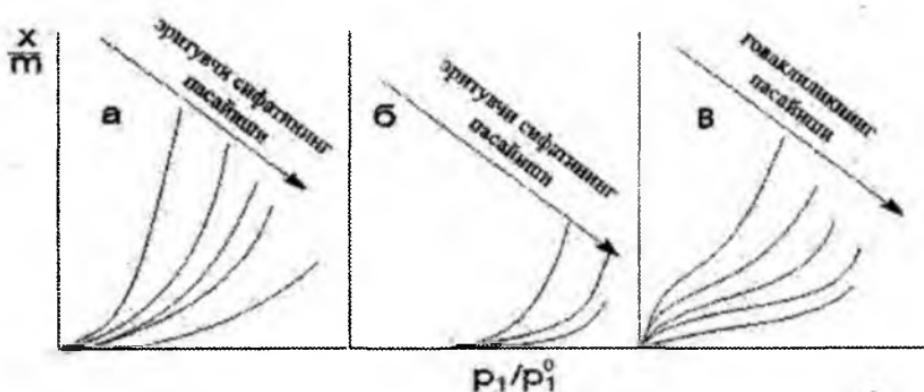
1.  $T > T_g$ . Сорбцияловчи полимер юкори эластик ҳолатда бўлиб, занжир букилувчанлиги яққол намоён бўлади ва буғнинг жуда кичик  $p_i$  қийматларида ҳам сорбат молекулаларининг ва

звенолар ёки сегментлар жойларини алмаштириши күзатилади. Эластомерларнинг сорбциялаш изотермаси ордината үкига нисбатан  $p_1 / p_1^0$  нинг барча соҳасида букилган эгрилар кўринишида бўлади (131-расм, а). Изотерманинг вазияти сорбатнинг полимерга термодинамик мойиллиги ва полимернинг букилувчанлигига боғлиқ. Мойиллик қанча кичик бўлса, сорбция шунча кичик бўлади ва эритувчи эластомерга мутлақо ютилмайди. Бир хил букилувчанликка эга ҳар хил полимерларда битта модданинг сорбцияланиши битта эгри чизик билан ифодаланади (132-расм).

2.  $T < T_{\text{ш}}$ . Бундай ҳолатда сегментал ҳаракат амалда бўлмайди, шу сабабли полимер занжирларининг звенолари ва буғ молекулалари орасида ўрин алмашиш қийин бўлганлиги учун буғ молекулалари зич жойлашган полимер молекулаларида жуда кам бўлган макробўшлиқлар гагина кириши мумкин. Шунинг учун  $p_1 / p_1^0$  нинг кичик қийматларида сорбцияланган модда миқдори кўпинча сорбцион усулнинг сезиш чегарасидан ташкарида жойлашади (131-расм, б). Сорбция система эластик ҳолатга ўтганда  $P_1$  нинг маълум қийматларида сезиларли бўла бошлайди ва сорбат молекулалари ва занжир звенолари орасида ўрин алмашиш имконияти туғилади, яъни кейин сорбат буғида унинг эришига ўтиши мумкин бўлган полимернинг бўкиши содир бўлади.

*Фоваксимон ёки пўк жойлашган шишасимон полимерлар.* Бундай полимерларнинг ноинерт сорбатларни сорбциялаш изотермаси инерт сорбатларнидек бошланишида юқорига караб бўртган S-симон эгри чизик кўринишида бўлади (131-расм, в). Эгрининг бўртган қисми полимер сорбат системасининг шишасимон ҳолатини, эгрининг букилган қисмидаги нукта тажриба ҳароратида шишасимон ҳолатдан юқори эластик ҳолатга ўтишини ифодалайди. Бу нуктадан юқорида, яъни  $p_1 / p_1^0$  нинг катта қийматларида сорбция эластомерлар учун характерли бўлган юқорида келтирилган механизм бўйича содир бўлади.  $p_1 / p_1^0$  нинг кичик қийматларида бир вактнинг ўзида сорбент ғовакларида сорбатнинг физикавий адсорбцияси ва ажратиш мумкин бўлмаган бўкиш содир бўлади. Ғоваклилик ортиши

билинг эгрининг бош қисмидаги баландлик орта боради (131-расм).

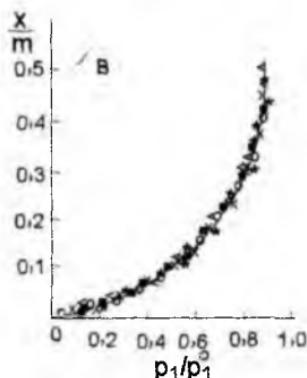


131-расм. Полимерларнинг ноинерт суюқликлар буғини сорбциялаш изотермаси: а – юқори эластик; б – зич жойлашган говакли шишиасимон; в – говак шишиасимон полимерлар.

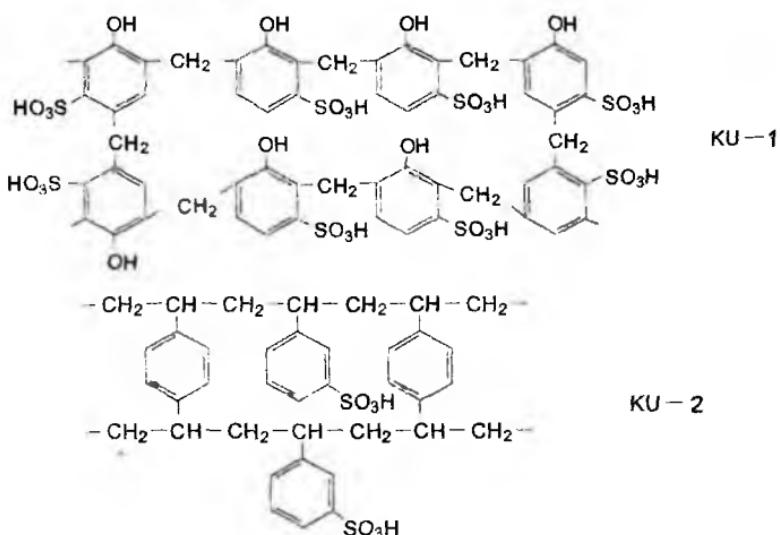
Бу каби изотермалардан термодинамик мойилликларнинг  $\Delta\mu$ , ёки  $\chi$ , параметрларини ҳисоблаб сорбциянинг бошланғич босқичлари учун турли хил қийматлар олинади. Шундай килиб, эритувчининг полимерга нисбатан термодинамик мойиллиги сорбентнинг ғоваксимон структурасига бағыт.

### Ионалмашувчи қатронлар

Ионалмашувчи қатронлар ёки ионитлар деб, уч үлчамли түрсисимон структуралы, ионоген түрхулар тутган, диссоцилана оладиган ва атроф-мухит ионлари билан алмашиналадиган полимер сорбентларга айтилади. Ионалмашувчи қатронлар ионларни ютиб оладиган муҳитда эримаслиги лозим, шунинг учун хам улар түрсисимон структурага эга бўлиши керак. Улар кўпинча, чокланган полизелектролитлар деб хам аталади. Мисол сифатида энг кенг тарқалган КУ – 1 ва КУ- 2 ионитларининг кимёвий формулаларини келтирамиз:



132-расм. н-гексаннинг юқори-эластик полимерларга сорбцияланиш изотермаси:  
 $\circ$ -табий каучук;  $x$ -бутадиен синтетик каучуги (СКИ);  $\bullet$ -изопрен синтетик каучуги (СКИ);  $\Delta$ -синтетик каучук КУ-1;  
 $\circ$ -СК-2.



КУ - 1 фенол ва формальдегиднинг поликонденсалтаниш, КУ - 2 эса, стирол ва чокловчи агент - дивинибензолнинг сополимерланиш маҳсулотларидан иборат. Уларга сульфолаш йўли билан сувли мухитда диссоциланадиган ионитларни мисол килиб келтириш мумкин:



$\text{SO}_3^-$  манфий ионлар полимер таркибига кириб қўзғалмасдан қолади, харакатчан мусбат водород ионлари манфий зарядланган

чокланган полимер сирти атрофида диффуз қават хосил килади. Водороднинг бу ионлари эритмадаги мусбат ионларга алмашиниш хусусиятига эга.

Фазовий чокланган полимерлар ёки сополимерларга ионоген гурухлар хлорметиллаш, фосфориллаш ва бошқа полимераналогик ўзгаришлар ёрдамида киритилиши мумкин. Катионит ва анионитлар деб аталувчи турли хил ионалмашувчи қатронларнинг катта сони мавжуд.

*Катионитлар* – эримайдиган чокланган поликислоталар ёки уларнинг тузлари бўлиб, ҳаракатланмайдиган манфий макроион ва алмасиши қобилиятига эга ҳаракатчан мусбат кичик ионлардан иборат.

*Анионитлар* – булар эримайдиган чокланган полиасослар ёки уларнинг тузлари бўлиб, ҳаракатланмайдиган мусбат макроион ва кичик ҳаракатчан манфий ионлардан тузилган, алмасиши қобилиятига эга. Ионалмашувчи қатронлар бир турдаги ионоген гурухлар, яъни бир хил кислотали ёки асосли гурухлар ва ҳар хил турдаги ионоген гурухлар тутиши мумкин.

Монофункционал ионалмашувчи қатронлар каторига битта кандайдир турдаги функционал гурухлар, масалан, сульфогурухлар, карбоксил гурухлар, фосфат кислотаси қолдиклари, оксифенил гурухлар ва бошқалар тутувчи қатронлар киради. Полифункционал ионалмашувчи қатронларга сульфо- ва карбоксил гурухлар, сульфо- ва оксифенил гурухлар ва бошқалар тутган маҳсулотларни киритиш мумкин. Бу қатронларнинг барчаси катионитлар ҳисобланади.

Монофункционал анионитлар ионоген гурухлар сифатида учламчи, иккиламчи ва бирламчи аминогурухлар тутиши мумкин. Улар тўртламчи ва сульфонли полиасослардан иборат. Қатрондаги ионоген гурухлар миқдори потенциометрик усул билан аниқланади.

Ионитлар ионланиш даражасига кўра кучли кислотали, кучсиз кислотали, кучли асосли ва кучсиз асосли гурухларга бўлинади.

Кучли кислотали катионитлар сувда эриган кислоталар тузлари билан нейтрал ва кислотали муҳитларда ионалмасиши реакциясига киришади. Кучсиз кислотали катионитлар нейтрал муҳитда факат кучсиз кислоталар тузлари катионларига алмасиши

қобилиятига эга бўлиб, мұхитнинг pH и ортиши билан алмашып тўлиқлиги ортиб боради. Буларга карбоксил ва оксифенилли ионитлар киради.

Кучли кислотали анионитлар нейтрал ва кучсиз ишқорий (тўртламчи аммоний асослари) мұхитларда ионалмаша олади. Кучсиз асосли анионитлар ион алмашиш реакциясига факат кислотали мұхитда киришади ва мұхит pH-i (бирламчи, иккиласида ва учламчи аминогурухлар) камайиши билан алмашиш тўлиқлиги ортади.

*Амфоролитлар* хоссасига эга ионитлар ҳам мавжуд бўлиб, улар макромолекуласида ҳам кислотали, ҳам асосли гурухлар, масалан амино- ва сульфогурухлар, амино- ва карбоксил гурухлар ва бошқалар тутади.

Катионалмашувчи қатронлардан водородли шаклда (Н-шакл) ёки тузлар шаклида фойдаланиш мумкин. Биринчи ҳолатда сорбентнинг ионоген гурухлари водород ионлари эриган электролитдаги катионларга, иккинчи ҳолатда эса металл ионлари – эриган электролит катионларига алмашади.

Анион алмашувчи қатронларни асос ёки туз шаклида қуллаш мумкин.

Ионитнинг сорбциялаш ёки ютувчанлик қобилияти сорбентнинг сиғими билан, яъни сорбентнинг масса ёки ҳажм бирлигига ютиладиган эриган электролит миқдори билан баҳоланади. Бу статистик алмашиш сиғими (СОЕ), динамик сиғим (ДОЕ) ва тўлиқ динамик сиғим (ПДОЕ)га бўлинади.

*Статистик алмашиш сиғими* электролит эритмасига сорбентни ботириш йўли билан ионит ва эритма орасида термодинамик мувозанат тикланган вақтда (вақт бўйича эритма концентрацияси ўзгармас) аниқланади. *Динамик сиғим* сорбент доначалари билан тўлдирилган сорбцион маълум қават сорбент орқали электролит эритмаси аниқ тезлик билан фильтрлаб аниқланади. Фильтратдан вақти-вақти билан намуна олиб титрлаш йўли билан мұхитнинг кислоталилиги ёки ишқорилилиги пасайиши бошлангунча олинади. Титрлаш натижалари асосида ютилган ион миқдори ҳисобланади. Фильтрат намунасини алмашиш батамом тўхтагунча титрлаш йўли билан

ютилган ионларнинг умумий миқдори ёки сорбентнинг тұлиқ динамикасы аниқланады.

Электролит ионининг сорбентнинг харакатчан иони билан алмашиш жараёни күйидаги босқычлар орқали үтады:

- эритмадан сиқиб чиқарувчи ионни сорбент сиртига үтиши;
- сорбент ичида сиқиб чиқарувчи ионнинг алмашиш нұқтасига үтиши;
- алмашиш кимёвий реакцияси, яъни ионлар алмашишининг хусусий реакцияси;
- сорбент ичида сиқиб чиқарувчи ионни алмашиш нұқтасидан унинг сиртига үтиши;
- сорбент сиртидан сиқиб чиқарувчи ионнинг эритмага үтиши.

Бу жараёнларнинг кинетикаси ионлар үлчами ва мұхит қаршилиги билан боғлиқ бўлган диффузия коэффициенти орқали аниқланади.

Сорбцияланаётган модда миқдори ва ионит сиғими ионнинг қатронга мойиллиги, тўрнинг зичлиги, ионитнинг бўкиш даражаси ва ғоваклилиги билан боғлиқ.

### **Назорат саволлари ва машқлар**

1. Фазавий ва диффузион үтказувчанлик нима?
2. Газ ва буғ нимаси билан бир-биридан фарқланади?
3. Полимерларнинг газ ва буғларни үтказувчанлигига уларнинг структураси қандай таъсир қиласы?
4. Полимерларда газлар диффузиясини тушунтиринг.
5. Диффузия тезлиги Фикнинг қайси қонуни буйича таҳлил қилинади?
6. Диффузия коэффициентини аниқлашнинг сорбцияланиш-десорбцияланиш ва Дейнес-Баррер усусларини тушунтиринг.
7. Диффузион үтказувчанлик полимер табиатига қандай боғлиқ?
8. Полимернинг фазавий ҳолати унинг үтказувчанлигига қандай таъсир кўрсатади?
9. Полимерларнинг газ ва буғ үтказувчанлигига қандай омиллар таъсир қиласы?

10. Ионалмаштирувчи юқори молекуляр биримлар нима ва уларнинг турлари ҳакида маълумот беринг.
11. Ионитлар, катионитлар ва анионитлар нима?
12. Ионоген гурухлар макромолекула структурасида қандай усуллар билан ҳосил қилинади?
13. Ғовакли полимерлар олишнинг қандай усулларини биласиз?
14. Полимерларнинг ғоваксимон структураси қандай усуллар билан баҳоланади?
15. Сорбцион гистерезис нима ва у қандай ҳолатларда намоён бўлади?
16. Сорбентнинг солиштирма сирти, ғовакларининг умумий ҳажми қандай ҳисобланади?
17. Полимер сорбентлар қандай белгилари бўйича синфланади?
18. Полимерларнинг қуи молекуляр биримларни сорбциялаши қандай механизмда боради?
19. Ионалмашувчи қатронлар нима ва улар қандай олинади?
20. Ионитнинг сорбциялаш ёки ютувчанилиги қандай параметр билан баҳоланади ва у неча хил бўлади?

## XVI БОБ. ПОЛИМЕРЛАРНИНГ ЭЛЕКТР ХОССАЛАРИ

Жисмлар электр ўтказувчанлик кийматлари бўйича уч синфга бўлинади: ўтказгичлар, ярим ўтказгичлар ва диэлектриклар (изоляторлар).

