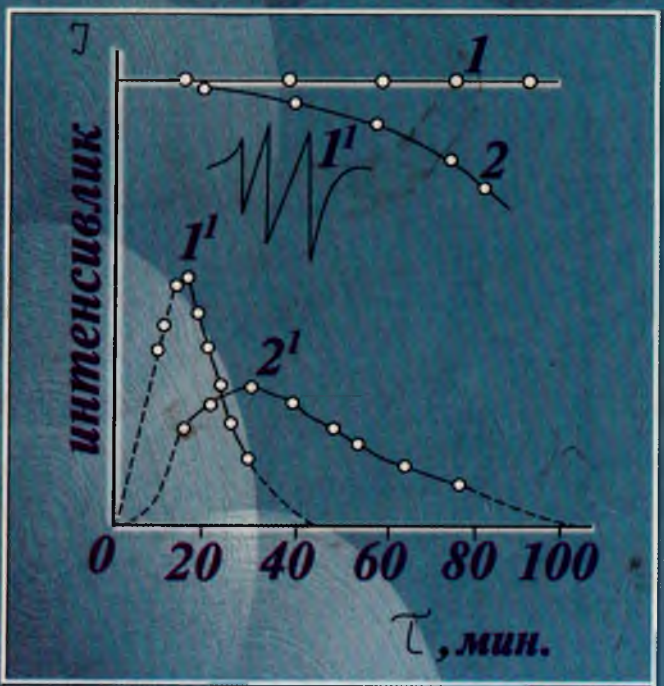
М. А. АСҚАРОВ . И. И. ИСМОИЛОВ

ПОЛИМЕРЛАР КИМЁСИ ВА ФИЗИКАСИ



МУҲИМ САНОАТ ПОЛИМЕРЛАРИНИНГ ОЛИНИШИ ВА ҚАЙТА ИШЛАШ УСУЛЛАРИ

Полимер	Олиш усуллари	Қайта ишлаш усуллари
Поливинил спирти $[-CH_2-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-]_n$ М.М.110000-120000	Поливинилацетатни ишқорли алкоголиз усули билан олинади	Чўктирув ваннасида коагуляция усули билан
Зарбга чидамли полистирол $[-CH_2-\underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{CH}}-]_n$ М.М. 150000-175000	Бутадиен-нитриль каучукига стиролни пайванд сополимерлаш	1. Босим остида қўшиш 2. Экструзия
Полиэтилен (юқори ва паст босимда) $[-CH_2-CH_2-]_n$ М.М. 150000-200000	1. Инициатор-кислород, 150 Мпа, 180-200°С. 2. Катализатор-хроморганик бирикмалар. 3. Цитлер-Натта катализатори иштирокида, 3-7 Мпа.	1. Экструзия 2. Босим остида қуйиш
Полипропилен $[-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-]_n$ М.М. 120000-150000	Пропан муҳитида автоклавда босим остида	1. Экструзия 2. Босим остида қуйиш
Поливинилхлорид $[-CH_2-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}-]_n$ М.М. 130000-150000	1. Массада босим остида автоклавда 2. Сувли суспензияда бис-азо-изомой кислотаси динитрили иштирокида 3. Автоклавда 50°С персульфатлар иштирокида сувли муҳитда	1. Экструзия 2. Паста тайёрлаш усули 3. Ваккуум шакллантириш

Полимер	Олиш усуллари	Қайта ишлаш усуллари
Полиэтилентерефталат $[OC\text{-}C_6H_4COO(CH_2)_2O]_n$ М.М.25000-40000	Диметилтерефталат эфирини этиленгликол билан конденсатлаш воситасида олинади	1. Экструзия ва пировардида механик чиниқтириш 2. Вакуум ва пневмошакллантириш
Полиакрилонитрил $[-CH_2\underset{\displaystyle CN}{\underset{\vert}{C}}H-]_n$ М.М. 90000-100000	Сув муҳитида ёки роданид тузларида радикал полимерлаш усулида олинади	Диметилформамид эритмасидан тола олинади
Полистирол $[-CH_2\underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{\vert}{C}}H-]_n$ М.М. 15000-17500	Массада узлуксиз полимерлаш усули билан ёки суспензияда	1. Экструзия ва пировардида механик чиниқтириш 2. Босим остида қуйиш
Фенолформальдегид новолак смоласи $[-C_6H_3(OH)\text{-}CH_2-]_n$ М.М. 10000-15000	Узлукли ва узлуксиз усул билан сув муҳитида фенол ва формалиннинг мол нисбатлари 7:6 да кислотали муҳитда олинади	1. Тўлдирувчи билан тайёрланган пресс-кукунни босим остида шакллантириш 2. Босим остида қуйиш
Фенолформальдегид резол смоласи $[C_6H_2(OH)\text{-}CH_2-]_n$ $-C_6H_3$ М.М. 12000-15000	Фенол ва формалинни 6:7 нисбат миқдорида сув муҳитида ишқорий катализатор қўллаб олинади	1. Тўлдирувчи билан тайёрланган пресс-кукунни босим остида шакллантириш 2. Босим остида қуйиш

М.А. АСҚАРОВ, И.И. ИСМОИЛОВ

ПОЛИМЕРЛАР КИМЁСИ ВА ФИЗИКАСИ

Ўзбекистон Республикаси Олий ва ўрта махсус таълим вазирлиги олий ўқув юртларининг кимё-технология ихтисослиги бўйича таълим олаётган талабалари учун дарслик сифатида рухсат этган

ТОШКЕНТ
«ЎЗБЕКИСТОН» НАШРИЁТ-МАТБАА ИЖОДИЙ УЙИ
2004

24.7
А 86

Муҳаррир: *А. Ҳакимжонова*

Тақризчилар:
кимё фанлари доктори, профессор *Ф.А. Магрупов*,
техника фанлари доктори, профессор *Л.Ю. Юнусов*

Мазкур дарсликда қуйидагилар, яъни юқори молекуляр бирикмалар кимёсининг асосий тушунчалари, синфланиши ва номланиши, синтетик полимерларнинг олиниши, полимерланиш, полимераналогик ўзгаришлар, деструкция реакциялари, карбо ва гетеро занжирли юқори молекуляр бирикмалар ёритилган.

Дарслик олий ўқув юртларининг кимё-технология ихтисослиги *бўйича бакалавриат бўйича таълим олаётган талабаларга мўлжалланган.*

А $\frac{2804070000\text{-}74}{354(04)2004}$ 2004

ISBN 5-640-03208-1

© «ЎЗБЕКИСТОН» НМИУ, 2004 й.

СЎЗ БОШИ

Мустақил Ўзбекистонимизнинг тобора юксалиб бораётган халқ хўжалигининг барча соҳалари, жумладан, енгил ва тўқимачилик саноати, машинасозлик, радио ва электротехника, қурилиш саноатлари ҳамда қишлоқ хўжалигининг ривожланиши турли-туман қимматли хоссаларга эга бўлган кимёвий толалар, пластмассалар, синтетик каучуклар, лак ва бўёқлар ишлаб чиқариш билан чамбарчас боғлиқдир.

Ушбу талабларни инобатга олиб ва беҳисоб кимёвий хом ашёлар: кўмир, нефть ва табиий газларни мўллигини кўзда тутиб, Ўзбекистон Республикаси нафақат табиий полимер диёри, шу билан бирга асосий ва кўп тармоқли синтетик полимерлар марказига айланиб бормоқда.

Халқ хўжалигини ривожлантиришнинг истиқбол режаларига кўра республикамизнинг кўп жойларида, айниқса, Тошкент, Қашқадарё, Бухоро, Навоий, Самарқанд ва Фарғона вилоятларида полимерлар ишлаб чиқариладиган ҳамда ундан буюмлар ишлаб чиқарадиган катта-катта корхоналар қад кўтарди. Бундай катта вазифаларни амалга оширишда ўз касбини мукаммал эгаллаган мутахассислар асосий ва ҳал қилувчи роль ўйнайди. Ҳозир республикамизнинг олий ўқув юртларида, жумладан, Тошкент кимё технология, Тошкент тўқимачилик ва енгил саноат институтида, Тошкент Давлат техник университети ва Ўзбекистон Миллий университетида, Бухоро Давлат университети, Гулистон Давлат университетлари ҳамда бир қанча илмий-текшириш муассасаларида бундай мутахассислар тайёрланмоқда. Шу вақтга қадар полимер кимёсидан республикамизнинг олий ўқув юртлари талабаларига бакалаврлик мутахассислигига мўлжалланган, ўзбек тилида дарслик ёритилмаган эди. Шу сабабли олий ўқув юртларининг кимё, кимё-технология факультетлари талабалари учун ушбу тилида синтетик полимерлар кимёсидан дарслик ёзиш зарурати туғилди. Бу дарслик талабаларга «Полимерлар кимёси

ва физикаси» назарий курсини чуқур ўрганишга ёрдам беради. Дарсликда асосан саноат аҳамиятига эга бўлган усуллар, жараёнлар ва полимер материалларининг хоссаларини кенг ёритувчи мисолларга алоҳида аҳамият берилди.

Ушбу китоб полимерлар кимёси ва физикасидан бакалаврлик мутахассислари учун ўзбек тилида ёзилган биринчи дарслик бўлгани сабабли камчиликлардан холи эмас, албатта. Муаллифлар китоб ҳақидаги фикр ва мулоҳазаларини юборган китобхонлардан ғоят миннатдор бўладилар.

КИРИШ

Одатда, молекуляр массаси 5 000 дан бир неча миллионгача бўлган моддалар *юқори молекуляр бирикмалар* ҳисобланади. Молекуляр массаси 1000 дан 5000 гача бўлган моддалар хоссалари жиҳатидан паст молекуляр бирикмаларга ҳам, юқори молекуляр бирикмаларга ҳам ўхшамаганлиги учун расман *олигомерлар* деб аталади.

Юқори молекуляр бирикмалар молекулалари ўлчамларининг катталигини назарда тутиб, кўпинча, уларни *макромолекулалар* деб, юқори молекуляр бирикмалар кимёсини эса *макромолекулалар кимёси* деб юритилади.

Юқори молекуляр бирикмалар кимёси бир неча юз ва минглаб атомлардан тузилган макромолекулаларнинг кимёвий хоссаларини, тузилишини, синтези ва таҳлилини, уларда кузатиладиган қонуниятларни ўрганади.

Юқори молекуляр бирикмалар таркибидаги элементларнинг хусусиятига қараб органик ва анорганик полимерларга бўлинади.

Органик юқори молекуляр бирикмалар, чунончи, ўсимликлар организмининг асосий таркибий қисмини ташкил қилувчи целлюлоза, крахмал, лигнин, пектин моддалар жонли табиатнинг асосини ташкил қилади. Ҳайвонлар организмидаги оқсиллар, гармонлар, ферментлар ва шу кабилар юқори молекуляр моддалардир. Пахта ва канап толаларининг қимматли хусусиятлари уларнинг полисахаридлардан — целлюлозадан ташкил топганлигида бўлса, сабзавот ва донларнинг озиқлик хусусияти уларнинг табиий полимер — крахмалдан ташкил топганлигидадир. Демак, ўсимликлар дунёси табиатда юқори молекуляр бирикмалар ҳосил қилувчи қудратли манбадир. Ўсимликларда полисахаридлар, пектин моддалар ва лигнин

биологик жараёнлар натижасида ҳамма вақт ҳосил бўлиб туради. Бу жараёнда асосий хом ашё карбонат ангидрид бўлиб, ундан мураккаб кимёвий ўзгаришлар — фотосинтез натижасида юқори молекуляр бирикмалар пайдо бўлади:

$$6nCO_2 + 5nH_2O \rightarrow (C_6H_{10}O_5)n + 6nO_2$$

Фотосинтез жараёнида қуёш нурлари энергияси кўплаб ютилади. Бу энергия кимёвий энергияга айланиб, юқори молекуляр бирикмалар ҳосил қилишга сарфланади. Ўсимликлар дунёсининг аҳамияти ҳам шундаки, улар кимёвий энергияни тўплаш билан табиатда углерод элементи мувозанатини сақлаб туради.

Шунингдек, ҳайвонлар организми ҳам юқори молекуляр бирикмалардан, асосан, оқсил моддалардан ташкил топган. Мускул, тери, соч, пай, шох, тирноқ ва шу кабилар аминокислоталардан синтез қилинган оқсиллардан иборатдир.

Шундай қилиб, ўсимлик ва ҳайвон организмларининг ҳаёти юқори молекуляр бирикмаларнинг ҳосил бўлиши, турдан-турга ўтиши ва парчаланиш жараёнлари билан узлуксиз боғлиқдир.

Техникада кўп миқдорда ишлатиладиган органик юқори молекуляр моддалардан энг муҳими сифатида табиий каучукни кўрсатиш мумкин. Ҳозирги замон техника тараққиётида каучук ва резинасиз ҳеч бир соҳани, айниқса, транспорт ва алоқани деярли ривожлантириб бўлмайди.

Жонли табиатда органик юқори молекуляр бирикмаларнинг аҳамияти қанчалик катта бўлса, жонсиз табиатда анорганик юқори молекуляр бирикмаларнинг аҳамияти шунчалик каттадир. Ер шарининг асосий қисми кремний, алюминий каби юқори валентли элементларнинг оксидларидан иборат бўлиб, улар ўзаро бириккан ҳолда макромолекулалар ҳосил қилади. Минерал жинслар, асосан, ана шу макромолекулалардан ташкил топган. Буларнинг ичида кремний оксид полимерлари асосий ўринни эгаллайди, унинг миқдори ер қобиғида 50—60 фоизни ташкил этади. Табиатда кремний, асосан, кремний оксидидан таш-

ҳосил қилган полимер ҳолида ёки мураккаб юқори молекуляр силикатлар, кўпинча, алюмосиликатлар ҳолида учрайди, чунончи, кварц кўпчилик тоғ ва қум жинсларни ташкил қилувчи кремний ангидриднинг полимеридан иборатдир.

Кимё фанининг назарий ва амалий ютуқларини чуқур ўрганиш юқори молекуляр бирикмаларнинг муҳим хусусиятларини билиб олишга имкон берди. Масалан, моддаларнинг молекуляр массаси ортиши билан молекулаларнинг ҳаракатчанлиги камайиб боради, бу эса жисмнинг физик-кимёвий хоссаларига тубдан таъсир кўрсатиб, эриш, суюқланиш, буғланиш, кристалланиш ва деформацияланиш хоссаларини ўзгартириб юборади. Турли моддалар кимёвий реакцияларга киришиш учун фақатгина бир-бири билан боғланиб қолмай, балки ўзаро диффузияланиши ҳам шартдир. Паст молекуляр бирикмаларда *молекулаларнинг ҳаракатланиши ва ўзаро диффузияланиши* осонлигидан улар кимёвий реакцияларга тез ва осон киришади. Аксинча, юқори молекуляр бирикмаларда макромолекулаларнинг катталиги туфайли, улар ўзаро суст диффузияланади, шунинг учун ҳам кимёвий реакцияларга жуда секин киришади, баъзан эса мутлақо киришмайди. Шундай макромолекулалардан ташкил топган жисмларгина ер юзида бўладиган физик ва кимёвий ўзгаришга узоқ вақт давомида бардош бера олиши мумкин.

Ер юзида паст ва юқори молекуляр моддалар тўхтовсиз равишда бир-бирига айланиб туради. Табиатда полимерларнинг ҳосил бўлиш ва парчаланиш жараёнларининг узлуксиз алмашиниб туриши моддаларнинг кимёвий ҳаракатининг энг муҳим ва ўзига хос хусусиятидир. Паст молекуляр бирикмалардан юқори молекуляр бирикмаларнинг ҳосил бўлиши ва уларнинг парчаланиши натижасида қайтадан паст молекуляр моддага айланиши моддаларнинг кимёвий хоссаларини ўзгартирибгина қолмай, балки уларнинг энергетик ҳолатини ва массасини ҳам ўзгартириб, умуман, табиатнинг ривожланиш жараёнини амалга оширади.

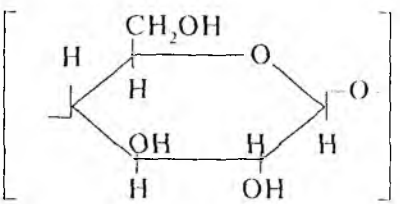
Синтетик полимерларнинг баъзилари кимёвий жиҳатдан олтин ва платинадан ҳам барқарор бўлса, баъзилари

мустаҳкамлиги ва қаттиқлиги жиҳатидан олмосга яқинлашади.

Синтетик полимерлардан конструкцион материаллар, кимёвий толалар, нозик пардалар, лак-бўёқлар, изоляция материаллари, ион алмаштирувчи сорбентларгина тайёрланмай, балки енгил, чиройлп ва мустаҳкам қурилиш ашёлари, тиббиёт асбоб-ускуналари ҳам яратилмоқда.

Юқори молекуляр бирикмалар кимёсидаги асосий тушунчалар

Юқори молекуляр бирикманинг молекуласи юз минг ва ундан ортиқ атомларнинг ўзаро ковалент боғлар билан бирикишидан ҳосил бўлган бўлиб, одатда, уни *макромолекула* дейилади, Масалан, целлюлоза молекуласининг тузилиши:



табиий каучук $[-CH_2-CH=C-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-]n$

полиэтилен $[-CH_2-CH_2-]n$

Кўпчилик табиий ва синтетик полимерларнинг макромолекулалари кўп марта такрорланадиган бир хил элементар звенолардан ташкил топган бўлади:

$$\sim A-A-A-A-A-A\sim \quad \text{ёки} \quad \sim[-A-]n\sim$$

Бундай макромолекулали бирикмалар *полимерлар* деб, уларни синтез қилишда ишлатиладиган паст молекуляр бирикмалар эса *мономерлар* деб аталади, «n» индекс макромолекуладаги элементар звенолар сонига тенг бўлиб,

одатда, юқори молекуляр бирикманинг *полимерланиш даражаси* P ни ифодалайди. Полимерланиш даражаси, *полимернинг молекуляр массаси* (M) ва мономернинг молекуляр массаси (m) ўзаро қуйидаги нисбатда боғланган бўлади:

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

бундан $M = m \cdot P$, яъни полимернинг молекуляр массаси (M) унинг элементар звеносининг молекуляр массаси (m) билан полимерланиш даражаси (P) нинг кўпайтмасига тенг.

Шуни ҳам айтиш керакки, барча юқори молекуляр полимерлар мунтазам такрорланувчи бир хил мономер звенолардан ташкил топмайди, баъзи юқори молекуляр бирикма макромолекуласидан элементар звенони ажратиб олиш мумкин эмас, чунки бундай макромолекула кимёвий таркиби жиҳатидан бир-биридан фарқ қиладиган ва турли тартибда жойланган элементар звенолардан ташкил топган бўлади. Масалан:

~ A — A — B — A — B — B — A — B — A — A — B ~

ёки

~ A — B — B — C — A — C — C — B — A — B — B ~

Бу ерда A, B ва C — кимёвий таркиби турлича бўлган элементар звенолар. Шундай номунтазам тузилган юқори молекуляр бирикмаларга оқсил, лигнин, синтетик бирикмалардан кўпчилик сополимерлар мисол бўла олади.

Таркиби ва тузилиши жиҳатидан бир хил, аммо молекуляр оғирлиги (полимерланиш даражаси) ҳар хил бўлган макромолекулали бирикмалар *полимергомологик қаторни* ташкил қилади. Амалда ҳар қандай юқори молекуляр бирикма ўзининг макромолекулалари узунлиги бўйича мураккаб полимергомологик қаторлардан ташкил топган бўлиб, уларни муайян барча усуллар билан бир хил молекуляр массага эга бўлган аниқ фракцияларга ажратиш имконияти топилган. Шунинг учун ҳам одатда полимернинг

молекуляр оғирлигига тақсимланиш функцияси қўшимча равишда берилади.

Тақсимланиш функцияси 1 грамм полимердаги маълум молекуляр массага эга бўлган макромолекулалар миқдорини кўрсатади.

Юқори молекуляр бирикмаларнинг синфланиши ва номланиши

Барча юқори молекуляр бирикмалар асосий занжирининг тузилишига қараб, икки синфга бўлинади: *карбозанжирли* полимерлар, *гетерозанжирли* полимерлар.

— карбозанжирли полимерларнинг асосий занжири фақат углерод С атомидан иборат бўлади:

~ C — C — C — C — C — C ~

Углерод атомининг қолган боғлари водород, алкил, арил ва ҳоказо группалар билан боғланган бўлиши мумкин. Бундай полимерларга табиий каучук, анорганик полимерлардан эса графит, олмос ва бошқалар мисол бўла олади.

Синтетик карбозанжирли полимерлар жумласига винил ва дивинил мономерлардан ҳосил бўлган барча полимерлар киради.

Гетерозанжирли полимер молекуласининг асосий занжирида углероддан ташқари кислород, азот, олтингугурт, фосфор, кремний ва бошқа элементларнинг атомлари ҳам бўлади. Гетерозанжирли табиий органик юқори молекуляр бирикмаларга мисол қилиб оқсил, целлюлоза, лигнинларни, гетерозанжирли синтетик юқори молекуляр бирикмаларга эса оддий ва мураккаб полиэфирлар, полиамидлар ва полиуретанларни келтириш мумкин.

Карбозанжирли юқори молекуляр бирикмаларнинг номлари дастлабки мономер номининг олдига *поли* қўшимчасини қўшиш билан тузилади, масалан, винилхлориддан олинган полимер поливинилхлорид, пропилендан полипропилен, стиролдан олингани эса полистирол деб аталади.

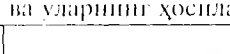
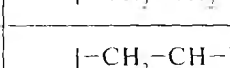
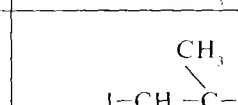
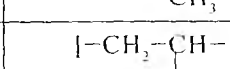
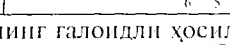
Таркибида винил радикали ($CH_2=CH-$) бўлган мономерлардан ҳосил қилинган юқори молекуляр бирикмалар *винил полимерлари* деб аталади:

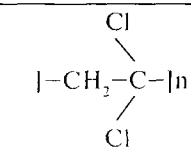
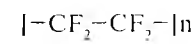
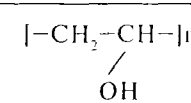
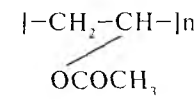
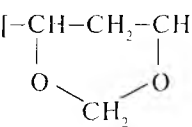
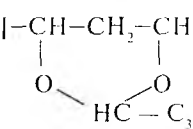
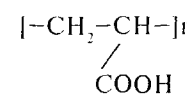
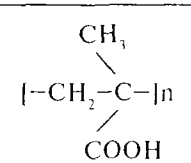
поливинилхлорид поливинил спирт

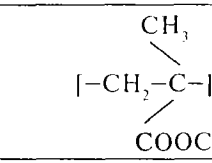
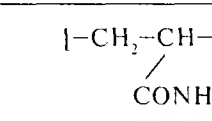
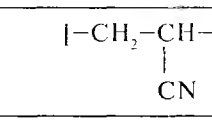
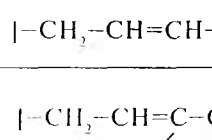
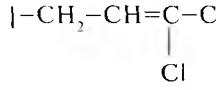
Барча карбозанжирли полимерлар органик кимёдаги синфига биноан, юқори молекуляр углеводородлар ёки уларнинг ҳосилалари деб қаралиб, қуйидаги синфларга бўлинади.

1-жадвал

Карбозанжирли юқори молекуляр бирикмаларнинг синфлари

Номи	Формуласи
1	2
Тўйинган углеводородлар ва уларнинг ҳосилалари	
Тўйинган углеводородлар: Полиэтилен	
Полипропилен	
Полиизобутилен	
Полистирол	
Тўйинган углеводородларнинг галоидли ҳосилалари	
Поливинилхлорид	

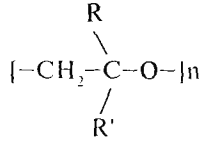
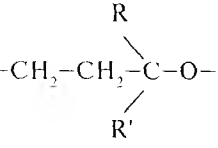
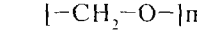
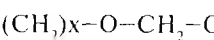
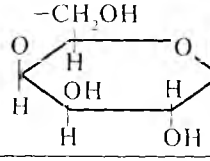
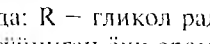
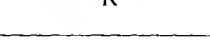
1	2
Поливинилиденхлорид	
Политетрафторэтилен	
Спиртлар ва уларнинг оддий ҳамда мураккаб эфирлари	
Поливинил спирт	
Поливинилацетат	
Ацеталлар: Поливинилформал	
Поливинилбутирал	
Кислоталар ва уларнинг ҳосилалари	
Полиакрил кислота	
Полиметакрил кислота	

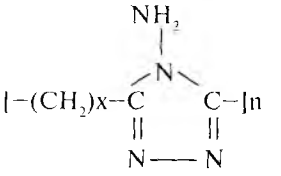
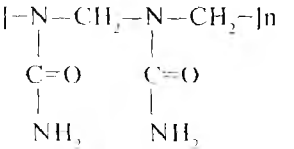
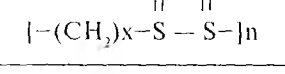
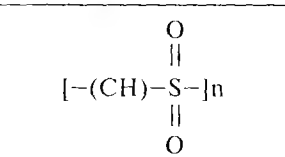
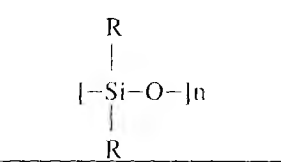
1	2
Полиметилметакрилат	
Полиакриламид	
Полиакрилонитрил	
Тўйинмаган углеводородлар ва уларнинг ҳосилалари	
Полибутадиен	
Полиизопрен (табиий каучук, гуттаперча)	
Тўйинмаган углеводородларнинг галоидли ҳосилалари	
Полихлоропрен	

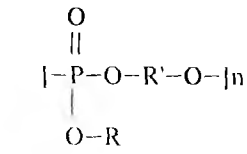
Гетерозанжирли юқори молекуляр бирикмалар таркибига қандай гетероатом киришига қараб кислородли, азотли, олтингугуртли ва элемент-органик полимерларга бўлинади.

Полимерларнинг бу группаси ҳам органик кимёда қабул қилинган қоидага биноан номланади.

Гетерозанжирли юқори молекуляр бирикмаларнинг синфлари

Номи	Формуласи
Кислородли полимерлар	
Полиоксиэтилен ва унинг ҳосилалари	
Полиоксипропилен ва унинг ҳосилалари	
Полиформальдегид (полиоксиметилен)	
Полиалкилформаллар	
Полисахаридлар	
Мураккаб полиэфирлар	 Бу ерда: R – гликол радикали R' – тўйинган ёки ароматик икки негизли кислота радикали
Азотли полимерлар	
Оқсиллар Полипептидлар	

Номи	Формуласи
Полиамидлар	$[-NH-(CH_2)x-CO-]n$
Полиуретанлар	$[-C(=O)-NH-(CH_2)x-NH-C(=O)-(CH_2)y-O-]n$
Полимочевиналар	$[-C(=O)-NH-(CH_2)xNH-C(=O)NH-(CH_2)y-NH-]n$
Полиаминотриазоллар	
Мочевина-формальдегид полимерлар	
Олтингугуртли полимерлар	
Полиалкилендисульфидлар	$[-(CH_2)x-S-S-]n$
Полиалкилентетросульфидлар	
Полисульфонлар	
Элемент-органик полимерлар	
Кремний-органик полимерлар	

Номи	Формуласи
Фосфор-органик полимерлар	

СИНТЕТИК ПОЛИМЕРЛАРНИНГ ОЛИНИШИ

Юқори молекуляр моддаларни бир неча усуллар билан ҳосил қилиш мумкин. Бунинг учун бошланғич модда сифатида паст молекуляр табиий ва синтетик бирикмалардан фойдаланилади. Бу бошланғич моддалар мономерлар деб аталади. Мономерларга олефинлар, диенлар, ацетилен ва унинг ҳосилалари, баъзи циклик бирикмалар, полифункционал моддалар ва бошқалар киради. Юқори молекуляр моддалар мономерлардан, асосан полимерланиш ва поликонденсатланиш реакциялари орқали олинади. Агар юқоридаги иккала реакциянинг ҳар бирида полимер ҳосил қилиш учун бир хил мономер ишлатилса, у ҳолда реакция *гомополимерланиш* ёки *гомополиконденсатланиш* реакцияси дейилади. Ҳосил бўлган юқори молекуляр модда *гомополимер* дейилиб, унинг молекулалари бир хил тузилишдаги мономер звеноларидан ташкил топган бўлади. Бироқ бир хил мономердан ташкил топган полимернинг физик-механик хоссалари чекланган бўлиб, у хилма-хил талабларга жавоб бера олмайди. Турли хоссаларга эга бўлган ва турли талабларга жавоб берадиган полимер ҳосил қилиш учун одатда *сополимерланиш* ва *сополиконденсатланиш* реакцияларидан кенг фойдаланилади. Бундай реакцияларда икки ва ундан кўп хил мономер иштирок этади ҳамда ҳосил бўлган полимер молекулалари ҳар турли мономер звеноларидан ташкил топган бўлади.

Макромолекуладаги мономер звеноларининг занжир бўйлаб жойлашиш тартиби ва нисбий миқдори реакция учун олинган ҳар бир мономернинг реакцияга киришиш қобилиятига, уларнинг ўзаро миқдорий нисбатларига ва реакция кечадиган шароитга боғлиқдир.

Сўнгги йилларда табиий ва синтетик полимерларни кимёвий усулларда *модификациялаш* ёки *полимер-аналогик ўзгаришлар* асосида янги хил полимерлар синтез қилишга алоҳида аҳамият берилмоқда. Табиий полимерлардан ёғоч ва пахта целлюлозаси, крахмал, табиий каучук, синтетик полимерлардан — поливинилхлорид, поливинил спирт ва бошқаларни мисол қилиб келтириш мумкин. Янги полимерлар синтез қилишнинг бундай усулини реакция шартларига қараб уч турга бўлиш мумкин:

— полимер макромолекулаларининг дастлабки узунлигини ва шаклини сақлаган ҳолда полимер-аналогик ўзгаришлар олиб бориш усули;

— полимер макромолекулаларининг дастлабки узунлигини ва тузилишини ўзгартиш усули (бунга пайванд полимерлаш, «тикиш», яъни тўрсимон тузилишли полимер ҳосил қилиш реакциялари киради);

— *блок сополимерлаш ва блок сополиконденсатлаш* усули. Бу усулда макромолекулаларнинг узунлиги ўзгаради, аммо тузилиши ўзгармайди.

1-боб
ПОЛИМЕРЛАНИШ РЕАКЦИЯЛАРИ

Бир қанча молекулаларнинг ўзаро ковалент боғ орқали бирикиб, юқори молекуляр модда ҳосил қилиш реакцияси *полимерланиш* деб аталади.

Полимерланиш реакциясида полимердан бошқа қўшимча модда ҳосил бўлмайди, яъни реакцияда мономернинг бошланғич таркиби ўзгармайди. Полимерланиш реакциясини умумий ҳолда қуйидагича ифодалаш мумкин:

$$nA \rightarrow (A)n$$

Таркибида қўш боғ бўлган ёки циклик тузилишдаги кўпчилик моддалар полимерланиш реакциясига кириша олади. Мисол тариқасида, таркибида бир қўш боғ бўлган олефинлар ва улар ҳосилаларининг полимерланишини кўрсатиш мумкин:

$$nCH_2=CHX \rightarrow \sim CH_2-CHX-CH_2-CHX\sim$$

Полимерланиш реакциясига икки ва ундан кўп қўш боғли полиенлар, ацетилен ва унинг винил ҳосилалари ҳам киришади. Полимерланиш натижасида тўйинмаган боғлар тўйинган боғларга айланади. Масалан, бир қўш боғли мономер полимерланганда тўйинган полимер модда ҳосил бўлади. Агар мономерда иккита қўш боғ бўлса, бунда ҳам қўш боғлар сони тобора камайиб боради. Масалан, бутадиендан полибутадиен ҳосил бўлишини кўрайлик:

$$nCH_2=CH-CH=CH_2 \rightarrow$$
$$\sim CH_2-CH=CH-CH_2-CH_2-CH=CH-CH_2\sim$$

Тўйинмаган углеводородларни полимерлаш орқали карбозанжирли полимерлар олинади. Булар орасида саноат аҳамиятига эга бўлган полиэтилен, полипропилен, поливинилхлорид, поливинилиденхлорид, полистирол, полиакрилатлар, поливинилацетат, полибутадиен, полихлоропрен, полиизопрен ва уларнинг ўзаро ҳосил қилган сополимерлари кўплаб ишлаб чиқарилади.

Карбонил, оксим ва қўш боғли бошқа моддалар ҳам полимерланиш реакциясига киришади, натижада гетерозанжирли полимерлар ҳосил бўлади. Масалан, полиформальдегид шулар жумласидандир:

$$nCH_2O \rightarrow \sim CH_2-O-CH_2-O-CH_2-O\sim$$

Тўйинган моддалардан циклик тузилишга эга бўлган баъзи бирикмаларгина полимерланиши мумкин. Кислород, азот, олтингугурт атомлари орқали боғланган циклик бирикмалар полимерланганда гетерозанжирли полимерлар ҳосил бўлади. Этилен оксиддан полиэтиленоксид, капролактамдан поликапролактам олиниши бунга мисол бўла олади:

$$CH_2-CH_2 \rightarrow \sim O-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2\sim$$
(O)

$$CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-C=O \rightarrow \sim NH(CH_2)_5CO\sim$$
(NH)

Полимерланиш жараёни реакция тезлигига қараб *занжирсимон* ва *босқичли* бўлади. Босқичли полимерланиш реакциясида мономер молекулаларининг ўзаро бирикиши аста-секин давом этади. Бундай реакцияни исталган вақтда тўхтатиш ва ҳосил бўлган димер, тример ва тетрамер каби бирикмаларни соф ҳолда ажратиб олиш мумкин.

Ҳозирги вақтда саноат аҳамиятига эга бўлган полимерларнинг деярли ҳаммаси занжирсимон полимерланиш реакцияси орқали олинади. Бундай реакция ёрдамида олинган полимер молекулалари жуда ҳам узун, уларнинг молекуляр оғирлиги бир неча минг ва ҳатто миллионларга тенг бўлади. Шундай узун молекулаларнинг ҳосил бўлиши жуда тез — секуднинг миллиондан бир улуши қадар вақт ичида содир бўлади.

Ҳар қандай занжирсимон полимерланиш жараёни уч элементар реакциядан: *актив марказнинг пайдо бўлиши, занжирнинг ўсиши ва занжирнинг узилишидан* иборат.

1. Актив марказнинг пайдо бўлиши анчагина энергия талаб қилади ва секинлик билан боради. Ташқаридан бериладиган энергия ёрдамида активлаштирилган мономерлардан бир қисми ўсиш қобилиятига эга бўлади, бир қисми эса бошланғич ҳолатга қайтади:

$$A_1 \rightarrow A^{\bullet}_1$$

Занжирсимон полимерланишнинг бошланиш даврида эркин радикаллар ёки мусбат ва манфий зарядланган заррачалар — ионлар актив марказ ҳосил қилади. Шунинг учун ҳам актив марказнинг келиб чиқишига қараб, реакциялар *радикалли* ва *ионли* полимерланиш реакцияларига бўлинади. Иссиқлик, ёруглик, ультрабинафша, рентген ва радиацион нурлар, пероксид моддалар ҳамда азо ва диазобирикмалар таъсирида бошланган реакциялар эркин радикалли полимерланиш реакциялари жумласига киради. Катализаторлар — тузлар, ишқорий металлар ва уларнинг органик бирикмалари иштирокида бошланган реакциялар ионли полимерланиш реакциялар катализатор иштирокида борганлиги учун *каталитик* полимерланиш ҳам дейилади.

2. Полимер занжирининг ўсиши жуда ҳам оз активлаштириш энергияси талаб қилади ва жуда катта тезлик билан боради:

$$A^{\bullet}_1 + A_1 \rightarrow A^{\bullet}_2$$
$$A^{\bullet}_2 + A_1 \rightarrow A^{\bullet}_3$$
$$A^{\bullet}_{n-1} + A_1 \rightarrow A^{\bullet}_n$$

Бу ерда:

A_1 – мономер молекуласи;

$A^{\bullet}_1$ – мономернинг актив маркази;

$A^{\bullet}_2$; $A^{\bullet}_3$ – ўсаётган радикаллар;

$A^{\bullet}_n$ – полимер молекуласи.

3. Полимер занжирининг узилиши катта активлаштириш энергияси талаб қилмайди ва анчагина тез боради.

Демак, полимер занжирининг ўсиш тезлиги узилиш тезлигидан қанчалик катта бўлса, ҳосил бўлган полимер молекуласи ҳам шунчалик узун, яъни полимер молекуласининг узунлиги иккала реакциянинг тезлик нисбатларига боғлиқ бўлади.

1.1. Радикалли полимерланишда актив марказнинг пайдо бўлиши

Радикалли полимерланишда актив марказ жуфтланмаган бир ёки икки электрон, яъни эркин радикал таъсирида вужудга келади. Эркин радикалларда жуфтланмаган электрон борлиги туфайли улар ҳар хил мономерлар билан реакцияга шиддатли киришади ва натижада ўсиш қобилиятига эга бўлган актив марказ ҳосил бўлади:

$$\dot{R} + CH_2 = CHX \rightarrow R{-}CH_2{-}\dot{C}HX$$

Полимерланиш реакцияси қиздириш йўли билан олиб борилганда актив марказнинг пайдо бўлиши асосан қуйидагича боради:

$$CH_2 = CHR \rightarrow \dot{C}H_2{-}\dot{C}HR$$

Бунинг натижасида мономер молекуласи бирадикалга айланиб, ўсиш реакцияси бирадикалнинг иккала томони бўйлаб давом этади:

$$\dot{C}H_2{-}\dot{C}HR + CH_2 = CHR \rightarrow \dot{C}H_2{-}CHR{-}CH_2{-}\dot{C}HR$$

Бироқ, бундай термик полимерланиш реакцияси аввал жуда суст бориб, ҳарорат кўтарилиши билан анча тезлашади. Баъзи мономерлар эса, жумладан, винилацетат, винилиденхлорид, акрилонитрил ва шунга ўхшашлар иссиқлик таъсирида мутлақо полимерланмайди. Стирол, метилметакрилат ва уларнинг ҳосилалари қиздирилганда анча тез полимерланади.

Нур энергияси таъсирида полимерланиш *фотокимёвий* полимерланиш дейилиб, бунда мономер молекулаларига нур квант энергияси ютилиши натижасида эркин радикал ҳосил бўлади. Бунда бир квант энергия ютилиши натижасида мономер молекуласи аввал актив ҳолатга ўтади:

$$CH_2=CHR + h\nu \rightarrow CH_2=\,^{*}CHR$$

Бу ерда hν — нур квант энергияси бўлиб, у Планк доимийси (h) ни тўлқин тебраниш тезлиги (ν) га кўпайтмасига тенг.

Бундай таъсир натижасида ҳам активлашган мономер бирадикал ҳолга ўтиб, сўнгра монорадикал ҳосил қилади:

$$CH_2=\dot{C}HR \rightarrow \dot{C}H_2-\dot{C}HR$$

Таркибида галоид атоми бўлган мономерларда ушбу усул билан актив марказлар ҳосил қилиш мумкин. Масалан, иссиқлик таъсирида мутлақо полимерланмайдиган винилхлорид ультрабинафша нур таъсирида — 35°С да ҳам поливинилхлорид ҳосил қилади.

Нур таъсирида кечувчи полимерланиш жараёнларининг кўпчилигида нур юбориш тўхтатилгандан кейин ҳам полимерланиш давом эта беради. Бунда реакция тезлиги тобора камайиб, маълум вақтдан кейин реакция тўхтайди. Фотокимёвий полимерланишнинг тезлиги, асосан, нурнинг интенсивлигига боғлиқ. Фотополимерланиш жараёнида ҳароратнинг кўтарилиши занжирнинг ўсиш тезлигини оширади, бироқ актив марказ пайдо бўлиш тезлигини ўзгартирмайди. Натижада молекуляр оғирлиги анчагина катта полимер ҳосил бўлади. Мономер молекулалари эркин радикалга айланиши учун унга таъсир этадиган нурнинг тўлқин узунлиги 3000 А° атрофида бўлиши керак.

Актив марказнинг пайдо бўлиши ҳароратга боғлиқ бўлмагани туфайли, бундай модданинг активланиш энергияси жуда кам, 4—6 ккал/моль атрофидадир. Фотополимерланиш жараёнининг тезлигини ошириш мақсадида системага нур таъсирида осон парчаланиб радикал ҳосил қилувчи бирикмалар — сенсибилизаторлар қўшилади.

Мономер молекулаларини α, β, γ нурлари, рентген нурлари, тезлаштирилган электронлар ва бошқа юқори энергияли заррачалар ёрдами билан ҳам радикалга айлантириш мумкин. Бундай жараён *радиацион* полимерланиш деб аталади.

Радиацион полимерланиш жараёни бошланиш даврида фотокимёвий полимерланиш қонунларига бўйсунади. Жараённинг охирларида эса бир қанча қўшимча реакциялар содир бўлиб, реакция механизми жуда мураккаблашиб кетади. Бунинг асосий сабаби катта энергияли нурларнинг системадаги атом, группа ва кўп боғларга мураккаб таъсир кўрсатишида ва улардаги электрон булутларни жиддий ўзгартириб юборишидадир.

Эркин радикалли занжирларнинг мономер молекулалари билан тўқнашиши ва бирикиши натижасида полимер молекуласининг узунлиги ортади. Макромолекула учларида эркин радикал бўлар экан, молекуланинг узунлиги ортаверади. Полимер занжирининг ўсиш вақтида, мономер таркибидаги π боғлар σ боғларга айланади. Ҳар бир π боғ σ боғга айланган вақтда тахминан 22,5 ккал иссиқлик чиқади, шунинг учун ҳам занжирсимон полимерланиш *экзотермик реакция* ҳисобланади:

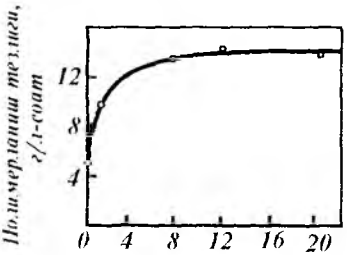
$$R{-}CH_2{-}\dot{C}HX + CH_2{=}CHX \rightarrow$$

$$\rightarrow R{-}CH_2{-}CHX{-}CH_2{-}\dot{C}HX + 22{,}5 \text{ ккал}$$

Полимер молекуласи учидаги эркин радикал йўқолса, полимер занжири узилади. Масалан, ўсаётган икки полимер занжири ўзининг эркин радикаллари билан учрашиб, ўсишдан тўхтайди:

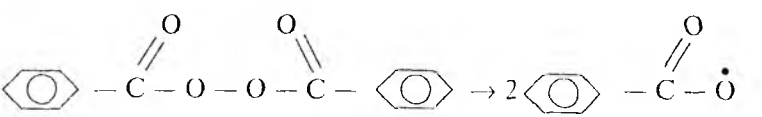
$$R{-}CH_2{-}CHX{-}CH_2{-}\dot{C}HX + X\dot{H}C{-}CH_2{-}R \rightarrow$$

$$\rightarrow R{-}CH_2{-}CHX{-}CH_2{-}CHX{-}CHX{-}CH_2{-}R$$

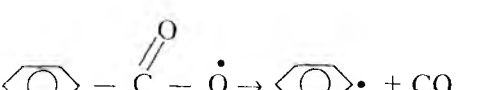


1-расм. Полимерланиш тезлигига инициатор концентрациясининг таъсири.

Юқорида айтиб ўтилганидек, иссиқлик таъсирида полимерланиш жараёнининг бошланиши жуда ҳам секин боради ва жараённи тезлатиш учун юқори ҳарорат талаб қилинади. Шу сабабли деярли барча мономерларни полимерланида реакция махсус *инициаторлар* иштирокида олиб борилади (1-расм). Инициаторларнинг аҳамияти уларнинг осонлик билан парчаланиши ва эркин радикаллар ҳосил қилишидадир. Уларнинг парчаланишини кам энергия талаб қилади ва актив марказлар ҳосил қилишда муҳим роль ўйнайди. Инициаторлар заррачалари эса полимер молекулаларининг таркибида кимёвий боғлар орқали уланиб қолади. Шундай инициаторларга мисол қилиб бензоил пероксид ва водород пероксид, азобис-изобутиродинитрил, анорганик бирикмалардан натрий, калий, аммоний персульфатларни кўрсатиш мумкин. Полимерланиш жараёнини бошлаб юборин учун инициатордан мономер оғирлигининг 0,1—1 фоизи миқдорида қўшиш кифоя. Масалан, бензоил пероксид 60° С ҳароратда қиздирилганда эркин радикалли иккита бензоат группа ҳосил бўлади:

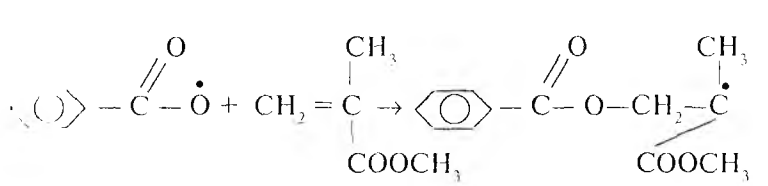


Бензоат радикаллари парчаланишини давом эттириб, эркин радикалли фенил группалар ҳосил қилади:

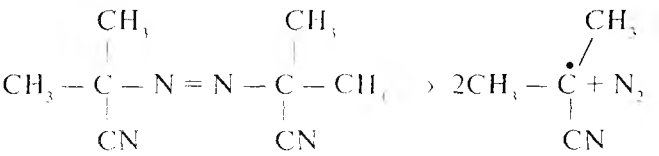


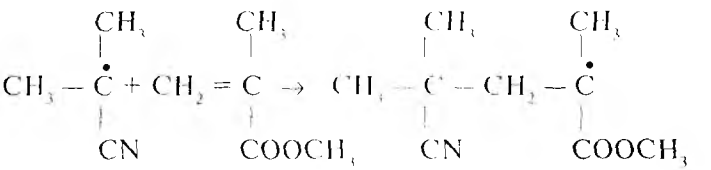
Бу иккала бензоат ва фенил радикаллар мономер молекулалари билан бирикиб, полимерланишнинг актив марказларини ҳосил қила олади.

Масалан, метилметакрилат молекуласи қуйидагича актив марказлар ҳосил қилади:



Азобис-изобутиронитрил ҳам ўзидан бир молекула азот ажратиб, икки эркин радикал ҳосил қилади ва винил мономерларининг полимерланиш реакциясини бошлаб беради:





Баъзан полимерланиш реакциясида ҳароратни пасайтиришнинг муҳим аҳамияти бор, чунки ҳарорат қанчалик паст бўлса, полимер сифатини пасайтирувчи қўшимча реакциялар шунчалик кам содир бўлади. Шу мақсадда оксидловчи-қайтарувчи инициаторлардан фойдаланилади, чунки уларнинг активлаштириш энергияси жуда кам бўлиб, 10–15 ккал/молга тенгдир. Оксидловчи сифатида водород пероксид ва персульфатлар олинса, қайтарувчи сифатида икки валентли темир тузлари ва тиосульфатлар ишлатилади.

Бу системаларда реакцияни бошлаб берувчи агент сифатида ҳосил бўлаётган эркин радикал-гидроксил группанинг аҳамияти муҳимдир:

$$H - O - O - H + Fe_e^{2+} \rightarrow H\dot{O} + OH^- + Fe_e^{3+}$$

$$OH^- + Fe_e^{2+} \rightarrow H\dot{O} + Fe_e^{3+}$$

$$H\dot{O} + CH_2 = CHX \rightarrow HO - CH_2 - \dot{C}HX$$

ёки:

$$S_2O_8^{2-} + S_2O_3^{2-} \rightarrow SO_4^{2-} + S\dot{O}_4 + S_2\dot{O}_3$$

$$S\dot{O}_4 + H_2O \rightarrow HSO_4^- + H\dot{O}$$

$$H\dot{O} + CH_2 = CHX \rightarrow HO - CH_2 - \dot{C}HX$$

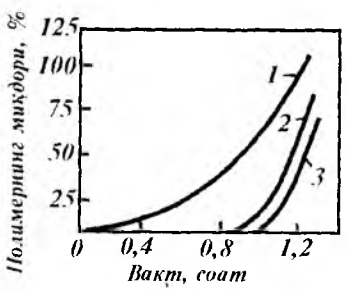
Агар полимер радикали тўйинган модда молекуласи (АВ) билан тўқнашса, уни парчалаб юбориши мумкин. Натижада ўсаётган полимер радикали тўйинган модданинг бир қисмини бириктириб олиб, пассив ҳолатга ўтади. Тўйинган модданинг қолган қисми радикал ҳолига ўтиб, мономерни яна ўсиш марказига айлантиради:

$$R - CH_2 - \dot{C}HX + AB \rightarrow R - CH_2 - CHX - A + \dot{B}$$

$$\dot{B} + CH_2 = CHX \rightarrow B - CH_2 - \dot{C}HX$$

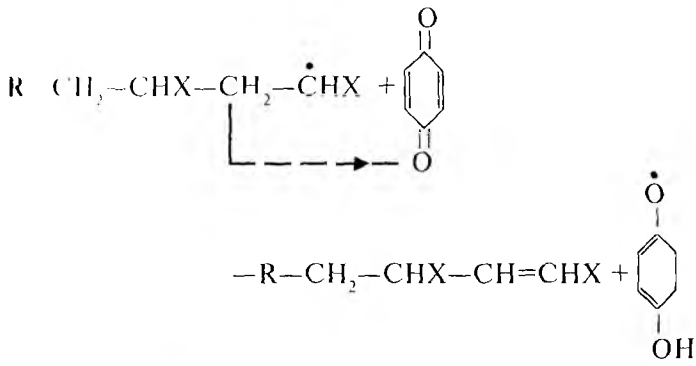
Натижада полимернинг ўсаётган молекуласи бир неча занжирларга бўлинади ва унинг молекуляр массаси камаяди.

Баъзан тўйинган АВ молекуладан ҳосил бўлган эркин радикал В инициатор ролини бажара олмайди, яъни қайтадан ўсиш марказини ҳосил қила олмайди. Демак, бундай моддалар полимерланиш реакциясини секинлаштиради ва бутунлай тўхтатиши ҳам мумкин (2-расм).



2-расм. Полимерланиш жараёнига инициаторларнинг таъсири: *1* — полимерланиш; *2* ва *3* — ингибитор иштирокида полимерланиш.

Полимерланиш реакциясини бутунлай тўхтатувчи моддалар *ингибиторлар* деб аталади. Ингибиторларга гидрохинон мисол бўла олади. У ўсиб бораётган полимер занжиридан водородни тортиб олиб, семихинонга айланади, занжирда эса қўш боғ ҳосил бўлади:



Ҳосил бўлган семихинон группа яна бир макрорадикал ёки актив марказ билан бирикади, натижада улар ўсишдан тўхтайди, яъни занжир узилади:

$$R-CH_2-CHX-CH_2-\dot{C}HX + \dot{O}- \langle\bigcirc\rangle -OH \rightarrow$$

$$\rightarrow R-CH_2-CHX-CH_2-CHX-O-\langle\bigcirc\rangle -OH$$

Ўсаётган занжирнинг узилиши реакция тезлигини камайтиради, натижада молекуланинг узунлиги ҳам камаяди. Баъзи ингибиторлар реакциянинг бошланиш даврида барча актив марказларни пассив радикалларга айлантириши мумкин. Бунда полимерланиш реакцияси ингибитор тугагандан кейингина бошланади. Амалда ингибиторлар сифатида, органик бирикмалардан кўп атомли фенолляр, айниқса, гидрохинон, пирокатехин, пирогаллол, ароматик аминлар кўпроқ ишлатилади.

Ҳаво кислороди полимерланиш реакциясини баъзан тезлаштиради, баъзан эса секинлаштиради.

Винилацетат ва акрилатлар ультрабинафша нур таъсирида полимерланганда кислород ингибиторлик ролини ўйнайди. Стирол ва баъзи мономерларнинг нур таъсирида полимерланишида кислород инициатор ҳам бўла олади. Полимерланиш муҳитидаги эркин радикал кислород билан бирикиб, пероксид радикаллар ҳосил қилиши аниқланган:

$$\dot{R} + O_2 \rightarrow R-O-\dot{O}$$

Агар бу радикал актив бўлса, полимерланиш жараёнида кислород инициатор ролини ўйнайди. Агар радикал

пассив бўлса. яъни ўсувчи актив марказлар ҳосил қила олмаса, бу ҳолда кислород полимерланиш жараёнида ингибитор вазифасини бажаради.

Радикалли полимерланишнинг бориши ҳароратга боғлиқдир. Ҳароратнинг кўтарилиши актив марказларни кўпайтиради ва полимернинг ўсиш тезлигини оширади. Демак, бир томондан, полимернинг ўсиш тезлиги ва молекулаларнинг узунлиги ортиб борса, иккинчи томондан, занжирнинг узилиш тезлиги ортиб молекулаларнинг қисқаришига сабаб бўлади. Шунинг учун ҳам полимерланиш жараёни юқори ҳароратда олиб борилганда актив марказлар кўпайиб, полимернинг молекуляр массаси камаяди. Системада актив марказлар қанчалик кўп бўлса, макромолекулаларнинг узунлиги шунчалик кам ва аксинча, актив марказлар қанчалик кам бўлса, макромолекулаларнинг сони шунчалик кам ва улар шунчалик узун бўлади. Ультрабинафша ва радиацион нурлар таъсирида борувчи реакцияларда полимерланиш тезлиги ҳароратга унчалик боғлиқ бўлмасдан, асосан, нурларнинг интенсивлик даражасига боғлиқ бўлади ва қуйидаги тенглама билан ифодаланади:

$$V = K\sqrt{I}$$

бу тенгламада:

V — полимерланиш тезлиги;

K — константа;

I — нурнинг интенсивлик даражаси.

Радикалли полимерланишда инициатор миқдорининг муҳим аҳамияти бор. Инициатор миқдорининг ортиб бориши ва унинг парчаланиши натижасида актив марказлар сони кўпайиб, полимерланиш тезлашади, полимернинг молекуляр массаси эса камаяди. Шундай қилиб, полимерланиш тезлиги инициатор концентрациясининг илдиз остидаги ифодасига тўғри пропорционалдир:

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

бу тенгликда:

V — полимерланиш тезлиги;

K — константа;

i — инициаторнинг концентрацияси.

Юқори молекуляр моддаларни синтез қилишда реакциянинг механизми ва кинетик хусусиятлари жараённинг реакция шароитига боғлиқлигини кузатиш, ҳосил бўлаётган полимернинг физик хоссалари ва кимёвий тузилишини аниқлаш каби йўллар билан ўрганилади. Саноатда полимер ишлаб чиқариш жараёнлари шу тарзда олинган маълумотлар ёрдамида такомиллаштирилади.

Полимерланиш реакциясида мономер солиштирма ҳажмининг ўзгариб бориши полимерланиш жараёнининг тезлигини кузатишга имкон беради ва бундай текширишлар *дилатометр* деб аталадиган асбоблар ёрдамида бажарилади. Дилатометрда ингичка шиша найдаги реакцион модда сатҳининг ўзгариши аниқланади, чунки мономер полимерга айланганда ҳар доим унинг солиштирма ҳажми камаяди. Полимерланиш жараёнида мономерлардаги қўш боғларнинг узилиши ва молекула ўлчамларининг катталашишни натижасида унинг солиштирма оғирлиги ортади. Полимернинг солиштирма оғирлиги, мономернинг солиштирма оғирлигидан ҳар доим катта бўлади.

3-жадвал

Баъзи мономерлар зичлиги ва ҳажмининг полимерланиш натижасида ўзгариши

Мономерлар	Мономернинг зичлиги, г/мм³	Полимернинг зичлиги, г/мм³	Полимерланиш натижасида ҳажмнинг камайиши, % ҳисобида
Акрилонитрил	0,797	1,17	31,0
Метилакрилат	0,932	1,19	20,6
Метилметакрилат	0,94	1,19	21,2
Стирол	0,907	1,06	14,7
Винилхлорид	0,919	1,38	34,4
Винилиденхлорид	1,22	1,71	28,6

Чизиқсимон ва эрувчан полимерлар синтез қилишда уларнинг ўртача молекуляр массасини ҳамда фракцион

таркибини аниқлаш полимерланиш реакцияларининг механизмлари тўғрисида қўшимча маълумотлар беради.

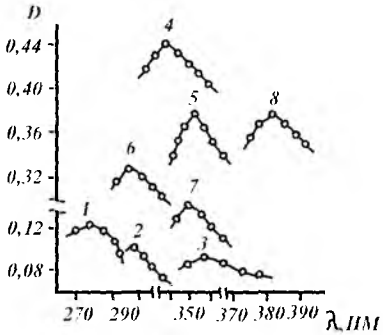
1.2. Мономерларнинг комплекс-радикал полимерланиши

Ҳозирги вақтда кўп синовлардан ўтган ва етарли хомашё базасига эга бўлган полимерларнинг хоссаларини янада бойитиш масаласига катта эътибор берилмоқда. Бу борада радикал полимерланиш усули ҳам ўз имкониятларини йўқотгани йўқ, аксинча, фаннинг сўнгги ютуқлари, айниқса, тармоқланган занжирли реакцияларни тезлиги ва инициrлаш усулларини такомиллаштириш полимер структурасини яхшилаш ва унинг физик-механик хоссаларини ошириш имконини бериши аниқланди. Бу ҳодиса таркибида кислород, азот ва олтингугурт элементлари бўлган винил мономерлари мисолида яққол кўзга ташланади. Бунда реакция ҳароратини кескин пасайтириб ва иккиламчи реакцияларга имкон бермасдан, юқори босим ва кучли электростатик майдонлардан фойдаланиб, мономерни комплекс-радикал механизми асосида инициrлаш полимер занжирларининг шаклланишига шароит яратади. Маълумотларга қараганда, шу вақтга қадар радикал полимерланишни комплекс бирикмалар билан фаоллаштириш, мономерларни ҳар хил донор ва акцептор молекуляр бирикмалар билан таъсирлантириш, ультра бинафша, монохроматор нур ёки юқори ҳарорат қўллаш орқали амалга оширилган.

Юқорида қайд этилган жараёнларни паст ҳароратда олиб бориш, ҳосил бўлаётган полимер занжирларининг тартиб ва тузилишларини бошқариш имкониятини беришини назарда тутиб, етмишинчи йилларнинг охирида, М.А. Асқаров, С.Н. Трубицина, И.И. Исмоиловлар раҳбарлигида полимерланишнинг донор-*акцептор инициrлаш* усули ихтиро этилди. Янги усулни такомиллаштириш борасида Тошкент кимё-технология институти ва Тошкент тўқимачилик ва енгил саноат институти кимёгарлари — А.С. Рафиқов, А.С. Максумова, Р.И. Исмоилов, У.Н. Абдураҳмонов ва бошқалар кўпгина илмий изланишлар қилдилар. Улар полимерланаётган мономер ва ини-

инициатор орасида комплекс бирикма ҳосил бўлиш механизмини, электронодонор хусусиятли мономердан электроноакцептор хусусиятли инициаторга электронни ўтказиш ва полимерланиш реакциясини паст ҳароратда бошлаб, уни охиригача кузатиб бориш қонуниятларини очиб бердилар. Энди мономер қуйи молекуляр инициаторлар орасидагина эмас, балки турли табиатли мономерлар орасида, ўсиб бораётган полимер занжири ва мономер асосида ҳам *комплекс донор-акцептор* системаси юзага олиши исбот қилинган эди. Таркибида азот ва кислород сақлаган мономерларни паст ҳароратда донор-акцептор ўзаро таъсири остида полимерланиш реакциясини олиб бориш йўли билан саноатда ишлаб чиқариш ҳал қилинди. Бунда таркибида азот ва кислород сақлаган мономерларни электрон тузилиши асос қилиб олинди, чунки уларни таркибида жуфтланган қўш электрон мавжудлиги ушбу мономерларни донор-акцептор реакциясида донор вазифасида иштирок этишига асос бўлди. Акцептор сифатида эса перекись бирикмаларидан, яъни ноорганик перекись бирикмаси сифатида-калий персульфатидан, органик перекись бирикма сифатида эса — бензоил пероксидидан фойдаланилди.

Тажриба натижасида, таркибида азот ва кислород сақлаган мономерлар пероксид инициаторлар иштирокида 15—25°С ҳароратда, яъни инициаторни термик парчаланиши истисно бўлган ҳолда қутбли эритувчилар муҳитида юқори бўлмаган тезликда ва полимерланиш жараёни солир бўлгунга қадар маълум миқдорда индукция даврини босиб ўтгандан сўнг полимерланиши аниқланди. Актив марказнинг ҳосил бўлишининг асосий сабаби реакцияга киришаётган мономерни пероксид инициатори билан ўзаро таъсиридир. Ҳақиқатан ҳам бунга сабаб ўзаро таъсир этаётган моддаларни электрон тузилишини ўзига хос хусусиятга эга бўлишидир. Системада молекуляр комплекс бирикмасининг ҳосил бўлиши бевосита моддалар аралашмасида жадал равишда оч бинафша ранг ҳосил бўлишига боғлиқдир. Системада комплекс бирикманинг ҳосил бўлишини исботлаш учун ультрабинафша — спектроскопия усулидан фойдаланилди, яъни бунда таркибида азот ва



3-расм.

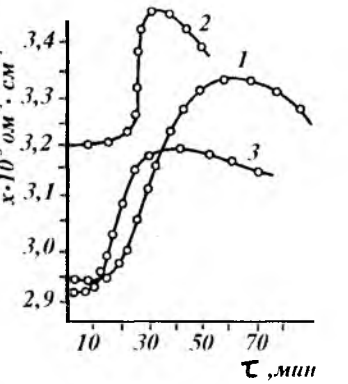
Ультрабинафша электрон спектрлари. T = 293 K, ПК (1); АИ (2) ва системалар: АИ-ПК аралаштирилган заҳоти (3); 30 минут ўтгандан сўнг (4) ва 1 соат ўтгандан сўнг (5); ПБ (6); ММА (7) ва ММА-ПБ (8). Моль/л: [мономер] = 4,6; [инициатор] = 0,075.

кислород сақлаган мономер ва пероксид эритмаларини бир-бирига қўшганда, дастлабки моддаларни нур ютилиш йўлидан юқори тўлқин узунлигига эга бўлган янги нур ютилиш йўли томон силжишининг ҳосил бўлишидир (3-расм).

Моддаларнинг реакцияга киришиши натижасида қутбланиш даражасининг ўзгариши мономер билан пероксид эритмалари аралашмаларини вақт давомида солиштирма электр ўтказувчанлик қийматини ўлчаш натижасида аниқланди. Натижалар шуни кўрсатдики, солиштирма электр ўтказувчанлик эгри чизиғининг максимумдан ўтиши ва аниқ учта бўлимлан иборат ҳолни ташкил қилиши кузатилди. Тажриба натижасида олинган тасвирдан кўриниб турибдики, қисқа вақтдаги бошланғич ҳолатда электр ўтказувчанлик қийматининг ўзгармаслиги система комплекс бирикманинг ҳосил бўлишини изоҳлайди. Кескин равишда электр ўтказувчанлик қийматининг кўтарилиши эса системада комплекс бирикманинг парчаланиши натижасида ион ҳолатига эга бўлган «*аддукт*» ни ҳосил бўлишидан далолат беради. Маълум қисқа вақтгача электр ўтказувчанликни ўзгармай қолиши эса ҳосил бўлаётган ва йўқ бўлаётган ионлар сонининг бир-бирига тенглашиши натижаси, электр ўтказувчанликнинг пасайиши системада полимерланиш жараёни бошланиб кетганини, яъни макромолекула занжирини ҳосил бўлаётганини ифодалайди (4-расм).

Комплекс бирикманинг ҳосил бўлиши билан боғлиқ реакцияда реакцияга киришаётган моддалар: мономер ва пероксид эритмаларини қўшган заҳоти ва маълум вақт оралиғида инфрақизил ютиш спектри орқали эритмада

ўзларини рўй бериши аниқланган. Мисол тариқасида, н-бутилметакрилат билан бензоил пероксид орасидаги ўзаро таъсирни қуйидагича талқин қилиш мумкин: н-бутилметакрилатнинг спектрида C=C боғини (1640 $см^{-1}$) ва C=O боғини (1730 $см^{-1}$) ифодалайдиган нур ютилиши кузатилади. Ўзаро реакцияга киришадиган ушбу икки модданинг эритмалари қўшилгач 30 дақиқа вақт ўтгандан сўнг бу аралашмани инфра-қизил спектрида C=O гуруҳининг нур ютилиши 1730 $см^{-1}$ дан 1700 $см^{-1}$ кичик тақрорийликка спектр ҳолати ўзгарган ҳолда силжиши кузатилади. Бу вазиятни системада донор-акцептор реакцияси содир бўлиши натижасида «н-бутилметакрилат-инициатор» комплексининг ҳосил бўлиши билан изоҳлаш мумкин. C=C боғи ва CH_2 — гуруҳида рўй бераётган ўзгаришларни эса комплекс бирикма ҳосил бўлишида қўш боғ боғланиш даражасининг ўзгариши билан ифодалаш мумкин. Ушбу аралашманинг икки соатдан сўнг олинган инфрақизил спектрида эса айтарли ўзгариш кузатилмади, лекин саккиз соатдан сўнг олинган спектрида эса аниқ ҳолда яна 1730 $см^{-1}$ да C=O гуруҳи намоён бўлди, лекин қўш боғни ифодалайдиган тўлиқ узунликдаги нур ютилиши соҳаси бутунлай йўқ бўлиб кетиши кузатилди.



4-расм. Солиштирма электр ўтказувчанлигининг вақт давомида ўзгариши, T = 293 K; ВП-ПК-системаси (1); АА-ПК системаси (2); ММА-ПБ системаси (3).

Бу ҳолат системада «мономер-инициатор» комплексининг парчаланиб, сарф бўлиб кетганини ва полимерланиш жараёни бутун системани қамраб олганига мисол бўла олади.

Стандарт оксидланиш-қайтарилиш потенциали ва ярим тўлқин қайтарилишни полярографик потенциали қийматларини келтириш билан мономер ва инициатор орасида борадиган донор-акцептор ўзаро таъсир натижасида электронни бир жойдан иккинчи жойга кўчишига сабаб бўлувчи ион-радикал ва радикалларнинг ҳосил бўлишини тасдиқлаш мумкин.

Симоб электродида акрил ва метакрил кислоталар қайтарилмайди. Бу бирикмаларда қўш боғнинг қутбланиши карбоксилдаги C=O — гуруҳи таъсири остида сусайтирилган. Аммо ушбу кислоталарнинг эфирлари углерод-углерод боғи бўйича қайтарилади.

Шуни таъкидлаб ўтиш лозимки, оксидловчиларга нисбатан пероксид бирикмалар: калий персульфати ва бензоил пероксиди қайтарувчи вазифасини бажарувчи бўлиши мумкин экан. Бундан ташқари мусбат индуктив эффектга эга бўлган эфир гуруҳидаги алкил радикалининг узайиши ҳисобига ярим тўлқин потенциали анча манфийлашиб қолади.

Калий персульфати ва бензоил пероксидини оксидланиш-қайтарилиш потенциалларининг қийматларини таққослаш шуни кўрсатдики, биз кўриб чиқаётган полимерланиш жараёнини комплекс бирикмалар билан инициирлашда электрон мономердан пероксид бирикмага — инициаторга ўтиши билан боради. Оралиқ донор-акцептор комплекснинг парчаланиши натижасида мономердан катион-радикал ҳосил бўлар экан.

Кейинги босқичда эса катион-радикалнинг парчаланиши натижасида катион ва радикал ҳосил бўлади.

Спектр маълумотларини таҳлил қилиш, полярографик маълумотлар — яримтўлқин потенциаллари, солиштирма электр ўтказувчанлигига асосланиб, таркибида гетероатом сақлаган мономерларнинг пероксидлар билан ўзаро таъсирини талқин қилишда уч асосий босқични алоҳида ажратиш мумкин: молекуляр комплекс бирикманинг ҳосил бўлиши, уни ион ҳолатдаги (аддукт) маҳсулотга парчаланиши ва эркин радикалнинг ҳосил бўлиши. Мисол тариқасида метакрил кислота эфирларининг инициатор билан комплекс бирикма ҳосил қилиш реакциясини олиш мумкин. Бунда электрон ўтиши натижасида эркин радикал ҳосил бўлишини 1, 4-донор-акцептор ҳалқасимон тасвир орқали ифодалаш мумкин.

Ҳосил бўлган эркин радикаллар, бирламчи актив марказ бўлиб, мономерларнинг полимерланишини паст ҳароратда боришини таъминлайди.

Радикалнинг ўзи 2, 2', 6, 6' — тетраметилпиперидил — N — оксид «радикал ушловчиси» ёрдамида билвосита ЭПР спектри орқали қайд қилинди.

2, 2', 6, 6' — тетраметилпиперидил — N — оксидни ўзи учун чизиқдан иборат спектрни беради, спектрнинг жадаллиги (интенсивлиги) эса вақт давомида ўзгармайди.

«Ингибитор-мономер-инициатор» системасида индукция вақтининг тугаши билан ингибиторга тааллуқли спектрнинг ўлчамлари чизиғи вақт давомида пасайиб боради. Бу ҳол системада донор-акцептор ўзаро таъсири натижасида ҳосил бўлаётган радикаллар билан боғлиқлиги тушунтирилади.

Қисқа яшаш даврига эга бўлган радикалларни ифодалаш учун нитрозобирикмалардан «спин тутқичи» сифатида фойдаланилади. ЭПР-спектрида «бензоилпероксиди-N, N диметил-п-нитрозоанилин» ва «винилсукцинимид-бензоил пероксиди-диметил-п-нитрозоанилин»лар қўшилган эритмаларда мультиплет сигнали қайд этилди, яъни нитрозобирикма билан инициатор орасида борадиган реакция индукция вақтисиз дарҳол рўй бериши кузатилди (5-расм).

«Бензоил пероксиди-диметил-п-нитрозоанилин» системасида сигналнинг шакли вақт давомида ўзгармай қолади. Аммо худди шу вақтда «винилсукцинимид-бензоил пероксиди-диметил-п-нитрозоанилин» системасида эса вақт давомида сигналда интенсивлик кўтарилиши, чўққи баландлигининг камайиши кузатилади.

Иккала сигналнинг жадаллиги аввал ошиши, сўнгра эса пасайиши ҳолати кузатилди. Шуни айтиб ўтиш лозимки, мономер қатнашмаган системада сигнал жадаллиги кескин равишда максимумда мономер қатнашган системага нисбатан тахминан икки марта, иккинчи чизиқ остидаги майдон эса тахминан 1,5 мар-

5-расм.

а — ЭПР-спектрлари, (Т) = 293 К; ТМПО (1); ВСИ-ПБ-ТМПО (2). *Моль/л*: [мономер] = 0,1; [инициатор] = $3^{\bullet}10^{-3}$; [ингибитор] = $5^{\bullet}$ 10 $^{-4}$; муҳит этанол: диоксан = 1:1. а-ПБ-ТМПО 10 минутдан сўнг (2); 20 минутдан сўнг (3) ва 30 минутдан сўнг (4); *б* — системалар: ПБ-ТМПО (*1*) ва ВСХ-ПБ-ТМПО вақт давомида (2).

та катта бўлиши кузатилди. Буни қуйидагича тушунтириш мумкин: «бензоил пероксиди-диметил-п-нитрозоанилин» системасида радикаллар жуда тез йиғилади ва 15—20 дақиқадан сўнг уларнинг миқдори максимум даражага етади. Сўнгра радикалларни бензоат (ёки фенил) радикаллари билан ёки ўзаро бир-бири билан бирлашиши натижасида ЭПР-спектрида сигналдаги жадалликнинг пасайиши кузатилади. «Инициатор-нитрозобирикма» системасига мономернинг киритилиши билан икки бир-бири билан рақобатлашадиган қуйидаги бензоил пероксиди билан «винилсукцинимид ва диметил-п-нитрозоанилин» системасида радикаллар ўз сигналини дарҳол берадилар. Худди шу вақтда комплекс ҳолатда боғланган «бензоил пероксиди-винилсукцинимид» системасида комплекс бирикманинг парчаланиши натижасида ҳосил бўлган оз яшайдиган радикалларни нитрозобирикма қамраб олади. Натижада маълум вақтдан сўнг барқарор радикаллар ҳосил бўлиши кузатилади. Бундан келиб чиқадики, «винилсукцинимид-бензоил пероксиди-диметил-п-нитрозоанилин» системаси сигналининг жадаллиги ўзгаришини ифодалайдиган эгри чизиқда 35—40 дақиқадан сўнггина максимум ҳолатга эришилади. Бунда максимумда радикалларни миқдори сезиларли даражада кам бўлади, чунки маълум миқдордаги радикаллар максимумга эришиш вақтигача ўзаро бир-бири билан бирикиб кетишга улгуради.

«Винилсукцинимид-бензоил пероксиди» комплексининг парчаланиши натижасида бензоат радикаллари билан бирга мономер радикаллари ҳам ҳосил бўлади. Уч компонентли система «мономер-инициатор-нитрозобирикма»нинг вақт давомидаги сигнали шаклининг ўзгариши бунинг далилидир. Реакциянинг бошида «бензоил пероксиди-диметил-п-нитрозоанилин» системасига тааллуқли радикаллар ҳосил бўлади. Шунинг учун уч компонентли «мономер-инициатор-нитрозобирикма» системасидаги сигнал шакли икки компонентли «бензоил пероксиди-диметил-п-нитрозоанилин» системасининг сигнал шаклига ўхшаб кетади. Сўнгра комплекс бирикманинг парчаланиши давомида «винилсукцинимид бензоил пероксиди-диметил-

n-нитрозоанилин» системасининг радикаллари ҳосил бўла бошлайди. Бу радикалларнинг сигнали устига «бензоил пероксиди-диметил-n-нитрозоанилин» системаси сигналининг чизиқлари устма-уст тушиб қолади.

Бу маълумотлардан, ҳақиқатан ҳам биз текшираётган системаларда «винилсукцинимид-бензоил пероксиди» комплексининг парчаланиши натижасида бензоат радикаллари билан бир вақтда мономер радикаллари ҳам ҳосил бўлиши мумкин деган хулосага келса бўлади.

ЭПР-спектроскопия усули билан вақт давомида 2, 2', 6, 6' тетраметилпиперидил-N-оксиднинг барқарор радикалининг сарф бўлишини кузатиш йўли билан «винилсукцинимид-бензоил пероксид» комплексининг (ингибитор иштирокидаги системада «мономер-инициатор-ингибитор») эркин радикалларга парчаланиш реакцияси ўрганилди. Олинган маълумотларни қайта ишлаш натижасида парчаланиш реакцияси тартиби ҳам N-винилсукцинимид, ҳам бензоил пероксиди бўйича аниқланди ва уларнинг қийматлари ҳам мономер, ҳам инициатор бўйича 1 га тенг эканлиги топилди. Маълум бир миқдорда парчаланиш реакциясининг тезлигини инициrлаш реакцияси тезлигига тенг деб қабул қилинса, у ҳолда бу қиймат 2,4–5,1.10^{-11} моль/л.с га тенг эканлиги ҳисоблаб аниқланади.

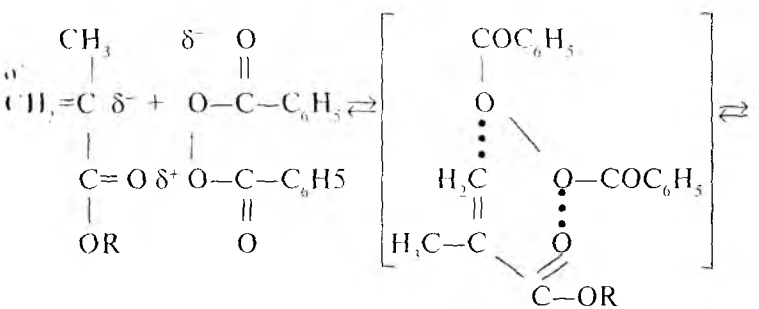
Дилатометрик усул билан топилган полимерлаш реакциясининг умумий тезлиги 5–8.10^{-5} моль/л.с га тенглиги аниқланди. Полимерланиш реакцияси тезлиги бўйича ва инициrлаш реакцияси тезлиги бўйича $\kappa_p/\kappa_0^{0,5}$ нинг нисбати 6—8 га тенглиги аниқланди. Занжир ўсиш реакциясининг тезлик константасини занжирни узилиш реакцияси тезлик константасига нисбатининг бундай катта қийматга эга бўлиши кам учрайди. Бу қиймат тахминан оддий радикал полимерланиш реакциясини шу катталиклар қийматига нисбатан икки маротаба юқоридир. Бу ҳол полимерланиш реакциясини донор-акцептор инициrлаш шароитида олиб борилганда макромолекула занжирининг узилиш реакцияси миқдори жуда кичик бўлишига сабаб бўла олади.

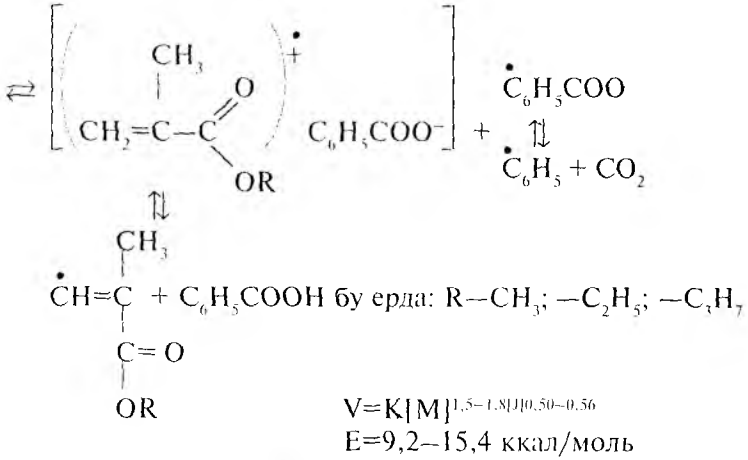
Таркибида гетероатом сақлаган мономерни пероксид бирикмалар билан ўзаро таъсиридан ҳосил бўладиган маҳсулотнинг баъзи бир термодинамик қийматларини олиш учун N-винилпирролидон билан калий персульфати орасида бўладиган реакцияни Бенеши-Хильдебранд тенгламасини график усулда ечиш йўли орқали комплекс бирикма ҳосил бўлиш реакциясини мувозанат константаси ва моляр экстинкция коэффициенти аниқланди. Комплекс бирикманинг моляр экстинкция коэффициенти ҳароратга боғлиқ эмас экан, комплекс ҳосил бўлиш реакциясининг мувозанат константаси эса ҳаттоки тор ораликда ҳам (10—20°С) ҳарорат ортиши билан ошиб боради. Мувозанат константаси билан ҳарорат орасидаги боғлиқликдан комплекс ҳосил бўлишининг қуйидаги термодинамик қийматлари аниқланади — комплекс ҳосил бўлиш иссиқлиги (ΔH), эркин энергиянинг ўзгариши (ΔF) ва энтропия (ΔS), термодинамик қийматлар реакция натижасида ҳосил бўлган комплекс бирикманинг барқарорлигидан дарак беради. Шуни айтиб ўтиш лозимки, реакциянинг мувозанат константасининг кичик қийматлари ва моляр экстинкция коэффициентининг эса катта қийматлари *донор-акцептор* ўзаро таъсир реакциялари учун тааллуқлидир, комплекс бирикма ҳосил бўлиши ва полимерланиш реакциясига киришаётган моддаларнинг бир-бири билан тўқнашиши эҳтимолини бошқариш йўли билан реакция тезлигини ошириш мумкин. Бу муаммо ҳароратнинг ўзгариши, муҳитни танлаш ва оз миқдорда сирт-актив моддаларни қўшиш йўли билан ҳал қилинади.

Ҳароратни 20° дан 30° гача ошириш билан полимерланиш тезлигини икки марта оширишга ва индукция даврини қисқартиришга муваффақ бўлинди.

Юқорида айтилганидек, радикал полимерланишни комплекс бирикма ҳосил бўлиши орқали инициrлаш системада ион-радикаллар ва радикалларнинг ҳосил бўлишига олиб келади. Бундан келиб чиқадики, донор-акцептор ўзаро реакциясида ҳам ионларнинг, ҳам радикалларнинг ҳосил бўлишида муҳитнинг қутблиги маълум миқ-

дорда узининг ижобий таъсирини кўрсатади. Таркибида азот ва кислород сақлаган мономерларнинг полимерланиш тезлигини ошириш ва унинг индукция вақтини бартараф этган ҳолда боришини таъминлаш учун бундай реакцияларни қутбли муҳитда пероксид бирикмалар иштирокида ва мономернинг фаоллигини оширувчи катионактив эмульгаторларни оз миқдорда қўшиш йўли билан амалга ошириш мумкинлиги тажриба асосида аниқланди. Тажриба асосида олинган кинетик маълумотларга кўра полимерланиш реакциясининг тезлиги системадаги моддаларнинг миқдорига боғлиқлик тенгламаси келтириб чиқарилди. Бу тенгламада мономер бўйича топилган реакция тартибидан ташқари радикал жараёнлар учун қабул қилинган тенглама билан ўзаро мослашади, лекин мономер бўйича реакция тартибининг бирга тенг бўлмай, балки ундан юқори бўлишининг асосий сабаби мономернинг маълум бир қисмининг макромолекула занжири ўсиш реакциясида иштирок этишидан ташқари инициpлаш жараёнида хам иштирок этишидир. Ҳисоблаб топилган жараённинг активланиш энергиясининг миқдори оддий радикал полимерлаш усули билан топилган активланиш энергиясининг қийматидан анча кичик эканлиги аниқланди. Буларнинг ҳаммаси ушбу полимерланиш жараёнининг *донор-акцептор* инициpлаш механизми билан боришини кўрсатади.





Шуни таъкидлаб ўтиш лозимки, «*таркибида гетероатом сақлаган мономер-инициатор*» системасида назарий ва амалий изланишлар жараёнлари тўла ҳал бўлмаган. Янада ҳам тўла-тўкис изланишларга муҳтождир. Таркибида икки ва ундан ортиқ турли хил гетероатом сақлаган мономерлар бўйича изланишлар олиб бориш бу йўналишда кенг йўлларни очиб беришига аминмиз.

1.3. Мономер моддаларнинг тузилиши ва уларнинг полимерланиш хусусиятлари

Юқорида айтиб ўтилганидек, полимерланиш реакциясига киришувчи моддалар таркибида қўш боғ ёки циклар бўлиши шарт. Таркибида битта қўш боғ бўлган моддаларга барча винил бирикмалар, альдегидлар, кетонлар, ацетилен ва унинг ҳосилалари мисол бўла олади. Бу бирикмаларда полимерланишга мойил қуйидаги боғлар бўлади:

$$>C=C<, \quad >C=N-, \quad >C=O, \quad -C\equiv C-$$

Таркибида иккита қўш боғ бўлган моддаларга дивинил бирикмалар (бутадиен, изопрен, хлоропрен) киради.

Циклик тузилишга эга бўлган мономерлар жумласига лактамлар — капролактам, энантлактам, этилен оксид, пропилен оксид ва бошқалар киради.

Мономерларнинг полимерланиш қобилияти, асосан, улардаги қўш боғларнинг жойлашиши ёки ҳолатига, уларни ташкил этувчи атом, группа ва уларнинг боғларидаги электрон булутларнинг тақсимланишига боғлиқдир.

Мономерларнинг тузилиши ҳамда полимерланиш қобилияти умумий назарий органик кимёнинг энг муҳим муаммолари қаторига киради. Ҳозирги вақтда органик кимёнинг бу соҳасида шунчалик кўп экспериментал маълумотлар йиғилганки, уларни назарий жиҳатдан таҳлил қилиб, моддаларнинг полимерланиш ёки полимерланмаслик хусусиятларини олдиндан айтиб бериш мумкин.

Амалда кўпчилик мономерларнинг полимерланиш энергияси 22,5 ккал/молдан кам бўлиб, улардан баъзиларининг қийматлари қуйидаги жадвалда келтирилган.

4-жадвал

Баъзи мономерларнинг полимерланиш энергияси (ккал/моль)

Мономер	$-\Delta H^*$	Мономер	$-\Delta H$
Этилен	22,25	Стирол	16,5
Винилацетат	21,3	Хлоропрен	16,2
Метилакрилат	18,7	Метакрил кислота	15,8
Акрил кислота	18,5	Винилиденхлорид	14,4
Изопрен	17,9	Метилметакрилат	13,0
Бутадиен	17,3	Изобутилен	12,5
Акрилонитрил	17,3	α — Метилстирол	9,0

* — ΔH система энтальпиясининг ўзгариши.

Жадвалдаги мономерлар полимерланиш энергиясининг «идеал» жараён энергиясидан (22,5 ккал/моль) камлигига, биринчидан, мономердаги қўш боғга ёндошган водород атомининг ўрнини оладиган атом ва группанинг таъсири, иккинчидан, полимер ҳосил бўлишидаги фазовий қийинчиликларнинг мавжудлиги сабаб бўлади. Масалан, стирол молекуласидаги қўш боғнинг π электрони бен-

золдаги π электронлар билан ёндошган бўлиб, бунинг натижасида полимерланиш энергиясининг камайиши 3,2 ккал/мол га тенг.

Баъзи ҳолларда фазовий қийинчиликлар натижасида йўқолаётган энергиянинг миқдори шунчалик каттаки, термодинамик нуқтаи назардан мономер полимерга айланмаслиги ҳам мумкин. Шундай мономерга 1,1-дифенилэтилен, винилиденбромид, 1,2-дихлорэтиленлар мисол бўла олади.

Маълумки, винил ва дивинил бирикмаларнинг полимерланиши махсус инициаторлар ёки катализаторлар иштирокида бориб, уларнинг полимерланиш тезлиги радикалли ва каталитик полимерланиш механизмларига қараб ҳар хил бўлади.

Радикалли полимерланишни характерловчи уч элементар реакция, яъни *ўсувчи занжирнинг пайдо бўлиши, занжирнинг ўсиши ва узилиши* ҳар хил тезлик билан давом этади ва улар одатда, қуйидаги реакция билан ифодаланади:

Ўсувчи занжирнинг пайдо бўлиши:

$$\dot{R} + CH_2 = \underset{\displaystyle R}{\underset{|}{CH}} \rightarrow R - CH_2 - \underset{\displaystyle R}{\underset{|}{\dot{C}H}}$$

Занжирнинг ўсиши:

$$\sim CH_2 - \underset{\displaystyle R}{\underset{|}{\dot{C}H}} + nCH_2 = \underset{\displaystyle R}{\underset{|}{CH}} \xrightarrow{Ko} \sim (CH_2 - \underset{\displaystyle R}{\underset{|}{CH}})n - CH_2 - \underset{\displaystyle R}{\underset{|}{\dot{C}H}}$$

Занжирнинг узилиши:

$$\sim CH_2 - \underset{\displaystyle R}{\underset{|}{\dot{C}H}} + \underset{\displaystyle R}{\underset{|}{\dot{C}H}} - CH_2 \sim \rightarrow \sim CH_2 - \underset{\displaystyle R}{\underset{|}{CH}} - \underset{\displaystyle R}{\underset{|}{CH}} - CH_2 \sim$$

$$\xrightarrow{Ky} \sim CH = \underset{\displaystyle R}{\underset{|}{CH}} + \underset{\displaystyle R}{\underset{|}{CH_2}} - CH_2 \sim$$

Занжирнинг узатилиши:

$$\sim CH_2 - \underset{\displaystyle R}{\underset{|}{\dot{C}H}} + HX \xrightarrow{Kx} \sim CH_2 - \underset{\displaystyle R}{\underset{|}{CH_2}} + X^{\bullet}$$

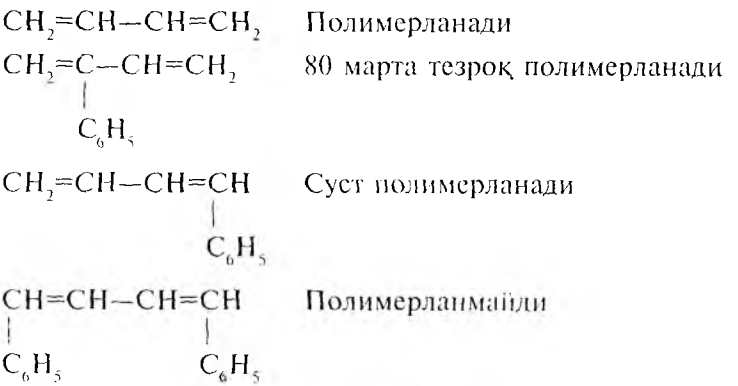
Бу ерлари ўсиш, узилиш ва узатилиш константалари — K_o, K_y, K_x ларни полимерланиш реакциясининг кинетикасини аниқлаш орқали топилади. Бу константаларнинг миқдорий қийматини аниқлаш учун системадаги мономернинг 5–6 фоизигина полимерга айланиши шарт.

Демак, қисқача қилиб айтганда, мономернинг полимерланиш қобилияти унинг стерик (геометрик) тузилишига, ундаги боғларнинг жойлашиши ва қутбланишига боғлиқ. Масалан, этилен ва унинг ҳосилаларида ўринбосар радикалларнинг катталашиши билан мономернинг полимерланиши учун қўшимча фазовий қийинчиликлар туғилади. Чунки ўсишга мойил, бироқ ўлчамлари катта ўрин радикаллар мономер молекулалари билан кам тўқнашади. Айни вақтда, мономердаги ўринбосар группаларнинг ҳажми шунчалик катта бўлиши мумкинки, унда занжирнинг ўсишига, яъни полимер модда ҳосил бўлишига ҳеч имконият қолмайди.

Қўш боғлар ва улар қошидаги ўринбосар группаларнинг ёндошишлик таъсири таркибида икки қўш боғ бўлган моддаларда кучлироқ бўлади. Жумладан, бутадиенда π электрон булутлар қўш боғ атрофида кўпроқ ва оддий боғ атрофида камроқ тўпланади:

$$\overset{1}{CH_2} = \overset{2}{CH} - \overset{3}{CH} = \overset{4}{CH_2}$$

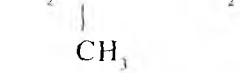
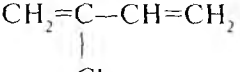
Бу ҳол шуни кўрсатадики, бирикиш реакциялари, асосан 1 ва 4-группалар бор жойда содир бўлади. 2-углерод атомига ўринбосар киритиш 3 ва 4-углерод атомлари орасидаги қўш боғ активлигини оширади, 1 ва 2-углерод атомлари орасидаги боғ активлигини эса сусайтиради. Диолефин моддалар, айниқса, бутадиен, изопрен, хлоропрен олефинларга ўхшаб осонлик билан полимерланади. Улар ҳосилаларининг ҳам полимерланиш активлиги ўринбосар группанинг ҳолати ва ўлчамларига қараб ўзгаради. Масалан, 2-углерод атоми қошидаги ўринбосар мономернинг полимерланиш қобилиятини ошириб юборади, 1-углерод атоми қошидаги ўринбосар эса полимерланиш қобилиятини сусайтиради, баъзан мутлақо тўхтатиб ҳам қўяди:

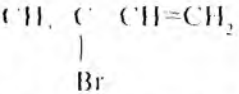


Дивинил ҳосилаларида эса ўринбосар сифатида галоген атомлари олинса мономернинг реакцион қобилияти алкил ва арил группалари олингандагига нисбатан кескин ортади, бу ҳолда ҳам 2, 3-ҳолатдаги галоген ўринбосарлар мономернинг полимерланиш қобилиятини оширади, 1, 4-ҳолатдагилари эса сусайтиради.

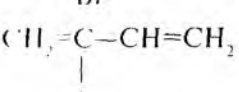
Ҳар хил галоген атомларининг ўринбосарлик хусусиятлари солиштирилганда, таркибида йод атоми бор бўлган мономерларнинг полимерланиш қобилияти кучли, бром атоми борлариники ундан кучсизроқ ва хлор атоми борлариники эса янада кучсиз эканлигини кузатиш мумкин, яъни мономерларнинг реакцион қобилияти галоген атомларининг ўлчамлари ва манфий зарядларининг миқдорига чамбарчас боғлиқдир.

Агар изопреннинг полимерланиш тезлиги шартли равишда бирга тенг деб олинса, ундаги метил группани галогенларга алмаштириш мономернинг полимерланиш тезлигини қуйидагича оширади:

Мономерлар	Полимерланиш тезлиги (шартли бирлик)
	1
	700



1000

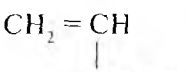


1500

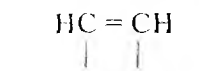
Мономер молекуласида қўш боғларнинг қутбланиш даражаси ўринбосар группаларнинг асимметрик жойлашишига қараб кучайиб боради. Масалан, винилиденхлоридни полимерлаш учун винилхлоридни полимерлаганга қараганда анчагина кам энергия талаб қилинади. Дихлорэтилен ва винилиденхлорид ўзаро солиштирилса дихлорэтиленнинг тузилиши ва ўринбосарларнинг қўш боғга нисбатан симметрик жойлашганлигини кўриш мумкин. Бундай симметрик моддаларда қўш боғнинг қутбланиши кутилмайди ва шу сабабли ҳозиргача бу моддаларнинг полимери олинмаган.