Полимерлар, кўпинча диэлектриклар сифатида ишлатилади. Ҳар бир аниқ ҳолат учун полимер диэлектрик танлаш унинг диэлектрик ва бошқа физикавий хоссаларининг ҳароратлар кенг интервали ва электр майдони частотаси билан боғлиқ, аммо полимерларнинг диэлектрик хоссаларини синаш нафакат техник максадлар учун, балки диэлектрик хоссаларни ўрганиш полимерлар структурасини тадқиқ килишнинг энг қулай ва сезгири усуllibаридан бири ҳисобланади.

Полимерлар электр хоссаларига кўра типик диэлектриклар ҳисобланади. Уларнинг электр майдонида ўзини намоён қилиши солиштирма электр қаршилик (ҳажмий ва сиртда), электр мустаҳкамлик, диэлектрик ўтказувчанлик ва диэлектрик йўқотиш каби характеристикалар билан белгиланади. Полимерларнинг электр хоссалари уларнинг кимёвий тузилиши ва физикавий ҳолати, уларни синаш ва эксплуатация шароитлари, хусусан, ташки майдон кучланганлик амплитудаси ва частотаси, ҳарорат, муҳит намлиги, электродлар конструкцияси ва синалаётган намунасининг геометрик ўлчамларига боғлиқ.

### Полимер диэлектриклар

Полимерлар солиштирма электр ўтказувчанлиги  $\chi(O\text{m}^{-1}\cdot\text{см}^{-1})$  қийматига кўра ёки унга тескари бўлган солиштирма қаршилик  $\rho(O\text{m}\cdot\text{см})$  қиймати бўйича ўтказгичлар ( $\rho=10^3 O\text{m}\cdot\text{см}$ ), ярим ўтказгичлар ( $\rho=10^3-10^8 O\text{m}\cdot\text{см}$ ) ёки диэлектриклар ( $\rho>10^3-10^8 O\text{m}\cdot\text{см}$ ) булиши мумкин. Полимерлар ноёб диэлектрик (изоляцияловчи) хоссаларга эга материаллар ҳисобланади. Полимерларнинг диэлектрик хоссалари солиштирма ҳажм  $\rho_V$  ва солиштирма

сирт қаршилиги  $\rho_s$ , электрик мустаҳкамлик, диэлектрик ўтказувчанлик ва дизэлектрик йўқотиш даражаси билан характерланади.

Полимерларнинг ҳажмий ўтказувчанлиги, одатда ион табиатига эга бўлиб ионлар аралашмалари ҳисобланади. Шунинг учун  $\rho_v$  аралашмалар, айниқса, сувнинг мавжуд бўлишига жуда боғлик ва ҳарорат ортиши билан камаяди.

Полимернинг солиштирма сирт қаршилиги адсорбилинган аралашмалар мавжудлигига ҳамда ҳаво намлигига ҳам боғлик. Сиртдаги кирлар осон тозаланиши туфайли тозаланган сиртли полимерларнинг  $\rho_x$  қийматлари қуруқ атмосферада  $\rho_v$  қийматларидан анча юқори.

Дизэлектрикларнинг муҳим характеристикалари электрик мустаҳкамлик  $E_p$  – ҳалқаланиш содир бўладиган ташқи электр майдонининг минимал кучланиши ёки, бошқача айтганда, дизэлектрик ўтказгичга айланади.

Иссиклик ва ички ҳалқаланиш бўлади. Биринчиси электр токи ўтганда дизэлектрик йўқотиш ҳисобига унинг қизиши билан боғлик. Ҳароратнинг кўтарилиши ўтказувчанликни оширади ва ундан кейинги қиздириш намунанинг емирилишига олиб келади. Ички ҳалқаланиш дизэлектрик майдон томонидан келтириб чиқарилган дизэлектрик ионланишнинг ривожланиши натижасида содир бўлади. Кутбли полимерлар кутбсиз полимерларга қараганда анча юқори электрик мустаҳкамликка эга (24-жадвал). Диэлектрик ўтказувчанлик  $\epsilon'$  диэлектрик билан тўлдирилган (с) конденсатор ҳажмининг пластинкалари вакуум билан ажратилган конденсатор ҳажми ( $C_0$ ) нисбатига teng:

$$\epsilon' = \frac{c}{c_0} \quad (16.1)$$

Дизэлектрик билан тўлдирилган конденсатор ҳажмининг ортиши унинг ҳажмида ҳосил бўлган майдон бўйлаб йўналган ташқи электр майдон (диполь) моменти билан боғлик. Бу электр майдон моменти дизэлектрик молекулалари майдонларининг геометрик йигиндисига teng. Молекулаларнинг ўзгармас ёки

хосил қилған диполлари дипол моменти  $\mu$  деб аталуучи электрик момент хосил қиласы.

Диполнинг ўзгармас моменти, яъни мавжуд ва ташқи электр майдон  $\mu_0$  бўлмаган диполь моменти қуий молекуляр молекулалар учун қуидагича ифодаланади:

$$\mu_o = q \cdot l \quad (16.2)$$

бу ерда,  $q$  – заряд катталиги;  $l$  – ажратилган мусбат ва манфий зарядлар орасидаги масофа (диполь узунлиги). Чўзилган қаттиқ макромолекулалар учун диполь моменти  $\mu$  унинг звеноларини ташкил этувчи диполь моментларидан ташкил топади, чунки бундай макромолекулалар майдонда бир бутун ҳолатда ориентирланади. Бундай ҳолатда:

$$\bar{\mu} = n^2 \mu_0^2 \quad (16.3)$$

бунда,  $n$  – занжирдаги звенолар сони.

### Полимер диэлектрикларнинг 25°C даги баъзи электр хоссалари

24-жадвал

Полимер	$E_\rho, \text{kV/mm}$	$\rho_V, \Omega\cdot\text{см}$	$\epsilon'(10^3 \text{ Гц})$
Полиэтилен	650	$10^{17}-10^{18}$	-
Полистирол	600	$10^{15}$	2,56
Политетрафторэтилен	-	$10^{17}$	2,10
Поливинилхлорид	650	$10^{11}-10^{16}$	3,0-3,30
Полиметилметакрилат	1000	-	2,84
Целлюлоза (конденсатор қофози)	120-320	$10^{14}$	6,0
Полиизопрен	-	$3 \cdot 10^{16}$	-
Полиамидлар	-	$10^{11}-10^{15}$	-
Эпоксид қатронлар, қотган	-	$10^{16}$	-
Поликарбонатлар	-	$10^{15}-10^{16}$	-

24-жажвалнинг давоми

Полиимиидлар	-	$10^{15} \cdot 10^{16}$	-
Полифениленоксид	-	$10^{17}$	-
Поли-2,5-дихлорстирол	-	$10^{17}$	-

(16.3) формуладан кўриниб турибдики, қаттиқ таёқчасимон макромолекулалардан иборат полимерлар мислсиз катта диполь моментларига эга бўлиши керак. Ҳақиқатан ҳам, бу макромолекулалари чўзилган спирал шаклига эга синтетик полипептидлар учун аникланган ва уларнинг диполь моментлари  $10^{-27}$  Кл · м гача етади. Букилувчан занжирли полимерларнинг диполь моментлари 1 – 2 тартиб пастда бўлади. Назарий хисоблашларнинг кўрсатишича, эркин аъзоланганд звенолардан иборат занжирлар учун

$$\mu_2 = n\mu_0^2 \quad (16.4)$$

звенолари айланиши тормозланган шароитларда, яъни реал букилувчан полимерлар учун

$$\mu_2 = n\mu_{\text{эф}}^2 = n\mu_0^2 g \quad (16.5)$$

бу ерда,  $\mu_{\text{эф}}$  – мономер звеносининг эффектив диполь моменти;  $g$  – ўзаро боғликллик (корреляцион) параметри.  $g$  нинг киймати занжир эркин айланишининг тормозланганлик даражасига боғлиқ, ва демак, мономер звеносининг табиати ва ички молекуляр таъсир билан белгиланади. Қатор полимерларнинг  $\mu_{\text{эф}}$  – кийматлари ва мономер звенолари тузилишига ўхшаш тўйинган бирикмаларнинг  $\mu_0$  қийматларини таққослаш  $\mu_{\text{эф}} > \mu_0$  эканини кўрсатди, ва демак,  $g < 1$ . Масалан, полиметилметакрилат учун  $\mu_{\text{эф}} = 4,44 \cdot 10^{-30}$  Кл м, изомой кислотасининг метил эфири учун эса  $\mu_0 = 5,68 \cdot 10^{-30}$  Кл м, ва бу ҳолатда  $g = 0,61$ .

Кутбсиз диэлектриклар молекулаларида диполнинг электр моменти ташки майдон таъсирида молекулада зарядларнинг қисман булиниши (деформацияси) хисобига индукцияланади. Бунда хосил бўладиган электр моменти деформацион момент дейилади ва у қўшимча майдон кучланиши  $E$  га мутаносиб бўлади:

$$\mu = \alpha \cdot E \quad (16.6)$$

бунда,  $\alpha$  – кутбланувчанлик деб аталувчи мутаносиблик коэффициенти.

Кутбели диэлектриклар молекулалари майдон мавжуд бўлмаган ҳолларда ҳам ўзгармас диполь моментига эга бўлади. Шунинг учун майдон таъсири, биринчи навбатда, мавжуд диполларнинг ориентирланишидан иборат. Бунда вужудга келадиган кутбланиш диполи ёки ориентацион, электрик моментлар йиғиндиси – ориентацион кутбланиш дейилади.

Кутбсиз диэлектриклар майдон таъсири остида деформацион момент пайдо бўлиши билан боғлик деформацион кутбланиш бир зумда вужудга келади. Бундан фарқ қилиб ориентацион кутбланиш вақт билан ривожланади ва хароратга, яъни иссиқлик харакати интенсивлигига боғлик бўлади, шунинг учун у кўпинча иссиқ кутбланиш деб ҳам номланади. Бунинг боиси шундаки, молекулалар ёки уларнинг фрагментлари харакати билан боғлик бўлган майдон бўйлаб диполнинг ориентацияланиши учун вақт зарур, иссиқлик харакати эса бу жараёнга халал беради.

Баён қилинганлардан кўриниб турибдики, полимерлар учун диполларнинг ориентацияланиш жараёни молекулалар ва сегментлар ўлчами катта бўлгани учун кийинлашади, натижада жараён вақт ўтиши билан кечади. Шу сабабли полимер диэлектрикка ўзгарувчан электромагнит майдони таъсир қилганда электрик таркибий вектор ва диэлектрикнинг кутбланишига боғлик бўлган умумий электрик момент вектори орасида фазалар сурилиши вужудга келади ва у диэлектрик йўқотишлар бурчаги ( $\delta$ ) деб аталади. Бу иссиқлик шаклида энергияга ўтиши оқибатида полимер диэлектрикка берилган ташки электромагнит майдони энергияси бир кисмининг йўқолиши (диэлектрик йўқотишлар) га олиб келади, яъни диполларнинг «майдон бўйлаб» ориентирланишга интилиши ишқалиш билан боғлик бўлган турли хил атомларнинг кучишига олиб келади.

Диэлектрик йўқотишлар диэлектрик (полимер) билан тўлдирилган конденсатордан ўтаётган фаол таркибий токнинг ҳажмий ёки реактивли  $I_c$  нисбатига микдорий тенг бўлган диэлектрик йўқотиш бурчагининг тангенси  $tg\delta$  билан характерланади:

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{I_a}{I_c} = \frac{\varepsilon'}{\varepsilon''} \quad (16.7)$$

бу ерда,  $I_a$  – үзгарувчан майдон;  $I_c$  – ҳажмий ёки реактив майдон;  $\varepsilon'$  – диэлектрик үтказувчанлик;  $\varepsilon''$  – диэлектрик йўқотиши коэффициенти. Уз навбатида  $\varepsilon'$  – ва  $\varepsilon''$  – қўйидаги нисбат билан ифодаланади:

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon'' \quad (16.8)$$

бу ерда,  $i = \sqrt{-1}$ .  $\varepsilon^*$  – катталик умумлашган диэлектрик үтказувчанлик дейилади.

Полимерларнинг диэлектрик үтказувчанлик катталигини билиш уларни амалиётда диэлектриклар сифатида фойдаланиш соҳаларини аниқлаш учун жуда муҳим.

Полимер диэлектрикларнинг диэлектрик йўқотиши намланиш даражаси ва полимерда аралашмалар ҳамда ҳаво пулфакчалари бўлишига боғлиқ. Электроизоляцион материалнинг йўқотиши бурчаги тангенси қиймати канча кичик бўлса, яъни диэлектрик йўқотишдан пастда бўлса, у шунча яхши ҳисобланади.

### Электрик пишиқлик

*Электрик пишиқлик* диэлектрикларнинг энг муҳим электрик характеристикаларидан ҳисобланади.

Диэлектрикка берилган электр майдони кучланишини оширганда ( $10^7$  –  $10^8$  В/см) диэлектрик электр үтказувчанлигининг ортиши қузатилади. Ток кучланиши ортиши билан тахминан экспоненциал равища ортади, сўнгра маълум бир қийматда майдон кучланиши жуда катта қийматларгача сакраш билан ортади – диэлектрикнинг ҳалқаланиши содир бўлади. Катта токларнинг оқиб ўтиши полимер материалнинг емирилишига олиб келади; диэлектрик хоссалари кучланиш олингач тикланмайди. Диэлектрик ҳалқаланганда унинг электр үтказувчанлиги кескин ортади ва диэлектрик үтказгичга айланади. Диэлектрик ҳалқаланиш содир бўладиган электр майдонининг кучланиш қиймати ( $E_s$ ) электрик пишиқлик дейилади. Қаттиқ диэлектриклар ҳалқаланишининг уч шакли мавжуд.

1. *Электрик тешиб ўтиши* электронлар шиддатли оқимининг юқори кучланиши таъсирида ҳосил бўлади. Ток ташувчилар оқимининг кўчсимон кучайиши диэлектрикнинг тешилишига олиб келади. Электронлар тормозланишининг ҳарорат кўтарилиши билан ортиши эмиссион назарияга кура, электрик пишиқликнинг ҳарорат кўтарилиши билан маълум микдорда ортишига сабаб бўлади, электрик майдонларда тешиб ўтиш билан боғланган электронларнинг ажраб чикиши натижасида майдонга улар орқали энергия узатилиши содир бўлади. Бу электронлар электр токини ўтказиш хусусиятига эга бўлиб қолади.

2. *Иссиқлик таъсирида тешиб ўтиши* диэлектрик йўқотишлар хисобига диэлектрикда иссиқлик ажраб чикишининг кучли ўсиб бориши оқибатида вужудга келади. Ҳосил буладиган тешиклар иссиқлик локаль ўтказувчаникни оширади ва бу янада ёмон ўтказувчилар бўлгани учун кизиш шиддатли тарзда боради ва бу иссиқлик таъсирида тешиб ўтишга олиб келади. Текширилаётган намуналарнинг анча қалинлиги ва бошланғич юқори ҳарорат ҳам иссиқлик таъсирида тешикларнинг келиб чиқишини таъминлайди. Агар диэлектрик юқори частотали ўзгарувчан электр майдонида бўлса, иссиқлик чикишининг ортиши натижасида иссиқлик таъсирида тешилишлар эҳтимоллиги ортади.

*Электрик эскириши* (тешикларнинг электрокимёвий шакли) ҳам тешиклар ҳосил бўлишининг турлича эканлигидан. Электрик эскириш кимёвий таркибининг атроф-мухитдаги разрядлар ва электр майдон таъсири остида содир буладиган полимер диэлектрик структурасининг аста-секин ўзгариши билан боғлиқ. Электрик эскириш иссиқлик ва электрик тешикдаги тешиб ўтувчи кучланишга қараганда кучланишнинг нисбатан кичик қийматларида ривожланади.

Полимер диэлектрикнинг электрик пишиқлиги полимернинг тозалиги, берилган кучланиш эгриси шакли ва частотасига, импульснинг давомийлиги, ҳарорат, электродлар материали ва шаклига боғлиқ. Ўзгарувчан кучланишдаги электрик пишиқлик ўзгармасдагига қараганда кичик бўлади.

## Солиширма электрик қаршилик

Полимерларнинг муҳим электрик характеристкаларидан бири *солиширма электрик қаршилик* ёки унинг тескари қиймати бўлган *солиширма электр ўтказувчанликдир*. Полимер материалларнинг электр ўтказувчанлиги улардаги зарядланган заррачалар (ионлар ёки электронлар) мавжудлиги билан боғлиқ. Электр ўтказувчи заррачаларнинг мавжудлиги ўтказувчанлик учун етарли бўлмайди, ток ўтишини таъминлаш учун заряд ташувчиларнинг бўлиши ҳам шарт. Бундай ташувчилар полимердаги сув аралашмаси, катализаторлар ва маҳсус қўшимчалар колдиқлари бўлиши мумкин. Аralашмалардан холи бўлган полимерлар ҳам ўтказувчанликни намоён қилиши мумкин. Уларда ташувчилар ҳосил бўлиши кучли ташки майдонлар таъсиридаги полимер молекулаларининг ўйғониш ва ионланиш жараёнлари, қиздириш, ёритиш, космик нурлар таъсири ва бошқалар билан боғлиқ.

*Солиширма электрик қаршилик* ( $\rho$ ) куйидаги нисбат билан аниқланади:

$$\rho = \frac{R}{l} \cdot S \quad (16.9)$$

бунда,  $R$ -узунлиги  $l$  ва кўндаланг кесими  $S$  бўлган биржинсли ўтказгичнинг электрик қаршилиги.

Солиширма электрик қаршилик – узунлиги 1 м ва кўндаланг кесими 1 м<sup>2</sup> майдонли ўтказгич қаршилиги бўлиб, у Омм ларда ўлчанади.

*Солиширма ҳажмий электрик қаршилик* ( $\rho_v$ ) – қирраларининг узунлиги 1 м бўлган модда куби қарама-карши томонларига берилган электродлар орасидаги қаршилик бўлиб,  $\rho_v$  нинг СИ системасидаги ўлчов бирлиги Омм. Полимер ўзгармас майдонга киритилганда  $\rho_v$  кутбланиш жараёнлари оқибатида вақт буйича ортади. Стационар электрик майдонда намуна ҳажм бирлигидаги зарядланган эркин заррачалар миқдори, полимер тузилиши ва ҳарорат билан белгиланувчи  $\rho_v$  нинг вақтга боғлиқ бўлмаган қиймати билан характерланади.  $\rho_v$  ни ниҳоятда яқин даражада намунага кучланиш берилгандан

кейин 10 дақиқа ўтгач, ўлчанган ток кучи қиймати бўйича баҳолаш мумкин.  $\rho_v$  нинг қиймати полимерда ўтказувчи аралашмалар (масалан, сув)нинг мавжудлигига боғлиқ.

*Солиштирма юзали электрик қаршилик ( $\rho_s$ )* – юзаси 1 м<sup>2</sup> бўлган квадратнинг қарама-қарши икки томонлари орқали ўтаётган токнинг шу квадрат қарама-қарши томонлари орасидаги юза қаршилиги бўлиб, у  $\text{Om}$  да ўлчанади. ( $\rho_s$ ) катталик диэлектрик сирти ҳолатига, ундаги мавжуд аралашмаларга боғлиқ. Полимерлар ўз сиртига намликни адсорбилаши мумкин, чунки макромолекула таркибига кирувчи кутбли гурухлар гидрофил характеристерга эга ва у сув молекулаларини ўзига торта олади. Ионлана оладиган минерал тўлдирувчилар тутувчи полимерлар ҳам сувни тортади. Намликни ютиш ва сирт қаватлар ҳосил бўлишига ҳарорат таъсир қиласи, шунинг учун сирт қаршилиги ҳароратга кучли боғлиқ бўлади. Юқори ҳароратларда қуруқ атмосфера ва тасодифий сирт кирлари мавжуд бўлмагандан полимер диэлектрикнинг  $\rho_s$  қиймати  $\rho_v$  қийматидан анча катта бўлади.

### Диполь қутбланишдаги релаксация

Ташки электр майдонида ўзгармас диполлар бўлиши билан боғлиқ диполь ёки иссиқлик қутбланиш релаксацион характеристерга эга, яъни таъсирлашиш (ёки электр майдони частотаси) ва релаксация  $\tau$  (ёки ҳарорат) вактлари нисбатига боғлиқ. Механик релаксациядаги каби, релаксация вақти жуда катта бўлганда, нисбатан паст ҳароратларда, иссиқлик қутбланиш майдонининг ҳар қандай частотасида ҳам ривожланишга улгурмайди ва диэлектрик ўзини қутбланмагандек тутади. Бунда факат деформацион қутбланиш ривожланади; бу жуда катта частоталарда ҳам кузатилади. Шунинг учун диэлектрик ўтказувчанлик чексиз катта частоталарда  $\varepsilon_{\infty}$  минимал қийматга эга бўлади.

Аксинча, жуда юқори ҳароратларда ёки жуда паст частоталарда иссиқлик қутбланиш тўлиқ ривожланади ва диэлектрик ўтказувчанлик  $\omega=0$  да максимал статик катталикка  $\varepsilon_0$  га етади.

Диэлектрик йўқотишлар миқдорий жиҳатдан диэлектрик йўқотиш  $\operatorname{tg}\delta$  нинг бурчак тангенси билан характерланади. Математик ишлов беришларни қулайлаштириш максадида комплекс функция  $\varepsilon'$  ва  $\varepsilon''$  бўлган умумэлектрик ўтказувчаник тушунчаси киритилган:

$$\varepsilon = \varepsilon' - i\varepsilon'' \quad (16.10)$$

бунда  $i = \sqrt{-1}$ .

Агар полимерга берилган кучланиш гармоник қонуният билан ўзгарса, шу қонунга мувофиқ, аммо фазалар сурилиши билан диполь кутбланиш ўзгаради. Бу ҳолда частотали  $\varepsilon'$  ва  $\varepsilon''$  боғлиқлик куйидаги нисбат билан ифодаланади:

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (16.11)$$

$$\varepsilon'' = \frac{(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty) \omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (16.12)$$

бу ерда  $\omega$  – айланма частота;  $\tau$  – намунани майдонга киритиш пайтидаги релаксация тикланиши тезлигини ёки майдонни олишдаги тезликнинг йўқолиши билан характерланувчи диполь кутбланишнинг релаксация вақти;  $\varepsilon_0$  ва  $\varepsilon_\infty$  –  $\omega = 0$  ва  $\omega = \infty$  даги диэлектрик ўтказувчаник қийматлари.

Диэлектрик йўқотишлар берилган майдон частотаси ва ҳароратга боғлиқ бўлиб, у диполь қутбланишнинг релаксацион характеристи билан мутаносибликка эга.

Бу йўқотишлар, асосан қутбли полимерлар учун характерли бўлган диполь қутбланиш мавжудлиги билан боғлиқлиги сабабли, улар учун  $\operatorname{tg}\delta$  нинг қийматлари катта,  $\operatorname{tg}\delta = \omega/T$  боғлиқлик қутбсизларга нисбатан анча ёркин намоён бўлади. Паст ҳароратда ва (ёки) катта частотада диполь (иссиқлик) қутбланиш ривожланишга улгурмайди, шунинг учун бу шароитларда барча полимерлар ўзини қутбсиздек тутади. Юкори ҳароратлар ва қуи частоталарда диполь қутбланиш тўлиқ ривожланади. Шундай қилиб,  $\omega \rightarrow \infty$  ва  $T \rightarrow 0$  да  $\varepsilon' \rightarrow \min$  ва  $\omega \rightarrow 0$ ,  $T \rightarrow \infty$  да  $\varepsilon' \rightarrow \max$  бўлади.

Полимерларнинг ўзига хос хусусиятларидан бири, мономер звеноларининг катта қисмидан иборат (сегментлар) занжир бўлакларининг мустақил ҳаракатидир. Полимерларда сегментлар ҳаракатидан ташқари анча майда ва анча ҳаракатчан кинетик қисмлар ҳаракати ҳам мавжуд. Бундай кинетик мустақил бирликлар ён занжирлар ёки алоҳида атомлар гурӯҳи, масалан кутбли ўриндошлар бўлиши мумкин. Бундай гурӯҳларнинг ориентацион моменти релаксация вақти асосий занжир сегментлари релаксация вақтидан кам бўлгани учун улар сегментлар ҳаракат қилолмайдиган анча паст ҳароратларда ҳам ҳаракатчанлигини саклаб қолиши мумкин.

Агар кутбли гурӯҳлар тутган полимерни электр майдонига киритилса, релаксация вақти ва майдон частотасининг маълум нисбатларида анча кичик кинетик бирликларда ҳам сегментлар ориентацияси кузатилади, бу диэлектрик ўтказувчанлик ва диэлектрик йўқотишларнинг маълум кийматлари билан боғлиқ.

Барча полимерлар учун икки хил диэлектрик йўқотишлар хос. *Диполь-сегмент* деб аталувчи биринчи хил диэлектрик йўқотишлар сегментал ҳаракат бўлиши мумкин бўлган, яъни юқори эластик ҳолатдаги (полимернинг  $T_g$  дан юқорида) макромолекула кутбли звеноларининг ориентацион бурилишлари билан боғлиқ. Иккинчи хили – кутбли гурӯҳлар ориентацияси билан боғлиқ – *диполь-гурӯҳли йўқотишлардир*. Йўқотишнинг бу тури полимернинг  $T_g$  ҳароратидан пастда, яъни шишасимон ҳолатда намоён бўлиши мумкин.

Диполь-сегменталь йўқотишлар полимернинг шишасимон ҳолатдан юқори эластик ҳолатга ўтиш соҳасида кузатилади. Шунинг учун диэлектрик кутбланишни ўлчаш усули полимернинг шишаланиш ҳароратини аниқлаш учун ишлатилиши мумкин.

25-жадвалда баъзи кутбли ва кутбсиз полимерларнинг дипол-сегментал ва дипол-гурӯҳли йўқотишлар  $\operatorname{tg}\delta$  нинг максимал қийматлари келтирилган.

25-жадвал маълумотларидан кўриниб турибдики, кутбсиз полимерлар полиэтилен ва полистирол каби юқори частотали полимер диэлектриклар энг кичик  $\operatorname{tg}\delta_{\max}$  қийматларга эга.

## Полимер кимёвий тузилишининг дизлектрик йўқотишларга таъсири

Полимерлардаги диполь йўқотишлар -  $\text{tg}\delta_{\max}$  ва энг эҳтимоллик релаксация вақти, ички ва молекулалараро таъсириларга, демак, звенолар ҳаракатчанлиги ва релаксация вақтига ўз хукмини ўтказадиган занжирдаги қайтариладиган звеноларнинг кимёвий тузилиши билан белгиланади. Ички ва молекулалараро таъсиrlар қанча кучли бўлса, звенолар шунчалик кам ҳаракат, максимум  $\text{tg}\delta$  кузатиладиган ҳорорат шунча юқори ва релаксация вақти шунча катта бўлади. Кутбли гурухлар сони ва табиати, ўриндошлар ўлчами, ён радикал изомерияси, стерик омиллар ва бошқалар катта таъсир ўтказади. Масалан, молекулалараро таъсирининг камайиши ён занжирларга катта ўлчамли углеводород (алкил) радикаллар киритиш натижасида содир бўлиши мумкин.

**Қугбли ва қутбсиз полимерларнинг (10 Гц да) диполь-сегменталь ва диполь-гурухли йўқотишларининг  $\text{tg}\delta_{\max}$  қийматлари**

25-жадвал

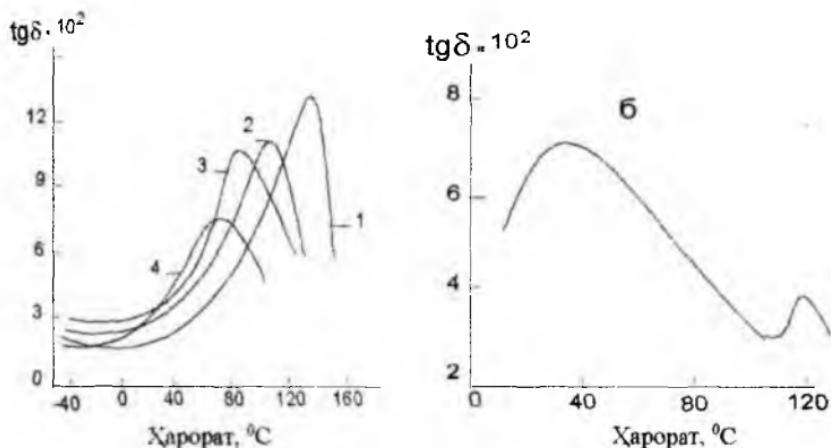
Полимер	Диполь-сегменталь йўқотишлар	Диполь-гурухли йўқотишлар
Полистирол	$3 \cdot 10^{-4}$	-
Полиэтилен	$3 \cdot 10^{-4}$	-
Поливинилкарбазол	$1 \cdot 10^{-3}$	-
Поливинилацетат	$3 \cdot 10^{-1}$	$2 \cdot 10^{-3}$
Полиметилметакрилат	$3 \cdot 10^{-2}$	$7 \cdot 10^{-2}$
Полиэтилметакрилат	$8 \cdot 10^{-2}$	$6 \cdot 10^{-2}$
Полиизопропилметакрилат	$8 \cdot 10^{-2}$	$2,5 \cdot 10^{-2}$
Полиметилакрилат	$10 \cdot 10^{-2}$	$2,7 \cdot 10^{-2}$
Поли- <i>n</i> -хлорстирол	$5 \cdot 10^{-1}$	-
Поли- $\beta$ -хлорэтилакрилат	$9 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-2}$
Поли- $\beta$ -хлорэтилметакрилат	$7 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-2}; 1 \cdot 10^{-2}$

$\text{tg}\delta$  га алкил радикали ўлчамининг таъсири полиакрилметакрилатлар, поливинилацеталлар, полиалкил- $\alpha$ -хлоракрилатлар,

полиалкилакрилатлар мисолида тадқик қилинганды. Барча ҳолаттарда алкил радикалининг узунлиги ортиши билан диполь-сегменталь йўқотиш  $\text{tg}\delta_{\max}$  қуий ҳароратлар томонига қараб суриласди (133-расм). Бу билан бир вактда  $\text{tgf}_{\max} = f(1/T)$  боғлиқлик ҳам анча паст ҳароратлар томонига суриласди. Демак, полимер занжирида қутбли гурухлар концентрацияси пасайиши билан ориентацион моментнинг релаксация вақти камаяди.

Алкил радикалининг узайиши полиалкилметакрилатлар ва полиалкил- $\alpha$ -хлоракрилатлар каторининг камидаги бошлангич икки-уч аъзоси диполь-гурухли йўқотишлар релаксацияси вақтига таъсир қилмайди. Поливинилацеталлар, полиакрилатлар гомологик катори ва поливинилацетатда гомологик қатор рақамининг ортиши билан диполь-гурухли йўқотишлар  $\text{tg}\delta_{\max}$  кузатиладиган ҳароратнинг камайиши содир бўлади.

Ён занжирларга катта-купол ўриндошлар киритиш ёки ён занжирлар тармоқланишининг ортиши доимо молекуляр ҳаракатчанликни кескин пасайтиради.



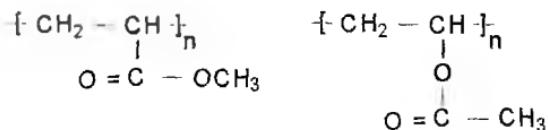
133-расм. Поливинил спиртининг байзи ацеталлари (а) ва полиметакрилат (б) учун  $\text{tg}\delta$  нинг ҳароратга боғликлиги:  
1 – этилаль; 2 – пропилаль; 3 – бутираль; 4 – октилаль.

Ёнаки ўриндошлар бир хил ҳажмда бўлганда уларнинг қутбланганлиги муҳим аҳамият касб этади. Кутбланмаган гурухни қутбланганга алмаштириш таъсирчанликни оширади ва звенолар ҳаракатчанлиги камаяди; натижада диполь-сегменталь

жараёнларнинг релаксация вакти ортади. Асосий занжирга  $\alpha$ -холатда киритилган кутбсиз  $\text{CH}_3$  гурӯхни хлор атомига алмаштирганда  $\text{tg}\delta_{\max}$  нинг ҳароратга боғлиқлик характеристининг кескин ўзгариши содир бўлади. Бу каторнинг биринчи вакиллари учун яққол кўринади. Хлор атомининг киритилиши диполь-сегменталь йўқотиш  $\text{tg}\delta_{\max}$  кучли кўтарилишига олиб келгани холда, диполь-гурӯхли йўқотиш катталиги сезиларли ўзгармайди. Натижада каторнинг биринчи вакили – полиметил- $\alpha$ -хлоракрилат учун  $\text{tg}\delta$  қиймати максимум соҳасида диполь-гурӯхли йўқотиш, полиметилметакрилат учун бу катталикларнинг тескари нисбати кузатилса ҳам, диполь-сегменталь йўқотиш  $\text{tg}\delta_{\max}$  дан бир неча марта паст бўлади (132-расм, б). Хлор атоми  $\alpha$ -холатда киритилганда иккала жараённинг релаксация вактлари ортади, бу ҳакида анча юқори ҳароратлар соҳасида  $\text{tg}\delta_{\max}$  холатининг сурилиши далолат беради.