Худди шунга ўхшаш, мономерларнинг қутбланиш шартлари ва полимерланиш хусусиятларини қуйидаги мисолларда кўриш мумкин:

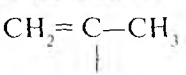
Осон полимерланади



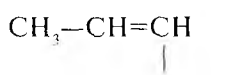
Полимерланмайди



Акрил кислота



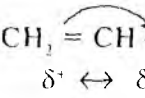
Малеин кислота



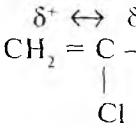
Метакрил кислота

Кротон кислота

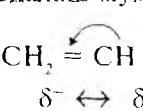
Мономердаги қўш боғнинг қутбланиши натижасида мономер диполь тузилишига эга бўлиб қолади ва унда диполь момент вужудга келади. Масалан, винилхлоридда электронофил хлор атомининг таъсири остида электронларнинг зичлиги қуйидаги тартибда ўзгаради ва маълум миқдордаги диполь момент вужудга келади.



Винилиденхлоридда эса электрон зичлиги галоид атомларига томон кўпроқ сурилган бўлади, шунинг учун ҳам унинг диполь момент миқдори каттароқ қийматга эгадир.



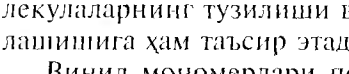
Бундай ўринбосарларга қарама-қарши ўлароқ, арил, алкил, алкокси группалар баъзи мономерларнинг қўш боғларидаги электрон зичлигини орттиради. Бундай мономерларга пропилен, оддий винил эфирлар, изобутилен ва бошқалар мисол бўла олади. Бу хил мономерларнинг қўш боғида электрон зичлигининг ортишини қуйидаги схема билан ифодалаш мумкин:



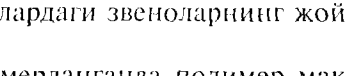
Мономер таркибидаги қутбланувчи ўринбосар группалар полимерланиш тезлигини оширибгина қолмай, макрорадикалларнинг тузилишига ҳам таъсир кўрсатади, яъни бундай мономер полимерланганда макромолекуланинг сўнгги звеноси ҳам қутбланиб, янгидан-янги мономер молекулалари унга ориентирланган ҳолда бирикади.

Умуман, қутбланувчи ўринбосарлар полимерланиш жараёнида фақат стерик фактор бўлиб қолмай, макромолекулаларнинг тузилиши ва улардаги звеноларнинг жойлашишига ҳам таъсир этади.

Винил мономерлари полимерланганда полимер макромолекуласининг тузилиши икки хил: 1,2-бирикиш ва 2,2-бирикиш схемаларида бўлиши мумкин:



1, 2 — бирикиш схемаси



2, 2 — бирикиш схемаси

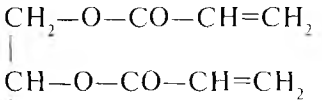
Мономер молекулалари макрорадикалга 1,2-схема ёки, бошқача айтганда, «*боши думига*» схемаси бўйича бирикканда метилен группаси ҳеч қандай қўшимча стерик қийинчилик туғдирмайди ва бундай радикалларнинг пайдо бўлиши учун кам энергия керак бўлади. Бундан ташқари, мономердаги ўринбосар осон қутбланадиган бўлса, мономердаги ҳар иккала углерод атомларининг $(-\underset{\displaystyle X}{\underset{|}{CH}}-CH_2-)$ электрон зичлиги турлича бўлади ва шунинг учун ҳам 1,2-схема билан бирикишга мойил бўлади. Баъзи ҳолларда мономер таркибида қутбланадиган ўринбосар бўлишига қарамай, 2,2-бирикиш тартиби, яъни «*думи-думига*» схемаси бўйича бирикиш ҳам учраб туради. «*Думи-думига*» схемаси бўйича бирикиш, айниқса, ҳарорат кўтарилиши билан кучайиб боради.

Мономернинг таркибига, ундаги боғларнинг хусусиятларига қараб чизиқсимон, тармоқланган ёки фазовий тузилишдаги макромолекула ҳосил бўлади.

Таркибида биргина қўш боғ бор ва барқарор тузилишга эга бўлган мономерлар полимерланганда фақатгина *чизиқсимон* полимер молекулалари ҳосил бўлади.

Агар винил мономерлари таркибида енгил кўчувчи ўринбосар атом бўлса, у вақтда иккиламчи жараёнлар кетиб, натижада тармоқланган макромолекулалар ҳосил бўлади. Масалан, винилхлорид полимерланганда ўсувчи макромолекуладан хлор атомлари ажралиши натижасида янги ўсувчи марказлар пайдо бўлади ва шулар ҳисобига полимерланиш давом этиб, пировардида тармоқланган макромолекулалар ҳосил бўлади. Агар мономер таркибида реакцияга кириши қобилияти бир хил икки ва ундан кўп қўш боғ бўлса, уларнинг ҳаммаси полимерланиш реакциясида қатнашиб, кўпинча, фазовий тузилишга эга бўлган, эритувчиларда эримайдиган, иссиқдан суюқланмайдиган полимер ҳосил бўлади.

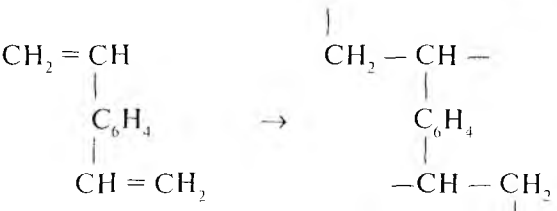
Бундай мономерларга қуйидагилар мисол бўла олади:



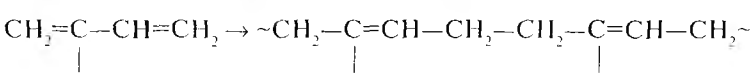
Глицеринтриакрилат

Диаллилфталат

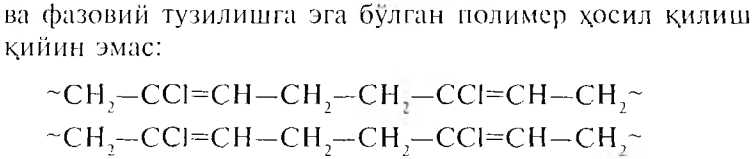
Бу типдаги мономерлардан шундай макрорадикаллар ҳосил бўладики, уларнинг полимерланишида барча мономерлар реакцияга киришиб, фазовий тузилишдаги макромолекулалар ҳосил бўлгунча давом этади. Масалан, дивинилбензолнинг полимерланишини кўрайлик:

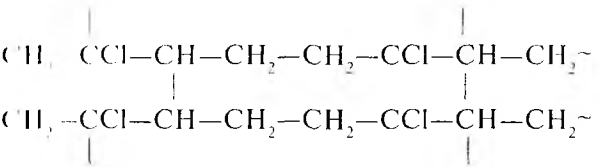


Дивинил мономерлар ҳам ўзининг кимёвий таркиби ва тузилишига қараб ҳар хил шароитда полимерланади. Бундай мономерларнинг полимерланишида занжирнинг ўсиши фақатгина битта қўш боғнинг очилиши билан боғланади. Демак, дастлаб чизиқсимон макромолекула ҳосил бўлиб, сўнгра иккинчи қўш боғ очилгандан сўнг, молекула ўртасида янги қўш боғ ҳосил бўлади:



Кейинчалик полимерланиш шароитини ўзгартириш орқали макромолекулада қолган қўш боғларни ҳам очиш ва фазовий тузилишга эга бўлган полимер ҳосил қилиш қийин эмас:





Макрорадикалларнинг ўсиши реакциянинг дастлабки даврида доимий ва бир хил тезликда бўлиб, реакциянинг охирларида сусайиб боради. Чунки реакциянинг тугалланиш даврида системадаги мономерлар концентрацияси анча камайиб, уларнинг қовушоқлиги бир неча юз марта ортиб кетади. Масалан, винилацетат макрорадикалларининг ўсиш тезлиги системалари барча мономернинг 57 фоизи полимерга айлангандан сўнг деярли 3 марта, 65 фоизи полимерга айлангандан сўнг эса 22 марта камаяди. Худди шунга ўхшаш, бутилметакрилатнинг полимерланишида унинг 20 фоизи полимерга айланганда занжирнинг ўсиш тезлиги 4 марта, 70 фоизи полимерга айланганда эса тахминан 700 марта камаяди. Ўсаётган макромолекулаларнинг активланиш энергияси 5–8 ккал/мол га тенг бўлиб, дастлабки пероксид инициаторлардан ҳосил бўлувчи радикалларнинг активланиш энергиясидан деярли 4–5 марта камроқ бўлади.

1.4. Занжирнинг узатилиши

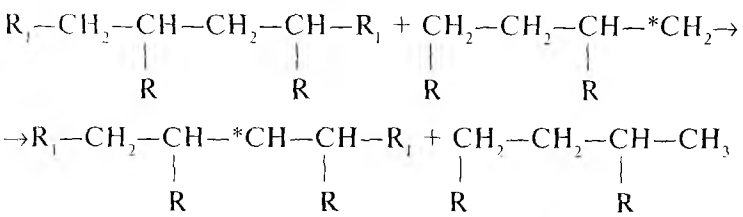
Занжирнинг узатилиши таркибида осон кўчувчи атом ва группалар бўлган мономерларнинг полимерланишига ҳамда эритувчи модда иштирокида полимерланиш жараёнларига хос хусусиятдир.

Бу жараёнларда ўсувчи макрорадикал мономер ёки полимер занжирининг осон кўчувчи атом ва группасини ўзига бириктириб олиб тўйинади. Натижада тўйинган полимер макромолекуласи ва эндигина ўсишга бошловчи янги эркин радикал ҳосил бўлади.

Демак, занжирнинг узатилишида макромолекуланинг ўсишдан тўхташи ўсувчи кинетик занжирни бутунлай йўқотиб юбормайди. Занжир узатилишидан ҳосил бўлган эркин радикалнинг реакцияга киришиш қобилияти дастлабки

эркин радикалларнинг активлигидан қолишмайди ва худди улар каби полимерланиш реакциясини бошлай олади.

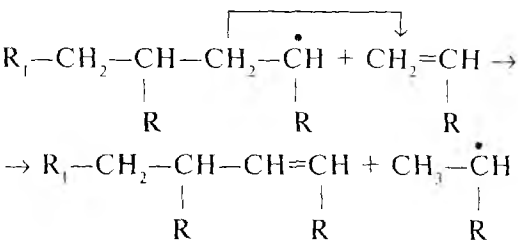
Агар занжирнинг узатилишида илгарироқ ҳосил бўлган макромолекулалар қатнашса, уларнинг айрим звеноларидан водород ва галоид атомлари ажралади, ўсувчи макрорадикал шу атомларни бириктириб олиб тўйинади. Натижада макромолекула қайтадан макрорадикалга айланиб, унинг жуфтланмаган электрони углерод атоми занжир звеноларининг бирида бўлади, яъни:



Одатда бундай макрорадикалларнинг ўсиши натижасида тармоқланган тузилишдаги полимер занжири ҳосил бўлади.

Занжирнинг узатилиш тезлиги ҳарорат кўтарилиши билан ортади. Масалан, стирол 130°С да полимерланганда ҳам полимер занжирининг узатилиши кузатилмайди ва асосан чизиқсимон тузилган полистирол ҳосил бўлади. Винилацетат полимерланганда эса 45—50°С даёқ тармоқланган макромолекулалар ҳосил бўлади.

Баъзан занжирнинг узатилиши ўсувчи макрорадикал билан мономер орасида ҳам содир бўлади:



Эритувчи моддалар иштирокида занжирнинг узатилиши эритувчи модда молекулалари билан ўсувчи эркин радикалларнинг тўқнашишидан келиб чиқади. Натижада

ўрин радикал эритувчи модда молекуласига ўтади. Бундай эритувчилар жумласига галоид алкиллар, хлорли ва бромли органик бирикмалар ва бошқалар киради. Занжирнинг бундай эритувчилар иштирокида узатилишини қуйидагича кўрсатиш мумкин:

$$R_1-CH_2-\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{C}}H-CH_2-\overset{\displaystyle \bullet}{\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{C}}}H + CCl_4 \rightarrow$$

$$\rightarrow R_1-CH_2-\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{C}}H-CH_2-\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{C}}HCl + \overset{\displaystyle \bullet}{C}HCl_3$$

Баъзи ҳолларда занжирнинг эритувчи орқали узатилиши натижасида активлиги кам радикаллар ҳосил бўлиб, улар янги полимерланиш реакциясини бошлай олмайди. Бундай радикаллар ўзаро бирикиб полимер занжирининг ўсишдан тўхташига, яъни узилишига сабаб бўлади.

Шундай қилиб, полимернинг полимерланиш даражаси реакциянинг ўсиш тезлигига тўғри пропорционал, занжирнинг узилиш ва узатилиш тезлигига эса тескари пропорционалдир. Демак, полимерланишни эритувчи моддалар иштирокида олиб бориб полимернинг ўртача молекуляр массасини камайтириш мумкин. Амалда реакция ҳароратини ўзгартириш, занжир узатувчи моддалар қўшиш орқали полимерларнинг ўртача молекуляр массасини назорат қилиб туриш мумкин. Бундай моддалар полимерланиш жараёнининг *регуляторлари* деб аталади.

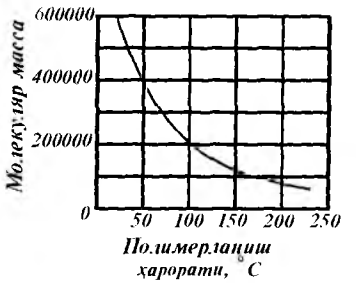
Турли полимер радикалларининг эритувчи моддалар орқали узатилиш реакциясининг тезлиги қуйидаги тартибда бўлади: тўрт хлорли углерод > дихлорэтан > толуол > этилбензол > меркаптанлар > феноллар > гидрохинон > аминлар.

Махсус эритувчилар *танлаш*, полимерланиш жараёнида ҳарорат, босим, инициатор миқдори ва тури кабиларни ўзгартириш йўли билан олигомерлар синтез қилиш мумкин. Янгидан-янги моддалар синтез қилишнинг бу усули *теломерланиш* деб аталади ва сўнгги вақтларда тобора кўпроқ аҳамиятга эга бўлмоқда. Бунга мисол қилиб эти-

лен билан тўрт хлорли углерод орасидаги реакцияни келтириш мумкин:

$$n(CH_2=CH_2) + CCl_4 \rightarrow Cl-(CH_2-CH_2-)n\ CCl_3$$

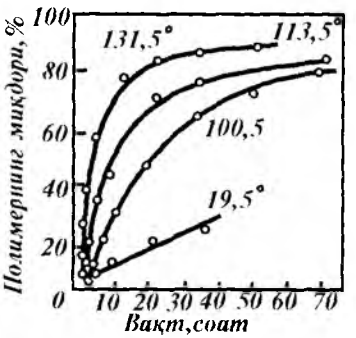
Теломерланиш реакциясини қўллаш натижасида тўйинмаган бирикмалардан янгидан-янги ва мураккаброқ молдалар олиш имконияти туғилди. Жумладан, юқорида келтирилган мисолда этиленнинг моляр миқдорига қараб, полимерланиш даражаси 2, 3, 4 ва ундан ортиқ бўлган теломерлар олинади ҳамда улардан окси ёки аминокислоталар синтез қилиниб, юқори молекуляр полимерлар олинмоқда.



6-расм
Полимерланиш ҳароратининг полистирол молекуляр массасига таъсири.

Полимерланиш жараёнига ҳароратнинг таъсири. Инициатор иштирокида борувчи полимерланиш жараёнининг умумий активланиш энергияси 20—22 ккал/моль атрофида бўлиб, бунда реакция ҳароратини 10°С га ошириш полимерланиш тезлигини 2—3 баравар кўпайтиради (6-расм).

Стиролнинг 20°С да бензоил пероксид иштирокида ва азот гази муҳитида полимерланиши деярли бир йил давом этиб, олинган полистиролнинг ўртача молекуляр оғирлиги 550000 атрофида бўлади. Агар шу реакция 120°С да олиб борилса 24 соатда тугайди (7-расм).



7-расм.
Стиролнинг турли ҳароратда полимерланиш кинетикаси.

Лекин полимернинг ўртача молекуляр массаси 167000 дан ошмайди.

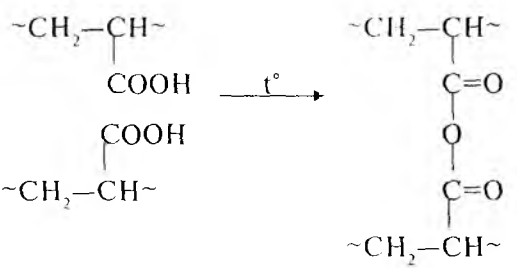
Шунга ўхшаш, метилметакрилат 100°С да полимерланса, полимерланиш даражаси 10500, 130°С да полимерланса полимерланиш даражаси

7150 ва 150°С да эса 5150 бўлган полиметилметакрилат олинади.

Полимерланиш жараёнида ҳароратнинг кўтарилиши, полимернинг ўртача молекуляр массасини камайтирибгина қолмай, ундаги паст молекуляр бирикмалар фракцияси миқдорини ҳам кўпайтириб юборади. Шунинг учун ҳам мономерларни блок усулида полимерлаганда мономер қовушоқлигининг ортиб бориши ва реакцияда чиқаётган иссиқликнинг полимер занжирларига салбий таъсир этиши полимер молекуляр массасининг камайишига ва полидисперслигининг ортишига сабаб бўлади.

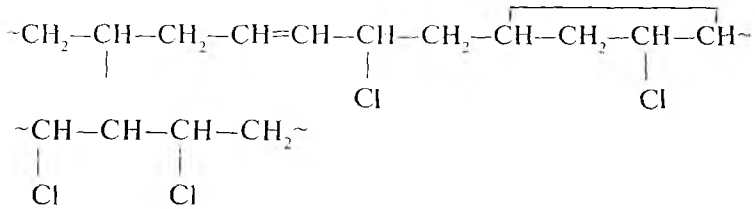
Полимерланишни юқори ҳароратда олиб бориш занжирда мономер звеноларининг тартибсиз жойлашишига, яъни битта макромолекуланинг ўзида мономерлар «думи-думига» ва «боши-думига» тартиби билан бирикишига сабаб бўлади. Бундан ташқари, юқори ҳароратда макромолекулалар қисман деструкцияланади ва натижада полимернинг баъзи физик-механик хоссалари ёмонлашади. Бундай деструкцияланишда полимердаги баъзи осон кўчувчи атом ва группалар ажралиб, уларнинг ўрнида эркин радикаллар пайдо бўлади ва натижада *тармоқланган макромолекулалар* ҳосил бўлади.

Таркибида функционал группалар бўлган макромолекулаларни юқори ҳароратда иккиламчи реакцияга учратиб «тикиш» ва циклик ангидридлар ҳосил қилиш яхши ўрганилган. Масалан, полиакрил кислота юқори ҳароратда ўзидан бир молекула сув ажратиб, полимер ангидрид ҳолатига ўтади:



Поливинилхлорид эса ҳароратнинг кўтарилиши билан ўзидан хлорид кислота ажратиб, бир қанча мураккаб

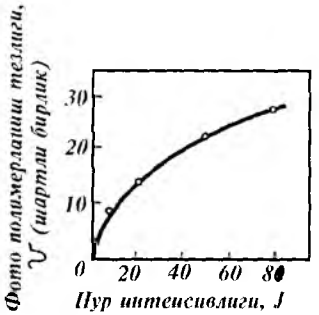
ўзгаришларга, жумладан, макромолекулаларда қўш боғлар циклланиш ва кўндаланг боғлар воситаси билан «тикилиш» реакциясига учрайди:



Макромолекуланинг юқори ҳароратда деструкцияланиши кислород иштирокида айниқса кучаяди ва эркин радикаллар кислород билан ўзаро таъсир этиб пероксид группалар ҳосил қилади. Бундай группалар полимерларни оксидлаб, уларнинг ўртача молекуляр оғирлигини камайтиради. Масалан, 20°С да ва азот гази муҳитида полимерланган полистиролнинг молекуляр массаси 550000 га тенг бўлса, худди шу шароитда кислород муҳитида олинган полистиролнинг молекуляр массаси 200000 атрофида бўлади.

Худди шундай ҳодисалар этилметакрилат, винилхлорид, акрилонитрил ва бошқа мономерларнинг полимерланиш жараёнларида ҳам кузатилган (8, 9, 10-расмлар).

Эритувчи модда муҳитида полимерланиш жараёнининг тезлиги мономернинг концентрациясига боғлиқ. Концентрация ортиши билан реакциянинг тезлиги ва полимернинг молекуляр массаси ортиб боради.

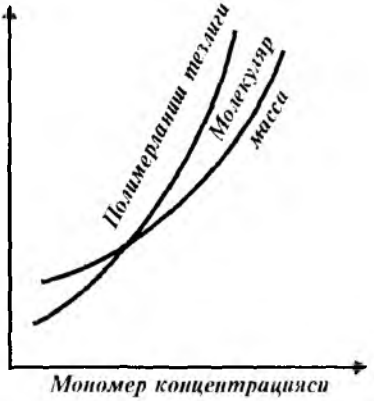


8-расм.
Фотокимёвий полимерланиш тезлигининг нур интенсивлигига боғлиқлиги.

9-расм.
Инициатор концентрациясининг полимерланиш тезлигига ва полимернинг молекуляр массасига таъсири.

Яна шуни қайд қилиш керакки, эритувчи модда сифатида ишлатиладиган кўпчилик органик бирикмалар реакцияда қатнашиб, занжирнинг узатилишига сабаб бўлади.

Босим оширилганда ҳам полимерланиш тезлиги ортади. Айниқса, 3000—5000 атмосфера босимда полимерланиш тезлиги 5—10 марта ортади, аммо полимернинг молекуляр оғирлиги деярли ўзгармайди.



10-расм.
Полимерланиш тезлиги ва полимер молекуляр массасининг мономернинг концентрациясига боғлиқлиги.

1.5. Сополимерланиш реакциясининг асосий қонунлари

Икки ва ундан ортиқ тур мономерларнинг биргаликда полимерланиш реакцияси *сополимерланиш* реакцияси деб, ҳосил бўлган полимер эса *сополимер* деб аталади.

Сополимерланиш реакцияси нсталган талабларга жавоб бера олувчи полимерлар синтез қилишда энг асосий усул ҳисобланади, чунки бунда мономерларнинг сон ва хилларини, миқдорий нисбатларини ўзгартириш орқали турли хоссаларга эга бўлган сополимер олиш мумкин.

Сополимерланиш реакциясида ҳар қандай мономер иккинчи компонент сифатида қатнашиб, ҳосил бўладиган полимерни ўзига хос янги хусусиятлар билан бойитади ва полимернинг физик-кимёвий хоссаларини ўзгартиради. Масалан, полимердаги молекулалараро таъсир кучларини камайтириш йўли билан унинг эрувчанлигини ва пластиклигини ошириш амалда кўп қўлланилади. Агар икки мономернинг биргаликда полимерланиш қонунларига назар солсак, ҳосил бўладиган макромолекуланинг таркибини аниқлаш қанчалик қийин эканлигини кўрамиз, чунки реакцияда қатнашаётган турли мономер молекулаларининг реакцияга киришиш қобилияти турлича бўлади.

Шунинг учун ҳам сополимерланиш гомополимерланишга қараганда мураккаброқ қонунларга бўйсунади ва бошқача кинетик жараёнлар билан ифодаланади.

Полимерланиш қобилияти ҳар хил бўлган икки мономер аралашмасини инициатор иштирокида сополимерлаш натижасида ҳосил бўлган макромолекулаларнинг таркибида ҳар иккала мономер звеноларини ҳам учратиш мумкин. яъни бунда ўсувчи (эркин радикалли) занжир реакцияда иштирок этувчи мономерларнинг ҳар иккаласи билан ҳам реакцияга киришган бўлади.

Сополимерланишда А ва В мономерлардан эркин радикаллар ҳосил бўлиш тезлиги $K_д$ ва $K_в$ билан белгиланади. Уларнинг қиймати А ва В мономерларнинг инициарлаш тезлигига боғлиқ бўлади. Сополимерланишда занжирнинг ўсиши, оддий полимерланишдагидан фарқ қилиб, тўртта реакция билан, бу реакцияларнинг ҳар бири эса ўзига хос тезлик константаси билан характерланади. Занжирнинг бундай ўсиш реакцияларини қуйидаги схемалар орқали ифодалаймиз:

$$I \sim A-A-B-A-\dot{A} + A \xrightleftarrows{K_{aa}} \sim A-A-B-A-A-\dot{A}$$

$$II \sim A-A-B-A-\dot{A} + B \xrightleftarrows{K_{ab}} \sim A-A-B-A-A-\dot{B}$$

$$III \sim A-A-B-A-A-\dot{B} + B \xrightleftarrows{K_{bb}} \sim A-A-B-A-A-B-\dot{B}$$

$$IV \sim A-A-B-A-A-\dot{B} + A \xrightleftarrows{K_{ba}} \sim A-A-B-A-A-B-\dot{A}$$

Бу схемаларда системада содир бўладиган ҳар бир реакциянинг тезлик константаси «К» ҳарфи билан белгиланган, жумладан:

K_{aa} — учида А мономери бўлган ўсувчи полимер радикали билан А мономер молекуласи орасидаги реакциянинг тезлик константаси;

K_{ab} — учида А мономери бўлган ўсувчи полимер радикали билан В мономер молекуласи орасидаги реакциянинг тезлик константаси;

K_{bb} — учида В мономери бўлган ўсувчи полимер радикали билан В мономер молекуласи орасидаги реакциянинг тезлик константаси;

K_{ba} — учида В мономери бўлган ўсувчи полимер радикали билан А мономер молекуласи орасидаги реакциянинг тезлик константаси.

Бу реакциялардан қайси бирининг тезлиги каттароқ бўлса, ҳосил бўлаётган сополимернинг таркиби ҳам, асосан, ўша реакцияга мувофиқ келади.

Сополимерланишда ҳам гомополимерланишдаги каби қуйидаги 3 хил узилиш реакциялари содир бўлади:

$$\text{V} \quad \sim A^{*} + A^{*} \sim \xrightarrow{K_{pa}} \sim A{-}A \sim$$

$$\text{VI} \quad \sim B^{*} + B^{*} \sim \xrightarrow{K_{pb}} \sim B{-}B \sim$$

$$\text{VII} \quad \sim A^{*} + B^{*} \sim \xrightarrow{K_{pab}} \sim A{-}B \sim$$

Буларда:

K_{pa} — учида А мономери бўлган икки полимер радикалларининг ўзаро учрашиб, ўсишдан тўхташ реакциясининг тезлик константаси;

K_{pb} — учида В мономери бўлган икки полимер радикалларининг ўзаро учрашиб, ўсишдан тўхташ реакциясининг тезлик константаси;

K_{pab} — учида А ва В мономерлари бўлган икки хил полимер радикалларининг ўзаро учрашиб, ўсишдан тўхташ реакциясининг тезлик константаси.

Умуман, сополимерланиш реакциясининг бошланғич даврида узилиш реакциялари шу даврдаги ўсиш реакцияларига қараганда шунчалик суст борадики, улар макромолекуланинг ҳосил бўлишига ҳеч қандай таъсир кўрсатмайди дейиш мумкин.

Шунинг учун ҳам А ва В мономерларнинг полимер занжирига бирикиш тезлигини қуйидаги тенгламалар (1,2) билан ифодалаш мумкин:

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

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

Агар системада вақт бирлиги ичида пайдо бўлаётган ва сарфланаётган А радикаллар миқдори ўзаро тенг бўлса, яъни А радикаллар сони вақт бирлиги ичида ўзгармаса, бу радикал учун стационарлик тенгламалари қуйидагича ёзилади:

$$V_{iA} + K_{ba}(B')(A) = K_{ab}(A')(B) + \\ + K_{aa}(A')(A') + K_{pab}(A')(B') \quad (3)$$

Худди шундай шарт билан В радикалининг стационарлик тенгламаси тузилади:

$$V_{iB} + K_{ab}(A')(B) = K_{ba}(B')(A) + \\ + K_{bb}(B')(B') + K_{pba}(A')(B') \quad (4)$$

Бу тенгламаларда:

V_{iA}, V_{iB} — занжирнинг А ва В мономерлардан боғланиш тезлиги.

Полимер занжирининг ўсиш даврида А радикалнинг В радикалга ва В радикалнинг А радикалга ўтиш эҳтимоллиги (II ва IV реакцияларга биноан), шу занжирнинг узилиш эҳтимоллигидан кўп бўлади. Шунинг учун ҳам стационарлик тенгламалар (3) ва (4) да полимер занжирининг узилишини ифодаловчи қисмларни тушириб қолдириш мумкин.

Шу билан бир қаторда А радикалнинг В га ва В радикалнинг А га айланиш тезлиги А ва В мономерларнинг инициpланиш тезлигига қараганда кўпроқдир, яъни А мономернинг В радикалга В мономернинг А радикалга бирикиш тезлиги инициpланиш реакцияси тезлигидан ортиқроқдир:

$$V_{iA} < K_{ba}(B')(A) \text{ ва } V_{iB} < K_{ab}(A')(B)$$

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

$$K_{ab}(A')(B) = K_{ba}(B')(A) \quad (5)$$

Бу тенгламада A → B ва B → A ўзгаришлар тезлиги ўзаро тенг ва бу тенглик сополимерланиш реакциясининг асосий шартларидан биридир.

Агар бу шарт сақланмаса, яъни (3) ва (4) тенгламалар (5) тенгламага келтирилмаса, у ҳолда сополимерланиш реакцияси содир бўлмасдан, полимерланувчи бир мономер иккинчисига ингибитор бўлиб хизмат қилади, яъни полимерланиш тўхтайди.

Қуйида узунлиги бир хил ва тузилиши ҳар хил бўлган ҳамда 25 мономер звеносидан ташкил топган икки реакцион занжирнинг ўзаро тақсимланишини кўриб чиқайлик:

1. BAB—A—B—A—A—B—A—B—A—A—B—A—B—A—
—A—B—A—A—BAABA
2. A—A—A—A—A—A—A—A—A—A—A—A—B—A—A—
—A—A—A—A—A—A—A—A—A—A

Биринчи занжирда A · B га 10 марта ва B · A га 9 марта ўтади. Бундай сополимерланиш реакциясининг тенгламаси (5) ни эътиборга олиб ва (1) тенгламани (2) тенгламага бўлиб, сополимерларнинг таркиби аниқланадиган тенглама (6) ҳосил қилинади:

$$\frac{\dfrac{d(A)}{dt} = K_{aa}(A^{\cdot})(A) + K_{ba}(B^{\cdot})(A)}{\dfrac{d(B)}{dt} = K_{bb}(B^{\cdot})(B) + K_{ab}(A)(B)} \qquad \frac{d(A)}{d(B)} \quad \frac{[A]\dfrac{K_{aa}}{K_{ab}}(A^{\cdot}) + (B^{\cdot})}{[B]\dfrac{K_{bb}}{K_{ba}}(B^{\cdot}) + (A^{\cdot})} \qquad (6)$$

Демак, мономерларнинг нисбий реакцион қобилиятини реакциялар тезлик константаларининг нисбати орқали ифодалаш мумкин.

Масалан, A мономернинг нисбий реакцион қобилияти қуйидаги нисбатдан:

$$r_1 = \frac{K_{aa}}{K_{ab}},$$

B мономерники эса:

$$r_2 = \frac{K_{bb}}{K_{ab}}$$

нисбатдан топилади.

Сополимерланиш константалари ёки мономерларнинг нисбий реакцион қобилияти r_1 ва r_2 лар ҳар бир радикални қандай тезлик билан «ўз» мономерига ва «бегона» мономерга бирикишини ифодалайди.

Бу константалар бир хил системалар учун ўзгармас қийматга эга бўлиб, сув, бензол, катализатор ва инициатор моддалар иштирокида ҳам ўзгармайди. Реакция механизми ўзгарсагина r_1 ва r_2 нинг қийматлари ўзгаради. Шундай қилиб, r_1 ва r_2 нинг қийматларидан фойдаланиб, бошланғич мономерлар аралашмасининг ва ҳосил бўладиган сополимернинг таркибини олдиндан ҳисоблаб чиқариш мумкин. Бунинг учун қуйидаги тенгламадан фойдаланилади:

$$C = \frac{(p-1) + \sqrt{(1-p)^2 + 4pr_1r_2}}{2r_1}$$

Бу ерда:

C — реакция учун олинган мономерларнинг моляр нисбатлари;

p — сополимер таркибидаги мономер звеноларининг моляр нисбатлари.

r_1 ва r_2 нинг қийматларини (6) тенгламага қўйсак, қуйидаги тенглама олинади:

$$\frac{d(A)}{d(B)} = \frac{(A)}{(B)} \cdot \frac{r_1(A') + (B')}{r_2(B') + (A')} \qquad (7)$$

Бу тенглама сополимернинг дифференциал таркиби ($\frac{d(A)}{d(B)}$)нинг аралашмадаги А ва В мономерлар концентрацияси билан боғлиқлигини, яъни сополимернинг таркибини ифодалайди. (7) тенгламани интегралласак, $A_{пол}$ ва $B_{пол}$ аниқланадиган формула ҳосил бўлади:

$$\frac{A_{пол}}{B_{пол}} = \frac{(A)}{(B)} \cdot \frac{r_1(A) + (B)}{r_2(B) + (A)} \qquad (8)$$

Бу тенгламадан кўринадики, сополимернинг таркиби мономерлар аралашмасининг таркибидан фарқ қилади ва r_1 ҳамда r_2 нинг қийматларига боғлиқ бўлади.

r_1 ва r_2 нинг қийматини аниқлаш учун одатда, А ва В мономерлар аралашмасидан ҳосил бўлган сополимер таркибини билиш кифоядир.

(8) тенгламадаги кўпайтувчи $(\frac{(A)}{(B)})$ ни тенгламанинг чап томонига кўчирилса ва тенгламани умумий махраж билан ёйиб юборилса, қуйидаги тенглама келиб чиқади:

$$\frac{A_{пол}(B)}{B_{пол}(A)} = \frac{r_1(A) + (B)}{r_2(B) + (A)} \qquad (9)$$

$$r_2A_{пол}(B)^2 + A_{пол}(B)(A) = r_1B_{пол}(A)^2 + B_{пол}(A)(B)$$

Сўнгги тенгламадаги номаълумларни ўнг томонга ўтказиш ва тенгламанинг иккала томонини $B(A)^2$ га бўлиш натижасида r_1 ва r_2 лар аниқланадиган тенгламалар олинади:

$$\left[\frac{A_{пол}}{B_{пол}}\right] - 1\frac{(B)}{(A)} = r_1 - \frac{A_{пол}}{B_{пол}}\left[\frac{(B)}{(A)}\right]^2 r_2$$

Қуйида r_1 ва r_2 ларнинг ҳар хил қийматларига боғлиқ бўлган IV хусусий ҳолни кўриб чиқамиз.

I ҳ о л. $r_1 = 1$; $r_2 = 1$, яъни иккала мономернинг эркин радикаллари ҳар икки мономер молекулаларини бир хил тезлик билан бириктириб олади. Демак, ҳар бир мономернинг эркин радикали «ўз» мономерини ҳам, «бегона» мономерларни ҳам бир хил тезлик билан бириктиради.

Бу ҳолда (9) тенгламанинг ўнг томони 1 га тенг, яъни сополимернинг таркиби мономерлар аралашмаси таркибидан фарқ қилмайди. Ҳар иккала мономернинг концентрацияси ўзаро тенг бўлганда, полимер занжирида А ва В мономерлар звеноси тартибсиз равишда такрорланади:

... —АВВААВАВААВВА— ...

II ҳ о л . $r_1 \to 0$; $r_2 \to 0$, яъни ҳар иккала мономер радикали фақатгина «бегона» мономер молекуласини бирик-

тиради. Бу ҳолда $\frac{A_{пол}}{B_{пол}}$ қиймат 1 га яқинлашиб, сополимер занжирида А ва В мономерлар звеноларининг сони бир хил бўлади. Демак, сополимернинг таркиби бошланғич мономерлар аралашмасининг таркибига боғлиқ бўлмайди, мономерларнинг такрорланиши эса қуйидаги тартибда бўлади:

... —A—B—A—B—A—B—A—B— ...

III ҳ о л. $r_1 > 1$; $r_2 — 0$ яъни A' ва B' радикаллар фақатгина А мономер молекулаларини бириктиришга интилади. Бунда:

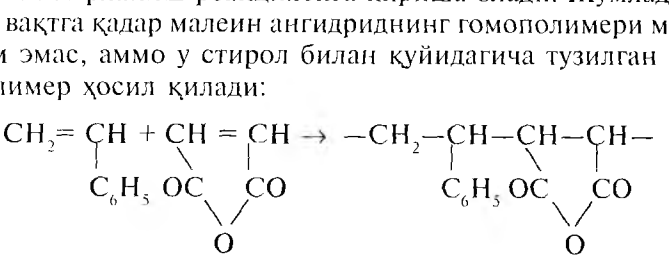
$$\frac{A_{пол}}{B_{пол}} = \frac{(A)}{(B)} r_1$$

Бу ҳолда дастлабки мономерлар аралашмасида В мономернинг миқдори ортиқ бўлганда ҳам сополимер занжирида А мономер звенолари кўп бўлади:

... —A—A—A—A—B—A—A—A—A—B—A—A— ...

IV ҳ о л. $r_1 > 1$; $r_2 > 1$, яъни ҳар иккала полимер радикали «бегона» мономер молекуласига қараганда «ўз» мономери молекуласини кўпроқ бириктириб олади. Аммо бундай ҳол амалда деярли учрамайди ва ҳар иккала мономернинг нисбий активлик коэффициентлари (r_1 ва r_2) 1 дан юқори қийматга эга бўлган ҳол шу вақтгача учратилмаган. r_1 ва r_2 ларнинг қиймати 1 дан юқори бўлганда ҳар иккала мономер ўзининг гомополимерларини ҳосил қилади ва система 2 гомополимернинг оддий аралашмасидан иборат бўлиб қолади.

Баъзи моддалар оддий шароитда полимерланмаса ҳам, сополимерланиш реакциясига кириша олади. Жумладан, шу вақтга қадар малеин ангидриднинг гомополимери маълум эмас, аммо у стирол билан қуйидагича тузилган сополимер ҳосил қилади:

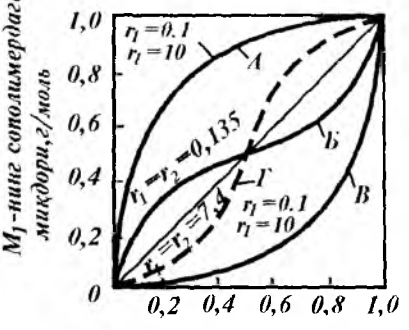


Сополимерланиш реакциясида мономерларнинг реакцион қобилияти гомополимерланишдаги каби мономерлар-

нинг кимёвий тузилишига, ундаги ўринбосарлар ва қуш боғларнинг қутбланиш таъсирига боғлиқ бир.

Қуйидаги 11-расмда r_1 ва r_2 нинг қийматлари ҳар хил бўлган бир неча сополимер системаларнинг таркиби ифодаланган:

1-эгри чизиқ (r_1=0,1; r_2 1,0) В мономер актив бўлгандаги сополимерланиш жараёнини ифодалайди.



11-расм.
r_1 ва r_2 ларнинг турли қийматларида сополимер таркибини характерловчи графиклар.

2-эгри чизиқ эса (r_1=1,0; r_2= 0,1) А мономер актив бўлгандаги сополимерланиш жараёнини ифодалайди.

3-эгри чизиқ r_1 ва r_2 нинг қийматлари ўзаро тенг бўлган сополимерланиш жараёнини ифодалайди (масалан, r_1=r_2= 0,135).

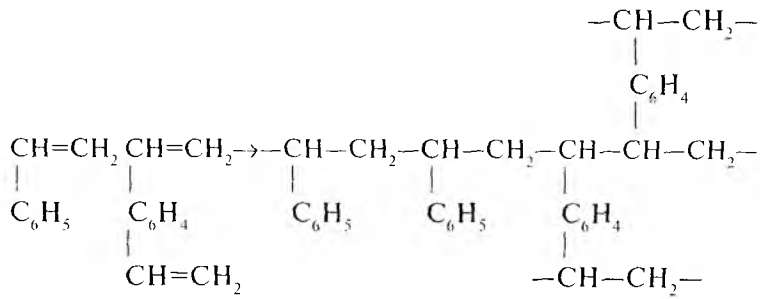
4-эгри чизиқ r_1 ва r_2 нинг қийматлари ўзаро тенг ва 1 дан катта бўлгандаги сополимерланиш реакциясини ифодаловчи назарий чизиқ, яъни бундай ҳол тажрибада шу вақтгача учратилмаган. Тажриба йўли билан топилган нисбий активлик коэффициентларининг кўпайтмаси ҳар доим 1 дан кичик ёки унга тенг бўлади.

Қуйидаги 5-жадвалда саноат аҳамиятига эга бўлган сополимерларнинг мономерлари учун r_1 ва r_2 нинг қийматлари келтирилган.

5-жадвал

Сополимерланувчи мономерлар			
A	B	r_1	r_2
Стирол	Бутадиен	0,78	1,39
Акрилонитрил	Бутадиен	0,05	0,35
Винилхлорид	Винилацетат	1,68	0,23
Стирол	Метилметакрилат	0,52	0,46
Винилиденхлорид	Винилхлорид	4,5	0,2

Сополимерланиш реакциясидан фойдаланиб, фазовий тузилишдаги тўрсимон сополимерлар ҳосил қилиш мумкин. Бунинг учун реакцияга киришувчи мономерларнинг бирида иккита қўш бог бўлиши лозим. Бунга мисол қилиб ионитлар олишда кўп ишлатиладиган сополимерлардан стирол ва дивинилбензол системасини келтириш мумкин:



Бундай сополимерларда дивинил ёки диолефинлар миқдорининг кўпайиши билан системадаги молекулалараро кўндаланг боғларнинг сони ҳам ортади ва полимернинг эрувчанлиги йўқолади.

Кўпчилик мономерлар ўзаро сополимерланмай, балки алоҳида-алоҳида полимерланиб ва полимерлар аралашмасини ҳосил қилиши мумкин. Бундай полимерлар аралашмасини сополимердан фарқ қила олиш муҳим аҳамиятга эга. Сополимер ҳосил бўлганлигини текшириш усулларидан бири, сополимерни эритувчи моддаларда текширишдан иборат. Агар сополимерланишда ҳосил бўлган модда полимерларга қараганда кўпчилик эритувчиларда эриса, бу сополимерланиш реакцияси ҳосил бўлганлигидан дарак беради. Аммо сополимерни эритмадан фракцион чўктириш усули муҳимдир. Бу усул билан икки хил полимерни тоза ҳолда ажратиб олиш мумкин. Умуман, сополимерни оддий полимерлар аралашмасидан фарқлашнинг яна бир қанча усуллари бор. Масалан, стирол ва бутадиен сополимерланганда тўрсимон тузилишдаги макромолекулалар ҳосил бўлиши сополимер ҳосил бўлганлигини билдиради. Чунки стирол ва бутадиен айрим ҳолда полимерланганда тўрсимон макромолекулалар ҳосил қилмайди.

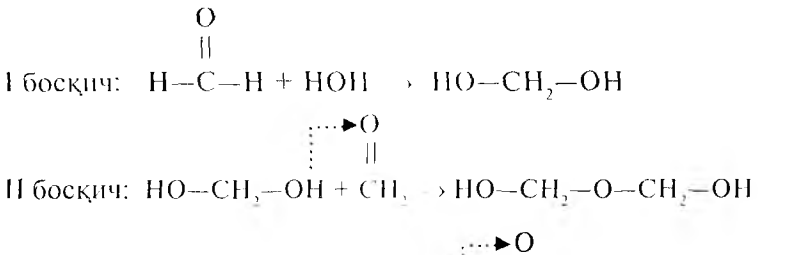
Босқичли полимерланиш. Мономер молекуласидаги бирор водород ёки бошқа атом иккинчи молекулага силжиши натижасида мономер молекулалари ўзаро бирикиб, полимер ҳосил қилиш жараёни *босқичли полимерланиш* дейилади.

Миграцион полимерланиш деб ҳам аталадиган босқичли полимерланиш ўзининг содир бўлиш қонуниятлари жиҳатидан поликонденсатланиш реакцияларига ўхшаб кетади.

Аммо босқичли полимерланиш поликонденсатланиш жараёнидан анчагина фарқ қилади. Масалан, босқичли полимерланиш реакциянинг босқичли бориши ва ҳосил бўлган полимернинг молекуляр массаси ҳар бир босқичдан кейин ортиб бориши жиҳатидан поликонденсатланиш жараёнига ўхшаса ҳам ундаги димер, тример ва тетромерларни деярли ажратиб олиб бўлмайди.

Босқичли полимерланиш кўпроқ полифункционал моддалар орасида вужудга келиб, уларнинг бирида осон кўчувчи водород атоми, иккинчисида эса уни бириктириб олувчи группалар бўлиши шарт.

Полимерланиш жараёни қанчалик кўп давом эттирилса, ҳосил бўлаётган полимернинг ўртача молекуляр массаси шунчалик катта бўлади. Мисол тариқасида формальдегиддан полиоксиметилен ҳосил бўлишини кўриб чиқайлик. Реакциянинг биринчи босқичида формальдегидга бир молекула сув бирикади, кейинги босқичларида эса водород атоми бирин-кетин янгидан янги формальдегид молекулаларига қуйидаги тартибда ўтади:



ε-капролактамдан ε-поликапролактам ҳосил бўлиш реакцияси ҳам босқичли полимерланиш жараёни жумласига киради. Реакциянинг дастлабки даврида озроқ сув қўшилса, капролактам гидролизланиб, ε-аминокапрон кислота ҳосил қилади. Бу кислота реакциянинг сўнгги даврларида ε-капролактам молекулалари билан босқичли реакцияда иштирок этади. Маълумки, ε-капролактам сувсиз муҳитда мутлақо полимерланмайди, лекин озгина аминокапрон кислота қўшилса босқичли полимерланиш жараёни бошланиб кетади. Демак, босқичли полимерланишнинг бошланиши учун лозим бўлган амино ва карбоксил группалар сув таъсирида ҳосил бўлади. Умуман, капролактамнинг сув иштирокида полимерланиш жараёнини қуйидагича ифодалаш мумкин:

$$\underbrace{NH(CH_2)_5-CO} + H_2O \rightarrow HOOC-(CH_2)_5-NH_2$$

$$HOOC-(CH_2)_5NH_2 + \underbrace{NH\,(CH_2)_5-CO} \rightarrow$$

$$\rightarrow HOOC(CH_2)_5-NHCO-(CH_2)_5-NH_2$$

$$HOOC(CH_2)_5-NHCO(CH_2)_5-NH_2 + \underbrace{NH(CH_2)_5CO} \rightarrow$$

$$\rightarrow HOOC-(CH_2)_5NHCO(CH_2)_5NH-CO-(CH_2)_5-NH_2 \rightarrow$$

$$\rightarrow HO\,[-CO-(CH_2)_5-NH-]_n\,H$$

ва ҳоказо.

Бироқ, шуни ҳам айтиб ўтиш керакки, поликапролактамни синтез қилишда бир қанча деструктив реакциялар ҳам содир бўлади. Бу реакциялардан энг муҳими қайта тақсимланиш реакциялари бўлиб, бу реакция натижасида полимернинг ўртача молекуляр массаси ўзгармайди, аммо макромолекулаларнинг молекуляр массаси бўйича тақсимланиши ўзгаради, соддароқ қилиб айтганда, энг узун занжирлар калталашиб, калта занжирлар узунлашади. Демак, полимернинг полидисперслик хусусияти монодисперсликка яқинлашади. Бу ҳодисани қуйидагича ифодалаш мумкин:

$$H_2N-[(CH_2)_5-CONH]_n - (CH_2)_5CO\overline{OH} +$$

$$+ H_2N-[(CH_2)_5-CO\overline{NH}]_m-[(CH_2)_5-CONH]_k(CH_2)_5-COOH \rightarrow$$

$$H_2N[(CH_2)_5CONH]_n-(CH_2)_5CONH-[(CH_2)_5-CONH]_k$$

$$(CH_2)_5COOH+H_2N[(CH_2)_5-CONH]_{m-1}-(CH_2)_5COOH$$

Гликол ва диизоцианатлар ҳам ўзаро босқичли полимерланиш реакциясига киришиб полиуретанлар ҳосил қилади. Бунда гликол молекуласидаги гидроксил группанинг водород атоми диизоцианат молекуласидаги тўйинмаган азот атомига ўтади, кислороднинг бўш қолган боғи эса карбонил группа билан бирикади:

$$O=C=N-R'-\ddot{N}=C=O + \dot{H}O-R''-OH\rightarrow$$

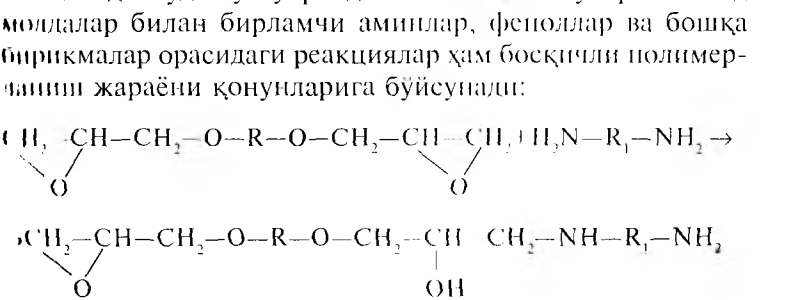
$$\rightarrow O=C=N-R'-NHCOO-R''-OH$$

$$O=C=N-R'-NHCOOR''-OH+O=C=N-R'-NHCOOR''OH \rightarrow$$

$$\rightarrow O=C=N-R'-NHCOOR''-OCONH-R'-NHCOOR''-OH$$

ва ҳоказо.

Амалда жуда кўп учрайдиган паст молекуляр эпоксид моддалар билан бирламчи аминлар, феноллар ва бошқа бирикмалар орасидаги реакциялар ҳам босқичли полимерланиш жараёни қонунларига бўйсунади:



Шундай қилиб, босқичли полимерланиш реакциясининг содир бўлиши учун бир модда молекуласидаги водород атоми иккинчи модда молекуласига кўчиб ўтиши шартдир. Ҳозирги вақтда босқичли полимерланиш реакциясининг кимёвий механизми етарли даражада ўрганилмаган. Айниқса, полимер занжирининг узилиш қонунлари, ҳосил бўлган полимер молекуляр оғирлигининг кичиклиги сабаблари тўла-тўкис аниқланмаган. Бироқ шунга қарамасдан, босқичли полимерланиш жараёнининг саноатдаги аҳамияти кун сайин ортиб бормоқда. Чунки бу реакцияда ҳеч қандай паст молекуляр оралиқ моддалар ажралмайди ва аъло сифатли полимерлар ҳосил бўлади.

1.6. Ионли ёки каталитик полимерланиш

Мономерларнинг *каталитик ёки ионли полимерланиш* жараёни катализаторлар иштирокида боради. Каталитик полимерланишда ўсувчи занжир учида катион ёки анион бўлади. Улар ўзининг мусбат ёки манфий зарядларини занжир бўйлаб узатиш орқали молекуланинг ўсишига имконият туғдиради. Каталитик полимерланиш катализаторларнинг занжир учида қандай ион ҳосил қилишига қараб *катионли* ва *анионли* полимерланишга бўлинади.

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

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

Катионли полимерланиш реакциясига кириша оладиган мономерларнинг бирор углерод атоми электронодонор (электромусбат) хусусиятли ўринбосар атомлар ёки группалар билан боғланган бўлади. Бундай мономерларга мисол қилиб изобутилен, оддий винил эфирлари, стирол кабиларни кўрсатиш мумкин.

Катионли полимерланиш жараёнининг назарий қонунлари бирмунча яхши ўрганилган. Реакциянинг тезлиги полимерланиш муҳитининг диэлектрик доимийсига боғлиқ бўлади. Катионли полимерланишнинг асосий хусусиятларидан бири шуки, ҳарорат пасайиши билан реакциянинг тезлиги ортиб боради.

Минерал кислоталар ва уларнинг электрон-акцептор тузлари иштирокида содир бўлувчи катионли полимерланиш реакциясини қуйидаги умумий формула билан ифодалаш мумкин:

$$2CH_2=\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{CH}} + HX \rightarrow CH_3-\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{CH}}-CH_2-\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{CH^+}}\ \overset{\bullet}{X}^-$$

Бунда ҳосил бўлган катион мономер молекуласи билан бирикиб, занжирни узунлаштиради ва ўзининг мусбат зарядини кейинги бириккан мономер молекуласига ўтказади:

$$CH_3-\underset{\underset{R}{|}}{CH}-CH_2-\underset{\underset{R}{|}}{CH^+}\ \dot{X}^- + CH_2=\underset{\underset{R}{|}}{CH} \rightarrow$$

$$CH_3-\underset{\underset{R}{|}}{CH}-CH_2-\underset{\underset{R}{|}}{CH}-CH_2-\underset{\underset{R}{|}}{CH^+}\ \dot{X}^-$$

Бу реакцияда катализаторнинг ажралиб чиқиши натижасида занжир узилади:

$$CH_3-\underset{\underset{R}{|}}{CH}-CH_2-\underset{\underset{R}{|}}{CH^+}\ \dot{X}^- \rightarrow$$

$$\rightarrow CH_3-\underset{\underset{R}{|}}{CH}-CH_2-\underset{\underset{R}{|}}{CH}-CH_2-\underset{\underset{R}{|}}{CH}-CH=CH + HX$$

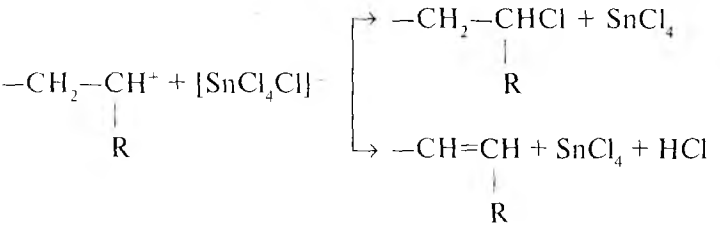
Демак, ионли полимерланишда занжир радикалли полимерланишдагидан фарқ қилиб, бирор водород атомининг ажралиши натижасида узилади.

Катионли полимерланишни паст ҳароратда амалга ошириш учун баъзи вақтларда мономернинг активланиш энергиясини камайтирувчи моддалар-сокатализаторлар ишлатилади. Сокатализаторлар сифатида сув ва минерал кислоталарни ишлатиш яхши натижалар беради. Бунда катализатор билан сокатализатор ўзаро реакцияга киришиб, *водород протони ажралиб чиқади* ва бу протон мономер молекуласи билан бирикиб, катионли полимерланишнинг актив марказини, яъни карбоний ионини ҳосил қилади. Буни қуйидаги мисолда кўриш мумкин:

$$SnCl_4 + HCl \rightarrow H^+ + [SnCl_4Cl]^-$$

$$H^+ + CH_2=\underset{\underset{R}{|}}{CH} \rightarrow CH_3-\underset{\underset{R}{|}}{CH^+}$$

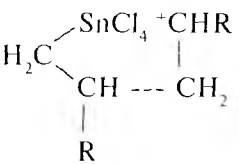
Карбоний ионининг анион билан тўқнашиши натижасида реакцион занжир узилади ва қуйидаги реакция асосида катализатор ажралиб чиқади:



Бу реакцияда полимерланиш тезлиги катализаторнинг концентрациясига тўғри пропорционалдир. Полимерланиш даражаси эса мономернинг концентрациясига тўғри пропорционал бўлиб, катализаторнинг миқдорига боғлиқ бўлмайди.

Сокатализатор қўшилмаганда полимерланиш жараёни бошланишидан олдин катализатор билан мономер қутбланган комплекс бирикма ҳосил қилади. Ўсувчи занжир учидаги карбоний ион (қутбланувчи моддалар иштирок этмаганлиги учун) занжирнинг иккинчи учидаги анион билан ўзаро таъсир этиши натижасида полимер молекулаларининг диспропорционал узилиши осонлашади. Катионли полимерланиш жараёнининг механизмини қуйидаги схема билан ифодалаш мумкин:

1. Реакциянинг бошланғич даврида катализатор ва мономер ҳосил бўлган комплекс кейинги мономер молекуласи билан бирикиб, қуйидаги шаклни олади:



2. Макромолекуланинг ўсиши:

3. Занжирнинг узилиши:

$$SnCl_4 \qquad {}^{+}CHR$$
$$| \qquad\qquad |$$
$$(CH_2{-}CHR)_{n+1}{-}CH_2 \rightarrow$$
$$\rightarrow CH_3{-}CHR{-}(CH_2{-}CHR)_n{-}CH{=}CHR + SnCl_4$$

Келтирилган схемадан кўриниб турибдики, катионли полимерланишда макроионга бирикувчи мономер молекуласидаги қўш боғлар электрон булутларининг зичлиги ортган бўлиши лозим:

$$-\delta \leftrightarrow \delta+$$
$$CH_2{=}CH{-}R$$

Шундай қилиб, ўсувчи макроионнинг мусбат зарядли учи ҳар доим мономердаги электрон зичлиги ортиқ бўлган углерод атоми билан, яъни CH_2 билан бирикади ва натижада мономерларнинг макромолекуладаги жойланиши регуляр, яъни «бош-думига» тартибида бўлади.

Катионли полимерланиш жараёнининг активланиш энергияси радикалли полимерланишнинг активланиш энергиясидан анчагина кам (15 ккал/моль) бўлиб, унинг қиймати баъзан манфий ҳам бўлади. Шу сабабли тармоқланмаган тузилишдаги юқори молекуляр полимерлар 50—70°С ҳароратда катионли полимерланиш усули билан синтез қилинади.

Анионли полимерланиш. Анионли полимерланиш катализаторлари сифатида ишқорий металлар ва уларнинг амидлари, металл-органик бирикмалар, юқори валентли металл оксидлари ва электронодонор хоссаларига эга бўлган бошқа моддалар ишлатилади. Катализатор ва мономер молекулалари ўзаро реакцияга киришиб анион комплексини ҳосил қилади:

$$CH_2{=}\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{CH}} + MeR' \rightarrow R'{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{\overline{C}H}} + Me^+$$

Бу анион комплекси янги мономер молекулалари билан бирикиб, ўзининг манфий зарядини ана шу мономер молекуласига узатади:

$$R'-CH_2-\overset{\ominus}{C}H + CH_2=CH \rightarrow R'-CH_2-\underset{\underset{R}{|}}{CH}-CH_2-\overset{\ominus}{\underset{\underset{R}{|}}{C}}H$$

Бу реакцияда занжирнинг узилиши бирор водород атомининг макроионга бирикиши натижасида содир бўлади. Анионли полимерланишнинг ўзига хос хусусияти шундаки, у паст ҳароратда ҳам катта тезлик билан давом этади. Ҳароратнинг пасайиши билан анионли полимерланиш реакциясининг тезлиги орта боради. Шунинг учун ҳам реакция баъзи вақтларда −50°C ва −190°C ҳарорат оралиғида олиб борилади. Мисол тариқасида акрилонитрилнинг натрий амид таъсирида аммиакли муҳитда полимерланишини кўриб чиқамиз.

Катализатор:

$$NaNH_2 \rightarrow Na^+ + \overline{N}H_2$$

Актив марказнинг пайдо бўлиши:

$$\overline{N}H_2 + CH_2=\underset{\underset{CN}{|}}{CH} \rightarrow NH_2-CH_2-\overset{\ominus}{\underset{\underset{CN}{|}}{C}}H$$

Занжирнинг ўсиши:

$$NH_2-\overset{\ominus}{C}H_2-\underset{\underset{CN}{|}}{CH} + CH_2=\underset{\underset{CN}{|}}{CH} \rightarrow NH_2-CH_2-\underset{\underset{CN}{|}}{CH}-CH_2-\overset{\ominus}{\underset{\underset{CN}{|}}{C}}H$$

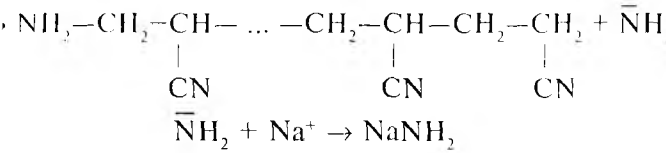
$$NH_2-CH_2-\underset{\underset{CN}{|}}{CH}-CH_2-\overset{\ominus}{\underset{\underset{CN}{|}}{C}}H + CH_2=\underset{\underset{CN}{|}}{CH} \rightarrow$$

$$\rightarrow NH_2-CH_2-\underset{\underset{CN}{|}}{CH}-CH_2-\underset{\underset{CN}{|}}{CH}-CH_2-\overset{\ominus}{\underset{\underset{CN}{|}}{C}}H$$

ва ҳоказо.

Занжирнинг узилиши:

$$NH_2-CH_2-\underset{\underset{CN}{|}}{CH}-\ldots-CH_2-\underset{\underset{CN}{|}}{CH}-CH_2-\overset{\ominus}{\underset{\underset{CN}{|}}{C}}H + NH_3 \rightarrow$$



Мономер ва катализатор концентрацияларининг ортиши билан полимерланиш тезлиги ҳам ортади.

Металл-органик бирикмалар таъсирида полимерланиш қутбланган металл билан углеводород радикали орасидаги боғнинг (Me-Alк) хусусиятига боғлиқдир.

Полимерланиш жараёнида металл иони карбанионга боғланган бўлиб, унинг ўсишига таъсир кўрсатади. Алкил радикали эса мономернинг макроионга бирикишига таъсир кўрсатмаса ҳам дастлаб бирикадиган мономер звеноларининг жойлашиш тартибига таъсир қилади.

Дастлабки ионнинг пайдо бўлишини бутадиеннинг фенилизопропилкалий иштирокида полимерланишида кузатиш осон. Фенилизопропилкалий тўқ қизил рангли бўлиб, унга бутадиен қўшилса бу ранг йўқолади. Чунки фенилизопропилкалийга ранг берувчи калий ва фенил группалари орасига мономер молекулалари бирикиши натижасида бу группалар бир-бирларидан узоқлашади ва рангсизланади. Бутадиеннинг полимерланиши одатда натрий металли иштирокида борib, дастлаб қуйидагича бирикма ҳосил бўлади:

$$Na^+ \bar{C}H_2—CH=CH—\bar{C}H_2Na^+$$

Полимерланиш натрий металлининг сиртида боради. Муҳитдан ишқорий металлни чиқариб ташласак, полимерланиш жараёни тўхтайди. Демак, бу ҳолда бутадиен аввал металл сиртига адсорбиланиб қутбланади ва сўнгра карбанион билан реакцияга киришади.

Юқорида айтилганидек, анионли полимерланиш реакцияси бошқарилиши мумкин бўлган жараёнлар қаторига киради. Масалан, регуляр тузилишидаги (1—4 тузилишдаги) полибутадиен алфин катализаторлар (натрий фенил ва натрий хлорид) иштирокида ҳосил қилинади. Алфин катализаторлар кўрсатадиган таъсири жиҳатдан оддий металл-органик бирикмалардан кескин фарқ қилади.

Ҳозир шу нарса аниқланганки, дастлаб алкоголят билан натрий хлорид аралаш кристаллар ҳосил қилади ва мономер ҳамда натрий алкили ана шу кристаллар сиртига адсорбиланади, сўнгра полимерланиш жараёни бошланади. Қаттиқ жисм сиртида полимерланишда мономер молекуласи ориентацияланган ҳолда бирикади ва натижада регуляр тузилишдаги полимер ҳосил бўлади. Мономер молекулаларининг ориентацияланиши уларнинг кристаллар сиртида қутбланишидан келиб чиқади. Умуман, алфин катализаторлар таъсирида полимерланиш жараёнлари металл-органик бирикмалар таъсирида полимерланишга қараганда тезроқ кечади. Масалан, стиролнинг натрий амил, натрий изопропилат ва натрий хлорид аралашмаси иштирокида полимерланиш тезлиги биргина натрий амил иштирокида полимерланишга қараганда 6—10 марта ортиқ бўлади. Алфин катализаторлар иштирокида бутадиеннинг полимерланиш тезлиги натрий амил иштирокида полимерланишга қараганда 60 марта кўп бўлади, ҳосил бўлган полимернинг молекуляр массаси эса 10000 дан (натрий амил иштирокида) 100000 гача ортади.

Шуни айтиб ўтиш керакки, алфин катализаторларнинг миқдори полимернинг молекуляр массасига таъсир этмайди; бошқа хил катализаторларнинг миқдори эса полимернинг ўртача молекуляр массасига, қийматига жиддий таъсир қилади.

Металл алкили иштирокида анионли полимерланиш жараёнини бошқариш катализатордаги боғларнинг ва эритувчи модда молекулаларининг қутбланишига боғлиқдир.

Циглер ва Натта томонидан комплекс катализаторларнинг кашф этилиши анионли полимерланиш соҳасида қўлга киритилган энг катта ютуқлардан бири бўлди. Кристалл тузилишидаги ва ўринбосарлари фазода тартибли жойлашган полипропилен ҳамда бошқа полиолефинлар худди шундай комплекс катализатор иштирокида олинган бўлиб, улар изотактик ёки *синдиотактик полимерлар*, катализаторлар эса *стереоспецифик катализаторлар* дейилади.

Стереоспецифик катализаторлар Менделеев даврий системасининг II ва III группасидаги металларнинг орга-

ник бирикмалари ҳамда IV, V ва VI группа металларининг галогенли тузлари аралашмасидан иборат. Бундай катализаторлар орасида энг кўп тарқалгани триалкилалюминий ва титанхлориднинг ҳар хил моляр нисбатдаги аралашмаларидир. Алюминий ва унинг органик бирикмалари электрон етишмовчи моддалар ҳисобланиб, улар титан хлорид билан комплекс бирикмалар ҳосил қилади. Полимерланувчи мономер бу комплексдаги Al-C боғи билан бирикиб, занжирнинг ўсиш реакциясини бошлайди.

Комплексдаги актив ҳисобланган Al-C боғи қаттиқ катализаторнинг сиртида бўлади ва шу сиртда хемосорбция қилинган мономер молекулалари билан учрашади. Мономер қўш боғидаги π электронлар билан катализатор сиртининг ўзаро таъсири натижасида содир бўладиган хемосорбция жараёни натижасида мономер қўш боғининг электрон булутлари қайта тақсимланади ва унинг барқарорлиги камаяди. Полимерланишни инициирлантирувчи Al-C боғи ва мономер молекуласи бир-бирига нисбатан катализатор сиртида муайян ҳолатда жойланган бўлади. Ўсувчи занжирга бирикиш учун яқинлашаётган мономер молекуласининг фазовий ҳолати пайдо бўлаётган полимер занжирининг конфигурацион тузилишига, катализаторнинг таркиби ва сиртининг физик-кимёвий хоссаларига боғлиқ бўлади.

Ўсувчи занжирга келиб бирикаётган янгидан-янги мономер молекулаларининг ҳолати ўзидан илгари бириккан мономерларнинг ҳолатига ўхшаш бўлади. Бу ҳодиса изо ёки синдиотактик тузилишдаги макромолекулалар ҳосил бўлишида катта роль ўйнайди. Агар катализаторнинг стереоспецифик хоссалари кучсиз бўлса, у ҳолда системада атактик ва изотактик полимер макромолекулаларининг аралашмаси ҳосил бўлади.

Актив комплекс катализаторлар ҳосил бўлишида аввал триалкилалюминий ва титанхлоридлар ўзаро реакцияга киришади, бунда металл ионлари қисман қайтарилади. Масалан, эквивалент миқдордаги триизобутилалюминий ва тетрахлортитан ўзаро реакцияга киришганда титанхлорид ҳосил бўлади.

Агар комплекс катализатор ҳосил қилишда олдиндан қайтарилган титантрихлорид ишлатилса, ҳосил бўлган

полимернинг тузилиши бошқача бўлади. Демак, комплекс металл-органик катализаторларнинг активлиги уларнинг таркибигагина эмас, балки олиниш усулларига ҳам боғлиқдир. Этилен полимерланишининг кинетик хоссаларини текшириш натижасида, бу реакцияда катализаторнинг энг актив таркибий қисми титантрихлорид эканлиги, пропиленнинг полимерланишида эса титантетрахлорид эканлиги аниқланган. Стереоспецифик полимерланиш жараёнининг мукаммал текширилиши натижасида, унинг анионли механизм бўйича ва комплекс катализаторлар сиртида бориши аниқланган. Буни қуйидаги далиллар билан исботлаш мумкин:

— алюминийалкил ва титаналкил бирикмалар айрим-айрим ҳолда ишлатилганда стереоспецифик катализаторлик хусусиятини йўқотади;

— стереоспецификлик хусусияти юқори бўлган комплекс катализаторларнинг таркибида алюминий, галогенлар, алкил(арил) группалари ва тўртдан кам валентли титаннинг бўлиши шартдир;

— стереоспецифик катализаторлар иштирокида олинган полимернинг таркибида алкил (арил) органик группалар борлиги ва уларнинг полимерга алюминий-органик бирикмалардан ўтганлиги аниқланган;

— полимернинг инфрақизил спектрида улар макромолекулаларининг учида винилиден группалар борлигини кўрсатали;

— изотактик полимерлар анионли полимерланиш йўли билан 30—70°С ларда, изотактик поливинил эфирлар эса катионли полимерланиш жараёни ёрдамида — 70°С атрофида ҳосил қилинади.

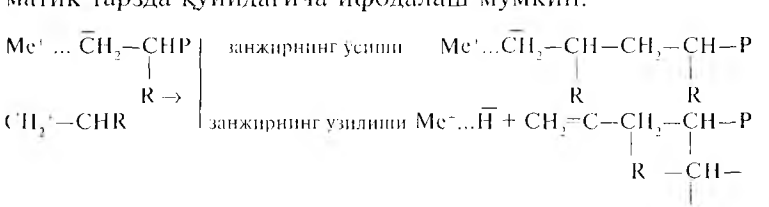
Изотактик полимерлар ҳосил бўлиш механизмини қуйидагича тасвирлаш мумкин:

Қутбланган каталитик комплекс сиртида мономер молекулалари хемосорбцияланади ва уларнинг бир қисми алюминий ва алкил (арил) орасига жойлашиб, полимерланишнинг актив марказини вужудга келтиради. Бу жараёнда қутбланган мономер ўзининг манфий зарядли метилен группаси билан алюминийга бирикади. Демак, занжирнинг ўсиши янгидан-янги мономер молекулаларининг

катализатор металли (Me) ва полимер (P) орасига «жойлашишидан» вужудга келади. Бундай реакцияларда макромолекуланинг узилиши ўсувчи занжирнинг водород атомини мономер молекуласига ёки катализаторга ўтиши натижасида содир бўлади.

Занжир узилганда ўсиш қобилиятига эга бўлган актив марказлар қайта тикланади ва янги реакцияларни инициирлашда иштирок этади. Занжирнинг узилиши натижасида унинг учида қўш боғлар пайдо бўлади. Комплекс катализаторлар узоқ вақт ишлатилганда полимерланиш тезлигининг ҳамда олинган полимерлар ўртача молекуляр оғирлигининг ўзгармаслиги бу катализаторда қайта тикланиш хусусияти борлиги исботланди.

Бундай катализаторлар сиртида полимерланишни схематик тарзда қуйидагича ифодалаш мумкин:



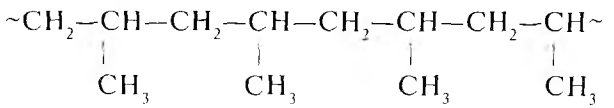
бунда P — полимер занжири $(-CH_2-\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{CH}}-)_n$

Анионли полимерланиш жараёнида системага комплекс катализатордан ташқари, баъзи бошқа моддалар қўшиш билан полимернинг ўртача молекуляр массасини ўзгартириш мумкин. Бундай моддаларнинг таркибида металл-углерод боғлари бўлиб, улар каталитик комплексга ўз анионларини беради. Натижада ҳосил бўлаётган полимернинг молекуляр массаси камаяди. Масалан, триэтилалюминий ва титантрихлориддан иборат комплекс катализаторларга оз миқдорда рух алкил қўшилса, катализаторнинг стереоспецифик хусусияти ўзгармайди, аммо полимернинг молекуляр массаси бирмунча камаяди. Ундан ташқари, реакцион муҳитга водород киритиш билан ҳам полимернинг молекуляр массасини камайтириш мумкин, бироқ бунда полимернинг стереорегулярлик хоссалари ҳам бирмунча сусаяди.

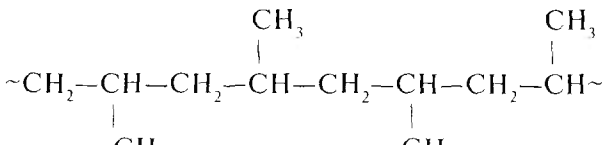
Хулоса қилиб айтганда, полимерлар кимёси соҳасида стереотартибли полимерланиш жараёнларининг кашф этилиши кимё саноатининг катта ютуғи бўлиб, ҳозирда бу жараён ёрдамида 1,4-цис-полизопрен, кристалл полиэтилен, изотактик полипропилен, полиметилметакрилат, полистирол ва бошқалар ишлаб чиқарилмоқда.

Полипропилен, полистирол ва бошқа баъзи полимерлар ўзларининг фазовий тузилишига қараб, *изотактик* ва *синдиотактик* полимерларга бўлинади. Қуйида полимер занжирларининг уч фазовий жойлашиш схемалари тасвирланган:

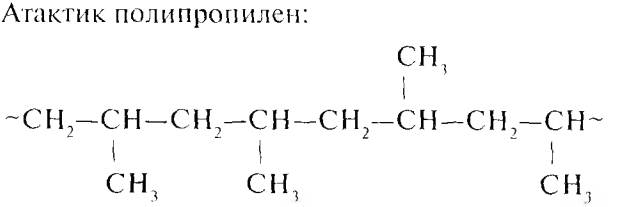
1. Изотактик полипропилен:



2. Синдиотактик полипропилен:

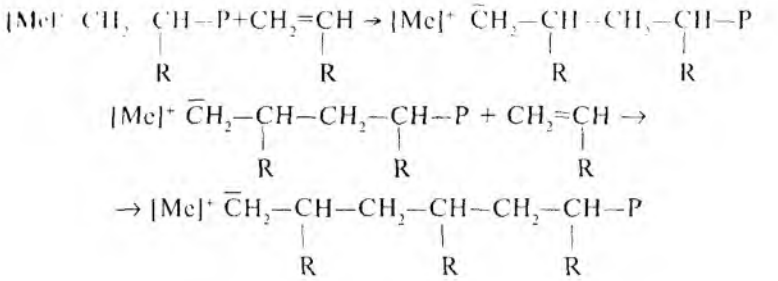


3. Атактик полипропилен:

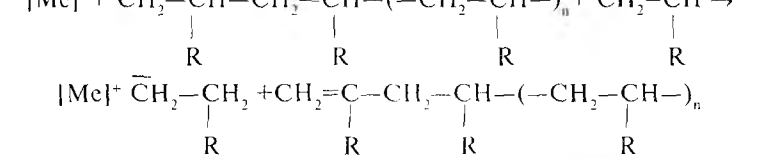


Изотактик ва синдиотактик полимерларда учламчи углерод атомлари билан боғланган метил группалар ҳамма вақт бир-бирига нисбатан маълум масофада жойлашган ва маълум фазовий тузилишга эга бўлади. Атактик полимерда эса метил группалар тартибсиз жойлашган бўлиб, фазовий тузилиши муайян қоидаларга бўйсунмайди.

Полимер молекуласининг ўсиши мономер молекуласининг катализатор ва занжир орасига кириши орқали амалга ошади.



Полимер занжирининг узилиши мономер молекуласига бир атом водород ионининг узатилиши туфайли вужудга келади, яъни:



Бу хилда узилган полимер занжири учида қўш боғ ҳосил бўлади. Катализатор сиртида ҳосил бўлган янги актив марказ қайтадан полимер занжирини яна ўстириб юборади.

1.7. Полимерланиш жараёнининг технологик усуллари

Техникада полимерланиш жараёнининг асосан уч хил усули, яъни *блок полимерланиш*, *эритувчи модда иштирокида полимерланиш* ва *эмульсион полимерланиш* усуллари кенг тарқалган.

Полимерланишнинг блок усули. Суюқ ҳолдаги мономерларни ҳеч қандай эритувчисиз, яхлит ҳолда полимерлаш усули *блок полимерланиш* дейилади. Бу усулда яхлит ва қаттиқ полимер блоки ҳосил бўлади, унинг шакли эса реакция олиб борилган идишнинг шаклига ўхшайди.

Одатда блок полимерланиш реакцияси, кўпинча органик пероксидлар иштирокида, қисман эса иссиқлик ва нур таъсирида олиб борилади. Бу усулнинг асосий камчилиги шундаки, унда реакцион муҳитнинг ҳароратини ростлаш ва реакцияда ажралган иссиқликни ҳосил бўлган

полимер блокидан ўз вақтида йўқотиш қийин бўлади. Бунинг натижасида полимерланиш реакцияси системанинг ҳар хил нуқталарида турли ҳарорат ва турлича тезлик билан давом этади. Ҳароратнинг ҳалдан ташқари ортиб кетиши, айниқса идишнинг ўрта қисмида полимер занжирларини деструкциялайди ва уларнинг ўртача молекуляр массасини камайтиради.

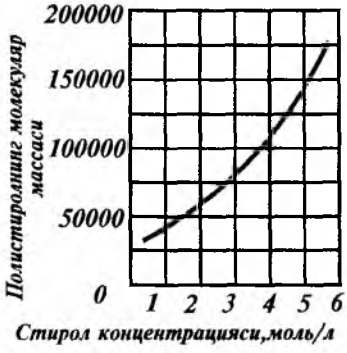
Блок усулида полимерлашнинг бундай камчиликларидан қутулиш учун реакцияни иложи борича паст ҳароратда олиб боришга ва реакторнинг ҳажмини кичрайтиришга ҳаракат қилинади. Бу усулнинг яна бир камчилиги шуки, реакция натижасида ҳосил бўлган қаттиқ ва яхлит полимер намуналарини ажратиб олиш ҳамда уларни қайта ишлаб буюм ва пардаларга айлантириш катта қийинчилик туғдиради. Шунинг учун ҳам блок усули полимерни амалда қайта ишлаш талаб қилинмайдиган ҳоллардагина кўпроқ қўлланилади. Жумладан, метилметакрилатдан полиметилметакрилат олишда, стиролни полистиролга айлантиришда бу усулни қўллаш мумкин. Масалан, самолётсозликда кўп ишлатиладиган материал — органик шиша блок полимерланиш усули билан ҳосил қилинади.

Эритмада полимерланиш ёки лок усули. Эритмада полимерланиш икки хил бўлиши мумкин. Эритмада полимерланишнинг биринчи усулига биноан дастлаб олинган эритувчида мономер ҳам ва ундан ҳосил бўладиган полимер ҳам яхши эриши керак. Бу усулда ҳосил қилинган полимерни эритмадан ажратиб олиш учун эритувчи буғлатиб юборилади ёки полимерни эритмадан чўктирилади.

Эритмада полимерланишнинг иккинчи усулига биноан, олинган эритувчида мономер эрийди, аммо ҳосил бўлган полимер эримайди ва натижада, полимер кукунсимон чўкма ҳолида олинади.

Эритмада олиб бориладиган полимерланиш жараёнида ҳароратни ростлаш имконияти бўлса ҳам амалда бу усул унчалик кўп ишлатилмайди, чунки биринчидан, бунда эритувчи молекулалари реакцияларда қатнашиб, занжирнинг тез-тез узилиши ва узатилишига сабаб бўлади. Натижада ҳосил бўлган полимерларнинг ўртача молекуляр оғирлиги камаяди (12-расм).

Иккинчидан, ҳосил бўлган полимер таркибидан эритувчи моддани йўқотиш анча қийин, бундан ташқари, эритувчилар осон алангаланадиган моддалар бўлади. Буларнинг ҳаммаси жараённи анча мураккаблаштириб юборади.



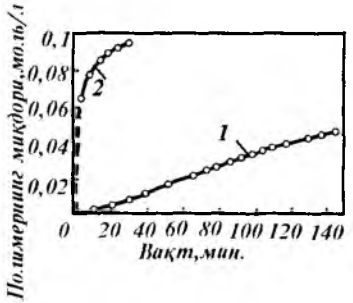
12-расм.
Полистирол молекуляр массасини стиролнинг толуолдаги эритмаси концентрациясига боғлиқлиги.

Эмульсион полимерланиш усули. Бу усул саноатда синтетик полимерлар олишда энг кўп қўлланиладиган усулдир. Унинг афзаллиги шундаки, эмульсион полимерланиш реакцияси паст ҳароратда ҳам катта тезлик билан боради ва ҳосил бўлган полимер молекуласи бошқа усуллар билан олинган полимерларга қараганда кўпроқ монодисперслик хусусиятига эга бўлади. Бундай полимерланиш жараёнида дисперсион муҳит сифатида, асосан сув ишлатилиб, унда мономернинг 7—50 фоизли эмульсияси тайёрланади. Мономернинг сувдаги эмульсиясини барқарор қилиш учун унга эмульгаторлар қўшилади.

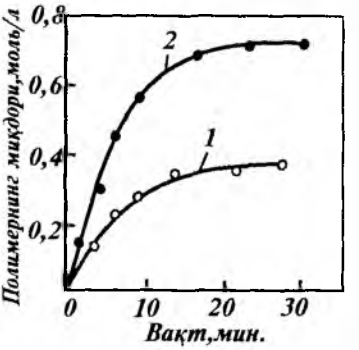
Мономернинг сувдаги эмульсияси заррачаларнинг катта-кичиклигига қараб, латекс ва суспензион системаларга бўлинади. Эмульгаторлар сифатида деярли барча совунлар, жумладан, ишқорий металларнинг олеат, пальмитат, лаурат тузлари, ароматик сульфокислоталарнинг натрийли тузи, айниқса, натрийизобутилнафталин моносульфат (Некаль) кўп ишлатилади.

Эмульгатор модда молекулаларида, биринчидан, узун ва қутбланмаган углеводород занжири бўлса, иккинчидан, бу молекулалар таркибида қутбланувчи карбоксил ва сульфогруппалар бўлади. Улар углеводород билан сув чегарасидаги сирт таранглик кучини камайтиради ва мономернинг сувда эмульсияланишини осонлаштиради. Мономер томчиларининг юпқа эмульгатор пардалар билан ўралиши эмульсиянинг барқарорлигини оширади.

Маълумки, совун сувда кам эрийди, унинг асосий миқдори эритмада агрегатланган мицелла ҳолида бўлади.



13-расм.
Метилметакрилатнинг эмульсион полимерланиш тезлиги (0,1 моль/л):
1 — эмульгаторсиз полимерланиш; *2* — калий пальмитат иштирокида полимерланиш;инициатор-калий персульфат (0,17%) t = 40°C.



14-расм.
Метилметакрилатни эмульсион полимерланиш тезлигининг эмульгатор концентрациясига боғлиқлиги. Эмульгатор концентрацияси, моль/л:
1 – 0,38; *2* – 0,87.

Совуннинг мицелладаги молекулалари ўзининг қутбланган учи билан сув фазасига ориентирланган, углеводород молекулалари эса мицелланинг ички қисмига — мономерлар томонига жойлашган бўлади. Эмульсион полимерланишнинг инициаторлари сифатида сувда эрувчан персульфат, перборат, водород пероксид ва шунга ўхшаш моддалар кўп ишлатилади (13-расм, 14-расм).

Бундай полимерланиш жараёнининг регулятори сифатида (яъни муҳитнинг pH турғунлигини ва эмульсиянинг барқарорлигини оширувчи моддалар сифатида) бикарбонатлар, фосфатлар ва ацетат тузлари ишлатилади. Юқорида айтиб ўтилганларга биноан, аввал мономернинг сувдаги эмульсияси ҳосил бўлиб, унинг полимерланиши натижасида полимер латекси ҳосил бўлади. Бундай латекслар техникада тўғридан-тўғри ишлатилиши ҳам мумкин. Латексдан полимерни ажратиб олиш учун унга махсус чўктирувчи моддалар — электролитлар қўшилади. Эмульсион полимерланишнинг кинетик хусусиятларини текшириш шуни кўрсатадики, эмульгатор эмульсиянинг барқарор-

ошиши оширибгина қолмасдан, балки реакциянинг механизмига ҳам таъсир кўрсатади. Эмульгаторнинг концентрацияси ортиши билан полимерланиш жараёнининг тезлиги ҳам ортади.

Сувда эримайдиган мономерлар, агар эмульгатор ишлатилмаса, инициатор қўшилган сувда ҳам полимерланиш реакциясига учрамайди. Эмульсион полимерланиш жараёнида реакция тезлигининг ва полимер ўртача молекуляр оғирлигининг ошиши бундай шароитларда занжирнинг узилиш реакциялари кам содир бўлишидан далолат беради. Занжир, асосан ўсувчи макрорадикалларнинг ўзаро ўқланиши натижасида узилади.

Эмульсион полимерланиш усулининг иккинчи тури суспензион полимерланиш дейилиб, латекс полимерланиш усулидан ҳосил бўладиган полимер заррачаларининг йириклиги билан фарқланади.

Бундай реакцияларда инициатор сифатида бензоил пероксид ва диазобирикмаларнинг айни мономердаги эритмаси ишлатилади. Суспензиянинг барқарорлигини ошириш учун сувда эрувчан стабилизаторлар, жумладан, поливинил спирт ёки желатина қўшилади. Реакция натижасида ҳосил бўлган полимер доналари ёки «марваридлар» нинг йириклиги реакцион идиш ичига ўрнатилган қоргичнинг айланиш тезлигига боғлиқдир. Қоргичнинг тез айланиши мономер томчиларини майдалаб юборади ва натижада майда заррачали полимер ҳосил бўлади. Инициатор мономер томчилари ичида эриган ҳолда бўлганлиги учун бундай жараённи томчи ичидаги блок полимерланиш деб ҳам қараш мумкин. Техникада эмульсион полимерланиш усулининг кенг қўлланишининг асосий сабаблари биринчидан, реакцияда ажралаётган иссиқликни камайтириш имконияти бўлса, иккинчидан, бунда ажойиб хоссаларга эга бўлган полимерлар ҳосил бўлади. Учинчидан, бу усулда кукунсимон ёки донадор полимер ҳосил бўлиб, уни ажратиб олиш, тозалаш ва саноатда буюмлар олиш учун қайта ишлаш анча осон бўлади.

2-боб

ПОЛИКОНДЕНСАТЛАНИШ

2.1. Поликонденсатланиш реакциялари

Реакцияда сув, спирт, аммиак, хлорид кислота ва шунга ўхшаш паст молекуляр моддалар ажралиб чиқиши билан борадиган полимерланиш жараёнлари *поликонденсатланиш* дейилади.

Поликонденсатланиш реакцияси натижасида ҳосил бўлган полимерларнинг элементар таркиби паст молекуляр моддалар ажралгани сабабли реакция учун олинган мономерлар таркибидан фарқ қилади. Бундай реакцияга кириша оладиган мономерлар таркибида икки хил функционал группа ўзаро реакцияга киришиб, молекула қолдиқларини бир-бирига боғлайди. Поликонденсатланиш реакциясига таркибида икки ёки ундан ортиқ турли функционал группалар бор моддалар кириша олади. Агар бир модданинг икки хил функционал группалари ўзаро реакцияга киришиб, полимер ҳосил қилса, бундай реакция *гомополиконденсатланиш* дейилади. Бу жараённи қуйидаги умумий тенглама билан ифодалаш мумкин:

$$na—A—b \rightarrow a—(—A—)_n—b + (n—1)ab$$

Бунда: a — A — b — мономер звеноси;

a ва b — мономер звеносининг функционал группалари;

ab — реакцияда ажралиб чиққан конденсат, яъни оддий модда.

Бундай реакцияга аминокислоталар, аминоспиртлар ва оксикислоталарнинг поликонденсатланиши мисол бўла олади. Мисол тариқасида, аминокапрон кислотадан поликапролактам ҳосил бўлишини кўриб чиқайлик:

$$NH_2—(—CH_2—)_5—COOH + NH_2—(—CH_2—)_5—COOH \rightarrow$$
$$\rightarrow NH_2—(—CH_2—)_5—CONH—(—CH_2—)_5—COOH + H_2O$$

$$NH_2—(—CH_2—)_5—CONH—(—CH_2)_5—$$
$$—COOH + NH_2—(—CH_2—)_5—COOH \rightarrow$$
$$\rightarrow NH_2—(—CH_2—)_5—CONH—(—CH_2—)_5—$$
$$—CONH—(—CH_2—)_5—COOH + H_2O$$

ның умумий ҳолатда:

$$\rightarrow H-[-NH-(-CH_2-)_5-CO-]_n-OH + (n-1)H_2O.$$

Ҳар қайси элементар реакция натижасида икки хил функционал группали ва барқарор оралиқ моддалар ҳосил бўлади. Бу оралиқ моддаларни реакция муҳитидан ажратиб олиш мумкин. Полимер молекуласининг ўсиши, юқорида кўрсатилганидек, янги мономер молекулаларининг бирикиши ҳисобигагина эмас, балки тример, тетрамер ва полимер молекулаларининг ўзаро бирикиши орқали ҳам бориши мумкин.

Агар реакцияда функционал группалари бир хил бўлган бифункционал группали икки модда қатнашса, бу реакция *гетерополиконденсатланиш* дейилади:

$$na-A-a + nb-B-b \rightarrow -(-A-B-)_n- + 2nab$$

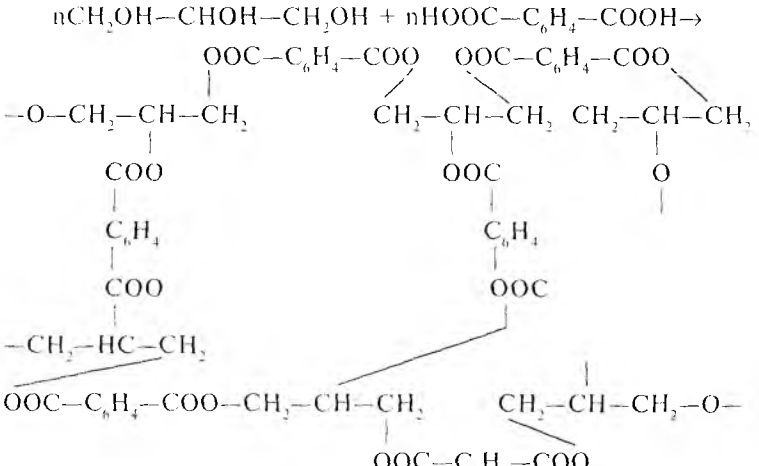
Гексаметилендиамин ва адипин кислотадан полигексаметиленадипинамид ҳосил бўлиши бундай реакцияга мисол бўла олади:

$$nHOOC-(-CH_2-)_4-COOH + nNH_2-(-CH_2-)_6-NH_2 \rightarrow$$
$$\rightarrow HO-[-OC-(-CH_2-)_4-CONH-(-CH_2-)_6-$$
$$-NH-]_n-H + (2n-1)H_2O$$

Бифункционал бирикмаларнинг поликонденсатланиши натижасида фақат чизиқсимон полимерлар ҳосил бўлади. Бундай жараён *чизиқсимон поликонденсатланиш* дейилади. Реакцияга киришаётган мономерларнинг бирида уч ва ундан ортиқ функционал группаларнинг бўлиши поликонденсатланиш реакциясини мураккаблаштиради ва *тўрсимон* ҳамда фазовий тузилишга эга бўлган макромолекулалар ҳосил қилади ва бу жараён *фазовий* поликонденсатланиш деб аталади. Бундай жараёнга мисол тариқасида глицерин ва фтал кислотанинг полимерланишини кўрсатиш мумкин. Бу реакцияда аввал глицерин бифункционал группали модда сифатида қатнашиб, чизиқсимон полимер — глифтал смолалар ҳосил бўлади:

$$nCH_2OH-CHOH-CH_2OH + nHOOC-C_6H_4-COOH \rightarrow$$
$$\rightarrow H-[-OCH_2-CHOH-CH_2-O-OC-C_6H_4-CO-]_n-$$
$$-OH + (2n-1)H_2O$$

Пировардида эса юқорироқ ҳароратда глицериннинг учинчи функционал группаси ҳам реакцияга киришиб, фазовий тузилишига эга бўлган полимер ҳосил қилади:



Ҳозир юқори молекуляр бирикмаларни (полиамидлар, полиэфирлар, фенол-формальдегид, мочевина-формальдегид, меламин-формальдегид, кремний-органик полимерлар) синтез қилишда поликонденсатланиш реакцияларидан самарали фойдаланилмоқда.

Полиамидлар ҳосил қилиш учун мономер молекуласи таркибида амин ва карбоксил группалар ёки уларнинг ангидрид, хлорангидрид, мураккаб эфир, амид, нитрил, гидразид ва бошқа ҳосилалари бўлиши шартдир. Бундай реакциялар орасида таркибида амин ва карбоксил группа бўлган бирикмаларни ёки аминокислоталарни поликонденсатланиши амалда кўп қўлланилади.