Агар хлор атоми  $\alpha$ -холатда эмас, ён занжир охирида бўлса, юқорида айтилганидек, диполь-гурӯхли йўқотиш учун иккита максимум кузатилади. Шундай қилиб,  $\text{tg}\delta = f(T)$  боғлиқлик характеристи нафақат қутбли гурӯхлар сони, балки уларнинг холати билан ҳам белгиланади.

Полимернинг диэлектрик хоссаларига звено изомериясининг таъсири полиметилметакрилат ва поливинилацетат мисолида урганилган:

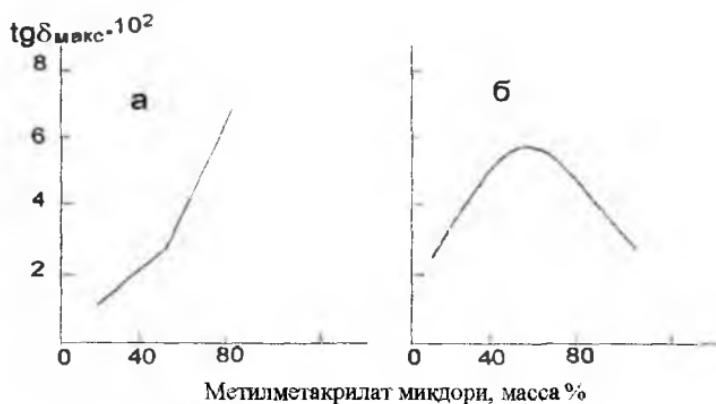


Бу полимерларнинг формуласидан кўриниб турибдики, уларнинг ён занжирчалари эфир кислородининг боғланиш усули билан фарқланади. Диполь-сегменталь йўқотиш  $\text{tg}\delta_{\max}$  ва  $\tau$  нинг қийматлари полиметилметакрилатга қараганда поливинилацетат учун катта. Бу полимерлар учун диполь-гурӯхли жараёнлар характеристикалари –  $\text{tg}\delta$  ва релаксация вактларининг максимал қийматлари ҳам анча фарқланади. Масалан, диполь-гурӯхли

йүқотиши  $\text{tg}\delta_{\max}$  киймати полиметилметакрилатда поливинилацетатдагига қараланда деярли 7 марта катта.

Маълумки, сополимерларнинг хоссалари ундаги мономер звеноларининг тузилиши ва уларнинг микдорий нисбатига боғлиқ. Бу омиллар сополимерларнинг диэлектрик хоссаларидаги хам намоён бўлади. Масалан, стиролнинг метилакрилат ва метилметакрилат билан сополимерлари  $\alpha$ -холатдаги метил гурухи билан бир-биридан фарқ қиласи ва бу уларнинг хоссаларига сезиларли таъсир ўтказади. Иккала сополимерда хам диполь-гуруҳли йўқотиши кутбли компонент микдорининг ортиши билан аста-секин кўтарилади. Бунда стирол-метилакрилат сополимерда компонентлар нисбатининг ўзгариши ҳарорат билан  $\text{tg}\delta_{\max}$  нинг сурилишини таъминламайди, стирол-метилметакрилат сополимери учун эса стирол микдори ортиши билан  $\text{tg}\delta_{\max}$  қуйи ҳароратлар томонига караб сурилади, яъни диполь-гуруҳлар йўқотишнинг релаксация вақти камаяди.

Сополимерлар таркибининг таъсири, айниқса, диполь-сегменталь йўқотишларда яққол намоён бўлади. Масалан, стирол-метилакрилат сополимерида кутбли компонент улуши ортиб бориши билан  $\text{tg}\delta_{\max}$  бир текисда ортиб борса, стирол-метилметакрилатда эгри чизиқ максимум орқали ўтади (134-расм).



134-расм.  $\text{tg}\delta_{\max}$  нинг сополимердаги стирол-метилметакрилат нисбатига боғлиқлиги: а – 400 Гц даги диполь-гуруҳли йўқотиши; б – 20 Гц даги диполь-сегменталь йўқотиши.

Диполь-сегменталь йўқотиши  $tg\delta_{max}$  га тўғри келган ҳарорат стирол-метилакрилат сополимерида қутбли компонент миқдори ортиши билан биртекисда ўзгаради, стирол-метилметакрилат сополимери учун эса эгри чизик минимум орқали ўтади.

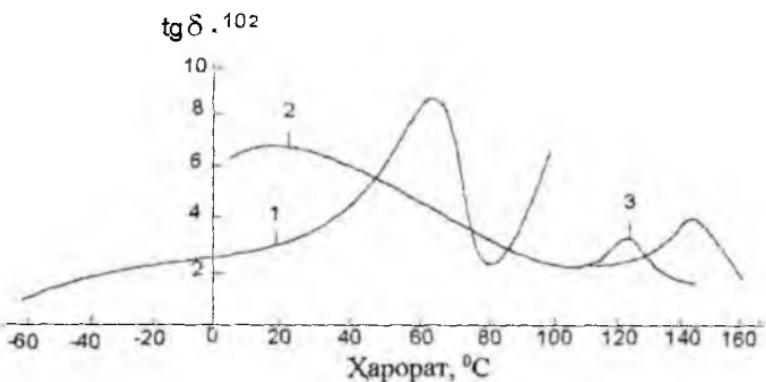
Бу сополимерлар табиатидаги фарқ диэлектрик йўқотишга бир вактнинг ўзида икки омил – ўриндошлар қутблилиги ва стерик қийинчиликлар таъсири билан тушунтирилади.  $\alpha$ -ҳолатдаги метил гурухлар доимо звенолар айланишининг стерик қаршиликларини орттиради. Шунинг учун метил гурухларнинг камайиши (стирол улушкининг ортиши), қутбли гурухлар миқдорининг камайишига қарамай, звенолар ориентациясини осонлаштиради ва  $tg\delta_{max}$  киймати ортади. Стирол улуси тахминан 50% (моль) атрофида бўлганда қутблилик омилиниң таъсири курина бошлайди: диэлектрик йўқотишларга олиб келувчи ҳажм бирлигидаги диполлар сони камаяди.

### Диэлектрик йўқотишларга стереогартбилилик ва бошқа омилларнинг таъсири

Макромолекулада синдиотактик ва изотактик тузилишга эга кисмлар мавжудлиги, уларнинг давомийлиги ва миқдорий нисбати сегментлар ва гурухлар ҳаракатчанлигига, демак, полимернинг диэлектрик характеристикаларига сезиларли таъсир қиласи.

135-расмда изотактик, синдиотактик ва атактик полиметилметакрилат намуналари учун  $tg\delta$  нинг ҳароратга боғлиқлиги келтирилган. Синдиотактик ва атактик полиметилметакрилатнинг диполь йўқотиши кенг ҳароратлар оралиғида деярли бир хил бўлиб, синдиотактик полимерда анча юқори ҳароратларда диполь-сегменталь йўқотишнинг бироз сурилиши кузатилади, бу эса синдиотактик полимер занжирлари сегментларининг атактик занжирларга нисбатан ҳаракатчанлигига катта қийинчилик мавжуд эканлигидан далолат беради ва бу мазкур полимернинг Т<sub>g</sub> қийматларининг кўтарилишига мос келади. Шунинг учун диполь-гурухли жараёнларнинг ён занжирлар ҳаракатчанлиги билан боғлиқ бўлган релаксация вактини амалда бир хил деб хисоблаш мумкин.

Изотактик полиметилметакрилат учун  $\text{tg } \delta$  нинг ҳароратта боғлиқлиги мутлако бошқа характерга эга. Агар атактик полимер учун диполь-гурӯхли йўқотишилар  $\text{tg } \delta_{\max}$  кийматлари диполь-



135-расм. Стереотартибли полиметилметакрилат намуналарининг 20 Гц да  $\text{tg } \delta$  нинг ҳароратта боғлиқлиги:  
1 - изотактик; 2 - синдиотактик; 3 - атактик.

сегменталь йўқотишилар  $\text{tg } \delta_{\max}$  дан икки марта катта бўлган кенг соҳа мавжуд бўлса, бу ҳол учун иккала тур йўқотишилар максимал кийматларининг кескин қайта таксимланиши кузатилади. Бошқа кўплаб винил қатори полимерларидагидек, изотактик полиметилметакрилатда диполь-сегменталь йўқотишилар диполь-гурӯхлиардан киймат жихатдан  $\text{tg } \delta$  катта. Полиметилметакрилат учун  $\text{tg } \delta$  ҳарорат-частота боғлиқлик характеристидан изотактик тузилишли қисмлар ўлчамини аниқлаш мумкин.

Юқорида таҳлил қилинган барча қонуниятлар аморф полимерларга тааллукли эди, аммо айтилганлар кристалл полимерлар учун кристалл соҳаларда диполлар ориентацияланишининг қийинлиги туфайли анча мураккаблашиди. Бунда нафакат кристалланиш даражаси, балки ўлчами, дефектлилиги, кристалл тузилмаларнинг ҳосил бўлиш тури муҳим аҳамиятга эга. Полимернинг кристаллилик даражаси ортганда унинг электр ўтиказувчанлиги камайиб, тешиб ўтиш кучланиши ортади. Агар полимернинг кристалланиш даражаси юқори бўлса, аморф қисмлардаги макромолекула сегментлари харакати билан боғлиқ бўлган диполь-сегменталь йўқотиш бўлмаслиги ҳам мумкин (масалан, полиэтиленда). Бунда ички кристалл тузилмалар

занжирлари харакати билан боғлиқ диполь йўқотишлар релаксацион соҳаси пайдо бўлиши мумкин. Ҳар бир кристалл модификация учун ўзига хос  $\operatorname{tg} \delta_{\max}$  ёки  $\varepsilon''_{\max}$  ва релаксация вақти  $T$  характерли.

Полимерлардаги диполь-сегменталь ва диполь-гурухли йўқотиш макромолекуляр занжирнинг кинетик бирликлари ҳаракатчанлиги билан боғлиқ. Шунинг учун молекуляр ҳаракатчанликни белгиловчи омиллар полимерлардаги диэлектрик йўқотишларга ҳам таъсир утказади. Буларга полимер занжирларининг ориентацияси, занжирлар чокланиши, босим, куйи молекуляр аралашмалар, хусусан пластификаторларнинг таъсири киради.

Полимерни чўзиш диполь-сегменталь йўқотишнинг релаксация вақтининг камайишига ҳам, ортишига ҳам олиб келиши мумкин; бу чўзилишда макромолекулалар жойланишининг зичланиши ёки сийракланишига боғлиқ. Макромолекулаларнинг кўндаланг чокланиши доимо сегментлар ҳаракатини камайтиради ва диполь-сегменталь релаксация вақтини оширади. Диполь-сегменталь йўқотиш  $\operatorname{tg} \delta_{\max}$  ҳароратга боғлиқлиги кўндаланг чокловчи боғлар узунлиги ва улар орасидаги масофа билан белгиланади. Мисол сифатида табиий каучук вулканлаш даражасининг ортиши, эпоксид катронларни кўндаланг чоклашда ва бошкаларда кузатиладиган диполь-сегменталь йўқотишларнинг  $\operatorname{tg} \delta_{\max}$  юқори ҳароратлар томонига сурилишини кўрсатиши мумкин.

Босим молекулаларро таъсирлар муҳим роль ўйновчи жараёнларнинг релаксация вақтига таъсир утказади. Масалан, босимнинг ортиши диполь-сегменталь йўқотишларнинг релаксация вақтини анчагина ва диполь-гурухли йўқотишларни кам даражада оширади.

## Синтетик металлар

Туташ боғли полимерлар маълум шароитларда металларга тенг ёки яқин электр ўтказувчанликка эга булади, шунинг учун мазкур синф полимерларни синтетик металлар деб ҳам айтилади. Бундай полимерларга ҳам чизиқли, ҳам графит хилидаги чокланган полимерлар мисол бўлади. Туташ боғли полимерлар учун туташ системалар билан боғлиқ қўйидаги хоссалар характерли:

- ионланишнинг паст потенциали;
- электронга юқори мойиллик;
- электронлар кўзғалиш спектрида тор энергетик ёриқ.

### Туташ системали полимерлар – синтетик металлар

26-жадвал

Полимер номи	Долирловчи агент	Электр ўтказувчанлик, $\text{Ом}^{-1} \text{см}^{-1}$
Цис-полиацетилен	$\text{AsF}_5$	$3,5 \cdot 10^3$
Транс-полиацетилен	$\text{AsF}_5$ , Na	$2,2 \cdot 10^3$ 80
Полидиацетилен	$\text{ClO}_4$	1,8
Полиин		0,13
Поли-n-фенилен	$\text{AsF}_5$ K	500 7,0
Полихинолин	Na	50
Полипиридин	-	0,4
Поли-n-фениленсульфид	$\text{AsF}_5$	200
Полибензотиофенсульфид	$\text{AsF}_5$	19
Полипиррол	$\text{ClO}_4$	$\sim 10^3$
Политиенилен	$\text{ClO}_4$	$\sim 100$
Полифуранилен	$\text{ClO}_4$	$\sim 20$
Графитнинг ипсимон кристаллари	$\text{AsF}_5$	$9,0 \cdot 10^5$
Политиазил	$\text{Br}_2$	200

Туташ боғли полимерларнинг муҳим амалий хоссаларидан бири кучли донорлар ёки электронлар акцепторлари билан кўчувчи зарядли комплекслар ҳосил қилиши бўлиб, натижада композицияларнинг электр ўтказувчанилиги дастлабки туташ боғли полимерга нисбатан бир неча ўн марта ортади. Бундай жараён илмий адабиётларда *допирлаш* атамаси билан маълум. 26-жадвалда келтирилган барча допирланган туташ боғли полимерлар металл ўтказгичлар хоссасига эга бўлиб, уларнинг кўйи чегараси  $0,1 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$  га тенг деб хисобланади, допирланган графит толасининг ўтказувчанилиги мисникидек. Синтетик металлар электротехника, электроника ва катор оралиқ соҳаларда янги фотонурланувчи диодлар, рангли дисплейлар, катта кучланишили ток манбалари, ионли конденсаторлар, куёш батареялари ва жуда кўп бошқа рангли металлар ўрнини босувчи ашёлар сифатида катта амалий аҳамиятга эга. Амалиётда синтетик металлар металл сифатида фойдаланиш учун энг истиқболли полимер полиацетилен хисобланади, аммо унинг энг нозик томони – тезда оксидланишидир.

### **Назорат саволлари ва машқлар**

1. Диэлектриклар, яримутказгичлар ва электр ўтказувчи полимер материалларга умумий характеристика беринг.
2. Полимерларнинг диэлектрик хоссаларини қандай курсатгичлар характеристрайди?
3. Полимер диэлектрикларнинг диэлектрик ўтказувчанилиги ва диэлектрик йўқотиш тушунчаларини тавсифланг.
4. Полимер материалларда зарядлар қандай кўчади ва у қандай омилларга боғлиқ?
5. Полимер диэлектрикларнинг ҳажмий ва сирт электр каршиликларига қандай омиллар таъсир киласади?
6. Полимерларнинг статик электрланишига умумий характеристика беринг.
7. Полимер диэлектрикларнинг электр мустаҳкамлигини нима белгилайди?
8. Диэлектрикнинг электрик, иссиқлик ва электрохимёвий тешиб ўтиш моҳияти нимадан иборат?

9. Диэлектрик изоляция учун полимерларга қўйиладиган талабларни сананг.
10. Полимер материалларнинг электростатик хоссаларини қандай параметрлар бўйича баҳоланади?
11. Солиштирма ҳажмий электрик қаршилик ва солиштирма юзали электрик қаршилик нима?
12. Диполь қутбланишдаги релаксация нима ва у қандай омилларга боғлиқ?
13. Диэлектрик йўқотишлиарни таърифланг ва уларга таъсир қилувчи омилларни сананг.
14. Синтетик металлар нима ва уларнинг қандай ноёб хоссаларини биласиз?