Мисол тариқасида ω-аминокапрон, ω-энант, ω-ундекан кислоталарнинг поликонденсатланиш реакцияларини келтириш кифоядир. Бундай реакциялар умумий ҳолда қуйидагича ёзилади:

$$nH_2NRCOOH \rightleftarrows [-NHR-CO-]_n + nH_2O$$

Полиамидларни синтез қилишда диаминларни дикарбон кислоталар билан поликонденсатланиши муҳим бўлиб,

Каротерс унинг назарий ва амалий қонуниятларини топган. Алифатик диаминлар ва дикарбон кислоталар қўшилиб умумий реакция бўйича полиамидга айланади:

$$nH_2NRNH_2 + nHOOCR'—COOH \rightarrow$$
$$[—NHRNH—COR'—CO—]_n + 2nH_2O$$

Дикарбон кислотанинг мураккаб эфирлари ҳам шундай реакцияга киришиши мумкин. Бироқ, бу ҳолда реакция натижасида сув эмас, балки спирт ажралиб чиқади:

$$nH_2NR—NH_2+R''—OOCR'COOR'' \rightleftarrows$$
$$[—HN—R—NH—CO—R'CO—]_n + 2R''OH$$

Икки ва кўп атомли спиртларни икки ва кўп негизли кислоталар билан поликонденсатлаб, полиэфирлар ҳосил қилинади:

$$nHOROH + nHOOC—R'—COOH \rightleftarrows$$
$$[—OR—OCOR'—CO—]_n + 2nH_2O$$
$$nHO(CH_2)_xCOOH \rightleftarrows [—O(CH_2)_xCO—]_n + nH_2O$$

Бундай реакцияларда дикарбон кислоталар ўрнига уларнинг мураккаб эфирларини ишлатиш ҳам мумкин. Бу ҳолда ҳосил бўлувчи паст молекуляр алифатик спирт реакция сферасидан осонроқ йўқотилиши мумкинлиги учун олинадиган полимернинг молекуляр массаси бирмунча юқори бўлади. *Саноатда полиэтилентерефталат синтез қилишда* ҳам диметилтерефталатдан фойдаланилади. Бундай реакцияни умумий ҳолда қуйидагича ёзиш мумкин:

$$nHOROH + nR'OOC—R—COOR'' \rightleftarrows$$
$$\rightleftarrows [—OROOC—R—COO—]_n + 2nR''OH$$

Полиэфирлар синтез қилишда дикарбон кислоталарнинг дихлорангидридларидан фойдаланиш яхши натижа беради. Бироқ, бу реакция вақтида хлорид кислота ажралиб чиқиши сабабли реакция, асосан, икки суюқлик аралашмаси чегарасида олиб борилиши керак:

$$nHOROH + nClOC—R'—COCl \rightleftarrows$$
$$[—ORO—OC—R'—CO—]_n + 2nHCl$$

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

Агар функционаллик, яъни молекула таркибидаги функционал группалар сонини f, реакцияга киришувчи моддадаги функционал группаларнинг умумий сонини $N_0 f$, бошлангич модда молекулаларининг сонини N_0, реакцияга киришмаган молекулалар сонини N билан белгиласак, реакциянинг тугалланиш даражаси (P) қуйидагича ифодаланади:

$$P = \frac{2(N_0 - N)}{N_0 f} \qquad (1)$$

Ўртача поликонденсатланиш коэффициенти N_0/N ни n билан белгиласак, тенглама қуйидаги ҳолга келади:

$$P = \frac{2}{f} - \frac{2}{nf} \qquad (2)$$

Бу тенгламада поликонденсатланиш коэффициенти n нинг қиймати жуда катта бўлса,

$$P = \frac{2}{f} \qquad (3)$$

бўлади.

Демак, модданинг функционаллиги f = 2 бўлса, P = 1 бўлади, яъни бу ҳолда фақат чизиқсимон макромолекула ҳосил бўлиши мумкин. Модданинг функционаллиги f = 3 ёки f = 4 бўлганда, тугалланиш даражасининг қиймати 2/3 ёки 1/3 бўлиб, уч ўлчамли макромолекула ҳосил бўлади.

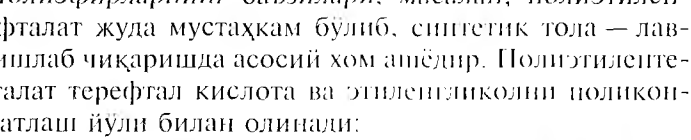
Аммо юқорида айтилганидек, баъзан 3 функционал группали моддалар реакцияда ўзининг 2 функционал группалари билан қатнашади. Бунга мисол қилиб юқорида глицерин ва фталангидриднинг поликонденсатланиши келтирилган эди.

Дринберг моддаларнинг функционаллиги билан унинг молекуляр массаси ўртасидаги боғланишни ифодалаш учун «*солиштирма функционаллик*» тушунчасини таклиф қилди. Бунга биноан солиштирма функционаллик функционал группалар сонининг модданинг молекуляр массаси нис-

батига тенг. Шундай қилиб, солиштирма функционаллик модданинг реакцияга киришиш қобилиятини ифодалайди, унинг қиймати қанчалик катта бўлса, модданинг реакцияга киришиш тезлиги шунчалик юқори бўлади.

Поликонденсатланиш реакцияси аъло сифатли полимерлар синтез қилишга имкон беради, шунинг учун унинг саноатдаги аҳамияти тобора ўсиб бормоқда. Ҳозирги вақтда кўпчилик полимер материаллар поликонденсатлаш усули билан олинмоқда ва ишлатилмоқда. Масалан, полиамидлар, полиэфирлар, мочевина-формальдегид, фенолформальдегид смолалар фақатгина поликонденсатланиш йули билан олинади. Бундан ташқари, алифатик ва ароматик диаминларни икки негизли кислоталар билан поликонденсатлаш натижасида синтетик тола ва пластмассалар саноатида муҳим аҳамиятга эга бўлган полиамидлар синтез қилинмоқда.

Полиэфирларнинг баъзилари, масалан, полиэтилентерефталат жуда мустаҳкам бўлиб, синтетик тола — лавсан ишлаб чиқаришда асосий хом ашёдир. Полиэтилентерефталат терефтал кислота ва этиленгликолни поликонденсатлаш йўли билан олинади:



$$nHOOC-C_6H_4-COOH + nHO-CH_2-CH_2-OH \rightleftarrows$$

$$\rightleftarrows HO-[-OC-C_6H_4-CO-O-CH_2-CH_2-O-]-$$

$$-H + (2n-1)H_2O$$

Кўп атомли спиртлар билан икки негизли кислоталардан синтез қилинган баъзи полиэфирлар реакцияга киришувчи моддаларни ўзаро маълум нисбатда олинишига қараб, чизиқсимон тузилишга эга бўлиши мумкин. Аммо бундай жараёнлар натижасида барча функционал группалар сарфланмайди. Шунинг учун ҳам бундай чизиқсимон полимерлар ишлатилишдан олдин махсус усул ва реагентлар билан фазовий тузилишга айлантирилади.

Шуни ҳам айтиш керакки, реакцияга киришувчи моддалар қандай тузилганлигига қараб, циклик тузилишга эга бўлган паст молекуляр моддалар ҳосил бўлиши ҳам мум-

кин. Демак, бу реакцияларда циклланиш ва чизиқсимон полимерлар ҳосил бўлиши бир вақтда давом этиши мумкин. Кўп функционалли моддаларда бу икки реакциянинг тезлиги, асосан, мономерларнинг тузилишига, уларнинг концентрациясига ҳамда ҳароратга боғлиқдир.

Циклланиш реакцияси айниқса, аминокислоталар ва оксикислоталарнинг поликонденсатланишида содир бўлади. Агар аминокислотанинг амино ва карбоксил группалари орасидаги метилен CH_2 группаларнинг сони бештадан кам бўлса, реакция натижасида циклик тузилишга эга бўлган паст молекуляр моддалар ҳосил бўлади. Метилен группалар сони бешга тенг бўлганда, масалан, ε-аминокапрон кислота поликонденсатланганда етти бурчакли циклилар ва поликапролактам молекулалари ҳосил бўлиши кузатилган. Агар метилен группанинг сони олтита ёки ундан кўп бўлса, фақат юқори молекуляр моддалар ҳосил бўлади.

Моддаларнинг циклланиш хусусияти улардаги валентлик бурчагининг тузилишига боғлиқдир.

Маълумки, углерод атомининг валентлик бурчаги 109°28′ га тенг. Аммо 3 ва 4 томонли циклларда бурчаклар 109°28′ дан анчагина кам бўлади ва шу туфайли улар узилишга ҳамда нормал қийматга (109°28′) эга бўлишга интилади. Беш, олти томонли циклилардаги бурчакларнинг қиймати углерод атомининг валентлик бурчаги қийматига жуда яқин бўлганлиги учун бундай цикллар барқарор бўлади. Ҳақиқатан ҳам бундай циклик моддалар юқори ҳароратда ҳам чизиқсимон молекулаларга айланмайди. 7, 8 ва ундан кўп томонли цикларда валентлик бурчаклари 109°28′ дан ортиқлиги туфайли улар юқорироқ ҳароратда чизиқсимон макромолекулаларга айланади. Бунга капролактамдан поликапролактам, энантлактамдан полиэнантлактамнинг олиниши мисол бўла олади. Шундай қилиб, бифункционал мономерларнинг циклланиш хусусиятлари функционал группалар орасидаги масофага ёки метилен группаларнинг сонига боғлиқ.

Чизиқсимон поликонденсатланишнинг энг муҳим хусусиятларидан бири, реакциянинг мувозанат ҳолатига келишидир. Масалан, найлон смоласининг олинишини

кўрио чиқайлик: реакциянинг бошланиш пайтида адипин кислотадаги карбоксил группалар миқдори гексаметилендиаминдаги амин группалар сонига тенг бўлади, яъни поликонденсатланишнинг асосий шартларидан бири — эквимолекулярлик бажарилади. Реакция бошланганида, дастлаб, бир молекула адипин кислота бир молекула гексаметилендиамин билан бирикади ва натижада димер ҳамда сув ҳосил бўлади:

$$HOOC-(CH_2)_4-COOH + H_2N-(CH_2)_6-NH_2 \rightleftarrows$$
$$\rightleftarrows HOOC-(CH_2)_4-CONH-(CH_2)-NH_2 + H_2O$$

Ҳосил бўлган димерда ҳам икки функционал группа бўлиб, улар ўзаро реакцияга киришади ва димер тетрамерга айланади:

$$HOOC-(CH_2)_4-CONH-(CH_2)_6-NH_2 + HOOC-(CH_2)_4-CONH-(CH_2)_6-NH_2 \uparrow\downarrow -H_2O$$

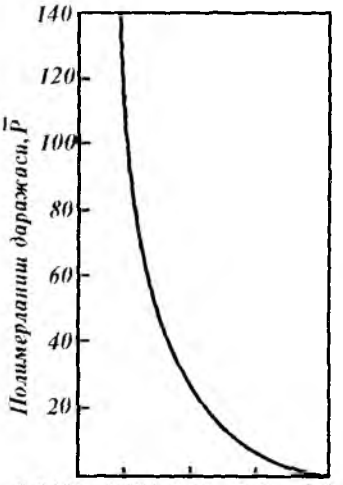
$$HOOC-(CH_2)_4-CONH-(CH_2)_6-NHCO-(CH_2)_4-CONH-(CH_2)_6-NH_2$$

Ҳосил бўлган тетрамерда ҳам икки функционал группа бор. Иккита тетрамер реакцияга киришганда улардаги функционал группалар ўзаро бирикиб, октамер ҳосил бўлади. Октамер ҳам шу йўсинда ўсишни давом эттиради. Реакция шу тариқа давом этса, поликонденсатланиш охирида фақатгина битта гигант макромолекула пайдо бўлиб, унда ҳам атиги иккита функционал группа бўлар эди. Бироқ, поликонденсатланиш реакцияси натижасида бундай гигант молекула пайдо бўлмайди, балки молекуляр массаси 30000–50000 атрофида бўлган макромолекулалар ҳосил бўлади. Гигант молекулалар ҳосил бўлмаслигига сабаб шуки, бундай реакцияда ўсиш реакцияси билан бир қаторда узилиш реакцияси ҳам содир бўлади, ўсиш ва узилиш реакцияларининг тезликлари ўзаро тенглашгач мувозанат қарор топади.

Узилиш реакциясида кўпинча, сув ёки бошқа модда ажралиб, узун макромолекулалар кичиклашади (15-расм). Поликонденсатланиш ҳароратга боғлиқ бўлиб, мувозанат ҳолатида полимернинг молекуляр массаси деярли ўзгармайди, чунки бунда молекуланинг маълум вақт оралиғи-

даги ўсиш тезлиги унинг ўша вақт ичидаги узилиш тезлигига тенг бўлади. Шунинг учун ҳам мувозанат ҳолатига келадиган реакциялар қарама-қарши томонга йўналган стрелкалар билан ифодаланади:

$$nHOOC-(CH_2)_4-COOH + nH_2N-(CH_2)_6-NH_2 \rightleftarrows$$
$$\rightleftarrows HO-[OC-(CH_2)_4-CO-NH-(CH_2)_6-NH-]H$$
$$+ (2n-1)H_2O$$



15-расм.
Полимерланиш даражасининг қолдиқ сув миқдорига боғлиқлиги.

Демак, поликонденсатланиш натижасида ҳосил бўладиган полимернинг молекуляр массаси унчалик катта бўлмаслигига бу реакцияда мувозанат қарор топиши сабабдир.

Умуман, поликонденсатланиш кўп босқичли реакция бўлиб, ҳар қайси босқичда ҳосил бўлган моддани соф ҳолда ажратиб олиш мумкин. Ҳар қайси босқичдаги реакциянинг тезлиги мувозанат константасининг ўзгаришига боғлиқ. Ҳароратнинг кўтарилиши билан мувозанат константаси ўнг томонга, ҳарорат пасайганда эса чап томонга силжийди. Шунинг учун ҳам кўпчилик поликонденсатланиш реакциялари полимерланиш жараёнига қараганда юқорироқ ҳароратда олиб борилади. Масалан, полиамидлар 260–275°C да, полиэфирлар эса 180–240°C да синтез қилинади. Ажралиб чиқувчи сув ёки бошқа паст молекуляр модданинг миқдори ҳам кимёвий мувозанат ҳолатида ўзгармай қолади.

Реакция муҳитидан сувни йўқотиш ва шу йўл билан полимернинг молекуляр массасини орттириш усули амалда кўп ишлатилади. Бунинг учун поликонденсатланиш реакциясининг сўнгги босқичи 1–5 мм симоб устунига тенг босимда олиб борилади, яъни ҳосил бўладиган сув буғи

реакцион муҳитдан йўқотиб турилади ва натижада мувозанат ўнгга силжийди. Акс ҳолда, поликонденсатланиш жараёнида ажралиб чиққан сув қайтадан гидролизланиш реакциясига киришиб, полимернинг молекуляр массасини камайтириб юборади:

$$-HN-(CH_2)_6-NH\overset{\vdots}{-}CO-(CH_2)_4-CO- \rightarrow$$

$$\vdots$$

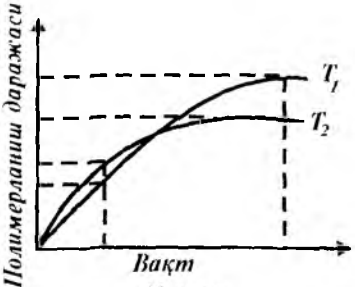
$$H \text{---} OH$$

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

Поликонденсатланиш жараёнида ҳароратни ошириш ёки катализаторлар ишлатиш фақат реакциянинг тезлигини оширади ва тезроқ кимёвий мувозанат қарор топишига олиб келади. Катализатор сифатида минерал кислоталар, тузлар, металл оксидлари, ароматик сульфокислоталар ишлатилади. Фенол ва формальдегид, мочевина ва формальдегидларнинг поликонденсатланиш жараёнларида ишқор ҳамда кислоталар катализаторлик вазифасини бажаради.

2. 2. Поликонденсатланиш реакциясининг асосий қонуплари

Поликонденсатланиш реакциясининг ўзига хос хусусиятларидан бири унинг босқичли ва қайтарилмаслигидир. *Поликонденсатланиш реакциясининг* ҳар бир босқичи бир тартибдаги ўрин алмашиниш реакциясидан иборат бўлиб, ҳар бир босқичининг содир бўлишида бир хил миқдорда энергия сарф қилинади. Ҳар бир босқич учун лозим бўлган энергия шу босқичдан илгариги ва кейинги босқичлардаги реакцияларга боғлиқ эмас. Шунинг учун ҳам поликонденсатланиш реакциясининг тезлигини реакцион муҳит ҳароратини ошириш ёки камайтириш орқали ўзгартириш мумкин (16-расм). Исталган босқичда реакцияни секинлатиш учун реакцион идишни



16-расм.
Поликонденсатланиш даражасининг ҳароратга боғлиқлиги.

(реакторни) совитиш кифоядир. Поликонденсатланиш реакциясининг бу хусусиятидан полимерлар технологиясида кенг фойдаланилади. Айниқса, технологик ишлаб чиқаришнинг биринчи қисмида паст ҳароратда чизиқсимон полимер ҳосил қилиниб, уни юқори ҳароратда эрийдиган ва суюқланмайдиган уч ўлчамли ҳолатга келтирилади.

Поликонденсатланиш реакцияси вақтида бир босқичдан иккинчи босқичга ўтган сари оралиқ полимер бирикмаларнинг молекуляр массаси тобора ортиб боради ва эквимолекуляр миқдорда паст молекуляр бирикма ажралади. Поликонденсатланиш реакцияси қайтар жараён бўлгани учун реакция бошланганидан маълум вақт ўтгач, мувозанат ҳолати қарор топади, яъни бунда ҳар бир босқичда полимернинг ҳосил бўлиш тезлиги унинг шу босқичдаги парчаланиш тезлигига бараварлашади. Мувозанатни юқори молекуляр бирикма ҳосил бўлиш томонига силжитиш учун ундаги ажралувчи паст молекуляр бирикмаларни реакцион муҳитдан чиқариб туриш зарур.

Мономер моддаларнинг функционал группалари оралиқ жараёнларда қатнашмай, балки фақат поликонденсатланиш реакцияси учун сарфланади ҳамда реакциянинг тезлиги ҳосил бўлган макромолекулаларнинг ўлчамларига боғлиқ эмас, деб фараз қилиб, поликонденсатланиш жараёнининг тезлигини ифодаловчи иккинчи тартибли реакция тенгламасини тузиш мумкин:

$$V_t = K_п(1-P_t)^2 \qquad (1)$$

бунда:

$K_п$ — поликонденсатланиш реакциясининг тезлик константаси,

P_t — t вақт ичида реакцияга киришган модданинг функционал группалари миқдори (реакция учун олинган бирикмалар функционал группаларининг умумий миқдори 1 га тенг деб қабул қилинган).

Юқорида айтганимиздек, поликонденсатланиш қайтар реакциядир. Масалан, поликонденсатланиш вақтида содир бўладиган гидролиз реакциясини кўриб чиқайлик.

Гидролиз тезлиги V_2 ҳам иккинчи тартибли реакция тенгламаси билан ифодаланади:

$$V_2 = K_2 P_t \cdot w \qquad (2)$$

бунда:

K_2 — гидролиз реакциясининг тезлик константаси,

w — t вақт ичида ҳосил бўлган паст молекуляр моддаларнинг миқдори.

Демак, полимернинг t вақт ичида ҳосил бўлиш тезлиги қуйидагича аниқланади:

$$V_t = V_1 - V_2 = K_n (1 - P_t)^2 - K_2 P_t w \qquad (3)$$

Қайтар жараёнларнинг мувозанат константаси $K = \frac{K_n}{K_2}$ — га тенглиги учун юқоридаги тенгламани қуйидагича ёзиш мумкин:

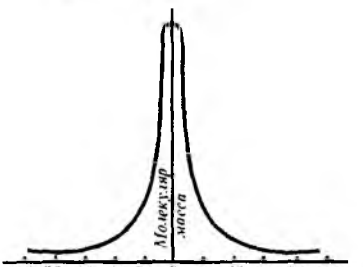
$$V_t = K_n (1 - P_t)^2 \frac{K_n P_t w}{K} = K_n \left| (1 - P_t)^2 - \frac{P_t w}{K} \right| \qquad (4)$$

Бу тенгламадан кўринадики, поликонденсатланиш реакциясининг мувозанати, айниқса, реакцион муҳитдаги паст молекуляр бирикма миқдорига боғлиқдир.

Реакцияни полимер ҳосил бўлиш томонига йўналтириш учун реакцион муҳитдаги паст молекуляр модда миқдорини камайтириш зарур. Агар ҳосил бўлувчи паст молекуляр бирикмани реакцион муҳитдан мутлақо йўқотилса, у ҳолда поликонденсатланиш даражаси мономер тамом бўлгунча ортиб боради, натижада биргина гигант макромолекула ҳосил бўлар эди. Амалда поликонденсатланишда *оддий конденсатланиш реакцияларига* ўхшаш компонентлардан бирининг моляр миқдорини ошириш воситаси билан реакциянинг қайтарилишини йўқотиш мумкин эмас. Чунки компонентлардан бирининг моляр нисбати иккинчисиникидан ортиқ бўлганда поликонденсатланиш реакциясига киришувчи функционал группалар миқдорий *нисбатларининг тенглик шарти* бузилиб, жараён тез орада тўхтаб қолади (17-расм):

$$2NH_2—R—NH_2 + HOOC—R—COOH \rightleftarrows$$

$$\rightleftarrows 2H_2O + H_2NR—NH—CO—R—CO—NH—R—NH_2$$



17-расм.
Бирор компонентнинг ортиқлиги натижасида полимер боғлиқлиги.

Яъни бу жараён натижасида молекуланинг иккала учидаги функционал группалар бир хил бўлиб қолади.

Поликонденсатланиш жараёнида ҳосил бўлувчи паст молекуляр модлаларни ажратиб олиш полимернинг молекуляр массаси, яъни унинг қовушоқлиги ортиши билан тобора қийинлашиб боради. Шунинг учун ҳам поликонденсатланиш вақтида ҳарорат секин-аста ва тўхтовсиз орттириб борилади. Чунки ҳарорат кўтарилган сари реакцион модданинг қовушоқлиги камая бориб, паст молекуляр модданинг ажралиш тезлиги ортиб боради. Бироқ ҳароратни тўхтовсиз ошира бориш ҳам полимернинг парчаланишига ёки термодеструкцияга учрашига сабаб бўлади. Бу ҳолларда эса паст молекуляр моддаларни ажратиб олиш учун босим камайтирилади, яъни реакторда вакуум ҳосил қилинади. Аммо бунда ҳам мономерлардан бирининг осон буғланиши сабабли функционал группаларнинг нисбий тенглик шарти бузилади ва натижада молекуляр массаси кам бўлган полимер ҳосил бўлади (18-расм).

18-расм.
Гексаметилендиамин ва адипин кислотанинг турли ҳароратда поликонденсатланиш кинетикаси:
°С: *1* – 140; *2* – 145; *3* – 150; *4* – 167; *5* – 175; *6* – 180.

Поликонденсатланиш реакциясининг ҳар бир босқичида макромолекулалар дастлабки мономер молекуласи билан ёки ўзўзи билан ҳам реакцияга кири-

ошиши мумкин. Поликонденсатланиш жараёни тугалланишига яқин қолганда бошланғич мономерларнинг концентрацияси кескин камайиб, макромолекулаларнинг ўзаро бирикиши ҳам кам содир бўлади.

Макромолекулаларнинг узунлашиши билан реакцион муҳитнинг қовушоқлиги ортади ва макромолекулаларнинг ҳаракатчанлиги камаяди, бинобарин, уларнинг ўзаро тўқнашиши ҳам камайиб кетади. Бундай вақтда реакция бутунлай тўхтаб қолмаслиги учун реакцион муҳитнинг ҳароратини ошириш зарур.

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

$$P = \frac{1}{1-p}$$

бунда p — реакциянинг тугалланиш даражаси.

Қуйида реакциянинг турли тугалланиш даражаларида поликонденсатланиш даражасининг қийматлари келтирилган:

p%	0	50	80	90	95	99	99,9
P	1	2	5	10	20	100	1000.

Полимернинг ўртача молекуляр массаси $M_{ц} = PM_{0}$ га тенг бўлиб, бунда M_{0} — полимер элементар звеносининг молекуляр массасини ифодалайди.

Қуйидаги расмда полимерларнинг ўртача молекуляр массаси билан реакциянинг тугалланиш даражаси орасидаги боғланиш кўрсатилган (19-расм).

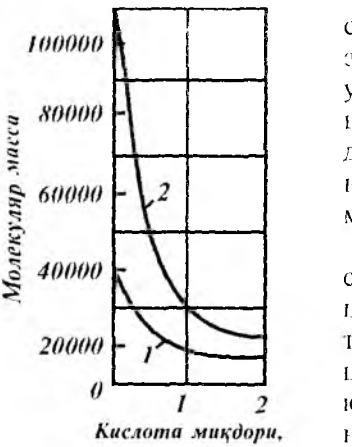
Поликонденсатланиш жараёнининг барча оралиқ даврларида реакцион аралашманинг таркиби реакцияга киришмаган мономерлар миқдори реакцияда ҳосил бўлган полимер молекулалари ва озроқ миқдордаги паст молекуляр моддалар йи-

19-расм.
Поликонденсатланишнинг тугалланиш даражасига қараб полимернинг молекуляр массаси бўйича тақсимланиш графиги.

20-расм.
Полиамиднинг молекуляр массаси бўйича тақсимланиш графиги.

ғиндисидан иборат бўлади. Поликонденсатланиш жараёнида юқори ҳароратнинг қўлланилиши реакция маҳсулотларининг қисман деструкцияланишига сабаб бўлади, натижада макромолекулаларда янги функционал группалар ҳосил бўлиши мумкин. Макромолекула таркибидаги бундай ўзгаришлар поликонденсатланиш жараёнини тўхтатиб қўяди.

Шундай қилиб, поликонденсатланиш жараёнининг тўхташига мувозанат ҳолатнинг ўрнатилиши, функционал группалар нисбий тенглик шартининг (эквивалентлигининг) бузилиши, реакцион аралашма қовушоқлигининг ортиши ва макромолекула ҳаракатчанлигининг сустланиши сабаб бўлади.



21-расм.
Полиамид икки фракцияси аралашмасининг гидролизланиш жараёни:
1 мол. массаси 50 000; 2 мол. массаси 100 000 бўлган полиамид.

Поликонденсатланишда ҳосил бўлган маҳсулот мураккаб аралашмалардан иборат бўлиб, унинг таркибида полимер фракциялари, паст молекуляр моддалар ва қисман бошланғич мономер молекулалари бўлиши мумкин.

Поликонденсатланишда ҳосил бўлган маҳсулотларни текшириш натижасида уларнинг таркибида паст молекуляр фракцияларнинг оғирлик миқдори юқори молекуляр фракцияларнинг оғирлик миқдоридан жуда камлиги аниқланган (20-расм).

Аммо шуни ҳам қайд қилиб ўтиш керакки, поликонденсатланиш усулида энг яхши шароитларда олинган полимернинг молекуляр массаси, одатда 30000

лан ошмайди. Поликонденсатланиш реакциясини оддийгина қайтар реакция деб аташ мумкин эмас, чунки унда мураккаб жараёнлар бўлади. Кўпдан-кўп ўтказилган тажрибалар ва текширишлар натижасида поликонденсатланиш вақтида макромолекулаларнинг деструкцияланиш жараёнларининг ҳам содир бўлиши исбот қилинган (21-расм). Полимерларнинг деструкцияланиш жараёнлари поликонденсатланиш реакциясида ишлатиладиган мономерлар таркибига қараб, кислота таъсирида (ацидолиз), аминлар таъсирида (аминолиз), сув таъсирида (гидролиз), спиртлар таъсирида (алкоголиз) ва ҳоказолар таъсирида содир бўлиши мумкин.

2.3. Сополиконденсатланиш реакциялари

Ҳар хил тузилишга эга бўлган полимерларни синтез қилиш ҳамда полимерларда янги хоссалар вужудга келтириш учун икки ва ундан ортиқ полифункционал бирикмаларни бирга поликонденсатлаш, бошқача айтганда, сополиконденсатлаш усули кенг тарқалган. Шу усулда ҳосил қилинган макромолекула таркибида реакцияда қатнашган барча компонентларни учратиш мумкин. Бироқ, макромолекула занжирида бундай звеноларнинг такрорланиш тартиби тасодифий бўлиб, уларнинг макромолекуладаги миқдори, асосан, реакцияда қатнашган компонентларнинг моляр нисбатларига, уларнинг нисбий активлигига ва поликонденсатланиш жараёнининг шароитига боғлиқдир.

Айрим ҳолларда макромолекуласида мономер звенолари маълум тартибда жойлашган сополимер ҳам ҳосил қилиш мумкин. Бунинг учун икки мономердан паст молекуляр гомополимер олиниб, сўнгра улар учинчи мономер иштирокида бир- бири билан бириктирилади. Бундай жараён, одатда, блок сополиконденсатланиш дейилади. Бунга полиэфирларни диаминлар билан, полиамидларни дикарбон кислоталар билан реакцияга киритиш мисол бўла олади. Масалан, дастлаб адипин кислота ва этиленгликолни поликонденсатлаб, полиэтиленадипинат, яъни полиэфир олинади. Агар бу реакцияда адипин кислотанинг моляр

миқдори, этиленгликолнинг моляр миқдорига қараганда бир оз ортиқроқ олинган бўлса, у ҳолда ҳосил бўлган полиэфир блокларининг иккала учида карбоксил группалар бўлади.

$$(m+1)HOOC-(CH_2)_4-COOH + mHO-CH_2-CH_2-OH \rightleftarrows$$
$$\rightleftarrows 2mH_2O + HO[-CO(CH_2)_4-COO-CH_2-$$
$$-CH_2-O]_m-OC(CH_2)_4-COOH$$

Олинган полиэфирга карбоксил группасининг миқдорига эквивалент миқдорда диамин қўшиб, қайта қиздирилса, блок сополимер, яъни полиэфирамид ҳосил бўлади:

$$2HO[OC-(CH_2)_4-COO-CH_2-CH_2O]_m-$$
$$-OC-(CH_2)_4-COOH + H_2N(CH_2)_6NH_2 \rightleftarrows$$
$$\rightleftarrows HO-[OC-(CH_2)_4-COO-CH_2-CH_2-O]_m-OC-$$
$$(CH_2)_4-CO-NH-(CH_2)_6-NH-$$
$$-CO-(CH_2)_4-CO-[O-CH_2-CH_2-COO-$$
$$-(CH_2)_4-CO]-OH + 2H_2O$$

Диаминлар ва дикарбон кислоталардан ҳосил қилинган паст молекуляр полиамидларга паст молекуляр оғирликка эга бўлган полиэфир блокларини бириктириш натижасида полиамидоэфирлар олинади. Ҳосил бўлган макромолекулаларда полиамид ва полиэфир блоклари маълум тартибда жойлашган бўлади. Одатда, поликонденсатланиш жараёнларини катализаторлар иштирокида тезлатиш мумкин. Катализаторлар сифатида органик кислоталардан чумоли кислота, сирка кислота ва бензой кислота; анорганик кислоталардан эса гидрохлорид ва сульфат кислоталар кўп ишлатилади. Полимочевина смолалар синтез қилишда карбонат тузлар ишлатиш ҳам яхши натижалар беради.

Сополиконденсатлаш жараёни иккинчи тартибли реакция қонунларига бўйсуниб, ундаги функционал группаларнинг реакцияга киришиш тезлиги қуйидаги тенглама билан ифодаланади:

$$\frac{d(R_x)}{dt} = K_1[R_x][R''_y] - \frac{d(R'_x)}{dt} = K_2[R'_x][R''_y]$$

Бу ерда (R_x), (R'_x) ва (R_y) турли мономерлар функционал группаларининг концентрацияси. Юқоридаги тенгламаларнинг биринчисини иккинчисига бўлсак, қуйидаги тенглама олинади:

$$\frac{d(R_x)}{d(R'_x)} = \frac{K_1[R_x]}{K_2[R'_x]}$$

Бу тенгламада тезлик константаларининг нисбати K_1/K_2 ни d орқали ва тенгламанинг чап томонидаги $d(R_x)$ ни a', $d(R_x)$ ни b' ва, худди шунга ўхшаш, тенгламанинг ўнг томонидаги $[R_x]$ ни a ва $[R'_x]$ ни b орқали белгилаб, тенгламани қуйидаги кўринишда ёзиш мумкин:

$$\frac{a'}{b'} = \alpha \frac{a}{b}$$

Демак, агар α нинг қиймати 1 га тенг бўлмаса, сополиконденсатлаш натижасида ҳосил бўлган полимернинг таркиби бошланғич мономерлар аралашмаси таркибидан фарқ қилиши лозим.

Сополимер таркибини ҳисоблаш учун юқоридаги тенгламани интеграл формада кўчирилади:

$$\frac{a}{a_0} = \frac{b^\alpha}{b_0}$$

Бу ерда: a ва b — бошланғич мономерлар аралашмасидаги функционал группалар — R_x ва R'_x нинг концентрацияларидир.

Ўзаро аралашмайдиган суюқликлар чегарасида поликонденсатланиш. Полиамидлар, полиэфирлар ва бошқа поликонденсацион полимерлар синтез қилишнинг муҳим усули — поликонденсатланиш жараёнини ўзаро аралашмайдиган суюқликлар чегарасида олиб боришдир. Бу усулга биноан полиамид ёки полиэфирлар синтез қилиш учун лозим бўлган кислоталар аввал дихлорангидридга айлантирилади. Ҳосил бўлган дихлорангидридларнинг реакцияга киришиш қобилияти шунчалик каттаки, улар диамин ва икки атомли спиртлар билан оддий ҳарорат ва босимда ҳам реакцияга шиддатли киришади. Бундай реакция вақтида ҳам поликонденсатланиш реакциясининг асосий

шарти бўлган эквимолярлик муҳим роль ўйнайди, реакция ажралиб чиққан хлорид кислота эса макромолекулаларни қисман парчалаб юборади. Поликонденсатланиш реакцияси қуйидаги схема бўйича боради:

$$nCl{-}OC{-}(CH_2)_x{-}CO{-}Cl + nH_2N{-}(CH_2)_y{-}NH_2 \rightarrow$$
$$\rightarrow -[OC{-}(CH_2)_x{-}CO{-}NH{-}(CH_2)_y{-}NH]_n + 2nHCl$$

ёки

$$n\ Cl{-}OC{-}(CH_2)_x{-}CO{-}Cl + nHO{-}(CH_2)_y{-}OH \rightarrow$$
$$\rightarrow -[OC{-}(CH_2)_x{-}CO{-}O{-}(CH_2)_y{-}O]_n - + 2nHCl$$

Бундай реакция ўзаро аралашмайдиган икки суюқлик чегарасида олиб борилса, юқоридаги камчиликлар бўлмайди. Бунинг учун икки негизли кислоталар дихлорангидриди сувга аралашмайдиган суюқликлар, яъни бензол, толуол ва шунга ўхшаш моддаларда эритилади. Иккинчи компонент — диамин ёки кўп атомли спиртлар эса сувда эритилади. Бу икки эритмани аста-секин бир-бирига қўшсак, ўзаро аралашмайдиган икки қатлам ҳосил бўлади. Бу икки қатлам чегарасида дихлорангидрид ва диамин молекулалари учрашиб, поликонденсатланиш реакциясига учрайди ва хлорид кислота ажралиб чиқади. Натижада аралашмас суюқликлар чегарасида полиамид парда ҳосил бўлади ва реакция мувозанат ҳолатига келади. Агар икки суюқлик чегарасидаги полиамид парда реакция муҳитидан тортиб олинаверса, уларнинг ўрнида янгидан-янги пардалар ҳосил бўлиб, реакциянинг мувозанати ўнгга силжийди. Демак, ўзаро аралашмайдиган икки суюқлик чегарасида ҳосил бўлган полимер пардани тўхтовсиз равишда олиб турилса, реакция охиригача боради, яъни бирор компонент тамом бўлгунича давом этади. Мисол тариқасида гексаметилендиамин ва адипин кислотанинг дихлорангидридидан найлон смоласи олинишини кўриб чиқайлик:

$$nClOC{-}(CH_2)_4{-}COCl + nH_2N{-}(CH_2)_6{-}NH_2 \rightleftarrows$$
$$\rightleftarrows -[OC{-}(CH_2)_4{-}CO{-}NH{-}(CH_2)_6{-}NH]_n + 2nHCl$$

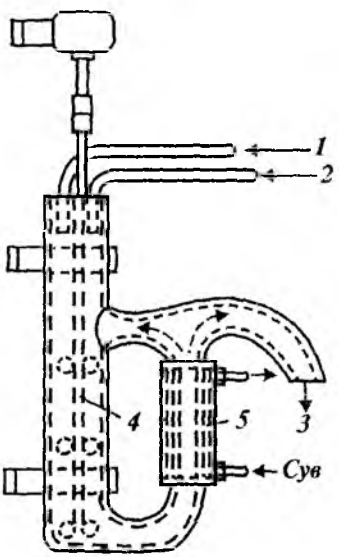
Амалда ҳосил бўлаётган хлорид кислотани йўқотиш ва шу билан реакция мувозанатини ўнгга силжитиш учун

диаминининг сувдаги эритмасига натрий ёки калий ишқорлари ҳам қўшилади. Бу реакциянинг афзаллиги шундаки, у, биринчидан, оддий ҳарорат ва босимда боради, иккинчидан, бундай реакция вақтида юқори молекуляр полимерлар ҳосил бўлади, учинчидан, компонентлар ўзаро қатъий эквимолекуляр миқдорда бўлиши шарт эмас, чунки поликонденсатланиш жараёни суюқликлар чегарасидаги молекуляр сатҳдагина боради ва сатҳ эквимолекулярлик шартини сақлай олади. Ўзаро аралашмайдиган икки суюқлик чегарасидаги поликонденсатланиш жараёнида ҳосил бўлган полимер, 22-расмда кўрсатилганидек, юпқа парда тарзида ҳосил бўлиб, реакцион массани шиддатли аралаштириш натижасида полимерни кукунсимон ҳолда ҳам олиш мумкин (22-расм).

Ўзаро аралашмайдиган суюқликлар чегарасидаги поликонденсатланишнинг асосий афзаллиги шундаки, бунда суюқланиш ҳарорати юқори бўлган полимерлар олиш мумкин. Чунки бундай жараён вақтида биринчидан,парчаланиш реакциялари оддий поликонденсатланишдагига қараганда деярли содир бўлмайди. Иккинчидан, бундай жараён вақтида полимер тўғрилаш-тўғри тола ёки юпқа парда ҳолида олиниши мумкин.

Бу хил поликонденсатлаш йўли билан полиамидлар, полиэфирлар, полисульфоамидлар, полиуретанлар, полимочевиналар ва бошқа полимерларни синтез қилиш мумкин.

Ўзаро аралашмайлиган икки суюқлик чегарасидаги поликонденсатланиш жараёнининг афзаллиги шундаки, жараён паст ҳароратда олиб борилади, бу эса



22-расм.
Ўзаро аралашмайдиган икки суюқлик чегарасида узлуксиз полимерланиш мосламаси: 1 – дихлорангидрид; 2 – диамин; 3 – полимер; 4 – қоргич; 5 – совутгич.

поликонденсатланиш жараёнида ишлатилиши мумкин бўлган мономерлар сонини оширади. Бундай жараёнда юқори ҳароратда беқарор, яъни оддий поликонденсатланиш жараёнида парчаланувчи моддалар ҳам қатнаша олиши мумкин. Шунингдек, бу жараёнда юқори молекуляр полимер синтез қилишдаги энг асосий ва мураккаб шартлардан бири — эквимолекулярлик шартининг сақланиши шарт эмас. Шунинг учун ҳам бу янги усул бошқа усулларда олиниши қийин бўлган ёки мутлақо олинмаган бир қанча янги полимерлар синтез қилишда жуда муҳим аҳамиятга эга ва бу хил поликонденсатланиш жараёнининг технологик жиҳатдан кўп афзалликлари бор.

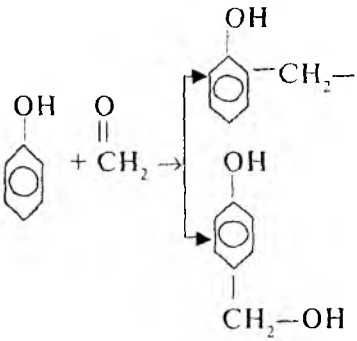
2.4. Фазовий поликонденсатланиш

Таркибида уч ва ундан кўп функционал группа бўлган моддалар поликонденсатланганда фазовий полимерлар ҳосил бўлади ва бундай реакциялар *фазовий поликонденсатланиш* дейилади. Бу ҳолда чизиқсимон макромолекулаларни ўзаро кўндаланг звенолар билан бириктирувчи боғлар пайдо бўлади, яъни макромолекула уч ўлчам билан ифодаланади. Уч ўлчамли полимерларнинг чизиқсимон полимерлардан асосий фарқи шуки, улар юқори ҳароратда юмшамайди ва суюқликларда эримайди. Шунинг учун ҳам бундай полимерларни текшириш қийин ва баъзан мутлақо текшириб бўлмайди. Аммо бундай полимерларнинг саноатда аҳамияти катта ва улар кўплаб ишлаб чиқарилади. Фазовий полимерлар жумласига кирувчи фенол-формальдегид, анилин-формальдегид, меламин-формальдегид ва глифтал смолалари кўп вақтлардан бери хўжаликнинг деярли барча тармоқларида ишлатилиб келмоқда. Бундай полимерларни ҳосил қилувчи икки компонентдан бирида уч ёки тўртта функционал группа бўлади, жумладан, фенол, анилин, глицерин уч функционалли, мочевина эса тўрт функционалли моддадир.

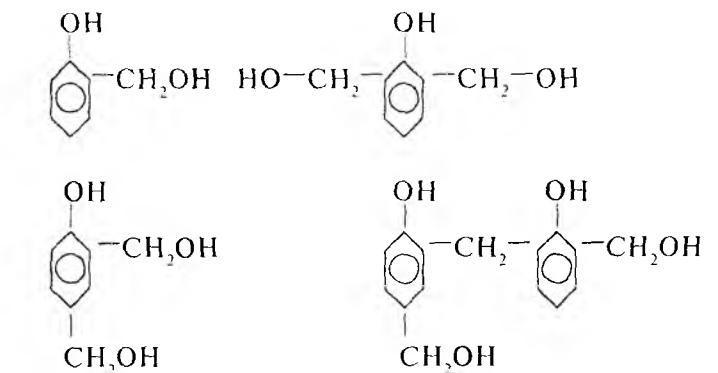
Фазовий поликонденсатланиш реакциясига мисол сифатида фенол билан альдегидлар орасидаги реакцияни кўриб чиқайлик.

Ўрин алмашиш реакцияларида фенолнинг гидроксил группаси янги ўринбосар группаларни орто ва пара ҳолат-

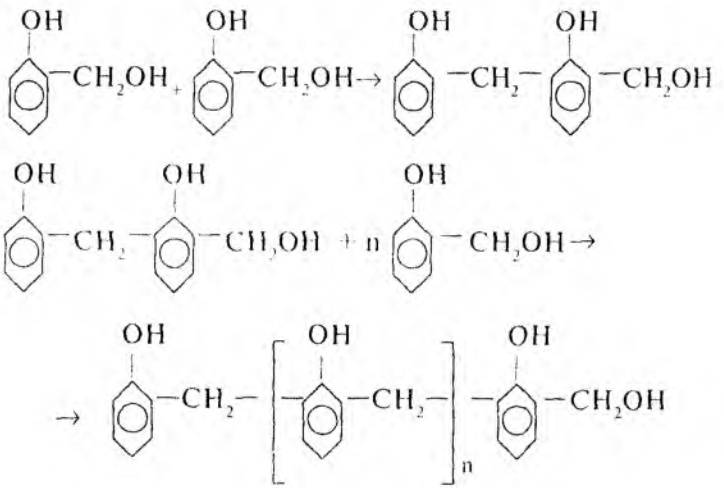
ларга ўтказиш хусусиятига эга. Эквимоляр миқдордаги фенол ва формальдегид кислотали муҳитда ўзаро реакцияга киришганда фенолнинг орто ва пара ҳолатларида реакция бориб, оксибензил спиртлар ҳосил бўлади.



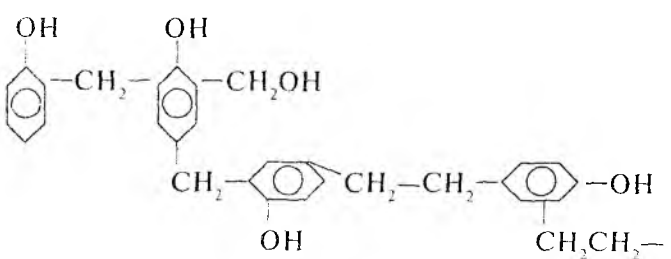
Ишқорий муҳитда эса оксибензил спиртлар билан бир қаторда диоксибензил спиртлар ҳам ҳосил бўлади. Реакцияда формальдегид миқдорини ошириш билан фенолнинг диметилол ва триметилол ҳосилаларини олиш осон:



Ҳосил бўлган оксибензил спиртлар ҳамда диметилол ва триметилол ҳосилалар барқарор бўлиб, кислотали ва нейтрал муҳитларда ўзидан сув молекулаларини ажратиб, осонлик билан поликонденсатланиш реакциясига киришга олади:

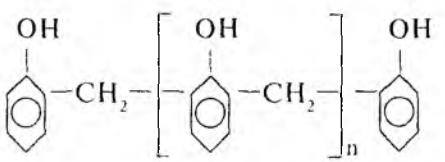


Бундай реакциянинг ҳамма босқичида ҳам молекула учида гидроксил группа сақланади ва шунинг учун бу молекула яна қайта-қайта реакцияга киришади ва натижада полимерга айланади. Реакция давомида ҳароратни ўзгартириш билан поликонденсатланиш жараёнининг тезлигини ошириш ёки камайтириш мумкин. Фенол ва формальдегид полимерлар бошланғич моддаларнинг нисбий миқдорига қараб, резол ва новолак смолаларга бўлинади. Агар формальдегиднинг миқдори фенолга қараганда ортиқ бўлса, резол смола ҳосил бўлиб, унинг молекуляр массаси 700—1000 га яқинлашади. Резол смолалар қаттиқ ва шишага ўхшаш мўрт бўлиб, 60—90°С ҳароратларда оқувчанлик ҳолатига ўта олади ҳамда спирт, ацетон ва бензолда эрийди. Бундай полимерлар, асосан, пресспорошок, елим ва лаклар тайёрлашда ишлатилади:

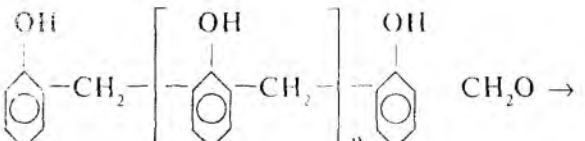


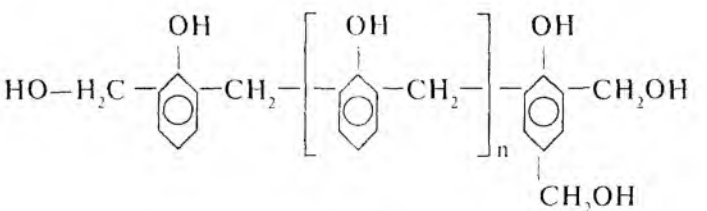
Резол смолаларнинг асосий хусусиятларидан энг муҳими шуки, улардан елим, лак ва буюмлар тайёрлаб, сўнгра яна юқори ҳароратда қиздирилганда таркибидаги метилол группалар поликонденсатланиш жараёнини бошлаб юборади ва полимер эримайдиган ҳамда бўкмайдиган уч ўлчамли, яъни фазовий полимерга айланади. Бундай фазовий полимер резит деб юритилади. У 250—280°С ларда ҳам мустаҳкамлигини йўқотмайди ва суюқланмайди.

Агар поликонденсатланиш реакциясида фенолнинг миқдори формальдегидга қараганда ортиқ бўлса, паст молекуляр полимерлар ёки новолак смолалар ҳосил бўлади:



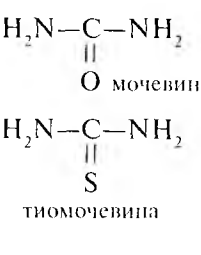
Новолак смолаларининг резол смолалардан асосий фарқи шундаки, уларда барча метилол группалар реакцияга тўла киришади ва шунинг учун ҳам бундай смолалар қайта қиздирилганда уч ўлчамли ҳолатга ўтмайди. Аммо шуни ҳам айтиш керакки, новолак смолаларга формальдегид қўшиб қиздирилса, улар резол ва сўнгра резит смолаларга айланади:

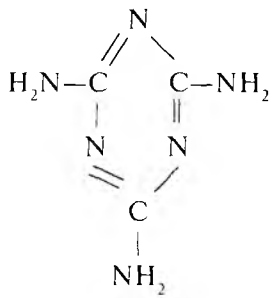




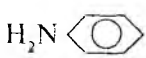
Амалда новолакни резол ва резит ҳолатига ўтказиш учун гексаметилентетраамин (уротропин) дан фойдаланилади. Фенолальдегид смолаларнинг таркибини ўзгартириш бундай смолалар синтез қилишда реакцион аралашмага фенол билан бирга маълум миқдорда унинг гомологларидан ҳам қўшиш натижасида хилма-хил хоссаларга эга бўлган полимерлар олинади. Жумладан, крезоллар, резорцин, пирогаллол, пирокатехин, гидрохинон, нафтоллар, альдегидлардан фурфурол ва бошқаларни поликонденсатлаб, айниқса, бошланғич модда сифатида икки хил фенол ва икки хил альдегид ишлатилса, саноатнинг барча талабларига жавоб бера олувчи полимерлар синтез қилиш мумкин.

Мочевина, тиомочевина, меламин ва анилинларнинг формальдегид билан реакцияси ҳам фазовий поликонденсатланиш жараёнига мисол бўлади:



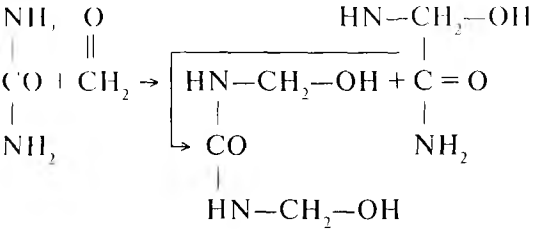


меламин

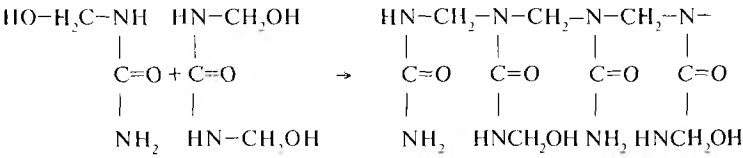


анилин

Бу моддалар формальдегиднинг сувдаги эритмаси билан ўзаро таъсир эттирилганда уларнинг миқдорий нисбатлари ҳарорат ҳамда муҳитнинг pH кўрсаткичига қараб аморф ва смоласимон бирикмалар ҳосил бўлади. Чунки бу моддаларнинг ҳаммаси кўп функционалли бирикмалар қаторига киради. Нейтрал ва ишқорий муҳитда, 40°C да формальдегид ҳамда мочевина монометилолмочевинага ҳамда диметилолмочевинага айланади:

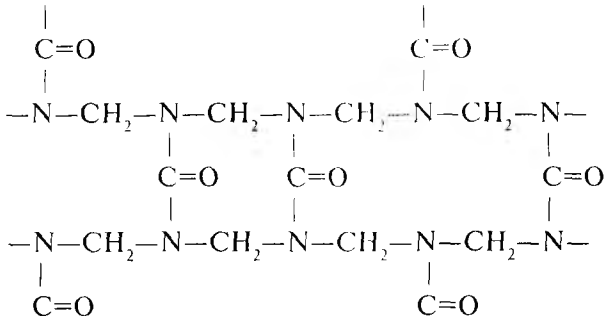


Бу кристалл ва сувда эрувчан моддалар ишқорий муҳитдагина барқарордир. Уларни 100°С да ва кислотали муҳитда қиздирилса, чизиқсимон тузилишдаги мочевина-формальдегид, яъни карбамид полимери ҳосил бўлади:



Полимерда метилол группаларнинг мавжудлиги туфайли улар сувда эрийди. Бироқ полимернинг сувда эриган қисми ажратиб олинмасдан, поликонденсатланиш реакцияси давом эттирилиб, уч ўлчамли мочевина-формальдегид смоласига айлантирилади.

Аммо оз миқдорда метилол группаларининг мавжудлиги туфайли фазовий полимер сувни тортиб олиш хоссасига эгадир:



Карбамид полимерлар, фенол-формальдегид смолалар каби электротехникада ва саноатнинг бошқа тармоқлари-

да кенг ишлатилади. Уларни қипиқ, қоғоз, асбест ва металларга шимдириб, сўнгра юқори босимда прессланса, жуда мустаҳкам конструкцион пластмассалар ҳосил бўлади.

2.5. Пайванд ва блок сополимерлар синтез қилиш

Сўнгги йилларда юқори молекуляр бирикмаларнинг хоссаларини яхшилаш мақсадида, пайванд ва блок сополимерлар синтез қилиш усулларидан тобора кенг фойдаланилмоқда.

Блок сополимерлар макромолекулалари чизиқсимон тузилишга эга бўлиб, икки ёки ундан ортиқ хил мономерлар звеносидан ташкил топган бўлади. Бундай сополимер кимёвий таркиби жиҳатдан расмий сополимерларга ўхшаса ҳам макромолекуласидаги мономер қолдиқларининг турли хил жойлашиши жиҳатидан улардан фарқланади. Икки хил мономер молекуласидан ташкил топган расмий сополимерларда элементар звенолар занжир бўйлаб тартибсиз бириккан бўлади. Блок полимерларда эса макромолекулалар ўзаро кимёвий боглар билан уланган икки хил яхлит полимер занжирларидан тузилган бўлади.

Агар икки хил мономер молекулаларини А ва В билан белгиласак, расмий (оддий) сополимер ва блок сополимерлар макромолекуласини схематик равишда қуйидагича тасвирлаш мумкин:

... — ААВААВВААВАВВАВВВААВАВВААВ — ...

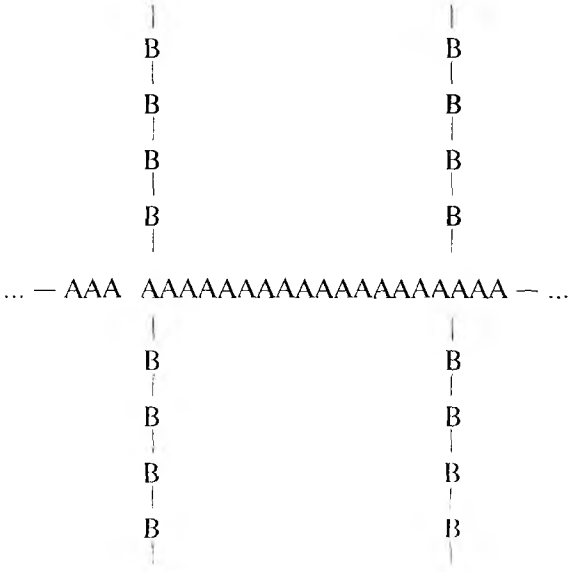
Оддий сополимер

... — АААААААААААВВВВВВВВВВВВВ — ...

Блок сополимер

Бу икки сополимернинг кимёвий таркиби бир хил А ва В мономерлардан ташкил топган бўлса ҳам, мономер звеноларининг занжир бўйлаб турли тартибда жойлашганлиги туфайли, уларнинг барча хоссалари бир-биридан тубдан фарқ қилади.

Пайванд сополимер макромолекулалари тузилишини қуйидагича ифодалаш мумкин:



Пайванд сополимер макромолекуласи

Схемада А ва В лар турли хил мономер звеноларини ифодалайди. Амалда блок ва пайванд сополимерлар деярли тайёр полимерлардан олинади, уларни синтез қилишда эса, кўпинча, чизиқсимон полимерлардан ва винил мономерларидан фойдаланилади. Пайванд ва блок сополимерланиш жараёнларини амалга ошириш учун асосан макромолекула таркибида турли актив марказлар (макрорадикаллар, пероксид, гидроксил, карбоксил, амин группалар, қўш боғлар ва ҳ. к.) ҳосил қилиш ва бу марказларга иккинчи полимер молекуласини улаш лозим. Агар бу актив марказлар макромолекуланинг учида бўлса — блок сополимер ва аксинча, актив марказлар занжирнинг ўрта қисмида бўлса, пайванд сополимерлар ҳосил бўлади.

Амалда бундай актив марказлар бир вақтнинг ўзида макромолекуланинг учларида ҳам, ўрта қисмида ҳам ҳосил бўлиши мумкин. Шунинг учун пайванд ва блок сополимерланиш жараёнларида, кўпинча, ҳар иккала полимер

ҳам ҳосил бўлади. Бироқ, махсус усуллардан фойдаланиб, уларни алоҳида-алоҳида синтез қилиш ҳам мумкин. Бундан ташқари, пайванд ва блок сополимерлар оддий сополимерлардан ўзининг эрувчанлиги билан ҳам фарқланади. Шу сабабли, фракцион эритиш усулидан фойдаланиб, уларни бир-биридан ажратиб олиш ҳам мумкин. Бироқ блок ва пайванд сополимерларнинг жараёнлари билан бир қаторда системада гомополимерланиш реакцияси ҳам боради. Олинган полимерлар аралашмаси эса пайванд сополимер ва гомополимер аралашмасидан иборат бўлади. Одатда пайванд сополимерни гомополимердан селектив эритувчи моддалар воситасида ажратиб олинади.

Блок сополимерлар. Блок сополимер, асосан, икки ёки ундан ортиқ чизиқсимон полимер ёки чизиқсимон полимер билан мономерларнинг ўзаро таъсири натижасида ҳосил бўлади.

Амалда блок сополимер қуйидаги йўллар билан синтез қилинади:

а) икки хил полимер макромолекулалари турли йўллар билан макрорадикалларга айлантирилади ва бундай макрорадикалларни ўзаро бириктириш натижасида блок сополимер ҳосил қилинади;

б) бирор полимер макромолекулаларини активлаштириш йўли билан макрорадикаллар ҳосил қилинади, сўнгра бу макрорадикалларга иккинчи хил мономер таъсир эттириб блок сополимер олинади;

в) макромолекулаларининг учларидаги функционал группалари турлича бўлган икки хил полимер макромолекулаларини ўзаро конденсатланиш реакциясига киритиш билан ҳам чизиқсимон блок сополимер ҳосил қилинади.

Маълумки, юқори молекуляр бирикмаларга иссиқлик, турли нурлар, масалан, ультрабинафша, инфрақизил нурлар, бундан ташқари электрон, нейтрон ва ҳоказо таъсир эттирилса ёки юқори молекуляр бирикмаларни янчиб қориштирилса, макромолекулалар секин-аста макрорадикалларга айланади. Ҳосил бўлган бу макрорадикаллар шу муҳитда мавжуд бўлган турли моддалар (асосан ҳаво кислороди) билан бирикиб, қайтадан тўйинган макромолекулага айланади ёки макрорадикаллар ўзаро бирикиши ҳам

мумкин. Макрорадикалларнинг *рекомбинацияланиши* деб аталадиган бундай уланиш жараёнида, полимер занжири узайиб, унинг ўртача молекуляр массаси ортади.

Полимерни янчиш, майдалаш, ишқалаш каби механик йўллар билан ҳам полимерда макрорадикаллар вужудга келтирилади. Демак, бундай жараён кислородсиз муҳитда ўтказилганда макрорадикалларнинг ўзи ҳам бир-бири билан бирика олади. Айни вақтда икки хил полимер аралаштирилиб янчилган бўлса, улардан блок сополимер ҳосил бўлади. Шуни ҳам айтиб ўтиш керакки, полимернинг полимерланиш даражаси қанчалик катта бўлса, макромолекулаларнинг парчаланиши ҳам шунчалик осон бўлади. Механик йўллар билан макрорадикаллар ҳосил қилиш ва уларнинг рекомбинацияланишидан фойдаланиб, турли гомополимерлардан блок сополимер олиш усули саноатда қўлланила бошланди. Бунинг учун чизиқсимон икки хил полимер аралашмасини кислородсиз муҳитда (вакуумда ёки азот атмосферасида) пиллатли равишда қоришдирилади. Натижада аралашмадаги макромолекулалар парчаланиб, макрорадикалларга айланади. Макрорадикаллар эса қайтадан рекомбинацияланиб, янги полимер занжирларини ҳосил қилади. Бунда икки хил макрорадикал ўзаро рекомбинацияланса, чизиқсимон янги блок сополимер ҳосил бўлади. Шу усулда амалга ошириладиган реакцияларни қуйидагича ифодалаш мумкин:

$$-CH_2-CHA-CH_2-CHA-CH_2-CHA-CH_2-CHA- +$$

$$-CH_2-CHB-CH_2-CHB-CH_2-CHB-CH_2-CHB- \rightarrow$$

$$-CH_2-CHA-CH_2-\dot{C}HA + \dot{C}H_2-CHB-CH_2-CHB- \rightarrow$$

$$-CH_2-CHB-CH_2-CHB-CH_2-CHB-$$

$$-CH_2-CHA-CH_2-CHA-CH_2-CHB-CH_2-$$

Кейинги вақтларда макрорадикалларни блок сополимерлаш йўли билан полистирол ва табиий каучук, полистирол ва полибутадиен, полистирол ва полиакрилонитрил, полистирол ва полиметилметакрилат, полистирол ва полиэтилен, полиметилметакрилат ва полиизобутилен каби блок сополимерлар синтез қилинмоқда.

Шуни ҳам айтиб ўтиш керакки, блок сополимерлаш жараёнида системада ҳосил бўлган макрорадикалларнинг бир қисми рекомбинацияланмаслиги ҳам мумкин, натижада бошланғич гомополимерларнинг бир қисми дастлабки ҳолатда сақланиб қолади. Агар макрорадикаллардаги актив марказ занжирнинг учида эмас, балки ўрта қисмида бўлса, блок сополимер билан бир қаторда пайванд сополимерлар ҳам ҳосил бўлади.

Полимерга бирор бошқа мономер молекулалари қўшиб янчилса (туйилса) ҳам блок сополимер ҳосил бўлади. Чунки системада иштирок этаётган мономер молекулаларининг полимерланиши учун макрорадикалларнинг ҳосил бўлиши кифоядир. Ҳосил бўлган макрорадикаллар ўзига муҳитдаги мономер молекулаларини осонлик билан бириктириб олади ва полимерланиш жараёнини бошлаб юборади. Бу хилдаги блок сополимерланиш реакциясида ҳам ҳосил бўлган макрорадикаллар ўзаро рекомбинацияланиши мумкин. Лекин уларнинг ўзаро бирикишига нисбатан мономер молекулаларини бириктириб олиш осонроқ, чунки макрорадикалларнинг диффузияланиш тезлиги шу муҳитдаги мономерларнинг диффузияланиш тезлигига қараганда жуда кам бўлади.

Мономерни макрорадикаллар иштирокида полимерлаш натижасида икки, уч ва ундан ортиқ блоклардан ташкил топган макромолекулалар ҳосил бўлади. Агар полимерланиш жараёнида занжирнинг ўсишдан тўхташи икки макрорадикалнинг рекомбинацияланиши натижасида содир бўлса, уч блокдан иборат макромолекула олинади. Бундай реакцияларни қуйидаги тенглама билан ифодалаш мумкин:

$$(-A-)_n \rightarrow (-A-)_m-\dot{A} + (-A-)_p-\dot{A}$$

$$(-A-)_m-\dot{A} + B \rightarrow (-A-)_m-\dot{B}$$

Актив марказнинг ҳосил бўлиши

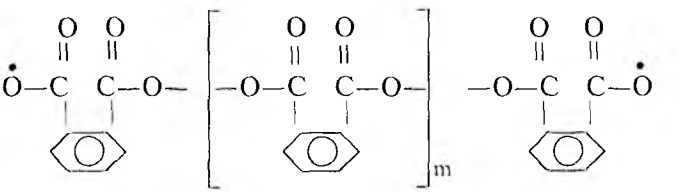
$$(-A-)_{m+l}-\dot{B} + B_p \rightarrow (-A-)_{m+l}-(-B-)_p-\dot{B}$$

Занжирнинг узилиши

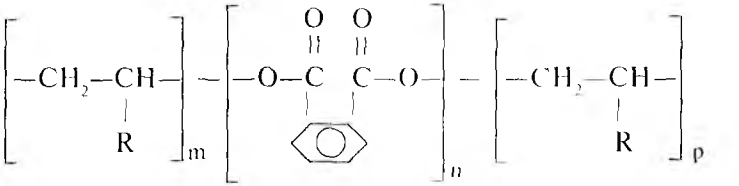
$$(-A-)_{m+l}-(-B-)_p-\dot{B} + \dot{A}-(-A-)_k \rightarrow (-A-)_{m+l}-(-B-)_{p+l}-(-A-)_{k+l}$$

Занжирнинг ўсиши

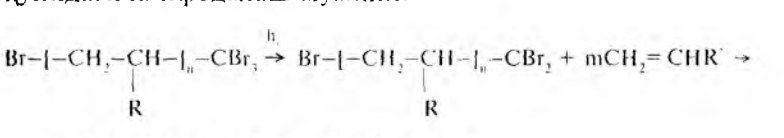
Блок сополимерларни синтез қилишни осонлаштириш мақсадида, осон парчаланувчи полимерлардан ҳам фойдаланиш мумкин. Масалан, полифталилпероксид бир оз қиздирилса, реакцияга кириша оладиган бимакрорадикаллар ҳосил бўлади:



Агар полифталилпероксид бирор мономер таъсирида термик парчаланса, ҳосил бўлган бимакрорадикаллар шу мономернинг полимерланишида инициатор вазифасини бажаради. Натижада ўрта қисми полифталил пероксид ва икки ён томони бошқа полимер занжиридан иборат уч блокли макромолекула ҳосил бўлади:



Агар полимер молекулалари ичида бром ва шунга ўхшаш беқарор атомлар бўлса, бу макромолекулаларни нур ёрдамида макрорадикалларга айлантириш осон. Демак, шундай полимерларга нур таъсир эттириш вақтида системага оз миқдорда мономер қўшилса, блок сополимерлар ҳосил бўлади. Блок сополимер синтез қилишнинг бу усулини қуйидагича ифодалаш мумкин:



Булардан ташқари, бирон мономернинг полимер ва инициатор иштирокида полимерланиши пайтида занжирнинг узатилиши сабабли блок сополимер ҳосил бўлиши мумкин.

Макромолекулалар учидаги функционал группаларнинг ўзаро конденсатланиши натижасида ҳам турли хил блок сополимерлар олиниши мумкин. Амалда бундай блок сополимерлар молекуляр массаси унча катта бўлмаган (100000 гача) гомополимерлардан олинади. Чунки конденсацион полимернинг молекуляр массаси қанча кам бўлса, ундаги функционал группаларнинг миқдори, яъни макромолекуланинг реакцион қобилияти шунча кўп бўлади.

Масалан, полиэфир ёки полиамидни синтез қилиш вақтида икки негизли кислотанинг моляр миқдори диаминнинг моляр миқдорига нисбатан ортиқроқ олинса, ҳосил бўлган полимернинг молекуляр массаси унчалик катта бўлмайди, занжирларнинг учидаги карбоксил группаларнинг умумий сони эса кескин ортади. Бундай полиэфир ва полиамидларнинг функционал группалари ҳисобига блок сополимерланиш жараёнини олиб бориш жуда осон:

$$HOOC-\left[-R-COOR'-O-C-O-\right]_n-OH$$

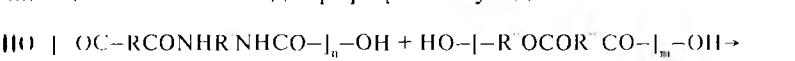
$$HOOC-\left[-R-CO-ONHR'-NHCO-R-CO-\right]_n-OH$$

Шунга ўхшаш, стирол ёки метакрил кислота водород пероксид ва икки валентли темир тузи иштирокида полимерланса, учида гидроксил группалар бор макромолекула ҳосил бўлади:

$$\left[-CH_2-\underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{CH}}-\right]_n-OH \quad \text{ва} \quad \left[-CH_2-\underset{\displaystyle COOH}{\underset{|}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}}}-\right]_n-OH$$

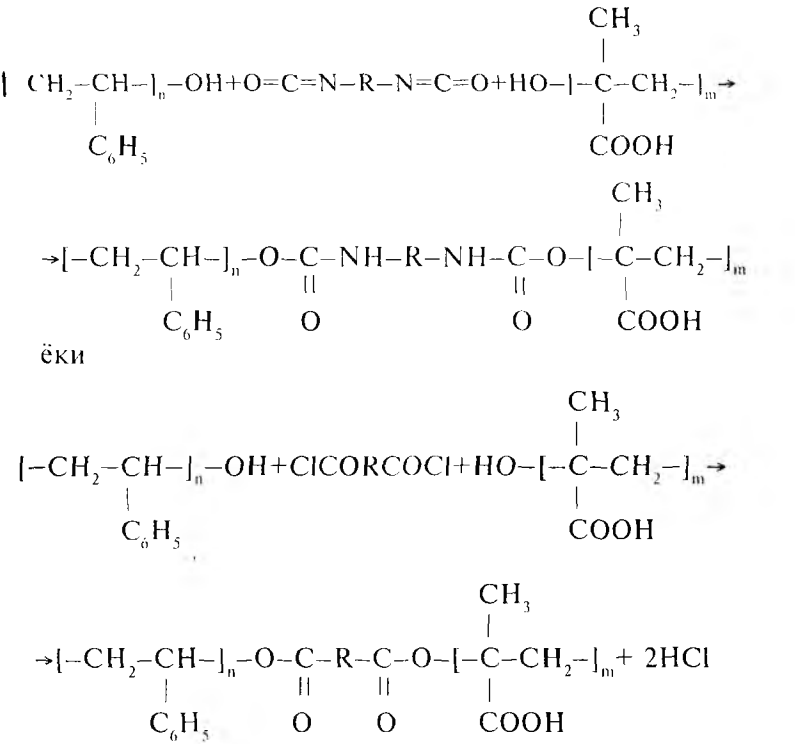
Учида функционал группалар бўлган турли хил макромолекулаларни ўзаро ёки икки негизли кислота ва диизоцианатлар билан «тикиш» натижасида блок сополимер ҳосил қилиш мумкин.

Масалан, молекуляр массаси унча катта бўлмаган полиамид ва полиэфирлар бир-бири билан поликонденсатланса, блок полиамид эфир ҳосил бўлади:



Агар полиамид занжири учларида амин группа ва полиэфир занжири учларида карбоксил группа бўлса, унда ҳам юқоридагидек тузилган блок сополимер ҳосил бўлади.

Учларида гидроксил группалар бўлган полистирол ва полиметакрил кислоталар макромолекулаларини диизоцианатлар ёки дикарбон кислотанинг хлорангидриди билан «тикиш» натижасида блок сополимер — полистирол — полиметакрил кислота синтез қилинади:



Шунга ўхшаш, учларида амин группа ва гидроксил группа бўлган полиамид ва полиэфир макромолекулаларини ҳам «тикиб», блок сополимер синтез қилиш қийин эмас. Бироқ бундай реакцияларда бир хил полимер макромолекулалари ўзаро «тикилиб» молекуляр оғирлиги юқорироқ бўлган гомополимер ҳосил бўлиши ҳам мумкин. Хуллас, учларида функционал атом ва группалар (альдегид, кетон, бром, йод, эпоксигруппа ва ҳ. к.) бўлган барча полимерлар блок сополимерланиши мумкин. Бу усул юқори молекуляр бирикмалар хоссаларини яхшилашда муҳим роль ўйнайди.

Пайванд сополимер. Пайванд сополимерлар асосан чизиқсимон бирор полимер макромолекуласининг ёнига бошқа чизиқсимон полимер занжирини улаш ёки бирор мономерни унга *пайванд полимерлаш* натижасида ҳосил қилинади. Амалда пайванд сополимерлар қуйидаги усуллар билан синтез қилинади:

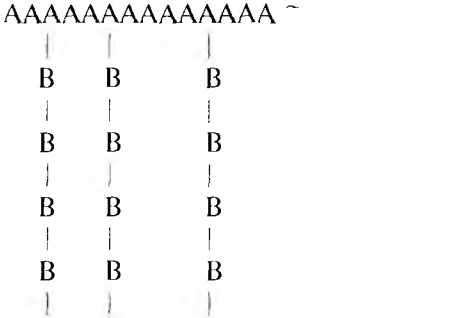
а) мономернинг полимерланиш реакцияси бирор полимер иштирокида олиб борилса, занжирнинг узатилиши натижасида дастлабки полимер таркибида радикал, яъни пайванд сополимерланиш маркази ҳосил бўлади;

б) полимер макромолекулаларини олдиндан ёруғлик, турли нурлар, электрон, нейтрон ва ҳ. к. таъсирида активлантириб, сўнгра уларга мономер таъсир эттирилса, пайванд сополимер ҳосил бўлади;

в) полимер макромолекуласи таркибига актив марказлар ҳосил қила олувчи атом ёки группалар киритиб, уларни парчалаш йўли билан ҳам пайванд сополимерланиш марказларини ҳосил қилиш мумкин.

Маълумки, мономерларнинг полимерланиш жараёнида занжирнинг узатилиши макромолекулаларнинг тармоқланишига сабаб бўлади. Демак, бирор мономерни полимер макромолекулалари иштирокида полимерлаб ҳам уни тармоқлантириш, яъни пайванд сополимер ҳосил қилиш мумкин. Бунда мономерни полимерлашдан олдин муҳитдаги макромолекулалар инициаторлар таъсирида макрорадикалларга айлантирилади. Бу макрорадикаллар эса полимерланиш реакциясини бошлаб беради. Реакция макромолекуланинг актив марказида бошлангани туфайли, ҳосил бўлаётган ён занжирлар дастлабки макромолекула-

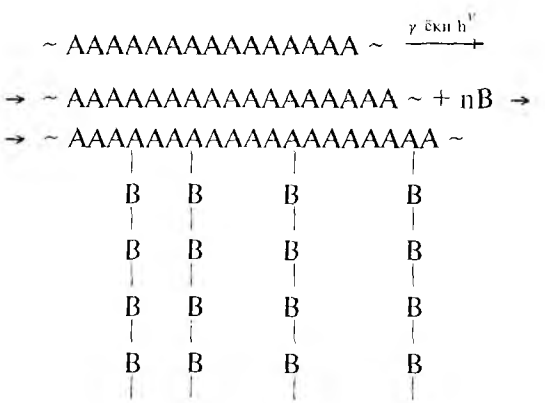
та кимёвий боғлар билан уланган бўлади. Бундай реакцияларни қуйидагича ифодалаш мумкин:



Кўпчилик карбозанжирли полимерлардан (поливинилацетат-полиэтилен, полиэтилен-полиакрилонитрил, полистирол-поливинилацетат ва ҳ.к.) ана шу усул билан пайванд сополимер ҳосил қилинган.

Пайванд сополимерланишнинг энг асосий камчиликларидан бири, полимерланиш жараёнида кўп миқдорда *дастлабки мономернинг гомополимери ҳосил бўлишидир.* Бундан ташқари, пайванд сополимерланишда занжирнинг узатилиши полимер ва мономернинг табиатига, уларнинг ўзаро нисбатига, инициаторнинг активлик даражасига ва шу каби *хилма-хил омилларга ҳам боғлиқ.*

Пайванд полимерланишнинг иккинчи усули макромолекулани мономер молекулалари иштирокида активлашдир. Активлаш ёруғлик, γ-нурлари каби физик ва механик таъсирлар воситасида амалга оширилади. Бундай таъсирлар макромолекуладан айрим атом ёки группаларни чиқариб юбориб, бу группаларни актив макрорадикалга айлантиради. Полимернинг актив марказларида полимерланиш жараёни бошланганидан сўнг дастлабки полимер занжири тармоқлана бошлайди. Бунда ҳосил бўлаган тармоқлар ўзининг табиати ва кимёвий таркиби жиҳатидан асосий занжирдан тубдан фарқланади. Пайванд сополимер ҳосил қилишнинг бу усули қуйидагича ифодаланади:



Шуни ҳам айтиб ўтиш керакки, барча актив марказлар ҳам пайванд сополимерланиш жараёнини бошлаб бера олмайди. Чунки уларнинг бир қисми паст молекуляр моддалар билан бирикиши ёки ўзаро «тикилиб» қолиши натижасида пассив ҳолга ўтиб қолади.

Табиий каучук, полиэтилен, полистирол, целлюлоза, полиамидлар ва полиэфирларга исталган винил мономери билан биргаликда, γ-нурлар, электрон ва нейтронлар таъсир эттирилса пайванд сополимер ҳосил бўлади.

Полимер ва мономер аралашмасига нур таъсир этаётган пайтда полимер билан бир вақтда мономер ҳам активланиб, анчагина гомополимер ҳосил бўлади. Шунинг учун сўнгги йилларда дастлаб полимернинг ўзини нур таъсирида активлаш, сўнгра унга мономер таъсир эттириб, пайванд сополимер олиш усули топилди. Агар активланувчи полимер оддий шароитда шишасимон ҳолатда бўлса, унинг таркибидаги макрорадикаллар узоқ вақтгача ўзининг актив радикалларини сақлаб қолади. Демак, бундай полимерларни олдин турли воситалар билан активлаб, сўнгра уларга винил мономерлари уланади.

Макрорадикаллари оддий шароитда барқарор бўладиган полимерлардан бири полиакрилонитрил бўлиб, ундаги актив марказларни ҳатто миқдорий таҳлил қилиш ҳам мумкин.

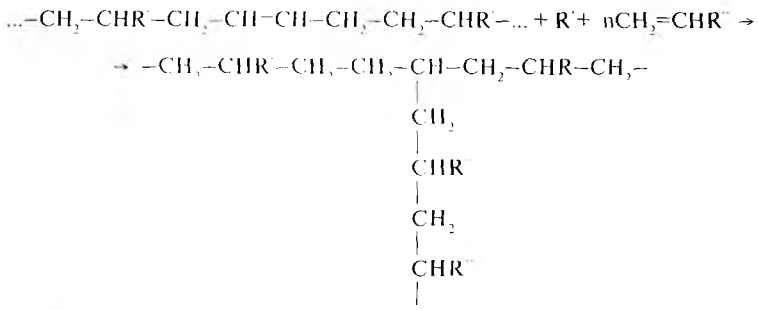
Пайванд сополимерланишнинг яна бир усули дастлабки макромолекула таркибига инициатор вазифасини бажара

олувчи функционал группалар, тўйинмаган боғлар, галоид атомлари, пероксид, гидропероксид, диазометан, дипокарбон кабилар киритишдир. Бу группалар иссиқлик, турли нурлар ва кимёвий моддалар таъсирида осонгина парчаланиб, макромолекуланинг баъзи қисмларида актив марказлар ҳосил қила олади. Масалан, стиролни полимерлаш пайтида унга озгина бромстирол аралаштирилса, ҳосил бўлган полистирол макромолекулалари таркибида бром атомлари бўлади. Полимер таркибида учламчи углерод атомлари бўлса, бу атомлар турли оксидловчилар (озон, кислород, перкислоталар ва ҳ. к.) таъсирида гидропероксид группага айланади. Кўпчилик карбозанжирли ва гетерозанжирли юқори молекуляр бирикмалардаги углерод атомлари ҳаво кислороди ва турли нурлар таъсирида оксидланиб, гидропероксид группалар ҳосил қилади. Турли гетерозанжирли полимерлар таркибидаги функционал группалар (гидроксил, карбоксил, аминальдегид ва ҳ. к.) ҳам тегишли шароитларда актив марказ вазифасини бажара олади. Чунки макромолекула таркибидаги функционал группалар оддий шароитда барқарор бўлиб, қиздириш, нур таъсир эттириш ва ҳоказолар натижасида парчаланади ҳамда радикалларга айланади. Полистирол таркибидаги бром атомларининг ультрабинафша нурлар таъсирида ажралиб чиқиши натижасида актив марказ пайдо бўлади. Агар шу вақтда системада бирор винил мономери мавжуд бўлса, қуйидаги схемага мувофиқ пайванд сополимерланиш реакцияси содир бўлади:

$$-CH_2-\underset{\underset{C_6H_5}{|}}{CH}-CH_2-\underset{\underset{C_6H_4}{|}\\ \underset{Br}{|}}{CH}-CH_2-\underset{\underset{C_6H_5}{|}}{CH}- + nCH_2=CHR \xrightarrow[-Br]{h\nu}$$

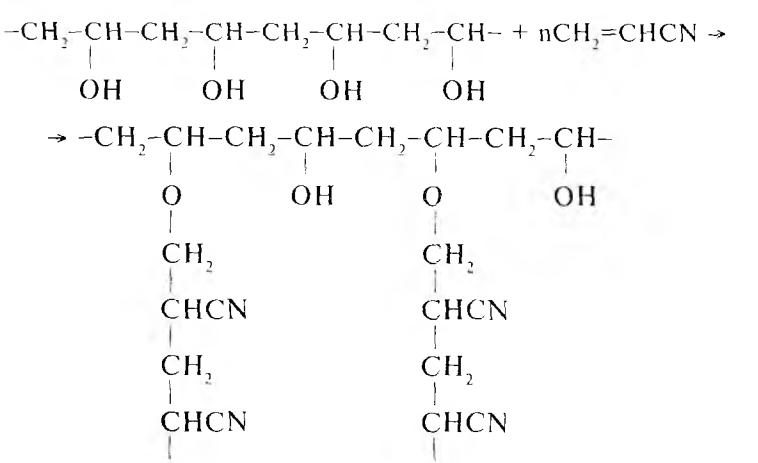
$$\rightarrow -CH_2-\underset{\underset{C_6H_5}{|}}{CH}-CH_2-\underset{\underset{C_6H_4}{|}\\ \underset{CH_2-CHR-CH_2-CHR-}{|}}{CH}-CH_2-\underset{\underset{C_6H_5}{|}}{CH}-$$

Таркибида қўш боғ бўлган полимерлар (турли диенларнинг полимер ва сополимерлари) тегишли шароитда винил мономерлари билан қуйидагича пайванд сополимерланиш реакциясига киришади:

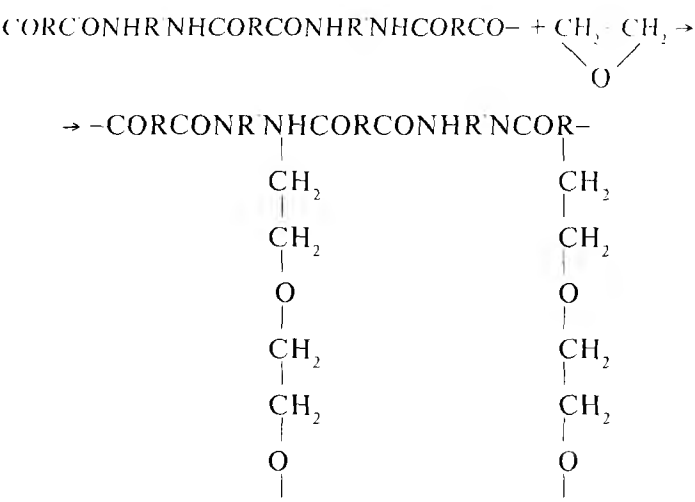


Сўнгги вақтларда пайванд сополимерлар поликонденсатланиш реакцияси орқали синтез қилинмоқда. Бунинг учун гетерозанжирли ва карбозанжирли юқори молекуляр бирикмалардаги гидроксил ва аминогруппалардан фойдаланилади. Масалан, поливинил спирт, полиуретан, полиамид, целлюлоза ва крахмал каби полимерларга этиленоксид, акрилонитрил каби мономерлар таъсир эттириб, пайванд сополимерлар ҳосил қилинади.

Масалан: а) поливинил спирт ва акрилонитрилнинг ўзаро таъсири:

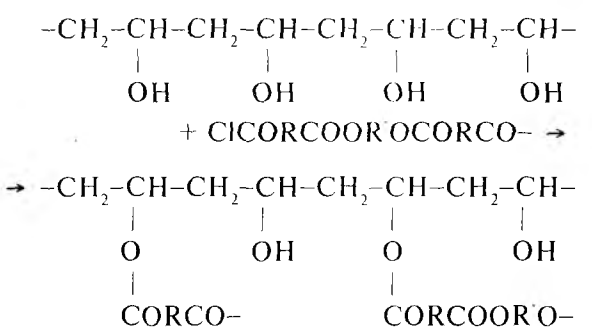


б) полиамид ва этиленоксиднинг ўзаро таъсири:



(Целлюлоза ва крахмалнинг пайванд сополимерлари тўғрисидаги маълумотлар китобнинг «Полимераналогик ўзгаришлар» бўлимида келтирилади.)

Баъзи пайванд сополимерлар икки гомополимерни паст молекуляр бирикма воситасида улаш йўли билан ҳам ҳосил қилинади. Бундай пайванд сополимер таркибида амин, гидроксил, карбоксил, альдегид каби группалар бўлган полимерлардан олинади. Масалан, поливинил спирт макромолекулаларига учида хлорангидрид группаси бўлган полиэфир молекулалари таъсир эттирилса, қуйидаги реакцияга биноан пайванд сополимер ҳосил бўлади:



Схемадан кўриниб турибдики, поливинил спирт макромолекуласига бир вақтнинг ўзида полиамид ва полиэфир макромолекулаларини пайвандласа ҳам бўлади.

Умуман, органик бирикмалар кимёсидаги қонуниятлардан фойдаланиб, таркибида гидроксил, альдегид, кетон, амин ва нитрогруппалар бўлган гомополимерлардан хилма-хил пайванд сополимерлар синтез қилиш ва уларнинг хоссаларини исталганча ўзгартириш мумкинлиги бу усулдан келажакда кенг фойдаланишга имкон беради.

3-боб

МАКРОМОЛЕКУЛАЛАРНИНГ ПОЛИМЕРАНАЛОГИК ЎЗГАРИШЛАРИ

Барча юқори молекуляр бирикмалар ўз макромолекуласининг тузилишига кўра, органик кимёдаги паст молекуляр моддалар каби гидридлаш, хлорлаш, сульфолаш, нитролаш, ациллаш, алкиллаш ва бошқа реакцияларга кириша олади.

Бундай реакциялар натижасида полимернинг хоссалари тубдан ўзгаради, бу эса ўз навбатида, бир тур полимерлардан кўпгина талабларга жавоб берувчи хоссаларга эга бўлган иккинчи тур полимерлар ҳосил қилишга имкон беради.

Шундай қилиб, полимерларга органик кимёдаги реакцияларни татбиқ этиб макромолекуланинг хоссаларини ўзгартириш, яъни модификациялаш ва шу йўл билан янги полимер материаллар олиш мумкин. Шуни қайд қилиб ўтиш керакки, юқори молекуляр моддаларнинг функционал группалари ҳисобига борадиган, юқорида айтилган реакциялардан ташқари, уларнинг ўзига хос реакциялари ҳам бор. Пайванд ва блок сополимерлар синтез қилиш, макромолекула узунлигини қисқартириш ва узайтириш реакциялари ана шундай реакциялар жумласидандир.

Амалда полимерларнинг тузилиши ва хоссаларини ўзгартириш учун айрим физик усуллардан ҳам фойдаланилади. Макромолекула хоссаларини ўзгартиришнинг физик усули полимерлар учунгина хос бўлиб, *тузилишни модификациялаш* деб аталади.

Полимер таркибига пластификатор, тўлдирувчи ва бошқалар киритиб, унинг хоссаларини ўзгартириш усуллари ҳам бор. Аммо бу усуллар махсус физик ва технологик усуллар бўлгани сабабли, биз улар устида тўхталиб ўтирмаймиз.

Полимерларда турли реакциялар олиб бориш баъзи полимерларнинг тузилишини аниқлашда илмий аҳамиятгагина эга бўлиб қолмай, балки унинг муҳим технологик аҳамияти ҳам бор. Бунга бир неча мисол келтириш мумкин. Чунончи, макромолекулаларнинг тузилишини ўрганиш ва унда турли хил ўзгаришлар олиб бориш учун дастлаб табиий полимерлардан фойдаланилган. Масалан, целлюлозани нитролаб, органик эритувчиларда эриши, кучли портлаши ва бошқа хоссалари жиҳатидан целлюлозадан фарқланувчи янги маҳсулот — нитроцеллюлоза олинган. *Нитроцеллюлоза олиш реакцияси* макромолекулаларда олиб борилган реакцияларнинг энг биринчиларидан бўлиб ҳисобланади. Сирка ангидрид таъсирида целлюлоза макромолекуласини ацетиллаш ҳам полимерларни модификациялаш реакциясига мисол бўла олади. Бу усулда, биринчидан, целлюлоза макромолекуласидаги гидроксил группаларнинг сони аниқланса, иккинчидан, ҳосил бўлган ацетилцеллюлозадан сунъий тола, парда ва пластмассалар тайёрланади.

Макромолекулалардаги гидроксил группаларини метиллаш, этиллаш, бензиллаш ва карбоксиметиллаш каби реакциялар асосида ҳам целлюлозанинг турли-туман фойдали хоссаларга эга бўлган янги ҳосилалари олинган.

Целлюлоза эфирларидан метил целлюлоза ва карбоксиметил целлюлоза сувда яхши эрийди. Шунинг учун ундан саноатда крахмал, желатина каби озиқ-овқат маҳсулотлари ўрнида фойдаланилади.

Саноат аҳамиятига эга бўлган *поливинил спирт* ҳам мономерни тўғридан-тўғри полимерлаб эмас, балки поливинил ацетатни гидролизлаш натижасида ҳосил қилинади. Ўз навбатида, поливинил спиртни турли альдегидлар билан ацеталлаб, янги хил полимерлар — поливинилацеталлар олинади. Поливинил ацеталлар амалда алоҳида аҳамиятга эга бўлиб, лак ва елимлар олишда ишлатилади.

Ҳар хил каучуклардан резина ва эбонит олиш ҳам полимерларни модификациялашнинг энг қадимги усулларидандир. Бу жараён каучук таркибидаги қўш боғларга олтингугуртнинг бирикишидан иборат бўлиб, натижада макромолекулалар бир-бирига «тикилиб» қолади, яъни каучук тўрсимон тузилишга ўтади.

Полимерларда ион алмаштириш хусусиятини вужудга келтириш жараёни ҳам уларни кимёвий усулда модификациялаш реакцияларидандир. Масалан, полистиролга сульфогруппалар киритиб, сульфополистирол — катион алмаштирувчи смола олинади. Целлюлозага акрил кислотани пайвандлаб катионит, винилпиридинни пайвандлаб анионит хоссасига эга бўлган янги полимер материаллар ҳосил қилинади.

Полимерларни модификациялашга оид юқорида келтирилган мисоллар улардаги функционал группаларни алмаштириш, макромолекулаларни тўрсимон тузилишга ўтказиш ва макромолекулаларнинг узунлигини ошириш реакцияларидан иборат.

Амалда макромолекулаларнинг узунлигини қисқартиш йўли билан полимернинг хоссаларини ўзгартириш ҳам саноат аҳамиятига эга. Шуни ҳам айтиб ўтиш керакки, полимер материаллар ишлатилиш пайтида турли сабабларга кўра деструкцияланиб, макромолекулалар қисқаради, бу эса уларнинг физик-механик хоссаларини ёмонлашишига олиб келади. Лекин, кўпинча, полимер моддаларни қайта ишлаш жараёнини соддалаштириш мақсадида, макромолекулаларни қисман деструкциялаш ҳам зарур бўлиб қолади. Масалан, целлюлоза эфирларининг молекуляр массасини камайтириш мақсадида, ишқорий целлюлозани реакция олдидан махсус шароитларда ушлаб турилади. Кўпинча полимерларнинг қовушқоқлигини камайтириш учун улар валиклар воситасида жуваланади. Бунинг натижасида полимер қисман деструкцияланиб, макромолекулалар қисқаради.

Целлюлозани кислоталар иштирокида гидролизлаб, паст молекуляр модда — глюкоза олиш гидролиз саноатида кенг қўлланилади.

Шуни ҳам айтиб ўтиш керакки, макромолекулаларда турли-туман реакциялар олиб бориш жараёнида баъзи қийинчиликларга дуч келинади. Бу қийинчиликлар қуйидагилардан иборат бўлиб, асосан макромолекулаларнинг табиатига ва ўзаро жойлашишига боғлиқ бўлади:

а) макромолекулалар паст молекуляр моддаларга нисбатан кам ҳаракатчандир, бу ҳол уларнинг реакцияга киришиш тезлигининг камайишига сабаб бўлади;

б) полимерларда молекулалараро кучларнинг таъсири катта. Шунинг учун макромолекулаларнинг бир-биридан ажралиб, иккинчи модда билан реакцияга киришиши учун кўп куч ва вақт талаб этилади;

в) модификациялаш реакцияларини анча оддий шароитларда олиб бориш талаб қилинади, акс ҳолда макромолекулалар парчаланиб, полимернинг дастлабки хусусиятлари йўқолиб кетади.