•

## ФОЙДАЛАНИЛГАН АДАБИЁТЛАР

1. Оудиан Дж. Основы химии полимеров. –М.: «Мир», 1974, 614 с.
2. Киреев В.В. Высокомолекулярные соединения. –М.: Высшая школа, 1992, 512 с.
3. Говарикер В.Р., Висванатхан Н.В., Шридхар Дж. Полимеры. –М.: «Наука», 1990, 396 с.
4. Гладышев Г.П. Полимеризация винильных мономеров. – Алма-Ата, 1964, 322 с.
5. Семчиков Ю.Д. Высокомолекулярные соединения. –М.: АСАДЕМА, 2005, 367 с.
6. Шур А.М. Высокомолекулярные соединения. –М.: Высшая школа, 1981, 656 с.
7. Хэм Д. Сополимеризация. –М.: Химия, 1971, 616 с.
8. Тагер А.А. Физикохимия полимеров. –М.: Химия, 1978. 544 с.
9. Гладышев Г.П., Попов В.А. Радикальная полимеризация при глубоких степенях превращения. –М.: «Наука», 1974, 243 с.
10. Кабанов В.А., Зубов В.П., Семчиков Ю.Д. Комплексно-радикальная полимеризация. – М.: Химия, 1987, 254 с.
11. Тенфорд Ч. Физическая химия полимеров. –М.: Химия, 1965, 772 с.
12. Рафиков С.Р., Будтов В.П., Монаков Ю.Б. Введение в физико-химию растворов полимеров. –М.: «Наука», 1978, 328 с.
13. Бреслер С.Е., Ерусалимский Б.Л. Физика и химия макромолекул. –М.-Л.: Наука, 1965, 509 с.
14. Елисеева В.И., Иванчев С.С., Кучанов С.И., Лебедев А.В. Эмульсионная полимеризация и ее применение в промышленности. –М.: Химия, 1976, 239 с.
15. Грасс Н., Скотт Дж. Деструкция и стабилизация полимеров. –М.: «Мир», 1989, 446 с.
16. Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р. Статистическая физика макромолекул. –М.: «Наука», 1983, 344 с.
17. Платэ Н.А., Литманович А.Д., Ноа О.В. Макромолекулярные реакции. –М.: Химия, 1977, 256 с.

18. Каргин В.А., Слонимский Г.Л. Краткие очерки по физико-химии полимеров. –М.: Химия, 1967, 231 с.
19. Энциклопедия полимеров. Т. 1-3. –М.: Советская энциклопедия, 1977.
20. Асқаров М.А., Ёриев О.М., Ёдгоров Н. Полимерлар физикаси ва химияси. –Тошкент, 1993.
21. Аскаров М.А., Гафуров Б.Л. Радикальная полимеризация итаконатов. –Ташкент: Фан, 1992.
22. Раширова С.Ш.. Кудышкин В.О. Введение в химию высокомолекулярных соединений. Учебное пособие. –Ташкент, 2014, 194 стр.

## Шартли белгилар

 $M$  – мономер $P$  – полимер $I$  – инициатор $S$  – занжир узатилиш реакциясида қатнашувчи агент

[ ] – маълум компонентнинг концентрацияси

 $v$  – полимерланиш реакциясининг тезлиги $V_{ин}$  – иницирлаш реакциясининг тезлиги $k_p$  – занжир ўсии реакциясининг тезлик константаси $k_{уз}$  – занжир узилиш реакциясининг тезлик константаси $\tau_s$  – ўсаётган радикалларнинг ўртача яшаш даври $V_{уз}$  – узилиш реакцияси тезлиги $C_{уз}$  – занжир узатиш константаси $v$  – кинетик занжир узунлиги $M_n$  – ўртача арифметик молекуляр масса $M_w$  – ўртача вазний молекуляр масса $M_v$  – ўртача қовушқоқ молекуляр масса $T_{юк}$  – юксак ҳарорат $U$  – ички энергия $H$  – энталпия $S$  – энтропия $Q$  – реакциянинг иссиқлик эффекти $r$  – сополимерланиш константаси $T$  – ҳарорат $t$  – вақт $c$  – концентрация $\alpha$  – бўкип даражаси, электролитик диссоциация даражаси $\gamma$  – нисбий деформация $\lambda$  – кимёвий потенциал $\tau$  – релаксация вақти $\Theta$  – Флори ҳарорати $\delta$  – диэлектрик йўқотиш бурчаги $\eta$  – қовушқоқлик $\varepsilon$  – диэлектрик ўтказувчанлик $\varphi$  – электрик потенциал $\rho$  – зичлик $\sigma$  – механик кучланиш $\lambda$  – ҷўзилиш даражаси

## Радикал полимерланиш реакциясининг кинетик катталиклари (параметрлари)

1 - жадвал

Катталик	Улчов бирлиги	Катталикнинг умумий тартиби	Метакриламиднинг фотополимерланишида катталикларнинг қийматлари
$V_{ин}$	моль/(л сек)	$10^{-8}-10^{-10}$	$8,75 \cdot 10^{-9}$
$[\Pi]$	моль/л	$10^{-2}-10^{-4}$	$3,97 \cdot 10^{-2}$
$[M]$	моль/л	$10-10^{-1}$	0,20
$k_p$	л/(моль сек)	$10^2-10^4$	$7,96 \cdot 10^2$
$k_{y3}$	л/(моль сек)	$10^6-10^8$	$8,25 \cdot 10^6$
$\tau_s$	с	$10^{-1}-10$	2,62
$k_p/k_{y3}$	-	$10^{-4}-10^{-6}$	$9,64 \cdot 10^{-5}$
$k_p/k_s^{0,5}$	$л^{0,5}/(\text{моль/л})^{0,5}$	$1-10^{-2}$	$2,77 \cdot 10^{-1}$
$V_{y3}$	моль/(л сек)	$10^8-10^{10}$	$8,73 \cdot 10^{-9}$

## Мономерга занжир узатилиш константаси

2-жадвал

Мономер	$C_m \cdot 10^4 (60^\circ\text{C да})$
Акриламид	0,6
Акрилонитрил	0,26-0,3
Метилакрилат	0,036-0,325
Метилметакрилат	0,07-0,18
Стирол	0,6-1,1
Винилацетат	1,75-2,80
Винилхлорид	6,25*

\* $30^\circ\text{ да}$

## Баъзи мономерлар ва уларнинг асосий хоссалари

З-жадвал

Мономер	Формуласи	Молекулар массаси	Зячлиги, д г/см <sup>3</sup>	T <sub>c</sub> , °C	T <sub>g</sub> , °C	Сиддирин кўрсаткичи n <sub>d</sub> <sup>20</sup>	Судда эрувчанинг	Органик эри гувчилари
Акриламид	CH <sub>2</sub> =CHCONH <sub>2</sub>	71,08	1,122 <sup>20</sup>	84,85	215	-	Я.Э.	СП., МЕТ., АЦ.
Акрил кислотаси	CH <sub>2</sub> =CHCOOH	72,06	1,0511	12,3	141	1,4224	Я.Э.	СП., Э.
Акрилонитрил	CH <sub>2</sub> =CHCN	53,06	0,8060	-83	77,3	1,3911	Э.	СП., Э.
Аллилакрилат	CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> COOCH <sub>3</sub>	112,13	1,0452	-	122	1,4390 <sup>b</sup>	К.Э.	СП., Э., АЦ.
Адилт спирти	CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> OH	58,08	0,855	-129	96	1,4135	Я.Э.	СП., Э.
Винилацетат	CH <sub>2</sub> =CHOOCCH <sub>3</sub>	86,09	0,932	-84	75	1,3953	Э.	СП., Э.
Ванилсюрид	CH <sub>2</sub> =CHCl	62,49	0,9195 <sup>15</sup>	-153,8	13,4	-	К.Э.	ДНЭ
2-винил-пиридин	CH <sub>2</sub> =CH-NH <sub>2</sub>	105,13	0,9985 <sup>0</sup>	-	80 <sup>20</sup>	1,5494	К.Э.	СП., Э., ХЛФ.
N-винил-2-пирролидон	CH <sub>2</sub> =CH-N(H <sub>2</sub> C-CO-H <sub>2</sub> C-CH <sub>2</sub> )	109,12	1,04 <sup>25</sup>	-	214	1,5120 <sup>25</sup>		СП., Э., АЦ., БЗ.
Глицидил сицрти	CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub> OH	74,08	1,1143 <sup>25</sup>	-	162(шарч)	-	Я.Э.	СП., Э.Б., БЗ.
ε-капродактам	(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CONH	113,16	-	70	139 <sup>12</sup>	-	-	СП., Э.
Метакриламид	CH <sub>2</sub> =C(CH <sub>3</sub> )COONH <sub>2</sub>	85,10	-	110	-	-	Я.Э.	СП., Э.
Метакрил кислогаси	CH <sub>2</sub> =C(CH <sub>3</sub> )COOH	86,09	1,0153	16	163	1,4314	Э.	СП., Э.
Метилметакрилат	CH <sub>3</sub> =C(CH <sub>3</sub> )COOCH <sub>3</sub>	100,12	0,936	-48,2	100	1,413	К.Э.	СП., Э.
Метилакрилат	CH <sub>2</sub> =CHCOOCH <sub>3</sub>	86,09	0,956	-75	80	1,3984	К.Э.	СП., Э.
Бутылакрилат	CH <sub>2</sub> =CHCOOC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	128,17	0,8896	-	70 <sup>60</sup>	1,4150	-	СП., Э.
Стирол	CH <sub>2</sub> =CHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	104,15	0,9060	-36	154,2	1,5468	-	СП., Э., CS <sub>1</sub>
Формальдегид	HCHO	30,03	0,8153 <sup>20</sup>	-118(муз)	-19	-	Э.	Э.ХЛФ., ТОЛ., АЦ.
Этилхлоридрин	CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub> Cl	92,52	1,1801	-22,6	118	1,4359 <sup>25</sup>	-	СП., Э.
Этилацрилат	CH <sub>2</sub> =CHCOOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	100,12	0,924	-75	99,5	1,4054	К.Э.	СП., Э.
Этилен	CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub>	28,05	0,566 <sup>-102</sup>	-169,15	-103,7	1,363 <sup>-100</sup>	-	СП., Э.

# Инициаторга занжир узатилиш константасы

4-жадвал

Инициатор	$60^{\circ}\text{C}$ да полимерланиш учун $C_s$	
	стирол	метилметакрилат
2,2'-Азо-бис-изобутиронитрил	0,0003-0,0013	0
Уч-бутилпероксиди	0,01 <sup>a</sup>	-
Кумол пероксиди	0,024 <sup>b</sup>	-
Лаурил пероксиди	0,048-0,055	-
Бензоил пероксиди	0,035	0,02
Уч-бутилгидропероксиди	0,063	1,27
Кумол гидропероксиди		0,33

<sup>a</sup>  $50^{\circ}\text{C}$  да

<sup>b</sup>  $70^{\circ}\text{C}$  да

## Эритувчилар орқали занжир узатилиш константалари

5-жадвал

Занжир узатувчи	$C_s \cdot 10^4 (60^{\circ}\text{C} \text{ да полимерланиш учун})$		
	Винилацетат	Стирол	Метилметакрилат
Ацетон	11,7	0,40 <sup>b</sup>	0,195
Бензол	1,2	0,023	0,040
н-Бутилспирти	20	0,40 <sup>b</sup>	0,85 <sup>b</sup>
Гептан	17,0 <sup>a</sup>	0,42	1,8 <sup>a</sup>
Изопропил бензол	89,9	0,82	-
Изопропил спирти	44,6 <sup>b</sup>	-	0,583
Толуол	21,6	0,125	0,400
Триэтиламин	370	7,1	-
Углерод тетрахлорид	9600	90	5,0
Углерод тетрабромид	28700 <sup>a</sup>	22000	2700
Сирка кислотаси	10,0	0,20 <sup>b</sup>	0,24 <sup>b</sup>

Хлороформ	150,0	0,5	1,77
Этилбензол	55,20	0,67	-
<sup>a</sup> 50°C да			
<sup>b</sup> 80°C да			
<sup>b</sup> 70°C да			

**Радикал сополимерланишда баъзи мономерларнинг  
сополимерланиш константалари**

6-жадвал

Мономер		$r_1$	$r_2$	Харорат °C
M <sub>1</sub>	M <sub>2</sub>	3	4	5
1	2	3	4	5
Акрил кислотаси	н-Бутилакрилат	0,58 ± 0,01	1,07 ± 0,095	50
	н-Бутилметакрилат	0,29 ± 0,01	3,67 ± 0,02	50
	Винилацетат	2,0 ± 0,03	0,1 ± 0,01	70
	Стирол	0,025 ± 0,02	0,15 ± 0,01	60
Акрилонитрил	Акрил кислотаси	0,35 ± 0,01	1,15 ± 0,02	50
	Аллилхлорид	3,0 ± 0,2	0,05 ± 0,01	60
	Винилацетат	4,05 ± 0,3	0,061 ± 0,013	60
	Винилхлорид	3,28 ± 0,06	0,02 ± 0,02	60
	н-Бутилакрилат	1,2 ± 0,1	0,89 ± 0,08	60
	Метилакрилат	1,4 ± 0,1	0,95 ± 0,05	60
	Метилметакрилат	0,13 ± 0,05	1,16 ± 0,22	60
	Стирол	0,2 ± 0,02	0,3 ± 0,08	40
Винилхлорид	Метилакрилат	0,08 ± 0,01	9,0 ± 0,2	70
	Винилацетат	1,68 ± 0,08	0,23 ± 0,02	60
	н-Бутилметакрилат	0,05 ± 0,2	13,5 ± 0,05	45
	Стирол	0,045 ± 0,01	12,4 ± 0,04	60
Винилацетат	Метакрил кислотаси	0,01 ± 0,01	20,0 ± 2,2	70
	Метилметакрилат	0,035 ± 0,03	28,6 ± 1,1	30
	Стирол	0,01 ± 0,01	55 ± 10	60
	Тетрахлоретилен	6,8 ± 0,5	0	60
	Кротон кислотаси	0,33 ± 0,02	0	68
4-Винилпиридин	Акрилонитрил	0,41 ± 0,09	0,113 ± 0,005	60
	Метилакрилат	1,7 ± 0,2	0,22 ± 0,01	60
	Метилметакрилат	0,79 ± 0,05	0,574 ± 0,004	60
	Стирол	0,7 ± 0,1	0,54 ± 0,03	60
	Аллилацетат	90 ± 2,0	0,01 ± 0,01	60

## 6-жадвалнинг давоми

1	2	3	4	5
	Аллилхлорид	31,5 ± 4,0	0,016 ± 0,016	70
	Итакон кислотаси	0,3 ± 0,1	0,2 ± 0,2	70
	Малеин ангидриди	0,01 ± 0,01	0	60
	Метакрил кислотаси	0,15 ± 0,11	0,7 ± 0,05	60
	Метилакрилат	0,75 ± 0,07	0,18 ± 0,02	60
Стирол	Метилметакрилат	0,52 ± 0,026	0,46 ± 0,026	60
	Тетрахлоретилен	185 ± 20	0	60
	Трихлоретилен	16 ± 2	0	60
	Н-винилкарбазол	5,5 ± 0,8	0,012 ± 0,002	70
	Н-винилпирролидон	12,7 ± 0,5	0,045 ± 0,05	50
	Метилакрилат	0,9 ± 0,1	0,9 ± 0,1	60
	Стирол	0,10 ± 0,01	0,54 ± 0,01	60
Метакриламид	Метакрил кислотаси	0,30 ± 0,02	2,50 ± 0,1	70
	Метилакрилат	0,22 ± 0,01	2,0 ± 0,1	65
	Метилметакрилат	0,47 ± 0,04	1,5 ± 0,02	65
Метакрил кислотаси	Диэтиламиноэтилмет акрилат ( $\text{pH}=1,5$ )	0,98 ± 0,16	0,90 ± 0,23	70
	2-Винилпиридин	0,58 ± 0,5	1,55 ± 0,1	70
Акриламид	Акрил кислотаси	1,38 ± 0,03	0,36 ± 0,01	60
	Акрилонитрил	1,35 ± 0,02	0,87 ± 0,03	30
	Метилакрилат	1,30 ± 0,05	0,05 ± 0,05	60
	2-Метил-5-винил- пиридин	0,56 ± 0,09	0,01 ± 0,09	60