Полимерларни модификациялаш реакцияларини гетероген муҳитда олиб бориш бу қийинчиликларнинг асосий сабабларидан биридир.

Полимерларни модификациялаш реакциялари асосан икки хил бўлади. Улардан бири полимераналогик ўзгаришлар деб аталади. Бундай реакциялар натижасида макромолекуланинг узунлиги, яъни ўртача полимерланиш даражаси ўзгармайди, балки унинг кимёвий таркибигина ўзгаради, холос.

Полимераналогик ўзгаришлар, асосан, занжирдаги элементар звенолар ҳисобига кетади ва унда янги хил функционал группалар ҳосил бўлади. Умуман, бу хил реакцияларни қуйидагича тасвирлаш мумкин:

$$[-\underset{\substack{|\\ X}}{R}-]_n \rightarrow [-\underset{\substack{|\\ У}}{R}-]_n$$

Модификациялаш реакцияларининг иккинчи тури *макромолекулалар реакциялари* деб аталади. Бу реакцияда полимернинг кимёвий таркиби ўзгармай, балки унинг ўртача молекуляр массаси ёки полимерланиш даражасигина ўзгаради. Агар бундай реакциялар вақтида деструк-

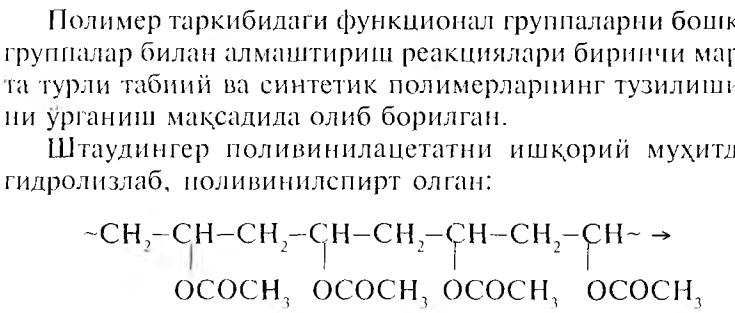
тив жараёнлар содир бўлса, полимернинг молекуляр массаси камаяди, макромолекулалар орасида янги кимёвий боғлар ҳосил бўлса (пайванд ва блок сополимерланиш, тўрсимонланиш ва ҳоказолар содир бўлса), полимерланиш даражаси ортади.

Қуйида полимерларни ҳар икки хил модификациялаш реакцияларини алоҳида-алоҳида кўриб чиқамиз.

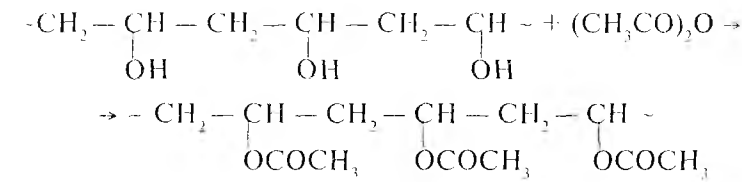
3.1. Полимераналогик ўзгаришлар

Полимер таркибидаги функционал группаларни бошқа группалар билан алмаштириш реакциялари биринчи марта турли табиий ва синтетик полимерларнинг тузилишини ўрганиш мақсадида олиб борилган.

Штаудингер поливинилацетатни ишқорий муҳитда гидролизлаб, поливинилспирт олган:

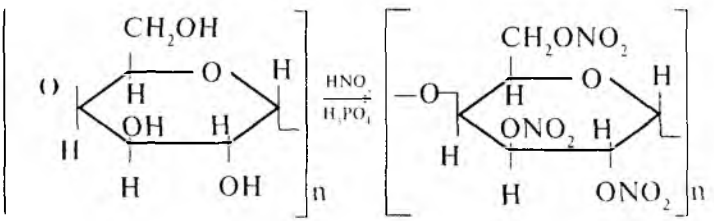


Бу реакцияда олинган поливинилспиртнинг полимерланиш даражаси поливинилацетатникидан фарқ қилмаган. Ана шу поливинилспиртни сирка ангидрид таъсирида ацетиллаш натижасида эса яна поливинилацетат ҳосил бўлган:



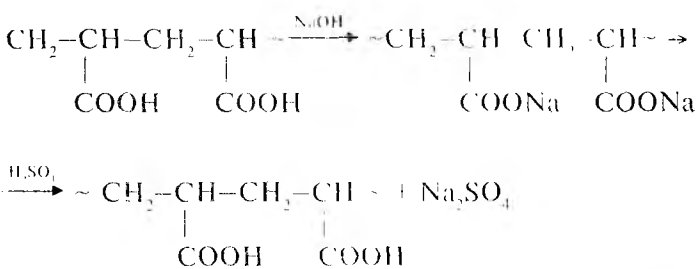
Бу поливинилацетатнинг ҳам ўртача молекуляр массаси дастлабки поливинилацетатнинг ўртача молекуляр массасига тенг бўлиб чиқади.

Целлюлоза нитрат ва фосфат кислоталар аралашмаси билан нитроланса, ҳосил бўлган полиэфирнинг полимерланиш даражаси дастлабки полимерникидан фарқ қилмайди:



Амалда целлюлоза намуналарининг полимерланиш даражаси ва нитрат целлюлозанинг молекуляр массаси ацетондаги эритмасининг қовушқоқлигини ўлчаш воситасида аниқланади.

Полимераналогик ўзгаришларнинг энг оддий реакцияларидан бирини поликислоталарда кузатиш мумкин. Масалан, полиакрил кислотага ишқор таъсир эттирилса, туз ҳосил бўлади. Агар шу тузга кислота эритмаси қўшилса, қайтадан полиакрил кислота ажралиб чиқади:



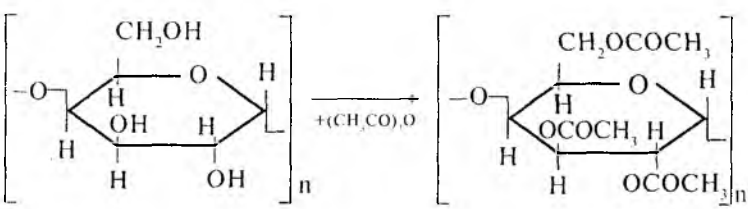
Бундай реакциялар натижасида ҳам полимернинг ўртача молекуляр массаси ўзгармай қолади.

Келтирилган мисоллардан кўриниб турибдики, паст молекуляр бирикмадаги ва ундан синтез қилинган полимер таркибидаги функционал группаларнинг органик кимёдаги одатдаги реакцияларга киришиш схемаси ва

механизмлари бир хилдир. Бундан фойдаланиб, амалда макромолекулаларда турли реакциялар олиб бориш ва шу билан полимернинг барча хоссаларини модификациялаш мумкин.

Полимераналогик ўзгаришларнинг ўзига хос хусусиятлари. Чизиқсимон полимерларда макромолекулалар таркибидаги барча элементар звеноларнинг кимёвий таркиби бир хил бўлганлиги туфайли улар турли реакцияларга киришиш қобилияти ва тезлиги жиҳатидан ҳам бир-биридан фарқланмайди.

Шунинг учун полимераналогик ўзгариш реакцияларига занжирдаги функционал группалар мустақил равишда бир вақтнинг ўзидаёқ киришади. Шу сабабли, бундай реакцияларнинг содир бўлиш схемасини биргина элементар звенода ифодалаш мумкин. Бу нарса, целлюлоза, поливинилспирт, полиакрилкислота каби полимерларни эфирлаш реакцияларида яққол кўзга ташланади. Жумладан, целлюлозанинг тўла ацетатини олиш реакциясини шундай тасвирлаш мумкин:



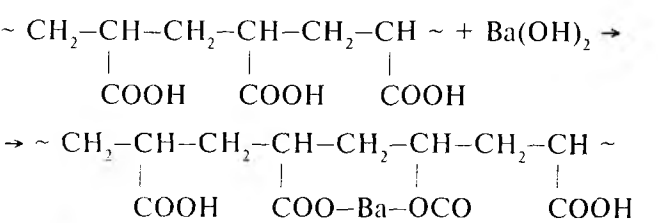
Полиакрилкислотанинг метанол билан реакцияга киришиши ҳам қуйидагича ифодаланади:

$$[-CH_2-\underset{\displaystyle COOH}{\underset{|}{CH}}-]_n + CH_3OH \rightarrow [-CH_2-\underset{\displaystyle COOCH_3}{\underset{|}{CH}}-]_n + H_2O$$

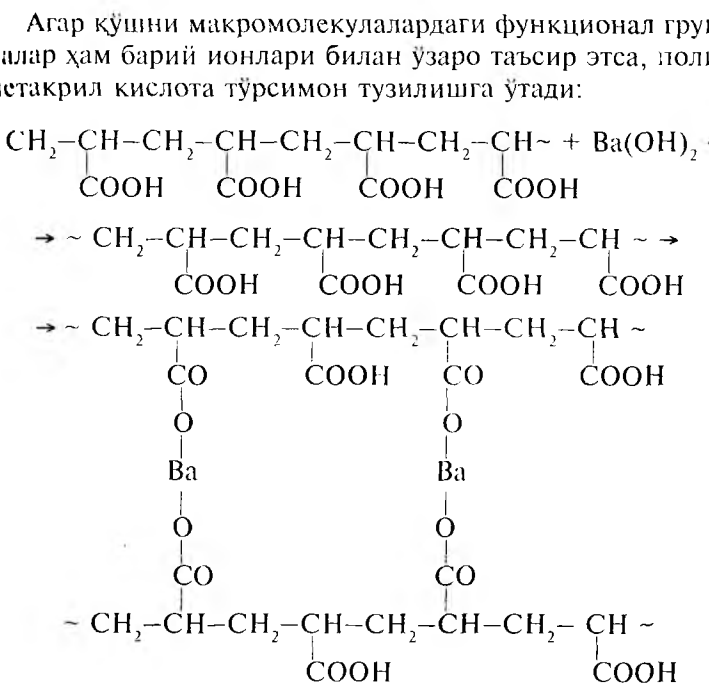
Полимераналогик ўзгаришлар макромолекулалар ва полифункционал паст молекуляр бирикмалар орасида ҳам содир бўлиши мумкин. Бунда агар паст молекуляр бирикма бир макромолекуладаги икки функционал группа билан реакцияга киришса, макромолекуланинг тузилиши

ўзгармай қолади. Реакцияга бошқа макромолекулалардаги функционал группалар ҳам киришса, полимер тармоқланган ёки тўрсимон тузилишга ўтади.

Полимерлардаги бундай реакцияларни полиметакрил кислота ва унинг ҳосилалари мисолида кўриб чиқамиз. Жумладан, полимернинг икки валентли металлар билан биринчи натижасида икки хил маҳсулот ҳосил бўлади: реакцияга битта макромолекуланинг ўзидаги функционал группалар киришса, полимернинг чизиқсимон тузилиши ўзгармай қолади:



Агар қўшни макромолекулалардаги функционал группалар ҳам барий ионлари билан ўзаро таъсир этса, полиметакрил кислота тўрсимон тузилишга ўтади:



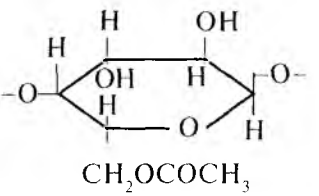
Бу мисоллардан полимераналогик ўзгаришларнинг худди органик кимёдаги одатдаги реакциялар каби бориши билан бир қаторда, ўзларига хос хусусиятлари ҳам борлиги кўриниб турибди. Бунга сабаб макромолекулаларнинг бир хил звенодан ташкил топганлиги ва уларнинг ўзаро катта куч билан таъсир этиб туришидир.

Бу ҳол полимернинг реакцияга чала киришиб, баъзи звеноларининг полимераналогик ўзгаришга учрашига, бошқаларининг эса дастлабки шаклида қолишига сабаб бўлади. Натижада макромолекулаларнинг баъзилари реакцияга кўпроқ, бошқалари эса камроқ киришади ва ҳосил бўлган янги полимер уларнинг аралашмасидан иборат бўлиб қолади.

Агар элементар звено таркибида бир неча функционал группа бўлса, полимераналогик ўзгариш жараёни янада мураккаблашади.

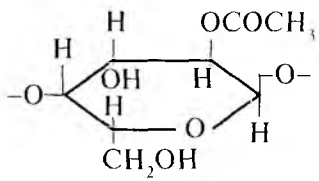
Маълумки, целлюлоза моноацетати таркибидаги гидроксил группаларнинг учдан бир қисми эфирланган целлюлозадан иборат. Целлюлоза кимёсида бундай маҳсулот эфирланиш даражаси $\gamma = 100$ бўлган мураккаб эфир деб юритилади. Лекин ўртача эфирланиш даражаси юзга тенг целлюлоза эфирини турли тузилишларда ифодалаш мумкин, яъни:

а) барча элементар звенолардаги бирламчи гидроксил группалар бир текисда эфирланган целлюлоза:



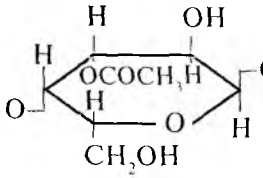
ёки $[C_6H_7O_2(OH)_2(OCOCH_3)]_n$;

б) иккинчи углерод атоми қошидаги гидроксил группа эфирланган целлюлоза:



ёки $[C_6H_7O_2(OH)_2(OCOCH_3)]_n$;

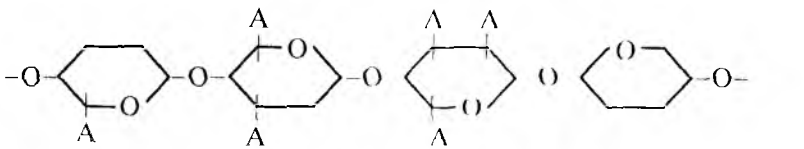
в) учинчи углерод атоми қошидаги гидроксил группа эфирланган целлюлоза:



ёки $[C_6H_7O_2(OH)_2(OCOCH_3)]_n$;

Шуни ҳам айтиб ўтиш зарурки, амалда эфирланиш реакцияси бундай бир меъёрда содир бўлмайди.

Агар полимердаги ацетил группаларни А билан белгиласак, эфирланган ацетилцеллюлоза макромолекуласини шундай тасвирлаш мумкин:



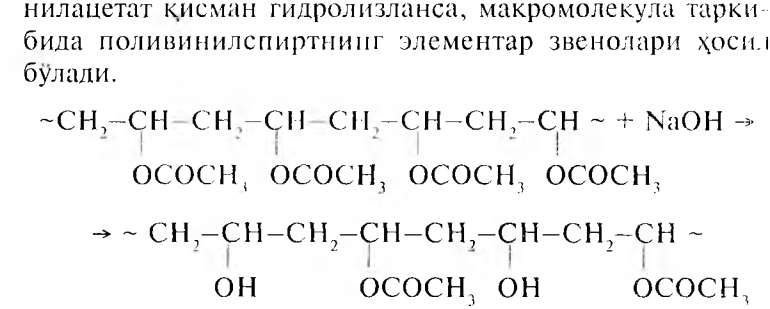
А — сирка кислота қолдиғи

Схемадан кўриниб турибдики, макромолекула занжирида моно, ди ва триэфирланган глюкоза қолдиқлари билан бир қаторда реакцияга сира киришмаган глюкоза звенолари ҳам бор.

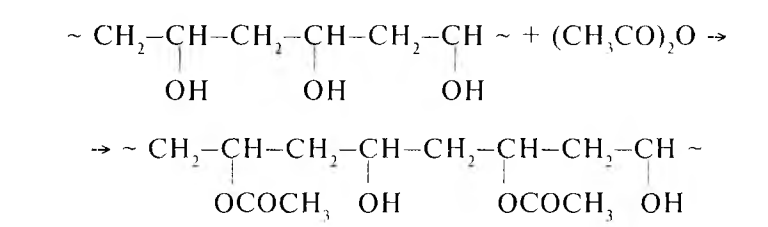
Целлюлоза триацетатида барча гидроксил группалар эфирланган бўлиб, уни гидролизлаш натижасида олинган иккиламчи ацетилцеллюлоза ҳам юқоридаги каби тузилишда бўлади. Унда $\gamma = 220–260$ бўлиб, у ацетонда осонликча эриши билан триэфирдан фарқ қилади.

Агар целлюлозани ацетиллаш жараёнида унинг эфирланиш даражаси 220–260 га етгач, жараён тўхтатилса, олинган эфир ацетонда эримайди. Бу ҳодиса ҳам бу иккала эфирда ацетил группалари миқдори тенг бўлса-да, уларнинг элементар звенолар бўйлаб ҳар хил тақсимланганлиги ва шу сабабли полимер турлича тузилганлигидан дарак беради.

Поливинилспиртни эфирлаш ва ацетиллаш вақтида ҳам юқоридаги ҳодисаларни учратиш мумкин. Агар поливинилацетат қисман гидролизланса, макромолекула таркибида поливинилспиртнинг элементар звенолари ҳосил бўлади.



Худди шу таркибдаги полимер поливинилспиртни қисман ацетиллаб ҳам олиниши мумкин.



Винилацетат ва винилспирт қолдиқларидан иборат бу икки сополимернинг таркиби бир хил бўлса ҳам уларда ацетил группалар ҳар хил жойлашган. Шу сабабли бу икки сополимер макромолекулаларининг тузилиши ва хоссалари жиҳатидан бир-биридан тубдан фарқ қилади. Бу икки сополимерни органик кимё нуқтаи назаридан бир моддани-нинг икки хил изомери деб ҳам қараш мумкин.

Маълумки, полимер занжирининг турли қисмларида макромолекулаларнинг ўзаро жойлашиши ва таъсири турлича бўлади. Баъзи қисмларида макромолекулалар зичроқ жойлашиб, бир-бирига кўпроқ куч билан таъсир этса, бошқа қисмларида сийракроқ жойлашган бўлади. Полимер занжиридаги бундай қисмлар ўзининг физик-механик хоссалари билангина эмас, балки турли реакцияларга киришиш қобилияти ва реакцияга киришиш тезлиги билан ҳам бир-биридан кескин фарқ қилади. Бу омилнинг таъсири полимераналогик ўзгариш реакцияларининг ге-

гетероген муҳитда содир бўлиши пайтида аниқса яққол кўринади. Чунки муҳитдаги паст молекуляр моддалар биринчи навбатда диффузияланиб, полимер занжирининг макромолекулалар сийрак жойлашган қисмлари (говакроқ қисмлари) орасига киради ва шу ердаги функционал группалар билан реакцияга киришади. Полимернинг бундай говакроқ қисмидаги макромолекулаларга қўшни макромолекулаларнинг камроқ куч билан таъсир этиши ҳам элементар звенонинг реакцион қобилиятини орттиради. Полимерларда реакциялар нотекис боришининг асосий сабабларидан бири ҳам шудир.

Амалда занжирнинг барча қисмидаги звеноларнинг реакцияга киришиш қобилиятини тенглаш учун реакцияни полимер эритмасида ёки гомоген муҳитда олиб бориш яхши натижалар беради.

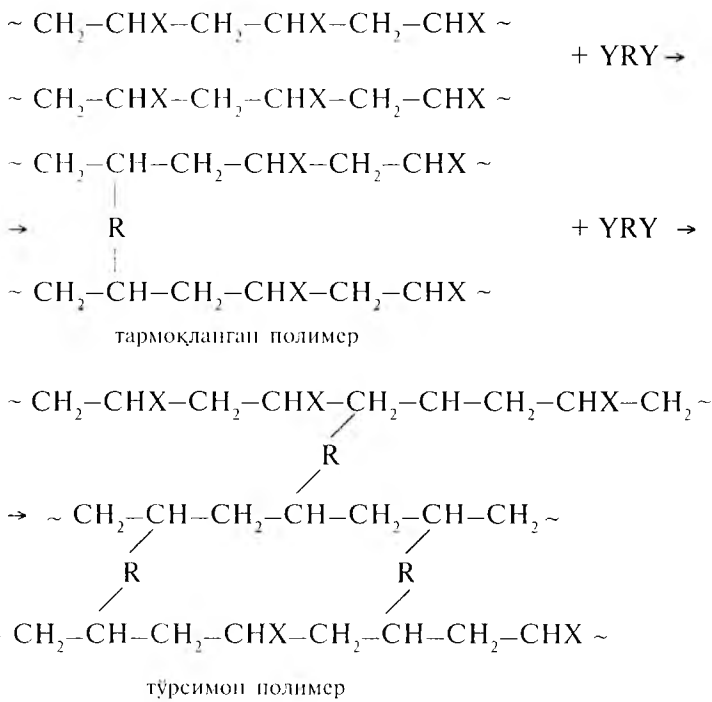
Агар полимер ҳеч қандай суюқликда эримаса, уни олдиндан активлаш зарур. Активлаш полимернинг зичлигини ва макромолекулаларнинг ўзаро таъсирини занжирнинг барча қисмларида тенглаш, уни турли суюқликларда бўктиришдан иборатдир. Активлаш жараёнида макромолекулалар ўрнидан қисман қўзғалади ва уларнинг ўзаро таъсири ҳам камаяди. Бу эса реагентларнинг макромолекулалар орасида диффузияланиши ва функционал группалар билан реакцияга киришиши учун қулай шароит туғдиради.

3.2. Макромолекулалараро реакциялар

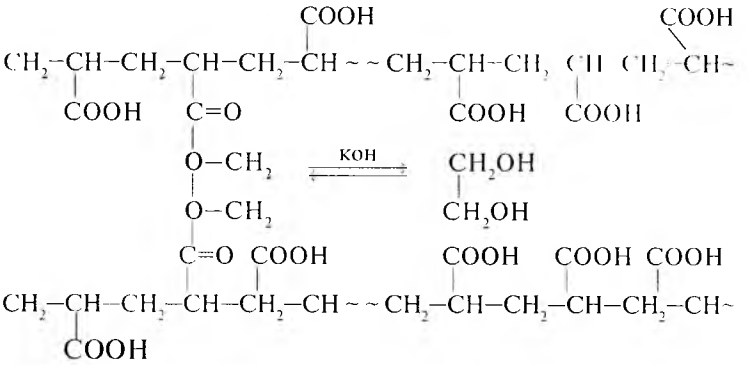
Полимер молекуляр массасининг ортиши ёки камайишига, яъни макромолекулаларнинг узайиши ёки қисқаришига олиб келувчи барча жараёнлар *макромолекулалараро реакциялар* деб аталади.

Полимерларнинг ўртача молекуляр массасини орттириш учун асосан макромолекулалар турли бифункционал бирикмалар орқали ўзаро боғланади, яъни «тикилади». «Тикилган» макромолекулали полимер эримайдиган ва суюқланмайдиган ҳолатга ўтиш билан бирга унда янги физик-механик хоссалар пайдо бўлади. Полимерларни модификациялашнинг бу усули, асосан, каучукни қайта ишлаш, лак ва бўёқ саноатларида кенг қўлланилади.

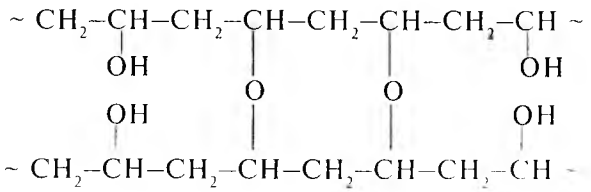
Макромолекулаларни бифункционал бирикмалар билан ўзаро «тикиш» схемасини шундай тасвирлаш мумкин:



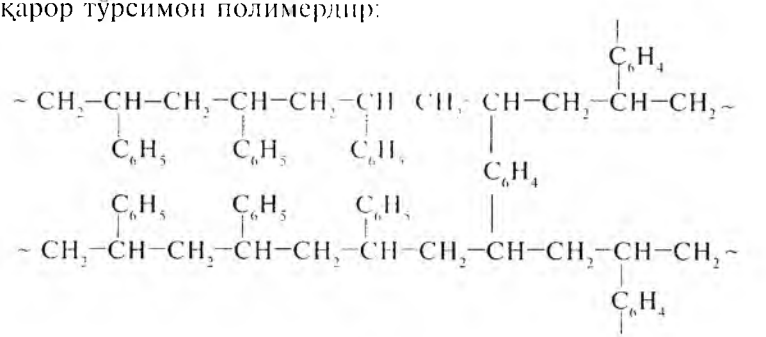
Агар икки макромолекула ўзаро бир еридан «тикилса», полимернинг молекуляр массаси ортиб, тармоқланган ҳолга ўтади. Лекин бунда унинг дастлабки физик-кимёвий хоссалари (эрувчанлиги, суюқланиши ва ҳоказолар) ўзгармайди. Макромолекулаларда «тикилган» боғларнинг ортиши натижасида полимер тўрсимон тузилишга ўтиб, унинг хоссалари дастлабки ҳолатдагидан кескин фарқ қилади. Масалан, полиакрил кислота турли гликоллар билан реакцияга киришиб, тўрсимон полимер ҳосил қилади. Бу полимер макромолекулалар мураккаб эфир боғлари орқали «тикилгани» туфайли, ишқор ва кислота эритмалари таъсирида гидролизланиб, қайтадан дастлабки чизиқсимон полиакрил кислотага айланади:



Лекин барча тўрсимон полимерлар ҳам қайтадан чизиқсимон полимерга айланавермайди. Чунки агар макромолекулалар орасида барқарор боғлар ҳосил бўлса, уларни гидролизлаб бўлмайди. Бунга мисол қилиб оддий эфир боғлари орқали «тикилган» поливинилспиртни келтириш мумкин:



Синтез қилиш вақтида тўрсимон тузилишга ўтган винил полимерлардаги чоклар (боғлар) ҳам турли реагентлар таъсирига яхши бардош беради. Масалан, дивинилбензол молекулалари орқали «тикилган» полистирол барқарор тўрсимон полимердир:



Каучукни вулканлашда ҳам унинг молекулалари олтингугурт атомлари орқали бир-бирига «тикилиб» қолади. «Тикилган» полимерларнинг барча хоссалари макромолекулалар орасида ҳосил бўлган боғларнинг миқдорига чамбарчас боғлиқдир. Масалан, каучукни вулканлашда олтингугурт озроқ (10 фоизгача) қўшилса резина, кўпроқ (30 фоиз атрофида) қўшилса эбонит ҳосил бўлади.

Полимерлар кўпинча сақлаш, қайта ишлаш ва ишлатилиш жараёнида ҳам ўз-ўзидан тўрсимон тузилишга ўтиб қолади. Бу жараён ҳаво кислороди, қуёш нури ва иссиқлик каби омиллар таъсирида содир бўлади.

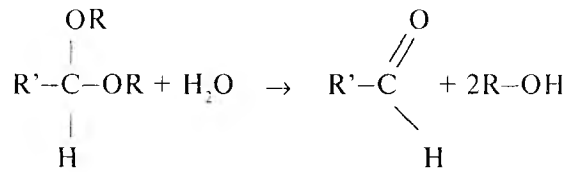
Булардан ташқари, полимерлар функционал группаларнинг ўзаро таъсири натижасида ҳам «тикилиб», тўрсимон тузилишга ўтиши мумкин.

Элементар звенолар таркибидаги функционал группалар, концентрланган эритмаларда иссиқлик таъсирида, айниқса, полимер материалларни қуритиш пайтида реакцияга киришиб, макромолекулалар ўзаро «тикилиб» қолади. Макромолекулаларнинг ўзаро «тикилиб» қолиши натижасида полимернинг эрувчанлиги камаяди ва элементар звеноларнинг реакцияга киришиш қобилияти анча сусаяди. Полимерларда турли шароитда борадиган деструктив жараёнлар ҳам макромолекулалараро реакциялар жумласига киради. Макромолекулаларнинг деструкцияланиши фақат полимерни ишлатиш ва сақлашда содир бўлмай, полимераналогик ўзгаришлар пайтида ҳам учраб туради. Лекин полимераналогик реакциялар пайтида деструкцияланиш жуда кам содир бўлганлигидан, уни эътиборга олинмайди.

Полимерларни ишлатиш пайтидаги деструктив жараёнлар буюмнинг физик-механик хоссаларининг ёмонлашувига сабаб бўлади. Шунинг учун амалда полимер буюмларга деструкцияланишнинг олдини олувчи паст молекуляр бирикмалар қўшилади.

Одатда макромолекулалар деструкцияланганда полимернинг таркиби ўзгармай, балки фақат ўртача молекуляр массаси камаяди. Паст молекуляр бирикмаларда эса бундай парчаланиш реакциялари натижасида янги моддалар ҳосил бўлади. Бу фарқни паст ва юқори молекуляр ацеталларда яққол кўриш мумкин.

Паст молекуляр ацеталь гидролизланганда альдегид ва спирт ҳосил бўлади:



Бу икки бирикма (альдегид ва спирт) бир-биридан тубдан фарқланади. Полиэфир ва полиамидлар гидролизланганда улардан таркиби ва кимёвий хоссалари дастлабки бирикманикига ўхшаш янги молекулалар олинади. Жумладан, целлюлозанинг гидролизланиш маҳсулотлари молекуляр массаси турлича бўлган олигосахаридлар билан глюкозадан иборат. Улар целлюлозадан таркиби жиҳатдан эмас, балки фақат молекуляр массасининг кичиклиги билан фарқ қилади.

Полимерлар занжиридаги элементар звенолар ўзаро бир хил боғлар билан уланган туфайли, бу боғларнинг узилиш энергияси ўзаро тенгдир. Шунинг учун деструкцияланиш жараёнида барча боғларнинг узилиш эҳтимоллиги ҳам бир хил. Бу турли полимерларни гомоген муҳитда гидролиз қилиш натижасида исботланган. Жумладан, дисахарид ва полисахаридлар бир хил шароитларда гидролизланса, уларнинг гидролизланиш константасининг қиймати ўзаро тенг бўлиши аниқланган.

Полимерларда борадиган деструкцияланиш жараёнларини амалда тартибга солиб бўлмайди. Макромолекулаларнинг парчаланиши занжирнинг ўртасида ҳам, четларида ҳам содир бўлаверади. Бинобарин, деструкцияланиш пайтидаги аралашма мономер, димер, тример, тетрамер ва полимерлардан иборат бўлади.

Агар деструктив реакциялар гетероген шароитда олиб борилса, жараён янада мураккаблашади. Чунки бу ҳолда полимер занжирининг макромолекулалар зичроқ ва сийракроқ жойлашган қисмларига реагент турлича диффузияланади, бинобарин, у макромолекулалар билан занжирнинг турли қисмларида турлича ўзаро таъсир этади. Бу ўз

навбатида, макромолекулаларнинг деструкцияланиш тезлиги занжирнинг турли қисмларида турлича бўлишига олиб келади. Одатда гетероген муҳитдаги деструктив жараёнлар полимер юзасида кўпроқ кетиб, ички қатламлар деструкцияланмайди. Баъзан эса полимер занжирининг говакроқ аморф қисмлари деструкцияланиб, зичроқ кристалл қисмлари деструкцияланмай қолади.

Полимерларда бўладиган деструктив жараёнларнинг аҳамияти катта. Бу усулга биноан ёғоч, пахта шелухаси, сомон ва похол каби чиқиндиларни гидролитик деструкцияга учратиб, саноат аҳамиятига эга бўлган турли моносахарид ва бошқа маҳсулотлар олинмоқда.

3.3. Полимерлар макромолекулаларида кимёвий реакциялар

Юқорида айтиб ўтилганидек, юқори молекуляр бирикмалар ҳам паст молекуляр бирикмалар каби органик кимёдаги бирикиш, алмашиниш, циклланиш каби хилмахил реакцияларга кириша олади. Аммо юқори молекуляр бирикмаларда реакциялар паст молекуляр моддалардагига қараганда анчагина қийинроқ боради, чунки юқори молекуляр бирикмалар макромолекулаларининг молекуляр массаси катта бўлганлигидан уларнинг ҳаракатчанлиги ва ўзаро таъсир кучлари анча кам бўлади. Шунинг учун ҳам полимерлар билан реакция ўтказишда, одатда улар реакцияга қадар активланади. Полимерлар активланганда, улардаги функционал группаларнинг реакцияга киришиш қобилияти ортади, яъни молекулалараро таъсир кучлари камаяди, аниқроғи диффузия ҳодисаси осонлашади.

Ҳозирги вақтда полимерларни активлашнинг турли хил усуллари топилган.

Маълумки, барча юқори молекуляр бирикмалар асосий занжирининг тузилишига қараб икки катта синфга: карбозанжирли ва гетерозанжирли бирикмаларга бўлинади. Шунинг учун ҳам биз функционал группалар реакцияларини ҳар қайси синф полимерлари учун алоҳида-алоҳида кўриб чиқамиз.

Карбозанжирли полимерлар бир-биридан реакцияга киришиш қобилияти билан фарқ қилувчи турли-туман юқори молекуляр бирикмаларнинг катта синфини ташкил этади. Шу сабабли бу синфга кирувчи полимерлар функционал группаларининг реакцияларини айрим-айрим кўриб ўтамиз.

Тўйинган углеводородлардан тузилган полимерлар реакциялари. Тўйинган углеводородлардан ташкил топган полимерлар оддий парафинларга ўхшаш кимёвий жиҳатдан инерт бўлганлиги сабабли оддий шароитда ва уй ҳароратида реакцияга киришмайди. Бундай полимерларнинг энг биринчи вакили полиэтилен ва полипропилен бўлиб, улар кимёвий тузилиши жиҳатидан оддий углеводородлардан молекуляр массанинг катталиги билангина фарқланади. Улар парафинларга ўхшаш турли органик бирикмалар билан кимёвий реакцияга қийин киришади. Масалан, полиэтиленни ёки полипропиленни хлорлаш реакцияси юқори ҳароратда ёки махсус катализаторлар иштирокида олиб борилади. Полиэтиленни хлорлаш учун уни, аввало, углерод (IV)-хлоридда эритилади, сўнгра эритмага 60°С ҳароратда хлор газини карбонат ангидрид билан суюлтирилган ҳолда берилади, шу шароитда хлорланган полиэтиленда хлорнинг максимал миқдори 71 фоизга етади.

Полиэтиленни хлорлаш жараёни қуйидаги схема билан ифодаланади:

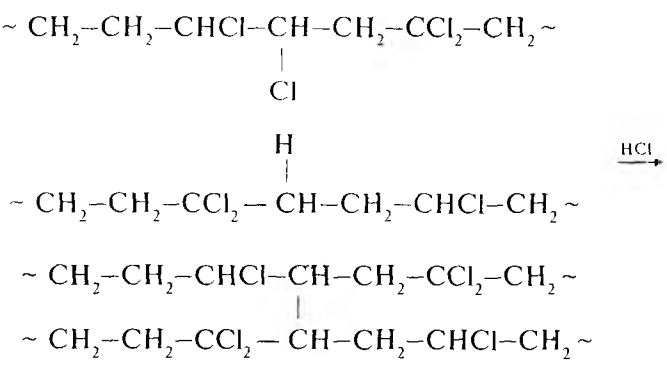
$$(-CH_2-CH_2-)_n + 4nCl_2 \longrightarrow \begin{cases} (-CHCl-CHCl-)_n + 2n\ HCl \\ (-CH_2-CCl_2-)_n + 2n\ HCl \end{cases}$$

Хлорланган полиэтилен ўзининг физик-механик хоссалари жиҳатдан пластификацияланган қаттиқ ва мустаҳкам поливинил хлоридга ўхшайди.

Қисман хлорланган полиэтилен парда полиэтилендан олинган пардага қараганда оксидланиш жараёнига чидамлидир.

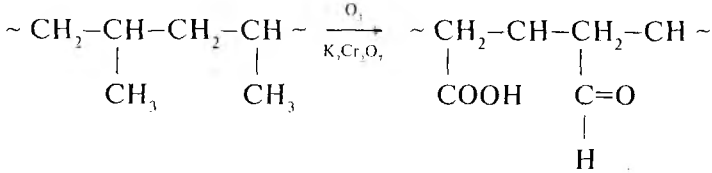
Хлорланган полиэтилен 190°С дан юқори ҳароратда қиздирилганда ундан водород хлорид ажралиб чиқади ва

макромолекулалар орасида кўндаланг боғлар ҳосил бўлиб, полимер тўрсимон тузилишга ўтади:



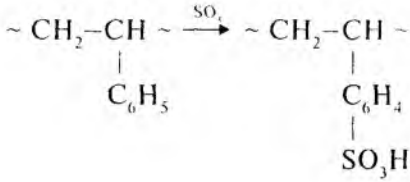
Таркибига олтингугурт атомлари киритилган полиэтилен каучукка ўхшаш хоссага эга бўлганлигидан, у техниканинг баъзи соҳаларида каучук ўрнида ҳам ишлатилади.

Тўйинган углеводород занжиридан тузилган полимерлар оксидланиш хусусиятига ҳам эгадир:

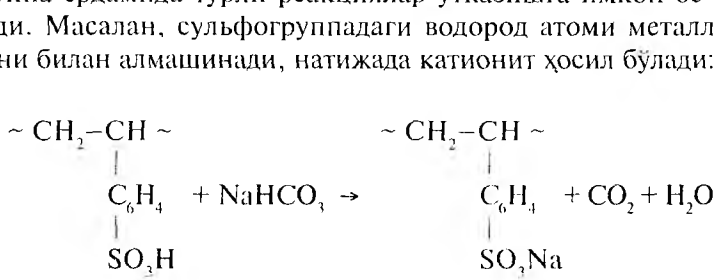


Бундай полимерларнинг оксидлана олиши амалий жиҳатдан жуда муҳимдир, чунки улар оксидланганда кимёвий актив группа ҳосил бўлиб, бошқа сиртларга унинг мустаҳкам ёпишишига сабаб бўлади.

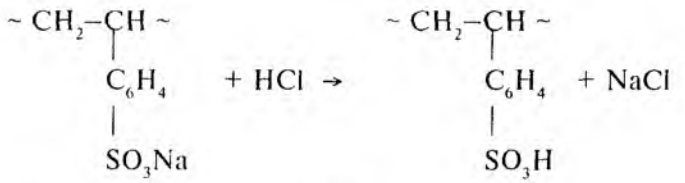
Полистирол ҳам углеводородлардан ташкил топган ва таркибида бензол ҳалқаси бўлади. Шу сабабли полистирол ароматик углеводородларга хос реакцияларга кириша олади. Масалан, полистиролнинг диоксандаги эритмасига сульфат ангидрид таъсир эттирилганда қуйидаги схема бўйича сульфополистирол ҳосил бўлади:



Ҳосил бўлган модда полистиролдан фарқ қилиб, сувда яхши эрийди ва шунинг учун эмульгатор сифатида ишлатилади. Бундай моддаларни полимер электролитлар дейиш ҳам мумкин. Агар «тикилган» полистиролдаги ароматик ҳалқага таркибида олтингугурт атомлари бор группа киритилса, сувда эримайдиган полиэлектролит, яъни катионитлар ҳосил бўлади. Одатда, «тикилган» полистирол стирол таркибига озгина дивинилбензол мономерини киритиб полимерлаш натижасида олинади. «Тикилган» полистиролга сульфат кислота таъсир эттириб, «тикилган» сульфополистирол олинади. Полистирол таркибидаги ароматик ҳалқага сульфогруппанинг киритилиши, бу группа ёрдамида турли реакциялар ўтказишга имкон беради. Масалан, сульфогруппадаги водород атоми металл иони билан алмашинади, натижада катионит ҳосил бўлади:



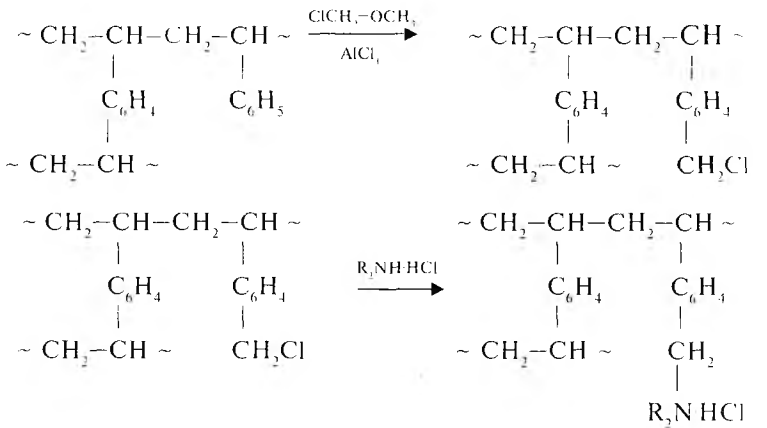
Натрий сульфополистиролга кислота эритмаси таъсир эттирилса қайтадан сульфополистирол ҳосил бўлади, яъни натрий иони водород иони билан алмашинади:



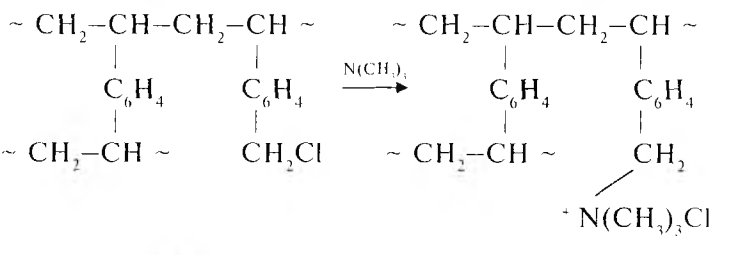
Кўрсатилган реакциялардаги ион алмашиниш жараёнлари катионитларда рўй берадиган ҳодисаларни тушунтиради.

Стиролни дивинилбензол билан биргаликда полимерлаб, сўнгра унинг ароматик ҳалқасига аминогруппа киритилса, анионит ҳосил бўлади.

Амалда эса полистиролнинг ароматик ҳалқасига аминогруппа киритиш учун аввал «тикилган» полистиролга хлор группа киритилади, сўнгра хлорметил группага амин группа бириктирилади. Бу реакция қуйидаги схема билан ифодаланади:



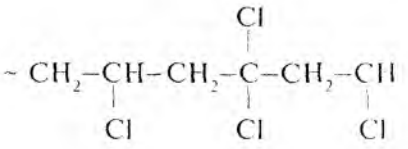
Хлорметилланган полистиролга учламчи амин таъсир эттирилса, тўртламчи аммоний тузи ҳосил бўлади:



Юқорида кўрсатилган реакциялардан ташқари, полистирол нитролаш, хлорлаш, бромлаш каби реакцияларга ҳам кириша олади.

Карбозанжирли полимерларнинг галоидли бирикмалари. Карбозанжирли полимерларнинг бу синфига техникада ва хўжаликда кўп ишлатиладиган винилхлорид полимери, яъни поливинилхлорид киради. Поливинилхлоридни хлорлаш натижасида, у перхлорвинил деб аталадиган хлорланган поливинилхлоридга айланади, унинг таркибида 62–65 фоиз хлор бўлади. Бу эса полимернинг уч элементар звеносига қўшимча яна бир хлор атоми тўғри келади, демакдир.

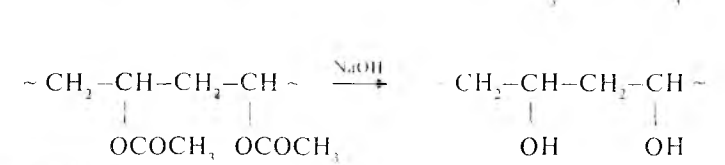
Перхлорвинилнинг формуласи қуйидагича ифодаланади:



Перхлорвинил поливинилхлориддан фарқ қилиб, ацетонда яхши эрийди ва қовушоқ эритма ҳосил қилади. Бундай ацетонли эритмадан, хлорин тола олинади. Бу толадан хўжаликда шифобахш кийимлар тайёрланади, техникада эса кимёвий реагентлар таъсирига чидамли материаллар тайёрланади.

Поливинилхлорид ишқор билан гидролизланса, тўйинмаган, ранглор маҳсулотга айланади.

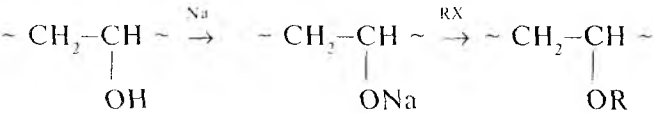
Поливинилхлориддаги хлор атомларини сирка кислота қолдиғига алмаштириб, поливинилацетат, поливинилацетатни гидролизга учратиб эса поливинилспирт олиш мумкин. Бу реакцияларни қуйидагича ифодалаш мумкин:



Поливинилспирт ва унинг ҳосилалари. Таркибида гидроксил группа бор карбонзанжирли полимерлар орасида саноат аҳамиятига эга бўлганларидан энг асосийси поливинил спиртдир. Поливинилспиртда хилма-хил реакциялар олиб бориш мумкин.

Поливинилспирт сувда яхши эриганлиги туфайли ундаги гидроксил группа асосида турли реакциялар олиб бориш осондир. Поливинилспирт паст молекуляр спиртларга хос барча реакцияларга кириша олади.

Поливинилспиртга суюқ аммиак иштирокида металл ҳолидаги натрий таъсир эттирилса алкоголят, кислота ангидридлари таъсир эттирилганда эса мураккаб эфирлар ҳосил бўлади. Поливинилспиртдан алкоголятлар олиш, сўнгра уни алкиллаш реакцияларини қуйидагича ифодалаш мумкин:

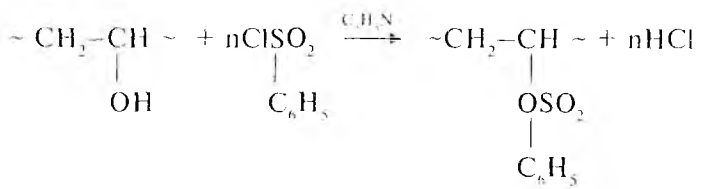


Бу ерда:

$$R = CH_3;\ C_2H_5 \text{ ва ҳоказо.}$$

Поливинилспирт чумоли кислота, мой кислота, кротон, бензой, сульфат, нитрат, хлорсирка ва бошқа кислоталар билан мураккаб эфирлар ҳосил қила олади.

Бу эфирлар орасида сульфокислота эфирлари, жумладан, бензосульфокислота эфири муҳим аҳамиятга эга:

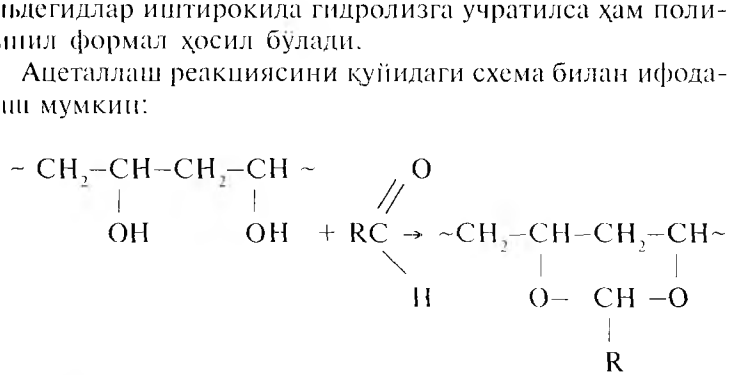


Поливинилсульфонатлар хлороформ ва дихлорэтанда яхши эриб, сув, ацетон ҳамда бошқа эритувчиларда эримайди. Поливинилсульфонатларнинг реакцияга киришиш қобилияти жуда яхши, жумладан, улардаги сульфокислоталар қолдиғи алмашиниш реакциясига осонлик билан киришади.

Поливинилспиртга турли альдегидлар таъсир эттириб олинадиган, поливинилацетал деб аталадиган моддалар елим, лок ва бўёқлар ишлаб чиқаришда жуда муҳим аҳамиятга эга. Булар орасида поливинилформал, поливинилэтанал ва поливинил бутираллар амалда энг кўп ишлатилади. Поливинилформал поливинилспиртни формальдегид билан, поливинилэтанал сирка альдегид билан, поливинилбутирал эса мой альдегид билан ацеталланганда ҳосил бўлади.

Поливинилспирт кислотали муҳитда ацеталланса ва олинган поливинилацетални кислоталар билан тегишли альдегидлар иштирокида гидролизга учратилса ҳам поливинил формал ҳосил бўлади.

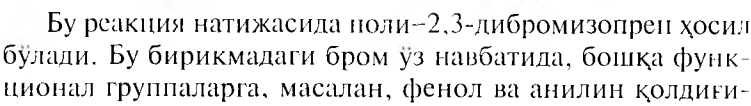
Ацеталлаш реакциясини қуйидаги схема билан ифодалаш мумкин:



Тўйинмаган полимерлар реакциялари. Тўйинмаган полимерлар паст молекуляр бирикмаларга хос барча реакцияларга киришади.

Полимердаги қўш боғ ҳисобига оксидланиш, озонланиш ва бошқа реакциялар олиб бориш мумкин. Бу реакцияларнинг баъзиларидан амалда тўйинмаган полимерларнинг хоссаларини яхшилаш мақсадида фойдаланилади. Тўйинмаган полимерлар водород бириктириб олиб, тўйинган полимерларга айланади. Уларга галоидлар, жум-

ладан, бром жуда осонлик билан бирикади. Одатда поли мерларда тўйинмаган боғ борлигини аниқлаш учун бромлаш усулидан фойдаланилади. Мисол тариқасида каучукларнинг бромланишини кўрсатиш мумкин:



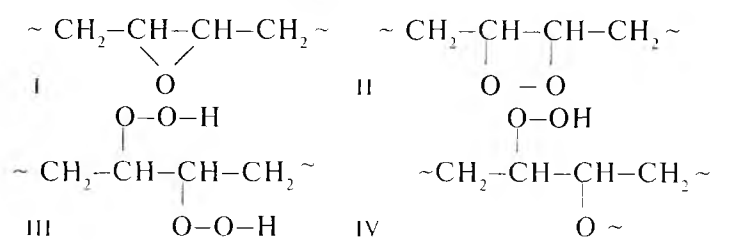
Бу реакция натижасида поли–2,3-дибромизопрен ҳосил бўлади. Бу бирикмадаги бром ўз навбатида, бошқа функционал группаларга, масалан, фенол ва анилин қолдиғига осонлик билан алмашиниши мумкин.

Каучукларни хлорлашда қўш богга хлорнинг бирикиши билан бир қаторда, водороднинг хлорга алмашиниш жараёни ҳам содир бўлади. Натижада политетрахлоризопрен ҳосил бўлиб, унинг таркибидаги хлорнинг миқдори 64–65 фоизгача етади.

Хлорланган каучук кислота, ишқор таъсирига чидамли маҳсулот бўлгани учун ундан коррозияга чидамли лаклар, бўёқлар ва баъзи шимдирилувчи суюқликлар тайёрланади.

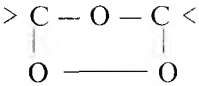
Тўйинмаган полимер бирикмалар олефинлар каби кислород билан реакцияга киришиб, турли хил бирикмалар ҳосил қилади. Бундай реакциялар турли каучук материалларни ишлатиш вақтида содир бўлиб, уларнинг эскириши ва муддатидан олдин физик-механик хоссаларининг йўқолишига сабаб бўлади.

Каучукнинг оксидланиш жараёни вақтида таркибида цикл (I), пероксид группа (II), гидропероксид группа (III). тўрсимон тузилиш ҳосил этувчи кислород кўприклари (IV) боғ бирикмалар ҳосил бўлиши мумкин:

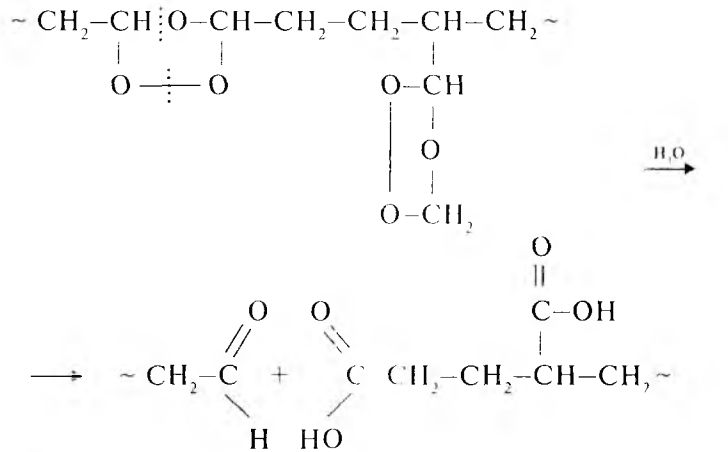


Юқорида кўрсатилган бирикмалар беқарор бўлгани учун улар парчаланганда альдегид, кетон группалари ҳосил бўлади. Бу барча жараёнлар макромолекуланинг деструкцияланишига олиб келади.

Каучуклар макромолекуласидаги қўш боғга кислород бирикиши озон ишлатилганда янада жадалроқ кетади. Бу реакция аналитик аҳамиятга эга бўлиб, ундан каучукларлаги қўш боғ миқдори ва қўш боғнинг молекуладаги ўрнини аниқлашда фойдаланилади. Реакция натижасида полимер озонид ҳосил бўлади. Озонид звеносининг тузилишини қуйидагича ифодалаш мумкин:



Озонидлар сув ёки спирт иштирокида тез парчаланади. Улар парчаланганда макромолекулада альдегид ва карбоксил группалар ҳосил бўлади:



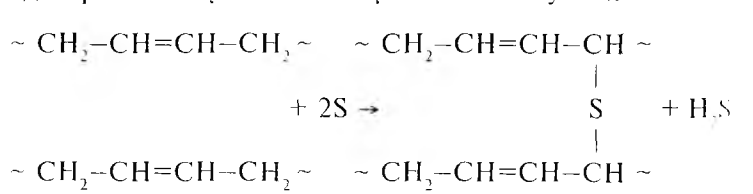
Тўйинмаган полимерларнинг реакциялари орасида каучук макромолекулаларини полифункционал группалар ёрдамида «тикиш» техникада муҳим роль ўйнайди. Каучук макромолекулаларини «тикиш» ёки, амалда *каучукни вулканлаш* деб аталадиган реакция каучукларнинг физик-ме-

ханик хоссаларини кескин ўзгартириб юборади. Бу реак
ция натижасида каучук эримайдиган, қаттиқ, мустаҳкам
ва бошқа муҳим хоссаларга эга бўлиб олади.

Каучук тезлаштирувчилар ва активаторлар иштирокида олтингугурт билан вулканланади. Тезлаштирувчилар сифатида, кўпинча, меркаптан, цианид ва бошқа моддалар, активаторлар сифатида эса кўп валентли металл оксидлари ишлатилади.

Олтингугуртнинг каучук макромолекуласи билан ўзаро таъсир этиш механизмини кўриб чиқайлик. Каучук макромолекуласини олтингугурт атомлари билан «тикиш» бу реакциянинг асосий усули ҳисобланади.

Реакция икки макромолекуланинг водород атомлари олтингугурт атомларига ўрин алмашиниб, водород сульфид ажралиб чиқиши билан ҳам кетиши мумкин:



Техникага яроқли вулканизат таркибида олтингугуртнинг миқдори полимернинг биргина элементар звеносига 0,01 дан то 1 атомгача тўғри келади.

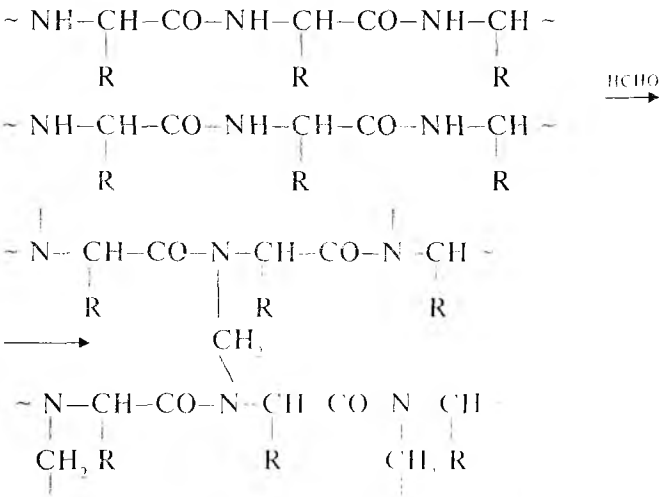
Боғланган олтингугурт миқдорининг ортиши каучукнинг қаттиқлиги ва зичлигини оширади. Масалан, каучукнинг барча қўш боғлари олтингугурт кўприклари (~35 фоиз S) билан боғланса, техникада *эбонит* деб аталадиган қаттиқ ва мўрт маҳсулот ҳосил бўлади.

4-боб
ГЕТЕРОЗАНЖИРЛИ ПОЛИМЕРЛАР

Синтетик ва табиий гетерозанжирли полимерлар жуда кўп ишлатиладиган полимерлардир. Бундай полимерлар синфига полисахаридлар, оксиллар каби табиий полимерлар билан бир қаторда полиамидлар, полимочевина, полиуретан ва бошқалар киради. Бу полимерларнинг кўпчи

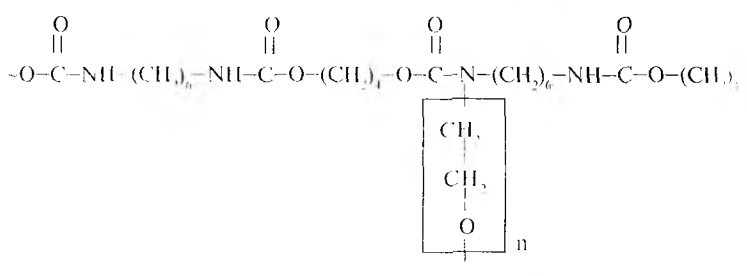
лиги буюм тайёрлашда турли кимёвий ўзгаришларга учратилади. Бу билан полимерларнинг хоссалари яхшиланади.

Полиамидлар ва полиуретанлар. Табиий ва синтетик полиамидлар халқ хўжалигининг турли соҳаларида кенг ишлатилади. Масалан, асосан оқсиллардан таркиб топган турли терилар ошлаш жараёнига учратилади. Оқсил макромолекуласига бифункционал бирикма таъсир эттирилса, ошлаш жараёни содир бўлади. Бу реакция натижасида «тикилган» полимер ҳосил бўлиб, у эримайди, гидрофоб ва фойдали механик хоссаларга эга бўлиб қолади. Оқсилларни ошлаш реакцияси схематик равишда қуйидагича ифодаланиши мумкин:

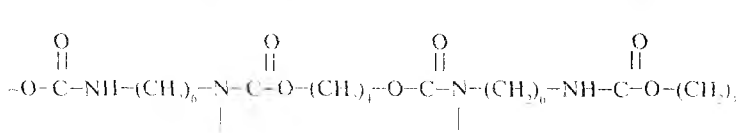


Полиуретанлар ўзининг тузилишига кўра полиамидларга ўхшаш бўлганлиги учун улар полиамидларнинг кўпчилик реакцияларига киришга оладилар. Бу эса қуйидаги формуладан яққол кўриниб туради:

Азотдаги ҳаракатчан водород атоми этилен оксид в
формальдегид билан реакцияга киришади. Этилен окси
билан таъсирлашганда монооксиэтил группа билан бир
қаторда полиэтилепоксидли ён занжир ҳам ҳосил бўлади



Бундай полиуретанлар каучук хоссаларига эга. Поли
уретанларга формальдегид таъсир эттирилса, қуйидаги
тузилишга эга бўлган метилол бирикма ҳосил бўлади:



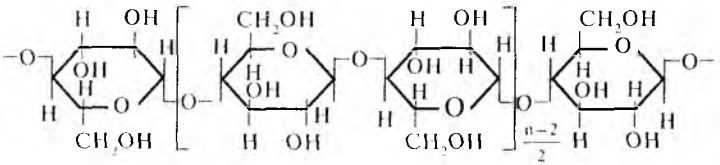
Бундай полиуретанларнинг бўкишга чидамлилиги катта
Агар формальдегид билан ишлаш жараёни кислоталар
иштирокида амалга оширилса, реакция бошқача кечади
бунда макромолекулалар орасида метилен кўприклари
ҳосил бўлади, натижада эримайдиган ва юмшалиш ҳаро
рати юқори бўлган «тикилган» бирикма ҳосил бўлади.

Целлюлоза. Целлюлоза қадимдан маълум ва табиатда
кенг тарқалган полимерлардан бўлиб, ҳозир у халқ хўжа
лигининг барча тармоқларида ишлатилади. Целлюлозанин
саноатда ишлаб чиқарилиш миқдори ҳамда қўлланиш со-
ҳаси барча синтетик полимерлардан ўн ҳисса кўпдир.

Юқори молекуляр моддалар кимёси ва физик-кимёси
нинг кўп қонуниятлари целлюлоза устида олиб борилган
ишлар натижасида кашф этилган. Чунки синтетик юқори
молекуляр моддалар маълум бўлмасдан илгари целлюлоза

кўп йиллар мобайнида бирдан-бир универсал толасимон полимер сифатида маълум бўлган.

Агар целлюлозага юқори молекуляр модда нуқтаи назаридан қарасак, у тармоқланмаган гетерозанжирли синдиотактик полимер бўлиб, полиацеталлар группасига киради. Органик кимё нуқтаи назаридан эса целлюлоза кўп атомли спирт бўлиб, таркибида бир типдаги гидроксил ёки спирт группалар бўлади. Унинг бу гидроксил группалари оддий паст молекуляр спиртларга хос барча кимёвий реакцияларга киришади. Целлюлоза макромолекуласининг тузилиш формуласини қуйидагича ифодалаш қабул қилинган:



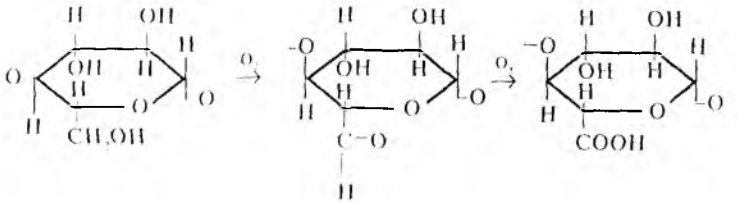
Бу формуладан кўриниб турибдики, целлюлоза макромолекулалари ўзаро 1,4 β — глюкозид боглар билан бириккан бўлиб, β — d — ангидридоглюкопираноза қолдиқларидан иборат. Бундан ташқари целлюлозанинг ҳар бир элементар звеносида, яъни ангидроглюкопираноза қолдиғида учта гидроксил группа бор. Уларнинг олтипчи углерод атомидаги гидроксил группа бирламчи, иккинчи ҳамда учинчи углерод атомларидаги эса иккиламчи гидроксил группалардир.

Бу гидроксил группалар ҳам паст молекуляр спиртлардаги каби ишқорлар таъсирида алкоголятлар, кислоталар таъсирида мураккаб эфирлар, оксидловчи моддалар таъсирида эса альдегид ва карбоксил группалар ҳосил қилади.

Бу реакциялар асосида ҳозир амалда целлюлозанинг турли янги ҳосилалари олиниб, улар халқ хўжалигининг кўп тармоқларида сунъий тола, лак, портловчи модда, ион алмаштирувчи материаллар ва пластмассалар сифатида ишлатилади.

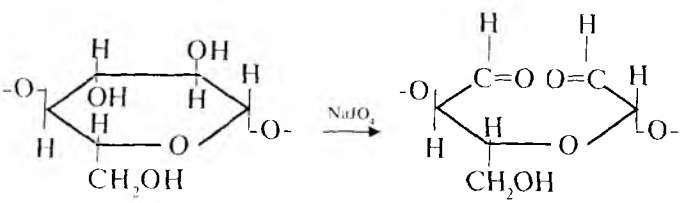
1. Целлюлозанинг оксидланиш реакциялари. Бу реакция целлюлозанинг тола ва газламаларини оқартириш мақсадида кенг қўлланилади. Целлюлозани енгил шароитларда қисман оксидлаш турли пероксидлар, гипохлорид, калий перманганат, азот оксидлари, кислород каби оксидловчилар иштирокида олиб борилади. Бу оксидловчилар таъсирида аввало целлюлоза макромолекуласи элементар звеносининг бирламчи гидроксил группаси оксидланади.

Целлюлозанинг оксидланиб, аввал альдегид ва кейинчалик карбоксил ҳосилаларга ўтишини схематик равишда қуйидагича ифодалаш мумкин:

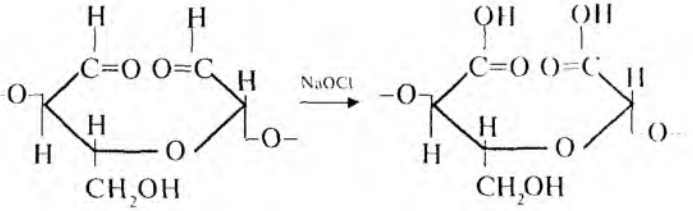


Ҳосил бўлган монокарбоксицеллюлоза турли металл ионларини алмаштириш қобилиятига эга. Целлюлозанинг таркибида металл бор ҳосиласи тиббиётда қон тўхтатувчи дори сифатида ишлатилади.

Агар целлюлозага иодат кислота ёки унинг тузлари таъсир эттирилса, оксидланиш иккинчи ва учинчи углерод атомлари қошидаги гидроксил группалар ҳисобига кетиб, целлюлоза диальдегид ҳосил бўлади. Бу реакцияни қуйидагича кўрсатиш мумкин:



Реакциянинг кейинги босқичида целлюлоза диальдегид оксидланиб, целлюлозанинг дикарбоксил ҳосиласи ҳосил бўлади:

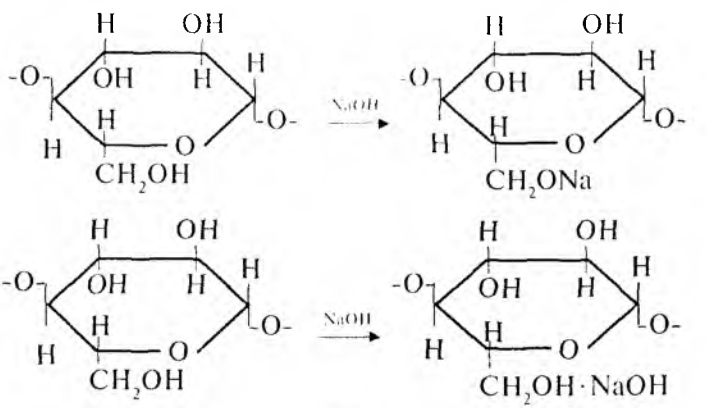


Хулоса қилиб шуни айтиш керакки, диальдегид ва дикарбоксил целлюлоза янги полимер моддалар олишда муҳим аҳамиятга эга. Жумладан, целлюлоза таркибидаги альдегид ва карбоксил группаларга бошқа бирикмалар таъсир эттириш билан янги хоссаларга эга бўлган модификацияланган целлюлоза материаллар олиш мумкин.

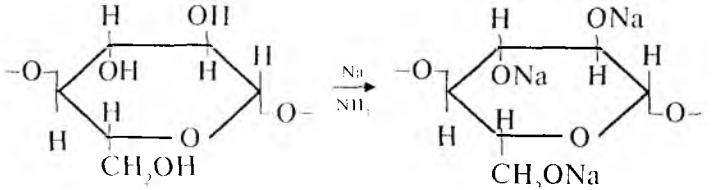
2. Целлюлозанинг ишқорлар билан таъсирланиш реакциялари. Целлюлоза билан ишқорнинг ўзаро таъсирлашиши натижасида ҳосил бўладиган бирикмалар, бир томондан, целлюлозани ўрганишда назарий аҳамиятга эга бўлса, иккинчи томондан, саноатда целлюлозани қайта ишлаш учун кенг ишлатилади. Агар целлюлозага ишқор эритмаси таъсир эттирилса, *ишқорий* ёки *алкалицеллюлоза* деб аталувчи кимёвий бирикма ҳосил бўлади.

Алкалицеллюлозанинг тузилиши ҳозиргача тўла аниқланган эмас. Кўп олимларнинг фикрича унинг таркибида целлюлоза алкоголяти ва целлюлоза билан ишқорнинг молекуляр бирикмалари бўлади.

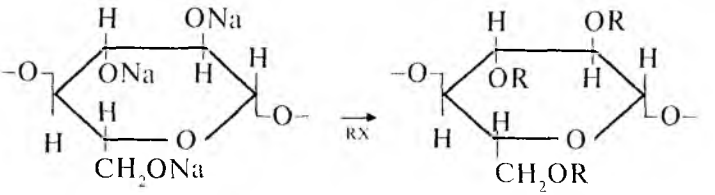
Бу бирикмаларнинг тузилишини қуйидагича ифодалаш мумкин:



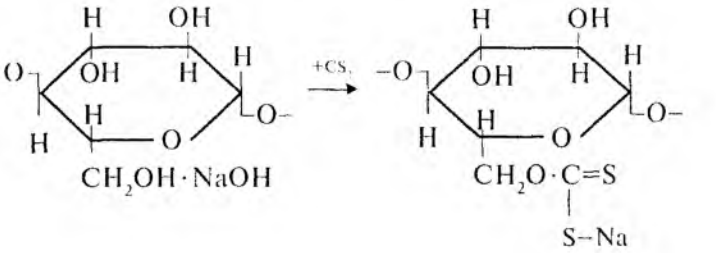
Целлюлозага натрийнинг суюқ аммиакдаги эритмаси таъсир эттирилса, целлюлоза триалкоголят ҳосил бўлади:



Агар целлюлоза триалкоголятга алкилхлорид таъсир эттирилса, целлюлозанинг оддий триэфири ҳосил бўлади:



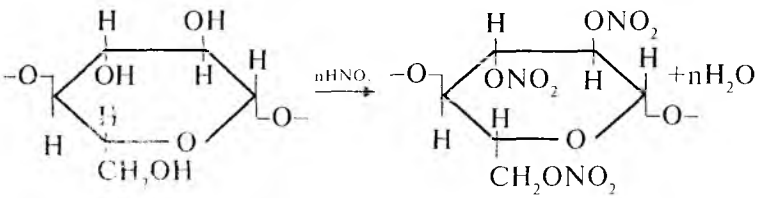
3. Целлюлозанинг мураккаб эфирлари. Целлюлозанинг мураккаб эфирлари турли кислоталарнинг целлюлоза гидроксил группаларига таъсири натижасида ҳосил бўлади. Бундай реакциялар целлюлозани қайта ишлаш саноатида катта амалий аҳамиятга эга. Бу мураккаб эфирларнинг целлюлозадан фарқи шундаки, улар турли органик эритувчиларда эрийди ва юқори ҳароратда юмшаш хусусиятига эга. Бу хусусиятидан фойдаланиб, саноатда улардан тола, лак, парда ва турли пластмассалар олинади. Целлюлозанинг саноатда энг кўп олинадиган мураккаб эфирларидан бири целлюлоза ксантогенатидир. У сунъий ипак (вискоза) ва парда (целлофан) олишда оралиқ маҳсулот сифатида ҳосил бўлади. Целлюлоза ксантогенати целлюлоза ва дитиокарбонат кислотанинг мураккаб эфири бўлиб, амалда ишқорий целлюлозага углерод сульфид (дитиокарбонат кислотанинг ангидриди) ни таъсир эттириш билан олинади:



Одатда сунъий тола саноатида эфирланиш даражаси 0,4–0,5, яъни $\gamma = 40–50$ бўлган целлюлоза ксантогенати ишлатилади. Бу эфир ишқорнинг 6–7 фоизли эритмасида эриб, қовушоқ вискоза эритмасини ҳосил қилади. Бу эритмадан турли усулларда тола ва пардалар олинади.

Целлюлозанинг саноат аҳамиятига эга бўлган мураккаб эфирларидан яна бири унинг нитроэфиридир.

Қадимдан маълум бўлган нитроцеллюлозадан сунъий ипак, турли лаклар, киноплёнкалар, пластмассалар ва тутунсиз портловчи моддалар олинади. Целлюлозанинг нитроэфири целлюлозага нитрат кислота таъсир эттириш билан олинади:



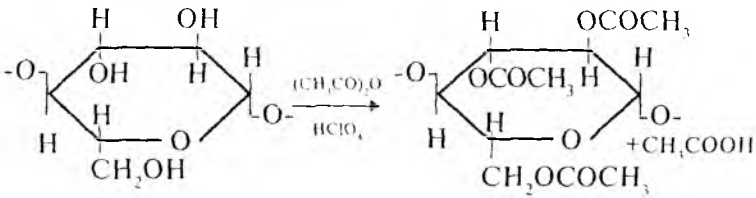
Бу реакцияда сув ажралиб чиққани туфайли целлюлоза сув ютувчи учинчи бир модда иштирокида нитролапади. Амалда целлюлоза нитрат ва сульфат кислотадан иборат нитроловчи аралашма таъсирида нитроланади. Эфирланишда ҳосил бўлаётган сувни сульфат кислота боглаб олади ва реакция мувозанати нитроцеллюлоза ҳосил бўлиш томонига сурилади. Саноатда олинган целлюлоза нитратлари ўзаро эфирланиш даражаси ёки таркибидаги азот миқдори бўйича фарқланади.

Пластмасса ва лак олиш учун зарур бўлган целлюлоза эфири таркибида 10–11,2%; парда ва елим олиш учун зарур бўлган эфир таркибида эса 11,2–12,2%; тутунсиз портловчи модда (порох) олинадиган эфирда 12,5–13,5% азот бўлиши керак.

Целлюлоза бошқа минерал кислоталар билан ҳам эфир ҳосил қилади. Кейинги вақтларда унинг сульфоэфирлари ҳам олина бошланди. Бу эфир ҳамда унинг тузлари сувда яхши эрийдиган бўлгани учун саноатнинг кўп тармоқларида эмульгатор, диспергатор, желатина, крахмал ўрнини босувчи модда сифатида ишлатиб келинмоқда.

Целлюлозанинг сирка кислота билан ҳосил қилган эфири, яъни ацетилцеллюлоза барқарор полимер бўлиб, ундан саноатда сунъий ацетат толаси, лак, парда ва пластмассалар олинади.

Ацетилцеллюлоза амалда целлюлозага турли кислоталар (асосан сульфат ва хлорат кислота) иштирокида сирка ангидрид таъсир эттириб олинади:

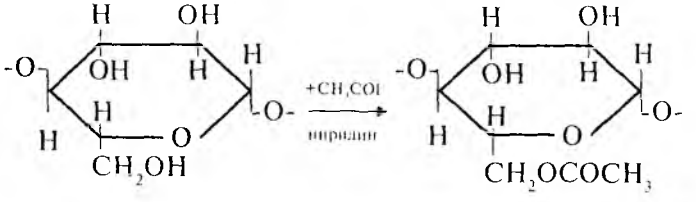


Саноатда ацетилцеллюлоза эритувчи ёки суюлтирувчи моддалар иштирокида олинади. Ацетилловчи аралашма таркибида бу суюқликларнинг мавжудлиги реакция шароитини анча енгиллаштириб, ҳосил бўлувчи ацетилцеллюлозани деструкцияга учрашдан сақлайди. Целлюлоза триацетат метилен хлорид, хлороформ ва сирка кислота каби қимматга тушадиган суюқликларда эрийди. Целлюлоза триацетатдан ёнмайдиган фотоплёнка ва киноплёнкалар, яхши электроизоляцион хоссага эга бўлган тола ва пластмассалар олинади.

Агар целлюлоза триацетат қисман гидролизланса, у ацетонда эрувчи иккиламчи ацетилцеллюлозага айланади. Гидролиз натижасида эфир таркибидаги сирка кислота қолдиқларининг бир қисми ажралиб чиқади ва унинг эфирланиш даражаси 2,4–2,6, яъни $\gamma = 240–260$ бўлади.

Иккиламчи ацетилцеллюлозанинг ацетондаги эритмасидан сунъий ацетат тола олинади.

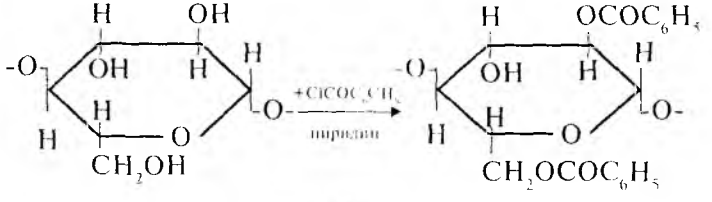
Ацетилцеллюлоза целлюлозага ацетилхлорид таъсир эттириб ҳам олинади. Бу реакция турли органик асослар иштирокида содир бўлади:



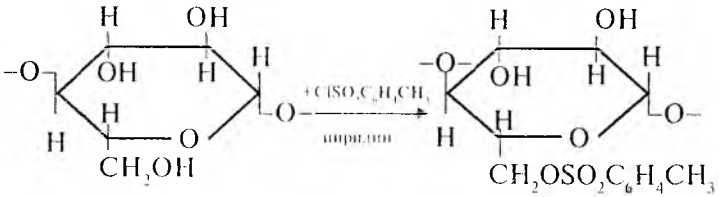
Лекин бу усулда ацетилцеллюлоза олиш учун жуда кўп миқдорда ацетилхлорид сарфланади. Юқорида келтирилган реакция тенгламаларидан кўриниб турибдики, агар сирка ангидрид ёки ацетилхлорид ўрнига бошқа кислота ангидриди ёки хлорангидрид ишлатилса, целлюлозанинг ўша кислота билан ҳосил қилган мураккаб эфири ҳосил бўлади.

Агар целлюлозага икки хил кислота ангидриди таъсир эттирилса, унинг аралаш эфири ҳосил бўлади. Бунинг учун целлюлоза биринчи босқичда биринчи кислота билан, кейин иккинчи кислота билан эфирланади. Бу кислоталар ўрнига сирка ва пропион кислота ангидриди ишлатилса, целлюлоза ацето-пропионат ҳосил бўлади. Агар бу икки кислота сирка ва бутил кислота ангидриди билан алмаштирилса, целлюлоза ацето-бутират ҳосил бўлади.

Целлюлозанинг ароматик кислоталар билан ҳосил қилган эфирлари алоҳида ўрин тутади. Масалан, целлюлозага бензой кислотанинг хлор ангидриди таъсир эттирилса, целлюлоза бензоат ҳосил бўлади. Бу реакция органик асослар иштирокида боради:



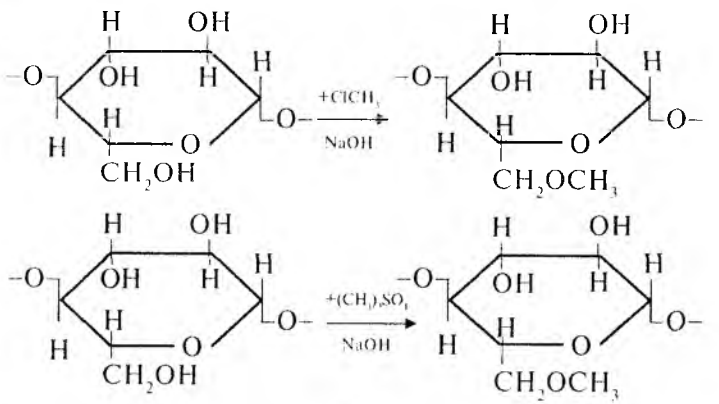
Целлюлозага толуол сульфохлорид (тозилхлорид) нинг таъсири ҳам худди шу схема бўйича содир бўлади:



Бу эфир целлюлоза тозилат деб аталади. Тозилхлорид реакциянинг бошланишида, асосан, бирламчи гидроксил группалар билан реакцияга киришади. Шунинг учун бу реакциядан целлюлоза ва унинг ҳосилаларидаги бирламчи гидроксил группалар миқдорини аниқлашда фойдаланилади.

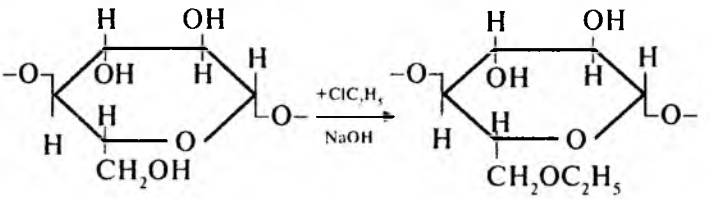
4. Целлюлозанинг оддий эфирлари. Худди паст молекуляр спиртлардаги каби целлюлозанинг ҳам оддий эфирларини олиш мумкин. Унинг баъзи оддий эфирлари (этилцеллюлоза, карбоксиметилцеллюлоза ва ҳоказо) халқ хўжалигида кенг ишлатилади. Бу эфирлар ишқорий целлюлозага галоид алкил, олефин оксидлари ва галоид кислоталар таъсир эттириб олинади.

Целлюлоза оддий эфирларининг биринчи вакили метилцеллюлозадир. У ишқорий целлюлозага метилхлорид ёки диметилсульфат таъсир эттириш натижасида ҳосил бўлади:

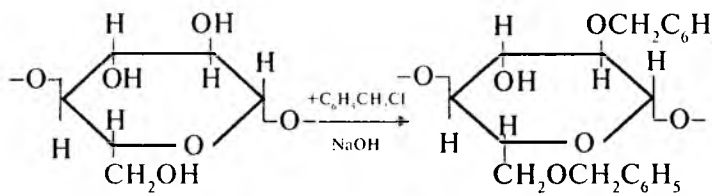


Таркибида 26–32 фоиз метоксил группалари бўлган метилцеллюлоза саноатда целлюлозага метилхлорид таъсир эттириб олинади. Бу эфир сувда эрувчан бўлганлиги туфайли амалда желатина, крахмал каби табиий бирикмалар ўрнида толаларни оҳорлашда ҳамда елим ва эмульгатор сифатида ишлатилмоқда.

Целлюлоза оддий эфирларининг иккинчи вакили этилцеллюлозадир. У саноатда ишқорий целлюлозага бензол, толуол каби эритувчилар иштирокида этилхлорид таъсир эттириб олинади:



Эфирланиш даражаси 2,4–2,6 ($\gamma = 240–260$) бўлган этилцеллюлоза бензол, толуол, ксилол, этилацетат, метанол, этанол, ацетон, метилхлорид каби суюқликларда эрийди. У асосан пластмасса, лак ва парда сифатида ишлатилади. Агар этилцеллюлозада $\gamma = 110–130$ бўлса, у сувда эрувчан бўлади. У бошқа сувда эрувчан полимерлар ўрнида ишлатилади. Булардан ташқари, целлюлозанинг бензил эфирлари ҳам амалда ишлатилиб келинмоқда. Одатда уни ишқорий целлюлозага бензил хлорид таъсир эттириб олинади:

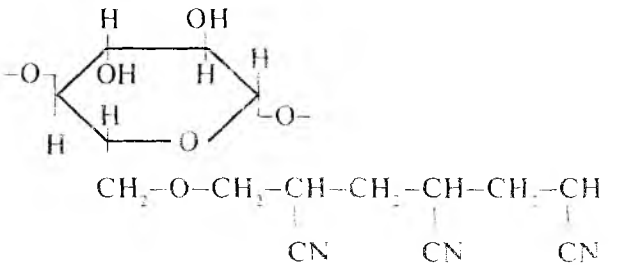


Эфирланиш даражаси 2–3 бўлган бензил целлюлоза пластмассалар ва электроизоляцион лаклар сифатида ишлатилади.

Сунгги йилларда целлюлозанинг оддий ва мураккаб эфирларидан ташқари турли янги ҳосилалари ҳам олинган. Бу ҳосилалар ўзларининг хусусиятлари бўйича бир томондан, целлюлозага ўхшаса, иккинчи томондан, ион алмаштириш, ёнмаслик, сувни шиммаслик, ғижимланмаслик, чиримаслик каби янги хоссаларга эга бўлади.

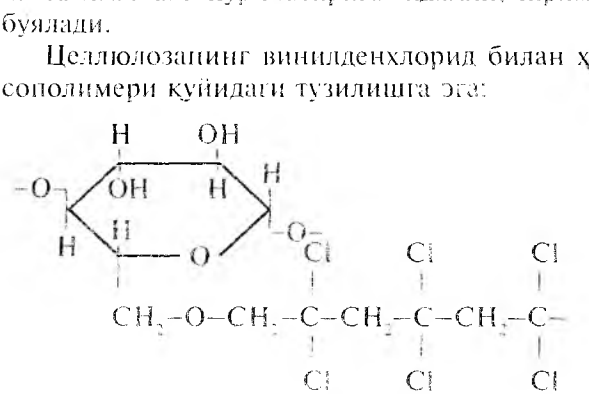
Целлюлозанинг янги ҳосилаларини олишнинг энг оддий ва кенг тарқалган усули целлюлозага турли гетеро-занжирли ва карбозанжирли мономерларни пайвандлашдир.

Агар винил мономерлари инициаторлар иштирокида целлюлозага пайвандланса, унинг *пайванд сополимери* хосил бўлади. Масалан, акрилонитрил целлюлоза билан қуйидаги тузилишга эга бўлган пайванд сополимер ҳосил қилади:



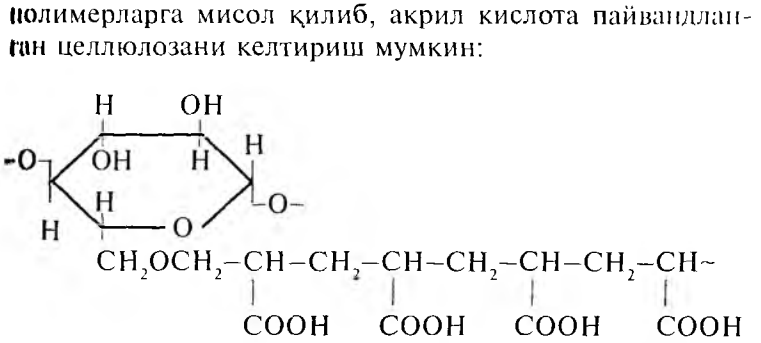
Бу сополимер ҳам целлюлоза, ҳам полиакрилонитрил хоссасига эга. У нур таъсирига чидамли, чиримайди ва осон буялади.

Целлюлозанинг винилденхлорид билан ҳосил қилган сополимери қуйидаги тузилишга эга:

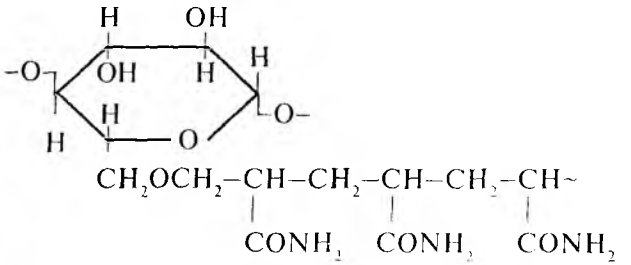


Бу сополимер таркибида хлор бўлгани учун ёнмайди.

Карбоксил группага эга бўлган мономер пайвандланган целлюлоза ион алмаштириш хоссасига эга. Бундай сополимерларга мисол қилиб, акрил кислота пайвандланган целлюлозани келтириш мумкин:

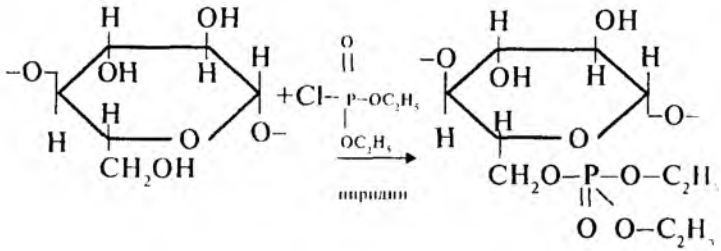


Акриламид пайвандланган целлюлоза чиримайди ва турли бўёқ молекулалари билан яхши бирикади. Бу сополимернинг тузилиши қуйидагича ифодаланади:

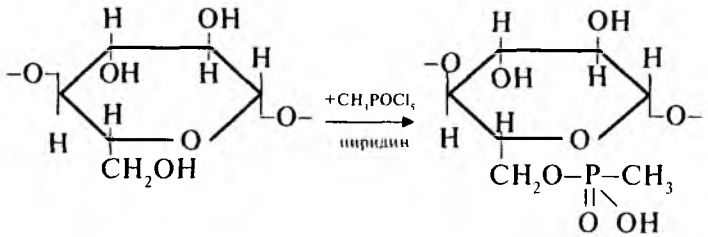


Целлюлозанинг барча ҳосилалари орасида фосфорли бирикмалари алоҳида аҳамиятга эга. Маълумки, таркибига фосфор киритилган полимер аланга таъсирига чидамли бўлиб, у ёнмайди. Худди шунга ўхшаш целлюлозанинг фосфорли ҳосилалари ёнмайди ва олов учқунида тутамайди. Бу хусусиятларидан фойдаланиб, улардан техникада ёнмайдиган тола ва газламалар олинади.

Одатда целлюлозага фосфор бириктириш учун фосфат кислотанинг хлорангидриди ишлатилади. Масалан, целлюлозага органик асос муҳитида диэтилхлорфосфат таъсир эттирилса фосфат кислотанинг мураккаб эфири ҳосил бўлади:



Агар целлюлозага метилфосфин кислота таъсир эттирилса, ёнмайдиган ион алмаштирувчи полимер ҳосил бўлади:



Целлюлозанинг тўрсимон ҳосилалари ҳеч қандай суюқликда эримаслиги, юқори ҳароратга яхши бардош бериши ва суюқланмаслиги каби яхши хусусиятлари жиҳатидан целлюлозанинг бошқа бирикмаларидан катта фарқ қилади.

5-боб

ПОЛИМЕРЛАР ДЕСТРУКЦИЯСИ

Полимерлар қайта ишлаш, улардан фойдаланиш, кимёвий ўзгаришлари вақтида турли деструктив жараёнларга учрайди.

Деструктив жараёнлар кўпинча зарарли. Шунинг учун ҳам уни ингибиторлар қўшиб камайтириш ва бу билан полимерларнинг хизмат қилиш муддатини ошириш юқори молекуляр моддалар кимёси ва технологиясининг энг муҳим муаммоларидан бири ҳисобланади.

Лекин шуни ҳам айтиш керакки, деструктив жараёнларнинг фойдали томонлари ҳам бор. Чунончи, илмий текшириш ишларида полимерлар тузилишини исботлаш ҳамда турли табиий полисахаридларни саноатда муҳим озиқ-овқат маҳсулоти бўлган моносахаридларга айлантириш учун деструкциядан кенг фойдаланилади. Полимерлар деструкциясининг фойдали томонларидан яна бири шуки, юқори қовушоқликка эга бўлган полимерларни қайта ишлаш қийин бўлганлиги учун даставвал улар қисман деструкцияга учратилиб, полимернинг қовушоқлиги керакли даражагача пасайтирилади. Ундан ташқари, деструкция натижасида ҳосил бўлган макрорадикаллар бирорта бошқа мономер иштирокида полимерланишни бошлаб беришга сабабчи бўлади, яъни инициатор ролини ўйнайди. Полимер деструкциясини мономерлар иштирокида олиб бориш билан пайванд ва блок сополимерлар олиш мумкин.

Шундай қилиб, деструкция натижасида кимёвий таркиб ўзгармайди, молекуляр занжирдаги асосий боғлар узилади ва полимернинг молекуляр массаси камаяди.

Барча полимерлар ҳам турли кимёвий моддалар (сув, кислота, туз, кислород, пероксид ва бошқалар) таъсирида, физик (иссиқлик, ёруғлик, радиация, ультратовуш, механик энергия ва бошқалар) ва биологик (чириш ва ҳоказо) таъсир натижасида деструкцияга учрайди. Полимерларни деструкцияловчи бу усулларнинг ҳар бири полимерларнинг «қариши» тўғрисидаги фаннинг мустақил бўлимлари бўлиб ҳисобланади. Шунинг учун бу усуллар, кўпинча, иссиқлик таъсиридан эскириш, ёруғлик таъсиридан эскириш, радиация таъсиридан эскириш ва ҳоказо деб юритилади.

Реал шароитларда полимерларнинг деструкцияси ёки эскириши, турли омилларнинг биргаликда таъсири натижасида рўй беради. Полимерларни ишлатишда буни назарда тутиш керак. Масалан, полимер атмосфера шароитида ишлатилганда қуёш нурлари, микроорганизмлар, ёмғир, совуқ, иссиқ ва бошқалар таъсирига дуч келади. Бир вақтда бундай турли омилларнинг таъсири полимер деструкциясини тезлаштиради ва полимер материални деструкциядан сақлашни бирмунча қийинлаштиради.

Юқорида айтиб ўтилган деструкция турлари ичида по лимерларнинг, айниқса, гетерозанжирли юқори молекуляр моддаларнинг кимёвий деструкцияси яхши ўрганилган.

Одатда гетерозанжирли полимерларнинг кимёвий дес трукциясида занжир углерод-гетероатом боғи бўйича узи лади ва деструкциянинг тўла бўлиши натижасида бошлан ғич мономер ҳосил бўлади. Бундай реакциялар органик кимёдагидек, совунланиш, гидролиз, алкоголиз, ацидолиз ва ҳоказолар деб аталади.

Карбозанжирли полимерлар кимёвий реагентлар таъси рига чидамли бўлади. Улар фақат жуда оғир шароитдагина кимёвий деструкцияга учрайди. Агар карбозанжирли поли мерлар билан гетерозанжирли полимерлар кимёвий дес трукцияга учраш қобилиятлари жиҳатидан бир-биридан қатъ ий фарқ қилса, физик ва биологик деструкцияга бир хилда учрайди. Бу ҳодиса физик ва биологик таъсир энергиясининг полимердаги турли боғлар энергиясидан бирмунча юқори эканлиги билан тушунтирилади.

Турли омиллар таъсирида полимернинг деструкцияланиш механизмини ўрганиш полимер материаллар эскиришининг олдини олиш учунгина эмас, балки техника ва халқ хўжалигининг турли соҳаларида полимер буюмлардан тўғри фойдаланиш учун ҳам катта аҳамиятга эга. Халқ хўжалигида полимер материаллардан тобора кўп фойдаланилмоқда. Шунинг учун ҳам уларнинг деструкцияга учрашининг олдини олиш мақсадида уларга ингибиторлар топиб қўшиш полимерлар кимёси ва технологиясининг муҳим вазифаларидан бири ҳисобланади.

Юқорида айтиб ўтилганидек, полимерлар деструкцияси полимер буюмларнинг тез қариши ёки хизмат муддатидан аввал ишдан чиқиши туфайли рўй беради. Полимерлар деструкциясини аниқлаш ва ўрганиш учун механик, физик-кимёвий ва кимёвий усуллардан фойдаланилади.

Полимернинг механик кўрсаткичлари (пишиқлик, узайиш ва бошқалар) ни ўлчаш орқали полимер буюмларнинг деструкция даражасини аниқлаш учун полимерга маълум таъсир кўрсатилади. Таъсир кўрсатилган полимернинг ҳолати унинг аввалги ҳолати билан солиштирилади.

Энг кўп қўлланиладиган физик-кимевий усул ўртача вазнни ва ўртача ададий молекуляр массани топиш усули орқали полимерланиш даражасини аниқлашга асосланган.

Деструкцияни кимёвий усул билан аниқлаш боғлар узилиши натижасида ҳосил бўлган қолдиқ группалар сонини аниқлашга асосланган.

Деструкция натижасида ҳосил бўлган маҳсулотнинг таркиби ва тузилишини ҳамда бу жараённинг механизмини текшириш учун юқорида кўрсатилган усуллардан ташқари ҳозирги замондаги энг янги физик усуллардан, яъни спектроскопия, электронмикроскопия, парамагнит резонанси ва ҳоказолардан ҳам фойдаланилади.

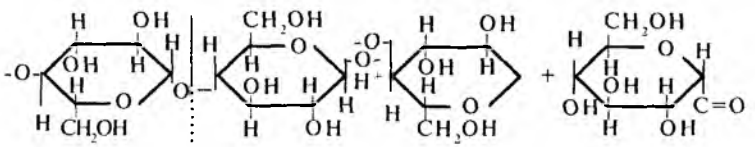
5.1. Кимёвий деструкция

Полимерларнинг *кимёвий деструкцияси* катализатор иштирокида поляр суюқликларда олиб борилади. Агар муҳит сифатида сувдан фойдаланилса, у ҳолда бу жараён *гидролитик деструкция* ёки *гидролиз* деб аталади. Гидролиз натижасида углерод-гетероатом боғининг узилган ерига сув қолдиқлари бирикиб олади. Реакция спиртли муҳитда олиб борилса, жараён *алкоголиз* деб аталади. Агар жараён фақат кислота муҳитида кетса, *ацидолиз* деб аталади. Булар ичида гидролиз катта амалий аҳамиятга эга.

Турли гетерозанжирли полимерларнинг гидролитик парчаланиши фақат табиий ва синтетик юқори молекуляр бирикмалар (полиамидлар, полиэфирлар, полисахаридлар ва бошқалар) нинг тузилишини ўрганишда аҳамиятли бўлиб қолмай, балки ёғоч ва бошқа ўсимлик моддаларидан моносахаридлар олишдаги муҳим технологик жараён бўлиб ҳам ҳисобланади. Гидролиз жараёни водород ёки гидроксил ионлари иштирокида тезлашади. Шунинг учун гидролиз реакциясининг катализаторлари сифатида кислоталар, ишқорлар ва тузлар ишлатилади. Гидролитик жараён полимердаги ён группалар ҳамда асосий занжирдаги боғлар ҳисобига кетиши мумкин. Масалан, поливинилацетат ва ацетилцеллюлозанинг гидролизида реакция фақат юқорида кўрганимиздек, ён группалар ҳисобига кетади. Гетерозанжирли полимер асосий занжирининг гидролитик деструкциясида ҳосил

бўлган қолдиқ группалар полимердаги дастлабки қолдиқ группалардан фарқ қилмайди. Макромолекулалар элементар звенолари орасидаги боғларнинг узилиши натижасида ҳосил бўлган қолдиқ группалар сонини кимёвий усул билан жуда аниқ топиш мумкин. Карбоксил группаларнинг кўпайиб боришига қараб полиамидларнинг деструкцияланиш даражасини, альдегид группаларнинг ортиб боришига қараб полисахаридларнинг гидролизланиш даражасини топиш мумкин. Полиамид ва полиэфирларнинг гидролизи фақат илмий аҳамиятга эга, полисахаридлар гидролизи саноат жараёни бўлгани учун унинг устида мукаммалроқ тўхталиб ўтамиз.

Полисахариддаги ацетал боғларнинг гидролитик узилиш реакцияси вақтида глюкозид боғ узилиб, натижада биринчи углерод атомида альдегид ва тўртинчи углерод атомида гидроксил группа ҳосил бўлади:



Саноатда таркибида полисахарид бор хом ашё гидролизланади. Гидролиз икки босқичда олиб борилади. Аввал осон гидролизланадиган полисахаридлардан пентозан 110–120° С ҳароратда гидролизланади. Пентозан эритмага ўтиб бўлгач, гидролизнинг иккинчи босқичи бошланади. Бунда асосан гексоза гидролизланади. Жараённинг бу босқичи 10 атмосфера босими остида 170–180° С ҳароратда олиб борилади.

Целлюлоза паст ҳароратда концентрланган ишқор эритмаси таъсирига чидамлидир. У ишқорда фақат бўкади. Целлюлозанинг оддий эфирлари ва сунъий тола олиш целлюлозанинг концентрланган ишқорда бўкиши натижасида макромолекулалар орасидаги водород боғларининг камайишига асосланган. Молекуласида амид боғлари бор полимерлар кислота ва ишқор эритмалари таъсирида гидролизланиши мумкин. Амид группа гидролизланганда карбоксил ва аминогруппалар ҳосил бўлади.

Найлоннинг гидролизланиши натижасида икки бошланғич мономер — гексаметилендиамин ва адипин кислота ҳосил бўлади:

$$\sim CONH(CH_2)_6NH\overset{H-OH}{\vdots}CO(CH_2)_4CO\overset{H-OH}{\vdots}NH(CH_2)_6NHCO \sim \rightarrow$$

$$\rightarrow H_2N(CH_2)_6NH_2 + HOOC(CH_2)_4COOH$$

Органик кимёдан маълумки, мураккаб эфирлар гидролиз натижасида кислота ва спиртга ажралиши мумкин. Полиэфирлар ҳам худди шундай гидролизланади:

$$\sim O(CH_2)_nO\overset{H-OH}{\vdots}CO(CH_2)_nCO \sim \rightarrow$$

$$\rightarrow \sim O(CH_2)_nOH + HOOC(CH_2)_nCO \sim$$

Полиэфирларнинг гидролизланишида кислота ва ишқор катализатор бўлиши мумкин. Полиэфирлар ҳам ароматик, ҳам алифатик дикарбон кислоталардан ҳосил бўлиши мумкин. Шуни ҳам айтиш керакки, ароматик ядроли полиэфирлар таркибида алифатик дикарбон кислота қолдиғи бор полиэфирларга қараганда гидролизловчи агентлар таъсирига чидамлироқ бўлади. Масалан, полиэтилентерефталат ҳам кислота, ҳам ишқор таъсирига чидамли полимердир.

5.2. Оксидланиш деструкцияси

Барча юқори молекуляр бирикмалар *оксидланиш деструкциясига* учрайди.

Оксидланиш деструкциясининг механизми кимёвий деструкция механизмидан фарқ қилади. Оксидланиш деструкциясида полимер асосий занжирининг узилиши билан бирга функционал группалар ҳам оксидланади. Полимерлар кислород, озон ва бошқа оксидловчилар таъсирида оксидланади. Полимерларнинг оксидланиш реакциясини бошқариш жуда қийин, чунки у маълум йўналишда бормайди.

Масалан, полиаллил спиртни оксидлаб, ундан тоза поликротон альдегид олиб бўлмайди, чунки оксидловчи агент бир вақтда полимернинг ҳам асосий занжирини, ҳам функционал группасини оксидлайди. Натижада кислородли группалар (карбоксил, альдегид, спирт группалар) ҳосил бўлади.

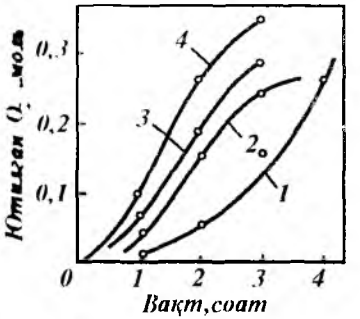
Баъзида полимерларнинг оксидланиш жараёнидан уларнинг тузилишини ўрганиш учун фойдаланилади. Масалан, озонлаш ва эпоксидлаш билан полимерда қўш боғ борлигини аниқлаш мумкин.

Полимерларнинг эксплуатация даврида оксидланиши зарарли, чунки бунда оксидланиш полимернинг эскиришига, яъни унинг физик-кимёвий ва механик хоссаларининг ёмонланишига сабаб бўлади.

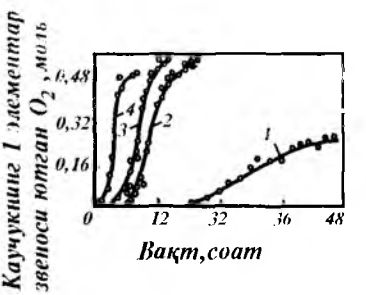
Полимерларнинг эскириш жараёнини металл коррозияси билан солиштириш мумкин. Полимерлар эскиришининг олдини олиш учун уларга деструкция реакцияларини тўхтатувчи моддалар қўшилади. Бундай моддаларнинг полимерга таъсирини тушуниш учун оксидланиш деструкциясининг элементар назарияси билан танишамиз. Полимерлар паст молекуляр моддалар каби эркин радикалли механизм бўйича оксидланади. Бинобарин, оксидланиш занжирсимон жараён ҳисобланади. Занжирсимон жараённинг содир бўлиши учун оксидловчи билан полимернинг ўзаро таъсиридан бошланғич актнинг ҳосил бўлиши кифоя.

Макромолекуланинг бирор қисмида бу акт ҳосил бўлса, мавжуд пероксид группа занжирсимон жараёнга инициатор бўлади. Оксидланишнинг занжирсимон жараёнлиги эркин радикаллар ҳосил қилувчи моддаларнинг бу жараёнга инициатор бўлиши билан исботланади, ҳосил бўлаётган радикалларни ютувчи моддалар қўшилганда оксидланиш реакциясининг тўхтаб қолиши ҳам оксидланиш деструкциясининг занжирсимон характерга эгалигини кўрсатади. Кейинги вақтда парамагнит резонанс усули орқали полимер деструкциясида ҳосил бўлаётган эркин радикаллар сонини аниқлаш билан деструкция миқдорини топиш имконига эга бўлинди.

Полимер молекулаларининг оксидланиш реакциясини тезлатиш учун эркин радикаллар ҳосил қилиши осон бўлган



23-расм.
100°Сда каучукнинг оксидланиш деструкциясига инициаторнинг таъсири:
1 — инициаторсиз деструкцияланиш; *2* — 0,44%; *3* — 0,55%; *4* — 1,0% бензоил пероксид иштирокида деструкцияланиш.



24-расм.
130°С да каучукнинг оксидланиш тезлигига темир стеарт миқдорининг таъсири:
1 — темир стеаратсиз оксидланиш; *2* — 0,5%; *3* — 1,0% *4* — 1,15%; темир стеарат иштирокида оксидланиш.

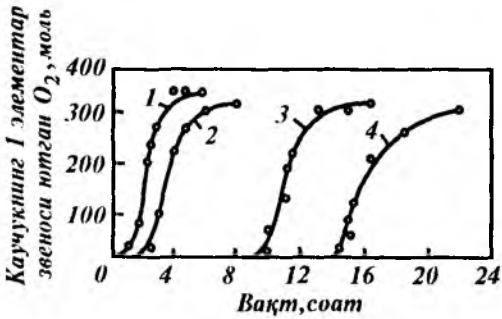
моддалар (бензоил пероксид) ва ўзгарувчан валентликка эга бўлган металлар (темир, мис, марганец, никель ва бошқалар) бирикмаси қўшилади. Бу металл катионлари оксидланиш-қайтарилиш реакцияларида иштирок этиб, эркин радикаллар ҳосил бўлишини тезлаштиради.

Каучукнинг оксидланиш деструкцияси тезлигига бензоил пероксид ва темир стеаратнинг таъсирини 23 ва 24-расмлардан кўриш мумкин.

23-расмда келтирилган эгри чизиқлардан кўринадики, пероксид миқдорининг ортиши билан каучук деструкциясининг тезлиги ортиб боради. Темир стеарат миқдорининг ортиб бориши билан оксидланиш деструкциясининг тезлиги ортиб боради (24-расмга қаранг).

Юқорида айтиб ўтилганидек, полимерларга ингибиторлар қўшсак, деструкция тезлиги камаяди. Аммо ингибиторлар ҳосил бўлаётган эркин радикаллар билан бирикиб, тамом бўлса, деструкция жараёни янада тезлашади ва ўзининг бошланғич тезлигини олади.

25-расмда 120° С ҳароратда каучукнинг оксидланиш тезлигига ингибитор таъсири кўрсатилган. Полимерларнинг оксидланиш деструкцияси барча занжирсимон реакциялар



25-расм.
120°С да каучукнинг оксидланиш тезлигига ингибитор миқдорининг таъсири.

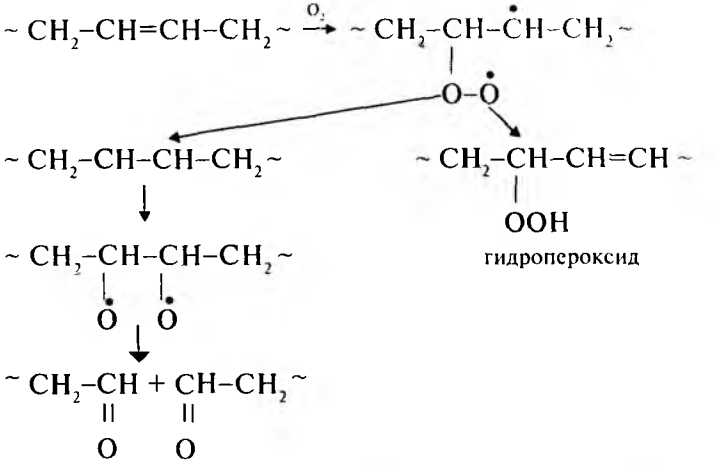
каби уч босқичдан: актив марказлар ҳосил бўлиши, занжирнинг ўсиши ва занжирнинг узилиши реакцияларидан иборат бўлади. Актив марказлар ҳосил бўлиш реакцияси, асосан ҳосил бўлган пероксид бирикмаларнинг парчаланиши туфайли содир бўлади. Бу жараён қуйидагича ифодаланиши мумкин: 1) пероксидларнинг радикаллар (R', RO', RCO') ҳосил қилиб, парчаланиши; 2) тоқ электроннинг полимер макромолекуласига берилиши ва янги радикал ҳосил этиб, макромолекула занжирининг узилиши:

$$\sim CH_2-CH_2-CH_2-CH_2\sim + \dot{R}O \rightarrow \sim CH_2-\dot{C}H-CH_2-CH_2-CH_2\sim + ROH$$

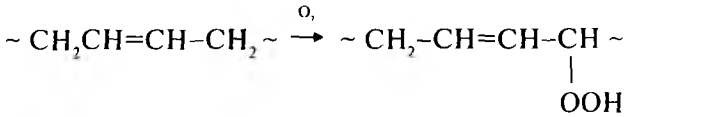
$$\sim CH_2-CH_2-CH_2-\dot{C}H-CH_2\sim \rightarrow \sim CH_2-CH=CH_2 + \dot{C}H_2-CH_2\sim$$

3) ҳосил бўлган эркин радикалларнинг рекомбинацияси натижасида занжирнинг узилиши.

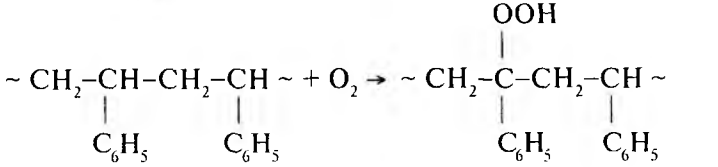
Оксидланиш деструкциясининг тезлиги полимер тузилишига боғлиқ. Тўйинган полимерлар тўйинмаган полимерларга қараганда оксидланиш деструкциясига анча чидамли бўлади. Тўйинмаган полимерлардаги қўш боғ кислородни жуда осон бириктириб олиб, пероксид ҳосил қилади, пероксидлар парчаланиб, оксидланиш деструкцияси учун инициатор бўлади. Бу жараённи қуйидаги схема билан кўрсатиш мумкин:



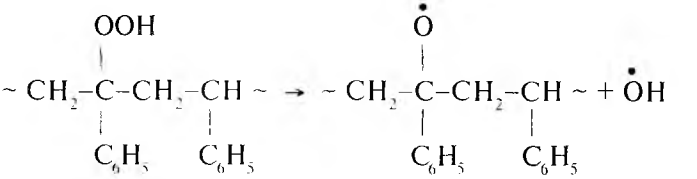
Бундан ташқари, кислород қўш боғга нисбатан α-ўринга жойлашган метилен группага ҳам бирикиши мумкин. Бунда ҳам гидропероксид группа ҳосил бўлади:



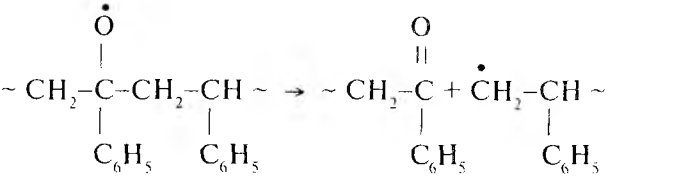
Тўйинган полимерларнинг оксидланиш деструкциясига полистиролнинг оксидланиш деструкцияси мисол бўлиши мумкин. Учламчи углерод атоми ёки фенил группа билан активланган углерод атомида ҳаракатчан, яъни реакцияга тез киришувчи водород атоми бор полимерлар оксидланганда тўғридан-тўғри пероксидлар ҳосил бўлади. Полистиролнинг оксидланиш деструкцияси вақтида аввал гидропероксид ҳосил бўлади:



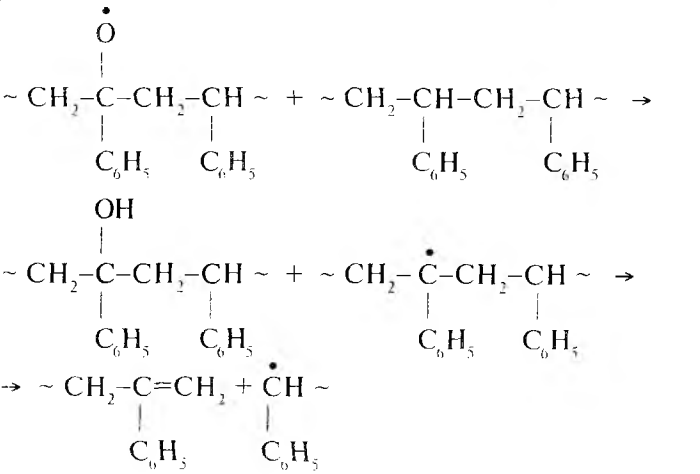
Ҳосил бўлган гидропероксид эркин радикалларга парчаланади:



Бунда макромолекула қуйидаги схема бўйича узилиши мумкин:



ёки макрорадикалларнинг бошқа макромолекулалар билан ўзаро таъсири туфайли қуйидаги маҳсулотлар ҳосил бўлади:



Турли полимерларни қисман оксидлаш билан макромолекулаларда пероксид ва гидропероксид группалар ҳосил қилинади. Бундай бирикмаларнинг парчаланиши туфайли полимер молекуласи атрофидаги винил мономерлари поли-

мерланади ва натижада жуда муҳим хоссаларга эга бўлган пайванд сополимерлар ҳосил бўлади.

Хулоса қилиб шуни айтиш керакки, турли синф полимерларининг оксидланиш механизми етарли ўрганилган эмас. Шунинг учун ҳам кимёвий реакциялар схемасини ёзиш имконияти йўқ. Оксидланишнинг таклиф этилган турли схемалари ҳозирча чуқур экспериментал текширишларни талаб этади.

5.3. Физикавий деструкция

Полимерлар фақатгина оксидловчилар, кислоталар, ишқорлар таъсирида эмас, балки турли физик омиллар таъсирида ҳам деструкцияга учрайди.

Ёруғлик, радиация, механик, иссиқлик ва ультратовуш энергиялари каби физик энергия ҳам макромолекулалардан қуйи молекуляр маҳсулотлар ҳосил қилади. Полимерларнинг физик деструкцияси ҳам фойдали, ҳам зарарли бўлиши мумкин.

Полимерларнинг олиниши, қайта ишланиши ва эксплуатациясида физик деструкция албатта, мақсадга мувофиқ эмас. Кўпчилик полимер буюмлар узоқ вақт катта дозадаги иссиқлик ионлаштирувчи нур, механик таъсир ва ҳоказо шароитларда ишлатилади. Натижада полимер молекулалари "крекинг" га учрайди, бу эса уларнинг бошланғич физик-механик хоссаларини ўзгартиради. Демак, юқорида айтиб ўтилган шароитлардаги *физик деструкция* полимер буюмларнинг тезда ишдан чиқиши ва эскиришига сабаб бўлади.

Полимерларнинг физик деструкциясини ўрганиш ва унинг олдини олишни билиш синтез шароитларини тўғри танлашга ҳамда полимер материалларни қайта ишлаш ва ундан тўғри фойдаланиш йўлларини топишга имкон беради.

Полимерларнинг физик деструкцияси амалда полимер бирикмаларнинг тузилишини текширишда ва айниқса турли полимерларни қайта ишлашда қўлланилади. Кейинги вақтларда механик деструкция целлюлоза материалларни қайта ишлашда қўлланилмоқда. Бунда целлюлозанинг молекуляр массаси маълум даражагача камаяди ва унинг зич участка-

лари бузилади. Натижада целлюлозанинг этерификация, гидролиз реакцияларига киришиш қобилияти ортади.

Полимерларнинг физик деструкцияси пайванд ва блок сополимерлар синтез қилишда қўлланилмоқда. Макромолекуланинг «крекинг» гида ҳосил бўлган макрорадикаллар билан бошқа мономер ёки полимернинг ўзаро таъсирлашуви натижасида пайванд ва блок сополимер ҳосил бўлади.

Полимерларнинг физик деструкцияси уч босқичдан иборат занжирсимон жараёндир. Биринчи босқичда актив марказлар ҳосил бўлади, иккинчи босқичда занжир ўсади ва учинчи босқичда узилади.

Физик деструкцияда полимерларнинг молекуляр массаси камайибгина қолмай, балки янги боғ ва янги функционал группалар ҳосил бўлиши ҳам мумкин.

Полимерлар физик деструкциясининг биринчи босқичини қуйидаги мисолда кўрсатиш мумкин:

$$\sim CH_2{-}CHR{-}CH_2{-}CHR \vdots CH_2{-}CHR{-}CH_2{-}CHR \sim \rightarrow$$

$$\rightarrow \sim CH_2{-}CHR{-}CH_2{-}\dot{C}HR + \dot{C}H_2{-}CHR{-}CH_2{-}CHR \sim$$

$$\sim CH_2{-}CHR{-}CH_2{-}CHR \sim \rightarrow \dot{H} + \sim CH_2{-}CHR{-}\dot{C}H{-}CHR \sim$$

Бу икки жараён бир вақтда кетиши ҳам мумкин.

Макромолекуланинг макрорадикалга айланиши туфайли қўшни углерод-углерод боғининг узилиши ҳам мумкин, бунда занжир охирида янги эркин радикал ва таркибида қўш боғ бор полимер ҳосил бўлади:

$$\sim CH_2{-}CHR{-}\dot{C}H{-}CHR \vdots CH_2{-}CHR \sim \rightarrow$$

$$\rightarrow \sim CH_2{-}CHR{-}CH{=}CHR + \dot{C}H_2{-}CHR \sim$$

Бу реакция натижасида ҳосил бўлган макрорадикал ўзининг тоқ электронини бошқа макромолекула водородининг электрони ҳисобига жуфт қилиб олади, натижада янги макрорадикал ҳосил бўлади:

$$\sim CHR{-}\dot{C}H_2 + \sim CH_2{-}CHR{-}CH_2{-}CHR{-}CH_2{-}CHR \sim \rightarrow$$

$$\rightarrow \sim CHR{-}CH_3 + \sim CH_2{-}CHR{-}\dot{C}H{-}CHR{-}CH_2{-}CHR \sim$$

Бундай макрорадикал охирида яна қўш боғли полимер ва макрорадикал ҳосил этиб узилади:

$$\sim CH_2-CHR-\dot{C}H-CHR-CH_2-CHR \sim \rightarrow$$
$$\rightarrow \sim CH_2-CHR-CH=CHR + \dot{C}H_2-CHR \sim$$

Занжир макрорадикалдан мономер молекуласининг ажралиб чиқиши билан ҳам ўсиши мумкин:

$$\sim CH_2-CHR-CH_2-\dot{C}HR \rightarrow \sim CH_2-\dot{C}HR + CH_2=CHR$$

Занжирнинг узилиш жараёнини, яъни радикалларнинг рекомбинацияланишида чизиқсимон, тармоқланган ва тўрсимон тузилишга эга бўлган полимерларнинг ҳосил бўлишини қуйидагича кўрсатиш мумкин:

а) $\sim CH_2-CHR\bullet + \dot{C}H_2-CHR \sim \rightarrow \sim CH_2-CHR-CH_2-CHR \sim$

б) $\sim CH_2-CHR-\dot{C}H-CHR \sim \rightarrow \sim CH_2-CHR-\underset{\underset{\underset{\underset{CH_2}{|}}{CHR}}{|}}{CH}-CHR \sim$

$\sim CH_2-\dot{C}HR$

в) $\sim CH_2-CHR-CH_2-CHR-\dot{C}H-CHR \sim$

$\sim CH_2-CHR-CH_2-CHR-\underset{|}{\dot{C}H}-CHR \sim \rightarrow$

$\sim CH_2-CHR-CH_2-CHR-\underset{|}{CH}-CHR \sim$

$\rightarrow$

$\sim CH_2-CHR-CH_2-CHR-CH-CHR \sim$

Актив марказлар ҳосил бўлиш тезлиги физик таъсирнинг тезлигига боглиқ. Агар актив марказларнинг ҳосил бўлиш тезлиги ортса, занжирнинг ўсиш ва узилиш тезлиги ортади. Физик деструкциянинг бир неча хилларини кўриб чиқамиз.

Фотокимёвий деструкция. Полимер материаллар техника ва халқ хўжалигида ишлатилаётганда турли тўлқин узунликдаги нурлар таъсирида эскиради, бу эса улардаги энг муҳим хусусиятларнинг йўқолишига олиб келади.

Айниқса, толадан тўқилган ҳамда резина ва пластмассадан ясалган буюмлар, плёнкалар, қопловчи моддалар тез

эскиради. Полимерлар ишлатилаётганида уларга бир вақт нинг ўзида турли омиллар, яъни ёруғлик нури, кислород, озон, нам ва ҳоказолар таъсир этади. Натижада гидролитик ва оксидланиш деструкцияси содир бўлади.

Бундай турли-туман жараёнларнинг бориши натижасида фақат макромолекуланинг узунлиги камайибгина қолмай, балки полимернинг таркиби ва тузилиши ҳам ўзгаради. *Фотокимёвий деструкциянинг* интенсивлиги нурнинг тўлқин узунлигига, нур дозасига, инициаторнинг бўлишига ва полимернинг табиатига кўп жиҳатдан боғлиқ.

Полиолефинлар, целлюлоза ва унинг бирикмалари, каучук ёруғлик ва атмосфера таъсирида деструкцияга учрайди. Шунинг учун бундай полимерлардан ясаладиган буюмлар таркибига полимерни фотокимёвий деструкцияга чидамли қиладиган моддалар қўшилади. Каучукларга узоқ вақт ёруғлик таъсир этиши натижасида уларнинг эластиклиги ва эрувчанлиги камаяди, ҳатто қуйи молекуляр моддалар ажралиб чиқади. Каучукнинг ёруғлик таъсиридаги деструкция тезлиги ҳаво кислороди, металлар ва ҳоказолар иштирокида жуда ортади.

Полиэтилен ҳавода 2–3 йил ичида бузилади, қоронғида эса шу муддат ичида сира ҳам бузилмайди. Каучук ва полиэтиленга қоракуя қўшилганда уларнинг фотокимёвий деструкцияга барқарорлиги жуда ортади, бу ҳосил бўладиган эркин радикалларнинг қоракуяда ютилиши билан тушунтирилади.

Целлюлоза ва унинг бирикмалари ёруғлик нури таъсирида деструкцияланади, шу вақтнинг ўзида ҳаво кислороди иштирокида оксидланади, нам таъсирида эса гидролизланади.

Ҳаво таъсирида ип тўқималар ва брезент пишиқлигини тез йўқотади.

Целлюлоза эфирлари, жумладан, этил эфири паст молекуляр учувчан маҳсулот ҳосил қилиб оксидланади. Целлюлоза эфирлари парда ёки қопловчи моддалар сифатида ишлатилганда уларга деструкциянинг олдини олувчи ингибиторлар қўшилади.

Радиацион деструкция. Полимерлар ионлаштирувчи нурлар таъсирида чуқур кимёвий ўзгаришга учрайди, яъни улар-

ниш кимёвий таркиби, тузилиши, молекуляр оғирлиги ва бошқа физик-механик кўрсаткичлари ўзгариб кетади. Полимерларга радиоактив нур таъсир эттиришдан пайванд ва блок сополимерлар ҳамда боғловчи реагентлар иштирокисиз тўрсимон тузилишга эга бўлган полиолефинлар олишда фойдаланилмоқда. Масалан, полиэтиленга қисман нур таъсир эттирилса, унинг эрувчанлиги йўқолади, иссиқлик ва кимёвий реагентларга чидамлилиги ортади. Ионлаштирувчи нурлар таъсирида борувчи жараёнларнинг характери полимерларнинг хилига боғлиқ.

Радиоактив нур таъсирида полимердаги барча боғлар узилиши мумкин, бунда кам ҳаракатчан макрорадикаллар ва осон ҳаракат қилувчи метил, этил ва шунга ўхшаш радикаллар ҳосил бўлади. Бу радикаллар макромолекула билан учрашганда унлан водород атомини узиб олади ва реакция сферасидан учувчан моддалар сифатида чиқиб кетади. Полиэтиленнинг радиацион деструкцияси схемасини кўриб чиқамиз.

Полиэтиленга нур таъсир эттирилганда макрорадикаллар қуйидаги схема бўйича ҳосил бўлади:

$$\sim CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2\sim \rightarrow \sim CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}\dot{C}H \sim + \dot{H}$$

ёки

$$\dot{H} + \sim CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2\sim \rightarrow \sim CH_2{-}CH_2{-}\dot{C}H_2 + \dot{C}H_3$$

Ҳосил бўлган ҳаракатчан радикаллар полиэтилен билан қуйидагича реакцияга киришади:

$$\sim CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2\sim + \dot{H} \rightarrow \sim CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}\dot{C}H\sim + H_2 -$$

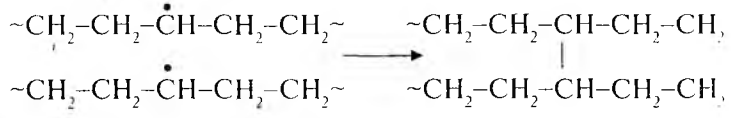
ёки

$$\sim CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2\sim + \dot{C}H_3 \rightarrow \sim CH_2{-}CH_2{-}\dot{C}H{-}CH_2\sim + CH_4 -$$

Бу макрорадикал молекуласида қўш боғ бор макромолекула ва метилен радикалига парчаланади:

$$\sim CH_2{-}CH_2{-}\dot{C}H{-}CH_2{-}CH_2\sim \rightarrow \sim CH_2{-}CH{=}CH_2 + \dot{C}H_2\sim$$

Икки макрорадикал рекомбинацияси натижасида тўрсимон полимер ҳосил бўлади:



Шуни қайд қилиш керакки, радиоактив нурлар таъсирида турли полимерлар турлича ўзгаришга учрайди. Уларнинг баъзилари тўла деструкцияга учрайди, баъзилари эса ўзаро боғланади (тикилади).

Нур таъсирида полимер структурасининг ўзгариши унинг кимёвий тузилишига боғлиқ. Полимерлар таркибида кўп боғ ва айниқса, бензол ядроси бўлса, у радиоактив нур таъсирига бирмунча барқарор бўлади. Шунинг учун полистирол ва каучук каби полимерларни «тикиш» учун полилефинлардагига нисбатан катта доза нур таъсир эттириш керак. Полимерлар таркибига нафталин бирикмаларини киритиш уларнинг радиацияга барқарорлигини оширади.

Радиацион деструкция кислород ва нам иштирокида тезлашади, чунки бу моддаларнинг ўзи радиация таъсирида радикал ҳосил қилади. Бу радикаллар деструкциянинг занжирсимон жараёнини тезлаштириб юборади.

5.4. Механик-кимёвий жараёнлар

Механик кучлар таъсирида содир бўладиган кимёвий жараёнлар *механик-кимёвий жараёнлар* дейилади. Бундай жараёнлар полимерларни қайта ишлашда ва уларни эксплуатация қилишда кўп содир бўлади. Полимерлар қайта ишланиш жараёнида майдаланади, ёйилади, капилляр тешиклардан ўтказилади. Улардан тайёрланган буюмлардан фойдаланишда эса шароитга қараб, полимерни босишга чўзишга, букланга ва ҳоказоларга луч келинади.

Полимер материалларни қайта ишлаш ва уларнинг ишлатилиши билан боғлиқ бўлган барча жараёнлар полимерларнинг тузилиши ва хоссаларининг ўзгаришига олиб келади. Бундай жараёнлар полимерларни «қаритади». Механик таъсир остидаги полимерда ички кучлар бир текис тарқалмайди, улар полимер занжирининг айрим жойларида тўпланиб, кимёвий боғларни узади. Кимёвий боғларнинг узилиши натижасида *макрорадикаллар* ҳосил бўлади. Механик де-

трукция натижасида макрорадикалларнинг ҳосил бўлиши парамагнит резонанси, полимерлар механокрекингида мономерларнинг полимерланиши эркин радикалларнинг акцептор моддалар билан ўзаро таъсирлашуви билан исботланади.

Полимерларнинг механик-кимёвий деструкциясида эркин радикаллар ҳосил бўлади. Бу жараён ҳам занжирсимон жараён бўлиб, уч босқичдан иборат. Биринчи босқичда активланиш марказлар ҳосил бўлади. Иккинчи босқичда реакцион занжир ўсади. Учинчи босқичда эса реакцион занжир узилади. Механик таъсир натижасида полимернинг ўртача полимерланиш даражаси камаяди, молекулалараро боғларнинг баъзилари узилганлиги учун полимернинг эрувчанлиги ортади, эластомерларнинг пластиклиги ўзгаради, макромолекуланинг конформацияси ўзгаради, чидамлилиги камаяди, янги функционал группалар ҳосил бўлади. Механик деструкция натижасида содир бўладиган бундай ўзгаришлардан амалда турли мақсадлар учун фойдаланилади.

Масалан, целлюлоза материаллари механик таъсир остида кукун массага айлантирилса, ундан оддий эфирлар олиш учун целлюлоза препаратларини активлашнинг кераги бўлмайди ҳамда реакция учун оз вақт ва оз реагент сарф бўлади. Қисман деструкцияга учратилган целлюлоза ғовак тузилишга эга. Бундай целлюлозанинг реакцияга киришиш қобилияти катта, ишқорларда эрувчанлиги юқори бўлади.

Ҳозирги вақтда целлюлозани қайта ишловчи қатор кимё корхоналарида кукун ҳолатдаги целлюлоза препаратларидан фойдаланиш натижасида жараённи узлуксиз амалга ошириш имконига эга бўлинди. Полимерларнинг механик деструкцияси ҳаво кислороди иштирокида боради ва бунда оксидланиш деструкцияси ҳам содир бўлгани учун полимер янада чуқур ўзгаришларга учрайди. Кейинги 10 йил ичида механик деструкция жараёнлари фақат полимер материаллардан фойдаланиш нуқтаи назаридан эмас, балки уларнинг хоссаларини яхшилаш нуқтаи назаридан ҳам ўрганилмоқда.

Механокрекингда ҳосил бўладиган макрорадикаллардан турли мономерларнинг полимерланишида инициатор сифатида фойдаланиш устида жуда кўп илмий текшириш ишлари қилинди.

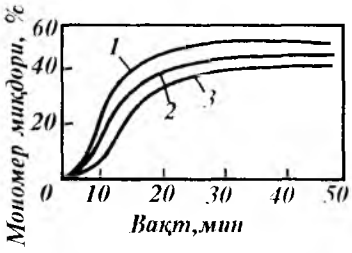
Полимерлар мономер иштирокида майдаланса, блоксо полимерлар ҳосил бўлади.

Агар икки полимер аралашмаси майдаланса, ҳосил бўлган турли макрорадикалларнинг рекомбинацияси натижасида блоксополимерлар ҳосил бўлади. Масалан, табиий ва синтетик каучукнинг фенол-формальдегид смоласи билан, полистиролнинг крахмал билан блок сополимерлари олинган.

Термик деструкция. Полимерларнинг *термик деструкцияси* ўз характери жиҳатидан нефть углеводородларидан паст молекуляр маҳсулотлар олиш мақсадида қилинадиган термик крекинг жараёнига ўхшайди. Нефть углеводородларининг крекинг жараёни тўла ўрганилганлиги ҳамда ундан нефтни қайта ишлаш технологиясида кенг фойдаланилганлиги сабабли термик деструкцияни ўрганиш бирмунча енгиллашади.

Полимерларни иссиққа чидамли қилиш полимерлар кимёси ва технологиясининг муҳим вазифаларидан бири бўлиб ҳисобланади. Карбозанжирли полимерлардан юқори ҳароратга энг чидамлиги фторопласт бўлиб, у узоқ вақт давомида 300°С ҳароратга чидайди. Таркибида ароматик ядро бўлган полимерлар ҳам иссиққа чидамли бўлади. Полимерларнинг қиздиришга чидамлилиги, термик парчаланиш тезлиги полимернинг кимёвий тузилишига боғлиқ.

Термик деструкция ҳам занжирсимон жараён бўлиб, уч босқичда содир бўлади. Биринчи босқичда эркин радикаллар ҳосил бўлади, иккинчи босқичда реакцион занжир ўсади, учинчи босқичда эса реакцион занжир узилади. Термик деструкция натижасида полимерларнинг молекуляр массаси камаяди. Дегидратация, цикланиш ва ҳоказо жараёнларнинг содир бўлиши туфайли эса янги функционал группалар ҳосил бўлади. Барча занжирсимон реакциялар сингари термик деструкция жараёни ҳам осонлик билан радикал ҳосил қилувчи моддалар иштирокида тезлашади, эркин радикал акцепторлари иштирокида эса секинлашади. Пероксид, металл, азо ва диазо бирикмалар полимерлар деструкциясини тезлаштиради. Масалан, каучукнинг суюлтирилган эритмаси инициатор иштирокида 100°С гача қиздирилса, каучукнинг молекуляр массаси камаяди. Лекин концентрланган эритмаларда деструкция жараёнлари билан бир қатор-

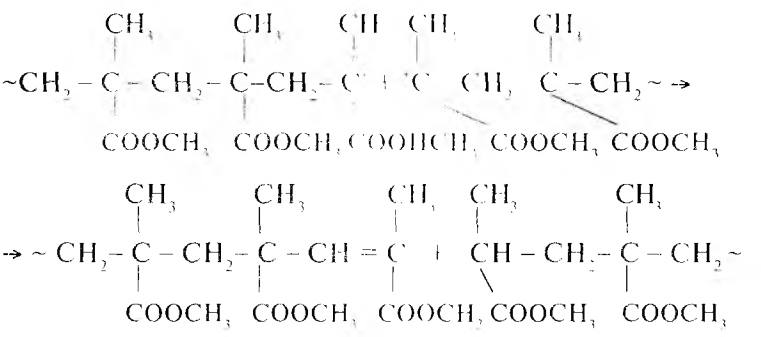


26-расм.
Полиметилметакрилатни деполимерланишининг қиздириш вақтига боғлиқлиги: Полимерланиш даражаси: *1* – 390; *2* – 960; *3* – 4260.

да, «тикилиш» жараёни ҳам содир бўлади. Термик деструкцияда макромолекулаларнинг айрим катта қисмларигина парчаланиб қолмай, балки мономер звенолари ҳам ажралиб чиқади. Ажралиб чиққан мономернинг миқдори полимернинг тузилишига боғлиқ. Масалан, баъзи полимерлар термик деструкцияда фақат бирғина тоза мономер ҳосил қилади. Бундан полимер чиқиндиларидан мономерлар олишда ва каучук, целлюлоза, полистирол ва бошқаларнинг тузилишини текширишда фойдаланилади.

Блок усулида олинган полиметилметакрилатнинг 300°С ҳарорат ва вакуум остидаги термик деструкцияси натижасида аввал полимернинг ярми мономерга айланади, сўнгра деполимерланиш тезлиги кескин камаяди. Буни полиметилметакрилат деполимерланишининг қиздириш вақтига қараб ўзгариш чизиғидан аниқ кўриш мумкин (26-расм).

Диспропорция натижасида блок усули билан олинган полиметилметакрилатнинг 50 фоиз макромолекулаларининг занжири охирида қўш бог ҳосил бўлади:

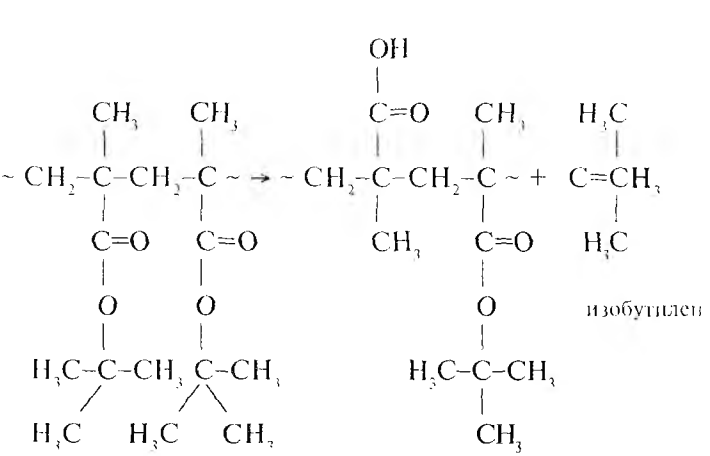


Бу икки турдаги макромолекула термик деструкцияда ўзини турлича тутади.

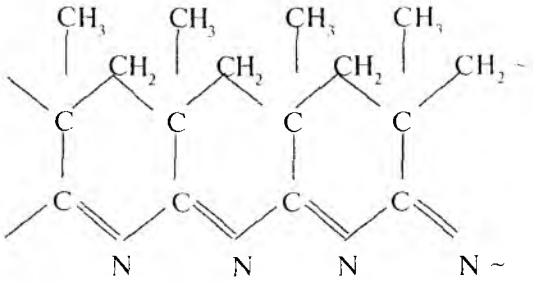
Занжирининг охирида қўш боғ бор полиметилметакрилат макромолекулаларининг деполимерланиши натижасида *полимер намунасининг 50 фоизи мономерга айланади*. Эмульсион полимерланиш усули билан олинган полиметилметакрилат ўзини бошқача тутади. Демак, термик парчаланиш жараёнига полимернинг табиати ва унинг ҳосил бўлиш механизми таъсир этади. Полимерларнинг термик деструкцияси ҳаво кислороди иштирокида тезлашади, аммо бунда мономерлар эмас, оксидланган маҳсулотлар ҳосил бўлади.

Поливинилацетатнинг термик деструкциясида аввал сирка кислота ажралиб чиқади ва бунда қўш боғ ҳосил бўлади, *буларнинг ҳаммаси қўшни звенолардан сирка кислота ажралишини тезлаштиради.*

Термик деструкцияда баъзи полимерлар мономергача деполимерланмай, балки миқдорий жиҳатдан тенг бўлган бошқа мономер ҳосил қилиши мумкин. Масалан, трибутилметакрилат термик деструкцияда қуйидаги схема бўйича миқдорий жиҳатдан тенг изобутилен ҳосил қилади:

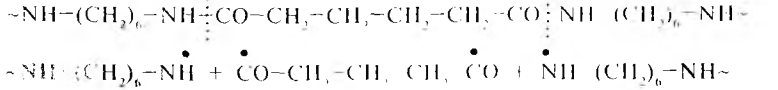


Полиакрилонитрилнинг термик деструкцияланишидан мономер ажралиб чиқмайди. *Қўшни нитрил группаларнинг ўзаро таъсири туфайли қуйидаги тузилишга эга бўлган рангли циклик маҳсулотлар ҳосил бўлади.*

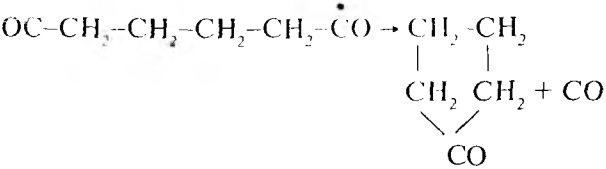


Юқорида айтилганидек, полимерлар қиздирилганда ҳар доим мономерлар ҳосил бўлавермайди. Полиспирт ҳамда таркибида галоид атомлари бўлган қатор полимерлар термик деструкция бошлангунча кимёвий ўзгариш (цикланиш, «тикилиш», дегидратация ва ҳоказолар) га учрайди, бу жараён механизмини мураккаблаштириб юборади.

Гетерозанжирли полимерларнинг термик деструкцияси ҳам мураккаб механизм бўйича боради, бунда молекуляр массасининг камайиши билан бир қаторда турли маҳсулотлар ҳам ҳосил бўлади. Масалан, полимерларнинг молекуляр массаси 100°С дан юқори ҳароратда кескин пасаяди ва метан, этан, пропан, бутан, этилен, бутилен, циклопентанон ва бошқалар ҳосил бўлади. Деструкция қуйидаги схема бўйича боради:



Ҳосил бўлган эркин радикаллар углеводородларга айланади ёки цикланади:



Полиамидларнинг термик парчаланиши кислород иштирокида жуда тезлашади.

Баъзи гетерозанжирли полимерлар қиздирилганда жуда юқори чиқим билан мономерларга парчаланади. Масалан, полиоксиметилен формальдегид ҳосил қилиб деполимерланади. Полиацеталлар (крахмал, целлюлоза ва бошқалар) нинг термик деструкциясини кўриб чиқамиз.

Целлюлоза юқори ҳароратда термик деструкцияга учрайди. Агар целлюлозанинг термик деструкциясида нам ва кислород иштирок этса, бир вақтнинг ўзида гидролитик, оксидланиш деструкцияси ҳам содир бўлади, ҳарорат қанча юқори бўлса ҳамда жараён қанча узоқ вақт давом этса, термик деструкция шунча чуқур боради.

Нам ва ҳаво кислороди иштирок этмаса, целлюлоза юқори вакуум остида деструкцияга бирмунча чидамли бўлади, ҳатто 180°С ҳароратда 2 соат давомида ҳам деструкцияга учрамайди. Худди шу шароитда 180°С дан юқори ҳароратда секин-аста деструкция бошланади ва 250°С ҳароратда жараён жуда тезлашиб кетади, ҳарорат 275°С дан оширилса, парчаланиш яна ҳам тезлашиб, турли таркибли суюқлик ва газ маҳсулотлар ҳосил бўлади, ҳарорат 400–500°С га етказилса, барча учувчан маҳсулотлар чиқиб кетиб, целлюлоза кўмирга айланиб қолади. Ажралиб чиқадиган газ ҳолатидаги маҳсулотлар карбонат ангидрид, сув, ацетон, сирка кислота ва шунга ўхшашлардан иборат бўлади.

Биологик деструкция. Деструкциянинг бу хили ўсимлик ва ҳайвонлар ҳаётида жуда муҳим роль ўйнайди. Маълумки, тирик организмда турли полимерларнинг тўхтовсиз биосинтез жараёни боради ва шу билан бир вақтда полимерлар организмдаги турли энергетик жараёнлар таъсирида деструкцияга учрайди.

Организмдаги биологик деструкция кучли биокатализаторлар, яъни ферментлар таъсирида боради. Организм биологик деструкциясиз крахмал, оқсиллар ва шу каби полимерларни ўзлаштира олмайди. Масалан, крахмал амилоза ферменти таъсиридагина бутунлай глюкозага айланади. Саноатда спирт, пиво, квас ва ҳоказоларни олишдаги бижғитиш жараёни биологик деструкцияга асосланган. Пепсин ферменти оқсилларни аминокислоталаргача парчалайди, сўнгра организм бу кислоталарни ўзлаштириб олади.

Шуни қайд қилиш керакки, табиий полимерлар тирик организмда фақат бир хил боғларнинг узилиши билан биологик деструкцияга учраб, доимо бир хил таркибли маҳсулотлар ҳосил қилади, бу организмнинг ҳаёт кечириши учун муҳим шарт ҳисобланади.

Умуман, полимер буюмлар замбуруғ, бактерия ва микроблар таъсирида мақсадга номувофиқ деструкцияга учраб чирийди.

Полимерларнинг биологик парчаланиши нам ва иссиқлик таъсирида тезлашади. Микроорганизмларнинг тури кўп бўлгани сабабли полимерларга уларнинг таъсир этиш механизми ҳам мураккаб бўлади. Биологик деструкция натижасида полимерларнинг полимерланиш даражасигина камайиб қолмай, балки уларнинг функционал группалари таркиби ҳам ўзгаради. Полимер материаллар қайси соҳада ишлатилишига қараб, микроб, замбуруғ ва ҳоказолар таъсирига чидамли қилиб тайёрланади. Масалан, шпаллар ва техник тўқималар, пластмассалар антисептик моддаларда бўктирилади ёки қисман кимёвий реакцияга киритилади. Целлюлоза материалларни қисман ацетиллаш ёки этил цианид билан ишлаш ҳам уларнинг тупроқда чиришини камайтиради. Агар турли полимерлар таркибига биологик актив моддалар киритилса, улар микроблар таъсиридан тамомила сақланиши мумкин.

6-боб
ПОЛИМЕРЛАРНИНГ ФИЗИК-КИМЁВИЙ ХОССАЛАРИ

Полимерларнинг оддий моддалардан фарқи, аввало, уларнинг ўзига хос механик хоссага эгалигидадир. Маълумки, оддий қаттиқ жисмлар мустаҳкам бўлиб, озгина қайтар деформацияга эга, суюқ жисмлар эса, аксинча, мустаҳкам бўлмай, қайтмас деформацияга эга. Полимерлар қаттиқ ва суюқ жисмларнинг хусусиятларини ўзида намоён қилади. Улар мустаҳкам ҳамда маълум ҳажм ва шаклга эга бўлиб, суюқликка хос бўлган қайтмас деформацияга ҳам эгадир.

Полимерлар оптик анизатроп хоссага эга бўлган тола ва парда ҳосил қила олади. Полимерларнинг эриши ва улар эритмаларининг хоссалари оддий моддаларникидан фарқ қилади. Полимерлар эриётганда паст молекуляр моддаларга хос бўлмаган бўкиш ҳодисаси (паст молекуляр суюқликнинг полимерда эриши) содир бўлади. Полимер эритмаси қовушоқлиги оддий паст молекуляр модда эритмаси қовушоқлигидан жуда кўп марта каттадир. Полимер эритмасининг термодинамик хусусияти, айниқса, осмотик босими ва эритма устидаги эритувчи буғ босимлари миқдори паст молекуляр модда эритмаларидан тубдан фарқ қилади. Ана шу физик хусусиятларига асосан полимерлар моддаларнинг алоҳида группасига ажратилади.

Юқори молекуляр бирикмаларнинг юқорида келтирилган хусусиятлари уларнинг тузилишига боғлиқми, деган савол туғилади. Бу саволга ҳозирги кунгача полимерларнинг ўрганилган хусусиятларига асосланиб, уларнинг механик хоссаларга ва эритмаларининг ўзига хос хусусиятга эга эканлиги полимер молекулаларининг занжирсимон тузилганлигидандир деб жавоб бериш мумкин.

Полимерланиш ва поликонденсатланиш жараёнларини текшириш, полимерлар ва улар эритмаларининг физик ху-

сусиятларини ўрганиш асосида полимер молекуласи чизиқсимон тузилишга эга, деган тасаввур келиб чиқди. Сўнгги вақтларда эса электрон микроскоплар ёрдамида бундай катта макромолекулаларни бевосита текшириш имконияти яратилди. Шундай қилиб, полимер макромолекуласининг чизиқсимон тузилишга эга эканлигини исботловчи жуда кўп омиллар тўпланди. Полимер молекуласининг муҳит билан доимо алоқада эканлигини эътиборга олиш керак. Шунинг учун полимерни ифодалашда фақатгина унинг молекула тузилишини билиш кифоя қилмайди, бунда макромолекулалараро таъсир кучини ҳам ҳисобга олиш лозим. Полимер бирикмалар тузилишидаги асосий хусусият ундаги молекулалараро кучнинг молекуладаги кўндаланг ковалент боғ таъсиридан анча кучсизлигидадир. Полимернинг занжирсимон тузилиши молекулалараро таъсир кучининг ошиши (макромолекулалар орасида кўп боғ ҳосил бўлиши) натижасида йўқолади ва полимерларга хос бўлган бутун комплекс хусусият йўқолиб боради.

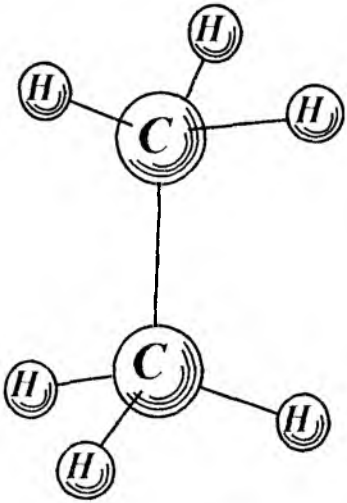
Шунинг учун аввало, полимернинг чизиқли занжирсимон молекуласини ва унинг кичик молекулалардан қандай фарқланишини кўриб чиқамиз. Бу ерда гап полимер хусусиятларини тўла тушунтира олишга имкон берадиган макромолекуланинг қайишқоқлиги устида боради.

6.1. Полимер молекуласининг қайишқоқлиги

Чизиқсимон макромолекуланинг қайишқоқлиги сабабини тушуниш учун аввало этан молекуласини кўриб чиқамиз. Этан молекуласининг модели 27-расмда келтирилган.

CH_3 группанинг бирламчи C — C боғ атрофида айлана олиш қобилиятига эга эканлиги бизга органик кимёдан маълум: бунда водород атомининг ўрни ўзгариб, этан молекуласи турли шаклга ўтиши мумкин. Масалан, бир ҳолатда биринчи метил группадаги водород атомлари иккинчи метил группадаги водородлар устига аниқ тушса, бошқа бир ҳолатда метил группалардаги водород атомларининг жойланиши иккинчисига нисбатан силжиган бўлади.

Молекула эркин айланади деб фараз қилайлик. Бундай молекула бир шаклдан иккинчисига ўтганда унинг ички



27-расм.
Этан молекуласининг модели.

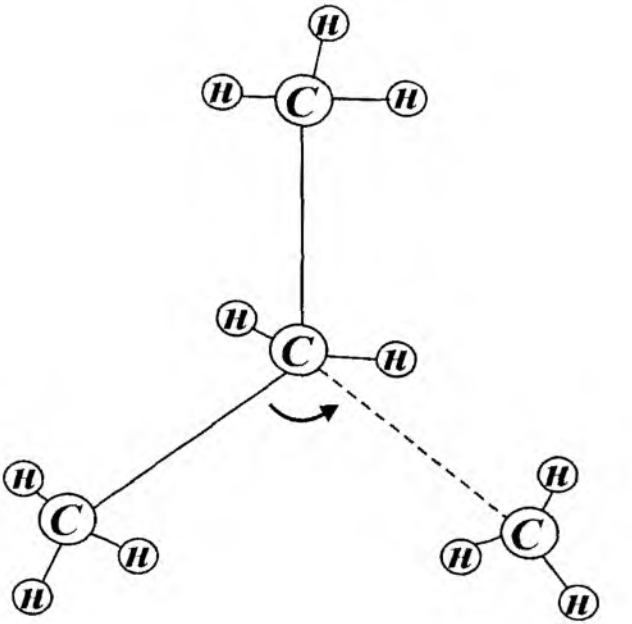
энергияси ўзгармайди ва шу сабабли у ҳар қандай шаклга эга бўла олади. Аммо CH_3 группанинг эркин айлана олишига қарамасдан этан молекуласида углерод атомларининг ўзаро ўрни ўзгармай қолади.

Агар пропан молекуласини олсак, группаларнинг эркин айланиши натижасида молекуладаги учинчи углерод атоми фазода конус шаклини чизади ва натижада пропан молекуласи икки ҳолатга эга бўла олади. Бунда молекуладаги С—С масофа (1,5 А°) ва валентлик бурчаги (109°28′) тургун бўлганлигидан пропан молекуласида ҳар иккала шакл ўзгариши бир хил эҳтимолликка эга (28-расм).

Бутан молекуласи группаларининт эркин айланиши эса бир хил эҳтимолликка эга бўлган 4 хил шакл ўзгаришига олиб келади (29-расм).

Углерод атомлари сонининг бундан кейинги ошиши молекуланинг фазодаги мумкин бўлган шакллар сонининг кўпайишига сабабчи бўлади.

Умуман, макромолекула формалари орасидаги фарқ шу макромолекула учлари орасидаги масофа «S» нинг қийматига, «S» нинг қиймати эса шакл ўзгариш турларига боғлиқ бўлади (30-расм). «S» нинг қиймати қанча кичик бўлса, макромолекуланинг шу шакл ўзгариши шунча барқарор бўлади. Макромолекулани фақат бир йўл билангина тўғрилаш ёки таёқсимон ҳолат (макромолекула учлари орасидаги масофа молекуланинг узунлигига тенг ҳолат) га келтириш мумкин. Шунинг учун бундай ҳолат камдан-кам ҳолларда мавжуд бўлади. Аксинча, макромолекуланинг чувалашган, тартибсиз ўралган ҳолати кўпдир. Системанинг энтропияси системани рўёбга чиқариш усуллари сонига пропорционал

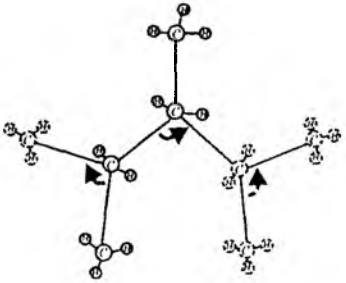


28-расм.
Пропан молекуласининг конфигурацияси.

эканлиги физик кимё курсидан маълум. Шунинг учун макромолекула учлари орасидаги масофа ва уларнинг формалари орасидаги фарқ энтропия миқдорлари орасидаги фарқ билан белгиланади. Масалан, макромолекуланинг тўғриланган формаси энтропияси чувалашган ва тартибсиз ўралган формаси энтропиясидан кўп марта кичикдир.

Макромолекула формаси механик куч таъсирида ёки ўзўзидан ўзгарганда унинг фақат энтропияси ўзгаради, ички энергия эса ўзгармай қолади.

Тўла эркин ички айланишга эга бўлган занжирсимон молекулани кўриб чиқамиз. Бироқ макромолекуланинг группалари ўртасидаги ўзаро таъсир энергияси уларнинг жойланишига боғлиқ бўлганидан, тўла эркин ички айланишга эга бўлган занжирсимон молекула реал шароитда мутлақо учрамайди. Яна этан молекуласига қайтамиз. Бир CH_3 группа иккинчисига нисбатан айлантирилса, водород атомлари ора-



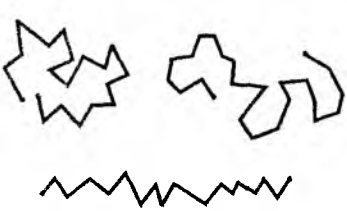
29-расм.
Бутан молекуласининг конфигурациялари.

сидаги масофа ўзгаради, демак, бунда одатдаги ўзаро таъсир куч энергияси ҳам ўзгаради. Бу энергиянинг бир метил группанинг иккинчисига нисбатан айланиш бурчагига қараб ўзгариши 31-расмда кўрсатилган.

Этан молекуласидаги бир метил группа 360° га айлантирилса, ўзаро таъсир куч энергияси уч максимал ва уч минимал қийматга эга бўлиши мумкин. Энергиянинг максимум ва минимум ҳолати орасидаги фарқ энергетик ёки потенциал тўсиқ деб аталади. Этан молекуласи учун потенциал тўсиқ 3 ккал/моль га тенг. Мураккаб молекула учун минимум ва максимумлар сони ҳамда уларнинг нисбий қийматлари ҳар хил бўлади. Этан молекуласида потенциал энергия билан тебранади. Демак, ички айланиш этан молекуласида ҳам чегараланган экан. Молекуляр группаларнинг С—С боғ атрофида эркин айлана олиши учун цис ҳолатнинг нормал ҳолатдан ортиқча энергиясига тенг активланиш энергияси зарур:

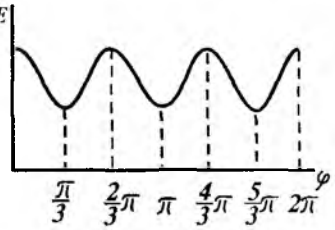
$$n = n_0 C^{\frac{E}{kT}}$$

Бу тенгламада E — бир ҳолатдан иккинчи ҳолатга ўтиш учун зарур бўлган энергия, k — Больцман доимийлиги, T — абсолют ҳарорат, n — бир ҳолатдан иккинчи ҳолатга ўтган молекулалар сони, n_0 — умумий молекулалар сони. Бу тенгламадан оддий ҳароратда этаннинг жуда оз молекуласигина эркин айлана олишини, ҳарорат кўтарилганда эркин айлана олиш қобилиятига эга бўлган молекулалар сони ортиши ва аксинча, ҳарорат пасайганда бундай молекулалар сони камайишини кўриш мумкин.



30-расм.
Полимер молекуласининг ҳар хил конфигурациялари.

Четарали айланиш тушунчасини полимер макромолекуласига қўлласак, макромолекула қайишқоқлиги қандай вужудга келади деган савол туғилади. Макромолекула қайишқоқ бўлиши учун унинг ҳамма звенолари эркин айланувчан бўлиши шарт эмас. Чунки биринчидан, мавжуд бўлган ҳарорат флуктуацияси баъзи бир звенонинг айланиш потенциал тўсиғини енга олади. Иккинчидан, мувозанат ҳолат атрофида звеноларнинг айланма тебраниши ҳам полимер занжирини қайишқоқ қилади.



31-расм.
Этан молекуласидаги метил группаларининг ўзаро таъсир этувчи куч энергияси билан бурилиш бурчаги орасидаги боғланиш.

Бир звенонинг тебраниш амплитудаси 10° деб фараз қилайлик. У ҳолда иккинчи звено биринчига нисбатан 20° ли амплитуда билан, учинчи звено эса 30° ли амплитуда билан тебранади. Звенолар сони ошиши билан улар орасидаги боғланиш йўқолади ва ниҳоят, 36-звено биринчи звенога нисбатан эркин айлана олади. Демак, звено эркин айланиши ўрнига макромолекуланинг қандайдир бир қисми (сегменти) эркин айлана олар экан. Сегментларнинг эркин айлана олиши макромолекулага қайишқоқлик беради. Сегмент қанча қисқа бўлса, макромолекула шунча қайишқоқ бўлади. Молекуладаги молекуляр группаларнинг ҳар хил ҳолатдаги энергияси ўзаро тенг эмаслиги юқорида қайд қилинган эди. Демак, молекула бир шаклдан иккинчи шаклга ўтганда унинг энтропиясигина эмас, балки ички энергияси ҳам ўзгарар экан.

Биз полимер макромолекуласини айрим ҳолда олиб кўрдик. Аслида, полимер макромолекуласи бошқа молекулалар билан қуршалган, яъни конденсирланган фазада бўлади. Шунинг учун қайишқоқликни белгилашда бир макромолекуланинг молекуляр группаларининг ўзаро таъсири (молекуляр ички таъсир) ни ҳамда уларнинг бошқа макромолекула группалари билан таъсири (молекулалараро таъсир) ни ҳисобга олиш керак. Бу полимер молекуласидаги ички айланиш потенциал тўсиғи занжирсимон молекуладаги

молекуляр группаларнинг жойлашиш характери билангина эмас, балки яқин қўшни молекула группаларининг жойлашиши билан ҳам белгиланади демакдир.

Энди молекула қайишқоқлигига макромолекула тартибига кирган атомлар хусусияти, молекулалараро таъсир кучининг қиймати, занжирнинг узунлиги, ҳарорат каби омилларнинг таъсирини кўриб чиқамиз.

Углеводородлардан иборат чизиқсимон макромолекула энг кўп қайишқоқликка эга, чунки CH_3 ва CH_2 группаларнинг бундай молекулада бир-бирига таъсир кучи озлигидан потенциал тўсиқ унча катта бўлмайди.

Табиий каучук, дивинил каучук, полиизобутилен ва шу каби юқори молекуляр углеводородларнинг молекулалари яхши қайишувчандир, шунинг учун улар мавжуд бўлган барча юқори молекуляр бирикмалар ичида энг эластиклари ҳисобланади.

Агар макромолекула таркибида Cl атоми ёки OH, C ≡ N, COOH группалар каби поляр ўринбосарлар бўлса, бу ўринбосарларнинг ўзаро таъсиридан энергетик тўсиқ ошиб кетади ва молекуланинг қайишқоқлиги камаяди. Поляр ўринбосарлар молекуланинг ички энергетик тўсиғини ошириб гина қолмай, қўшни макромолекулалар поляр группаларнинг бир-бирига таъсирини ҳам ошириб юборади. Натижада бу группалар орасида молекулалараро таъсир кучи ошади, водород боғ вужудга келади (масалан, полиакрил кислотадаги карбоксил группалар орасидаги водород боғ).

Буларнинг ҳаммаси полимер занжири қайишқоқлигини камайтириб, полимернинг қаттиқлигини оширади. Ўринбосарларнинг занжир бўйлаб тақсимланиш характери ҳам макромолекула қайишқоқлигига таъсир қилади. Масалан, полихлорвинил ва хлоропрен каучуги хлорли ҳосила бўлсада, полихлорвинилда хлор атомлари бир углерод атоми ўтиб, иккинчи углерод атомида жойлашиб боради, хлоропренда эса хлор атомлари бир-бирига таъсир эта олмайдиган масофада жойлашгандир. Шунинг учун хлоропрен каучуги молекуласида потенциал тўсиқ кичик ва демак, макромолекуланинг қайишқоқлиги кўпдир.

Макромолекуланинг тармоқланиши ҳам унинг қайишқоқлигига таъсир қилади. Ён тармоқлар қисқа бўлиб, тез

ic3 такрорланса, алоҳида звеноларнинг энергетик тўсиғи ошади, натижада макромолекула қаттиқлашади. Агар ён тармоқлар узун бўлиб, кам такрорланса, молекулалараро таъсир камаяди ва макромолекуланинг қайишқоқлиги ортади.

Макромолекуланинг қайишқоқлигига эритувчи молекулалар ҳам таъсир этади.

Молекулалараро таъсир кучни камайтириб, полимер занжири қайишқоқлигини ошириш мумкин, буни *пластификациялаш* дейилади.

Потенциал тўсиқ миқдори бир хил бўлганда занжирнинг қайишқоқлиги молекуляр массага қараб ўзгаради.

10–30 звенодан иборат занжирни олайлик. Бу звеноларнинг тебранма ҳаракатлари натижасида вужудга келадиган молекуладаги шакл ўзгаришлар унча кўп бўлмайди. Звенолар сони ортиши билан шакл ўзгаришлар сони орта боради. Демак, узун занжирнинг қайишқоқлиги худди шундай кимёвий тузилишга эга бўлган қисқа занжирнинг қайишқоқлигидан катта бўлади. Потенциал тўсиқ миқдорига қараб, полимерга қайишқоқлик ва шу билан бирга янги хусусиятлар берадиган занжирнинг минимал узунлиги ҳар хил полимерларда турлича бўлади. Потенциал тўсиқ миқдори қанча кам бўлса, полимернинг бундай молекуляр массаси шунча кичик бўлади.

Ҳароратнинг занжирсимон макромолекула қайишқоқлигига таъсири юқоридаги формуладан яққол кўриниб турибди. Ҳарорат паст бўлса, Т нинг миқдори энергетик тўсиқдан анча кичик бўлади, бунинг натижасида звенолар мувозанат ҳолат атрофида фақатгина тебранма ҳаракат қилади, ҳароратнинг ортиши билан иссиқлик ҳаракат энергияси ошади, Т нинг миқдори энергетик тўсиқ миқдорига тенглаша бошлагач, тебранма ҳаракат шу қадар кучли бўладики, алоҳида звенолар айлана бошлайди. Шунинг учун занжир қайишқоқ бўлиб, материалнинг эластиклиги ошади. Масалан, полистирол ёки полиметилметакрилат уй ҳароратида юмшоқ бўлмай, 80°С да юқори эластикликка эга бўлади. Шунингдек, уй ҳароратида чўзилувчан бўлган эластик табиий каучук ҳарорат пасайгач, қаттиқ ва мўрт бўлиб қолади.

Шундай қилиб, полимер ҳароратга қараб юқори эластик ёки мўрт материал бўла олар экан.

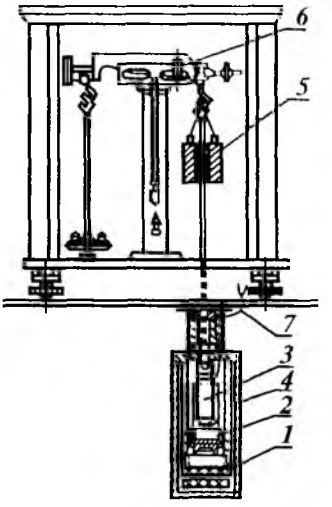
6.2. Аморф полимерларнинг уч физик ҳолати

Биз занжирсимон макромолекуланинг паст молекуляр бирикмалардан фарқини кўриб чиқдик. Энди полимер жисм ларнинг хоссаларини кўриб чиқамиз. Ўз-ўзидан равшанки, полимернинг молекуласи катта бўлгани учун уларнинг қай наш ҳароратлари жуда юқори бўлади. Шунинг учун мавжуд полимерларнинг парчаланиш ҳарорати қайнаш ҳароратидан паст бўлиб, уларни газ ҳолига ўтказиш мутлақо мумкин эмас. Демак, полимерлар ё қаттиқ ҳолатда, ёки суюқ ҳолатда бўлади, қаттиқ полимер кристалл ёки аморф ҳолатда бўлиши мумкин. Ҳозирча аморф полимерлар билан таниш чиқайлик.

Қаттиқ аморф полимерлар бир қатор физик хусусиятлари ва ташқи кўриниши билан оддий шишага ўхшаб кетади. Улар тиниқ бўлиб, катта куч таъсирида озгина деформацияга учрайди, маълум шароитда мўрт бўлиб қолади. Шунинг учун қаттиқ аморф полимерлар *шишасимон полимерлар* дейилиб, полимернинг бу физик ҳолати эса унинг шишасимон ҳолати даб аталади. Суюқ (оқувчан) ҳолатдаги полимерлар озгина механик куч таъсирида шаклини қайтмас даражада ўзгартира олади. Уларнинг ҳаммаси аморф тузилишда бўлиб, кўп хусусиятлари билан оддий суюқликларга ўхшайди. Аммо оддий суюқликларга қарама-қарши ўлароқ, юқори молекуляр суюқликларнинг қовушоқлиги жуда катта бўлади. Шунинг учун ҳам полимерларнинг оқувчан ҳолати оддий суюқликларнинг оқувчан ҳолатидан фарқ қилади. Полимерларнинг бундай оқувчан *ҳолати қовушоқ-оқувчанлик* дейилади.

Аморф полимерлар юқорида келтирилган икки ҳолатдан ташқари оддий жисмларда учрамайдиган учинчи ҳолатга ҳам эга. Бу ҳолат полимернинг *юқори эластик* ҳолати дейилади. Юқори эластик ҳолатдаги полимерлар унча катта бўлмаган куч таъсирида жуда катта қайтар деформацияга эга. Бу ҳолат полимернинг қовушоқ-оқувчан ҳолати билан шишасимон ҳолати орасида вужудга келади.

Юқори эластик ҳолат тўғрисида кейинроқ алоҳида тўхталамиз. Аммо юқори эластикликнинг занжирсимон молекула қайишқоқлиги билан боғлиқ эканлигини эслатиб ўтамиз. Шундай қилиб, аморф полимерлар учун уч физик ҳолат:

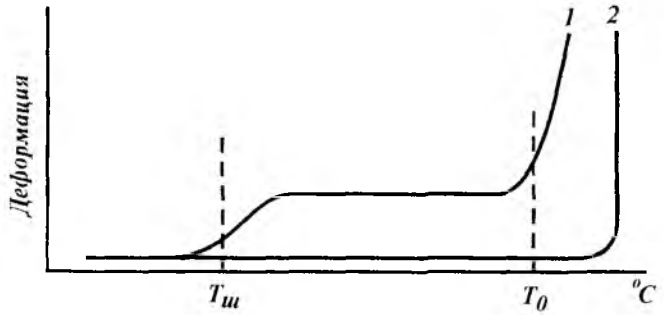


32-расм.
Каргин тарозисининг схемаси:
1 – кутарувчи столча; *2* – намуна солинадиган стаканча; *3* – пуансон; *4* – латундан ясалган кобик; *5* – тарози палласларини тенглаштирувчи юк; *6* – ойнача; *7* – термопара.

шишасимон, юқори эластиклик ва қовушоқ-оқувчанлик ҳолатлар хос бўлиб, юқори эластиклик фақат полимерлардагина учрайди. Бу ҳолатлардан ҳар бирининг ўзига хос бир қатор механик ва физик хусусиятлари бўлиб, техникада улардан фойдаланилади. Масалан, оддий шароитда шишасимон ҳолатда бўлган полимерлар тола, лак, кинопленталар олиш учун ишлатилса, юқори эластик ҳолатдагилари резина саноатида ишлатилади. Ниҳоят, полимерларни қайта ишлашдан олдин уларни оқувчан ҳолатга ўтказилади. Шунинг учун шишасимон ҳолатдан юқори эластикликка, ундан қовушоқ оқувчанликка ўтиш ҳароратини ўрганиш билан аморф полимерларнинг асосий хусусиятлари аниқланади.

Бир ҳолатдан иккинчи ҳолатга ўтиш ҳарорат оралиғини текшириш учун В.А. Каргин термомеханик усулни ишлаб чиқди. Бу усул доимий механик куч таъсири остида полимер деформациясини кенгроқ ҳарорат оралиғида ўлчашга асосланган.

32-расмда Каргин тарозисининг схемаси берилган. Ўлчов асбоби сифатида аналитик тарози олиниб, унинг бир палласи юк 5 билан алмаштирилган. Бу юк томонга пуансон 3 ўрнатилган бўлиб, унинг оғирлиги тарозининг иккинчи палласига тош қўйиб мувозанатга келтирилади. Таблетка ҳолдаги намуна пуансон остидаги кўтариладиган столчага ўрнатилади. Столча винт мосламалар ёрдамида пуансонга теккунча кўтарилади. Намуна қўйилган столчага латундан ясалган труба ўрнатилгач, унга совуткич ёки иситкич мосламалар кийгизилади. Одатда ҳарорат бир меъёрда кўтарилиб, тезлиги бир соатда 60°С бўлиши керак.



33-расм.
Чизиқсимон аморф (1) ва кристалл (2) полимернинг термомеханик эгри чизиғи.

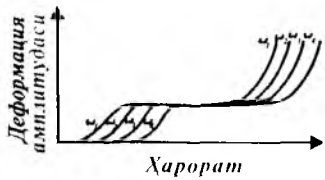
Полимер деформацияси ҳар 3–5°С да аниқлаб борилади. Бунинг учун тарози палласидан тошлар оз-оздан олиб турилади; мувозанатда турган пуансон тош олингач, оғирлиги билан намунани босади. Пуансоннинг мувозанат ҳолати ўлчаб олингач, яна тош олинади, натижада пуансонда қўшимча босим вужудга келади. Маълум вақт (10–30 сек) дан кейин шу давр ичида пуансоннинг намуна деформацияси туфайли олган янги ҳолати ўлчанади. Сўнгра тош қайтадан тарози палласига қўйилади, бунда пуансон кўтарилади. Пуансоннинг бу ҳолати ҳам ўлчаб олинади. Пуансон ҳолати тарози шайинининг бурилиш бурчагини аниқлаш билан белгиланади. Пуансоннинг ҳолатлари орасидаги фарқ намунанинг иш ҳароратида берилган куч таъсиридаги деформация миқдорини ифодалайди. Деформацияни бу усулда ўлчашнинг афзаллиги шундаки, иссиқлик таъсирида асбобнинг деформацияланиши олинган якунларга таъсир этмайди.

Полимер деформациясини ҳар хил ҳароратда ўлчаб, полимер деформациясининг ҳароратга қараб ўзгариш графиги чизилади. Бу график «термомеханик эгри чизиқ» деб юритилади. 33-расмда чизиқсимон аморф полимер учун хос бўлган термомеханик эгри чизиқ берилган.

Паст ҳароратда $T_ш$ нуқтагача деформация оз ва қайтар бўлиб, жисм қаттиқ ҳолатда бўлади. Шартли равишда $T_ш$ (шишаланиш ҳарорати) билан белгиланган бу ораликда полимер шишасимон ҳолатда бўлади.

Ҳарорат кўтарилиши билан деформацияланиш ҳам аста секин кўтарила боради, қаттиқ ва мўрт жисм юмшоқ ва

пластик бўла боради. Бу оралиқ юқори эластик ҳолат бўлиб, қайтар деформацияга эгадир ва шартли равишда T_0 (оқувчанлик ҳарорати) билан белгиланади. Шундай қилиб, $T_ш$ ва T_0 орасида полимер юқори эластик ҳолатда бўлар экан.

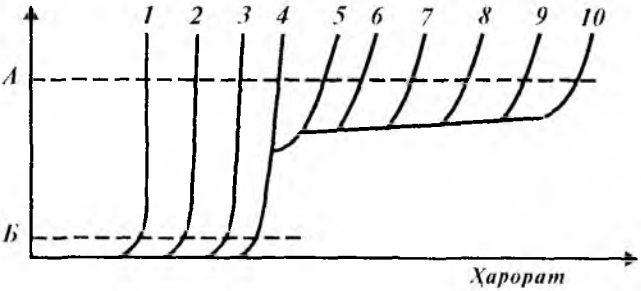


34-расм.
Термомеханик эгри чизиққа механик частота (ν)нинг таъсири (ν1< ν2 < ν3 > ν4).

Ҳарорат яна кўтарилганда қайтмас деформация қовушоқ-оқувчанлик вужудга келганлигидан деформация миқдори жуда тез ошиб кетади, ҳарорат T_0 дан юқори бўлганда полимер қовушоқ-оқувчан ҳолатга ўтади. Шундай қилиб, чизиқсимон аморф полимер қиздирилган шишасимон ҳолатдан юқори эластик ҳолат орқали қовушоқ-оқувчан ҳолатга ўтади. Бир ҳолатдан иккинчи ҳолатга ўтишда маълум ҳарорат оралиги мавжуд бўлади. Бу оралиқларнинг ҳарорат шкаласидаги ўрни полимернинг тузилиши ва кимёвий таркибигагина боғлиқ бўлмай, балки берилаётган механик куч тезлигига ҳам боғлиқдир. 34-расмда термомеханик эгри чизиққа таъсир этувчи куч тезлиги берилган.

Ундан кўринадики, таъсир этувчи куч тез-тез такрорланганда юқори эластиклик ва пластик деформация юқори ҳароратда намоён бўла бошлайди. Шишаланиш ҳароратининг таъсир этувчи куч тезлигига боғлиқлиги бу ҳароратнинг фазавий ўзгариш ҳароратларидан тубдан фарқ қилишини кўрсатади. Фазавий ўзгаришлар фақатгина термодинамик параметрлар (масалан, босим) билан белгиланса, аморф полимерлардаги фазавий ўзгариш термодинамик параметрлар билан эмас, балки деформациянинг динамик шароити билан белгиланади. Ундан ташқари, аморф полимерларнинг бир ҳолатдан иккинчи ҳолатга ўтиши фазавий ўзгаришлардагидек аниқ ҳароратга эга бўлмасдан, ҳар доим ҳарорат оралиғига (5—10°С) эга. Бунда аморф полимерларда бир физик ҳолатдан иккинчисига сакраб ўтиш содир бўлмайди.

Аморф полимерларнинг бу уч физик ҳолатини алоҳида-алоҳида ўрганишга киришишдан олдин молекуляр массанинг $T_ш$ ва T_0 га таъсирини ҳамда юқори эластик ҳолатнинг ҳарорат оралиғини текшириб чиқамиз.



35-расм.
Чизиқсимон полимер гомологларнинг термомеханик эгри чизиқлари. Эгри чизиқ сонининг ортиб бориши билан полимерланиш даражаси ортади.

35-расмда бир гомологик қатордаги чизиқсимон полимерларнинг термомеханик эгри чизиқлари келтирилган. Бу гомологик қаторнинг қуйи аъзолари (1—4-эгри чизиқлар) фақатгина шишасимон ҳолатда бўлади, бошқача айтганда, уларнинг механик хусусиятлари паст молекуляр аморф моддалар хусусиятига ўхшаш бўлади. Қаторнинг полимерланиш даражаси ошиб бориши билан полимерларга хос бўлган эластиклик (4—10-эгри чизиқлар) намоён бўлади.

35-расмда келтирилган эгри чизиқлардан яна шуни кўриш мумкин: паст молекуляр аморф моддаларнинг $T_ш$ ва $T_о$ лари бир-бирига жуда яқин жойлашган бўлиб, гомологик қаторда бу оралиқнинг ўсиши бир хил бўлади. Полимер моддалар учун эса $T_ш$ ва $T_о$ нинг молекуляр массага қараб ўзгариши турлича бўлади: молекуляр массанинг ошиши билан $T_о$ катталашиб борса $T_ш$ деярли ўзгармай қолади. Бу қуйидаги ҳоллар билан боғланган.

Оқувчанлик бутун молекуланинг силжишидан содир бўлгани учун молекула узунлигининг ошиши билан $T_о$ нинг кўтарилиши табиийдир. Юқори эластик ҳолат эса макромолекуланинг қайишқоқлиги, яъни макромолекула алоҳида қисмлари — сегментларининг силжишига боғлиқ. Шунинг учун молекуланинг узунлиги ўзининг сегментидан катталашгач, юқори эластик ҳолат ҳароратининг вужудга келиши молекуляр массага боғлиқ бўлмай қолади, $T_ш$ эса тургун қола беради. Бундан сегмент қанча кичик бўлса, полимер учун шишаланиш ҳарорати ва юқори эластик ҳолат молекуляр масса камроқ бўлганда ҳам вужудга кела беради.

лган хулоса келиб чиқади. Демак, сегмент мазкур полимернинг юқори эластиклиги намоён бўлгандаги молекуляр массасига тенг экан. Сегмент қийматини топиш учун полимер фракцияларининг алоҳида термомеханик эгри чизиқларп олинади. Ундан координаталарга T_o—$T_ш$ ва полимерланиш даражаси қўйилиб, янги эгри чизиқ чизилади ва ҳосил бўлган эгри чизиқ T_o—$T_ш \to 0$ гача экстрополяция қилинади. Чизиқнинг ордината ўқи билан кесишган нуқтасидан координата марказигача бўлган масофа сегмент қийматига тенг бўлади. Полимерланиш даражаси билан ифодаланган сегмент қиймати орқали макромолекуланинг қайишқоқлигини ифодалаш мумкин.

Айтайлик, шу усул билан топилган полиизобутилен сегментининг қиймати, яъни унинг полимерланиш даражаси 20 га тенг, поливинилхлорид сегментининг қиймати эса 100—150 га тенг бўлсин. Бундан полиизобутилен макромолекуласининг поливинилхлорид макромолекуласига нисбатан қайишқоқлигини, яъни поливинилхлорид макромолекуласининг қаттиқлиги сабабини билиш мумкин.

35-расмда келтирилган термомеханик эгри чизиқ, маълум даражада идеаллаштирилган. Аслида эса полимернинг термомеханик эгри чизиги занжирсимон молекула звеноларининг кимёвий таркиби ва тузилишига қараб ўзгаради. $T_ш$ ва T_o ларнинг қиймати бир-биридан кескин фарқ қилиши мумкин. Шунинг учун ҳам икки, ҳатто, бир физик ҳолатда бўлган полимерлар учраб туради. Масалан, парчаланиш ҳарорати шишаланиш ҳароратидан юқори, аммо оқувчанлик ҳароратидан паст бўлган полимер қиздирилса, у юқори эластик ҳолатга ўтади, лекин уни қовушқоқ-оқувчан ҳолатга ўтказиб бўлмайди, чунки у эпди ортиқ даражада қиздирилса, парчаланиб кетади. Бундай полимерларга полиакрилонитрил, поливинилхлорид, поливинилспирт ва бошқалар мисол бўла олади. Полимер занжирининг қаттиқлиги жуда катта бўлса, полимернинг $T_ш$ си шу қадар юқори бўладики, у қиздирилганда юқори эластик ҳолатга ўтмасданоқ парчаланиб кетади. Нитроцеллюлоза ва целлюлозанинг бир қатор эфирлари фақат шишасимон ҳолатдагина мавжуд бўлади. Шундай қилиб, ҳамма полимерлар учун ҳам шишасимон ҳолат мавжуддир.

6.3. Полимерларнинг шишасимон ҳолати

Полимер шишалар паст молекуляр шишалардан фарқ қилиб, ташқи куч таъсирида яхши деформацияланa олади. Полимер шишаларнинг бу хусусиятини тушуниш учун паст молекуляр оддий моддалар ва полимерларнинг шишаланиш жараёни билан танишиши зарур.

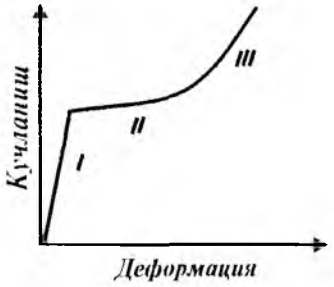
Паст молекуляр бирикмалар юқори эластик ҳолатга эга бўлмаганлигидан, оқувчан ҳолатдан тўғридан-тўғри шишасимон ҳолатга ўтади ва бу ҳолатда молекулаларнинг ҳаракатчанлиги йўқолади.

Натижада молекулаларнинг ташқи куч таъсиридаги ҳар қандай ўрин алмашиниши уларнинг ўзаро боғининг бузилишига ва демак, материал бутунлигининг сақланмаслигига сабаб бўлади. Шунинг учун ҳам паст молекуляр шишалар ташқи куч таъсирида дарров синиб кетади, яъни у жуда мўрт бўлади.

Полимерда эса суюқ ҳолатдан шишасимон ҳолатга юқори эластик ҳолат орқали ўтилади; бунда полимер ўз эластиклигини йўқотиши учун унинг қайишқоқлиги бутунлай йўқолиши керак. Маълум бўлишича, полимернинг шишаланиши учун макромолекула звеноларининг ҳаммаси эмас, балки маълум қисмигина ўз ҳаракатчанлигини йўқотиши керак. Дарҳақиқат, ҳаракатчанлигини йўқотган звеноларнинг узунлиги сегментлар қийматидан кичик бўлса, молекуланинг қайишқоқлиги йўқолиб, полимер шишасимон ҳолатга ўтади. Аммо бунда баъзи звенолар ҳаракатда бўлади. Кўпчилик молекулалар ҳаракатчанлигини йўқотган бўлса ҳам баъзилари ҳаракатда бўлади. Натижада полимер шиша ғоваксимон жойлашишга эга бўлади. Шунинг учун полимер шишалар паст молекуляр шишалар каби мўрт бўлмай, бир оз бўлса ҳам эластик бўлади. Қайишқоқ ва қаттиқ занжирли икки полимерни солиштирамиз. Занжирсимон молекула қанча қайишқоқ, яъни сегмент қиймати қанча кичик бўлса, ҳаракатчанлигини йўқотган звеноларнинг сони шунча кўп бўлиши лозим. Шунинг учун молекула қанча эластик бўлса, шишасимон ҳолатда полимер молекулалари шунча зич жойлашади, яъни полимер шунча мўрт бўлади. Қаттиқ занжирли молекулага эга бўлган полимерда молекуланинг қаттиқ

шини ошгач, ҳаракатчанлигини йўқотган звенолар сони камайиб, полимернинг ғоваклиги ортади, яъни мўртлик камаяди.

Агар шундай қаттиқ молекулали полимер, масалан, полиметилметакрилат шишасимон ҳолатда катта куч билан чўзилса, полимер ўз шаклини кўп марта ўзгартира олади.



36-расм.
Шишасимон ҳолатдаги полиметилметакрилатнинг чўзилиш графиги.

Полиметилметакрилатнинг чўзилиш эгри чизиғи 36-расмда келтирилган. Полиметилметакрилат ҳамма қаттиқ модлалар каби ташқи куч таъсирида аввал кам чўзилади, лекин кучнинг ортиб бориши билан шишасимон намуна ҳам узая олади. Сўнгги, яъни учинчи босқичда узилиш содир бўлади. Полимернинг бу босқичидаги механик хусусияти қаттиқ модлаларники каби бўлади.

Биринчи ва учинчи босқичларда содир бўлаётган чўзилиш таъсир куч олиниши биланоқ йўқолади.

Иккинчи босқичдаги чўзилиш эса таъсир куч олиниши билан деярли ўзгармай қолади. Шунинг учун бу ҳодисага қайтмас деформация деб қараш мумкин. Аммо аслида бу қайтар деформациядир, агар намуна T_{m} ҳароратдан юқорида чўзилган бўлса, таъсир куч олиниши билан у ўз шаклини қайта эгаллай олади.

Бу жараённинг молекуляр механизми қуйидагичадир. Шишасимон ҳолатда полимер молекуласининг айрим звенолари маълум даражада силжишини юқорида айтиб ўтган эдик. Аммо звеноларнинг ҳаракат тезлиги муҳит қовушоқлигидан жуда кичикдир. Ташқи куч таъсирида бу ҳаракат бирмунча тезлашади ва натижада, ташқи куч ортиши билан қайишқоқ молекулаларнинг ўрин алмашишлари тезлашади. Занжирсимон молекуланинг маълум қисмигина ҳаракатланади. Натижада молекулалараро масофа ўзгармайди ва намуна узилмасдан қолади.

Шундай қилиб, полимернинг шишасимон ҳолатидаги эластиклиги занжирсимон молекуланинг бир-бирига нисбатан силжишига, ўртача масофанинг ўзгаришига боғлиқ

бўлмай, балки қайишқоқ занжирсимон молекуланинг шакл ўзгаришига боғлиқ бўлади. Занжирсимон молекуланинг шакли ташқи куч таъсирида ўзгарганлигидан шишасимон ҳолатдаги полимер ўз-ўзидан деформацияланмайди, яъни мажбуран деформацияланади. Агар ташқи куч берилмаса, макромолекула шишаланиш ҳароратидан пастда деформацияланмайди, чунки молекулалараро таъсир натижасида шишасимон ҳолатда молекулалар турли шаклга ўта олмайди.

$T_ш$ дан юқори ҳароратдагина молекула ҳаракатчан бўлади ва шунинг учун ҳам ташқи куч таъсирида вужудга келган шакл ўзгариши куч олиб ташлангач йўқолади. Агар полимернинг шишасимон ҳолатдаги пишиқлиги қайтадан шишасимон тузилиш ҳосил қилиш учун керак бўладиган кучдан кўп бўлса, полимерда мажбурий деформация намоён бўлади; борди-ю, полимернинг пишиқлиги ҳалиги кучдан кам бўлса, ташқи куч таъсиридан вужудга келадиган мажбурий деформация намоён бўлгунча полимер намунаси узилиб кетади, ҳарорат пасайиши билан иссиқлик ҳаракати камайиб боради ва шунинг учун мажбурий деформацияни вужудга келтирадиган куч миқдори ортиб боради.

Ҳарорат етарли даражада паст бўлганда таъсир қилувчи ташқи куч миқдори полимернинг пишиқлигидан ортиб кетади, натижада шишасимон ҳолатдаги полимер намунасида мажбурий деформация вужудга келмайди, яъни намуна озгина чўзилса ҳам узилиб кетади.