## Баъзи мономерларнинг Q ва е қийматлари

## 7-жадвал

Мономер	e	Q	
		1	2
Акриламид	1,30		1,18
Акрил кислотаси	0,77		1,15
Акрилонитрил	1,20		0,60
Аллил спирти	0,29		0,052
1,3-Бутадиен	-1,05		2,39
н-Бутилакрилат	1,06		0,50
н-Бутилметакрилат	-0,23		0,72
Винилацетат	-0,22		0,026
Винилкарбазол	-1,40		0,41
2-Винилпиридин	-0,50		1,30
4-Винилпиридин	-0,20		0,82
N-Винилпирролидон	-1,14		0,14

7-жадвалнинг давоми

1	2	3
Глицидилметакрилат	0,10	0,85
м-Дивинилбензол	-1,77	3,35
Итакон кислотаси	0,64	0,76
Метакриламид	1,24	1,46
Метакрил кислотаси	0,65	2,34
Метилакрилат	0,60	0,42
2-Метил-5-винилпиридин	-0,58	0,99
Метилметакрилат	0,40	0,74
Стирол	-0,80	1,00
Тетрафторэтилен	1,22	0,049
$\mu$ -Хлорэтилакрилат	0,54	0,41
Этилакрилат	0,22	0,52
Этилен	-0,20	0,015
Этиленгликольдиметакрилат	0,24	0,88
Этилметакрилат	0,17	0,56

Баъзи полимерларнинг асосий эритувчилари

8-жадвал

Полимер	Эритувчи		
		1	2
Полиакриламид	Сув, сувли буфер эритмалар		
Полиакрил кислотаси	Сув, ишқорларнинг сувли эритмалари		
Полиакрилонитрил	Диметилформамид, нитробензол, диметилсульфоксид, этилен карбонат		
Поливинилацетат	Мураккаб эфирлар, метанол, ацетон, хлорли углеводородлар		
Поливинилспирт	Сув, сувли ацетон		
Поливинилхлорид	Циклогексанол, нитробензол, тетрагидрофуран, хлорли углеводородлар		
Полиметилметилметакрилат	Мураккаб эфирлар, ароматик углеводородлар, хлорли углеводородлар		
Полипропилен	Ксиоллар, о-дихлорбензол, керосин		
Полистирол	ароматик углеводородлар, хлорли углеводородлар, бутилкетон, декалин		
Полиэтилен	Тетралин, хлорнафталин, ксиоллар, толуол (100-135°C да)		
Политетрафторэтилен	Феноллар, бензил спирти, нитробензол (киздириш ёрдамида)		
Триацетатцеллюлоза	Мураккаб эфирлар, кетонлар		

## 8-жадвалнинг давоми

1	2
Целлюлоза (гидратцеллюлоза)	Мис-аммиак комплекслари, диаминларнинг рух хлорид ва кальций хлорид билан комплекслари
Этилцеллулоза	Метилацетат, бензол ва метанол аралашмаси, этилацетат, диоксан, дихлорэтан, сирка кислотаси
Поливинилбутирал	Хлороформ, изопропил спирти, циклогексанол

## Баъзи полимерлар фракциялаш усулларини қўллаш мисоллари

## 9-жадвал

Полимер	Фракциялаш усуллари	Эритувчи ва чўқтирувчи ёки улар аралашмаси
1	2	3
Гуттаперча	Бўлаклаб чўқтириш	Бензол ва метанол
Табиий каучук	Бўлаклаб чўқтириш	Бензол ва ацетон
Полиакриламид	Бўлаклаб чўқтириш	Хлороформ ва ацетон
Полиакрил кислотаси	Термодиффузия	Сув ва метанол
Полиакрилонитрил	Бўлаклаб чўқтириш	Диметилформамид ва гептан
	Термодиффузия	Диметилформамид
Полибутиадиен	Бўлаклаб чўқтириш	Бензол ва ацетон
	Чўқтирувчи Хроматография	Толуол ва н-пропанол
	Седиментация	Гексан+гептан (1:1)
Полибутилметакрилат	Бўлаклаб чўқтириш	Ацетон ва метанол
Поливинилацетат	Бўлаклаб чўқтириш	Ацетон ва сув
	Бўлаклаб чўқтириш	Ацетон ва н-тексан
	Турбидиметрия	Ацетон ва сув
	Термодиффузия	Толуол

9-жадвалнинг давоми

1	2	3
Поли-2-винилпиридин	Бўлаклаб чўқтириш	Бензол ва гексан
Поли-4-винилпиридин	Бўлаклаб чўқтириш	уч-Бутанол ва бензол
	Бўлаклаб чўқтириш	Нитрометан ва бензол
Поливинилпирролидон	Бўлаклаб чўқтириш	Сув ва ацетон
	Бўлаклаб чўқтириш	Хлороформ ва эфир; этанол ва бензол
Поливинилхлорид	Бўлаклаб чўқтириш	Циклогексанол ва н-бутанол
	Бўлаклаб эритиши	Циклогексанол ва этиленгликоль
	Бўлаклаб эритиши	Циклогексанол ва метанол ацетон
Полиметакрил кислотаси	Бўлаклаб чўқтириш	Метанол ва эфир
Полиметилакрилат	Бўлаклаб чўқтириш	Ацетон ва сув+метанол (7:3)
Полиметилметакрилат	Бўлаклаб чўқтириш	Ацетон ва гексан
	Бўлаклаб чўқтириш	Бензол ва гексан
	Турбидиметрия	Хлороформ ва гептан
Полипропилен	Бўлаклаб чўқтириш	Термодиффузия
	Бўлаклаб чўқтириш	Бензол
Полистирол	Бўлаклаб чўқтириш	Совутиш жараёнида бензол
	Бўлаклаб чўқтириш	Хлороформ ва метанол
	Бўлаклаб чўқтириш	Метилэтилкетон+бутанол (эритувчини буғлатиш)
	Бўлаклаб чўқтириш	Этилацетат ва этанол
	Бўлаклаб чўқтириш	Бутилкетон ва метанол

9-жадвалнинг давоми

Полиэтилен	Бўлаклаб чўқтириш	Ксиол ва н-пропаил (90°C)
1	2	3
Акрилонитрил-метилметакрилат сополимери	Бўлаклаб чўқтириш	Диметилформамид ва икексан+эфир (2:1)
Акрилонитрил-стирол сополимери	Бўлаклаб чўқтириш	Хлороформ ва метанол
Метилметакрилат-стирол сополимери	Бўлаклаб чўқтириш	Бутанон ва динизолпропил эфири
	Бўлаклаб чўқтириш	Хлороформ ва метанол

Полимерлар учун Марк-Кун-Хаувинк тенгламасининг К ва  $\alpha$  қийматлари

10-жадвал

Полимер	Эритувчи	$K_n \cdot 10^4$	$\alpha$	T, °C	$M \cdot 10^{-3}$
1	2	3	4	5	6
Карбоксиметил-целлюлоза	NaCl (2,0%-суви эритмаси)	2,33	1,28	25	-
Нитроцеллюлоза	Ацетон	2,53	0,79	25	68-224
	Циклогексанон	2,24	0,81	25	68-224
Полиакриламид	Сув	0,631	0,80	25	10-5000
Полиакрилонитрил	Диметилсульфоксид	3,21	0,75	20	90-400
	диметилформамид	3,0	0,77	35	20-40
Полибутилакрилат	ацетон	0,715	0,75	25	50-300
Полибутилметакрилат	ацетон	1,84	0,62	25	1000-6000
	хлороформ	0,29	0,78	20	40-8000
Поливинил-акетат	ацетон	1,90	0,66	25	42,8-1300
	бензол	5,63	0,62	30	26-860
	сув	8,0	0,58	25	83,7-339

## 10-жадвалнинг давоми

Поливинил спирти	сув	5,95	0,63	25	11,6-195
Поли-4-винил-пиридин	сув	2,2	0,66	25	100-1850
Поливинилпир-ролидон	сув	6,45	0,58	20	10,6-86
	сув	1,4	0,70	25	10-20
Поливинил-хлорид	циклогексан	20,4	0,56	25	19-150
Полиэтиленгликоль адипинат	ацетон	16,2	0,50	20	0,4-2
1	2	3	4	5	6
Полиизобутилен	толуол	8,7	0,56	25	110-340
Полиизопрен	бензол	5,02	0,67 5	25	0,4-1500
Поликарбонатлар	Метилен-хлорид	1,11	0,82	20	8-270
Полиметилакрилат	ацетон	2,82	0,52	30	40-450
Полиметилметакрилат	толуол	3,105	0,58	30	51,5-473
	Метилемтилкетон	5,907	0,57	30	51,5-473
	хлороформ	3,221	0,68	30	51,5-473
	бензол	0,835	0,73		100-1000
Полиметакрил кислотаси	метанол	24,2	0,51	26	40-200
	0,002 н. HCl	6,6	0,50	30	18-21
Полистирол	бензол	2,7	0,66	25	1-200
	дихлорэтан	2,1	0,66	25	-
	толуол	1,18	0,72	25	100-600
	хлороформ	0,716	0,76	25	120-2800
Политетрафтор-этилен	м-крезол	0,077	0,95	25	0,4-12
	Фенол:дихлорэтан (40:60)	0,92	0,85	20	9-35
Этилцеллюлоза	бензол	2,29	0,81	25	40-140
	Метилэтилкетон	1,82	0,84	25	40-140
	этилацетат	1,07	0,89	25	40-140

## Баъзи эритувчиларнинг криоскопик константалари

$K_k$  – криоскопик константа (эритма қотиш нуқтасининг моляр пасайиши);  $T_0$  – тоза эритувчининг қотиш нуқтаси,  $^{\circ}\text{C}$

11 - жадвал

Эритувчи	$T_0$	$K_k$	Эритувчи	$T_0$	$K_k$
Анилин	-6	5,87	Сульфат кислота	10,5	6,17
Бензол	5,5	5,1	н-Толуидин	43	5,2
Сув	0	1,85	Сирка кислота	16,6	3,9
1,4-Диоксан	12,0	4,7	Фенол	41	7,3
Камфора	178,4	39,7	Циклогексан	6,5	20,2
н - Ксилол	13,2	4,3	Углерод		
Чумоли кислота	8,4	2,77	тетрахлорид	-23	29,8
Нафталин	80,1	6,9	Этилен бромид (курук)	9,98	12,5
Нитробензол	5,7	6,9	Этилен бромид (нам)	8	11,8
			Пиридин	-42	4,97

## Баъзи эритувчиларнинг эбулиоскопик константалари

$K_e$  – эбулиоскопик константа (эритма кайнаш нуқтасининг моляр кўтарилиши).  $T_k$  – тоза эритувчининг қайнаш нуқтаси,  $^{\circ}\text{C}$

12-жадвал

Эритувчи	$T_k$	$K_e$	Эритувчи	$T_k$	$K_e$
Анилин	184,4	3,69	Сирка кислота	118,4	3,10
Ацетон	56	1,5	Фенол	181,2	3,60
Бензол	80,2	2,57	Хлороформ	61,2	3,88
Сув	100	0,516	Углерод тўрт		
Метилацетат	57,0	2,06	хлорид	76,7	5,3
Метил спирти	64,7	0,84	Этилацетат	77,2	2,79
Нитробензол	210,9	5,27	Этилен бромид	131,5	6,42
Пиридин	115,4	2,69	Этил спирти	78,3	~1,0
Олтингугурт икки оксида	- 10	1,45	Этил эфири	34,5	~2,0

## Түрли эритувчилар учун криоскопик доимийлар

13-жадвал

Эритувчи	Суюқланиш харорати, °C	K, °C
Бензол	5,5	5,1
Сув	0	1,85
Диметилсульфоксид	18,4	4,85
Диоксан	11,7	4,7
Нитробензол	5,82	6,9
Хлороформ	-63,2	4,9
Циклогексан	6,5	20,2
CCl <sub>4</sub>	-23	29,8
Камфара	178,4	39,7

## Баъзи полимерлар учун тэта – нүкта ва тэта эритувчилар

14-жадвал

Полимер	Тэта-эритувчи	Тэта-харорат
1	2	3
Полиакрил кислотаси	1,4-диоксан	30,0
Полиакрил кислотаси (Na-түзи)	NaBr (1,5 моль сувли эритмаси)	15,0
Полибутилметакрилат	Бензол:гептан (огирлик бүйича 13:1)	44,0
Полибутилметакрилат	изопропанол	21,5
Поливинилацетат	3-гептанон	29,0
Поливинилацетат	Метилизопропил кетон : н-гептан (ҳажм бүйича 73,2-26,8)	25,0
Поливинилпирролидон	Сув : ацетон (ҳажм бүйича 33,2-66,8)	25,0
Бутил каучук	бензол	25,0
Найлон-66	90% сувли HCOOH ва 2,3 мол. KCl	25,0
Поликарбонат	хлороформ	20,0
Поливинилхлорид	Бензил спирти	155,4

## 14-жадвалнинг давоми

1	2	3
Полизопрен	Пропил кетон	14,5
Полиметакрил кислотаси	0,002 моль сувли HCl	30,0
Поли-2-метил-5-винилпиридин	бутилацетат	21,8
Полиметилметакрилат	ацетонитрил	27,8
	н-пропанол	84,8
	Толуол : метанол (хажм бўйича 5:9)	26,2
Полипропилен:		
атактик	циклогексанон	92,0
изотактик	фенил эфири	145,0
Полистирол	циклогексанол	86,0
атактик	Хлороформ : метанол (74,7 : 24,3) циклогексан	25,0 34,5
Полиэтилен	нитробензол	230,0
Этилцеллюлоза	метанол	25,0

# ПРЕДМЕТ КҮРСАТКИЧИ

- АБС пластик 119  
Автоадгезия 453  
Автокаталитик 212  
Агрегатланиш 474  
Адгезион 388, 453  
Адгезион емирилиш 453  
Адсорбция 536  
Азеотроп нұкта 119, 129  
Аксиял текстура 405  
Активатор 211  
Алқаголиз 193  
Аллил радикали 219  
Алмашиниш энергияси 286  
Аминошаастлар 39  
Аминосмолалар 39  
Аморф қолат 249, 364, 389, 400  
Аморф полимер 347, 391  
Амфолитлар 557  
Амфотер 373, 384  
Анилинформальдегид 35  
Анизометрик 393  
Анизотропия 355, 404, 441  
Анион полимерланиш 142  
Аномал қовушқоқлик 435  
Ангиоксидант 517  
Аралаш емирилиш 454  
Армиранган 455  
Аралашыш энтропияси 274, 281  
Аралашыш энталпияси 290  
Асимметрик атом 153  
Асимметрик синтез 155  
Ассоциланиш 11, 350, 356, 390  
Ассоциланиш даражаси 357  
Ассоциатлар 358  
Атактик 414  
Атермик аралашыш 281  
Атермик эритма 278  
Ацетальдегид 196  
Ацетилцеллюлоза 477  
Ацидолиз 193  
Аэрогель 365
- Бифункционал 231  
Блоклар “маржони” 375  
Блоклар сони 121  
Блок-сополимер 224, 229  
Боскичли полимерланиш 215  
Больцман тенгламаси 245, 279  
Больцман константаси 275, 279  
“Бөгланған” эритувчи 354  
Бром сони 496  
Броун харакати 340  
Букілучанлык 226, 239, 254, 317, 327
- БЭТ усули 542  
“Бүйінча” 441  
Бұкиш 250  
Бұкиш даражаси 253  
Бұкиш коэффициенти 295, 313  
Бұлаклаб чүктириш 303  
Бұлаклаб эритиш 303
- Валент бурчаклар 242, 438  
Ван-дер-Ваальс кучлари 250  
Вант-Гофф тенгламаси 333  
Вант-Гофф конуни 269  
Винил мономерлар 228  
Вириал коэффициент 268  
Вискозиметрик усул 319, 342  
Вулканизат 457  
Вулканланган 253, 256  
Вулканловчи агент 481  
Вулканлаш 461, 486
- Гаусс формуласи 242  
Гельмгольц қавати 374  
“Гельчалар” 298  
Гель-хроматография 305  
Гель-фильтрация 346  
“Гель-эффект” 99, 158  
Герметик 459  
Гетераатом күрсаткыч 37  
Гетерозанжирли 19, 34, 246