Полимернинг озгина чўзилганда деформацияланиш қобилиятининг йўқолиши, яъни узилиш ҳарорати полимернинг мўртлик ҳарорати ($T_м$) дейилади. Бу ҳарорат шишасимон ҳолатни мўрт ва мўрт эмас ҳолатларга ажратади. Мўртлик ҳароратининг нималарга боғлиқлигини кўриб чиқамиз. $T_м$ аввало занжирсимон молекуланинг қайишқоқлигига боғлиқдир. Ҳақиқатан, агар полимер макромолекуласи қайишқоқлиги катта бўлса, совутиш вақтида молекулалар ўз тартибларини тез ўзгартириб, зич структура ҳосил қиладилар. Бундай структурали молекуланинг деформацияланиши учун шундай катта ташқи куч керак бўладики, полимер бундай куч таъсиридан эгилиши ёки чўзилишга улгурмай узилиб кетади. Бундай полимерларда (табиий каучук, полизобу

тилен) $T_м$ деярли $T_ш$ га тенг бўлади, яъни мўрт бўлмаган ҳолат бўлмайди.

Полимер молекуласининг қайишқоқлиги кам бўлса, молекулалар шишасимон ҳолатда «ғовак» структура ҳосил қилади. Бундай полимер шишаларнинг бир томондан, қаттиқлиги кам бўлса, яъни у эластик бўлса, иккинчи томондан, ғовак жойлашган сегментлар орасидаги таъсир кам бўлганлигидан мажбурий эластик деформацияга эга бўлади.

Занжирсимон қаттиқ полимерларда, масалан, аморф полиметилметакрилат, полиэтилентерефталатда мўртлик ҳарорати шишаланиш ҳароратидан анча паст бўлади ва шунинг учун мўрт бўлмаган ҳолат ҳарорати бир неча ўн градусга тенг бўлади.

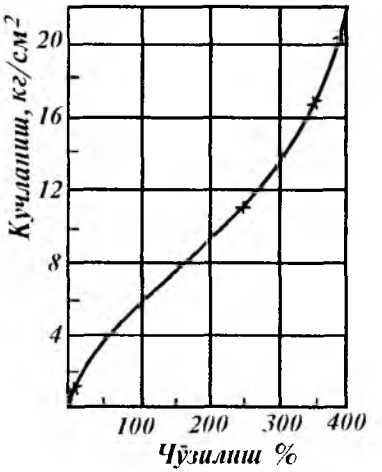
Яна шуни қайд қилиш зарурки, полимернинг мўртлик ҳарорати намунага қўйиладиган кучга ва бу кучнинг берилиш тезлигига ҳам боғлиқдир. Намунанинг чўзилиши ва таъсир кучнинг миқдори қанча кам бўлса, мўрт ҳолатдаги намуна шунча паст ҳароратда узилади. Шунинг учун ҳам кўпинча бир полимер учун ҳар хил усулда аниқланган $T_м$ бир-биридан кескин фарқ қилади.

6.4. Полимерларнинг юқори эластик ҳолати

Полимерларнинг назарий ва амалий жиҳатдан муҳим аҳамиятга эга бўлган юқори эластик ҳолати қуйидаги хусусиятга эга бўлган полимерлардагина содир бўлади:

1. Деформациянинг чегараси кенг бўлиши шарт. 2. Бошланғич модул қиймати кам (2 – 20 кг/см^2) бўлиши ҳамда у аввал камайиб, кейин бошланғич қийматга нисбатан бир неча юз марта ошиб кетиши керак. 3. Деформация чегараси катта бўлганда *эгилувчанлик модули абсолют ҳароратга тўғри* чизиқли боғлиқ бўлиши шарт.

Бу хусусиятлар бошқа системаларга хос бўлган хусусиятлардан тубдан фарқ қилганлиги сабабли юқори эластик ҳолатни модданинг алоҳида ўзига хос ҳолати деб қараш керак. Дарҳақиқат, полимер юқори эластик ҳолатида сезиларли деформацияга учрайди. Шунинг учун уни шишасимон қаттиқ модда деб бўлмайди. Полимер бу ҳолатда қайтар оқувчанликка эга эмас, ташқи куч бўлмаганда маълум шаклга



37-расм.
Эластик ҳолатдаги вулканизацияланмаган каучукнинг чўзилиш графиги.

эга. Демак, у оқувчан суюқ модда эмас. Ундан ташқари, эластиклик модулининг ҳарорат ошиши билан кўтарилиши юқори эластик ҳолатдаги полимерларнинг газларга ўхшашлигини кўрсатади. Полимерларнинг юқори эластиклик ҳолатидаги бундай хусусиятлари занжирсимон макромолекуланинг қайишқоқлигидан вужудга келади.

Мувозанат ҳолатида алоҳида звеноларнинг мураккаб тебранма-айланма ҳаракати натижасида полимер макромолекулалари ҳар хил шаклда, кўпинча, бетартиб ўралган чигал ўрам шаклида бўлади. Молекула ташқи куч таъсирида тўғриланаётганда звеноларнинг тебранма ҳаракати ташқи кучга қаршилик қилиб, деформацияга қарши куч вужудга келади.

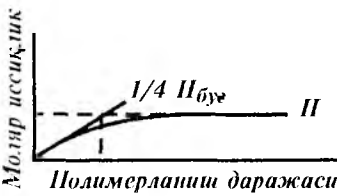
Шундай қилиб, макромолекуланинг қайишқоқлиги юқори эластик деформациянинг содир бўлишига сабабчи бўлади. Қаттиқ занжирли ҳамда тўрсимон макромолекулаларда қайишқоқлик жуда кам бўлади ва полимер юқори эластик ҳолатга ўта олмайди. Демак, макромолекуланинг қайишқоқлиги полимерни ўз-ўзидан юқори эластик ҳолатга ўтишига олиб кела олмайди. Бунда эластиклик хусусиятини намоён қиладиган жараёнлар тезлиги ҳам аҳамиятга эга. Музлатилган каучук молекулалари чигаллашиб кетган ўрам ҳолатида бўлади; ташқи куч таъсирида улар ҳаддан ташқари секин тўғриланади (чунки музлатилган каучук катта қовушқоқликка эга). Амалий жиҳатдан бундай аморф полимерларни эластик ҳолатга ўтказиб бўлмайди. Шундай қилиб, полимерларнинг эластиклиги бир томондан, макромолекула қайишқоқлигига ва иккинчи томондан, полимерга эластиклик берувчи куч таъсири тезлигига боғлиқ бўлади (37-расм).

6.5. Полимерларнинг қовушоқ-оқувчан ҳолати

Полимерларнинг бу ҳолати жуда катта аҳамиятга эга. Пластмассадан бирор буюм тайёрланмоқчи бўлинса, пластмасса шу ҳолатга ўтказилади. Каучукка қўшиладиган ҳар хил тўлдиргич, стабилизатор ва шу каби моддаларнинг каучук билан яхши ва бир текисда аралашиши учун улар бир-бирига қарама-қарши айланаётган икки барабан орасида қовушоқ-оқувчан ҳолатга ўтказилади. Шу сабабли полимер моддаларнинг қовушоқ-оқувчан ҳолатида рўй берадиган ҳамма жараёнлар билан танишиб чиқиш зарур.

Полимерларнинг қовушоқ-оқувчан ҳолатининг ҳам ўзига хос хусусиятлари бор. Бу хусусиятлар макромолекуланинг чизиқсимон тузилишига боғлиқ (38-расм). Паст молекуляр суюқликлар оқиш вақтида молекулаларнинг иссиқлик ҳаракати туфайли суюқлик молекулалари бир жойдан иккинчи жойга кўчади. Бундай кўчиш содир бўлиши учун молекуланинг атрофидаги молекулалар билан бўлган муносабатини йўқотиш ҳамда молекулага ошиқча энергия беришга актив энергия керак бўлади. Тажрибаларнинг кўрсатишича, паст молекуляр суюқликларнинг буғланиш иссиқлиги ($H_б$) билан қовушоқ-оқувчанликнинг активлик энергияси (H) орасида маълум боғланиш мавжуд бўлиб, у $H_б = 4H$ дир.

Агар бирор полимернинг гомологик қатори учун буғланиш иссиқлиги билан қовушоқ-оқувчанликнинг активлик энергияси аниқланса, келтирилган тенглик шу гомологик қаторнинг бошланғич аъзолари учунгина тўғри бўлади. Полимерланиш даражасининг ортиб бориши билан бу тенглик бузилади ва қовушоқ-оқувчанликнинг активлик энергияси буғланиш иссиқлигининг 1/4 қисмидан анчагина кичик бўлади. Молекуляр масса катталашгандан кейин қовушоқ-оқувчанликнинг активлик энергияси полимерланиш даражасига боғлиқ бўлмай қолади. Бу ҳол макромолекуланинг оқиш вақтида бир



38-расм.
Қовушоқ-оқувчан ҳолатнинг активланиш энергияси билан полимерланиш даражасидаги боғланиши.

жойдан иккинчи жойга кўчмаслиги, аксинча, бутун макромолекуланинг кўчиши ўрнига унинг қайишқоқ қисмигина кўчиши билан тушунтирилади. Макромолекуланинг тўла силжиши эса унинг айрим қисмлари ҳаракатларининг жуда кўп марта такрорланиши натижасида содир бўлади. Юқорида айтилганлар асосида қовушоқ-оқувчанликнинг активлик энергияси қиймати ёрдамида макромолекула бирор қисмининг эркин ҳаракатини — сегмент ҳаракатини аниқлаш ва демак, макромолекула қайишқоқлиги қийматини аниқлаш мумкин. Маълумки, қовушоқ-оқувчанликнинг активлик иссиқлиги қанча кўп бўлса, сегмент шунча катта ва макромолекуланинг қайишқоқлиги кам бўлади.

Полимер макромолекуласининг занжирсимон тузилиши ҳам полимер оқиши вақтида рўй берадиган деформацияга таъсир қилади. Полимер оқаётганда қайишқоқ макромолекулалар тўғриланади. Шунинг учун модда оқишида вужудга келадиган ва бу жараён учун характерли бўлган қайтар деформация полимерлар оқишида юқори эластик деформация билан бирга келади.

Полимер оқаётганда макромолекулалар шаклининг ўзгариши қовушоқ-оқувчанлик қонуниятларидан бирмунча четлашишга сабаб бўлади. Паст молекуляр суюқликларнинг оқиши Ньютоннинг оқиш қонунига бўйсунади, яъни қовушоқлик оқиш жараёнида турғун бўлади, полимерлар қовушоқлиги эса доим ўзгариб боради, бинобарин, Ньютон қонунига бўйсунмайди. Макромолекулалар қанча кўп тўғриланган бўлса, полимер шунчалик қовушоқ бўлади, чунки тўғриланган молекулаларнинг қовушоқлиги чигаллашиб кетган молекулалар қовушоқлигидан катта бўлади. Макромолекулалар тўғриланиб бўлгандан сўнг полимер моддасининг оқувчанлиги йўқолади. Полимерлардан изотермик шароитда парда ва тола каби маҳсулотлар олиш ҳам шу **хусусиятга** асосланган. Дарҳақиқат, агар парда ёки тола каби маҳсулотларда макромолекула оқувчан бўлса, бу маҳсулотлар пишиқ бўладими деган савол туғилади. Парда ёки толада маълум оқиш рўй беради, бу маҳсулотнинг баъзи ерини йўғонлашишига олиб келади-ю, лекин унинг йиртилишига йўл қўймайди. Агар парда ёки тола бир текисда бўлмаса, унинг қалин жойларида оқиш жараёни давом эта беради; бу

ҳол ҳам маҳсулот бутунлигига халал бермайди. Маҳсулотнинг қалин жойида паст молекуляр суюқлик бўлишидан ва унинг қовушқоқлиги турғунлигидан ундан парда ёки тола олиб бўлмайди. Парда ёки тола олиш учун шу қисмларнинг ҳароратини кўтариш керак, бунинг учун эса суюқликнинг қовушқоқлиги анча юқори бўлиши лозим.

Масалан, оддий шишадан тола олишда, шишанинг ингичка ери дарров совиб чўзилишдан тўхтаса, унинг йўғонроқ ери чўзилишда давом этади. Полимер маҳсулотларнинг оқиш вақтида қовушқоқлиги ортиши натижасида ҳарорат ўзгармаганда ҳам оқиш-чўзилиш жараёни унинг ҳамма қисмида баравар боради.

Айтилганлардан ташқари, полимерларда кимёвий оқиш ҳам бўлади. Полимер қовушоқлиги жуда катта бўлса, оқиш вақтида макромолекуланинг ҳаракати қийинлашади ва натижада макромолекула механик кучланишга эга бўлади. Бу механик кучланиш таъсирида макромолекуланинг айрим кимёвий боғлари узилиб, радикаллар ҳосил бўлади. Ҳосил бўлган радикаллар сегментларга нисбатан тезроқ ва эркинроқ ҳаракатланади ҳамда қовушқоқлиги кам бўлади. Радикаллар актив бўлгани ва тез ҳаракатланиши сабабли ўзаро бирикиб, бошқа хил макромолекулалар ҳосил қилади.

Полимерларнинг кимёвий оқиш механизми ана шулардан иборат. Полимерларнинг юқорида кўриб ўтилган оқиш механизмининг иккаласи ҳам бир вақтда содир бўлади, аммо уларнинг нисбатлари бир хил бўлмайди. Бу нисбат полимернинг қайишқоқлигига боғлиқдир. Агар полимернинг қовушоқлиги унча катта бўлмаса, макромолекула оқиш вақтида узилмайди ва демак, кимёвий оқиш бўлмайди. Полимер қовушоқлигининг ортиши билан эса полимерда кимёвий оқиш кўпроқ содир бўлади.

Релаксацион ҳодисалар. Маълум вақт орасида мувозанатга келувчи жараёнлар *релаксацион жараёнлар* деб аталади. Мувозанат ҳолатдаги системага ташқи куч таъсирини кўриб чиқамиз. Ташқи куч (механик куч, магнит, электр) таъсирида бундай система янги ҳолатга ўтади. Агар бошланғич мувозанат кейинги мувозанат ҳолатга бир зумда ўтса, бундай системанинг мувозанат ҳолати бузилмайди, бинобарин, мувозанат ҳолатининг ўзгариши ташқи куч ўзгаришидан ҳеч орқа-

да қолмайди. Аммо барча реал ҳолларда бошланғич ҳолатдан кейинги ҳолатга ўтиш учун маълум вақт талаб қилинади.

Агар ўтиш вақти ташқи кучнинг таъсир қилиш вақтидан катта бўлса, бошланғич ва охирги мувозанат ҳолатлардан ташқари яна мувозанат бўлмаган оралиқ ҳолатлар бўлади. Бу ҳолда система турли вақтларда турли хоссаларга эга бўлиб, релаксацион ҳодисалар кузатилади.

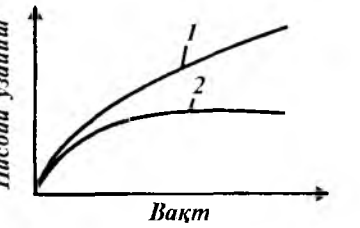
Паст молекуляр суюқликларга электр ёки ташқи механик куч таъсир эттирилса, суюқликдаги молекуланинг жойлашиш зичлиги ва ориентацияси ўзгариши мумкин. Молекула бу ўзгаришларда суюқликнинг кичик ҳажмларида қайтадан жойлашади. Қайта жойлашишнинг ҳар бир актида унча кўп бўлмаган бир-бирига ёндошган молекулалар қатнашади.

Молекулалараро таъсир кучи ва молекула ҳажмининг кичиклигидан бу қайта жойлашишлар нормал ҳароратда жуда тез боради. Шунинг учун оддий суюқликлардаги релаксацион жараёнлар 10^{-2}–10^{-6} секунд ичида содир бўлади. Бу эса кузатиш вақтидан бирмунча кам, шунинг учун паст молекуляр суюқликлардаги релаксацион жараёнлар одатда сезилмайди. Аммо ҳарорат пасайтирилиши билан молекуляр қайта жойлашиш тезлиги кескин камаяди ва системанинг кузатиш вақтини ўлчаш мумкин бўлиб қолади. Агар бунда кристалланиш содир бўлмаса, релаксацион ҳодисалар жуда яхши кузатилади.

Суюқликлар кучлироқ совитилса, қаттиқ шишасимон ҳолатга ўтади, буларда молекуляр қайта жойлашиш жуда секин борганлигидан системанинг релаксация вақти жуда катта бўлади. Шундай қилиб, паст молекуляр суюқликлардаги релаксацион ҳодисалар асосан уларнинг шишаланиш ҳарорати оралигида рўй беради.

Юқорида айтилганлардан шу нарса келиб чиқадики, суюқликлардаги молекуляр қайта жойлашишнинг тезлиги, қовушоқликдаги каби, ўзаро таъсир билан иссиқлик ҳаракатининг нисбати орқали аниқланади. Суюқликнинг қовушоқлиги қанча катта бўлса, бунга тўғри келувчи релаксацион ҳодиса шунчалик секин бўлади, яъни релаксация вақти шунчалик катта бўлади.

Релаксация вақтининг молекуляр массага боғлиқ эканлигини кўриш қийин эмас, молекула қанчалик узун бўлса,



39-расм.
Турғун механик кучланиш таъсиридаги аморф полимерларнинг нисбий чўзилиши билан вақт орасидаги боғланиши:
1 – чизиқсимон полимер;
2 – тўрсимон полимер.

молекуляр қайта жойлашиш шунчалик секин содир бўлади. Табиийки, жуда узун молекула ва катта қовушоқликка эга бўлган полимерларда релаксация вақти жуда катта бўлиши лозим.

Макромолекулалар эластиклиги шунга олиб келадики, ташқи куч таъсирида уларнинг қайта жойлашиши макромолекула айрим қисмларининг силжиши орқали рўй беради. Бу қисмлар бутун макромолекулага қараганда тезроқ силжийди, намунада жуда кўп оддий релаксацион ҳодисалардан ташкил топган турли мураккаб релаксацион жараёнлар кузатилади.

Молекула кичик қисмларининг қайта жойлашиши кичик релаксацион вақтни, катта қисмлари ёки бутун молекула кўп релаксацион вақтни талаб этади.

Релаксацион ҳодисаларни, айниқса полимер материалларнинг механик хоссаларини ўрганишда кузатиш мумкин. Агар лента шаклидаги полимерни чўзсак, унинг кўндаланг кесими ингичкалашиб, узунлиги секин-аста ортади. Полимернинг куч таъсирида секин-аста узайиш жараёни бир неча ойлаб давом этиши мумкин.

39-расмда чизиқсимон ва тармоқланган аморф полимерга куч таъсир этиш вақтининг нисбий чўзилишга боғлиқлиги кўрсатилган.

Расмдан кўриниб турибдики, биринчи ҳолда чўзилиш вақт бирлиги ичида чегарасиз ўсиб боради, аммо нисбий чўзилиш тезлиги бирор ўзгармас қийматга интилади. Тармоқланган полимер аниқ бир чегарага қадар чўзилиб боради. Тажрибанинг кўрсатишича, таъсир этувчи куч қанчалик кўп ва полимернинг тармоқланганлиги қанчалик кам бўлса, бу чўзилиш чегараси шунчалик катта бўлади. Бу ҳодиса анча илгари аниқланган бўлиб, *силжувчанлик* деб аталади. Элас-

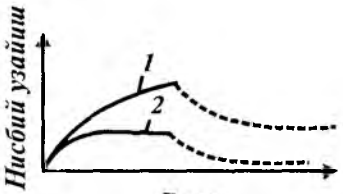
тик силжиш ҳодисасининг ҳароратга боғлиқлиги ҳам ўша вақтда аниқланган.

Полимерни чўзувчи ташқи куч бурилган молекулаларнинг тўғриланишига ва уларнинг таъсир этувчи куч йўналиши бўйлаб ҳаракатланишига, яъни деформацияланишига сабаб бўлади. Ички ва ўзаро таъсир бу икки жараёнга қаршилик кўрсатади ва деформация учун маълум вақт талаб этилади.

Эластик молекулаларнинг қайта жойлашиш тезлиги фақат механик кучланиш қийматига боғлиқ бўлмай, балки ўзаро таъсир билан иссиқлик энергиялари нисбатига ҳам боғлиқ. Ҳароратнинг ошиши билан иссиқлик ҳаракатининг энергияси ошади, бу эластик молекулаларнинг силжишини тезлаштиради. Ҳарорат ортиши билан эластик силжиш тезлашади, ҳарорат камайиши билан эса силжиш камаяди, ҳатто сира ҳам сезилмаслиги мумкин. Чизиқсимон полимернинг бурилган молекуласини тўғриловчи ва молекуланинг бир бирига нисбатан силжишига интилтирувчи доимий механик куч ҳамда иссиқлик ҳаракати таъсирида бир қадар вақтдан кейин ўзаро маълум мувозанат юзага келади. Бунинг натижасида қисман тўғриланган макромолекулалар кейинчалик ўзининг ўртача бурилганлигини ўзгартирмай, секинаста силжий бошлайди ва натижада стационар қовушоқ оқиш жараёни бошланади.

Намунанинг чўзилиши икки қисмдан иборат. Чўзилишнинг биринчи қисмида молекулалар тўғриланади, иккинчи қисмида эса қовушоқ-оқувчанлик содир бўлади. Куч қанча узоқ таъсир этса, иккинчи қисм, яъни қовушоқ-оқувчанлик шунчалик узоқ давом этади. Биринчи қисм маълум қийматга етгандан сўнг таъсир этаётган куч олинмагунча доимий бўлиб қолади. Механик кучланишнинг қиймати қанча катта бўлса, чўзилишнинг биринчи қисми шунча катта бўлиши керак. Демак, занжирсимон макромолекулалар секинаста тўғриланишда давом этса, намуна узунлигининг ўсиши стационар характерга эга бўлмайди. Чўзилишнинг иккинчи қисми қовушоқ системанинг оқиш қонунларига биноан рўй бериши керак.

Ҳақиқатан, нисбий чўзилиш тезлиги вақт ўтиши билан доимий қийматга интилади. Ташқи куч олингандан сўнг



40-расм.
Аморф полимерларнинг доимий куч таъсирида нисбий узайиш графиги (куч олингандан кейинги ўзгариш пунктир чизиқ билан белгиланган):
1 – чизиқсимон полимер;
2 – тўрсимон полимер.

макромолекулаларнинг силжиши натижасидаги чўзилиш қовушоқ-оқувчанлик ҳолатда ўзгармай қолади, чунки силжиган молекулаларни бошланғич ҳолатга қайтарадиган куч йўқ. Бошқача қилиб айтганда, қовушоқ-оқувчанлик орқага қайтмайдиган шакл ўзгаришнинг ҳосил бўлишига олиб келади.

Макромолекуланинг тўғриланиши натижасида юзага келувчи чўзилишда эса бошқача бўлади. Макромолекулаларнинг тўғриловчи куч олиниши биланоқ иссиқлик ҳаракати таъсирида қайта бурилиш, яъни энг қулай конформацияни эгаллаш учун орқага қайтиш жараёни бошланади. Аввал тўғриланган макромолекулаларнинг секин-аста бурилиши натижасида намуна бирмунча қисқаради. Чўзилишнинг бу қисми қайтарувчан ҳисобланади, бунда мувозанатга қайтиш тезлиги ҳарорат қанча юқори бўлса, шунча катта бўлади.

40-расмда доимий куч таъсиридаги ва куч олингандан кейинги нисбий узайишнинг вақт билан ўзгариши кўрсатилган. Намунанинг механик куч олингандан кейинги қисқаришидаги релаксацион жараён таъсиридан кейинги нисбий узайиш эластиклик деб аталади, чунки иккала ҳолда ҳам иссиқлик ҳаракати натижасида юзага келувчи деформация мувозанатга келади.

40-расмдан яна шу нарса кўриниб турибдики, тармоқланган полимер макромолекулалари бир бутун тўрдан иборат бўлганлиги сабабли силжий олмайди ва қовушоқ-оқувчан ҳолатга эга бўлмайди. Улардаги чўзилиш фақат панжарадаги чизиқсимон молекулаларнинг тўғриланиши асосида содир бўлади. Шунинг учун иссиқлик ҳаракати таъсиридаги бурилиш билан кучланиш таъсиридаги тўғриланиш орасида мувозанат ҳосил бўлгандан сўнг намунанинг кейинги деформацияланиши тўхтайди ва чўзилиш доимий бўлиб

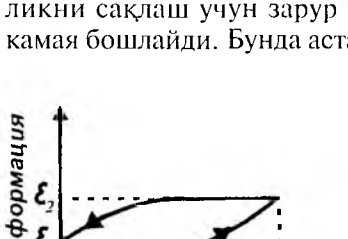
қолади, яъни мувозанат кучланиш ҳолати содир бўлади. Таъсир этувчи куч олингач, узайиш аста-секин нолга яқинлашади, чунки панжаранинг чизиқсимон қисми яна бурилиб олади ва бошланғич конформацияга қайтиб келади.

Кучланиш релаксацияси. Агар полимер намунаси қандайдир маълум узунликкача тез чўзилса, шу узунликни сақлаб турувчи доимий механик кучланиш вақт ўтиши билан аста-секин камайиб боради (41-расм).

Намуна тез чўзилганда занжирсимон макромолекулалар тўғриланишга ёки куч таъсирида бири иккинчисига нисбатан силжишга сира ҳам улгурмайди. Чўзилиш фақат занжирсимон молекулаларнинг тўғриланиши ҳисобигагина бормай, балки заррачалар орасидаги масофанинг ўзгариши ҳисобига ҳам боради, яъни чўзилиш кристалл деформациясидаги каби содир бўлади.

Полимер қанчалик тез чўзилса, занжирсимон молекулалар шунчалик кам тўғриланади, атомлар орасидаги масофа ҳисобига борадиган деформация эса шунчалик кўп бўлади. Шундай қилиб, эластиклик модули деформация тезлигига боғлиқ: деформация тезлигининг ортиши билан у ортиб боради.

Агар намуна чўзилгандан сўнг ҳам куч остида қолдирилса, иссиқлик ҳаракати таъсирида секин-аста тўғриланиши ва эластик ҳолдаги занжирсимон молекулаларнинг силжиши рўй беради. Куч узоқ вақт таъсир эттирилса, макромолекулалар силжиши сезиларли даражада бўлиб, қовушоқ-оқувчанлик рўй беради. Натижада мазкур узунликни сақлаш учун зарур бўлган кучланишнинг қиймати камая бошлайди. Бунда аста-секин атомлар орасидаги бошланғич масофа, яъни намунанинг бошланғич ҳажми тикланиб бошлайди.



41-расм.
Гистерезис ҳодисаси.

Занжирсимон молекулалар да юз берадиган қайта жойлашишлар қайтмас деформация натижасидир. Кучланиш релаксацияси жараёни натижасида полимер модда бир шаклдан иккинчи шаклга оқиб ўтади. Агар кучланиш релаксацияси

тамом бўлишидан олдинроқ намунага берилаётган куч олинса, намуна қисман ўзининг бошланғич шаклига қайтиб келади. Кучланиш релаксацияси қанча узоқ вақт давом этса, бу қайтиш шунча кам ва секин бўлади. Релаксацион ҳодисаларнинг бошқа хилларидаги каби ҳарорат қанча катта ва молекулалараро таъсир қанча суст бўлса, кучланиш релаксацияси жараёни таъсиридан кейинги эластиклик шунча тез ортади.

Тармоқланган полимерда қовушоқ-оқувчанлик бўлмайди. Шунинг учун ҳам кучланиш релаксацияси фақат қандайдир доимий кучланиш олингунга қадар содир бўлади. Бу ерда панжара қанчалик зич бўлса, кучланишнинг бу доимий қиймати шунчалик катта бўлади. Релаксация жараёнини қанча вақт давом этишидан қатъи назар, ташқи куч олингандан сўнг вақт ўтиши билан намуна ўзининг бошланғич шаклини олади.

Эластик гистерезис. Агар намунага механик кучланиш берилиб, аста-секин ошириб борилса ва худди шу тезликда кучланиш қайтиб олинса, намуна аввал деформацияланиб, сўнг бошланғич шаклига қайтиб келади. Агар деформациянинг ўсиши куч қўйилиши билан бир вақтда бошланса, унинг ўсиши ташқи куч ўзгариши билан бир хил бўлади. Аммо релаксацион жараёнлар натижасида улар турлича бўлиб чиқади.

Деформациянинг ортиши (кучланиш секин ўсгандагига нисбатан) кучланиш тез ўсганда кам бўлади. Деформациянинг камайиши (кучланиш секин камайгандагига қарагандa) кучланиш тез камайганда оз бўлади. Шундай қилиб, деформациянинг ўзгариши доимо кучланиш ўзгаришидан орқада қолади, чунки занжирсимон эластик молекулаларнинг исталган ҳолатда қайта жойланиши учун маълум вақт зарур. Бу боғланишларни кўрсатувчи график ҳалқа шаклига эга бўлиб, *гистерезис* ҳалқаси деб аталади. Кучланишнинг камайишида (ҳалқанинг юқори қисмида) намунага берилаётган юк тўла олинган вақтда ε миқдор деформация (деформация ўқидан кесилувчи бўлак) қолади. Юк олинган бундай намунани бир неча вақт кузатиб, «қолдиқ» деформациянинг аста-секин йўқолганини кўриш мумкин (41-расм).

Уч ўлчовли фазовий полимерларда ҳақиқий қолдиқ деформация бўлиши мумкин эмас.

Қовушоқ-оқувчанлик жараёнларини эътиборга олмаслик мумкин бўлган системаларда (қисқа муддатли таъсир остидаги тўрсимон ва чизиқсимон полимерларда) кучланиш ўзгаргандаги деформация ўзгаришининг орқада қолиш даражаси, яъни гистерезис ҳалқасининг шакли ва майдони берилаётган кучланиш тезлиги билан деформация ўсиши орасидаги нисбатга боғлиқ. Юкни қўйиш ва олиш тезлиги қанча кам бўлса, кучланишнинг кўпайиш ва камайишидаги деформация бир-биридан шунча кам фарқ қилади. Иккинчи томондан, кучланиш қанча тез ўсиб борса, ривожланаётган деформация шунча кам бўлади.

Шунинг учун юк қўйиш тезлиги кам бўлганда эластик гистерезис ҳалқасининг томонлари бир-бирига яқин жойлашади ва ҳалқа майдони кичиклашади, юк қўйиш тезлиги жуда катта бўлганда эса деформация кескин пасаяди ва ҳалқа майдони яна ҳам кичиклашади.

Ҳароратнинг ўзгариши ҳам деформацияга худди шундай таъсир кўрсатади. Кучланишни қўйиш ва олиш тезлиги ўзгармаган ҳолда ҳароратнинг оширилиши, деформациянинг тез ортишига сабаб бўлади. Юқори ҳароратда деформация кучланиш ўзгаришидан деярли орқада қолмайди.

Бу ҳолда гистерезис ҳалқасининг майдони кичик бўлади. Ҳарорат пасайганда молекуланинг қайта жойлашиш тезлиги камаяди, паст ҳароратларда у шунчалик кам бўладики, амалда кўпаяётган кучланиш таъсирида деформация ривожланишга улгурмайди. Шунинг учун гистерезис майдони яна кичик бўлади. Намуна оралиқ ҳароратлардагина сезиларли тезликда деформацияланади, аммо деформацияланиш кучланиш ўзгаришидан орқада қолади, гистерезис ҳалқасининг майдони максимал қийматга етади.

Ташқи таъсир тезлигини ошириш ҳамда ҳарорат пасайишининг бир хил таъсири барча механик релаксацион жараёнларнинг характерли хусусиятидир, эластик гистерезис унинг айрим ҳоли ҳисобланади.

Гистерезис ҳалқасининг майдони алоҳида аҳамиятга эга, у деформация циклида тарқалган энергия зичлигига тенг. Ҳақиқатан, ҳалқа майдони S (41-расмга қаранг) икки интеграл йиғиндиси шаклида ифодаланиши мумкин:

$$S = \int_0^{\varepsilon_2} \sigma_1 \, d\varepsilon + \int_0^{\varepsilon_2} \sigma_2 d\varepsilon \qquad (1)$$

Бу ерда σ_1 — ортиб борувчи кучланиш қиймати,

σ_2 — эса унинг камайишидаги қиймати.

Деформациянинг чўзилишдаги ўлчами нисбий узайиш ҳисобланади:

$$\varepsilon = \frac{l - l_0}{l_0} \qquad (2)$$

Бу ерда l ва l_0 — намунанинг охирги ва бошланғич узунлиги.

Деформация вақтидаги иш (намунанинг F куч таъсирида dl га чўзилиши ёки қисқариши) қуйидаги тенглама билан ифодаланади:

$$\sigma d\varepsilon = \frac{F}{S} \cdot \frac{dl}{l_0} = \frac{Fdl}{V}$$

Бу ерда V — намунанинг ҳажми,

S — намунанинг кўндаланг кесим юзаси.

Шунинг учун (1) тенгламадаги биринчи интеграл ташқи куч таъсирида намунанинг ҳажм бирлигида кенгайганда бажарган ишини, иккинчи интеграл эса намунанинг қисқаришда бажарган ишини ифодалайди. Намунанинг қисқаришда бажарган иши манфий, чунки намуна қисқариб иш бажаради.

Шундай қилиб, бу икки интеграл йиғиндиси сарф этилган энергия билан қайтарилган энергия зичлигининг фарқини беради. Ҳалқа майдони қанча катта бўлса, деформацияга учраган намунада шунча кўп энергия қолади. Қолган энергия фақат иссиқликка айланиши мумкин.

Демак, эластик гистерезис ҳодисаси худди механик релаксацион жараён каби механик энергиянинг иссиқлик энергиясига айланиши билан боради. Бунда деформацияга учраган полимер намунаси жуда қизиб кетади. Шундай қилиб, гистерезис ҳалқаси майдоннинг намунага қўйиладиган юк тезлиги ва ҳароратга боғлиқлиги турли ҳарорат ва

шароитлардаги полимер деформациясида иссиқлик ҳосил бўлиш жараёни ҳамда механик энергиянинг йўқолиши тўғрисида фикр юритишга имкон беради.

Даврий куч таъсиридаги релаксацион ҳодисалар. Даврий куч таъсирида деформация цикларининг қайтарилиши учун бу цикллар, албатта, эластик гистерезис ҳодисаси билан боғланган бўлиши керак. Ҳар қандай даврий таъсир маълум частота ва амплитудага эга бўлган синусоидал кучлар йиғиндисидан иборат. Шунинг учун ҳам синусоидал деформация жараёнини кўриб чиқиш билан кифояланамиз:

$$\sigma = \sigma_0 \sin \omega t$$

Бу ерда t — вақт,

σ — кучланиш амплитудаси;

ω — айланма частота $\left(\omega = \frac{2\pi}{T}\right)$

T — кучланишнинг тебраниш даври.

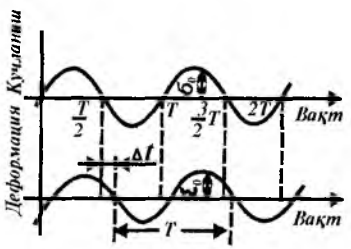
Тажриба кўрсатадики, деформациянинг бир неча цикладан сўнг намуна қуйидаги қонун бўйича ўзгаради:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \sin(\omega t - \varphi)$$

Бу ерда ε_0 — деформация амплитудаси;

φ — деформация ва кучланиш орасидаги фазаларнинг силжиш бурчаги.

Агар кучланиш ва деформациянинг вақт бўйича ўзгариш графигини чизсак, фазалар силжиши бурчагининг маъносини тушуниш осон.



42-расм.
Синусоидал нисбий кучланиш таъсирида деформациянинг вақт жиҳатидан кучланишдан орқада қолиши.

42-расмдан кўринишича, деформация кучланиш ўзгарган қонун бўйича ўзгариб, вақт жиҳатидан кучланишдан орқада қолади.

Даврий куч таъсирида ҳар бир алоҳида циклда юқорида қайд қилинган барча гистерезис ҳодисалари содир бўлади, шунинг учун деформация цик-

лидаги релаксацион жараёнлар ҳам тегишли ҳалқалар майдони билан характерланиши мумкин. Қайтарилган циклларнинг кўпчилиги барқарор шаклга эга бўлади. Бундай барқарор ҳалқалар майдони деформация амплитудаси ва фазалар силжиши бурчаги билан бир хил боғланган. Бу боғланиш қуйидагича ифодаланади:

$$S = \pi\sigma_0\varepsilon_0 \sin\varphi$$

ε_0 ва $\sin\varphi$ нинг қийматлари гистерезис ҳалқасининг майдони каби ҳарорат ва кучланиш ўзгаришининг частотаси билан аниқланувчи таъсир тезлигига боғлиқ. Деформация амплитудаси ва фазалар силжиши бурчагининг ҳарорат ва частотага боғлиқлиги полимерлар релаксацион хоссаларининг жуда муҳим хусусияти ҳисобланади.

Молекулаларнинг анча паст ҳароратда қайта жойлашиш тезлиги кам бўлганда деформация атомлар орасидаги масофанинг механик кучланиш таъсирида ўзгариши натижасидагина содир бўлади.

Бундай шароитда занжирсимон макромолекулаларнинг конформациялари ўзгара олмайди. Айниқса, улар таъсир этувчи куч йўналишида бир жойдан иккинчи жойга ўтишга улгура олмайдилар.

Даврий таъсир этувчи кучланишнинг ўзгариши фаза бўйича тўғри келувчи деформациянинг даврий ўзгаришига олиб келади, яъни полимер бундай шароитда оддий эластик жисмлардек бўлиб қолади. Деформация амплитудасининг қийматлари, бинобарин, эластиклик модулининг қиймати оддий қаттиқ жисмларники каби бўлади.

Юқори ҳароратда циклик таъсир этиш частотасида бериладиган куч тезлиги молекуляр қайта жойлашиш тезлигига нисбатан жуда ҳам катта бўлмайди. Шунинг учун оддий эластик деформация билан бир қаторда бурилган макромолекулаларнинг тўғриланишида ҳам деформация бўлади. Ҳарорат қанча юқори бўлса, эластик деформациянинг қиймати берилган частотадаги циклик кучланишдан шунча кўп орқада қолади. Шунинг учун ҳарорат ортиши билан деформация амплитудаси ортади. Қайта жойлашиш тезлиги шунчалик каттаки, маълум ҳароратда деформациянинг орқада қолиши жуда оз бўлади, амплитуда доимий қийматга эга

бўлиб қолади. Деформация амплитудаси тез ва тўла ривожланган эластик деформация билан белгиланади.

Полимер шишасимон ҳолатда оз деформацияланади ва деформация ўзгариши кучланиш ўзгариши билан бир фазада бўлади. Бу ҳолатда оддий қаттиқ деформациялардаги фазалар силжиши бурчаги нолга тенг. Юқори эластик ҳолатга ўтишда фазалар силжиши бурчаги катталашади, чунки бу ҳарорат атрофида эластик деформация фаза бўйича кучланишдан сезиларли орқада қолади ва маълум абсолют қийматга эга бўлади. Полимер юқори эластик ҳолатда тез деформацияланиб, кучланишдан деярли орқада қолмаётганида эса фазалар силжиши бурчаги яна кичкиналашиб қолади.

Шундай қилиб, фазалар силжиши бурчаги гистерезис ҳалқасининг майдони каби, шишасимон ҳолатдан юқори эластик ҳолатга ўтишда, максимумдан ўтади. Бу ўхшашлик қонунидир, чунки иккала қиймат ҳам бир ҳолатдан иккинчи ҳолатга ўтишда кўринадиган релаксацион жараёнларни ифодалайди.

6.6. Полимерларнинг кристалл ҳолати

Олдинги бўлимларда чизиқсимон аморф полимерларнинг уч физик ҳолати (шишаланиш, юқори эластиклик ва оқувчанлик) даги хоссалари кўрилган эди. Батафсил кўриб чиқилган бу уч ҳолат аморф фазага тегишлидир. Энди биз кристалл фазадаги полимерларни кўриб чиқайлик.

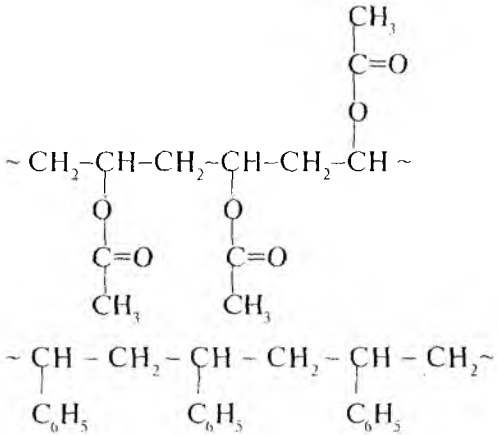
Кристалланиш жараёнининг умумий таърифи. Макромолекуланинг тузилиши билан кристалланиш орасида маълум боғланиш бор. Молекуласи чизиқсимон тузилишга эга бўлган полимерлар кристалл полимерлардир.

Масалан, полиэтилен $-[-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-]_n-$, полиэтилентерефталат $-[-CO-C_6H_4-CO-O-CH_2-CH_2-O-]_n-$.

Чизиқсимон макромолекула тузилишининг озгина бузилиши, масалан, полиэтилен занжирининг қисман тармоқланиши полимернинг кристалланишини бирмунча чегаралаб қўяди. Ён группалар тобора кўп тармоқланган сари полимернинг кристалланиш қобилияти секин-аста камаяди ва ниҳоят, унинг кристалланиш қобилияти йўқолади.

Ўринбосарлари тартибсиз такрорланувчи сополимер ёки полимер молекулалари ҳам деярли кристалланмайди. Булар-

та қуйидаги тузилишга эга бўлган поливинилацетат ва полистирол мисол бўла олади:



Лекин шуни қайд қилиш керакки, этилен билан винил спиртнинг, этилен билан тетрафторэтиленнинг, этилен билан углерод (II)-оксиднинг сополимерлари молекулаларининг тартибсиз тузилганлигига қарамай, кристаллана олади. OH, F, C=O каби ўринбосарларнинг ҳажми кичик бўлганлигидан кристалланишга халақит бермайди.

Полимернинг кристалланиш қобилиятига унинг стереокимёвий тартибга эгалиги жуда катта таъсир кўрсатади. Полимерларда стереотартибли тузилишнинг икки асосий тури: изотактик ва синдиотактик тузилиши маълум. Агар полиолефиннинг асосий занжирини бир текисликда деб қарасак, углерод атомлари билан боғланган ўринбосарлар асосий занжир текислигига нисбатан турлича жойлашиши мумкин. Стереотартибли изотактик полимерларда барча ўринбосарлар занжир текислигига нисбатан бир томонда жойлашади, синдиотактик полимерлардаги ўринбосарлар асосий занжир текислигига нисбатан навбатма-навбат юқори ва пастда жойлашади. Стереотартибли полимерлар катта ҳажмли ўринбосарларга эга бўлса ҳам, жуда катта кристалланиш қобилиятига эга. Мисол тариқасида изотактик полистирол ва полипропилен, синдиотактик полиметилметакрилат полимерларни келтириш мумкин.

Шундай қилиб, полимерларнинг кристалланиши учун зарур бўлган шароитлардан бири молекулаларнинг маълум тартибда тузилишидир.

Кристалланишнинг бошқа шартларидан бири кристалл панжара ҳосил қилиш учун зарур бўлган макромолекуланинг ҳаракатчанлигидир.

$T_ш$ дан пастда макромолекула ҳаракатчанлиги жуда оз бўлганлиги учун полимерлар кристалланмайди. Кристалланиш ҳароратининг энг юқори чегараси полимер кристалларининг суюқланиш ҳарорати ҳисобланади. Кристалланиш ҳарорати шишаланиш ва суюқланиш ҳароратлари орасида бўлиб, кристалланиш тезлиги одатда максимумдан ўтади, чунки шишаланиш ҳароратига яқин ҳароратларда макромолекула ҳаракатчанлиги, суюқланиш ҳарорати яқинида эса кристалланиш маркази ҳосил бўлиш эҳтимоллиги жуда оз.

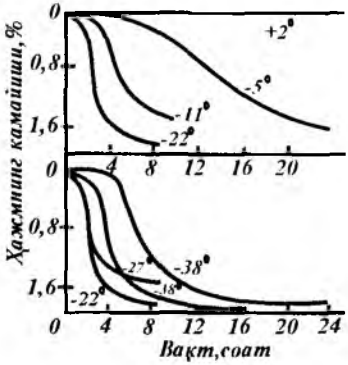
Турли полимерларнинг кристалланиш тезлиги одатда кенг интервалда ўзгаради ва макромолекуляр занжирнинг симметрия даражаси ёки ён ўринбосарларнинг бўлиши, қайишқоқлик каби қатор омилларга боғлиқ бўлади.

Юқори симметрия ва қайишқоқликка эга бўлган полиэтилен молекуласи суюқ ҳолатдан кристаллга айланаётганда унинг кристалланиши совиш тезлигига боғлиқ бўлмайди, ҳатто полиэтилен юпқа парда шаклида суюқ ҳаво билан жуда тез совитилганда ҳам тўла аморф ҳолатида олинмаган.

Полиэтилентерефталат шишаланиш ҳароратидан ($T_ш$ = 80°C) пастда жуда тез совитилганда тўла аморф ҳолатда олинади ва унинг бу ҳолати узоқ вақт сақланиб қолади. Ўртача ҳолатда бўлувчи полимерга мисол сифатида поливинилиденхлоридни олиш мумкин. Баъзи полимерлар жуда юқори қайишқоқлик ва макромолекуляр симметрияга эга бўлишига қарамай, жуда кичик кристалланиш тезлигига эга. Масалан, каучукнинг жуда секин кристалланиши кристалл ва аморф ҳолатларидаги энтропиянинг жуда катта фарқлари ($S_{аморф} > S_{крист}$) билан тушунтирилиши мумкин. Шунинг учун ҳароратни камайтириш ёки полимерни чўзиш, яъни аморф ҳолат энтропиясини, бинобарин, аморф ва кристалл ҳолат энтропиялари орасидаги фарқни камайтириш орқали кристалланишни охиригача олиб бориш ва унинг тезлигини орттиришга эришиш мумкин.

Одатда кристалланиш тезлиги полимернинг иссиқлик эффекти, ҳажми ва бошқа физик хусусиятлари ўзгаришига қараб аниқланади.

43-расмда табиий каучукнинг солиштирма ҳажмини кристалларнинг суюқланиш ва пишаланиш ҳароратлари орасидаги ҳароратда вақтга боғлиқлиги эгри чизиғи берилган.

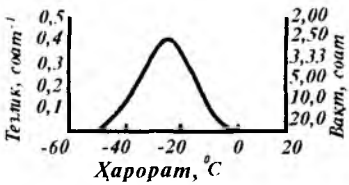


43-расм.
Табиий каучук кристалланиш вақтининг ҳажм ўзгаришига боғлиқлиги.

Мувозанат ҳақиқий кристалланиш даражасига келиш вақти аниқ бўлмагани учун маълум ҳароратдаги кристалланиш тезлиги намуна ҳажмининг (ёки қандайдир бошқа хоссасининг) ўзгариши учун зарур бўлган вақтга тескари бўлган қиймат билан ифодаланади.

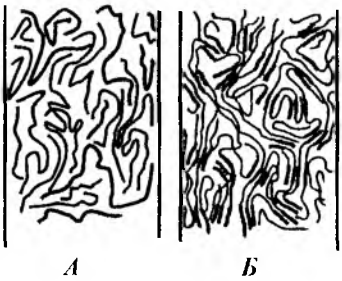
Шундай йўл билан топилган кристалланиш тезлигининг ҳароратга боғлиқлиги жуда яққол кўринади. Ҳарорат камайиши билан кристалланиш тезлиги аввал ортади, сўнгра молекула ҳаракатчанлигининг камайганлиги учун камаяди (44-расм).

Кристалл полимерларнинг структураси. Кристалл полимерлар структурасини текшириш уларнинг паст молекуляр кристалл моддалардан фарқ қилишини кўрсатади. Кристалл полимерлар рентгенограммасида аниқ дифракцион қисм билан бир қаторда аморф моддалар учун хос бўлган диффузияланган қисм ҳам бўлади. Бундай полимерларнинг зичлиги кристалл ва аморф моддалар зичлигининг ўртача қиймати билан ифодаланади, инфрақизил спектр кристалл ва аморф ҳолатлар учун характерли бўлган икки тур полоса ҳосил қилади.



44-расм.
Каучукни кристалланиш тезлигининг ҳароратга боғлиқлиги.

Чизиқсимон полимерлар рентгенограммасини ўрганиш асосида кристалл қисмларнинг кичиклиги, яъни бир неча ўн



45-расм.
Полимерлар структурасининг схемаси:
А – аморф полимер;
Б – кристалл полимер.

ва юз ангстрем бўлиши ҳам аниқланган. Демак, кристаллар жуда кичик бўлади, яъни молекула бутунлигича кристалланмайди. Бинобарин, ҳар бир кристалл қисмда молекуланинг фақат маълум қисмларигина бўлади. 45-расмда полимернинг бундай структураси схематик тарзда кўрсатилган.

Ҳар бир кристалл қисмда параллел жойлашган молекула қисмлари бўлади ва ҳар бир молекула бир неча кристалл қисмлардан ўтади. Молекулалардаги кристалл қисмлар орасидаги молекула қисмлари аморф қисмларни ташкил этади.

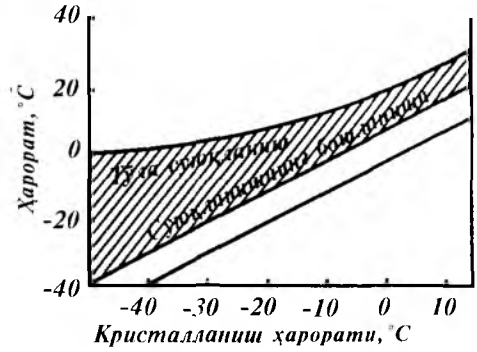
Паст молекуляр суюқликларда молекула қисмларининг кристаллга жойлашиши қолган суюқликда ҳеч қандай ўзгаришни юзага келтирмайди, чунки барча молекулалар ўзларининг нисбий жойлашишини истаганча ўзгартира олишлари мумкин. Полимерларда бундай эмас. Кристалл занжирли молекулаларнинг қайта жойлашиши уларнинг деформацияланишига олиб келади, натижада аморф фазада кристаллни бузишга интилувчи кучланиш пайдо бўлади. Бу кучланиш кристаллнинг ўсишига қаршилик кўрсатади, кристалл ва аморф фаза орасида маълум энергетик мувозанат ҳосил бўлади.

Кристалл полимерларни суюқлантиришда характерли хусусиятлар юзага келади. Паст молекуляр кристалл моддалар маълум ҳароратда суюқланса, полимерлар ҳароратлар оралиғида суюқланади.

Чизиқсимон юқори молекуляр моддаларнинг маълум ҳароратда суюқланмаслиги полимерларнинг катта-кичик молекулалардан иборат эканлигидадир, лекин уларнинг суюқланиш ҳарорати интервали полидисперсликка боғлиқ эмас. Ҳақиқатан ҳам ҳар бир кристаллга молекуланинг фақат кичкина қисмларигина киргани туфайли макромолекулаларнинг узун-қисқалиги полимернинг суюқланишига таъсир этмайди. Шунинг учун полимер суюқланиш ҳароратининг

интервали ҳароратга, кристалл ва аморф фаза нисбати ўзгаришига боғлиқдир.

Юқорида айтилганидек, кристалли бузишга интилувчи аморф фазадаги кучланиш кристалланиш жараёнида тўхтовсиз ортиб боради. Кристалларнинг суюқланиш жараёнида эса ички кучланиш аксинча тўхтовсиз камайиб боради. Натижада қолган кристалл қисмларнинг суюқланиш ҳарорати узлуксиз бўлади. Бу эса кристалл полимерларнинг маълум биргина ҳароратда эмас, балки ҳарорат интервалида суюқланишига сабаб бўлади.



46-расм.
Каучук кристалларининг суюқланиш ҳарорати билан кристалланиш ҳарорати орасидаги боғланиш.

Маълумки, узоқ вақт сақлаш ёки жуда юқори ҳароратда кристаллга ўтказиш каби ички кучланишни камайтирувчи омиллар полимер суюқланиш ҳароратини оширади ва суюқланиш ҳарорати интервалини камайтиради.

46-расмда табиий каучук суюқланиш ҳароратининг кристалланиш ҳароратига боғлиқлиги кўрсатилган.

Кристалл полимерлар икки хил структура тузилишига эга бўлгани учун уларни ўрганиш бирмунча мураккабдир. Бундай полимерларнинг хоссаларини ўрганиш учун кўпинча кристалл ва аморф қисмлар нисбатидан иборат кристалланиш даражаси, бу қисмларнинг шакли ва ўзаро жойлашиши, ҳар бир фазадаги тартибли жойлашиш даражаси аниқланади. Амалда кўпинча кристалланиш даражасидан фойдаланилади.

Кристалл қисмлар билан аморф қисмлар ўртасида кескин чегара бор деб ҳисоблаш нотўғри. Чунки ўртача тартибланиш даражасига эга бўлган қисмлар бир-бирига ўтувчи кристаллар дефекти ва ярим тартибланган қисмлардан иборат бўлиши мумкин. Бу масала бўйича экспериментал материаллар озлиги туфайли кўпчилик ҳолларда бундай поли-

мерларни оддий икки фазали системалар деб қарашга тўғри келади ва оралиқ қисмларни ҳисобга олмай туриб, тур ли тажрибалар орқали фазалар орасидаги нисбат аниқланади.

Кристалланиш даражаси зичлик, суюқланиш иссиқлиги ва бошқалар орқали аниқланади:

а). Зичлик. Кристалл ва аморф қисмларнинг зичлиги маълум бўлса, берилган полимер намунасининг зичлигини ўлчаш орқали қуйидаги оддий формуладан фойдаланиб кристалл ва аморф қисмлар орасидаги нисбатни ҳисоблаб чиқариш мумкин:

$$\frac{d_K(d-d_A)}{d(d_K-d_A)}$$

Бу ерда d — намунанинг ўлчанган зичлиги;

d_K — кристалл фаза зичлиги;

d_A — аморф фаза зичлиги.

Кристалл фаза зичлиги рентгенографик усул билан аниқланган элементар ячейкага асосланиб ҳисоблаб чиқарилади, аморф фаза зичлиги эса суюқлик ёки эритма зичлигини аниқлаш йўли билан топилади.

б). Суюқланиш иссиқлиги. Кристалл ва аморф фаза нисбати одатда полимернинг суюқланиш иссиқлиги орқали қуйидаги формула бўйича ҳисобланади:

$$\frac{H_0 - H}{\Delta H_{kp}}$$

Бу ерда H — намунанинг иссиқлик тутами;

ΔH_{kp} — гомологик қаторнинг молекуляр намояндаси кристалларининг иссиқлик тутами;

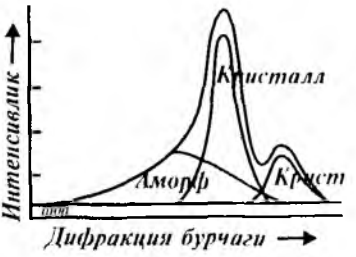
H_1 — суюқ-аморф материалнинг иссиқлик тутами.

в). Рентгенографик усул. Кристалл ва аморф фаза орасидаги нисбатни рентгенографик усул ёрдамида ҳам аниқлаш мумкин. Бунинг учун полимернинг кристалл ва аморф қисмларига тегишли дифракция максимумларининг нисбий интенсивлигини аниқлаш керак.

47-расмда ориентацияланмаган полимер учун рентген нурининг тарқалиш бурчаги билан интенсивлиги орасидаги боғланиш эгри чизиғи берилган.

Расмдан кўриниб турибдики, фонни, аморф ва кристалл қисмлар борлигини кўрсатувчи пикларни ажратиш, бу

никлар тагидаги майдонни ўлчаш ҳамда нурнинг тарқалиш бурчагига маълум тузатиш киритиш билан фазалар орасидаги нисбатни характерловчи қийматни олиш қийин эмас.



47-расм.
Кристалл ҳолатдаги полимерларда рентген нурининг тарқалиш бурчаги билан интенсивлиги орасидаги боғланиш.

Кристалланиш — даражасини ҳисоблаб чиқаришда энг кўп қўлланувчи усуллар қуйидагилардан иборат.

Ўртача кристалланиш қобилиятига эга бўлган кўпчилик полимерларнинг кристалланиш даражаси 50–70 фоизни ташкил қилади. Тармоқланган полиэтиленнинг (кристалланиш даражаси 60) кристалланиши учун унинг тармоқланган структураси халақит беради. Чизиқсимон полиэтиленнинг кристалланиш даражаси 75–85 фоиз. Изотактик полипропилен, полиэтилентерефталат ва яна бир қатор полимерларнинг кристалланиш даражаси катта. Кристалланиш даражасининг ўзгариши полимерларнинг баъзи физик ва механик хоссаларини ўзгартиради.

Одатда кристалланиш даражасининг ортиши билан полимернинг қаттиқлиги, эластиклик модули ортади, деформацияланиши ва эрувчанлиги камаяди. Шунинг учун кристалланиш даражасидан кўпинча кристалл полимер хоссаларини характерлаш учун фойдаланилади.

Агар полимер намуналарга микроскоп остида кесишган поляризаторлар орқали қаралса, *сферолит* деб аталувчи сферик қисмларни кўриш мумкин. Сферолитлар иккиламчи нурнинг синиши туфайли кўринади, бу эса полимерда молекуляр ориентация мавжудлигини исботлайди.

Кристалл полимер сферолитлари одатда суюқ полимерни секин-аста совитишда, эритувчини буғлатишда ёки полимерни эритмадан чўктиришда ҳосил бўлади. Кристалл полимер сферолитларининг катта-кичиклиги ва шакли занжирсимон молекуланинг табиати, унинг олиниш шароити, совиш ёки чўкиш тезлигига боғлиқ. Уларнинг катта-кичиклиги бир неча микрондан бошлаб, сантиметрнинг ўндан биригача ҳам бўлиши мумкин.

Кейинги йилларда ўтказилган илмий ишлар кристалл полимерларнинг физик-механик хоссалари асосан сферолитлар тузилиши ва катта-кичиклигига боғлиқ эканлигини кўрсатмоқда. Масалан, бир хил кристалланиш даражасига эга бўлган полиамидларнинг хоссалари сферолитнинг шакли ва катта-кичиклигига қараб ўзгариши аниқланган.

Юқорида айтилганидек, полимернинг кристалланиши молекула қисмларининг биргаликда жойлашиб, кристалл панжара ҳосил этишидан иборат. Кристалл полимердаги молекулаларнинг бир конформациядан иккинчи конформацияга ўтиши кристалл панжаранинг бузилишисиз мумкин эмаслигини тушуниш қийин эмас. Шунга кўра, унча катта бўлмаган ташқи куч таъсирида молекула қайишоқлиги ва юқори эластик ҳолат йўқолади. Шунинг учун юқори эластик ҳолатдаги юмшоқ полимер кристалланса, у доимо қаттиқ бўлиб қолади, яъни унинг эластиклик модули ортади ва деформацияланиш қобилияти камаяди. Кристалл ва аморф полимернинг термомеханик эгри чизиғи ифода этилган 33-расмда бу жуда яхши кўриниб турибди.

Аморф полимернинг шишаланиш ҳароратида деформацияланиш ортган ва полимер юқори эластик ҳолатга ўтган вақтда кристалл полимернинг деформацияланиши оз бўлади ва у кристалларнинг суюқланиш ҳароратигача доимий қолади: ҳарорат оширилса, полимер суюқланиб, оқувчан ҳолатга ўтади. Кристалл полимер қиздирилса, тўғридан-тўғри кристалл ҳолатдан оқувчан ҳолатга ўтади. Шуни ҳам айтиш керакки, биз кўраётган ҳолда полимернинг оқувчанлик ҳарорати кристалларнинг суюқланиш ҳароратига боғлиқ, чунки $T_c > T_o$.

Полимернинг оқувчан ҳолатга ўтиш ҳарорати билан молекуляр масса орасидаги боғланишнинг йўқолиши чизиқсимон аморф полимерлар учун хосдир. Кристалл полимер гомологларнинг суюқланиш ҳарорати молекуляр масса ортиши билан маълум юқори чегарагача интилади ва кўриниб шидан полимерларда у занжирсимон молекуланинг узунлигига боғлиқ бўлмайди. Лекин молекуляр массани орттира бориб, T_o нинг T_c дан ортиқ бўлишига эришиш мумкин. Демак, полимернинг оқувчанлик ҳолатга ўтиш ҳарорати ва молекуляр масса ўртасида боғланиш юзага келади. Бундан

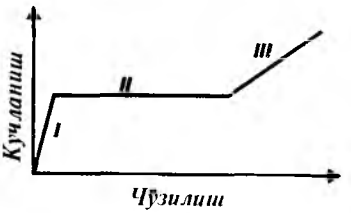
кристалл полимерларда юқори эластик ҳолат юзага келади, бу ҳолат T_c билан T_o орасидаги фарқ қанча кўп бўлса, шунча катта бўлади (33-расм).

Аксинча, молекуляр массанинг камайиши эластик ҳолатнинг ҳамда оқувчанликнинг ҳосил бўлиши ҳарорати билан молекуляр масса орасидаги боғлиқликнинг йўқолишига олиб келади. Суюқ ҳолдаги кристалл полимерлар совитилаётганда кристалланишга улгурмай қолган ҳолда ҳам юқори эластик ҳолат юзага келиши мумкин. Бу ҳолда ҳарорат пасайиши билан полимер аввал юқори эластик ҳолатга ўтади, кейинчалик эса шишаланиш ҳароратида қотади. Агар бундай аморф полимер тез қиздирилса, шишаланиш ва оқувчанлик ҳароратларида юқори эластик ва оқувчан ҳолатларга ўтади. Аммо кўпинча иситиш жараёнида кристалланиш рўй беради. Бу ҳолда полимер юқори эластик ҳолатга ўтгач кристалланади, унинг деформацияланиши кескин камаяди ва термомеханик эгри чизиқда максимум ҳосил бўлади.

Юқори эластикликка ўтишдаги биз кўрган ҳоллар бир термодинамик фазадан иккинчи фазага, яъни аморф фазадан кристаллга ва кристаллдан аморф фазага ўтишдаги мувозанат бўлмаган жараёнлар билан боғлиқ.

Аморфланиш ва кристалланиш жараёнларида содир бўладиган комбинациялар кристалланаётган полимерларнинг совиши билан қаттиқ ҳолатга ўтишида турли-туман ҳодисаларнинг юзага келишига сабаб бўлади. Кристалланаётган полимерларнинг хоссаларини аниқлашда бу ҳолни назарда тутиш зарур. Чунки совуққа чидамлилик, механик хоссаларнинг барқарорлиги бу ҳодисаларга анчагина боғлиқ. Қатор кристалл полимерларнинг механик хоссаларини катта ҳарорат интервалида синчиклаб ўрганиш кристалл полимерларнинг чўзилиш деформациясининг ўсиш уч босқичли эканлигини кўрсатади. Баъзи кристалл полимерлар учун бу босқич бир-биридан ажралган бўлади. Буни чўзилишнинг берилган кучга боғлиқлиги графигида биринчи босқичдан иккинчисини, иккинчисидан учинчисини аниқ ажратиб турувчи эгри чизиқнинг букилган ерларидан кўриш мумкин.

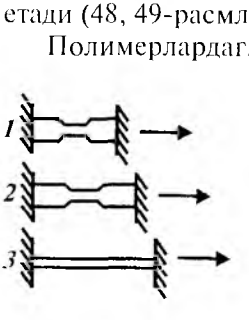
48-расмда кристалл полимер чўзилишининг характерли эгри чизиги кўрсатилган. Деформациянинг биринчи босқичида чўзилишнинг қиймати таъсир этувчи кучга пропорци-



48-расм.
Кристалл полимерларда нисбий чўзилишнинг кучланишга боғлиқлик графиги.

онал бўлади. Турли полимер ларнинг чўзилиш деформа цияси бир неча фоиздан бир неча ўн фоизгача боради Чўзиш давом эттирилганда намунанинг бошқа қисмла ридан кескин фарқ қилувчи кўндаланг кесими оз бўлган қисм «бўйин» ҳосил бўлади «Бўйин» ҳосил бўлиши би лан чўзилиш жараёнининг иккинчи босқичи бошланади. Чўзилишнинг бу босқичида намунанинг йўғон ерлари секин-аста ингичкалашиб боради Бу участкада полимер доимий куч таъсирида узайиб боради ва деформациянинг қиймати бир неча юз фоизга етиши мумкин бўлади. Бу жараён графикда иккинчи босқич горизонтал участка (II) га тўғри келади. Иккинчи босқичдан сўнг намуна яна ҳам ингичка ҳолатга келади ва учинчи босқич мана шу ингичка намунанинг узилишидан иборат бўлади. Бу жараён графикда юқорига йўналган тўғри чизиқ (III участка) билан ифодаланади. Эгри чизиқнинг бир қисми бўлган бу чизиқнинг катта-кичиклиги полимернинг турига қараб ўзгаради, баъзи ҳолларда бир неча юз фоизга етади (48, 49-расмлар).

Полимерлардаги деформация ҳодисасини ўрганишдан маълум бўлдики, «бўйин» ҳосил бўлиши билан материалда оптик ва механик анизотроп ҳолат юзага кела бошлайди.



49-расм.
Кристалл полимерларнинг чўзилишида «бўйинча»нинг ўсиш схемаси: *1* – «бўйинча»нинг ҳосил бўлиши; *2* – «бўйинча»нинг ўсиши, *3* – намунанинг тўлиқ «бўйинча»га айланиши.

Ҳақиқатан, агар «бўйин»дан янги намуна кесиб олиб уни чўзсак, чўзилиш кучи йўналишига боғлиқ бўлади яъни намуна бўй ва эниға нисбатан бир хил механик хоссага эга бўлмайди.

Бирламчи чўзиш кучи йўналиши бўйича давом эт

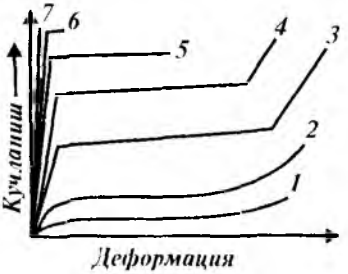
пирилса, намуна деформацияси катта бўлмайди. Кўндаланг-тига чўзилганда эса намуна кучли деформацияга учраб, юқорида келтирилган уч босқични босиб ўтади.

Юқорида айтилганидек, кристалл полимерларни чўзиш кристалланиш жараёнини бирмунча тезлаштиради ва анизотроп жисм ҳосил бўлишига олиб келади.

Ташқи кучнинг йўналиши кристалл ориентацияси йўналишига тўғри келганда, анизотроп кристалл полимерларнинг суюқланиш ҳароратининг ошиши аниқланди. Кучнинг кўндаланг йўналиш бўйича таъсир этиши суюқланиш ҳароратининг пасайишига олиб келади. Демак, анизотроп кристалл полимер намунасида кристалл қисмнинг жойлашиши тартибсиз бўлса, ташқи бир ўқли чўзиш кучи таъсирида суюқланиш ҳарорати ўзига хос ўзгаради: кучнинг йўналиши ориентация йўналишига тўғри келса, кристалл қисмнинг суюқланиш ҳарорати ортади, куч йўналиши ориентация йўналишига тескари бўлса, суюқланиш ҳарорати камаяди. Шунинг учун маълум кучланиш олингандан сўнг баъзи қисмларнинг суюқланиш ҳарорати тажриба ҳароратига баравар-лашади, натижада янги ориентацияга учраган кристалл қисмлар пайдо бўлади.

Кристаллари тартибли жойлашган полимер намунаси биринчи марта чўзилишда кўндаланг йўналишда чўзилса, барча кристалл панжаралар ташқи куч таъсирида бетартиб жойлашиб қолади. Бинобарин, «бўйин» ҳосил бўлиши ва унинг ингичкаланиши жараёнини намунанинг куч майдонида рекристалланиши деб қараш мумкин. «Бўйин» ҳосил бўлишидаги шартли кучланиш рекристаллизация кучланиши деб аталади. Рекристаллизация кучланиши полимернинг кристалл панжараси пишиқлигини ифодалайди. Маълумки, кристаллнинг суюқланиш ҳарорати қанча юқори бўлса, фаза ўзгаришига олиб келувчи кучланиш шунча катта бўлади.

Биринчи қаршида «бўйин» ҳосил бўлиши ва унинг ривожланиш жараёни қайтарилмас жараёндек туюлади, яъни II участкада ривожланаётган деформация исталганча сақланиши мумкин. Аммо чўзилган полимер намунаси суюқланиш ҳароратига яқин ҳароратда қиздирилса аввалги шакл ва ҳажмига қайтади. Демак, кристалл полимерларнинг бу деформацияси ўз табиатида юқори эластик ҳисобланади.



50-расм.
Кристалл полимерларнинг чўзилишига ҳароратнинг таъсири (графикдаги сонларнинг ортиши билан ҳарорат пасаяди).

Юқорида кўрилган де формация жараёни доимо уч босқичда бўла бермайди. Ма салан, кристалл ҳолдаги по листирол ёки полиэтилен тетрафталат уй ҳароратида чўзилса, жараённинг бирин чи босқичидаёқ мўрт поли мерда бўлгани каби узилиш содир бўлади. Бу ҳодисанинг сабаби шундаки, кристалл полимерларнинг деформацияси ҳароратга кўп жиҳатдан боғлиқ. 50-расмда кристалл полимерларнинг турли ҳароратларда чўзилиш эгри чизиқлари кўрсатилган.

Графиклардан кўриниб турибдики, қуйи ҳароратларда чўзилиш жараёнининг биринчи босқичида намуна бузила ди. Бу рекристалланиш кучланишининг ўсиб, полимер пишиқлигидан катта бўлиб қолиши билан боғлиқ. Шунинг учун бузилиш рекристалланиш жараёни бошланишдан авval бошланади.

Ҳарорат ортиши билан «бўйин» пайдо бўлади, аммо рекристалланиш кучланиши билан полимер пишиқлиги тахминан тенг бўлганлигидан бузилиш «бўйин»нинг ривожланиш жараёнида рўй беради. Бундан юқори ҳароратда деформация жараёни тўла ривожлапади. Бироқ ҳароратни яна ҳам ошириш рекристалланиш кучланиши ва полимер пишиқлигининг камайишига олиб келади. Суюқланиш ҳароратида кристалл полимернинг чўзилиш чизиғидаги букилган жойлари текисланади ва эластик полимернинг чўзилиш эгри чизиғи S шаклига яқинлашади.

Кристалл полимернинг деформация жараёни молекуляр массага ҳам боғлиқ. Бироқ бу ҳолда турли молекуляр массадаги намуналарнинг чўзилиш эгри чизиқлари бир-бирининг устида ётади, улар узилиш деформациялари билангина бир-биридан фарқ қилади.

Молекуланинг узунлиги қанча кам бўлса, намуна нисбий узайишнинг шунча кичик қийматида бузилади. Паст

молекуляр намуналар мўрт бўлганлиги учун чўзилишнинг биринчи босқичидаёқ узилади.

Кристалл полимерларнинг тузилиши ҳақидаги ҳозирги замон таълимоти. Полимер кристалларининг катталиги бир неча ўн ангестрем эканлиги юқорида айтилган эди. Шунинг учун биргина полимер молекуласи бир неча кристалл ва аморф қисмларни ўз ичига олади деб келинар эди.

Юқори эластикликнинг табиати ҳамда полимернинг бошқа хоссаларини тушунтирувчи бу тушунча кейинги йилларда янада бойитилди. Ўтказилган физикавий таҳлиллар полимер моддаларда макромолекулалар бутунлай тартибсиз жойлашиши мумкин эмаслигини кўрсатди.

Узун занжирли молекулалар учун аморф ҳолатда тартибли жойлашишга интилиш бирмунча катта бўлиши керак. Агар макромолекулани бутунлай хаотик-тартибсиз деб қаралса, унинг маълум атомлараро масофа ва валент бурчаклар орқали ҳисоблаб топилган зичлиги амалда топилган зичликдан кичик бўлади. Шунинг учун ҳам аморф полимерда тартибли қисмлар бор дейилади.

Шуни ҳам айтиш керакки, баъзи полимерларнинг катта тезлик билан кристалланишини жуда секин содир бўлувчи релаксацион жараёнлар билан ҳам тушунтириш қийин, чунки амалда занжирсимон молекулаларнинг аморф ҳолатдан кристалл ҳолатга ўтиши тез боради.

Ниҳоят, аморф полимерларнинг «кигиз» кўринишидаги модели ҳам тўғри кристалл полимер ҳосил бўлиш имкониятини тушунтира олмайди.

Бу фикрлар ва янги экспериментал маълумотлар чалкашган занжирсимон молекулалар тўғрисидаги таълимотдан воз кечиб, полимерларнинг пачкали тузилиши назариясига ўтишга мажбур этди.

Янги таълимотга биноан полимердаги молекуляр хаотик эмас, пачка-пачка бўлиб жойлашган. Бу пачкаларда макромолекуланинг кристалл тартибга ўтишини бирмунча осонлаштирувчи тартибли қисмлари бўлади. Аммо бундай пачкалар билан бир қаторда глобула шаклида ўралиб олган айрим макромолекулаларнинг ҳам бўлиши мумкин. Демак, макромолекулалар пачка ва глобулали тузилишга эга бўлар

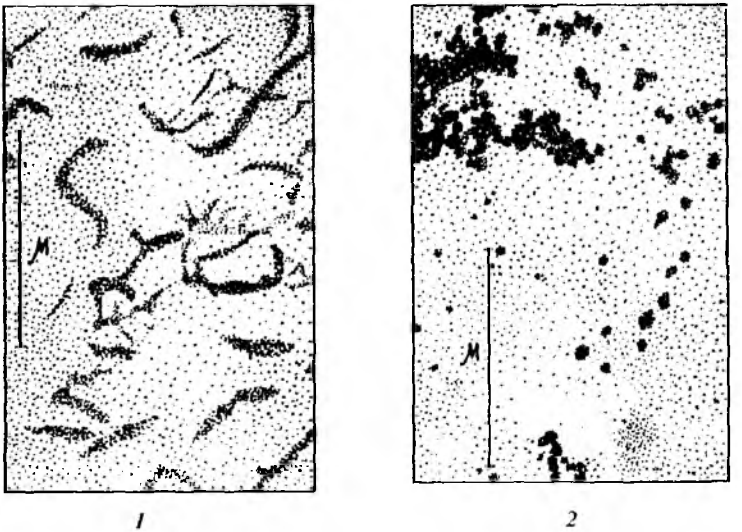
экан. Молекуланинг глобула ва пачкаларининг кейинги тартибланиш жараёни турли йўллар билан амалга ошади.

Глобула ҳолатидаги системалар ўткир қиррали макроскопик кристаллар ҳосил бўлиши билан тартибланади. Бундай кристаллардаги идентиклик даври глобула катталигидек бўлади, яъни паст молекуляр кристаллардаги идентиклик даврига нисбатан жуда катта бўлади. Бундан ташқари кристаллар тузилишини текширувчи усуллар (рентгенография ва электронография) ҳам системанинг тартибланмаганлигини жуда яхши кўрсатади. Юқорида айтиб ўтилган кристаллар фақатгина кристалл кўринишига эга бўлиб қолмай, балки кристалларнинг тегишли термодинамик хоссаларига ҳам эга. Бундан шу нарса келиб чиқадики, кристалларнинг фазовий ҳолатдаги оддий тузилиши ва термодинамик параметрлари бир-биридан фарқ қилади. Масалан, юқорида баён этилган глобуляр кристаллар термодинамик жиҳатдан кристалл фазадан иборат. Рентгеноструктура таҳлилга асосланган тузилиш назариясига биноан эса улар аморф фазадан иборат бўлади.

Полимерланиш ва поликонденсатланиш реакцияларида ҳосил бўлувчи полимер молекулалари турли узунликда бўлади. Синтетик полимерлар одатда глобуляр кристаллар ҳосил қилмайди. Монодисперс система бўлган оқсил, табиий каучук, целлюлоза ацетат каби табиий полимерлар глобуляр кристалл ҳолатда бўлади.

Синтетик полимерлар кристалларининг ҳосил бўлишида занжирлар пачкаси одатда структура элементи ҳисобланади. Пачкани бир-бирига параллел жойлашган бир неча макромолекула деб ўйлаш керак эмас. Пачка тузилишини электрон микроскоп ёрдамида ўрганиш унинг макромолекуладан бирмунча узунроқ эканлигини кўрсатди. Пачка бир-бирига нисбатан кетма-кет жойлашган макромолекулаларнинг жуда кўп занжиридан иборат. Бунда макромолекула занжирларининг учлари пачканинг турли ерларида бўлади (51-расм).

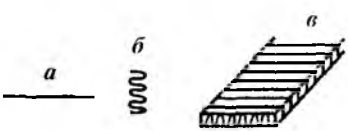
Агар занжирлар тартибли тузилган ва молекуляр масса етарли даражада катта бўлса, пачканинг хоссалари молекуляр массага ва полимернинг полидисперслигига жуда оз боғлиқ бўлади. Демак, бундай пачкалар сифатида катта ҳажмли кристалларни олиш мумкин.



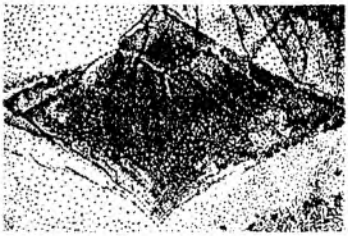
51-расм.
Электрон микрофотографиялар:
1 — полиакрил кислотанининг глобулалари (250 000 марта катталаштирилган); *2* — салварсаннинг 0,0001% эритмасидаги молекулалари (50000 мартта катталаштирилган).

Агар занжирлар пачкаси нотартиб жойлашган молекулалардан ташкил топган бўлса, ички кучланиш кристаллга ноаниқ шакл беради ва занжирлар пачкаси кристалланиш жараёнида қатнаша олмайди (52-расм).

Агар пачка тартибли ва қайишқоқ молекулалардан ташкил топган бўлса, полимер тегишли ҳарорат ва концентрацияда кристалланади, яъни тўғри кристалл панжара ҳосил бўлади. Бу фазовий панжара расмий кристалланиш таълимотига бўйсунади. Шунинг учун бундай пачкаларнинг рентген тузилиши паст молекуляр кристалл тузилиши билан анча ўхшаш бўлади. Янги фаза (кристалл фаза) заррачаси ҳамда ажралиш чегараси ҳосил бўлиши билан бундай юпқа ва узун ҳосилаларда жуда катта ортиқча юза энергияси ҳосил бўлади. Пачка ўзининг юпқа



52-расм.
а — тўғриланган пачка; *б* — «лента»; *в* — лента»дан ташкил топган «япроқча».



53-расм.
Полиэтиленнинг 780 С да ксилолдаги 0,0.1% эритмасидан олинган монокристали (5000 марта катталаштирилган).

термодинамик энергиясини камайтириш учун жуда кўп марта ўз-ўзидан 180° га букилиб, «лентага» тахланади.

Бундай букилишларнинг ҳосил бўлиши термодинамик жиҳатдан фойдали, чунки бунда юза энергияси камаяди. Букилиш ерларида кристалл панжара бузилиши ёки бутунлай йўқолиши мумкин.

Юза энергиясининг камайишга интилиши алоҳида «лента»ларни текис томони билан «япроқча» ҳосил этиб, букланишига олиб келади.

«Япроқча» га жойлашган макромолекулалар асосий занжиридаги валентликларнинг йўналиши «япроқча» текислигига перпендикуляр бўлади. Кейинчалик «япроқча» лардан тўғри монокристаллар ҳосил бўлади.

Юқорида баён этилган кристалланиш жараёни қатор, кристалл полимерларда кўрилган ва улардан полиэтилен, полипропилен, полиамидлар, гуттаперча монокристаллари олинган. Бу кристалларнинг кўпчилигининг бир қаватининг қалинлиги 100–150 А° бўлган пластинкали тузилишга эга. Аммо бу кристалл тузилишининг бирдан-бир усули эмас. Шароитга қараб, кристалланиш механизмининг поғонали бўлишига биноан иккиламчи структуранинг жойлашиш усули ўзгариши мумкин (53-расм).

Масалан, полипропилен ксилолли эритмадан кристалланганда бирмунча йирик пластинка тузилишидаги монокристаллар ҳосил бўлади. Агар кристалланиш трихлорэтилен эритмасида борса, ромбик кристаллар ҳосил бўлади. Кристалланиш шароитини ўзгартириб, полиэтилендан ҳам турли шаклдаги монокристаллар олиш мумкин. Шундай юқори тартибли монокристалл структуралар ҳосил бўлиш жараёни асосан жуда оз концентрацияли эритмаларда ва маълум шароитлардагина рўй беради. Кристалланиш суюқланган полимерда ёки бирмунча концентрланган эритмада рўй берган ҳолларда эса маҳсулотлар «лента» ёки «япроқча» лар кўринишида ҳосил

бўлади. Бу ҳолда структура элементларининг жуда катта юзага эга бўлганлигидан ҳосил бўлувчи ички кучланиш йўқотилса, сферолит структуралар ҳосил бўлади.

Сферолитлар термодинамик жиҳатдан қулайдир, яъни кам ҳаракатчан тузилишларнинг қайта минимал ўрин эгаллашида юза энергияси катта бўлади. Шунинг учун сферолитларнинг ҳосил бўлиши кристалланиш жараёнида «япроқча» лардан монокристаллар ҳосил бўлишига улгурмаган ҳолда кузатилади. Кристалланиш шароити ўзгарганда эса структура ҳосил бўлмайди.

Ҳозиргача полимер молекулаларини бутунлай пачкага жойлашган деб қараб келдик. Аммо реал ҳолатда пачкалар билан бир қаторда полимерда аморф глобулалар ҳам бўлади. Аморф ва кристалл тузилишларининг биргаликда бўлиши кузатиладиган структураларнинг турли-туман бўлишига олиб келади.

Турли структуралар бўлиши туфайли кристалл полимернинг механик хоссалари ҳам хилма-хил бўлади, яъни структурага маълум физик ва механик хоссалар тўғри келади. Масалан, кристалл полимерлар катта деформацияга учратилганда энг аввал япроқчалардан тузилган монокристаллар, ундан кейинроқ сферолитлар ва ниҳоят пачкалар парчаланиши керак.

Шунинг учун кристалл полимернинг чўзилгандаги рекристаллизация жараёни аввалги қисмда айтилганига қараганда бирмунча мураккаб характерга эга.

7-боб

ЮҚОРИ МОЛЕКУЛЯР БИРИКМА ЭРИТМАЛАРИНИНГ ХОССАЛАРИ. ПОЛИМЕР ЭРИТМАСИНИНГ МИЦЕЛЯР ВА МОЛЕКУЛЯР НАЗАРИЯЛАРИ

Маълумки, Штаудингер юқори молекуляр бирикмалар эритмаси назариясини яратди. Бу назарияга биноан полимернинг суюлтирилган эритмасида эриган модда оддий моддалар эритмаси каби молекула ҳолида бўлади. Штаудингер полимер молекуласини паст молекуляр модда молекуласидан фарқлаш учун *макромолекула* деб атади.

Аввал полимер макромолекуласи қаттиқ бир таёқча шаклида бўлади деб қабул қилинди. Кейинчалик эса макромолекуланинг полимер эритмасида ғужанак ҳолида бўлиши аниқланди. Унинг бу ҳолати макромолекуланинг қайишқоқлигини билдиради. Макромолекуланинг қайишқоқ қисмлари микроброун ҳаракати туфайли макромолекула шаклини жуда кўп ўзгартиради, аммо макромолекуланинг шакли, умуман олганда, чўзилган эллипсга ўхшаш бўлади. Макромолекула ҳаракатидаги асимметрик даража (макромолекула узунлигининг кўндаланг кесимига бўлган нисбати) нинг қиймати 10 атрофида эканлигини аниқлаш орқали юқорида айтилган фикрлар тасдиқланди.

Полимер макромолекуласи эритмада сольватланган ҳолатда бўлади. Аммо шуни ҳам айтиш керакки, полимер макромолекуласи қийин сольватланади ва унинг сольватланиш даражаси кичик бўлади. Шунинг учун макромолекуланинг сольватланиши асосида полимер эритмасига хос бўлган хусусиятларни тўла тушуниб бўлмайди. Нитроцеллюлозанинг (қутбли полимер) ацетон ёки пиридиндаги эритмасида мономолекуляр қават (сольватланиш қавати) ҳосил бўлади, холос. Бир қатор полимерларнинг сольватланиш даражасини текширишда ҳам шу каби натижаларга эришилади. Қутбли полимерларнинг қутбсиз эритувчида сольватланиши эса ундан ҳам кам бўлади. Полибутадиен эритмаси текширилганда унинг сольватланмаслиги аниқланди. Кўпчилик полимерларни ўз мономерларида эритиб, эритма хоссаларини ўрганишда сольватланиш назарияси яна бир бор тасдиқланди. Бундай эритмаларда макромолекула сольватланмайди, чунки катта ва кичик ўхшаш молекулалар орасидаги муносабат бир хилдир. Борди-ю, бундай эритмаларда макромолекула сольватланади деб қаралса, бу сольватланиш музнинг сувда сольватланиши каби бўлган бўлур эди. Полиизобутиленнинг изооктандаги, полистиролнинг этилбензолдаги эритмаларида полимер макромолекуласи сольватланмаса ҳам бу эритмалар полимер эритмаларига хос бўлган ҳамма хусусиятларга эга.

Полимерлар эритмасининг ҳамма ва ҳар қандай хусусиятлари полимер эритмасининг макромолекуляр назарияси ёрдамида тушунтирилади.

Юқори молекуляр бирикмаларнинг эриши ўз-ўзидан содир бўладиган жараён бўлиб, кўпинча иссиқлик ажралиб

чиқади. Желатинани сувга, каучукни бензолга солинганда ташқаридан ҳеч қандай энергия берилмаса ҳам полимер эритмалари ҳосил бўла беради. Юқори молекуляр бирикмалар эриётганда стабилизатор керак эмас (лиофоб эритма тайёрланида стабилизатор қўшилади).

Полимер моддалар эритмаси термодинамик барқарор системадир. Бу эритмалар исталган муддатгача ўз барқарорлигини сақлаб қолади.

Юқори молекуляр бирикмалар эритмасининг асосий хусусиятларидан бири унинг қайтарилишидир. Бошқача айтганда, эритма мувозанатга ҳар томонлама кела беради ва мувозанат ҳолат мувозанат содир бўлиш йўлига боғлиқ эмас. Шунинг учун ҳам чин эритмаларнинг мувозанат ҳолати тенгламасини, Гиббснинг фазалар қоидасини юқори молекуляр бирикма эритмаларига ҳам қўллаш мумкин.

7.1. Юқори молекуляр бирикмалар эритмасига фазалар қоидасининг татбиқ этилиши

Юқори молекуляр бирикмалар эритмасига фазалар қоидасини қўллаш учун аввало уларнинг чин эритмаларига хос бўлган қайтар хусусиятга эга эканлигини исботлаш керак.

Фазалар қоидасига биноан чин эритмалардаги мувозанат ҳолат системанинг фаза ва компонентлар сони ҳамда эркинлик даражаларини боғлайдиган қуйидаги формула билан белгиланади:

$$F = n + 2 - Ф$$

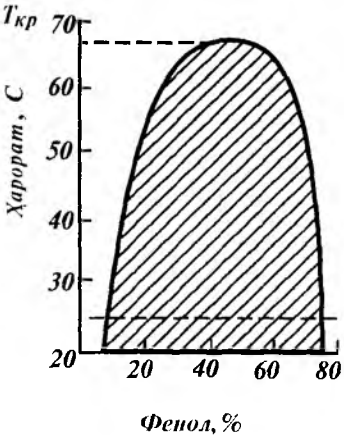
Бунда n — компонентлар сони,

Ф — фазалар сони,

F — эркинлик даражаси.

Термодинамиканинг гетероген системасининг гомоген қисми фаза дейилади. Бошқача қилиб айтганда, системанинг бошқа қисмларидан чегараланган ҳамда мустақил таркиб ва термодинамик потенциалга эга бўлган молдалар компоненти фаза дейилади.

Ундан ташқари, фаза молекула ўлчамига нисбатан каттароқ бўлиши керак. Ўшандагина фазага таъсир этаётган босим, ҳарорат ҳақида фикр юритиш мумкин бўлади. Системанинг мувозанат ҳолатига халал бермай туриб, ўзгартири-



54-расм.
Фенол-сув системасининг ҳолат диаграммаси.

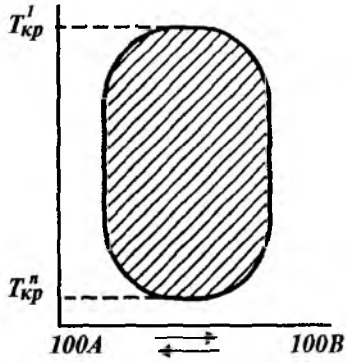
лиши мумкин бўлган параметрлар (ҳарорат, босим, концентрация) сони системанинг эркинлик даражаси дейилади.

Система компонентлари системадаги маълум таркибли моддалардир. Фараз қилайлик, текширилаётган система паст молекуляр бирикмалардан иборат бўлиб, компонентлар сони 2 га тенг бўлсин. Бундай система учун эркинлик даражасининг энг юқори қиймати 3 га тенг. Демак, системанинг мувозанатига халал бермай туриб босим, ҳарорат, концентрацияни ўзгартириш мумкин. Агар босим турғун деб олинса, икки компонентли системалар учун F = 2 бўлиб, система ҳолатини ифодаловчи «ҳолат диаграммаси» 54-расмда келтирилган график шаклига эга бўлади.

54-расмда фенол-сув системасининг ҳолат диаграммаси келтирилган. Компонентларнинг чексиз аралашиш майдони билан чекли эриш майдонини (штрихланган соҳа) эрувчанлик эгри чизиғи ажратиб туради. Эгри чизиқдан ташқаридаги ҳар қандай фигуратив нуқта гомоген эритмага (бир фазали системага) тўғри келса, штрихланган майдондаги исталган нуқта гетероген эритмага тўғри келади. Бу фазалардаги маълум ҳароратга тўғри келган фенол миқдори ордината ўқидан абцисса ўқига параллел қилиб ўтказилган тўғри чизиқ нуқталари орқали аниқланади. Масалан, фенол ва сув қандай нисбатда олинишидан қатъи назар, 25° С да фенолнинг биринчи қаватдаги концентрацияси 8,7; иккинчи қаватдаги концентрацияси эса 71,3 фоизга тенг.

Эрувчанлик эгри чизиғидаги ҳар бир нуқта фенолнинг ҳар икки қаватдаги концентрациясини кўрсатади ёки бошқача қилиб айтганда, бу икки суюқликнинг ҳар бир ҳароратдаги ўзаро эрувчанлигини кўрсатади. Ҳарорат кўтарилиши билан ҳар иккала қаватда эриган модда концентрация-

лари бир-бирига яқинлаша боради, маълум бир ҳароратда гомогенлашади. Бу ҳарорат икки суюқликнинг ўзаро эрувчанлик критик ҳарорати ($T_{кр}$) дейилади. Бу ҳароратдан юқорида моддалар гомоген, пастда эса гетероген система ҳосил қилади (55-расм).

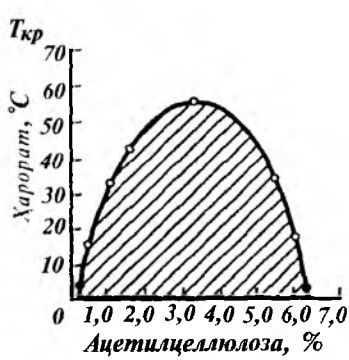


55-расм.
Чегарали аралашувчи икки суюқликнинг ҳолат диаграммаси.

Ҳарорат кўтарилиши билан фенол-сув системасида компонентларнинг бир-бирида эриши ошганлигидан бу каби системаларнинг критик ҳарорати $T_{кр}$ си кичик бўлади. Икки компонентли системалар баъзан ҳам юқори, ҳам қуйи $T_{кр}$ га эга бўлади.

Фазалар қоидасининг полимер моддалар эритмасига қўлланилиши мумкинлиги тўғрисидаги илмий ишлар XX асрнинг бошларидаёқ қилинган эди. Аммо юқори молекуляр бирикмалар эритмасига фазалар қоидасининг узил-кесил қўлланилиши яқиндагина тўла амалга оширилди ва полимер эритмаларининг термодинамик барқарорлиги ҳамда уларнинг мувозанат ҳолатда бўлишини тушунтириб беришга муваффақ бўлинди. Метилцеллюлозанинг хлороформ, дихлорэтан, метил спирт ва бошқа эритувчилардаги эритмаси хоссасини батафсил ўрганиш муҳим ишлардан бири бўлиб қолди.

Ацетилцеллюлоза-хлороформ системасининг ҳолат диаграммаси 56-расмда келтирилган. 54 ва 56-расмларни солиштирсак, ацетилцеллюлоза-хлороформ эритмаларидаги ўзгаришлар фенол-сув эритмаларидаги ўзгаришлар каби экан.



56-расм.
Ацетилцеллюлоза-хлороформ системасининг ҳолат диаграммаси.

$T_{кр}$дан паст ҳароратда ацетилцеллюлоза системасида қаватланиш содир бўлади; мувозанат ҳолатда юқори ва пастки қаватлар ацетилцеллюлозанинг мазкур ҳароратга мос келган миқдорига эга бўлади. Бу ҳароратга икки томонлама: қиздириш ва совутиш йўли билан келиш мумкин. Шунинг учун ҳам мувозанат ҳолатга ўтиш жараёни қайтар ва системанинг бу ҳароратдаги мувозанати термодинамик барқарордир.

Юқори молекуляр бирикмалар эритмасининг қайтар хусусият ва мувозанат ҳолатга эга эканлиги бензилцеллюлоза, нитроцеллюлоза, поливинилхлорид ва шу каби бир қатор полимер эритмаларида ҳам кузатилди. Ҳамма вақт эритманинг гетероген соҳасида ўзгармас ҳароратда эритманинг турғун концентрацияси олинади. Демак, полимер моддаларнинг эриши паст молекуляр моддаларнинг эриши каби чегарали бўлади ва полимер эритмаларига фазалар қоидаси тўла қўлланилади. Шундай қилиб, полимер моддалар эритмаси чин эритмадир.

Полимер эритмаларининг ассоциацияланиши. Юқорида полимер макромолекулаларининг эритмада алоҳида-алоҳида бўлиши ва шунинг учун ҳам юқори молекуляр моддалар эритмасини чин эритма деб қараш мумкинлигини, макромолекулалар ўзаро йиғилиб мицелла бермаслиги, яъни полимер эриганда коллоид эритма ҳосил бўлмаслигини кўриб чиқдик. Аммо бундан маълум ҳарорат ва концентрацияда полимер макромолекулалари ўзаро қўшилиб, ассоциацияланмайди деган хулоса келиб чиқмайди. Полимер эритмаларида ҳам паст молекуляр моддалар эритмасидаги каби макромолекулалар қўшилиб ассоциацияланади. Ассоциацияланган макромолекулаларни фаза сифатида қараб бўлмайди. Ундан ташқари, ассоциацияланган макромолекулалар таркиби турғун эмас, чунки уни ташкил этган макромолекулалар сони доимо ўзгариб туради. Демак, ассоциацияланган макромолекулалар мицелла-коллоид заррачалардан кескин фарқ қилади.

Коллоид заррача дисперс муҳитга нисбатан лиофоб бўлган ультрамикроскопик кристаллдир. Бундай муҳитда кристаллдан бирон та ҳам молекула ажралиб, дисперс муҳит билан қўшилиб кетолмайди. Микрокристаллнинг шаклини бузиш учун жуда ҳам катта энергия керак бўлади. Иссиқлик

ҳаракати натижасида бир ассоциацияланган макромолекуладан ажралган молекула бошқа ассоцияланган макромолекула билан қўшила олади, қолган макромолекулага эса эритмада эриган модданинг бошқа молекуласи келиб қўшилиши мумкин. Шунинг учун ҳам фақат статистик ҳолда олинган ассоциацияланган макромолекуланинг ўртача ўлчами ва яшаш даври тўғрисидагина фикр юритиш мумкин. Паст молекуляр чин эритмалар ҳам, эритувчилар ҳам ассоциацияланиш хоссасига эга. Оддий шароитда сув молекулалари ҳам ассоциацияланган ҳолда бўлади. Молекулалар водород боғ ҳосил бўлиши ёки молекулалараро электростатик куч таъсирида ассоциацияланади.

Эритма концентрациясининг ортиши билан молекулаларнинг тўқнашиш сони ортади. Натижада ассоциацияланган макромолекулаларнинг ўртача статистик ўлчами ва яшаш даври ҳам ортади. Ассоциацияланишга ҳарорат ҳам катта таъсир кўрсатади: ҳарорат кўтарилиши билан молекуланинг кинетик энергияси ортади, молекуланинг кинетик энергияси молекулалараро таъсир кучдан ошгач, ассоциацияланган макромолекула парчаланиб кетади. Ҳароратнинг пасайиши, аксинча, молекулаларнинг ассоциацияланишига олиб келади.

Паст молекуляр бирикмалар эритмаларидаги ассоциацияланган молекулаларнинг ўртача яшаш даври жуда кичик, у тахминан 10^{-10} сек га тенг. Ассоциацияланган полимер макромолекуласининг яшаш даври эса анчагина кўп. Бу ҳол полимер молекуласи ўлчамининг катталиги билан боғлиқ. Молекула қанча кичик бўлса унинг бир ассоциацияланган молекуладан ажралиб чиқиб, иккинчисига бирикиши учун шунча оз вақт керак бўлади, молекула қанча катта бўлса, шунча кўп вақт керак бўлади. Ассоциацияланган молекулаларнинг ҳарорат ёки концентрация ўзгариши билан бузилиши ва қайтадан тузилиши қайтар жараёндир. Бошқача қилиб айтганда, маълум шароитда юқори молекуляр моддалар эритмасидаги ассоциацияланган молекулярнинг ўртача статистик ўлчами аниқ бир қийматга эга бўлади. Аммо макромолекуланинг ўлчами катта бўлганлигидан ассоциация жуда узоқ вақт давомида мувозанатга келади.

Макромолекуланинг ўлчами катта бўлганлигидан ва унинг қайишқоқ хусусиятга эга эканлигидан бир макромолекула

бир неча ассоциацияланган макромолекула таркибига кира олиши мумкин. Бунинг натижасида эритмада фазовий тур вужудга келади ва система ивиқ ҳолига ўтади.

Юқори молекуляр бирикмаларнинг эритмалари юқорида қайд қилинган чин эритма хоссаларидан ташқари яна коллоид системаларга хос бўлган хусусиятларга ҳам эгадир. Полимер моддани у эримайдиган эритувчида коллоид ҳолатгача дисперлаш (майдалаш) ёки полимер эритмасида эритувчини алмаштириш билан ассоциацияланган макромолекулани коллоид заррача ўлчамига конденсирлаш (йириклаштириш) орқали коллоид эритма олинади. Олинган дисперс барқарор бўлиши учун системага стабилизатор(эмульгатор) қўшилади. Бундай системаларга синтетик латекслар мисол бўла олади.

7.2. Юқори молекуляр бирикмаларнинг бўкиши ва эриши

Макромолекуланинг занжирсимон тузилиши полимер эриш жараёнининг ўзига хос бўлган хусусиятларини вужудга келтиради.

Чизиқсимон полимер паст молекуляр моддаларнинг эришига қарама-қарши ўлароқ, эришдан аввал бўкади. Бўкиш жараёнида полимер эритувчини ўзига ютади, полимер намунасининг ҳажм ва оғирлиги ортади, ўзининг микроскопик бир хиллигини йўқотмаган ҳолда намуна юмшоқ, чўзилувчан бўлиб қолади.

Бўкиш нимадан иборат? Маълумки, икки суюқликнинг аралашиши бирининг молекулалари иккинчисининг молекулалари орасида тарқалишидан иборатдир. Чунончи, агар пробиркадаги сувга спирт қўшилса, спирт молекулалари сувда, сув молекулалари спиртда тарқала бошлайди ва бу жараён сув билан спирт молекулалари тўла аралашиб бўлгунча давом этади. Ҳар иккала суюқликнинг молекулалар ўлчами ва ҳаракатчанлиги бир-бирига яқин бўлганлигидан бу суюқликларнинг бирини иккинчисида ва иккинчисини биринчисида аралашиш тезликлари ҳам бир хил бўлади.

Полимер модда паст молекуляр моддада эриётганда суюқлик молекуласи полимер макромолекуласига нисбатан ҳаракатчан бўлганлигидан кичик молекулаларнинг фақат-

тина макромолекулалар орасига кириши, яъни диффузия-ланиши рўй беради, натижада, полимер намунаси бўкади. Паст молекуляр бирикмаларнинг полимерга диффузиялани-ши полимернинг тузилишига боғлиқ: агар полимер аморф бўлса, қайишқоқ макромолекулалар сегментларининг иссиқ-лик ҳаракати натижасида ғоваклари кўп ҳосил бўлган бўлиб, суюқликнинг ютилиши ортади. Бунда суюқлик молекулала-ри ғовакларни тўлдириб, полимер молекуласи звеноларини бир-биридан ажрата бошлайди.

Бу ҳол макромолекулаларнинг ўзаро узоқлашишига, янги ғовакларнинг ҳосил бўлишига олиб келади. Ҳосил бўлган ғовакларни эритувчи молекулалари келиб тўлдиради. Нати-жада намунанинг ҳажми катталашади. Полимер макромоле-кулалари бир-биридан етарли даражада узоқлашгандагина макромолекулалар ажрала оладилар ва демак, эритмага ўта оладилар. Шундай қилиб, бўкиш эришдан олдин содир бўла-диган кинетик эффектдир. Полимернинг бўкиши ва эриши молекуляр массага боғлиқ. Молекуляр масса қанча катта бўлса, бўкиш ва демак, эриш ҳам шунча қийин боради. Молекуляр массанинг камайиши билан полимернинг эри-ши эса паст молекулар бирикмаларнинг эришига ўхшаб бо-ради. Масалан, аввалги тузилиши бузилган (деструкцияла-нган) каучук бўкмай туриб эрийди.

Шундай қилиб, юқори молекуляр бирикманинг чексиз бўкиши, яъни полимернинг бўкиши орқали эритмага ўти-ши икки суюқликнинг ўзаро чексиз аралашиши каби бўла-ди. Системадаги бир компонент молекуласининг қайишқоқ узун занжирсимон тузилишга эгалигидан юқорида келти-рилган икки жараён орасида фарқ бўлади.

Полимернинг чексиз бўкиши билан бирга чекли бўки-ши ҳам учрайди. Чекли бўкишда молекуляр бирикма эрит-мага ўтмайди. Бошқача қилиб айтганда, полимер маълум да-ражагача бўккач, жараён тўхтайли ва эриш содир бўлмайди. Бунинг сабаби юқори молекуляр модда билан эритувчи-нинг ўзаро чекли аралаша олишидадир. Бунинг натижасида жараён охиригача бориб, системада икки фаза — полимер-нинг эритувчидаги тўйинган эритмаси ва эритувчининг по-лимердаги тўйинган эритмаси (бўккан полимер) ҳосил бўлади. Чекли бўкишда бўккан полимернинг ҳажми ва полимер

эритмасининг концентрацияси ўзгармас бўлади. Полимернинг чекли бўкиши икки суюқликнинг бир-бири билан чекли аралашишига кўп жиҳатдан ўхшашдир. Кўпинча чекли бўкиш (паст молекуляр суюқликларнинг чекли эриши ҳам) тажриба шароитининг ўзгариши билан чексиз эришга (бўкишга) ўтади. Чунончи, желатина ёки агар совуқ сувда чекли бўкса, ҳарорат ошиши билан чексиз бўкади.

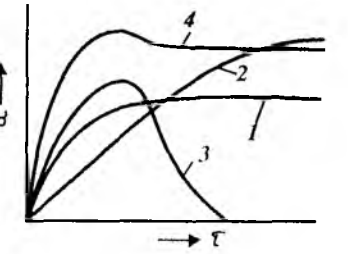
Полимер макромолекулалари орасида «кўприк боғ» деб аталувчи кўндаланг боғнинг мавжудлиги ҳам юқори молекуляр бирикманинг чекли бўкишига сабабчи бўлади. Макромолекулалар орасидаги мавжуд боғ молекулаларнинг бир-биридан ажралишига ва эритмага ўтишига тўсқинлик қилади. Аммо макромолекуланинг «кўприк» лар орасидаги қисмлари ўзаро узоқлашиши, эгилиши мумкин. Натижада эритувчи молекулалари макромолекулалар орасига кириши, яъни полимер бўкиши мумкин. Бу жараён фазовий турда бўкишга қарши куч пайдо бўлгунча давом этади. Бунга вулқонланган каучукнинг бензолда бўкиши мисол бўла олади. Макромолекулалараро кимёвий боғнинг кўпайиши билан юқори молекуляр бирикманинг эришигина эмас, ҳатто бўкиши ҳам қийинлашади (масалан, эбонит). Фазовий тўрнинг пишиқлигидан, яъни макромолекулалараро боғнинг кўплигидан эритувчи молекулалари полимер намунаси ичига кирмайди (диффузияланмайди). Бўкиш миқдорини аниқлаш мақсадида полимернинг бўкиш даражаси деган тушунчадан фойдаланилади. У $\alpha = \frac{m - m_0}{m_0}$ формула орқали аниқланади.

Бунда m_0 — полимернинг бўкишгача бўлган оғирлиги;
m — полимернинг бўкишдан кейинги оғирлиги.

Шундай қилиб, полимернинг бўкиш даражаси α бир грамм полимерга ютилган суюқлик оғирлигига тенг. Намунанинг бўкиш даражасини унинг ҳажм ўзгариши орқали ҳам аниқлаш мумкин.

Макромолекуланинг ўлчами катта бўлганлигидан полимернинг бўкиш ва эриш жараёнлари узоқ вақтга чўзилади. Полимерни маълум вақт оралиғида тарозида тортиш ёки унинг ҳажм ўзгаришини ўлчаш йўли билан полимернинг бўкиш кинетикасини ўрганиш мумкин.

57-расмда бўкиш жараёнининг кинетикасини ифодаловчи типик эгри чизиқлар келтирилган. Расмдаги 1, 2, 4-эгри чизиқлар чекли бўкишни, 3-эгри чизиқ эса чексиз бўкишни кўрсатади. Бўкиш даражасининг максимал қийматга эга бўлиш вақти турли полимерлар учун турлича эканлиги ҳам расмдан кўриниб турибди, баъзи полимерларда a_{max} тез (1-эгри чизиқ), бошқаларида эса секин (2-эгри чизиқ) ҳосил бўлади. Масалан, бир суюқликда икки полимер бўкади дейлик. T вақтдан кейин гарчи шу суюқликда 2-полимер кўп бўлса ҳам, 1-полимер 2-полимерга нисбатан кўпроқ бўкади. Шунинг учун ҳам полимернинг бўкиш миқдорини аниқлашда α нинг максимал қийматидан фойдаланилади.



57-расм.
Ҳар хил турдаги бўкиш кинетикасини ифодаловчи эгри чизиқлар.

Чексиз бўкалиган полимерлар вақт ўтиши билан эрийди (3-эгри чизиқ). Бу ҳолда гарчи эгри чизиқда максимум бўлсада, бўкиш даражасининг максимал қиймати тўғрисида фикр юритиб бўлмайди.

Баъзан чекли бўкалиган полимерлар (4-эгри чизиқ) таркибида суюқликда эрийдиган қўшилмалар бўлади. Полимерга суюқлик ютилса ҳам полимернинг массаси камаяди. Бундай полимерларда бўкиш даражасининг максимал қиймати тажриба ўтказиш лаврида қўшилмаларнинг эриш тезлигига боғлиқ бўлиб қолади.

Полимер эрувчанлигига молекуляр массанинг, эритувчи табиатининг ва ҳароратнинг таъсири. Полимер макромолекуласи билан эритувчи молекулалари орасидаги муносабатнинг макромолекула қайишқоқлигига таъсири энг муҳим аҳамиятли жараёнлардан биридир. Занжирсимон макромолекула қайишқоқлиги эркин ички айланма ҳаракатга, яъни молекулалараро таъсирга боғлиқ бўлганлиги учун полимернинг эриш жараёнида макромолекула билан эритувчи молекулалари орасида вужудга келадиган таъсир занжирсимон макромолекула қайишқоқлигига таъсир этади. Агар эриш жара-

ёнида иссиқлик эффекти мусбат бўлса, қайишқоқлик ҳам ортиши, ҳам камайиши мумкин. Шунинг учун полимернинг қуйи гомологлари иссиқлик чиқариш билан эриса, полимернинг ўзи ё бутунлай эримаслиги, ёки чекли эрийдиган бўлиши мумкин. Мисол учун триацетилцеллюлоза-тетрахлорэтан системасини кўрайлик. Қуйидаги жадвалда шу система учун тажрибада аниқланган ва назарий ҳисоблаб чиқарилган аралашув энтропияси келтирилган.

6-жадвал

Триацетилцеллюлоза-тетрахлорэтан (30°С)

$N_2 \cdot 10^5$	ΔZ_1 кал/моль	ΔH кал/моль	$T\Delta S_1$ топил кал/моль	$T\Delta S_1$ идеал кал/моль
1,73	−0,014	−0,006	0,008	0,010
3,68	−0,038	−0,015	0,023	0,022
9,03	−0,152	−0,154	−0,003	0,054
18,29	−0,403	−0,440	−0,037	0,110

Бу системада полимер макромолекуласи эритувчи молекуласи билан боғланганлиги учун унинг қайишқоқлиги соф полимердаги қайишқоқлигига нисбатан камаяди. Бу ҳол макромолекулаларнинг ўрилашиш сонини камайтиради, ҳатто таёқча ҳолатидаги молекулаларнинг эритувчидан ажралишига ва ниҳоят эриш жараёнининг тўхтаб қолишига ($T\Delta S > \Delta U$) олиб келади.

Шундай қилиб, полимер макромолекуласи билан эритувчи молекуласининг ўзаро таъсири натижасида занжирсимон макромолекуланинг қайишқоқлиги ўзгаради. Агар эриш жараёнида макромолекуланинг қайишоқлиги йўқолса, яъни эриш энтропияси кескин камайиб кетса, полимернинг эриши қийинлашади ва ҳатто мутлақо эримай қолади, агар эриш жараёнида қайишқоқлик ортса, полимернинг эриши осонлашади. Маълумки, полимер эриётганда макромолекуланинг қайишқоқлиги ўзгаради ва шу билан полимернинг эриш жараёни паст молекуляр бирикмаларнинг эришидан фарқланади. Шунинг учун ҳам молекуляр масса ошган сари по-

лимернинг эрувчанлиги камаяди; молекуляр массаси жуда катта бўлган полимерлар молекуляр массаси кичикроқ бўлган полимерларга нисбатан қийин эрийди. Полимернинг эриши эритмадаги занжирсимон бутун молекула ҳаракати билан эмас, балки бу молекуланинг қайишқоқ қисмлари ҳаракати билан боғлиқ бўлганлиги учун полимернинг молекуляр массаси термодинамик сегментнинг молекуляр массасидан ошганда полимернинг эрувчанлиги молекуляр массага боғлиқ бўлмай қолади. Масалан, молекуланинг қайишқоқлиги жуда катта, узунлиги ҳам сегментдан катта. Бу ҳолда полимернинг эрувчанлиги молекуляр массага боғлиқ бўлмайди. Бундан полимернинг юқори молекуляр фракциялари жуда суюлтирилган (бунда ҳар бир молекула алоҳида кинетик бирлик бўла олади) эритмалардангина чўкмага туширилади, деган хулоса чиқади.

Маълумки, ҳароратнинг ортиши билан модда эрувчанлиги ортади. Бу ҳол $\Delta F = \Delta U - T\Delta S$ тенгламадан яққол кўринади. Ҳақиқатан, ҳарорат ортиши билан тенгламанинг $T\Delta S$ қисми ортади. Агар маълум ҳароратда полимер эримаса, яъни $\Delta F > 0$ бўлса, ҳарорат ортиши билан тенгсизлик ишораси тескарига айланади ва натижада эрувчанлик ортади.

$$\Delta U - T_{кр}\Delta S = 0$$

тенгламадан аралашув критик ҳароратни топамиз: $T_{кр} = \Delta U/\Delta S$.

7.3. Юқори молекуляр бирикмаларнинг суюлтирилган эритмасининг баъзи хоссалари

Амалда полимер эритмаларида макромолекулаларнинг ўзаро тўқнашиши рўй бермаса, бундай эритмаларни *суюлтирилган эритма* деб қараш қабул қилинган: Полимер молекуласи узун ва қайишқоқ бўлганлиги учун молекуляр массанинг ўсиб бориши билан уларнинг маълум ҳажмда бир-бири билан учрашиш сони тез ортади. Шунинг учун ҳам полимер эритмаларининг суюлиш ва концентрлаш чегараси молекуляр массага боғлиқ. Молекуляр масса қанча катта бўлса, полимер суюлтирилган эритмасининг концентрацияси шунча кичик бўлади.

Амалда 0,1–0,01 фоизли полимер эритмалари суюлтирилган эритма деб ҳисобланади.

Полимернинг суюлтирилган эритмаларини текшириш билан полимер макромолекуласининг шаклини аниқлаш, уларнинг тармоқланиш даражаси ва характери тўғрисидаги баъзи маълумотларни олиш мумкин.

Молекуляр массани аниқлашнинг муҳим усуллари ҳам эритмаларнинг баъзи хоссаларини ўлчашга асосланган. Энди эритмаларнинг хоссаларини кўриб чиқамиз.

Осмотик босим. Вант-Гофф классик қонунига биноан суюлтирилган идеал эритманинг осмотик босими қуйидаги тенглама билан ифодаланади:

$$\pi = \frac{cRT}{M}$$

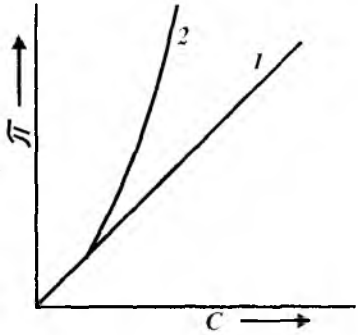
Бу ерда π — осмотик босим;
c — концентрация;
M — эриган модданинг молекуляр массаси;
R — газ доимийлиги;
T — абсолют ҳарорат.

Аммо полимер эритмалари учун Вант-Гофф қонуни юқоридаги кўринишда қўлланиши мумкин эмас. Чунки биринчидан, тажрибанинг кўрсатишича, юқори молекуляр модда эритмалари учун осмотик босим Вант-Гофф қонуни талаб қилганидан бирмунча юқори бўлади. Бу ҳолат полимер макромолекуласининг қайишқоқлиги туфайли эритмада ўзини бир неча қисқароқ молекула каби тутиши, яъни кинетик бирлик ролини барча молекула эмас, балки унинг сегменти ўйнаши билан тушунтирилади. Иккинчидан, концентрациянинг ошиши билан эритманинг осмотик босими тўғри чизиқ бўйича кўтарилмайди.

58-расмда паст молекуляр (1) ва юқори молекуляр (2) модда эритмалари концентрациясининг ортиши билан осмотик босимнинг ўзгариши кўрсатилган.

Расмдан кўриниб турибдики, паст молекуляр моддалар эритмасида осмотик босимнинг ортиши концентрацияга тўғри пропорционал, яъни бундай эритма Вант-Гофф қонунига бўйсунади. Юқори молекуляр бирикмаларда эса осмотик босим концентрацияга нисбатан тезроқ ортади. Бундай ҳолат

кўпинча полимер макромолекулаларининг сольватланиши билан тушунтирилади. Шунинг учун Вант-Гофф тенгламасида системанинг бутун ҳажми эмас, балки эффектив ҳажми олиниши, яъни эритманинг бутун ҳажмидан макромолекула ва у билан боғланган эритувчининг ҳажми чиқариб ташланиши керак. Бу ҳолда юқоридаги тенглама қуйидаги шаклга келади:



58-расм.
Эритма концентрациясининг ортиши билан осмотик босимнинг ўзгариши:
1 — паст молекуляр бирикма;
2 — юқори молекуляр бирикма.

$$\pi(v - b) = CRT \quad \text{ёки} \quad \pi = \frac{g}{M} - \frac{RT}{v - b} \qquad (1)$$

Бу ерда g — эриган полимернинг миқдори;
b — макромолекула ва у билан боғланган эритувчининг ҳажми.

Бу тенглама осмотик босимнинг концентрацияга боғлиқлигини жуда яхши тушунтиради. Тенгламадан кўриниб турибдики, полимер концентрацияси *c* нинг ортиши билан системанинг эффектив ҳажми (v – b) камаяди. Бу ҳолат шунга олиб келадики, умуман осмотик босим концентрацияга нисбатан тезроқ ортади.

(1) тенглама қатор глобуляр оқсиллар учун осмотик босимнинг концентрацияга боғлиқлигини жуда яхши кўрсатса ҳам умумий ҳолда юқори молекуляр эритмалар учун қўлланилмайди.

Юқори молекуляр модда молекулаларини узун ва қайишқоқ деб қаралса, осмотик босимнинг концентрацияга боғлиқлигини бундан ҳам яхшироқ тушунтириш мумкин.

Бундан олдинги қисмда юқори молекуляр моддаларнинг жуда суюқ эритмасида кинетик бирлик ролини бутун молекула, концентрланган эритмасида эса бу ролни унинг айрим бир бўлаги — сегменти ўйнаши кўрсатилган эди. Шу-

нинг учун концентрациянинг ортиши билан эритмадаги кинетик бирлик миқдори концентрацияга нисбатан тезроқ ортади, чунки полимер қайишқоқ молекуласининг шартли равишда бўлиши мумкин бўлган сегмент сони кўпаяди. Осмотик босим фақат эритмадаги заррача сонига боғлиқ бўлгани учун концентрация ортиши билан эритманинг осмотик босими концентрацияга нисбатан тезроқ ортади.

Мана шуларга асосланиб Флори ва Хаггинс полимерларнинг суюлтирилган эритмаси концентрацияси билан осмотик босими ўртасидаги қуйидаги назарий нисбатни аниқладилар:

$$\pi = \frac{RT}{M}c + Bc^2 + Ce^3 + \ldots \qquad (2)$$

Бу тенгламадаги с нинг куб ва ундан юқори даражадаги қийматларини эътиборга олмасак, қуйидаги тенгламага эга бўламиз:

$$\pi = \frac{RT}{M}c + Bc^2 \qquad (3)$$

Бу тенгламадаги В константа эритувчининг табиатига боғлиқ, лекин эриган модданинг молекуляр массасига боғлиқ эмас. Агар с нинг қиймати кичик бўлса, тенгламанинг ўнг томонидаги иккинчи аъзосининг қиймати нолга яқинлашади ва ифода Вант-Гофф тенгламаси шаклини олади. Хулоса қилиб шуни айтиш керакки, полимерларнинг молекуляр массасини аниқлашда осмотик босимни ўлчаш усулидан кенг фойдаланилади.

Қовушоқлик. Полимер эритмаларининг қовушоқлиги юқори молекуляр бирикмаларнинг характерли хоссаларидан ҳисобланади. Техникада ҳамда илмий текшириш ишларида кўпинча полимер эритмаларининг қовушоқлиги ўлчанади ва бу билан полимерда бўладиган барча ўзгаришлар ҳақида бошланғич маълумотлар олинади. Қовушоқликни аниқлашнинг бир неча усуллари мавжуд. Аммо бу усуллардан фойдаланилганда полимер эритмаларининг жуда юқори қовушоқликка эгалиги учун маълум қийинчиликларга учраймиз. Жумладан, қовушоқликни капилляр вискозиметрлар билан аниқлашнинг энг кенг тарқалган усули фақат суюлтирилган эритмалар (бунда концентрация 1 фоиздан ортиқ бўлмаслиги шарт) учун қўлланилади.

Юқори концентрацияли эритмаларнинг қовушоқлигини ўлчаш учун одатда шарикли вискозиметрлардан фойдаланилади. Бўккан полимерларнинг қовушоқлигини бу усуллар ёрдамида аниқлаш мумкин эмас. Бу ҳолда бўккан полимерларнинг пластик оқиши тўғрисида гапириш керак. Пластик оқиш Геплер консистометри типидаги асбобларда аниқланади.

Ҳозиргача тўпланган экспериментал маълумотлардан маълум бўлишича юқори молекуляр модда эритмаларининг қовушоқлиги қуйидаги ўзига хос хусусиятларга эга.

1. Полимер эритмаларининг қовушоқлиги одатда паст молекуляр бирикмалар эритмаларининг ва коллоид эритмаларнинг қовушоқлигидан бирмунча юқори бўлади.

2. Бундай моддаларнинг суюлтирилган эритмаларигина Ньютон ва Пуайзель қонунларига бўйсунади, яъни уларнинг қовушоқлиги босимга боғлиқ бўлмайди.

3. Юқори молекуляр бирикма эритмаларининг қовушоқлиги Эйнштейн қонунига бўйсунмайди ва концентрация ортиши билан ортиб боради.

Нима учун полимер эритмалари шунчалик катта қовушоқликка эга бўлади деган масала олимларни кўпдан бери қизиқтириб келади.

Аввало полимер эритмаларининг катта қовушоқликка эга эканлигини полимер макромолекуласининг гўё бундай эритмаларда сольватланиши ёки мицелла ҳосил қилиши билан тушунтирганлар.

Аммо кейинги йилларда макромолекулалар нисбатан жуда оз сольватланиши маълум бўлди. Шундан сўнг эритма қовушоқлигининг барча хусусиятлари макромолекуланинг занжирсимон тузилиши ва уларнинг катта ўлчамли бўлишига боғлиқ эканлигига қатъий ишонч ҳосил этилди.

Таркибида йирик заррача ёки катта молекула бўлган эритмалар қовушоқлигига гидродинамика нуқтаи назаридан қараш мумкин. Чунки эриган полимернинг узун занжирсимон молекулалари суюқликнинг оқишига гидродинамик қаршилик кўрсатади, суюқлик молекуласи полимер занжирини эгиб, ўз ҳаракатини секинлаштиришга мажбур бўлади.

Полимер эритмаларининг Пуайзель тенгламасидан четга чиқиш сабаблари юқорида айтилганлар билан чамбарчас боғлиқ. Маълумки, қовушоқликни капиляр асбоблар ёрдамида аниқлаш қовушоқликни капиллярдан ўтувчи суюқлик

тезлиги билан боғлиқлигини кўрсатувчи Пуайзель тенгламасига асосланган:

$$\frac{Q}{T} = \frac{\pi r^4 P}{8 l \eta} \qquad (1)$$

Бунда P — гидростатик босим;

Q — капиллярдан T вақт оралиғида оқиб ўтган суюқлик миқдори;

r — капилляр радиуси;

l — капилляр узунлиги;

η — системанинг абсолют қовушоқлиги.

Эритма қовушоқлигининг эритувчи қовушоқлигига нисбати нисбий қовушоқлик дейилади ва қуйидаги тенглама билан ифодаланади:

$$\eta_{\text{нисбий}} = \frac{\eta_{\text{эритма}}}{\eta_{\text{эритувчи}}} = \frac{T_{\text{эритма}}}{T_{\text{эритувчи}}} \cdot \frac{P_{\text{эритма}}}{P_{\text{эритувчи}}}$$

Агар $P_{\text{эритма}} = P_{\text{эритувчи}}$ бўлса, бу ифода қуйидагича соддалашади:

$$\eta_{\text{нисбий}} = \frac{T_{\text{эритма}}}{T_{\text{эритувчи}}}$$

Агар юқоридаги шартлар сақланса ва суюқлик оқими ламинар бўлса, $\eta_{\text{нисбий}}$ учун олинадиган қиймат қовушоқлик ўлчанаётган вақтдаги абсолют босимнинг қийматига боғлиқ бўлмайди. P нинг қиймати оқиш тезлиги dQ/dT ни белгилагани учун нисбий қовушоқлик ҳам оқиш тезлигига боғлиқ эмас деб айтиш мумкин. Ҳақиқатан ҳам кўпчилик паст молекуляр суюқликлар учун шундай ҳол рўй беради.

Юқори молекуляр бирикма эритмаларида эса юқоридаги қоидадан четга чиқиш кузатилади: тажрибада топилган нисбий қовушоқликнинг қиймати босим ортиши билан камаяди.

Полимер эритмаларининг Пуайзель тенгламасидан бундай четга чиқишининг икки хил сабаби бор: биринчидан, эритмадаги шар шаклида чигаллашиб кетган макромолекула оқиш вақтида ростланади ва оқим йўналиши бўйича ориентацияланади. Натижада оқимга кўрсатиладиган қаршилик ва қовушоқлик камаяди.

Иккинчидан, концентрланган эритмалардаги макромолекулалар бир-бирига яқинлашади ва ассоцият ҳосил бўлади, бу эса оқимга кучли қаршилик кўрсатади. Босимнинг ортиб бориши ва оқимнинг тезлашиши бундай тузилишни бузади ва оқимга бўлган қаршилик, яъни қовушоқлик камаяди.

Ҳароратнинг ошиши билан микроброун ҳаракатининг интенсивлиги ортади ва юқорида айтилган тузилишнинг ҳосил бўлишига қаршилик қилади, натижада юқори ҳароратларда Ньютон ва Пуайзель қонунларидан кам четланиш бўлади. Бундан ташқари ҳароратнинг ортиши билан системанинг ички ишқаланиш коэффициенти камаяди. Қовушоқлик коэффициентининг η ҳароратга боғлиқлиги қуйидаги тенглама билан ифодаланиши мумкин:

$$\eta = A^{\frac{E}{RT}} \qquad (2)$$

Бунда А — доимий қиймат;

Е — активация энергияси, яъни бир молекуланинг иккинчи молекула устидан ҳаракат қилиши учун сарф қилинадиган иш;

R — газ доимийлиги;

Т — абсолют ҳарорат.

Т қанча катта бўлса, E/RT ифода — эритманинг қовушоқлиги шунча кам бўлади. Бу ерда шуни ҳам айтиш керакки, эритма ҳароратининг ортиши доим полимер моддалар қовушоқлигининг камайишига олиб келавермайди. Баъзи ҳолларда ҳароратнинг ортиши билан қовушоқлик ортиши ҳам мумкин, чунки микроброун ҳаракати оқимдаги узун молекула занжирларининг ориентацияланишига халақит беради.

Полимер эритмалари қовушоқлигининг концентрацияга боғлиқлиги ҳам жуда характерлидир. Бу боғлиқлик график равишда 59-расмда кўрсатилган.

Шу расмнинг ўзида солиштириш учун схематик тарзда паст молекуляр моддалар қовушоқлигининг концентрацияга боғлиқлиги ҳам ифода этилган. Бунда полимернинг фақат жуда суюлтирилган эритмасидагина қовушоқликнинг концентрация билан тўғри чизиқ бўйича боғланганлиги кўриниб турибди. Бу боғланиш Эйнштейннинг машҳур вискозиметрик тенгламаси билан ифодаланади:

$$\eta = \eta_0(1 + 2{,}5\frac{V_1}{V_2}) \qquad (3)$$

Бунда η_0 — эритувчининг қовушоқлиги;

V_1 — эриган моддaнинг ҳажми;

V_2 — жуда суюлтирилган эритманинг (уларнинг концентрацияси 0,1–0,5 фоиздан ошмаслиги керак) ҳажми.

Концентрация 0,5% дан ортиши билан полимер эритмалари Эйнштейн тенгламасидан жиддий четлашади. Аслида эса полимер эритмаларига оид асосий тушунчаларни назарий анализ қилишда қуйидаги шарт-шароитлар мавжуд бўлиши керак:

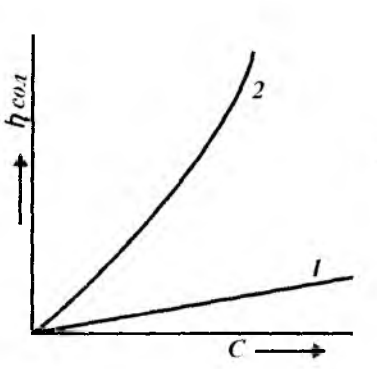
1) эриган модда заррачаси шарсимон шаклга эга бўлиши ҳамда у эритувчи билан таъсирлашмаслиги керак;

2) эриган модда заррачалари оралиғи шунчалик катта бўлиши керакки, улар орасида ўзаро таъсир бўлмасин;

3) дисперс фазанинг ҳажми системанинг умумий ҳажмига нисбатан сезиларсиз бўлиши керак.

Маълумки, санаб ўтилган шартлардан биринчиси полимер эритмалари учун қўлланилмайди, чунки полимер макромолекулалари чўзилган шаклга эга бўлиб, улар узунлигининг кўпдаланг кесим юзига нисбати жуда катта бўлади.

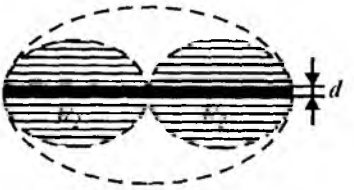
Эйнштейн тенгламаси полимер эритмалари учун қўлланилганда юқорида айтиб ўтилган иккинчи шартнинг бажарилмаслигига эритма концентрациясининг бир оз ортиши билан молекулалар орасида ўзаро таъсир кучнинг пайдо бўлиши сабаб бўлади. Ҳақиқатан, полимер молекулаларининг бир-бири билан таъсир этиш шароитини аниқлашда кинетик бирликнинг иссиқлик ҳаракатида фақат уларнинг фазода бир ердан иккинчи ерга кўчишини эмас, балки қандайдир ўқ атрофида айланишини ҳам назарда ту-



59-расм.
Қовушоқликнинг эритма концентрациясига боғлиқлиги:
1 — паст молекуляр модда;
2 — юқори молекуляр модда.

нии керак. Шу билан бирга чизиқсимон молекуланинг айланаётгандаги таъсир этиш майдони унинг узунлиги функцияси бўлиб ҳисобланади.

Бу функциянинг ифодаси турли муаллифлар томонидан турлича талқин этилади. Штаудингер молекуланинг бир-бирига таъсир этиш майдонини текис цилиндр шаклида деб, уни қуйидагича ифодалайди:



60-расм.
Юқори молекуляли бирикма эритмасининг концентрацияга боғлиқлиги.

$$\varphi = \pi \frac{l^2}{4} d \qquad (4)$$

Бунда d — цилиндрнинг баландлиги, у молекуланинг кўндаланг кесимига тенг;

l — диаметр бўлиб, у молекуланинг узунлигига тенг.

Бошқа олимлар бу майдонни эллипсоид $\varphi = \pi a^2 l^2$ шаклида ифодалайди.

Агар молекуланинг қайишоқлиги эътиборга олинса, макромолекулалар таъсир майдонининг шакли бундан ҳам мураккаброқ бўлади, аммо функциянинг умумий кўриниши $\varphi = kl^n$ да сақланади.

Шундай қилиб, маълум концентрацияли эритмадаги полимер макромолекуласи эгаллаган эффектив ҳажм худди шундай концентрацияли эритмадаги паст молекуляр бирикма молекулалари эгаллаган ҳажмдан бирмунча катта бўлади. Бу схематик тарзда 60-расмда жуда яхши кўрсатилган. Узунлиги l ва қалинлиги d бўлган юқори молекуляр бирикма молекуласини олайлик. Бу молекуланинг таъсир этиш майдони эллипсоидни ташкил этсин. Агар бундай эллипсоид ичига икки кичик молекуляр массага эга бўлган молекуланинг таъсир майдонига тенг келувчи икки эллипсоид чизсак, расмдаги штрихланган қисм бу икки системанинг эффектив ҳажмлари фарқига тенг бўлади.

Равшанки, молекула узунликлари орасидаги фарқ қанча катта бўлса, эффектив ҳажмлар орасидаги фарқ шунча катта бўлади. Демак, юқорида айтиб ўтилган Эйнштейн шарт-

ларининг иккинчиси полимернинг жуда суюлтирилган эритмаларида бузила бошлайди.

0,1–0,2 фоизли эритмаларда айрим молекулаларнинг бир-бирига таъсир майдонлари бир-бири билан кесишади. Макромолекула эритмада думалоқ шаклида бўлиб, ўзида кўп миқдорда эритувчини сақлайди. Полимер билан геометрик бириккан эритувчининг мана шу ҳажмини ҳам дисперс фаза ҳажмига киритиш лозим. Шу сабабга биноан дисперс фазанинг ҳажми системанинг умумий ҳажмига нисбатан бирмунча катта бўлади ва Эйнштейн тенгламасининг учинчи шарти бажарилмайди.

Полимер эритмаларининг Эйнштейн тенгламасидан четланиш сабаблари кўриб чиқилгач, шуни қатъий айтиш мумкинки, четланиш молекуланинг шакли ва катта-кичиклиги билан чамбарчас боғлиқ бўлади.

Эритмалардаги макромолекулаларни қаттиқ таёқча шаклида деб ҳисоблаган Штаудингер суюлтирилган эритмаларнинг қовушоқлиги билан концентрацияси орасида қуйидаги боғланиш борлигини кўрсатади:

$$\eta_{сол} = K_m MC \qquad (5)$$

Бунда K_m — ҳар бир гомологик қатор учун ўзгармас сондир;

M — эриган полимернинг молекуляр массаси;

C — эритманинг асосий моль билан ифода қилинган концентрацияси.

Бу тенгламадаги солиштирма қовушоқлик ($\eta_{сол}$) тоза эритувчига полимер қўшилгандаги қовушоқликнинг нисбий ортишидан иборат.

Солиштирма қовушоқлик сон жиҳатдан қуйидаги тенглама билан ифода этилиши мумкин:

$$\eta = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \frac{\eta}{\eta_0} - 1 = \eta_{нисбий} \qquad (6)$$

Бунда η — эритма қовушоқлигининг коэффициенти

η_0 — эритувчи қовушоқлигининг коэффициенти;

$\eta_{нисбий}$ — эритманинг нисбий қовушоқлиги.

Агар (5) тенгламанинг иккала қисми С га бўлинса, қуйидаги тенгламага эга бўламиз:

$$\frac{\eta_{сол}}{C} = K_m M$$

$\frac{\eta_{сол}}{C}$ нинг қиймати келтирилган қовушоқлик деб аталади.

Бу тенглама келтирилган қовушоқлик билан полимернинг молекуляр массаси орасидаги тўғри чизиқли боғланишни кўрсатади.

Бу тенгламадан яна шуни кўриш мумкинки, молекуляр массаси доимий бўлгани сабабли биргина полимер учун келтирилган қовушоқлик концентрацияга боғлиқ бўлмаслиги керак. Бу 61-расмда тўғри чизиқ билан кўрсатилган. Бу тенгламани текшириш мақсадида парафин полимер гомологик қаторнинг қуйи аъзолари билан Штаудингер олиб борган ишлар у таклиф этган бу тенгламанинг тўғри эканлигини тасдиқлади.

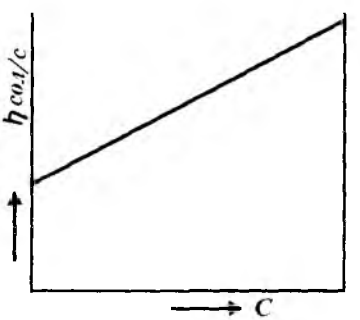
Аммо Штаудингер ва бошқа олимларнинг кейинги олиб борган ишлари полимер эритмалари молекуляр массасининг бир оз ошиши билан бу тенглама ўз кучини йўқотишини кўрсатди.

61-расмдаги эгри чизиқнинг кўрсатишича, эритма концентрациясининг ортиши билан келтирилган қовушоқлик ортади.

Эритма концентрациясининг ортиши билан келтирилган қовушоқликнинг ортиши макромолекулалар ўзаро таъсири ҳисобига бориши керак.

Кейинги текширишлар шуни кўрсатадики, жуда кўп ҳолларда Штаудингер тенгламасидаги K_m доимийси полимернинг молекуляр массасига боғлиқ бўлиб молекуляр массанинг ортиши билан камаяди.

Штаудингер фикрича, молекуляр массанинг ортиши



61-расм.
Келтирилган қовушоқликнинг эритма концентрациясига боғлиқлиги

билан макромолекула кўп тармоқланади ва натижада K_m ўзгаради. Аммо чизиқсимон молекулаларнинг молекуляр массаси нинг ортиши билан K_m нинг камайиши ҳам исботланган. Бинобарин, K_m молекуляр массанинг ортиши туфайли макромолекуланинг тармоқланганлиги учун эмас, балки узунроқ макромолекулаларнинг кучли букилувчанлиги ва бунинг натижасида оқишга кам қаршилик кўрсатиши билан ўзгаради.

Хагинс гидродинамик омил ва полимер молекуласи қайишқоқлигини ҳисобга олган ҳолда эритмаларнинг солиштирма қовушоқлиги назарий йўл билан ўз ечимини топди. Бунда Хагинс занжирнинг суюқлик оқимига кўрсатаётган қаршилигини занжирнинг шаклига боғлиқ деб ҳисоблади. Агар занжирлар таёқча шаклида бўлса, улар суюқликка тартибсиз жойлашиб, суюқлик ҳаракатига максимал қаршилик кўрсатади. Агар занжирлар қайишқоқ ҳамда эритмада шарсимон шаклга эга бўлса, оқимга минимал қаршилик кўрсатади. Демак, эритманинг солиштирма қовушоқлигига фақат полимер концентрацияси билан молекуляр массаси эмас, балки унинг эритмадаги шакли ҳам таъсир этади.

Хагинс тенгламаси қуйидаги кўринишга эга:

$$\eta_{сол} = \frac{\eta}{6690} Nl^2 a\beta \infty \cdot n \cdot C$$

Бунда $\eta_{сол}$ — эритманинг солиштирма қовушоқлиги;

N — Авагадро сони;

n — звенолар сони;

a — радиус;

l — узунлик;

∞ — звенолар орасидаги бурчак функцияси;

C — эритма концентрацияси.

Занжир тамоман тўғриланганда бу тенглама Штаудингер тенгламаси ҳолига келади:

$$\eta_{сол} = K_m MC$$

Демак, биринчидан, полимер қайишқоқлигини кўрсатувчи Хагинс тенгламаси бирмунча умумий тенглама ҳисобланади, иккинчидан, занжирлар таёқсимон шаклга қанчалик яқинлашса, Штаудингер тенгламаси шунча тўғри бўлади. Агар полимернинг занжири қайишқоқ бўлса, бу тенглама орқали топилган $\eta_{сол}$ нинг қиймати анча нотўғри бўлади.

8-боб
ПОЛИМЕРЛАРНИНГ МОЛЕКУЛЯР МАССАСИ ВА ПОЛИДИСПЕРСЛИГИ

Юқори молекуляр бирикмаларнинг паст молекуляр моддалардан фарқ қилувчи асосий хусусиятларидан бири уларнинг катта молекуляр массага эга бўлишидир. Молекуляр масса полимерлар учун энг муҳим константа бўлиб, ҳар бир юқори молекуляр бирикмага тўла таъриф бериш учун зарурдир.

Полимерларни қайта ишлаш ва уларни эксплуатация қилиш жараёни вақтида содир бўлувчи ўзгаришларни молекуляр масса орқали аниқлаш мумкин.

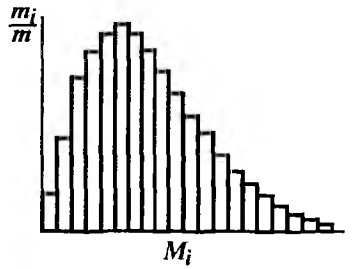
Молекуляр масса модданинг оқувчанлик ҳарорати чегараси — бўкиш ва эрувчанлик каби хоссаларни белгилайди. Молекуляр массасининг қиймати полимерларнинг механик хоссаларига, жумладан, пишиқлиги, деформацияланиши ва эластиклигига катта таъсир кўрсатади.

Паст молекуляр бирикмаларнинг молекуляр массаси ҳақидаги оддий ва аниқ тушунчалар юқори молекуляр бирикмаларда мураккаблашади. Чунки бу синф моддалари ўзига хос хоссаларга, жумладан, полидисперсликка эга.

Полидисперсликни ўрганиш катта назарий ва амалий аҳамиятга эга. Полидисперслик полимерланиш ёки поликонденсатланиш реакциялари механизмига, унинг тугалланишига, полимернинг қайта ишланиш усулига, унинг деструкциясига ва эскиришига боғлиқ.

Тажрибаларда полидисперслик полимерни фракцияларга ажратиш йўли билан аниқланади. Фракцияларга ажратиш икки типга бўлинади: препаратив фракциялаш, бунда фракциялар ажратиб олиниб, уларнинг хоссалари текширилади; аналитик фракциялаш, бунда алоҳида фракциялар ажратиб олинмай туриб тақсимланиш эгри чизиғи олинади.

Фракциялаб чўктириш, фракциялаб эритиш, фракциялаб тақсимлаш ва бошқалар препаратив фракциялаш дейилади. Турбудиметрик титрлаш, ультрацентрифугалаш седиментацион мувозанатни аниқлаш, нур тарқалишини ўрганиш кабилар аналитик фракциялашнинг энг муҳим усуллари ҳисобланади.



62-расм.
Полимернинг молекуляр масса жиҳатидан тақсимланиши.

Юқорида айтилган усуллар-нинг деярли барчаси полимерларнинг эрувчанлигига асосланган-дир.

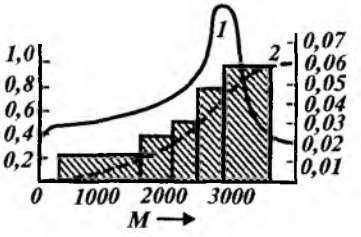
Маълумки, полимерга маълум миқдорда эритувчи қўшилса, паст молекуляр массага эга бўлган полимер гомологлари биринчи навбатда эритмага ўтади. Агар полимер эритмасига чўктирувчи қўшилса, юқори молекуляр массага эга бўлган фракциялар аввал чўкади.

Фракциялар сонининг ортиши билан полимерни ажратиш аниқлиги ортади. Одатда полимерлар йигирма-ўттиз фракцияга бўлинади. Шуни эсда тутиш керакки, эритиб ҳамда чўктириб фракцияларга ажратиш орқали таркибида бир хил узунликка эга бўлган молекулалар бор фракцияларни ажратиб олиш мумкин эмас, чунки занжир узунликлари орасидаги фарқнинг камайиши билан эрувчанлик орасидаги фарқ жуда камайиб кетади.

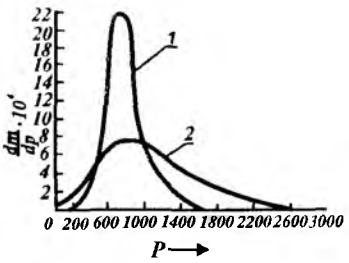
Полимернинг полидисперслиги одатда график шаклда берилади, чунки бу усул фракциялаш натижаларини жуда яхши кўрсатади (62-расм).

Фракциялашда олинган маълумотлар бўйича молекуляр массанинг тақсимланиш эгри чизиғини чизиш учун ордината ўқига ҳар бир фракция оғирлигининг полимер оғирлигига нисбати m_i/m, абсцисса ўқига шу фракциянинг молекуляр массаси M қўйилади.

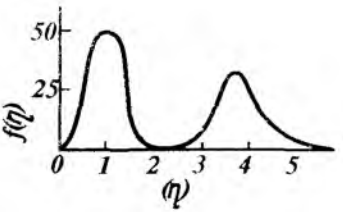
Бунда ҳар бир фракцияга тўрт бурчак тўғри келади. У M_{i-1} дан M_i гача молекуляр массага эга бўлган макромолекулаларнинг нисбий масса қисмини билдиради.



63-расм.
Фракцияланишнинг график орқали ифодаланиши:
1 — тақсимланишнинг дифференциал эгри чизиғи; *2* — тақсимланишнинг интеграл эгри чизиғи. Бу мисолда ўртача полимерланиш даражаси 800 га тенг.



64-расм.
Нитроцеллюлоза ва полистиролнинг молекуляр масса жиҳатидан тақсимланиши:
1 — нитроцеллюлоза;
2 — полистирол.



65-расм.
Полициклогексилметакрилатнинг тақсимланиш эгри чизиғи.

63-расмда кўрсатилган интеграл тақсимланиш эгри чизиғи деб аталадиган эгри чизиқ шу полимер гомологларининг оғирлик қисмларини нисбий тақсимланишини кўрсатади.

Интеграл тақсимланиш эгри чизиғи дифференциалланади ва бу дифференциал билан M, 1/m, dmi/dM координаталар ёрдамида дифференциал тақсимланиш эгри чизиғи чизилади. Экспериментал маълумотларга асосланиб тузилган дифференциал тақсимланиш эгри чизиғи интеграл эгри чизиқ каби полимернинг молекуляр массаси жиҳатидан тақсимланишини жуда яхши кўрсатади.

64-расмда турли полимерлар учун дифференциал тақсимланиш эгри чизиқлари берилган.

Одатда тақсимланиш эгри чизиғи битта максимумга эга, аммо иккита максимумга эга бўлган ҳоллар ҳам маълум. Масалан, маълум шароитда олинган полициклогексилметакрилатнинг тақсимланиш эгри чизиғи иккита максимумга эга (65-расм).

8.1. Ўртача молекуляр масса

Юқори молекуляр бирикмалар полидисперс бўлгани туфайли уларнинг молекуляр массаси, юқорида айтиб ўтилганидек, ўртача қийматда олинади. Одатда икки типдаги: ўртача ададий M_n ва ўртача вазний M_w молекуляр масса аниқланади.

Полимернинг маълум концетрацияли эритмасидаги макромолекулалари сонини аниқлаш билан ўртача ададий молекуляр масса топилади. Ўртача ададий молекуляр масса қиймати қуйидагича ифодаланади:

$$M_n = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i}$$

Бунда n_i — молекуляр масса M_i бўлган молекулалар сони.

Осмотик босим ва кимёвий усуллар ёрдамида топилган молекуляр масса ўртача ададий молекуляр масса бўлади. Нур тарқалиши ва седиментацион мувозанат бўйича молекуляр массани аниқлаш усуллари полимерларнинг ўртача вазний молекуляр массаси тўғрисида маълумот беради, чунки бу усуллар билан ўрганиладиган полимерларнинг хоссалари фақат концентрацияга эмас, балки полимер молекулаларининг массасига ҳам боғлиқ. Ўртача вазний молекуляр масса умумий тарзда қуйидагича ифодаланади:

$$M_w = \frac{\sum w_i M_i}{\sum w_i} = \frac{\sum w_i M_i}{\sum n_i M_i}$$

Бунда w_i — молекуляр массаси M_i бўлган фракциянинг массаси.

Шундай қилиб, қўлланилган усулга қараб, молекуляр массанинг ўртача қийматини икки хил ифодалаймиз. Бу ўртача қийматлар монодисперс маҳсулот учун ўзаро тенг, яъни $M_i = M_w$. Аммо полидисперс маҳсулотлар учун молекуляр массанинг ўртача ададий қиймати ўртача вазний қийматига нисбатан доимо кичик бўлади, чунки ўртача вазний молекуляр масса полидисперслик ортиб бориши билан ортиб боради.

Алоҳида фракцияларнинг молекуляр массалари бир-биридан қанча кўп фарқ қилса ҳамда бу фракцияларнинг ўзаро нисбатлари қанча катта бўлса, ўртача ададий ва ўртача вазний молекуляр массалар орасидаги фарқ шунча катта бўлади. Шунинг учун кўпинча юқори молекуляр бирикмаларнинг полидисперслигини ифодалаш учун M_w/M_n нисбатдан фойдаланилади, бу нисбат полидисперслик кўрсаткичи ёки полидисперслик коэффициенти деб аталади.

Ўртача ададий ва ўртача вазний молекуляр массаларни солиштириш учун текширилаётган маҳсулотнинг полидис-

перслик даражаси ҳақида фикр юритилади. Юқори молекуляр бирикманинг полидисперслиги маълум бўлса, M_w ва M_n лар аниқланади. M_w ва M_n қийматлар орасидаги фарқ макромолекулаларнинг тармоқланганлигини кўрсатади.

Юқорида кўриб ўтилган M_w ва M_n лардан ташқари яна ўртача вискозиметрик молекуляр массадан ҳам фойдаланилади:

$$M_v = \left[\frac{\sum w_i M_i^{\alpha}}{\sum w_i} \right]^{1/\alpha}$$

Бунда α — эритмалаги молекула шаклини ифодаловчи коэффициент.

Идеал қайишқоқ молекулалар учун $\alpha = 1/2$, чегарали қайишқоқ молекулалар учун а > 1/2.

Шунинг учун вискозиметрик усулда топилган ўртача молекуляр масса умумий ҳолда ўртача ададий ва ўртача вазний молекуляр массаларнинг ҳеч бирига тенг бўлмайди, лекин $\alpha = 1$ бўлганда у ўртача вазний молекуляр массага тенг бўлади.

Кўпчилик полимерлар учун α нинг қиймати 1 ва 1/2 орасида бўлади. Шунинг учун вискозиметрик усулда топилган ўртача молекуляр масса M_w ва M_n ўртасидаги оралиқда бўлиб, M_w га яқинроқ бўлади.

Ўртача ададий молекуляр массани аниқлаш. Молекуляр массани осмотик босим орқали аниқлаш. Суюлтирилган эритмаларнинг осмотик босимини ўлчаш полимерларнинг ўртача сон молекуляр массасини аниқлашнинг кенг тарқалган усулларидан бири ҳисобланади.

Полимер эритмалари осмотик босимининг тенгламаси қуйидагича ифодаланади:

$$\pi = \frac{RT}{M} C + bC \qquad \text{ёки} \qquad \frac{\pi}{C} = \frac{RT}{M} + bC$$

Бунда π — осмотик босим;

C — концентрация;

M — эриган модда молекуляр массаси;

K — газ доимийлиги;

T — абсолют ҳарорат;

b — эритувчининг табиатига боғлиқ бўлган константа.

Бу тенглама график усулда полимер молекуляр массасини осонликча аниқлашга имкон берувчи тўғри чизиқ тенгламасидан иборатдир. Полимернинг бир неча суюлтирилган эритмаси (масалан, 100 см^3 эритувчидаги 0,5 грамм полимер) учун осмотик босим топилади ва олинган натижа С нинг π/C га боғлиқлиги шаклида графикка қўйилади (66-расм).

Бу боғланиш одатда тўғри чизиқ билан ифодаланади ва тўғри чизиқ ордината ўқи билан кесишгунча экстраполяция қилинади. Ордината ўқида кесилган қисм RT/M та тенг. b тўғри чизиқнинг ордината ўқи билан кесишишида ҳосил бўлган тангенс бурчаги билан аниқланади.

7-жадвал

Тоза фракциялар бинар системаларининг ўртача вазний ва ўртача ададий молекуляр массаси ҳамда полидисперслик даражаси

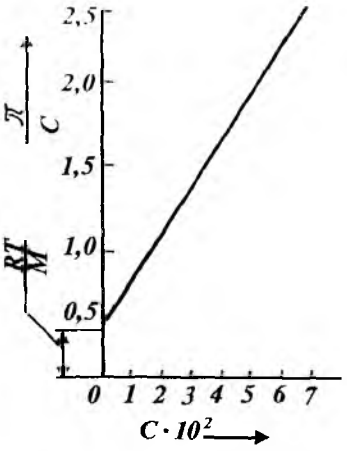
Аралашмалар	f1. 100%	M1	f2. 100%	M2	Ҳисоб бўйича		
					Mn	Mw	Mw/Mn
1	99	100000	1	10000	92000	99100	1,08
2	90	100000	10	10000	52500	91000	1,73
3	99	100000	1	1000	50000	99000	1,98
4	50	100000	50	10000	18200	55000	3,02
5	50	100000	50	1000	1980	50500	25,50

b нинг топилган қиймати тенгламага қўйилади ва молекуляр масса π/C нинг C→0 га ўтиш қийматидан ҳисоблаб чиқарилади.

67-расмда полиметилметакрилатнинг турли эритувчилардаги эритмалари учун С нинг π/C га боғлиқлиги кўрсатилган. Расмдан кўриниб турибдики, эритувчининг табиати С нинг π/C га боғланиш характерига бирмунча таъсир этади, аммо π/C нинг сўнгги қиймати, яъни C→0 бўлгандаги қиймати барча эритувчилар учун бир хил.

Осмотик босим махсус адабиётларда тўла ёзилган турли осмометрлар ёрдамида ўлчанади. Бундай осмометрлардан бири 68-расмда схематик тарзда берилган.

Икки камера: уларнинг бирида эритувчи, иккинчисида эритма бор. Улар ВВ' ярим ўтказгич мембрана ёрдамида бир-биридан ажратилган. А ва Б най камералар билан бирлаштирилган бўлиб, осмотик босимни ўлчаш учун хизмат қилади.

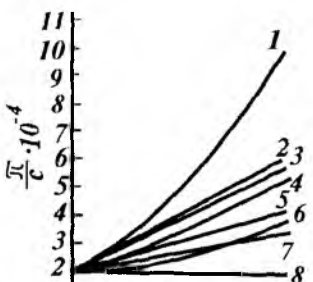


66-расм.

Юқори молекуляр модда эритмалари учун $\frac{\pi}{C}$ нинг С га боғлиқлиги.

Найлардаги суюқликларни бир хил баландликда сақлаш учун зарур бўлган Б найдаги суюқликка тушаётган ташқи босимнинг қиймати эритманинг осмотик босимига тенг. Осмотик босимни ўлчашнинг бундай усули одатда «динамик мувозанат усули» деб аталади. Бошқа бир усулда эса ярим ўтказгич мембрана орқали эритувчининг эритмага ўтиши билан найлардаги суюқлик баландликлари ўзгаради. Бу баландликлар орасидаги фарққа тўғри келувчи гидростатик босим эритманинг осмотик босимига тенг. Осмотик босимни ўлчашнинг бу усули «статистик мувозанат усули» деб аталади.

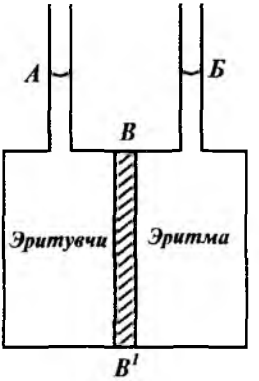
Осмотик босим кичик (ўртача ададий молекуляр массаси 500000



67-расм.

Полиметилакрилатнинг турли эритувчилардаги эритмалари учун $\frac{\pi}{C}$ нинг С га боғлиқлиги:

1 — хлороформда; *2* — диоксанда; *3* — бензолда; *4* — тетрагидрофуранда; *5* — толуолда; *6* — ацетонда; *7* — диэтилкетонда; *8* — м-ксилолдаги эритмаларда.



68-расм. Осмометр.

дан кам ёки эритма жуда суюлтирилган) бўлганида суюқликнинг баландлиги аниқланмайди, балки суюқлик тортилади. Бунда баландликлар орасидаги фарқ аниқроқ ўлчанади ва молекуляр масса 1000000 етганда ҳам (бу қиймат шу усул учун энг юқори чегара) ўлчашни давом эттириш мумкин.

Осмометрияда ишлатиладиган мембраналар тўла маънодаги ярим ўтказгич эмас. Полимерларни ўтказмайдиган, лекин эритувчини керакли тезликда ўтказадиган мембраналарни танлаш ниҳоятда қийин. Полимернинг мембрана орқали диффузияланиши осмометрия усулини чегаралаб қўяди ва бу усулни қўллаш мумкин бўлган молекуляр массанинг қуйи чегарасини (30000 атрофида) белгилаб беради.

Шундай қилиб, ўртача ададий молекуляр массани топишнинг осмометрик усули 40000—1000000 молекуляр масса интервалида қўлланиши мумкин. Молекуляр массани бу интервалда топиш усули ҳозиргача мавжуд бўлган барча усуллар орасида энг аниғи ҳисобланади.

Қолдиқ группаларни аниқлаш усули билан молекуляр массани топиш. Агар чизиқсимон полимер занжири охирларида миқдори кимёвий усуллар ёрдамида аниқланиши мумкин бўлган группалар бўлса, кимёвий таҳлил маълумотлари асосида полимернинг ўртача ададий молекуляр массасини ҳисоблаб чиқариш мумкин:

$$Mn = \frac{Z}{n_2}$$

Бунда Z — ҳар бир макромолекуладаги қолдиқ группалар сони;

n_2 — 1 грамм намунадаги қолдиқ группаларнинг грамм-эквивалент сони.

Бу усул ёрдамида молекуляр массаси 20000 гача бўлган полимерларнинг молекуляр массасини аниқлаш мумкин.

Молекуляр массаси жуда юқори бўлган полимерлардаги қолдиқ группалар концентрацияси шунчалик камайиб кета-

лики, уни бу усул ёрдамида аниқ ўлчаб бўлмайди. Бундай камчиликдан қатъи назар, бу усул конденсацион усул билан олинган полимерларнинг молекуляр массасини аниқлашда жуда муҳим роль ўйнайди. Конденсацион усул билан олинган полимерлар таркибида кўпинча кислотали ёки ишқорий характер ҳамда кучли реакцион қобилиятга эга бўлган функционал группалар бўлади. Мисол тариқасида полиэфирларнинг карбоксил группаларини ёки полиамидларнинг амин группаларини келтириш мумкин. Бундай группалар, айниқса, титрлаш билан жуда осон аниқланади. Чизиқсимон конденсацион полимерларнинг молекуляр массаси одатда 20000 дан кам бўлади. Шунинг учун бундай полимерларнинг молекуляр массаларини ушбу усул билан аниқлаш анча қулайдир.

Қолдиқ группаларни аниқлаш усули билан фақат молекуляр массаларгина аниқланмай, балки полимернинг тармоқланганлик даражаси ҳам аниқланади.

Масалан, полимер тармоқланган занжирга эга бўлса, кимёвий анализ ёрдамида қолдиқ группаларнинг умумий сонини ва осмометрия усулида полимернинг ўртача сон молекуляр массасини ўлчаш билан битта макромолекулага тўғри келувчи қолдиқ группалар сонини ҳисоблаб чиқариш мумкин. Шундай усул билан топилган қолдиқ группалар сони полимернинг тармоқланиш даражаси ўлчами бўлиб ҳисобланади. Жуда кам полимерларнингтина молекуляр массаси бу усул билан аниқланади.

Кам қўлланилишига қарамай бу усул қатор афзалликларга эга. Биринчидан, бу усул оддий бўлгани учун мураккаб ва қимматбаҳо асбоблар талаб этилмайди. Иккинчидан, бир неча концентрациялардагина ўлчаб олинган қийматларни экстраполяция қилишнинг ўзи кифоя. Чексиз суюлтиришгача ўлчашнинг ҳожати йўқ. Учинчидан, бу усулни молекуляр массаси 20000 дан кам бўлган намуналар учун қўллаш қулай.

Ўртача вазний молекуляр массани аниқлаш. Седиментация ёрдамида молекуляр массани аниқлаш. Маълумки, суспензиядаги заррачалар вақт ўтиши билан ўзининг оғирлик кучи таъсирида чўкади, яъни *седиментация* ҳодисаси юз беради. Седиментация тезлигини ўлчаб, суспензиядаги зар-

рача массасини ҳисоблаб чиқариш мумкин. Полимер макромолекуласи массаси нисбатан жуда кичик бўлади. Шунинг учун ерга тортиш кучидан ўн ёки юз марта ортиқ марказдан қочиш кучи майдони ҳосил қилингандагина бу заррачаларнинг седиментациясини кузатиш мумкин. Бунинг учун «мувозанат» ва «тезлик» ультрацентрифугасидан фойдаланилади.

Бу икки ультрацентрифуга орасидаги асосий фарқ ҳосил бўлаётган марказдан қочувчи кучнинг қийматидан иборат. Марказдан қочувчи куч «музозанат» ультрацентрифугасида оғирлик кучидан 20000 марта, «тезлик» ультрацентрифугасида эса бир неча 100 марта ортиқ бўлади. Молекуляр массани «мувозанат» ультрацентрифуга ёрдамида аниқлашда полимер эритмаси макромолекулаларининг махсус идишда седиментацияланиш тезлиги билан диффузияланиш тезлиги орасида мувозанат қарор топгунча центрифуга ишлатилади. Седиментацион мувозанат олингандан сўнг кузатилаётган концентрация градиенти (айланиш ўқидан турли масофадаги полимер эритмаси концентрациясининг ўзгариши) монохроматик нурнинг абсорбиланиш ёки синиш кўрсаткичининг ўзгариши билан ўлчанади. Биринчи усулда концентрация абсолют бирликларда ўлчанади ва молекуляр масса қуйидаги тенгламага биноан ҳисоблаб чиқарилади:

$$M_w = \frac{2RT\ln\frac{c_2}{c_1}}{(1-vp)w^2(x_2^2-x_1^2)}$$

Бунда w — центрифуганинг бурчак тезлиги, радиан/сек;

v — эриган модданинг парциал солиштирма ҳажми;

p — эритувчининг зичлиги;

x_1 ва x_2 — айланиш ўқигача бўлган масофа, см;

c_1 ва c_2—x_1 ва x_2 нуқталардаги концентрация.

Мувозанат ультрацентрифугаси ёрдамида ўлчанадиган молекуляр массалар 5000—100000 интервалда бўлади, бунда текширилаётган эритмаларнинг концентрацияси 0,01 фоиздан ошмаслиги керак.

Бу усул билан седиментацион мувозанатни аниқлаш учун жуда кўп вақт талаб этилади. Масалан, намунанинг молекуляр массаси 10^5 дан кўп бўлса, мувозанат қарор топиши

учун бир неча кундан бошлаб, бир неча ҳафтагача вақт керак бўлади. Шунинг учун молекуляр массаси юқори бўлган полимерлар учун «тезлик» ультрацентрифугада седиментация тезлигини ўлчаш қулай.

Бу ўлчашлар фақат бир неча соат вақтни олади. Молекуляр масса қуйидаги тенглама билан топилади:

$$M = \frac{RTS}{(1-vp)D}$$

Бунда T — абсолют ҳарорат;
R — газ доимийлиги;
v — эритилган модданинг парциал солиштирма ҳажми;
S — седиментация константаси.

Диффузия константаси D бошқа асбобда аниқланади. Бу тенгламадан фойдаланилганда S ва D нинг концентрацияга боғлиқлигини ҳисобга олиш шарт. Шунинг учун бу қийматлар эритманинг турли концентрацияларида аниқланади ва қолган қийматлари аниқланган қийматларни ноль концентрациягача экстраполяция қилиб топилади.

Бу тенглама бўйича ҳисоблаб чиқарилган молекуляр масса аралашган ўртача молекуляр массадир, чунки седиментация ва диффузия доимийлиги алоҳида-алоҳида аниқланади.

Нурнинг тарқалишидан молекуляр массани аниқлаш. Маълумки, ёруғлик нури тиниқ муҳитдан ўтганда қисман тарқалади. Тоза суюқликлар учун бу тарқалиш суюқлик зичлигининг иссиқлик флуктуацияси билан боғлиқ. Полимерларнинг суюлтирилган эритмасида нур тарқалишининг бу эффектлари концентрация флуктуацияси билан юзага келади, бу эса ўз навбатида, сиқиш кўрсаткичининг ўзгаришига олиб келади.

Эритувчи зичлигининг флуктуацияси ҳам бўлади, лекин у жуда кичикдир. Дебай юқорида айтилганлар ва Эйнштейн назариясига асосланиб, тарқалган нур интенсивлигининг молекула қиймати ҳамда формасига боғлиқлигини кўрсатди.

Тушаётган нурнинг тўлқин узунлиги полимер молекуласи ўлчамидан кичик бўлган ҳолни кўрайлик. Бу ҳолда эриган модда молекулаларининг нур тарқалишининг нуқтавий

маркази деб қараш мумкин, қараш бурчагининг қандайлигидан қатъи назар, тарқалган нур бир хил интенсивликка эга бўлади. Бунда молекуляр масса тарқалган нурнинг абсолют интенсивлигини ҳисоблаб чиқариш билан топилади.

Одатда тарқалган нур интенсивлиги τ лойқалик қиймати билан ифодаланади. Ёруғлик нури маълум концентрацияли эритмадан ўтаётганда нурнинг тарқалиши натижасида нур кучсизланади. Нурнинг кучсизланиш коэффициенти лойқалик қийматига тенг:

$$\tau = \frac{HC}{\frac{1}{RT}\left(\frac{\partial}{\partial C}\right)}$$

Бунда τ — эритманинг лойқалиги;

$\partial\pi/\partial C$ — концентрация ўзгариши билан осмотик босимнинг ўзгариши;

C — концентрация.

$$H = \frac{32\pi^3 n^2}{3 N_0 \lambda^4}\left(\frac{\partial\pi}{\partial C}\right)^2$$

берилган полимернинг маълум эритувчидаги доимийлиги;

бу формуладаги λ — нурнинг тўлқин узунлиги;

N_0 — Авагадро сони;

$\partial\pi/\partial C$ — концентрация ўзгариши билан эритма синиш кўрсаткичининг ўзгариши.

Бу тенгламадан τ нинг қиймати осмотик босим ва концентрация градиентига тескари боғлиқлиги кўриниб турибди.

Полимер эритмасининг осмотик босимини қуйидаги тенглама билан ифодалаш мумкинлиги кўрсатиб ўтилган:

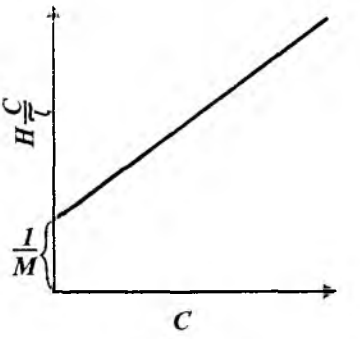
$$\pi = \frac{RT}{M}C + BC^2. \text{ Бундан } \frac{\partial\pi}{\partial C} = \frac{RT}{M} + 2BC \text{ ◁}$$

$\frac{\partial\pi}{\partial\pi}$ ифодани $\tau = \frac{HC}{\frac{1}{RT}\left(\frac{\partial\pi}{\partial C}\right)}$ га қўйсак,

$$\frac{HC}{\tau} = \frac{1}{M} + \frac{2BC}{RT}$$

Бу тенглама тўғри чизиқ тенгламасидан иборат. HC/τ ва C ни координаталарга қўйсак, полимернинг молекуляр массасини график усулда топиш мумкин (69-расм).

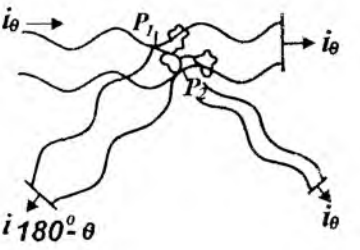
Расмда кўрсатилганидек, график тузиб, HC/τ нинг $C \to 0$ даги $1/M$ га тенг бўлган қиймати топилади.



69-расм.
Юқори молекуляр модда эритмаларида $H\frac{C}{\tau}$ нинг С га боғлиқлиги.

Амалда HC/τ ни ҳисоблаб чиқариш учун τ нинг бир неча концентрациядаги қиймати билан $\partial\pi/\partial C$ ни ўлчаш шарт. Полимер эритмалари учун τ (нурнинг кучсизланиш коэффициенти) жуда кичик бўлгани учун эритмадан ўтаётган нур интенсивлигининг қанча камайганлигини ўлчаш ўрнига, одатда, тушаётган нурга нисбатан 90° бурчак остида тарқалаётган нур интенсивлиги аниқланади. Бунинг учун фотокўпайтгичли фотометрлар ишлатилади, $\partial\pi/\partial C$ нинг қиймати $n-n_0/C$ нинг қиймати билан алмаштирилиши мумкин, чунки C $n-n_0$ айирмага пропорционал.

Полимерларнинг полимерланиш даражаси 500 дан кичик бўлган, яъни полимернинг ҳар бир молекуласи нур тарқалишининг нуқтавий манбаи деб қаралган тақдирлагина бу усул билан молекуляр массасини топиш мумкин. Агар полимер молекуласининг ўлчами билан тушаётган нурнинг тўлқин узунлиги тенг бўлса, биргина макромолекуланинг турли нуқталари турлича нур тарқатади. Тарқалган нурларнинг интенсивлиги интерференция туфайли камаяди ва макромолекулаларнинг турли нуқталарида сингандан кейин тарқалаётган нурлар орасидаги фаза фарқи ортиши билан кузатиш бурчаги θ ортиб боради.



70-расм.
Полиметр молекуласининг ўлчами билан нурнинг тўлқин узунлиги тенг бўлган макромолекулага тушган нурнинг тарқалиши.

70-расмда ёруғлик нури тушаётган полимер макромолекуласи кўрсатилган; макромолекуланинг P_1 ва P_2 нуқталарида нур тарқалади.

$\theta = 0$ бўлганда полимерга тушаётган нурнинг фазаси макромолекуланинг қандай нуқтасидан синиб тарқалаётганидан қатъи назар, қайтаётган нурларнинг фазалари билан бир хил бўлади.

Макромолекулага тушаётган нур интенсивлиги макромолекулада сингандан кейин тарқалаётган нур интенсивлигидан ортиқ бўлади. Бурчак асимметриясини билиш $HC/\tau = 1/M + 2BC/RT$ тенгламага тузатишлар киритиш имконини беради, бу эса молекуляр массанинг аниқ қийматларини олишга имкон беради. Бундан ташқари, бурчак асимметрияси эритмадаги полимер макромолекуласининг шакли тўғрисида ҳам маълумотлар беради.

Вискозиметрик усул билан молекуляр массани аниқлаш. Суюлтирилган эритмаларда қовушоқликни ўлчаш орқали полимерларнинг молекуляр массасини топиш энг оддий ва кенг тарқалган усул ҳисобланади. Штаудингернинг полимер молекуляр массалари билан суюлтирилган эритма қовушоқликлари орасидаги боғланишни аниқлаш устида олиб борган ишлари бу усулдан фойдаланишнинг бошланишига сабаб бўлди:

$$\frac{\eta_{сол}}{C} = KmM; \text{ бундан } \quad M = \frac{\eta_{сол}}{K_m C}$$

Бунда С — 100 см^3 ҳажмдаги граммда ифодаланган концентрация.

Агар эритманинг маълум концентрациядаги солиштирма қовушоқлиги экспериментал аниқланган ҳамда K_m маълум бўлса, бу тенгламадан полимернинг молекуляр массаси ҳисоблаб чиқарилади.

Молекуляр массани бу тенгламадан аниқлаш учун зарур бўлган K_m нинг қийматини қандайдир бошқа усул, масалан, осмометрик ёки қолдиқ группаларни аниқлаш усули билан полимер молекуляр массасини ўлчаш орқали топиш мумкин.

Жуда кўп текширишлар Штаудингер тенгламаси билан фақат маълум чегарадаги молекуляр массаларни (500 дан 100000 гача) аниқлаш мумкинлигини кўрсатди.

Яхши натижа олиш учун қовушоқлик жуда суюлтирилган эритмаларда ўлчаниши керак, яъни эритманинг кон

концентрацияси нолга интилиши ҳамда K_m доимийлиги берилган эритувчи учун маълум бўлиши керак.

Аммо бу шартларнинг бажарилишига қарамай, реал ҳолларда полимер макромолекуласининг таёқсимон эмаслиги ва унинг эритувчи молекуласи билан таъсирланиши натижасида K_m нинг қиймати қисман ўзгаради.

Штаудингер тенгламасининг тўлиқ таҳлили ҳамда бу тенгламанинг салбий томонлари тегишли темада берилган. Бу тенглама фақатгина қаттиқ таёқсимон заррачалар учун чиқарилганлиги учун ҳам нотўғри натижа олинади. Реал полимер молекулалари эса ўзининг қайишқоқлиги туфайли эритмада турли конформацияларда бўлиши мумкин.

Шунинг учун ҳам тажрибадан қониқарли натижалар олиш мақсадида тенгламага ўзгартишлар киритиш таклиф қилинган. Штаудингер тенгламасига доимий қўшимча аъзо киритилади ва тенгламадаги $\eta_{сол}/C$ ўрнига характеристик қовушоқлик $[\eta]$ ишлатилади:

$$[\eta] = K_m M + y$$

y — эритувчи табиатига боғлиқ.

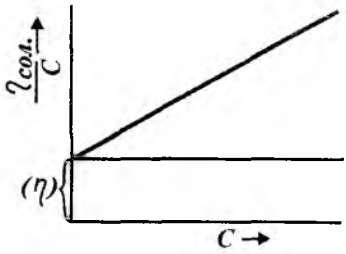
Характеристик қовушоқлик қуйидаги формуладан топилади:

$$[\eta]_{\lim C \to 0} = \eta_{сол}/C$$

Характеристик қовушоқликни экспериментал аниқлаш учун $\eta_{сол}/C$ нинг C га боғлиқлик графигини чизиб, $\eta_{сол}/C$ нинг қийматини $C_0 \to 0$ гача экстраполяция қилиш керак (71-расм). Бу тўғри чизиқнинг ординатга ўқидан кесган бўлаги характеристик қовушоқликнинг қийматидир.

Характеристик қовушоқлик полимер алоҳида-алоҳида макромолекулагача дисперслашган чексиз суюлтирилган эритманинг қовушоқлигини кўрсатади. Шунинг учун η нинг қиймати алоҳида макромолекуланинг оқимга кўрсатган гидродинамик қаршилигини белгилайди деб ҳисоблаш мумкин.

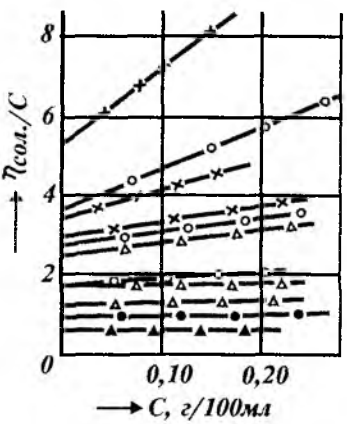
Макромолекула қанча узун бўлса, уларнинг оқимга кўрсатувчи гидродинамик қаршилиги шунча кўп бўлади. Бундан шу нарса келиб чиқадики, характеристик қовушоқлик билан эриган полимер занжирининг узунлиги орасида боғланиш



71-расм.
Характеристик қовушоқликни аниқлаш графиги.

бўлиши керак. Ҳақиқатан ҳам бир хил кимёвий тузилишга эга бўлиб, молекуляр массалари фарқ қиладиган полимер эритмалари учун характеристик қовушоқликнинг қиймати турлича бўлади. Агар полимернинг молекуляр массаси катта бўлса, қовушоқлик ҳам катта бўлади. 72-расмда дивинил каучугининг бензолдаги турли фракциялари эритмаларининг қовушоқлиги келтирилган.

Характеристик қовушоқликка эритувчининг табиати ҳам катта таъсир кўрсатади. Қовушоқликнинг табиати ҳақидаги ҳозирги замон фикрларига биноан занжирлар турли эритувчиларда турли конформацияга эга бўлиши мумкин, мана бу ҳол турли эритувчилардаги полимер эритмалари қовушоқлигининг турлича бўлишига сабаб бўлади. Агар эриган полимер занжири бир эритувчида шарсимон шаклда, иккинчи эритувчида чизиқсимон шаклда бўлса, биринчи ҳолдаги гидродинамик қаршилик иккинчи ҳолдаги гидродинамик қаршиликка нисбатан кам, яъни биринчи эритувчидаги полимер эритмасининг характеристик қовушоқлиги иккинчи эритувчидаги полимер эритувчиси қовушоқлигига нисбатан кам бўлади.



72-расм.
Дивинил каучукнинг бензолдаги эритмалари турли фракцияларининг қовушоқлиги:
x — 20°Сда; 0 — 40°С да.
D — 60° да полимерланган намуналар.

Бу тенгламадан молекуляр массани аниқлаш учун тенгламадаги K ва α константаларни топиш зарур. 8-жадвалда K ва α си маълум бўлган тўғри чизиқ тенгламаларига мисоллар келтирилган.

Қўшимча аъзоли тўғри чизиқ тенгламалари Штаудингер тенгламасига қараганда бир хил молекуляр масса интервалини ўз ичига олса ҳам, бирмунча аниқ натижалар беради. Бундай тенгламаларнинг энг катта камчилигидан бири Штаудингер тенгламаси учун характерли бўлган универсал доимийликнинг йўқлигидир.

Ҳозирги вақтда молекуляр массани топиш учун кўпчилик ҳолларда қуйидаги умумий кўринишга эга бўлган эмпирик тенгламадан фойдаланилади:

$$[\eta] = K_m M^{\alpha}$$

Бунда K_m — бир полимергомологик қатордаги полимерларнинг маълум эритувчидаги эритмаси учун доимий коэффициент;

α — эритмадаги макромолекула шаклини характерловчи қиймат.

Агар $\alpha = 1$ бўлса, бу тенглама Штаудингер тенгламасига ўхшаш тенгламага ўтади.

Полимерлар молекуляр массасини $[\eta] = K_m \cdot M^{\alpha}$ тенглама ёрдамида аниқлаш учун полимернинг бирор эритувчидаги эритмалари учун K_m ва а нинг қийматини билиш зарур.

Тўғри чизиқли вискозиметрик тенглама таркибига кирувчи бу коэффициентларнинг қиймати кўпчилик полимерлар учун маълум. Қуйидаги жадвалда бундай тенгламаларнинг энг муҳимлари келтирилган.

Тажриба йўли билан молекуляр масса қуйидагича топилади: 0,5; 0,2; 0,1; 0,05 концентрацияли полимер эритмаси тайёрланади ва қуйидаги формула бўйича бу эритмаларнинг нисбий қовушоқлиги аниқланади:

$$\eta_{нис} = \frac{T_{эритма}}{T_{эритувчи}}$$

Бунда Т эритма ва эритувчининг вискозиметр капилляридан оқиб ўтиш вақти. Биринчи концентрациядаги эритманинг нисбий қовушқоқлигини катта резервуарли Уббелод вискозиметрида ўлчаш қулай. Вискозиметр резервуари текширилаётган эритмани ўзида турли концентрацияларгача суюлтирилишига хизмат қилади.

8-жадвал

Чизиқсимон полимерларнинг вискозиметрик усулда молекуляр массаси топиладиган тенгламалар

Полимер	Эритувчи	Ҳарорат °С	Тенглама
Целлюлоза	Мис-аммиак эритмаси	25	$[\eta]=0{,}85\cdot10^{-4}\cdot M^{0.81}$
Ацетилцеллюлоза	Ацетон	25	$[\eta]=1{,}49\cdot10^{-4}\cdot M^{0.82}$
Ацетобутират-целлюлоза	Ацетон	25	$[\eta]=1{,}37\cdot10^{-4}\cdot M^{0.83}$
Полиизобутилен	Диизобутилен	20	$[\eta]=3{,}6\cdot10^{-4}\cdot M^{0.64}$
Полиизопрен	Толуол	—	$[\eta]=5{,}02\cdot10^{-4}\cdot M^{0.67}$
Бутадиенстирол сополимери	Толуол	30	$[\eta]=5{,}4\cdot10^{-4}\cdot M^{0.66}$
Полистирол	Толуол	30	$[\eta]=3{,}7\cdot10^{-4}\cdot M^{0.62}$
Полиметил-метакрилат	Бензол	25	$[\eta]=0{,}94\cdot10^{-4}\cdot M^{0.76}$
Поливинил-ацетат	Ацетон	50	$[\eta]=2{,}8\cdot10^{-4}\cdot M^{0.67}$
Поливинил спирт	Сув	50	$[\eta]=5{,}9\cdot10^{-4}\cdot M^{0.67}$
Поли-ε-аминокапролактам	40% ли H_2SO_4	—	$[\eta]=24\cdot10^{-4}\cdot M^{0.54}$
Найлон	Чумоли кислота	—	$[\eta]=11\cdot10^{-4}\cdot M^{0.072}$

Олинган маълумотлар асосида $\eta_{сол}$ ва $\eta_{сол}/C$ ҳисоблаб чиқарилади. Сўнгра $\eta_{сол}/C$ нинг С га боғлиқлик эгри чизиғи чизилади ва у ордината ўқи билан кесишгунча экстраполяция қилинади. Шундай қилиб, топилган характеристик қовушоқлик қийматидан молекуляр масса ҳисоблаб чиқарилади.

Молекуляр массани топишдан аввал K_m ва α константаларни билиш керак. Аммо бир қатор ҳолларда, масалан, чизиқсимон полимерларни синтез қилишда бу константалар номаълум бўлади. Бундай ҳолларда энг аввал K_m ва α ни аниқлаб олиш лозим. Бу константаларнинг қийматлари по-

лимерни бир неча фракцияларга бўлиш ва унинг айрим фракциялари характеристик қовушоқлиги асосида топилади. Бу фракцияларнинг молекуляр массаси осмотик босим ёки нур тарқалиши усуллари воситасида аниқланади.

9-боб
ПОЛИМЕРЛАРНИНГ КОНЦЕНТРЛАНГАН ЭРИТМАЛАРИ

Полимерларнинг концентрланган эритмаларини текшириш амалий жиҳатдан катта аҳамиятга эга. Полимерларни технологик қайта ишлашда деярли концентрланган эритмаларга дуч келинади. Ивиқ ҳосил бўлиши, полимерни пластификатлаш каби полимерга хос бўлган жараёнлар ҳам концентрланган эритмаларда олиб борилади.

9.1. Аморф полимерлар пластификациясининг умумий таърифи

Полимерни пластификатлашни, яъни полимер моддага паст молекуляр моддалар қўшиб, унинг хусусиятини ўзгартиришни полимернинг паст молекуляр моддада ёки аксинча паст молекуляр модданинг полимерда эриш жараёнининг хусусий ҳолидан бири деб қараш мумкин. Шунинг учун ҳам пластификатор полимерга мос келиши шарт, чунки моддалар ўзига ўхшаш моддаларда яхши эрийди. Агар пластификатор полимерга мутлақо мос келмаса ёки озроқ мос келса, у юқори молекуляр бирикма билан эмульсия ҳосил қилади. Ҳосил бўлган эмульсия заррачалари (одатда бундай системанинг дисперсланиш даражаси жуда юқори бўлади) бир-бири билан қўшилиб йириклашади; йириклашишнинг давом этишидан томчилар ҳосил бўлади ва ниҳоят полимер сиртига ажралиб чиқади. Пластификатор қўшилганда агар полимер мана шундай бир жинссиз система ҳосил қилса, унинг механик, электрик ва шу каби бир қатор хусусиятлари ёмонлашади. Айтилганлардан пластификаторнинг полимерга мос келиши жуда катта аҳамиятга эга эканлиги кўриниб турибди.

Пластификаторнинг юқори молекуляр бирикмага мос келиши натижасида концентрланган бир жинсли эритманинг

ҳосил бўлиши худди полимернинг эритувчида эриш жараёнидаги каби иккала турдаги молекулалар орасидаги боғланиш энергияси билан энтропияга боғлиқ, яъни $\Delta F=\Delta U-T\Delta S < 0$. Шунинг учун поляр полимерларга поляр пластификаторлар ва, аксинча, полярмас полимерларга поляр бўлмаган пластификаторлар тўғри келади. Масалан, табиий каучук учун нефтнинг юқори ҳароратда қайновчи маҳсулотлари (вазелин, яримгудронлар ва ҳоказолар), хлоропрен каучуги учун эса диметилфталат, дибутил себацинат ва ниҳоят, нитроцеллюлоза, ацетилцеллюлозалар учун фталатлар, трикрезилфосфат, поливинилспирт учун глицерин, гликоль, паст молекуляр аминлар пластификатор сифатида ишлатилади.

Пластификатор полимерга қиздириб туриб маълум аралаштиргичлар ёрдамида ёки жувалаб қўшилади. Агар пластификаторнинг полимерда эриши ҳарорат пасайиши билан камайса, пластификаторланган маҳсулот совитилганда ортиқча пластификатор полимер сиртига чиқиб қолади. Бунинг олдини олиш учун аввало полимер билан пластификаторнинг бир-бирларида эрувчанлик даражасини билиб олиш керак. Ундан сўнг полимерда эрий оладиган миқдорда пластификатор қўшиш зарур. Аммо полимер эритмасининг қовушоқлиги катталигидан унинг қаватланиши жуда узоқ муддатга чўзилади, натижада, полимер-пластификатор эрувчанлик диаграммасини олиш қийинлашади. Пластификатор полимерга мос келишидан ташқари токсик хусусиятга эга бўлмаслиги ҳамда унинг буғ босими кам бўлиши ва пластификатор ёнмайдиган ва арзон бўлиши керак.

Маълумки, занжирсимон чизиқли аморф полимер шишасимон, юқори эластик ва қовушоқ-оқувчан ҳолатда бўлади. Бу ҳолатларнинг ҳарорат чегаралари полимернинг шишаланиш ҳароратига, оқувчанлигига ва кимёвий парчаланишига боғлиқ. Полимер турига, макромолекуласининг қайишоқлик даражасига қараб маълум ҳароратда уч ҳолатнинг бирига эга бўлади. Масалан, каучуклар 50–60°С билан 140–150°С орасида, полистирол ёки полиметилметакрилат 80–90°С билан 180–190°С орасида юқори эластик ҳолатда бўлади. Лекин ҳамма полимерлар ҳам юқори эластик ҳолатда бўла бермайди. T_m ва T_c си юқори бўлган полимерлар қиздириш билан парчаланиб кетади. Масалан, целлюлоза ва унинг баъзи эфирлари фақат-

гина шишасимон ҳолатда мавжуд бўлиб, қиздирилганда юқори эластик ҳолатга ўтмасданоқ, парчаланиб кетади, поливинилхлорид эса қовушоқ-оқувчан ҳолатга ўтгунча парчаланади. Шунинг учун бундай полимерларнинг $T_ш$ ва $T_о$ ларини, истаган томонга силжита олиш керак. Бунинг учун полимерга паст молекуляр модда — пластификатор қўшилади. Пластификатор юқорироқ ҳароратда полимерни юмшатиш учунгина қўшилмай, ҳатто юқори эластиклик ҳароратини пасайтириш мақсадида ҳам қўшилади. Масалан, полимернинг совуққа чидамлилигини ошириш учун, яъни юқори эластиклик ҳароратини қуйи ҳароратга суриш мақсадида полимерга пластификатор қўшилади. Шуни ҳам эътиборга олиш керакки, оқувчанлик ҳарорати пасайтирилгандаги ҳарорат пластификатланган полимернинг эксплуатация ҳароратидан юқори бўлиши керак. Бу ҳолда пластификатор полимернинг $T_ш$ сини пасайтирибгина қолмай, балки унинг қуйи ҳароратга (совуққа) чидамлилигини оширади.