- Гендерсон-Хассельбах тенгламаси 346  
 Гетерополиконденсатланиш 173, 187  
 Гетероциклик 217  
 Гиббс – Дюгем тенгламаси 292  
 Гиббс тенгламаси 256, 291  
 Гидродинамик хосса 330, 376  
 Гидроксил сони 496  
 Гидролиз 192, 199, 215, 328, 422  
 Гистерезис 326, 542, 549  
 Гистерезис ҳалқаси 432  
 Глобула 328, 371, 375, 382  
 Гомозанжирил 19  
 Гомополимер 18, 227, 397, 461  
 Гомополимерлам 54  
 Гомополиконденсатлаш 54, 172  
 Гуттаперча 29, 239, 415
- Д**ебай 336, 359  
 Дегидратация 196  
 Дейнес-Баррер усули 526, 529  
 Декарбоксилацијаш 196  
 Декстран 346  
 Дендритлар 402  
 Деполимерланиш 214, 496, 506  
 Депрессия 451  
 Деструкция
  - кимёвий 493
  - механо-кимёвий 512
  - оксидланиш 499
  - термик 501
  - радиацион 510
  - фотокимёвий 508
 Дефектлар 402, 408  
 Деформация
  - қайтар 23, 424, 434
  - қайышқоқ 23 408,434
 Деформацияланиш 424  
 Диализ 299  
 Дивинилбензол 346  
 Диизоцианатлар 209, 217, 228  
 Дилатометрия 407, 546  
 Диспропорцијаниш 59, 71, 92, 504, 514
- Доннан мувозанати 371  
 Диполяр 385  
 Диполь-сегменталь 570  
 Диссоциация 376  
 Дифференцијал иссиқлик 280  
 Дифференцијал эгри 307  
 Диффузион усул 339  
 Диффузия 328, 525  
 Диффузия коэффициенти 339, 528, 533, 558  
 Диэлектриклар 560  
 Диэлектрик йүкотиши 575  
 Диэлектрик релаксация 353  
 Диэлектрик үтказувчанлик 352, 472  
 Диэтиленгликол 196  
 Дубинин Радушкевич тенгламаси 544  
 Думга бопш 222
- Е**зриев-Брохина-Роскин усули 127  
 Елимлар 328  
 Елимловчи 453
- Ж**елатин 384  
 “Жонли” полимер 148, 223  
 “Жонсиз” полимер 168  
 Журков қоидаси 449
- “Заиф” боғлар 513  
 Занжир узатилиши
  - инициаторга 73
  - мономерга 78
  - полимерга 79
  - эритувчига 76
 Занжир ривожланиши 507  
 Занжир узилиши 507  
 Занжир эффекти 466  
 Заррачалар галаси (рой) 389  
 Заряд күчирүвчи комплекслар 139  
 Звенолар 294, 437, 447  
 Зичловчи 459,520

- И**викланиш 327  
 "Идеал" сополимерланиш 120  
 Идеал эритма 262, 333  
 Идеалликдан четланиш 241, 263  
 Идеал эритгүвчи 321  
 Изобар-изотермик 273, 276, 291  
 Изоцианатлар 207, 454  
 Изомерия  
     - транс- 397  
     - цис- 397  
 Изотроп нүкта 391  
 Изоэлектр нүкта 384, 386  
 Иккинчи вириал коэффициент 289,  
     311, 322  
 Ингибитор 84  
 Индукцион давр 212, 411  
 Индукцион күтб 336  
 Инициатор 69  
 Иницирлаш  
     - моддий 68  
     - радиацион 64  
     - термик 60  
     - фотокимёвий 61, 207  
     - электрокимёвий 63  
 Интеграл иссиқлик 280  
 Интерференцияланиш 336, 338  
 Ионалмашувчи 535  
 Ионитлар 537  
 Ионланиш мувозанати 369  
 Ионли полимерланиш 134  
 Иссиқлик эффекти 211, 274, 327  
 Истисноланган ҳажм 293  
 Ички энергия 280, 291, 429  
 Ички айланиш 235  
 Ички ишқаланиш 316  
 Ичкимолекуляр реакциялар 479  
 Ичкимолекуляр таксимланиш 127  
 Ичкимолекуляр таъсир 245  
 Ишқаланиш коэффициенти 341
- К**алава 384  
 Калориметрия 407  
 Карбозанжирли 19, 245  
 Каргин-Слонимский тенгламаси 427
- Карозерс тенгламаси 184, 187  
 Катион полимерланиш 135  
 Каучук 10, 29, 444, 457  
 Каучуксимон 249  
 Квазикристал панжара 277  
 Квазистационар холат 66  
 Кевлар 244  
 Келен-Тюдеп усули 126  
 Келтирилган ковушқоқлик 343, 376  
 Кельвин тенгламаси 544  
 Кинематик элементлар 390  
 Кинетик букилувчанлик 241, 248,  
     444, 530  
 Кинетик занжир 89  
 Кинетик энергия 238, 294  
 Кинетик эффект 251  
 Кислота сони 496  
 Кимёвий потенциал 262, 291, 333  
 Кимёвий усул 344  
 Колмогоров-Аврами тенгламаси 412
- Когезион емирилиш 454  
 Когезия энергияси 294, 453  
 Композицион 388, 452, 461  
 Коновалов конуни 262  
 Конфигурация 370  
     - атактик 395  
     - изотактик 395  
     - синдиотактик 395  
 Конформация 238, 241, 275, 311,  
     399, 418  
 Конформер 399  
 Концентрацион эффект 296, 471  
 Концентранган зритма 325  
 Кооператив реакциялар 379  
 Крахмал 10, 513  
 Кригбаум тенгламаси 322  
 Криоскопик доимий 332  
 Кристалл 255, 389, 440  
 Кристалланиш 358  
 Кристаллизил даражаси 421  
 Кристаллит 401, 405, 441  
 Критик концентрация 260  
 Критик ҳарорат 257, 359  
 Мур тенгламаси 346

- Күн сегменти 243, 310  
 Кучли полиасос 368  
 Кучли поликислота 367  
 Кучсиз полиасос 368  
 Кучсиз поликислота 367  
 Күндаланг бөг 227, 486
- Л**авсан 40  
 Лактам 215  
 Ламел 420  
 Ламинар оқим 520  
 Латекс 448  
 Лигнин 6  
 Ликвидус 357  
 Лиотроп суюқ кристалл 395  
 Локлар 198, 327, 426, 508, 520  
 Локлы полимерлаш 159  
 Льюис 264, 291  
 Льюис кислоталари 207
- М**ажбурий эластик 548  
 Майо-Льюис усули 125  
 Макромолекулалардо реакциялар 463  
 Марк-Күн-Хаувинк тентгламаси 317,  
     319, 343, 378  
 Мезаморф 390  
 Меркантурух 233  
 Металл-карбен 221  
 Метатезис 221  
 Метиллаурат 258  
 Миграция 212, 215, 385  
 Микрофибрила 405  
 Микроғовак 288  
 Минорали хроматография 305  
 Мицелла 250  
 Мицелляр назария 235  
 Молекуляр масса
  - вискозиметрик 46
  - ўртача арифметик 45
  - ўртача вазний 45
  - монодисперс 319, 416
 Монокристаллар 419  
 Мочевино-формальдегид 10  
 Мультимеризация 356
- Мүртлик 438, 441
- Н**айлон 39  
 Нематик 391  
 Нисбий қовушқоқлик 318  
 Нитрон 114  
 Нитроцеллюлоза 255, 335  
 Новолак 8  
 Ноидеал эритма 262  
 Ноэквивалентлик қойдаси 18  
 Нур ёйип усули 336  
 Ньютон суюкликлари 435  
 Ньютон қонуни 313, 326, 435
- О**лефинлар 216  
 Олигоамид 228  
 Олигомерлар 10, 189, 440  
 Олигоэфир 228  
 Опалесценция 360  
 Оптикалык фасол полимер 152  
 Органо-силикон 222  
 Ориентирланган қолат 404, 415,  
     439, 442  
 Осмос 266  
 Осмометр 332, 334  
 Осмометрик усул 318, 334  
 Осмотик босим 250, 267, 286,  
     333, 376  
 Оқсил 6, 330, 383, 494  
 Оқувчанлик ҳарорати 347, 426
- П**арциал босим 263  
 Парциаль моль 291  
 Парциал энталпия 280  
 Пектин 6  
 Перхлорвинил 33  
 Переоксидлар 230  
 Пластик кристалл 390  
 Пластификатор 448, 533  
 Пластификациялаш 448, 534  
 Пластик масса 243  
 Поливинилацетат 9  
 Поливинилспирти 9  
 Полидисперслик 10, 289

- атактик /29
  - изотактик 28
  - оптик фаол 28
  - тармоқланган 17
  - термопласт 27
  - термореактив 27
  - термостабиль 27
  - синдиотактик 22
  - түрсимон 17
  - чизиқсимон 17
  - Іайванд-сополимер 230
  - Полиалкениномерлар 222
  - Іолиальдегидлар 34
  - Іолиацеталлар 34, 192, 208
  - Іолибирақиши 51
  - Іоливиниленлар 207, 480
  - Іоливинифторид 417
  - Іолидиметилсилоксан 244
  - Іолидисперслик 42, 223
  - Іолиен 218
  - Іоликислоталар 34
  - Іоликонденсатланиш 10, 50, 168, 194, 443
    - суюқламада 194
    - фазалараро 201
    - эритмада 199
  - Полимакрорадикал 230
  - Полимераналогик 55, 153, 462, 475
  - Полимергомолог 44, 186
  - Полимерланиш 8, 50
    - галоген атомини күчириш 82
    - инифертерлар иштирокида 81
    - кинетикаси 111
    - псевдожонли 80
    - радикал 57
    - RAFT 83
    - стабиль радикал билан 84
    - суспензион 106, 159
    - термодинамикаси 96
    - эмульсион 106, 157, 200
    - каттиқ фазада 164
  - Полимерланиш даражаси 141, 242, 304, 329
  - Полимер 8
  - Полианион 373
  - Полионилар 371
  - Полимезаморф 394
  - Полиморфизм 393
  - Полиметиленоксид 208
  - Полимер суюқликлари 325
    - эмульсион 201
    - каттиқ фазада 202
  - Полиформальдегид 164
  - Полиэлектролит бўкиш 377, 379
  - Полиэлектролитлар 367, 373, 383
    - полиамфолитлар 368
    - полиасослар 368
    - поликислоталар 367
  - Полиэтиленоксид 37
  - Промотор 70
  - Поликонденсация кинетикаси 182
  - Полиэтерификация 183
  - Полиуретан 209, 247
  - Полихлоропрен 246
  - Порофор 540
  - Потенциал тўсик 241 249
  - Потенциал чукурлик 237
  - Потенциал энергия 206, 241
  - Потенциометрик титрлаш 369, 539
  - Псевдопластик суюқлик 435
- ## Радиолитик 232
- Рауль қонуни 262, 271, 277, 331
  - Реакцион марказ 168
  - Резина 444 457
  - Резитол 256
  - Резол 256
  - Рекомбинацияланиш 59, 71, 91, 516
  - Релаксация 569
  - Релаксацион хосса 431, 568
  - Релаксация вақти 299, 326, 350, 363, 568
  - Релей ёйилиш 359
- Суюқ кристалл 390

Саран күмири 540  
Сегмент 276, 308, 328, 390, 428, 570  
Седиментация 304, 340  
Седиментацион мувозанат 342  
Седиментация доимийси 341  
Секинлатувчи 85  
Сенсибизатор 62  
“Силжувчанлик” 432  
Синтетик металлар 577  
Сицилиш коэффициенти 352  
Сикилувчан сольват ҳажм 352  
Сколлар 359  
Сmekтик 391  
Сокатализатор 137, 207, 221  
Сольватланиш 11, 350, 354, 449  
Сольват қобиқ 295  
Сополимер 18, 113, 270  
- блок-сополимер 19, 115, 490  
- пайванд 19, 115, 224  
- статистик 115, 416  
- такрорий 13, 115, 416  
Сополиконденсатланиш 173, 189, 203  
Сополимерланиш 113  
Сополимерланиш константалари 119  
Сополимерланиш тенгламаси 118  
Сорбилаш коэффициенти 42  
Сорбция 521, 523  
Сорбция-десорбция усули 526  
Спирал конформация 364  
Спирал структура 415, 417  
Стабилизатор 515  
Стационар оқим 525  
Стационар ҳолат 66, 93  
Стереорегуляр 12, 356, 414  
Стереоспецифик 149, 152  
Стереоизомерия 238  
Структураланиш 298, 326, 350  
Стокс тенгламаси 341  
Стокс қонуи 341  
Суспензия 359  
Суст диффузия 258

Сферолит 403, 418  
Тармоқланган 398, 414, 485  
Тасодифийлик қонуни 497  
Тақсимланиш згриси 47  
Термодинамик букилувчанлик 241  
Термодинамик мойиллик 267, 270, 289, 311, 553  
Термодинамик сегмент 242  
Термодинамик усуллар  
- криоскопик 331  
- осмометрик 332  
- эбулиоскопик 332  
Термомеханик усул 424, 428  
Термотроп суюқ кристалл 3<sup>o</sup>  
Терполимерланиш 130  
Тетрафторэтилен 246  
Тиксотропия 258, 326  
Тиникланиш ҳарорати 391  
Тиндарль эффекти 258  
Тиокислоталар 37  
Транс-бутадиен 220  
Транс-изомер 238  
Транс-конфигурация 239  
Тритактик полимер 155  
Туташ боғлар 466, 578  
Туташ диенлар 218  
Тұлдирувчи 328, 452, 534  
Тәта ҳарорат 283, 295  
Тұрлар коллапси 374  
Тұрсымон 253, 485, 537  
  
**Ү**зилиш реакцияси 506  
Узок тартибли таъсир 240  
Узок таъсир эффекти 453  
Ультратовуш 513  
Ультрафилтрация 302  
Ультракентрифугалаш 42, 302, 304, 340  
Үретан 210  
Үротроцин 443  
Үстмолекуляр структура 255, 389, 414, 449, 472,  
**Ш**акллар

- Фазалар коидаси** 256  
**Фазовий изомерия** 396  
**Фазовий түр** 248  
**Файнеманн-Росс усули** 125  
**Фаолланиш энергияси** 94, 140, 436, 463  
**Фаоллик** 264  
**Фенол-формальдегид** 10, 193, 256  
**Фибрилляр** 402, 405, 419  
**Фик конуни** 525
- Фтор полимер** 33  
**Функционаллик** 170, 185  
**Фотосенсибилизатор** 232  
**Фракциялаш** 276, 300  
**Флори тенгламаси** 322  
**Флори теоремаси** 297  
**Флори-Хаггинс назарияси** 277, 281  
**Флори-Хаггинс параметри** 286  
**Флори ҳарорати** 283  
**Флори-Ренер тенгламаси** 284  
**Флуктуацион түр** 365, 425  
**Флуктуация** 336, 360, 411, 547  
**Флуктуацион түгүн** 438, 547  
**Фотолиз** 510  
**Фотосенсибилизатор** 510  
**Френкель-Эйринг тенгламаси** 528  
**Фридель-Крафтс реакцияси** 478  
**Фуос тенгламаси** 378
- Хаггинс константаси** 271, 279, 316  
**Хаггинс тенгламаси** 317, 321  
**Характеристик қовушқоқлик** 323  
**Хемосорбция** 536  
**Холестерик** 391
- “Чайқалиш”** 363  
**Чекли бўкиш** 252  
**Чексиз бўкиш** 252  
**Чокланган** 248, 535  
**Чоклаш** 227, 462  
**Чокланган полиэлектролит** 555  
**Чокловчи боғ** 256  
**Чокланиш даражаси** 530
- гоп** 399  
**- транс** 399  
**- цис** 399  
**- шипшаланиш ҳарорати** 347, 411, 437
- Шишапластик** 228  
**Шишиасимон** 276, 426, 437, 551  
**Штаудингер** 235, 271, 343  
**Штокмайер-Фиксман тенгламаси** 323
- Целлюлоза** 6, 232, 247, 275  
**Целлюлоза ацетати** 257  
**Целлюлоза нитрати** 288, 338  
**Целлюлоза эфирлари** 353  
**Целлофан** 299  
**Циглер-Натта** 150  
**Циклик бирикма** 210  
**Циклик звено** 463  
**Циклоолефинлар** 222  
**Цис-изомер** 23  
**Цис-конфигурация** 239  
**Цис-транс-изомерия** 238
- Эбонит** 256  
**Эбулиоскопик константа** 332  
**Эйнштейн тенгламаси** 320, 340  
**Экзотермик аралашыш** 281  
**Эндотермик аралашыш** 282  
**Энкел формуласи** 451  
**Эластик ҳолат** 425  
**Эластиклик модули** 443  
**Эластомер** 210, 440  
**Электр пипинклик** 565  
**Электродиализ** 299  
**Электрон микроскопия** 358  
**Электростатик эффект** 474, 539  
**Электрофорез** 373  
**Элементар звено** 213, 503  
**Эмульгатор** 108, 161  
**Энтропия** 274  
**Эпоксид** 516  
**Эфир сони** 496  
**Қайтарувчи циклизация** 463

- Эркин аъзоланган 539, 563  
 Эркинлик даражаси 256  
 "Эркин фазо" 438  
 "Эркин" эритувчи 351, 354  
 Этилцеллюлоза 257  
 ЭЮКХ 260, 361  
 ЭҚКХ 260, 361  
 Эритувчи
  - идеал 269, 279, 287
  - ёмон 269, 279, 287
  - тэта 269
  - яхши 269, 279, 287
 Эркин радикал 57, 501, 509  
 Эркин энергия 211, 273, 284, 324  
 Эриш термодинамикаси 272
- Ю**нг модули 421  
 Юксак ҳарорат 98, 209  
 Юқориэластик деформация 441  
 Юқориэластик ҳолат 423, 429, 456
- Я**римацетал боғлар 499  
 Яримұтказгич мембрана 332  
 Яхши эритувчи 312  
 Яқин тартибли таъсир 240
- Ү**тказғичлар 560  
 Үтказувчаник 422
  - водород 531
  - газ 530, 534
  - диффузион 520, 529
  - коефициенти 521, 529
  - сув 521, 532
  - фазавий 520
 Үралма 271, 294, 312, 321, 432  
 Үралма-глобула үтиш 296  
 Үриндошлар ҳажми 248  
 Үртача арифметик молекуляр  
     масса 334
- Қарши 231  
 Қаршионлар конденсацияси 375  
 Қатламли тузилиш 455  
 Қатронлар 10, 556  
 "Қафас эффекти" 131  
 "Q -e" схема 121  
 Қовушқоқлик 313, 362, 436
  - келтирілгән 318, 343,
  - нисбий 318
  - солиштирма 318, 320
  - характеристик 318, 321, 343
 Қовушқоқлик коэфициенти 314  
 Қовушқоқлик ҳади 316  
 Құзғоловчы гурухлар 224  
 Қобуашқоқлик аномалияси 376  
 Қовуок-окувчан ҳолат 423, 434  
 "қора орлон" 480  
 Қотириш 461  
 Қотирудукчи 443  
 "қүшни эффекти" 466
- Ғ**алаёнланиш 548  
 Ғовакли резина 547  
 Ғоваклик 438  
 Ғоваксимон структура 288  
 Ғужанак конформация 364
- Ҳ**алқаланиш 176  
 Ҳалқанинг очилиши 462  
 "Ҳарорат-таркиб" 259

# МУНДАРИЖА

<b>СҮЗВОШИ</b>	3
<b>КИРИШ</b>	5
Юқори молекуляр бирикмалар ёки полимерлар нима?	5
<b>I БОБ. ЮҚОРИ МОЛЕКУЛЯР БИРИКМАЛАР ВА УЛАРНИНГАҲАМИЯТИ</b>	16
Юқори молекуляр бирикмаларнинг қуий молекуляр бирикмалардан асосий фарқлари	22
Юқори молекуляр бирикмаларнинг синфланиши ва номланиши. Уларнинг муҳим вакиллари	23
Гетерозанжирли полимерлар	35
Назорат саволлари ва машқлар	41
<b>II БОБ. ЮҚОРИ МОЛЕКУЛЯР БИРИКМАЛАРНИНГ УМУМИЙ ХОССАЛАРИ</b>	43
Юқори молекуляр бирикмаларнинг молекуляр массаси	44
Юқори молекуляр бирикмалар синтез килинадиган дастлабки моддалар	48
Қуий молекуляр бирикмалардан полимерлар олиш	51
Назорат саволлари ва машқлар	53
<b>ЮҚОРИ МОЛЕКУЛЯР БИРИКМАЛАР СИНТЕЗИНИНГ АСОСИЙ УСУЛЛАРИ</b>	54
<b>III БОБ. ПОЛИМЕРЛАНИШ</b>	54
Радикал полимерланиш	57
Радикал полимерланишни иницирлаш усуллари	59
Моддий инициаторлар ёрдамида иницирлаш	68
Радикал полимерланишдаги занжир узатилиш реакциялари	74
Псевдожонли радикал полимерланиш	81
Радикал полимерланиш ингибиторлари	86
Кинетик занжир узунлиги	90
Полимерланиш кинетикаси ва унга таъсир қилувчи омиллар	91
Полимерланиш термодинамикаси	97
Чуқур даражали ўзгаришлардаги полимерланиш	100
Мономер тузилишининг полимерланишга таъсири	102
Эмульсион ва суспензион полимерланиш	107
Полимерланиш кинетикаси	112

Сополимерланиш ва унинг тенгламаси.....	114
Альфрей-Прайснинг Q – е схемаси.....	122
Сополимерланиш константалари $r_1$ ва $r_2$ ларни хисоблаш усуллари.....	124
Чуқур ўзгаришлар даражасидаги радикал сополимерланиш.....	129
Назорат саволлари ва машқлар.....	131
<b>IV БОБ. ИОНЛИ ПОЛИМЕРЛАНИШ.....</b>	<b>134</b>
Катион полимерланиш.....	135
Анион полимерланиш.....	142
Стереоспецифик полимерланиш.....	149
Оптик фаол полимерлар.....	152
Полимерлашнинг амалий усуллари.....	157
Назорат саволлари ва машқлар.....	165
<b>V БОБ. ПОЛИКОНДЕНСАТЛАНИШ.....</b>	<b>168</b>
Поликонденсатланиш реакцияларининг хиллари.....	172
Поликонденсатланишнинг йўналиши.....	176
Поликонденсатланиш кинетикаси.....	182
Карозерс тенгламаси.....	184
Сополиконденсатланиш .....	189
Поликонденсатланиш жараёнидаги деструктив реакциялар .....	193
Поликонденсатланишнинг амалий усуллари.....	195
Назорат саволлари ва машқлар.....	204
<b>VI БОБ. БОШҚА ТУР ПОЛИМЕРЛАНИШ РЕАКЦИЯЛАРИ.....</b>	<b>207</b>
Учбоғли мономерлар, карбонил гуруҳли бирикмалар ва изоцианатларни полимерлаш.....	207
Циклик бирикмаларни полимерлаш.....	210
Босқичли полимерлаш.....	215
Полиен мономерларни полимерлаш.....	218
Метатезис (алмашиниш) механизми бўйича содир бўлувчи полимерланиш реакциялари.....	221
Қўзгалувчи гуруҳларни кўчириш билан полимерлаш...	222
Блок- ва пайванд сополимерлар олиш .....	224
Назорат саволлари ва машқлар.....	233

## VII БОБ. ПОЛИМЕРЛАРНИНГ ФИЗИК-КИМЁВИЙ

ХОССАЛАРИ.....	235
Макромолекулалардаги ички айланишлар.....	235
Полимер занжирининг конформацияси. Занжир буки- лувчанлиги.....	238
Полимер занжири букилувчанлигини белгиловчи омиллар.....	244
Полимер эритмалари.....	249
Полимерларнинг бўкиши ва эриши.....	250
Фазалар коидасини полимер эритмаларига татбиқ этилиши.....	255
Полимер эритмаларининг табиати.....	258
Идеалликдан четланиш ва унинг сабаблари.....	261
Полимер эритмаларининг осмотик босими.....	265
Полимерлар учун “яхши”, “ёмон” ва “тэга” эритувчилар ҳакида тушунча.....	269
Полимернинг эриш термодинамикаси.....	271
Полимерлар эришининг термодинамик омиллари.....	275
Флори-Хаггинснинг полимер эритмалари назарияси.....	276
Эришнинг интеграл ва дифференциал иссиқциклари....	279
Полимер эришида эркин энергиянинг ўзгариши.....	284
Полимер эритмаларининг термодинамикаси.....	290
Истисноланган ҳажм эффекти.....	294
Полимер эритмаларини тайёрлаш ва уларни тозалаш..	297
Полимерларни фракциялаш.....	300
Назорат саволлари ва машқлар.....	309

## VIII БОБ. ПОЛИМЕРЛАРНИНГ СУЮЛТИРИЛГАН

ЭРИТМАЛАРИ.....	310
Полимер эритмаларининг қовушқоқлиги.....	312
Полимер молекуляр массасининг суюлтирилган эрит- малари қовушқоқлигига таъсири.....	318
Полимер суюлтирилган эритмалари қовушқоқлигига эритувчи табиатининг таъсири.....	320
Полимер эритмалари қовушқоқлигига ҳароратнинг таъсири.....	323
Полимерларнинг концентранган эритмалари.....	324
Назорат саволлари ва машқлар.....	327

<b>IX БОБ. ЭРИТМАДАГИ МАКРОМОЛЕКУЛА ЎЛЧАМИ ВА ШАКЛИНИ АНИКЛАШ УСУЛЛАРИ</b>	329
Термодинамик усуллар	330
Молекуляр массани нур ёйиш усули билан аниклаш	335
Молекуляр массани диффузион усул билан аниклаш	338
Ультрацентрифугалаш усули	339
Вискозиметрик усул	342
Кимёвий усуллар	343
Гель-фильтрация ёки гель-хроматография усули	345
Полимерлар молекуляр массасини аниклашнинг бошқа усуллари	346
Назорат саволлари ва машқлар	347
<b>X БОБ. ПОЛИМЕР ЭРИТМАЛАРИ СТРУКТУРАСИ</b>	349
Полимер эритмаларида сольватланиш	349
Полимер эритмаларида сольватланиш ҳақидаги тушунчалар	353
Полимер эритмаларида ассоциация	354
Полимер эритмаларида ассоциланишни аниклаш усуллари	357
Полимер эритмаларининг структураси ҳақида умумий тасаввурлар	362
Назорат саволлари ва машқлар	365
<b>XI БОБ. ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТЛАР</b>	366
Полиэлектролитларни синфлаш	366
Полиэлектролитларнинг сувли эритмаларида бўладиган ионланиш мувозанати	368
Зарядланган занжирларнинг қаршионлар билан тъсирилашуви. Тўрлар коллапси	373
Полиэлектролит эритмаларининг гидродинамик хоссалири	375
Полиэлектролит макромолекулалари орасидаги кооператив реакциялар	378
Полиамфолитларнинг ўзига хос хусусиятлари	382
Назорат саволлари ва машқлар	385
<b>ПОЛИМЕРЛАРНИНГ ФАЗАВИЙ ҲОЛАТЛАРИ</b>	
<b>XII БОБ. ФАЗАВИЙ ҲОЛАТЛАР ВА ФАЗАВИЙ ҲУЗАРИШЛАР ҲАҚИДА ТУШУНЧА</b>	387

Полимерлардаги тартибланганлик ҳолатининг ўзига хослиги.....	388
Модданинг мезоморф ҳолати.....	389
Молекуляр структура.....	394
Полимерларнинг ориентирланиши.....	403
Полимерларнинг фазавий ўзгаришлари.....	404
Кристалланиш механизми ва кинетикаси.....	409
Полимерларнинг кимёвий тузилиши ва кристалланиш қобилияти.....	412
Кристалличик даражасининг полимерлар хоссаларига таъсири.....	420
Полимерларнинг шишаланиши. Чизиқсимон аморф полимерларнинг уч физик ҳолати.....	422
Юқори эластик деформация термодинамикаси.....	427
Полимерларнинг релаксацион хоссалари.....	430
Аморф полимерларнинг қовушқоқ-окувчан ҳолати.....	433
Аморф полимерларнинг шишасимон ҳолати.....	436
Полимерларнинг кристалл ҳолати ва уларнинг механиқ хоссалари.....	439
Термомеханик усулнинг амалий аҳамияти.....	442
Полимерларнинг кимёвий тузилиши ва шишаланиш ҳарорати.....	443
Полимерларни пластификациялаш.....	447
Композицион полимер материаллар. Тулдирувчилар ва уларнинг полимерлар физик-механикавий хоссаларига таъсири.....	451
Назорат саволлари ва машқлар.....	457
<b>XIII БОБ. ПОЛИМЕРЛАРНИНГ КИМЁВИЙ ЎЗГАРИШЛАРИ.....</b>	459
Полимерлар кимёвий хоссаларининг ўзига хослиги.....	462
Полимерланиш даражаси ўзгармасдан содир бўладиган кимёвий реакциялар.....	474
Полимерланиш даражасининг ортиши билан борадиган реакциялар.....	480
Назорат саволлари ва машқлар.....	490
<b>XIV БОБ. ПОЛИМЕРЛАРНИНГ ДЕСТРУКЦИЯСИ.....</b>	492
Полимерларнинг кимёвий деструкцияси.....	493
Полимерларнинг оксидланиш деструкцияси.....	498

Полимерларнинг термик деструкцияси.....	501
Полимерларнинг фотокимёвий деструкцияси.....	507
Полимерларнинг радиоактив нурлар таъсирида деструкцияси.....	509
Полимерларнинг механо-кимёвий деструкцияси.....	512
Полимерларнинг эскириши ва унга карши кураш усуллари.....	514
Назорат саволлари ва машқлар.....	517
<b>XV БОБ. ПОЛИМЕРЛАРНИНГ ЎТКАЗУВЧАНИЛИГИ.</b>	519
Полимерларнинг газларни сорбциялаши.....	520
Полимерларда газлар диффузияси.....	523
Диффузион ўтказувчанилик ва полимер табиати.....	528
Полимерлар ўтказувчанилигига баъзи омилларнинг таъсири.....	532
Ионалмашувчи юқори молекуляр бирикмалар.....	534
Полимерлар ғоваксимон структурасини баҳолаш усуллари.....	541
Полимер сорбентларнинг ўзига хос хоссалари.....	547
Полимер сорбентларнинг синфланиши.....	548
Полимерларнинг қуий молекуляр бирикмаларни сорбциялаш механизми.....	550
Ионалмашувчи қатронлар.....	553
Назорат саволлари ва машқлар.....	557
<b>XVI БОБ. ПОЛИМЕРЛАРНИНГ ЭЛЕКТРХОССАЛАРИ.</b>	559
Полимер диэлектриклар.....	559
Электрик пишиқлик.....	564
Солиштирма электрик каршилик.....	566
Диполь қутбланишдаги релаксация.....	567
Полимер кимёвий тузилишининг диэлектрик йўқотишларга таъсири.....	570
Диэлектрик йўқотишларга стереотартибилик ва бошқа омилларнинг таъсири.....	574
Синтетик металлар.....	577
Назорат саволлари ва машқлар.....	578
Фойдаланилган адабиётлар.....	580
Иловалар.....	582
<b>ПРЕДМЕТ КЎРСАТКИЧИ.</b>	596

**Т. М. БАБАЕВ**

# **ЮҚОРИ МОЛЕКУЛЯР БИРИКМАЛАР**

**Тошкент – «Fan va texnologiya» – 2016**

Мухаррир: М.Хайитова  
Тех. мухаррир: М.Холмухаммедов  
Мусаввир: Д.Азизов  
Мусаххиҳа: Н.Ҳасанова  
Компьютерда  
саҳифаловчи: Н.Рахматуллаева

E-mail: tipografiyacnt@mail.ru Тел: 245-57-63, 245-61-61.

Нашр.лиц. А1№149, 14.08.09. Босишига руҳсат этилди: 03.10.2016.

Бичими 60x84 1/16. «Times Uz» гарнитураси. Офсет усулида босилди.

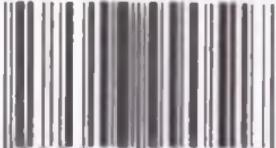
Шартли босма табоги 38,5. Нашр босма табоги 38,25.

Тиражи 500. Буюртма №192.

**«Fan va texnologiyalar Markazining bosmaxonasi»** да чоп этилди.  
**100066, Тошкент шаҳри, Олмазор кӯчаси, 171-уй.**

**F**  
**FAN VA**  
**TEKNOLOGIVALAR**

ISBN 978-9943-990-51-7



9 789943 990517