Баъзи ҳолларда полимерларни, масалан, полиэтиленни пластификатламасдан ҳам ишлатса бўлади. Бундай полимерлар қиздириш билан қовушоқ-оқувчан ҳолатга ўтказилади. Аммо бу йўл билан полимерни ҳамма вақт қовушоқ-оқувчан ҳолатга ўтказиб бўлмайди. Бундай ҳолларда полимернинг қовушоқ-оқувчанликка ўтиш ҳароратини пасайтириш мақсадида унга пластификатор қўшилади. Натижада полимерни қайта ишлаш енгиллашади. Полимернинг эгилувчан, буқилувчанлигини ошириш мақсадида ҳам полимер пластификацияланади. Баъзан полимерни шишасимон ҳолатда ишлатишга тўғри келади. Ўз-ўзидан маълумки, бундай ҳолларда полимерда юқори эластиклик ва демак, оқувчанликнинг ортиқча бўлса ҳам пайдо бўлишига мутлақо йўл қўймаслик керак. Тажрибаларнинг кўрсатишича, шишасимон ҳолатдаги тоза полимерларни ишлатиш кўпинча кўнгилсиз оқибатларга олиб келади, чунки бундай ҳолатда полимер мўрт бўлади. Шунинг учун ҳам полимер пластификатланади. Бунда полимерга қўшиладиган пластификаторнинг миқдори шундай бўлиши керакки, пластификатланган полимер қиздирилганда пластификатор фақат шишасимон ҳолатда бўлсин. Бундай полимерларнинг мўртлиги камайиб, эластиклиги ошади. Буни 73-расмдан кўриш мумкин. Расмдаги 1-эгри чизиқ пласти-

73-расм.
Полимер деформациясига пластификаторнинг таъсири: *1* — пластификатланмаган полимер; *2* — пластификатланган полимер.

фикатланмаган, 2-эгри чизиқ эса пластификатланган полимер намуналарининг деформациясини кўрсатади.

Шундай қилиб, юқорида айтилганлардан кўринадики, полимернинг юқори эластиклигини, қовушоқ-оқувчанлигини, эластиклигини ошириш мақсадида полимерга паст молекуляр модда қўшилади, яъни полимер пластификатланади.

9.2. Полимернинг пластификатланиш механизми

Полимерга паст молекуляр моддалар қўшиб, унинг юқори эластиклигини ва қовушоқ-оқувчанлигини ошириш, яъни полимернинг шишаланиш — $T_ш$ ва оқувчанлик — $T_о$ ҳароратларини камайтириш молекулалараро ва макромолекула бўйлаб бўладиган ўзаро таъсирни камайтиришга асосланган.

Иккала компонент поляр бўлгандаги пластификатланиш механизми поляр бўлмагандаги пластификатланиш механизмидан тамоман фарқ қилади.

Поляр полимерлар пластификатланишининг молекуляр механизмини С.Н. Журков яратди. Поляр полимерларнинг молекула шакли ва ўлчами турлича бўлган бир қанча поляр суюқликларда пластификатланишини текшириш натижасида полимернинг шишасимон ҳолатга ўтиши — $T_ш$ ҳароратининг пасайиши молекуланинг шакли ва ўлчамидан қатъи назар, фақатгина ютилган модда миқдорига тўғри пропорционал эканлиги аниқланди:

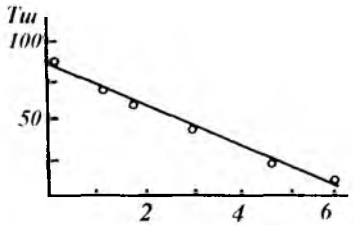
$$\Delta T_ш = Kn$$

Бунда n — ютилган (сорбиланган) молекулалар сони;

K — мазкур полимерга тааллуқли бўлган турғун сон.

Полярмас полимерлар учун $T_ш$ нинг ўзгариши мураккаброқ бўлиб, тенгламадаги K турғун бўлмайди, яъни у ютилаётган паст молекуляр модда молекуласи узунлигининг

ортиши билан ортади. Тажрибалардан олинган маълумотлар асосида полимерларнинг пластификатланиш механизми устида аниқ мулоҳаза юритиш мумкин.

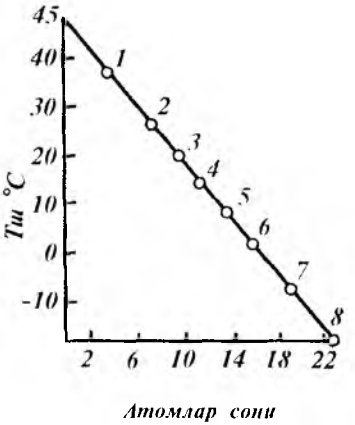


74-расм.
Полиметилметакрилатнинг шишаланиш ҳарорати билан пластификаторнинг моляр қисми ўртасидаги боғланиш.

Маълумки, поляр полимерларда занжирсимон макромолекула қисмлари орасида молекулалараро таъсир мавжудлигидан полимерда фазовий тўр вужудга келади. Бундай фазовий тўрни ҳосил қилган боғларнинг ҳосил бўлиш энергияси унча кўп бўлмаса ҳам иссиқлик ҳаракати энергиясига яқин: ҳароратнинг кўтарилиши билан бу боғлар узилади, ҳароратнинг пасайиши билан эса боғларнинг сони ортади, яъни юқори эластик ҳолатдаги полимер шишасимон ҳолатга ўтади.

Полимерга поляр молекулали суюқлик қўшилганда поляр молекулалар макромолекуланинг поляр бўлаклари билан ўзаро реакцияга киришади, натижада, макромолекулалар орасидаги ўзаро таъсир йўқолади ёки камаяди. Бу ҳол фазовий тўр ҳосил қилувчи боғлар сонининг камайишига ва полимернинг юқори эластик ҳолатдан шишасимон ҳолатга ўтиш ҳароратининг пасайишига олиб келади. Демак, полимернинг поляр группалари ўртасидаги ўзаро таъсирни камайтириш поляр молекулалар сонига боғлиқ экан, полимер $T_{ш}$ сининг пасайиши пластификаторнинг моляр қисмигагина боғлиқ бўлади. 74-расмда келтирилган тажриба маълумотлари бунинг исботидир.

Юқорида айтилганлар поляр бўлмаган полимерлар учун тўғри келмайди, чунки бундай полимер макромолекуласининг исталган углеводород звеноси қўшилаётган модда билан боғлана оладиган фаол марказ бўла олади. Шунинг учун ютилаётган молекулаларнинг сони қанча кўп бўлса, занжирсимон молекулалар орасидаги боғнинг сони шунча камаяди. Бу ҳол ютилаётган молекуланинг ўлчамига боғлиқ: ютилаётган молекула қанча катта бўлса, макромолекуланинг шунча кўп фаол маркази билан қўшила олади. 75-расмда



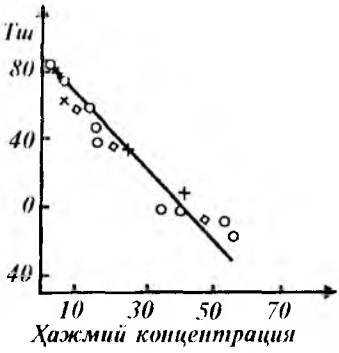
75-расм.
Поливинилбутиралнинг шишаланиш ҳарорати (Тш) билан пластификатор молекуласи занжиридаги углерод атомлари сони ўртасидаги боғланиши:
1 — оксалат кислотанинг диэтил эфири; *2* — оксалат кислотанинг дибутил эфири; 3 — қаҳрабо кислотанинг дибутил эфири; *4* — адипин кислотанинг дибутил эфири; *5* — қаҳрабо кислотанинг дигексил эфири; *6* — адипин кислотанинг дигексил эфири; *7* — себацин кислотанинг дигексил эфири; *8* — себацин кислотанинг диоктил эфири.

углеводород радикалининг ўсиб бориши билан полимернинг пластификатланиши қандай ўзгариши кўрсатилган. Бу расмдан поливинилбутиралга ўзига баравар миқдорда (0,5 моль) $CH_3(CH_2)_nOCO(CH_2)_mOCO(CH_2)_nCH_3$ кўринишдаги эфирдан қўшилганда пластификатланишнинг углеводород радикали узунлигига боғлиқ эканлигини кўрамиз.

В.А. Каргин ва Г.Л. Слонимский ўз ишларида полимерларнинг пластификатланиш назариясини бердилар. Улар $T_ш$нинг молекулалараро таъсир натижасидагина эмас, балки молекулаларнинг ички таъсири ҳисобига ҳам камайишини кўрсатдилар. Шунинг учун полимерда $T_ш$ нинг пасайиши умуман макромолекула звенолари ҳаракатчанлигига, бошқача айтганда, системанинг микроқовушоқлигига боғлиқдир.

Полимерга паст молекуляр бирикмалар қўшилганда системанинг микроқовушоқлиги камаяди. Система микроқовушоқлигининг камайиши ва занжирсимон макромолекула звенолари ҳаракатчанлигининг ортиши фақатгина молекулалараро ва молекулаларнинг ўзидаги таъсирни камайиши ҳисобига бормасдан, балки макромолекулалар орасидаги ўртача масофанинг ортиши натижасидаги звеноларнинг фазовий силжишига ҳам боғлиқдир. Айтиб ўтилган омилларнинг роли полимер ва пластификаторнинг хилига қараб турлича бўлади.

Поляр полимерга поляр пластификатор таъсир эттирилгандаги микроқовушоқликнинг камайиши макромолекулалараро таъсирнинг камайиши ҳисобига боради. Шунинг учун ҳам С.Н. Журковнинг моляр қисм қоидаси пластификатланиш жараёнининг бир хусусий ҳоли бўлиб, поляр системалар учунгина хосдир. Агар система поляр бўлмаса ёки полярлиги кам бўлса, система микроқовушоқлиги макромолекулалараро таъсирнинг камайиши ҳисобига эмас, балки юқорида айтилганидек, фазовий эффект ҳисобига боради. Бу ҳол полярмас ёки кам поляр полимерларнинг шишаланиш ҳарорати пасайишини пластификаторнинг ҳажмий концентрацияси билан тўғри чизиқ тенгламаси каби боғланишга олиб келади:



76-расм.
Аморф полистиролни шишаланиш ҳароратининг пластификаторнинг ҳажмий концентрациясига боғлиқлиги.

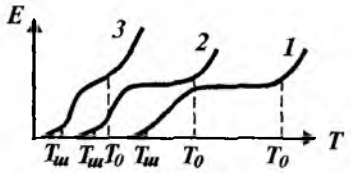
$$\Delta T_{ш} = K\varphi$$

Бунда φ — полимердаги пластификаторнинг ҳажмий концентрацияси;

K — мазкур полимерга хос бўлган коэффициент.

Бундан кўринадики, полимерга бир хил ҳажмий қисмда қўшилган пластификаторлар полимернинг шишаланиш ҳароратини бир хил камайтиради. Буни 76-расмда келтирилган аморф полистиролнинг пластификатланишидан кўриш мумкин.

Пластификатланиш жараёнининг моляр қисм ва ҳажмий қисм қоидалари пластификатланишнинг икки умумий ҳолларини олиб қарайди. Бу икки қоиданинг ҳар бирига жуда оз системагина итоат этади. Аммо кўпчилик ҳолларда полимернинг пластификатланиш механизми бу қоидалардан четланади, кўпинча ҳар иккала механизм бир вақтда содир бўлади.



77-расм.
Қаийшқоқ полимерларнинг турли ҳароратдаги деформациясига пластификаторларнинг таъсири:
1 — пластификаторсиз полимернинг деформацияси; *2, 3* — пластификатор қўшилган полимернинг деформацияси.

Энди пластификаторнинг чизиқсимон полимер деформациясига таъсирини кўриб чиқамиз. Агар қайишқоқ макромолекулали полимер пластификатланса, қайишқоқлик янада ошади ва бу ҳол $T_ш$ ва T_o нинг камайишига олиб келади. 77-расмда кўрсатилганидек, полимерга пластификатор қўшилиши билан полимернинг юқори оқувчанлик ҳолати қуйи ҳарорат томон силжийди ва натижада бу ҳолатнинг кенглиги камаяди.

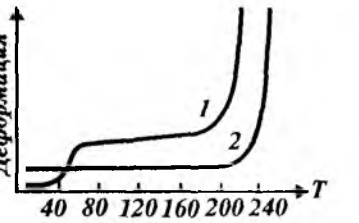
Полимердаги пластификатор миқдорининг янада ортиб бориши билан полимер қайтадан юқори эластик ҳолатга ўтади; бу ҳол полимернинг пластификатланган ҳолатдан пластификатордаги эритмага айланганини билдиради.

Агар макромолекула қаттиқ бўлса, полимерда пластификатор миқдорининг ошиши билан системада юқори эластиклик янгидан мутлақо намоён бўлмайди ёки жуда озгина намоён бўлади. Бунда кейинги қўшилаётган пластификатор полимерни шишасимон ҳолатдан оқувчан ҳолатга ўтказади ва натижада полимернинг $T_ш$ си ҳам камаяди.

Баъзи ҳолларда полимер макромолекуласининг қаттиқ бўлишига қарамай, унга қўшилаётган паст молекуляр пластификатор юқори эластик ҳолатнинг юзага келишига сабаб бўлади.

Қаттиқ занжирли макромолекула пластификатланганда юқори эластикликнинг вужудга келиши макромолекуланинг функционал группалари билан пластификатор ўртасида кучли боғ ҳосил бўлиши натижасида полимер қайишқоқлигининг ошиши билан тушунтирилади. Шунинг учун ҳам полимерга пластификатор қўшилганда системада юқори эластиклик ҳолат қайта намоён бўлади ёки бу ҳолатнинг ҳарорат чегараси кенгаяди. Пластификаторнинг кейинги қўшилишидан полимер макромолекуласининг қайишқоқлиги унчалик ортмагани учун юқори эластик ҳолат чегараси кенгаймайди.

Тоза ҳолда юқори эластик ҳолатга эга бўлмайдиган полимерларни пластификатлаб, юқори эластик ҳолатни ҳосил қилиш ҳамда шу асосда юқори эластиклик ҳарорати чегараларини кенгайтириш полимерларни қайта ишлаш технологияси негизини ташкил этади.



78-расм. Пластификатланган (1) ва *пластификатланмаган* (2) ацетилцеллюлоза деформациясининг ҳароратга боғлиқлиги.

Шишасимон ҳолатдаги полимерларни пластификатлаш йўли билан эластик қилиш механизмини кўриб чиқамиз.

Макромолекуланинг қайишқоқлиги қанча катта бўлса, макромолекулалар конденсирланган фазода шунча зич жойлашади ва ундан ясалган буюмнинг эгилувчанлиги кам бўлади. Масалан, каучук ва шунга ўхшаш полимер макромолекулалари жуда қайишқоқ бўлганлигидан конденсирланган фазода шундай зич жойлашадики, ундай полимерлар шишасимон ҳолатда мўрт бўладилар. Макромолекулалараро таъсир этувчи кучлар қанча кўп бўлса, уларнинг жойлашиши унчалик зич бўлмайди. Бундай полимерларга целлюлоза ва унинг эфирлари мисол бўлади. Улардан буюм тайёрлашда полимерни қайта ишлаб, унинг эластиклигини ошириш катта аҳамиятга эга.

Полимерга пластификатор қўшилганда макромолекулалар орасидаги ўзаро таъсирланиш кучлари камайиб, ундаги бўшлиқлар пластификатор молекулалари билан тўлиб боради ва полимернинг эластиклиги ортади. Аммо бундан ҳар қандай паст молекуляр модда қаттиқ занжирли полимерга пластификатор бўла олади деган хулоса келиб чиқмайди. Макромолекула қайишқоқлигини оширадиган паст молекуляр моддалар полимер эластиклигини ошириш учун ишлатилмайди, чунки макромолекулаларнинг қайишқоқлиги ошиб кетганда молекулалар шундай зич жойлашадики, полимер шишасимон ҳолатда (конденсирланган фазо) мўрт бўлиб қолади. 78-расмда ацетилцеллюлозанинг трифенилфосфат билан пластификатланиши берилган.

Бу модданинг эластик деформацияси 20° дан 220°С гача бир хил бўлиб, макромолекуланинг маълум тартибдаги зич-

лигига тўғри келади. Агар шундай ацетилцеллюлоза 34 фоизи трифенилфосфат билан пластификатланса, эластик деформациянинг ҳарорат чегараси кенгаяди (2-эгри чизиқ). Пластификатланган полимернинг эластик деформацияси 40°С гача ўзгариб, ундан кейин тез ортади ва 200° дан юқорида қовушоқ-оқувчан ҳолатга ўтади.

Демак, пластификатор таъсирида ацетилцеллюлозанинг қайишқоқлиги ва эгилиги ортади. Пластификатланган ацетилцеллюлоза 40° дан қуйи ҳароратда мўрт бўлади.

Шундай қилиб, полимерларнинг пластификатланишида геометрик омилларнинг роли ҳам катта экан.

9.3. Ивиқлар

Полимерларнинг концентрланган эритмалари паст молекуляр модда эритмаларидан маълум шароитда ивиққа ўтиши, яъни оқувчанлиги ва эрувчанлигини йўқотиши билан фарқ қилади. Юқори молекуляр модда молекулалари орасида ўзаро боғларнинг юзага келиши натижасида ивиқ ҳосил бўлади.

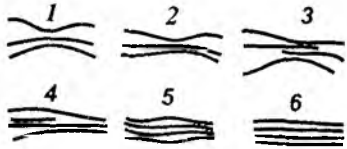
Юқорида полимер молекулаларининг эритмада ассоциат ҳосил қилувчи қисқа муддатли боғлар ҳосил қилиши ҳақида гапирган эдик. Бундай ассоциатлар суюлтирилган эритмаларда одатда жуда оз вақт яшайди. Аммо концентрланган эритмаларда бундай боғларнинг яшаш даври узоқ бўлиб, ассоциатлар қаттиқ фаза хоссасига эга бўлади, яъни эритма ивиққа айланиб қолади.

Макромолекула қутбли группаларининг бир-бири билан таъсир этиши натижасида молекулалараро таъсирлашиш ёки водород боғлар ҳосил бўлиши мумкин. Шундай қилиб, ивиқ ҳосил бўлиши молекулалараро таъсир кучларининг юзага келиши ва бу фазовий тузилишдаги кучларнинг секин-аста тартибга тушиш жараёнидан иборатдир.

Кўпинча ивиқ ҳосил бўлишида бир-бирлари билан таъсирлашаётган молекулаларнинг айрим қисмлари қисман тартибланади. Тартибланиш даражаси юқори молекуляр модданинг табиати билан ивиқнинг ҳосил бўлиш шароитига боғлиқ.

79-расмда тартибланган тузилишларнинг баъзилари кўрсатилган.

Ҳарорат, полимер эритмасининг концентрацияси, электролит ва бошқа қатор омиллар тартибли тузилишнинг ҳосил бўлишига катта таъсир кўрсатади.



79-расм.
Тартибли структуранинг турлари.

Одатда ҳароратнинг ортиши ивиқ ҳосил бўлишига қаршилик кўрсатади. Ҳақиқатан микроброун ҳаракати интенсивлигининг ортиши билан молекулалараро боғлар ва уларнинг яшаш вақти камаяди, натижада, ивиқ ҳосил бўлиши қийинлашади: ҳароратнинг пасайиши билан ивиқ ҳосил бўлиши осонлашади. Шуни айтиш керакки, эритманинг ивиққа, ивиқнинг эритмага ўтиши тўхтовсиз давом этади, яъни кристалланиш ва суюқланиш ҳароратлари каби ивиқланишнинг ҳам қатъий белгиланган ҳарорати бўлмайди. Юқори молекуляр модда эритмаларининг ивиқланишига эритма концентрациясининг ошиши ёрдам беради, чунки бунда макромолекулаларнинг тўқнашиш сони ортади ва ивиқнинг маълум бир ҳажмига тўғри келувчи боғлар сони ортади.

Юқори молекуляр модда эритмаси концентрациясининг ортиши билан уларнинг ивиқланиш ҳарорати ҳам ортади. Масалан, желатинанинг 30–40 фоизли концентрланган эритмаси 30°С да, унинг 10 фоизли суюлтирилган эритмаси 22°С атрофида ивиққа айланади.

Полимер эритмасининг минимал ивиқланиш концентрацияси полимернинг табиати ва унинг эритмадаги молекула шаклига боғлиқ. Масалан, агар-агарнинг 0,2 фоизли эритмаси уй ҳароратида яхши ивиқланади, каучукнинг концентрланган эритмаси уй ҳароратида ивиққа айланмайди. Каучук эритмалари фақат қуйи ҳароратлардагина (−30° дан −40°С гача) ивиқ ҳосил қилади. Каучукнинг ёмон ивиқланишини унинг молекуласида поляр группаларнинг йўқлиги билан тушунтирилади.

Юқори молекуляр амфотер электролитларнинг, масалан, оқсилларнинг ивиқланишига эритма pH и катта таъсир кўрсатади. pH изоэлектрик нуқтага тўғри келганда полимер жуда яхши ивийди, чунки макромолекула занжирида бир хил

сондаги бир-бирига қарама-қарши зарядланган ион группалар жойлашган, улар полимер макромолекулалари орасида боғ ҳосил қиладилар.

pH ўзгариши билан изоэлектрик нуқтанинг иккала томонидаги макромолекулалар бир хил зарядга эга бўлиб қолади, бу эса боғ ҳосил бўлишига йўл қўймайди ва ивиқланишга халал беради. Лекин бу эритмага кўп миқдорда электролит қўшилса, ионоген группаларнинг ионланиш даражаси камаяди ва қайтадан ивиқнинг ҳосил бўлиш тенденцияси ортади.

Юқори молекуляр моддалар эритмасининг ивиқланишига паст молекуляр электролитлар ҳам таъсир кўрсатади.

Молекулалараро боғларнинг ҳосил бўлишидан ташқари маълум шароитда биргина макромолекуланинг турли участкалари орасида ҳам боғлар юзага келади. Бу ҳолда глобуляр ивиқ ҳосил бўлади. Суюлтирилган полимер эритмасининг концентрацияси жуда кичик бўлгани учун молекула занжирлари эритмада бир-бири билан учрашмайди, яъни молекулалараро боғ ҳосил бўлиш имконияти бўлмайди. Шунинг учун биринчи қарашда ивиқ ҳосил бўлиши мумкин эмасдек туюлади. Лекин молекуланинг занжири қайишоқ бўлиб, унда бир-бирига таъсир эта оладиган атомлар группаси борлигидан макромолекуланинг турли сегментлари орасида молекуляр боғлар юзага келади. Натижада алоҳида бурилган молекулалар ивиқ ҳосил қилади. Бундай глобуляр ивиқни ҳосил қилган полимер молекуласининг занжири ўз конформациясини энди ўзгартира олмайди ва полимернинг қовушоқлиги камаяди. Бундай глобуляр ивиқлар бузилмагунча, эритма бутунлай ивиқланмайди, чунки боғ ҳосил қилиши мумкин бўлган группалар глобула ичида боғ ҳосил қилиб, банд бўлиб қолади. Агар эритмани суюлтириш билан глобуляр ивиқ парчаланса ва сўнгра совитилса, эритма одатдаги оқувчанлигини йўқотиб, бутунлай ивиққа айланади. Маълум шароитда тайёрланган желатина эритмаси глобуляр ивиққа мисол бўла олади.

Концентрланган желатина эритмаси ивиқнинг суюқланиш ҳароратидан паст ҳароратда совитилса, молекулалараро боғларнинг ҳосил бўлиши натижасида одатдаги оқувчанлигини йўқотган ивиқ ҳосил бўлади. Жуда суюлтирилган же

латина эритмасида молекулалар бир-бирларидан узоқда бўлиб, боглар, асосан, молекула ичида ҳосил бўлганлиги учун эритма оқувчан ҳолатда қолади. Агар бу эритма секинаста концентрлана бошланса, одатда қовушоқлиги кам бўлган глобуляр ивиқ ҳосил бўлади. Агар бундай система қиздирилса микроброун ҳаракати интенсивлигининг ортиши туфайли молекуланинг айрим қисмларида ҳосил бўлган боғлар узилади ва глобуляр ивиқ қовушоқ оддий желатина эритмасига айланиб қолади. Бу эритма совитилса, одатдаги оқувчанлигини йўқотган ивиқ ҳосил бўлади.

Ивиқнинг энг муҳим хусусиятларидан бири унинг механик хоссасидир. Юқори молекуляр бирикма эритмаларида молекулалараро таъсир кам бўлганлиги учун полимер оқиш қобилиятига эга. Полимерларнинг ивиғи мустаҳкам фазовий тузилишга эга бўлганлиги учун силжитиш кучланишининг маълум қийматигача оқувчанликка эга бўлмайди. Силжитиш кучланишидан пастда ивиқлар ўзларини эластик жисмдек тутади.

Силжитиш кучланишининг критик миқдори молекулалараро боғнинг мустаҳкамлиги ва сонига боғлиқ. Агар боғлар мустаҳкам бўлмаса, механик аралаштириш ёки чайқаш тузилишни бузади ва ивиқ суюқликка айланади. Ташқи кучнинг олиниши натижасида эритма баъзан яна ўз-ўзидан ивиб қолиши ҳам мумкин. Агар ивиқ мустаҳкам бўлса, яъни кимёвий боғлар натижасида ҳосил бўлса, кучли механик энергия таъсирида бузилади ва аввалги ҳолатига қайтиб келмайди.

Ивиқнинг хоссасига концентрация жуда катта таъсир кўрсатади. Маълум ҳажм бирлигидаги ивиқ ўзида жуда кам молекулалараро боғ тутса, у одатда жуда эластик бўлади. Молекулалараро боғлар кўп бўлган ивиқлар эса кам эластик бўлади, чунки полимер занжирлари орасидаги боғлар қанча кўп бўлса, ташқи куч таъсирида макромолекула шаклининг ўзгариш имконияти шунча чегараланган бўлади.

Релаксацион жараён ивиқларда полимер эритмаларидагига нисбатан катта тезлик билан боради. Ивиқларда молекулалараро боғларнинг мустаҳкамлиги туфайли бутун молекуланинг силжиши билан боғлиқ бўлган релаксацион ҳодиса рўй бермайди. Релаксацион ҳодисалар занжирлараро боғ-

ларнинг айрим қисқа қисмларининг қайта жойлашиши натижасида содир бўлади. Шунинг учун ҳам ивиқларнинг структураланган эритмаларга нисбатан эластиклиги доимо катта бўлади.

Агар ивиқ ҳосил қилувчи боғлар мустаҳкам бўлиб, ҳарорат ивиқ йўқотилгунча оширилганда ҳам сақланиб қолса, ивиқ ҳарорат ўзгариши билан шишасимон ҳолатдан юқори эластик ҳолатга ўтади ва релаксацион ҳодисанинг ҳаммаси юзага келади. Аксинча, бундай боғлар кўп бўлмаса, ҳароратнинг кўтарилиши билан боғлар сони камайиб боради. Маълум ҳароратда бу боғлар ҳосил қилган фазовий тузилиш йўқолса, ивиқ бузилади ва полимернинг қовушоқ эритмасига айланади. Бу ҳодиса ивиқнинг суюқланишидан иборат бўлиб, одатда жуда кичик ҳарорат интервалида содир бўлади.

Ивиқнинг ўзига хос хусусиятларидан бири эритувчи чиқариб юборилганда ҳам ўзининг ички тузилишини сақлаб қолишидир. Масалан, бир-биридан фақат турли миқдорда эритувчи тутиши билан фарқланувчи икки ивиқ қуйи ҳароратда қуритилса ва сўнг бу икки ивиқ эритувчида бўктирилса, ўзининг аввалги шаклига қайтиб келади.

Баъзи ивиқлар ўзига хос хусусиятларга эга, масалан, молекуляр тўр бўшлиқларидаги суюқлик иккинчи суюқлик билан сиқиб чиқарилади. Агар иккинчи олинган суюқлик биринчиси билан аралашадиган бўлса, жараён ивиқни иккинчи суюқликка тушириш билан амалга оширилади. Агар суюқликлар ўзаро аралашмаса, жараён иккала суюқликни ўзида эрита оладиган учинчи суюқлик воситасида бажарилади. Масалан, сувли ивиқдан сувни спирт билан сиқиб чиқариш мумкин, у кейин қандайдир углеводород, жумладан, бензол билан ҳам алмаштирилиши мумкин. Кўпинча янги тайёрланган юқори молекуляр модда ивиғи вақт ўтиши билан таркибидаги эритувчини чиқариб юбориб, ўз ҳажмини камайтиради. Натижада суюқ ва ивиқсимон макрофаза ҳосил бўлади. Бу ҳодиса *синерезис* деб аталади. Синерезис ҳодисасининг содир бўлиш сабабларидан бири шуки, ивиқ ҳосил бўлишида система мувозанатга келмаган бўлади. Ивиш ҳодисаси секин-аста борганлиги учун ивиқнинг ҳосил бўлиш вақти чўзилиб кетиши ҳам мумкин. Бунда ивиқлар узоқ

вақт ўз тузилишини боғларни кўпайтирини томонига қараб ўзгартиради ва вақт ўтиши билан ивиқнинг ҳажми камаяди. Бу эса ивиқда ортиқча эритувчи ҳосил бўлиши ва унинг тоза ҳолда ажралиб чиқишига олиб келади. Бундай ҳодиса полимерларнинг кичик концентрацияли эритмаларидан ивиқ тайёрлашда осон содир бўлади. Бу ҳолда полимер молекуласи диффузиланган кўп миқдордаги эритувчини сақлаб туради, гўё ивиқ билан эритувчи ўзаро мувозанатда бўлади. Аммо вақт ўтиши билан, яъни боғлар сонининг ортиши билан тўр ўзида ортиқча эритувчини тутиб туролмай қолади ва уни сиқиб чиқаради.

Агар юқори молекуляр модда эритувчида тўла эримаса, ивиқ совитилиши билан синерезис ҳодисаси юз бериши мумкин. Бундан ташқари ивиқдаги содир бўладиган кимёвий ўзгаришлар ҳам синерезисга олиб келади. Бунга целлюлоза ксантогенатининг сувдаги эритмаси мисол бўлади. Бунда ксантогенатнинг парчаланиши натижасида синерезис содир бўлади.

Синерезис вақтида ивиқ ҳажмининг камайиши ивиқнинг бошланғич концентрациясига боғлиқ. Ивиқнинг бошланғич концентрацияси қанча кам бўлса, синерезис вақтида ивиқ ҳажми шунча кўп ўзгаради. Одатда ҳароратнинг ортиши ивиқнинг чўкиши учун зарур бўлган молекулалар қайта жойланишини осонлаштиради, яъни синерезиснинг содир бўлишига ёрдам беради. Лекин ҳароратнинг ҳаддан ташқари оширилиши ивиқнинг суюлишига ҳам олиб келади. Ташқи босим табиий равишда синерезис ҳодисасининг содир бўлишига ёрдам беради. Синерезис ҳодисаси биология, медицина, техника ва сут саноатида, синтетик смолалар ишлаб чиқаришда жуда муҳим аҳамиятга эга.

ПОЛИМЕРЛАРНИНГ МУҲИМ ТУРЛАРИ

10-боб
КАРБОЗАНЖИРЛИ ЮҚОРИ МОЛЕКУЛЯР БИРИКМАЛАР

Карбозанжирли юқори молекуляр бирикмалар асосан тўйинмаган олефин, диолефин ва ацетилен боғларининг узилиши натижасида ҳосил бўлади. Карбозанжирли полимерларда асосий занжир фақат углерод атомларидан иборат бўлса-да, макромолекула тўйинмаган боғлар ва турли функционал группаларнинг мавжудлиги ва уларнинг фазода ўзаро жойлашишларига қараб, турли механик, физик-кимёвий ва кимёвий хоссаларга эга бўлади. Чунки макромолекула таркибидаги элементар звенолар ва атомлар ўзаро таъсирлашиш, қисман озод ҳаракат қилиш, турли изомерлар шаклига ўтиш, оптик активлик каби ўзларининг дастлабки хусусиятларини сақлаб қоладилар. Айниқса, макромолекуланинг жуда кўп миқдордаги элементар звенолардан ташкил топганлиги бир томондан, ундаги атом ва группаларнинг озод ҳаракатланиши учун имконият берса, иккинчи томондан, қўшни макромолекулаларнинг ўзаро таъсирлашиш кучини ҳам орттиради. Шу билан бирга бу ҳол макромолекуладаги изомерлар ва оптик актив атомлар сонини жуда кўп бўлишига сабаб бўлади. Қуйида бу омилларнинг макромолекула тузилиши ва полимернинг муҳим хоссаларига таъсир этиши устида мукаммалроқ тўхтаб ўтамиз. Макромолекуланинг тузилиши ва функционал группалар миқдори ҳамда уларнинг табиати жиҳатидан полиэтилен карбозанжирли полимерларнинг энг оддий тури ҳисобланади. Унинг молекулалари парафин углеводородлари каби узун полиметилен занжирдан иборат. Занжирни ҳосил қилган углерод атомлари бир-бирларига нисбатан зигзаг ҳолатда жойлашган. Полиэтилен макромолекулаларида функционал группалар, асосан, водород атомларидан иборат. Шунинг учун бу полимер ўзининг кўп хоссалари билан парафин-

ларни эслатади. Унинг макромолекулалари ва элементар звенолари ўзаро Ван-дер-Ваальс кучи билан таъсирланадилар. Бу таъсир қўшни занжирдаги метилен группалар ҳисобига содир бўлгани туфайли анча кучсиз бўлиб, бу группалар орасидаги масофанинг катталашиши билан тезда камайиб кетади.

Полиэтиленнинг бошқа полимерларга нисбатан анча юмшоқлиги, мумга ўхшаш хоссалари ва суюқланиш ҳароратининг пастлиги ҳам юқоридаги мулоҳазаларни тасдиқлайди.

Агар полиэтиленнинг метилен группасидаги водород атомлари бошқа радикал билан алмашса (масалан, полистирол, полиизобутилен ва ҳ. к.), макромолекула занжирининг ўзаро жойлашиш зичлиги жуда камаяди. Масалан, полиизобутилен, ҳатто уй ҳароратида ҳам каучуксимон ҳолда бўлиб, ўзининг бошлангич узунлигига нисбатан 15 мартагача чўзила олади. Бундан ташқари у энди ташқи кўриниши жиҳатидан ҳам парафин ва мумга ўхшамайди. Демак, асосий занжирдаги метил группалар элементар звеноларнинг ўзаро таъсирлашишини камайтирибгина қолмай, балки бутун макромолекулага оқувчанлик хусусиятини ҳам беради.

Полиэтилен таркибидаги водород атомларини фенил группаларга алмаштириш ҳам ҳосил бўлган полистиролни парафин углеводородларидан бутунлай бошқача бўлишига сабабчи бўлади. Полистирол қаттиқ аморф ва шишасимон бўлиб, бир неча марта чўзилса ҳам кристалланмайди. Чунки унинг таркибидаги фенил ҳалқалар занжир бўйлаб бетартиб жойлашган ва бу макромолекуланинг бир тартибда жойлашишига, яъни кристалланишига имкон бермайди.

Агар макромолекуладаги водород атомлари галоид, гидроксил, карбоксил, мураккаб ва оддий эфирлар, альдегид, кетон ва аминогруппа каби поляр группаларга алмаштирилса, ҳосил бўлган янги полимерлар ўз хоссалари бўйича полиэтилендан фарқланади. Макромолекула таркибидаги бу поляр группалар занжирнинг ўзаро таъсирлашишининг кучайишига сабаб бўлади. Чунки бу ҳолда поляр элементар звенолар диполь моментига эга бўлиб, макромолекулалараро Ван-дер-Ваальс кучларигина эмас, балки диполлар таъсири ҳам пайдо бўлади. Натижада поливинилхлорид, поли-

винилиденхлорид, поливинилспирт, полиметилметакрилат каби полимерларнинг макромолекулалари зичроқ жойлашадилар ва уларнинг мустаҳкамлиги, кристалланиш ва шишаланиш ҳарорати, эластиклик модули анча ортиб, деформацияланиш қобилияти камаяди. Чунки полимернинг тузилиши ва барча хоссалари макромолекула занжирининг тузилиши ва ўзаро жойланиши зичлиги билан чамбарчас боғлиқ бўлиб, звено таркибида поляр группаларнинг пайдо бўлиши натижасида уларнинг жойланиши зичлиги ортади. Натижада полимер қаттиқ ва мўрт бўлиб қолади.

Элементар звеносида поляр группалар жуда кўп бўлган полиакрилонитрил, поливинилиденхлорид, политетрафторэтилен каби полимерлар ҳатто жуда юқори ҳароратларда ҳам суюқланмай, тўғридан-тўғри парчаланиб кетади.

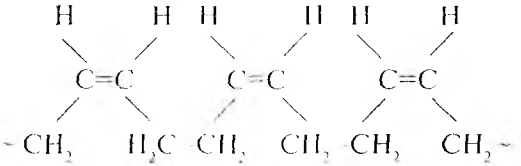
Агар макромолекула таркибидаги поляр группалар қисман камайтирилса (масалан, сополимерлар олиш йўли билан) ёки диполларнинг ўзаро таъсир этишига тўсқинлик қилинса, полимер юмшайди. Бу мулоҳазани тасдиқлаш учун мисол тариқасида метилланган полиакрилонитрилни оламиз. Циан группанинг занжирдаги таъсирини пасайтириш учун CH_2=CHCN таркибидаги водород атомларини метил группага алмаштириш зарур. Натижада макромолекулаларда диполларнинг ўзаро таъсири камаяди ва полимер полиакрилонитрил каби қаттиқ ва мўрт эмас, балки юмшоқ 115^0C атрофида суюқланувчан ва кўп суюқликларда осон эрийдиган бўлиб қолади.

Полимерларнинг турли хоссалари макромолекула таркибидаги функционал группалардан ташқари, асосий занжирнинг тузилиши ва табиати (тўйинмаган боғлар, турли геометрик изомерлар ва ҳоказолар) билан чамбарчас боғлиқдир. Айниқса, бу ҳолни катта группани ташкил этган тўйинмаган занжирли юқори молекуляр моддаларда кузатиш мумкин. Одатда бундай полимерлар турли диолефинларни полимерлаш натижасида ҳосил қилинади. Маълумки, молекула таркибидаги икки углерод атомлари ўртасидаги қўш боғ уларнинг бу боғ атрофида эркин айланишига тўсқинлик қилади. Бу эса макромолекуланинг қайишоқлигини камайтиради ва натижада полимернинг эластиклиги ҳам камаяди. Шу билан бирга, бу ҳол қўш боғдаги углерод атом-

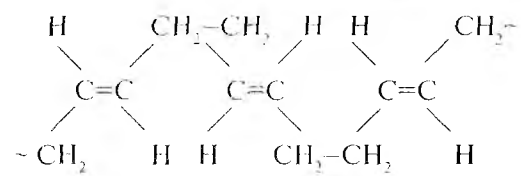
ларига боғланган метилен группанинг ҳаракатчанлигини тубдан орттириб юборади. Масалан, тўйинмаган $-CH-CH_2-$ группадаги углерод атомининг боғ атрофида айланиши учун $-CH_2-CH_2-$ группадаги боғ атрофида айланишига қараганда 500 кал/моль камроқ энергия керак бўлади. Чунки $-CH-CH_2-$ группада метилен группалар ўзаро таъсир этмайдилар ва шу сабабли улар ҳаракатчанлигининг ортиши макромолекула қайишоқлигининг ортишига ва натижада полимер эластиклигининг ортишига сабаб бўлади. Барча тўйинмаган полимерларнинг (полиизопрен, полибутадиен, полихлоропрен ва ҳ. к.) каучуксимон бўлиб, осон деформацияланиши, юқори эластик хоссага эга эканлиги ҳам юқорида келтирилган мулоҳазаларнинг тўғрилигидан дарак беради.

Бундан ташқари, макромолекула таркибида қўш боғларнинг мавжудлиги полимернинг цис ва транс геометрик изомерларининг келиб чиқишига сабаб бўлади. Худди паст молекуляр моддалардаги каби полимерларнинг бу изомерлари бир-бирларидан зичлиги, эрувчанлиги, кристалларининг аморфланиш ҳароратлари билан тубдан фарқ қиладилар. Бу ҳол тўйинмаган юқори молекуляр моддаларнинг вакили 1,4-полибутадиен ва полиизопренда яққол кўзга ташланади.

Полибутадиен $\{-CH_2-CH=CH-CH_2-\}$ амалда қуйидаги икки геометрик изомерга эга:



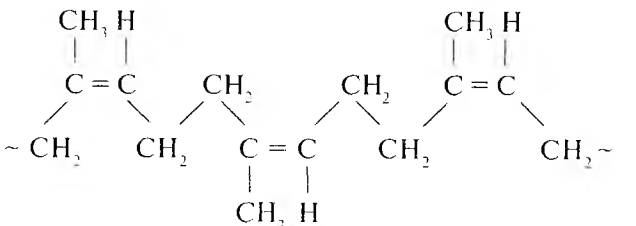
цис 1,4-полибутадиен



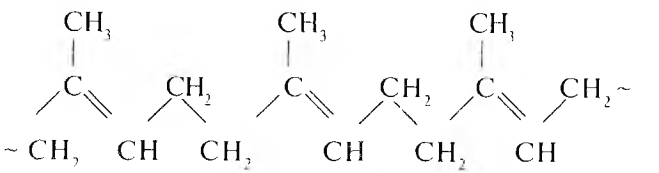
транс 1,4-полибутадиен

Бу иккала полимернинг элементар таркиби ва бошланғич мономери бир хил бўлишига қарамай, уларнинг хоссалари бир-биридан кескин фарқ қилади. Цис 1,4-полибутадиен ғовакроқ жойлашган бўлиб, зичлиги 1,01 г/см^3 га тенг ва 154°С да суюқланади. Транс 1,4-полибутадиен эса 135–148°С атрофида суюқланиб, унинг зичлиги 1,02 г/см^3 га тенг.

Макромолекулалардаги бу геометрик изомериянинг полимер хоссаларига таъсирини табиий полиизопренда ҳам кузатиш мумкин. Табиий изопрен цис ва транс изомерлар ҳолида учрайди. Бу изомерлар табиий каучук ва гуттаперча деб аталади. Табиий каучук полиизопреннинг цис, гуттаперча эса транс изомерларидир.



цис полиизопрен



транс полиизопрен

Бу икки полимер турли фазовий тузилишга эга бўлганлиги учун барча хоссалари билан бир-биридан фарқ қилади. Масалан, гуттаперча барча паст молекуляр транс изомер бирикмалар каби зичроқ, юқорироқ ҳароратда суюқланиш ва камроқ эриш хусусиятига эга бўлиб, ўзининг мустаҳкамлиги, эластиклик модули, сув ютмаслиги каби хоссалари жиҳатидан цис изомер — табиий каучукдан афзалроқ.

Полимерлардаги бу геометрик изомерия ҳодисаси қўш боғларни тўйинтириш натижасида секин-аста йўқола боради. Масалан, агар гуттаперча ва табиий каучук турсимон ҳолатга келтирилса ёки хлорид кислота билан тўйинтирилса, олинган полимерлар бир хил хусусиятга эга бўладилар.

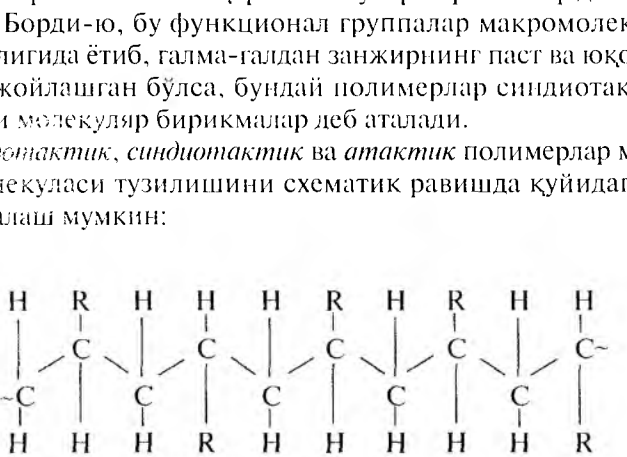
Юқорида келтирилган ҳодисалар атактик юқори молекуляр бирикмаларга хос бўлиб, агар макромолекулалар *стереотартибли* тузилишда бўлса, полимер янада янги хусусиятларга эга бўлади.

Маълумки, *атактик* полимерлар молекулаларида элементар звенолар ўзаро маълум тартибда эмас, балки тартибсиз жойлашган. Шунинг учун бундай юқори молекуляр бирикмаларнинг макромолекулалари ғовакроқ тузилган ва бу уларнинг барча хоссаларига тубдан таъсир этади. Стереотартибли юқори молекуляр бирикмаларда эса элементар звенолар макромолекулада ўзаро тартибли жойлашган бўлиб, учламчи углерод атоми билан бириккан функционал группалар макромолекула ётган текисликда бир тартибда ўрин олади.

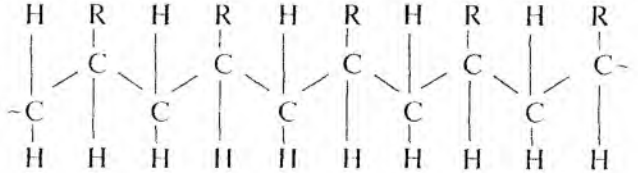
Агар функционал группалар макромолекула текислигида ётиб, занжирнинг бир томонига жойлашса, бундай полимерлар *изотактик* юқори молекуляр бирикмалар деб аталади. Борди-ю, бу функционал группалар макромолекула текислигида ётиб, галма-галдан занжирнинг паст ва юқорисида жойлашган бўлса, бундай полимерлар синдиотактик юқори молекуляр бирикмалар деб аталади.

Изотактик, *синдиотактик* ва *атактик* полимерлар макромолекуласи тузилишини схематик равишда қуйидагича ифодалаш мумкин:

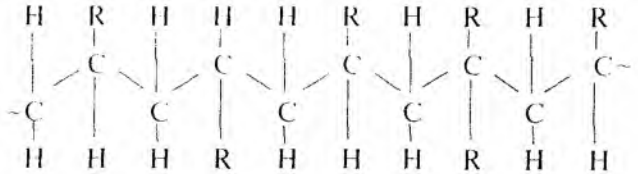
А.



Б.



В.



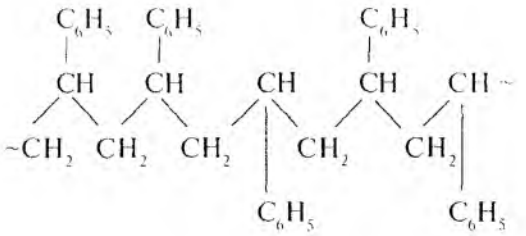
А — атактик полимер;

Б — изотактик полимер;

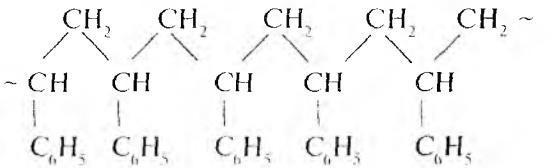
В — синдиотактик полимер.

Макромолекулаларнинг бундай тузилишга эга бўлиши изотактик ва атактик юқори молекуляр бирикмаларнинг узаро кескин фарқланишига сабаб бўлади. Чунки функционал группаларнинг фазода регуляр ва бир тартибда ўрин олиши туфайли полимер таркибида макромолекулаларнинг узаро жуда зич жойланиш имконияти туғилади. Полимернинг барча хоссалари (кристалланиш қобилияти, кристалларининг суюқланиш ҳарорати, шишаланиш ҳарорати, мустаҳкамлик, эластиклик модули, эластиклик, пластиклик эрувчанлик ва ҳ. к.) унинг зичлиги билан чамбарчас боғланганлиги учун изотактик полимерлар алоҳида ўрин тутадилар.

Изотактик полимерларнинг кристалланиш қобилияти, зичлиги атактик полимерларга қараганда анча юқори бўлиб, турли суюқликларда ёмон эрийди. Шуни ҳам айтиш керакки, кристалланган полистирол, полиметилметакрилат, полибутадиен каби полимерлар стереотартибли полимерланиш жараёни орқалигина синтез қилинди. Полимерларнинг стереотартибли тузилишга эга бўлиши уларнинг механик хоссаларига ҳам кучли таъсир кўрсатади. Масалан, полистиролнинг изотактик ва атактик изомерлари қуйидаги тузилишга эга:



атактик полистирол



изотактик полистирол

Изотактик полистиролда фенил группалар макромолекуланинг бир томонида тартибли жойлашган. Шунинг учун полистирол кристалланган бўлиб, унинг макромолекулалари атактик полистиролга нисбатан зичроқ жойлашган ва яхши механик хоссаларга эга (9-жадвал).

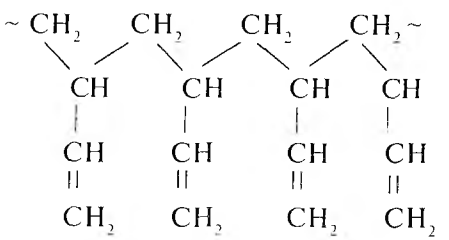
Макромолекулаларнинг изотактик ва синдиотактик тузилишда бўлиши полимерга янгидан-янги хусусиятлар беради. Бу изомерларга цис ва транс конфигурациялар нуқтаи назаридан қарасак, изотактик полимерни цис, синдиотактик полимерни эса транс конфигурациядан иборат эканини кўрамиз. Бу парса 1,2 тартибда полимерланган бутадиенда яққол кўзга ташланади.

9-жадвал

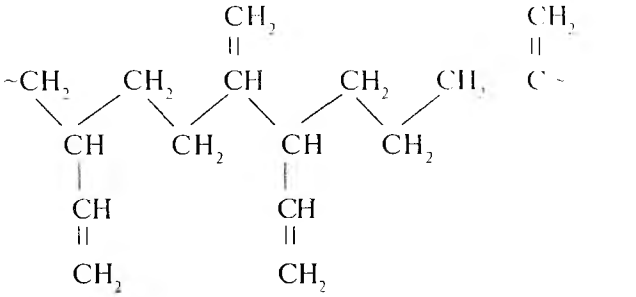
Қуйида атактик ва изотактик полистиролнинг муҳим хоссалари солиштириб кўрилади

	Атактик полистирол	Изотактик полистирол
Ташқи кўриниши	оқ типиқ	хира ва рангсиз
Молекуляр массаси	200000	6000000
Фазавий ҳолати	аморф	кристалл
Кристалларининг суюқланиш ҳарорати, °С	—	230°С
Солиштирма оғирлиги, г/см^3	1,04	1,10
Юмшаш ҳарорати, °С	80–100	120–130
Иссиққа чидамлилиги, °С	75–80	170–180
Иссиқлик сиғими, кал/град, грамм	0,46	0,32
Чўзилиш мустаҳкамлиги, кг/см^2	450	750
Эластиклик модули, кг/см^2	20000–25000	30000–50000
Қаттиқлиги, кг/см^2	70–80	80–90
Бензолда эрувчанлиги	эрийди	эримайди

Цис ва транс ёки изотактик ва синдиотактик полибутадиеннинг тузилишини схемада қуйидагича ифодалаш мумкин:



изотактик полибутадиен



синдиотактик полибутадиен

Худди паст молекуляр органик бирикмалардаги каби стереотартибли полимерларнинг цис ва транс конфигурациялари ҳам кристалларининг аморфланиш ҳарорати билан бир-бирларидан фарқ қиладилар. Изотактик полибутадиен 120—135°С да аморфланса, синдиотактик полимернинг аморфланиш ҳарорати 154—155°С, яъни транс конфигурациядаги полибутадиеннинг кристаллари мустаҳкамроқ бўлиб, юқорироқ ҳароратда суюқлана бошлайди.

10.1. Тўйинган полиуглеводородлар

Полиэтилен $[-CH_2-CH_2-]_n$. Полиолефин бирикмаларнинг энг оддий вакилларидан бири — полиэтилен этиленни полимерлаш йўли билан олинади. Ҳозирги вақтда саноатда полиэтилен ишлаб чиқаришда, асосан, қуйидаги уч усулдан фойдаланилади:

1. Этиленни юқори босим остида ва кислород катализаторлигида полимерлаш.

2. Этиленни углеводородларда эритиб, ўртача босим (40—50 атм) остида ва турли металл оксидлари катализаторлигида полимерлаш.

3. Этиленни атмосфера босими ёки паст босим (2—3 атм) остида ва металл-органик комплекс катализаторлар иштирокида полимерлаш.

Этиленни юқори босим остида полимерлаш учун катализатор сифатида авваллари этиленга 0,03 фоиз кислород қўшилар эди. Сўнгги йилларда эса кислород ўрнига эркин

радикалларга парчаланувчи модлалар — бензоил пероксид ва учламчи бутил пероксид, азометан ва бошқалардан фойдаланиш ҳам мумкинлиги аниқланди.

Этиленни полимерлаш учун аввало уни компрессорларда 1200—1500 атм босим остида суюқ ҳолатга ўтказилади ва махсус реакторларга қуйилади. Сўнгра суюлтирилган этиленга унинг 0,03 фоизи миқдорида кислород қўшиб, аралашма 200° С га яқин ҳароратда қиздирилади. Натижада этиленнинг бир қисми полимерланади, қолган қисми эса юқори ҳароратда суюқ ҳолда турган полимердан ажратиб олинади ва полимерланиш жараёнига учратиш учун қайтадан компрессорларга юборилади. Ҳар бир цикл давомида этиленнинг 15—25 фоизи полимерга айланади. Бу усулда полимерланмаган этиленни реакторга қайта-қайта юбориб, унинг беҳуда сарфланишига асло йўл қўйилмайди.

Юқори босим остида олинган полиэтилен ўзининг мустаҳкамлиги, суюқланиш ҳарорати, солиштирма оғирлиги, айниқса, диэлектрик хусусиятлари ва бошқа физик-кимёвий хоссалари жиҳатидан паст ва ўртача босим остида олинган полиэтилендан тамомила фарқланади.

Этиленни ўртача босим (35—40 атм) остида полимерлаш саноатда унчалик кўп қўлланилмайди. Бу усулга мувофиқ, хром ангидрид тўлдирилган реакторга этиленнинг гексан, гептан ёки уайт-спиртдаги тўйинган эритмаси юборилади. Реакторга юборилган этилен 35—40 атм босим остида 140—150° С да полимерланиб, чўкмага тушади ва уни фильтрлаб ажратиб олинади. Қолган эритувчи ва этилен яна қайтадан реакторга юборилади.

Нормал атмосфера босимида олинган полиэтилен молекуляр массасининг ва солиштирма оғирлигининг катталиги ҳамда кристаллик даражасининг юқорилиги, мустаҳкамлиги, эритувчилар таъсирига барқарорлиги жиҳатидан юқори ва ўртача босимда олинган полиэтиленлардан анчагина фарқ қилади. Лекин нормал босимда олинган полиэтилен, ўзининг диэлектрик хусусиятлари жиҳатидан юқори босимда олинган полиэтилендан кейинда туради, чунки бундай полиэтилен таркибида металл-органик катализаторлар қолиб кетган бўлиб, улар полимернинг диэлектрик хоссаларини ёмонлаштиради. Қуйидаги жадвалда уч хил усул билан олин-

ган полиэтиленнинг энг муҳим физик-механик хоссалари келтирилган.

10-жадвал

Юқори, ўртача ва паст босим остида олинган изотроп ҳолдаги полиэтиленнинг физик-кимёвий, механик ва электрик хоссалари

	Юқори босим	Ўртача босим	Паст босим
Ўртача молекуляр массаси	100000 гача	200000–300000	700000 гача
Солиштирма огирлиги г/см³	0,92–0,93	0,96–0,97	0,94–0,96
Суюқланиш ҳарорати, °С	110–115	140–150	140–145
Шишаланиш ҳарорати, °С	–25	–60	–60
Мўртланиш ҳарорати, °С	–65	–75	–75
Иссиққа чидамлилиги, Мартенс бўйича, °С	50	100	100
Чўзилишга мустаҳкамлиги, кг/см²	100–140	290–300	250–270
Нисбий чўзилувчанлиги, %	300–700	1000	800
Қолдиқ чўзилувчанлиги, %	200–500	800	600
Эластиклик модули, кг/см²	2000	5000	6000
Қаттиқлиги, Рокуэл бўйича кг/см²	13	20	16
Диэлектрик доимийси	2,3	2,4–2,8	2,4–2,5
Диэлектрик исроф-лар бурчак тангенси	0,0002–0,0005	0,0005	0,0005

Полиэтилендан ясалган ҳар хил қалинликдаги пардалар радиотехника ва электротехниканинг барча тармоқларида (радиолокацияда, юқори частотали кабеллар, телевизион ва

телемеханик асбоблар ясашда) муҳим аҳамиятга эга. Полиэтилен сув ўтказмаслик хусусияти жиҳатидан гуттаперчадан қолишмайди. Шунинг учун ундан сув остида ишлатиладиган махсус кабеллар ясашда фойдаланилади. Полиэтилен ишлатиладиган асосий соҳалардан яна бири ундан хилмахил диаметрли трубалар ишлаб чиқаришдир. Бундай полиэтилен трубалар металл трубаларга нисбатан 6-8 марта енгил бўлиб, сув ва емирувчи суюқликларни узатишда улардан фойдаланиш яхши натижалар бермоқда. Полиэтилен туз, кислота ва ишқор эритмалари таъсирига чидамлилиги туфайли ундан ясалган трубалар кимё саноатида ҳам кенг ишлатилмоқда. Полиэтилен пардалардан ясалган қоп ва бошқа буюмлар озиқ-овқат маҳсулотларини сақлаш ва консервалашда тобора кўпроқ ишлатилмоқда. Булардан ташқари, ҳозир полиэтилендан ғовак пластлар ҳам олинмоқда. Улар пўлатдан 700 марта, сувдан 100 ва пробкадан 30 марта енгил.

Сўнгги йилларда эса полиэтилендан синтетик тола олиш усуллари ҳам ишлаб чиқилди. Бироқ бундай тола намликни деярли ютмаслиги туфайли, уларни фақат техника эҳтиёжлари учун ишлатиш мумкин.

Полипропилен

$$\left[-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-\right]_n$$

Полипропилен ўзининг кўпгина хоссалари жиҳатидан полиэтилендан афзалроқ бўлиб, техниканинг турли талабларига жавоб бера олади.

Циглер ва Натталарнинг ишлаб чиққан усулига биноан, пропиленни триэтилалюминий ва тетрахлортитандан иборат комплекс катализатор иштирокида полимерлаб, стереорегуляр тузилишдаги полипропилен олиш мумкин. Бу усулга мувофиқ, пропиленни гептан, уайт-спирт каби органик суюқликларда эритиб, эритма катализатор жойлаштирилган реакторларга қуйилади ва 100—150° С атрофида қиздирилади.

Агар полимерлаш реакцияси учун пропилен ва пропан газларининг маълум миқдорий нисбатдаги аралашмаси олинса, у ҳолда бу газларни эритиш зарурати қолмайди. Шунисси қизиқки, полипропилен синтез қилишда триалкилалюминий ва тетрахлортитандан иборат комплекс катализаторлар ишлатилса, кристаллик даражаси 80—90 фоиз атрофида бўлган изотактик полипропилен олинади. Фақат тетрахлортитаннинг ўзи ишлатилганда эса кристаллик даражаси 50—60 фоиз атрофида бўлган полимер ҳосил бўлади.

Полипропилен аморфланиш ва юмшаш ҳарорати, мустаҳкамлиги, диэлектрик хоссалари ва кимёвий барқарорлиги жиҳатидан полиэтилендан афзалроқдир. Полипропилен 80 фоизли сульфат кислотада, 50 фоизли нитрат кислотада ва концентрланган хлорид кислоталарда ҳам деярли парчаланмайди.

Полипропилен олдий шароитда органик суюқликларда эримайди, 80^0 С атрофида бензол, толуол каби ароматик углеводородларда дурустгина эрийди. Полипропилен, асосан ҳар хил қалинликдаги пардалар ишлаб чиқариш учун сарфланиб, ундан электротехника ва радиотехникада фойдаланилади. Сўнгги йилларда полипропилендан хоссалари жиҳатидан энг пишиқ синтетик толалардан қолишмайдиган кимёвий тола ишлаб чиқариш мумкинлиги исботланди. Аммо полипропилендан пишиқ тола олиш учун унинг молекуляр массаси 40000—50000 ва кристаллик даражаси 80—90 фоиз атрофида бўлиши шарт. Полипропилен толалари енгил ва арзон бўлганлиги учун келажакда бошқа синтетик толалар ўрнида ишлатилиши мумкин.

11-жадвал

Изотроп ҳолдаги полипропиленнинг физик-кимёвий, механик ва электрик хоссалари

Ўртача молекуляр массаси	100000 гача
Солиштирма оғирлиги, г/см^3	0,90–0,91
Суюқланиш ҳарорати, °С	165–170
Шишаланиш ҳарорати, °С	–40
Мўртланиш ҳарорати, °С	–70

Иссиққа чидамлилиги, Мартенс бўйича, °С	120
Чўзилишга мустаҳкамлиги, кг/см²	300–350
Нисбий чўзилувчанлиги, %	700
Қолдиқ чўзилувчанлиги, %	500
Эластиклик модули, кг/см²	500–7000
Қаттиқлиги, Рокуэл бўйича кг/см²	85895
Диэлектрик доимийси	2,0–2,1
Диэлектрик исрофлар бурчак тангенси	0,0006

Полистирол

$$[-CH_2-CH-]_n$$
$$\quad\quad\quad

учун унга ингибиторлар қўшилади. Полимерлапишпи бошлашдан олдин стирол ингибитордан тозаланади.

Тоза стирол оддий шароитда рангсиз суюқлик бўлиб, — 30,6° С да қотади ва 145° С да қайнайди.

Амалда стирол эркин радикалларга парчаланувчи инициаторлар иштирокида эритмада ёки эмульсияда полимерланади. Инициаторлар сифатида водород пероксид, натрий пероксид, бензоил пероксид, азометан, тетрабутилдифенилэтан каби бирикмалар ишлатилади.

Агар стирол суспензия ёки эмульсияда полимерланса, реакция паст ҳароратда содир бўлиб, тезда тугайди ва молекуляр массаси катта полимер ҳосил бўлади. Бу ҳолда полимерланиш сувда олиб борилиб, эмульгатор сифатида турли совунлар, лаурил кислота тузлари ишлатилади. Инициатор сифатида эса водород пероксид, бензоил пероксид ва персульфатлардан фойдаланилади. Полимерланиш тамом бўлгач, суспензияни коагуляцияга учратиб, полистирол ажратиб олинади.

Булардан ташқари, стирол эритувчисиз блок усулида юқори ҳароратда ҳам полимерланади. Лекин бу усулда юқори молекуляр полимер ҳосил бўлиши учун жуда узоқ вақт талаб этилади (масалан, полистирол олиш учун стиролни 6 кун 60°С да, 4 кун 80°С да ва сўнгра 2 кун 150°С да қиздириш керак). Бундан ташқари, стирол блок усулида полимерланганда чиқадиган иссиқлик бир текисда тарқалмаганлиги туфайли, блокнинг турли жойларида молекуляр массаси турлича бўлган полимер ҳосил бўлади. Блокнинг ичида паст молекуляр, четларида эса юқори молекуляр полистирол ҳосил бўлади. Чунки экзотермик чиқадиган иссиқлик тезда тарқалиб кета олмай, макромолекулаларни деструкциялайди.

Блок полистирол рангсиз ёки оч сарғиш, тиниқ полимер бўлиб, молекуляр массаси ортган сари органик суюқликларда эрувчанлиги камаяди. Унинг молекуляр массаси 200000 дан ортиқ бўлса, эфир, гексан, бензол ва толуолларда эримай, фақат бўкади.

Полистирол кимёвий суюқликлар таъсирига яхши бардош беради. У ишқор ва минерал кислоталар эритмасида парчаланмайди, спиртлар ва минерал мойларда эримайди, юқори ҳароратда ҳам ўзининг механик хоссаларини сақ-

лайди. Шунинг учун полистирол полимерлар орасида муҳим ўрин тутади. Полистиролнинг баъзи хоссалари 12-жадвалда келтирилган.

12-жадвал

Изотроп ҳолдаги полистиролнинг физик-кимёвий, механик ва электрик хоссалари

Ўртача молекуляр массаси	6000000 гача
Солиштирма оғирлиги, г/см^3	1,05–1,07
Суюқланиш ҳарорати, °С	200 атрофида
Шишаланиш ҳарорати, °С	80–90
Мўртланиш ҳарорати, °С	60
Иссиққа чидамлилиги, Мартенс бўйича, °С	80
Чўзилишга мустаҳкамлиги, кг/см^2	400–450
Нисбий чўзилувчанлиги, %	200 гача
Қолдиқ чўзилувчанлиги, %	100 гача
Эластиклик модули, кг/см^2	5000
Қаттиқлиги, Бринел бўйича, кг/см^2	20–30
Диэлектрик доимийси	2,3–2,9
Диэлектрик исрофлар бурчак тангенси	0,0002–0,0003

10.2. Тўйинмаган полиуглеводородлар

Полибутадиен $[-CH_2-CH=CH-CH_2-]_n$. Полибутадиен дивинил ёки 1,3-бутадиенни полимерлаш натижасида ҳосил бўлади.

Дивинилни биринчи марта С.В. Лебедев этил спиртдан синтез қилган бўлиб, ҳозир у саноатда, асосан, этанолдан эмас, балки нефть газларидан қуйидаги усулларда олинмоқда:

а) маълумки, нефтни крекинглаш жараёнида ҳосил бўлган бутан ва бутен газларини юқори ҳароратда ва металл оксидлари катализаторлигида дегидрогенлаш реакциясига учратилса, дивинил ҳосил бўлади:

$$CH_3-CH_2-CH_2-CH_3 \xrightarrow[Al_2O_3]{500-600^0C} CH_2=CH-CH=CH_2$$

б) 1,3 ёки 1,4-бутандиолларни катализаторлар иштирокида дегидратлаш реакциясига учратиш натижасида ҳам дивинил олинади:

$$CH_2OH-CH_2-CH_2-CH_2OH$$

$$\xrightarrow[AlPO_4]{290-300^0C} CH_2=CH-CH=CH_2$$

$$CH_2OH-CH_2-CHOH-CH_3$$

Бу реакция юқори босим ва 290—300^0 С ҳароратда алюминий фосфат катализаторлигида содир бўлади.

в) Лебедев усули бўйича этанол юқори ҳароратда металл оксидлари иштирокида дегидратланса, бутадиен ҳосил бўлади:

$$2CH_3-CH_2OH \xrightarrow[ZnO,\ Al_2O_3]{400^0C} CH_2=CH-CH=CH_2$$

Бунда энг тоза бутадиен олинса ҳам, этанол озиқ-овқат маҳсулотларидан синтез қилинганлиги туфайли, бу усул кам қўлланилар эди. Сўнгги йилларда этанолни этилендан синтез қилиш усули кашф этилгач, дивинил Лебедев усули бўйича олинадиган бўлди.

Бутадиен оддий шароитда газ,—4,5^{0}С да эса суюқ ҳолга ўтади ва —109^{0}С да кристалланади. Бутадиенни саноат миқёсида полимерлашда катализаторлардан (натрий металли) ва инициатор бирикмалардан кенг фойдаланилади. Бутадиенни блок усулида эритувчи модда иштирокида ҳамда эмульсияда полимерлаш мумкин. Аммо блок усулида олинган полимер молекуляр массаси бўйича анча полидисперс бўлади. Чунки бутадиеннинг полимерланиши ҳам экзотермик реакция бўлиб, чиқаётган иссиқлик полимер макромолекулаларини парчалаб юборади.

Агар полимерланиш эритмада, айниқса, эмульсияда олиб борилса, макромолекулаларнинг парчаланишига ўрин қолмайди, чунки реакцияда чиқадиган иссиқлик сув ёки эритувчига ютилиб, ҳарорат анча пасаяди.

Саноатда полибутадиен олиш мономернинг сувдаги эмульсиясини кислота катализаторлигида полимерлашга асосланган. Бу усулда олинган полибутадиен латекс ҳолатда бўлади ва уни эритмага турли туз эритмалари, электролитлар қўшиш йўли билан чўкмага туширилади. Бутадиен эмульсион усул билан махсус катализаторлар иштирокида полимерланганда мономернинг 1, 4 — тузилиши, асосан, ўзгармайди:

$$nCH_2=CH_2-CH=CH_2 \xrightarrow[H^+]{60\text{-}80^\circ C} [-CH_2-CH=CH-CH_2-]_n$$

Умуман, дивинил бирикмаларни полимерланда С.В. Лебедев кашф этган усул жаҳон аҳамиятига эга бўлди. Бу усулга биноан суюқ бутадиеннинг ўзини ёки унинг органик суюқликлардаги (бензин, керосин, циклогексан) эритмасини натрий металли иштирокида полимерлаш мумкин. Полимер занжири тармоқланиб кетмаслиги ва полидисперслик хусусиятига эга бўлиб қолмаслиги учун эритмага модификаторлар ҳам қўшилади. Модификаторлар сифатида сирка альдегид, винил эфирлари, кетонлар, диоксан каби бирикмалар ишлатилади. Газ ҳолдаги бутадиенни натрий металли иштирокида узлуксиз полимерлаш саноатда қўлланиладиган энг асосий технологик усул ҳисобланади. Бу усулга мувофиқ, тозаланган бутадиен 30—35°С ҳарорат ва 3—5 атм босимда натрий металлининг керосиндаги суспензияси ва алифатик органик кислоталар (олеин, пальмитин, стеарин кислоталар) солинган реактор орқали ўтказилади.

Полимерланиш шароитига қараб полибутадиеннинг молекуляр массаси 25000 дан 750000 гача бўлади. У иссиққа анча чидамли бўлиб, ҳарорат 220°С га етганда деполимерланиш реакциясига учрайди ва димер, тример ҳамда тетрамерлар ҳосил бўлади. Полибутадиен кислород таъсирида тез оксидланади, ультрабинафша нурлар таъсирида эса парча-

лана бошлайди. Натрий металли каталигаторлигида олинган полибутадиен «буна» деб аталади, у ўзининг кўпчилик хоссалари жиҳатидан табиий каучукдан қолишмайди. Полибутадиеннинг энг муҳим хоссалари қуйидаги жадвалда келтирилган.

13-жадвал

Изотроп ҳолдаги полибутадиеннинг физик-кимёвий, механик ва электрик хоссалари

Ўртача молекуляр массаси	600000 гача
Солиштирма оғирлиги, г/см3	0,89–0,92
Шишаланиш ҳарорати, °С	–30
Парчаланиш ҳарорати, °С	220–230
Мўртланиш ҳарорати, °С	–50
Чўзилишга мустаҳкамлиги, кг/см^2	20–50
Нисбий чўзилувчанлиги, %	600
Қолдиқ чўзилувчанлиги, %	100
Эластиклик модули, кг/см^2	3–5
Қаттиқлиги, кг/см^2	1
Диэлектрик доимийси	2,8

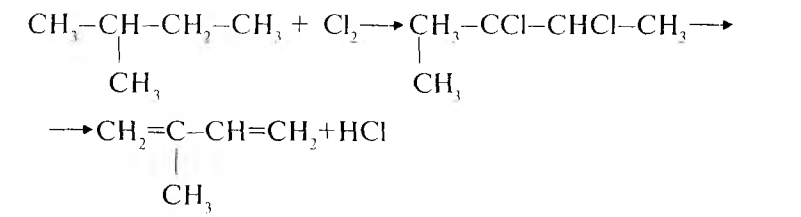
Бутадиен бошқа дивинил мономерлар каби кўпчилик винил мономерлари билан сополимерланади. Бу сополимерларнинг бири буна-N деб аталиб, бутадиен ва акрилонитрилдан ташкил топган. Бу сополимер минерал мойлар ва ўсимлик мойлари таъсирига барқарор бўлганлиги туфайли, техникада кўп ишлатилади. Бутадиен ва стиролнинг сополимери эса буна –S деб аталиб, кўп хоссалари жиҳатидан табиий каучукни эслатади ва саноатда каучук ўрнида ишлатилиши мумкин.

Полиизопрен $[-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}=CH-CH_2-]_n$. Полиизопрен 2-ме-

тил – 1,3-бутадиен ёки изопренни полимерлаш натижасида ҳосил бўлади. Шуни айтиб ўтиш керакки, табиий каучук ва гуттаперчалар ҳам изопреннинг полимерларидир.

Изопрен дастлаб, 1860 йилда табиий каучукни парчалаш натижасида олинган. Ҳозирги вақтда изопрен қуйидаги йўл билан ҳосил қилинади.

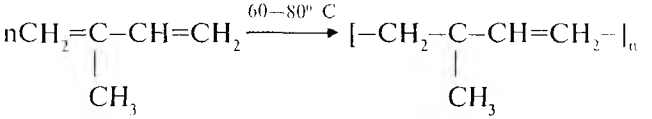
Изопентан ёки изопентенга дастлаб хлор таъсир эттирилиб, 2– ёки 3–хлор–2–метилбутан ҳосил қилинади, сўнгра ундан хлорид кислота ажратилиб, триметилэтилен олинади:



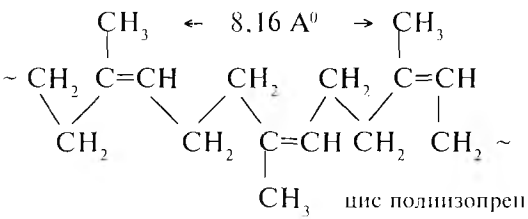
Тоза изопрен, оддий шароитда тез парчаланувчи суюқлик бўлиб, унинг қайнаш ҳарорати — 34°С га, музлаш ҳарорати — 146,8°С га тенг. Изопрен ҳам бутадиен ва хлоропрен каби турли шароитда тезда полимерлана олади. Лекин сўнгги вақтларга қадар полиизопрен табиий каучук сифатида махсус дарахтлардан ажратиб олинарди. Кейинги йилларда изопрен синтез қилиш ва уни полимерлашнинг оддийроқ усуллари кашф этилгандан сўнг синтетик полиизопрен саноат миқёсида ишлаб чиқариладиган бўлди. Бундан синтетик полиизопрен хоссалари жиҳатидан табиий каучукдан қолишмайди, баъзи хоссалари бўйича эса ундан ҳам афзалроқдир.

Изопрен саноатда асосан эмульсияда ёки эритмада инициаторлар иштирокида полимерланади. Полимерлаш жараёнининг инициатори сифатида барий ва натрий пероксид, бензоил пероксид ва бошқалардан фойдаланилади. Агар изопрен натрий металли иштирокида 60—70°С да карбонат ангидрид атмосферасида полимерланса, хоссалари жиҳатидан табиий полиизопренга ўхшаш эластик ва тиниқ полимер ҳосил бўлади.

Умуман, изопрен минерал ва органик кислоталар, алюминий хлорид каби тузлар иштирокида ҳам полимерланиш реакциясига киришади:

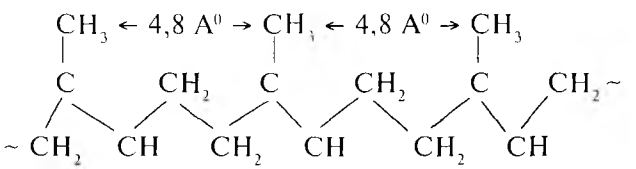


Одатда табиий полиизопрен икки изомер ҳолатда учрайди. Улардан бири цис ҳолатдаги табиий каучук бўлиб, иккинчиси транс ҳолатдаги гуттаперчадир. Полиизопреннинг цис изомерида элементар звенолар ўзаро қуйидаги вазиятда жойлашган:



цис полиизопрен

Каучук элементар звеноларининг идентлик даври икки изопрен молекуласи қолдиғидан иборат бўлиб, 8,16 A^0 га тенг. Гуттаперчада эса элементар звеноларнинг идентлик даври 4,8 A^0 га тенг бўлиб, битта изопрен молекуласи қолдиғидан иборат:



транс полиизопрен

Полиизопреннинг бу икки хил изомери хоссалари жиҳатидан бир-биридан фарқ қилади. Табиий каучукнинг молекуляр массаси, одатда, 200000 дан 400000 гача, гуттаперчаники

эса 25000 дан 50000 гача бўлади. Табиий каучук оддий шароитда рангсиз ёки оч сариқ рангли тиниқ ва эластик полимер бўлса, гуттаперча оқиш қулранг, қаттиқ материалдир.

Гуттаперчада элементар звеноларнинг транс ҳолатда бўлиши унинг зичлигини оширади ва кристалланишига қулайлик туғдиради. Гуттаперча кристаллари 55—60°С да аморф ҳолатга ўтади. Табиий каучук эса оддий шароитда аморф бўлиб, фақат 0°С да узоқ вақт сақланса кристалланади. Унинг аморфланиш ҳарорати ҳам гуттаперчаникидан анча паст бўлиб, 5—10°С га тенг. Уларнинг тузилишидаги бу фарқ хоссалари жиҳатидан ҳам фарқланишига сабаб бўлади. Кристалл ҳолдаги табиий каучук ва гуттаперчанинг энг муҳим хоссалари 14-жадвалда келтирилган.

14-жадвал

Изотроп ҳолдаги табиий каучук ва гуттаперчанинг физик-кимёвий, механик ва электрик хоссалари

	Табиий каучук	Гуттаперча
Ўртача молекуляр массаси	500000	30000
Солиштирма оғирлиги, г/см³	0,91	0,95—0,97
Суюқланиш ҳарорати, °С	100	60—70
Шишаланиш ҳарорати, °С	—60	—40
Парчаланиш ҳарорати °С	200	200
Мўртланиш ҳарорати °С	—80	—60
Иссиққа чидамлилиги, Мартенс бўйича, °С	50	50
Чўзилишга мустаҳкамлиги, кг/см²	200—250	200—300
Нисбий чўзилувчанлиги, %	800 гача4	00—500
Қолдиқ чўзилувчанлиги, %	300 гача	200—300
Эластиклик модули, кг/см²	2000	3000—5000
Қаттиқлиги, Шор бўйича, кг/см	60	60—80
Диэлектрик доимийси	2,4	2,4

Полиизопрен саноатнинг барча тармоқларида ишлатилади. Ундан ҳозирги вақтда 50000 хилга яқин турли буюмлар ясалади. Полиизопрендан ясаладиган буюмлар ичида энг аҳамиятлиси ҳавода ва ерда юрувчи транспортларнинг шиналаридир.

Каучуклардан турли уй-рўзғор буюмлари, кийим-кечаклар, айниқса, оёқ кийимлари тайёрланади. Кимё саноатида эса транспортёр ленталари, ҳар хил ҳажмдаги идишлар ясалади. Каучук турли агрессив муҳит таъсирига барқарор бўлгани туфайли, каучукдан ясалган асбобларнинг кимё саноатида аҳамияти жуда катта.

Полихлоропрен $[CH_2-\underset{\displaystyle Cl}{\overset{|}{C}}=CH-CH_2-]_n$. Полихлоропрен 2-хлор-1,3-бутадиен ёки хлоропреннинг полимерланиши натижасида ҳосил бўлади.

Хлоропрен икки босқичда синтез қилинади. Биринчи босқичда ацетилендан винил ацетилен олинади. Реакция босим остида катализаторлар иштирокида 50—90°С ҳароратда олиб борилади. Катализатор сифатида мис хлорид ва аммоний хлорид аралашмаси ишлатилади. Бунда олинган винилацетилен оддий шароитда газ бўлиб, 5°С да суюқликка айланади:

$$CH\equiv CH + CH\equiv CH \xrightarrow[CuCl_2+NH_4Cl]{50-90^{\circ}C} CH_2=CH-C\equiv CH$$

Реакциянинг иккинчи босқичида винилацетиленга хлорид кислота бириктириб хлоропрен олинади. Бу босқичда ҳам катализатор сифатида мис хлорид ва аммоний хлорид аралашмаси ишлатилади:

$$CH_2=CH-C\equiv CH + HCl \xrightarrow[CuCl_2+NH_4Cl]{0-20^{\circ}C} CH_2=\underset{\displaystyle Cl}{\overset{|}{C}}-CH=CH_2$$

Хлоропрен оддий шароитда рангсиз, тиниқ суюқлик бўлиб, 59,4° Сда қайнайди.

Хлоропрен катализатор ёки инициаторлар таъсирида ионли ва эркин радикалли механизм бўйича полимерланади.

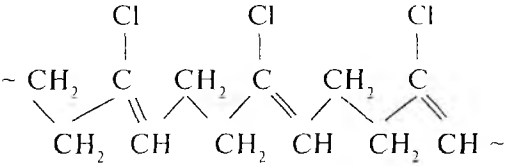
Хлоропрен, ҳатто катализатор иштирокисиз ҳам тез полимерланади. Катализаторсиз полимерланишда ҳосил бўлган полимернинг барча хоссалари ҳароратга ва реакция олиб борилаётган идишнинг материалига боғлиқ бўлади, чунки полимерланиш реакциясида хлорид кислота ажралиб чиқади ва у идиш металли билан реакцияга киришиб туз ҳосил қилади. Ҳосил бўлган металл хлорид таъсирида эса қўшимча реакциялар содир бўлади. Бунга йўл қўймаслик учун хлоропренни полимерлаш деворининг ички томонига бакелит лаки суртилган реакторларда, азот гази атмосферасида 30—35°С ҳароратда олиб борилади.

Реакцион муҳитдаги кислороднинг миқдори ҳам ҳосил бўлган каучукнинг хоссаларига таъсир этади. Кислород ёки инициатор жуда кўп бўлса, полимер занжирлари тармоқланиб кетади. Хлоропренни катализатор иштирокисиз юқори ҳароратда блок усулида, эмульсияда ёки инерт суюқликда полимерлаш мумкин.

Хлоропренни эмульсияда полимерлаш айниқса яхши натижалар беради. Полимерланиш пайтида модификатор ва регулятор ишлатиш ҳосил бўлувчи каучукнинг полимерланиш даражасини тартибга солиш имкониятини беради. Полимерланиш жараёнининг инициатори ёки катализатори сифатида бензоил пероксид, водород пероксид ва персульфат кислота тузлари ишлатилади. Полимерланиш сувли эритмада олиб борилса, эмульгатор сифатида ишқорий совунлар, триэтаноламин совунлари, алкил-нафталин-сульфокислота тузлари ва ҳоказолардан фойдаланилади. Модификатор сифатида этилен оксид, эпихлоргидрин, гипосульфит, олтингугурт ва сульфит ангидрид, меркаптанлар, ароматик сульфокислоталар каби бирикмалар ишлатилади. Бу усуллардан ташқари, хлоропренни ультрабинафша нур таъсирида ва босим остида ҳам полимерлаш амалда кенг тарқалган.

Саноатда олинадиган полихлоропрен қаттиқ, пластик ва эластик ҳолатда бўлиб, ташқи кўриниши жиҳатидан каучукка ўхшайди. Полихлоропреннинг молекуляр массаси 100000—300000 атрофида бўлиб, хлорланган углеводородларда озгина эрийди.

Полихлоропрен макромолекулаларида элементар звеноларнинг тузилиши транс ҳолда бўлиб, гуттаперчани эслатади:



Транс полихлоропрен

Полихлоропрен оддий шароитда кристалл бўлиб, 50—60°С да аморф ҳолатга ўтади ва 80—90° С да юмшайди, ўзининг кўп хоссалари жиҳатидан табиий каучукка ўхшаб кетади. Аммо турли суюқликлар (бензин, бензол, ёғлар ва ҳоказолар) таъсирига чидамлилиги билан табиий каучукдан фарқланади. Шунинг учун техникада органик суюқликлар таъсирига барқарор буюмлар тайёрлаш мақсадида ундан кенг фойдаланилади.

Полихлоропрен юқори ҳароратда барқарор ва ишқаланиш вақтида жуда оз едирилади. Шунинг учун ундан транспортёр ленталари, тасмалар тайёрланади. У аланга таъсирида ёнмайди ва шу сабабли электр кабелларини қоплаш учун кўп миқдорда сарфланади. Ўзидан газларни ўтказмаслиги, агрессив муҳит таъсирига барқарорлиги туфайли, полихлоропрендан кимё саноати учун турли аппаратлар, резина шимдирилган брезент ва бошқа материаллар ясашда ҳам фойдаланилади. Полихлоропрендан автомашина, самолёт ва қишлоқ хўжалик машиналарининг гилдиракларини учун шиналар ясаш ҳам мумкин.

10.3. Галогенли полимерлар

Поливинилхлорид $[-CH_2-CHCl-]_n$. Поливинилхлорид винилхлоридни полимерлаш натижасида ҳосил бўлади. Винилхлорид қуйидаги усуллар билан олинади:

а) ацетиленга турли *катализаторлар иштирокида* водород хлорид бириктирилса винилхлорид ҳосил бўлади. Реакцияни газ ёки суюқ фазада олиб бориш мумкин. Бунинг

учун олдин катализаторларни хлорид кислотада эритиб, эритмадан ацетилен ўтказилади. Катализатор сифатида мис монохлорид ва аммоний хлорид ёки симоб, мис ва қалай хлоридлар аралашмалари ишлатилади. Реакция 65—100°С ҳароратда олиб борилади:

$$CH{\equiv}CH + HCl \xrightarrow[Cu_2Cl_2+NH_4Cl]{65-100^0C} CH_2{=}CHCl$$

б) симметрик дихлорэтанни турли катализаторлар иштирокида дегидрохлорланса ҳам винилхлорид ҳосил бўлади. Реакция 800—1000°С атрофида алюминий оксид, каолин, пемза каби моддалар катализаторлигида олиб борилади. Агар катализатор сифатида активланган кўмир олинса, дихлорэтан 250—350°С да дегидрохлорланади:

$$CH_2Cl{-}CH_2Cl \xrightarrow[Al_2O_3]{250-1000^0C} CH_2{=}CHCl + HCl$$

Полимерлаш учун ишлатиладиган винилхлоридга бошқа газлар аралашмаган бўлиши ва у азот атмосферасида сақланиши керак. Винилхлорид оддий шароитда рангсиз, хушбўй ҳидли газ бўлиб, –14°С да суюқликка айланади ва –115°С да қотади. Винилхлорид ёруғлик, ультрабинафша нур таъсирида қиздирилганда, катализаторлар ва инициаторлар иштирокида осон полимерланиб, поливинилхлоридга айланади.

Саноатда винилхлорид эмульсияда турли инициаторлар иштирокида полимерланади. Инициаторлар сифатида турли пероксидлар, озон ва кислород ишлатилади. Бунинг учун мономерни метанол, диоксан, бензол, ацетон каби суюқликларда эритиб, реакторга солинади. Олинган суюқликда мономер яхши эриши, поливинилхлорид эса эримаслиги шарт. Сўнгра эритмага бензоил пероксид қўшиб, аралашма 10—60°С да иситилади. Натижада винилхлорид полимерланиб, кукун ҳолидаги полимер реактор тубига чўкади.

Винилхлоридни эмульсион полимерлаш айниқса катта аҳамиятга эга. Чунки бунда мономер тезда полимерланиб, молекуляр массаси катта полимер ҳосил бўлади. Бундан ташқари, бу усулда олинган поливинилхлорид латекс ҳолида бўлиб, уни шу ҳолида қайта ишлаш мумкин. Эмульсион полимерлаш ҳам 40—50°С да турли пероксидлар иштирокида олиб борилади, бунда эмульгатор сифатида совунлар ишлатилади. Поливинилхлорид оқ ёки сарғиш қаттиқ полимер бўлиб, кристаллана олмайди. У аланга таъсирида суюқланмайди ва ёнмайди, балки парчаланади. Поливинилхлоридниг кўпгина хоссалари 15-жадвалда келтирилган.

15-жадвал

Изотроп ҳолдаги поливинилхлоридниг физик-кимёвий, механик ва электрик хоссалари

Ўртача молекуляр массаси	200000 гача
Солиштирма оғирлиги, кг/см³	1,35—1,45
Шишаланиш ҳарорати, °С	85
Парчаланиш ҳарорати, °С	140—160
Мўртланиш ҳарорати, °С	20
Иссиққа чидамлилиги. Мартенс бўйича, °С	70—80
Чўзилишга мустаҳкамлиги, кг/см²	450—500
Нисбий чўзилувчанлиги, %	20
Қолдиқ чўзилувчанлиги, %	10
Эластиклик модули, кг/см²	50000—70000
Қаттиқлиги, Бринел бўйича, кг/см²	15—16
Диэлектрик доимийси	3—4,5
Диэлектрик иерофлар бурчак тангенси	0,04—0,08

Поливинилхлорид оддий шароитда органик эритувчиларда эримайди. Фақат 80°С дан юқори ҳароратда бензол, хлорбензол, баъзи кетонлар ва эфирларда эрийди. Оддий ҳароратда у концентрланган сульфат кислота, суюлтирилган нитрат кислота ва 20 фоизли ишқор эритмалари таъ-

сирига яхши бардош беради, лекин қуёш нури ва иссиқлик таъсирига чидамли эмас.

Поливинилхлорид яхши диэлектрик хоссаларга эга. Шунинг учун у турли электр асбоблари ясашда, электр симлари ва кабелларнинг устини қоплашда ишлатилади.

Поливинилхлорид турли агрессив моддалар таъсирига чидамли бўлгани учун техникада ҳар хил трубалар ясаш, реакторларнинг ички томонини қоплашда ишлатилади. Поливинилхлориддан турли лаклар ва кимёвий толалар ҳам олинади. Курилишда ишлатиладиган линолеум ҳам поливинилхлорид асосида олинади. Булардан ташқари, винилхлориднинг кўп сополимерлари ҳам саноат аҳамиятига эга.

Поливинилиденхлорид $[-CH_2-CCl_2-]_n$. Поливинилиденхлорид винилиденхлоридни полимерлаш натижасида ҳосил бўлади. Винилиденхлорид қуйидаги усуллар билан олинади:

а) винилиденхлорид олиш учун винилхлоридни темир хлорид катализаторлигида 80°С да хлорланади. Ҳосил бўлган трихлорэтан ўювчи натрийнинг 10 фоизли эритмаси билан қайнатилса, винилиденхлорид ҳосил бўлади:

$$CH_2=CHCl + Cl \xrightarrow[FeCl_3]{80^\circ C} CH_2Cl-CHCl_2 \xrightarrow[NaOH]{} CH_2=CCl_2$$

Катализатор сифатида ишқор ўрнига барий, кальций ёки мис хлоридлардан ҳам фойдаланиш мумкин.

б) асимметрик тетрахлорэтан таркибидан бир молекула хлор ажратиб олинса ҳам винилиденхлорид ҳосил бўлади. Реакция рух ёки темир иштирокида боради:

$$CHCl_2CHCl_2 \xrightarrow[Fe,\ Zn]{200-300^\circ C} CH_2=CCl_2$$

Ҳар иккала реакция натижасида винилиденхлорид билан бир қаторда симметрик дихлорэтилен ҳам ҳосил бўлади. Шунинг учун реакция натижасида ҳосил бўлган винилиденхлоридни бегона аралашмалардан тозалаб, азот атмосфе-

расида сақланади. Винилиденхлорид оддий шароитда рангсиз суюқлик бўлиб, 32°С да қайнайди ва –123°С да қаттиқ ҳолатга ўтади.

Винилиденхлорид полимерланиш хусусияти жиҳатидан винилхлорид, винилфторид ва бошқа мономерлардан катта фарқ қилади. У юқори ҳароратда полимерланмай, балки фақат паст ҳароратда ва ҳатто, қоронғуликда ҳам полимерланади. Винилиденхлорид ультрабинафша нурлар таъсирида –35° С дан паст ҳароратда ҳам полимерлана олади. Уни техникада, кўпинча, эмульсия ёки суспензияда полимерланади. Бунда катализатор сифатида турли пероксидлар (бензоил, ацетил ва водород пероксидлар) ёки аммоний персульфат, эмульгатор сифатида эса алкил сульфокислота тузлари ишлатилади.

Поливинилиденхлорид оқ қаттиқ ва мўрт полимер бўлиб, фақат юқори ҳароратда баъзи органик суюқликларда (тетрахлорметан, тетрахлорэтан ва ҳоказоларда) оз миқдорда эрийди. Уни суюқлантириб секин-аста совитилса ёки бир неча юз фоизга чўзилса, кристалланади ва механик хоссалари ўзгаради.

Поливинилиденхлориднинг баъзи хоссалари 16-жадвалда келтирилган.

16-жадвал

Изотроп ҳолдаги поливинилиденхлоридиинг физик-кимёвий, механик ва электрик хоссалари

Ўртача молекуляр массаси	300000 гача
Фазавий ҳолати	кристалл
Кристалларнинг суюқланиш ҳарорати, °С	20–30
Солиштирма оғирлиги, г/см³	1,7
Суюқланиш ҳарорати, °С	180
Шишаланиш ҳарорати, °С	20
Парчаланиш ҳарорати, °С	180
Мўртланиш ҳарорати, °С	–10
Иссиққа чидамлилиги, Мартенс бўйича, °С	90

давоми

Чўзилишга мустаҳкамлиги, кг/см²	4000
Нисбий чўзилувчанлиги, %	50
Эластиклик модули, кг/см²	3000–10000
Қаттиқлиги, Рокуэл бўйича, кг/см²	80–90
Диэлектрик доимийси	3–5
Диэлектрик исрофлар бурчак тангенси	0,02–0,03

Кристалл ҳолдаги поливинилиденхлорид жуда мустаҳкамдир. Уни ориентирлаш натижасида мустаҳкамлигини 6 баравар ошириш мумкин. Натижада поливинилиденхлориднинг мўртлиги камайиб, эластиклиги ортади.

Кўпинча винилиденхлоридни бошқа мономерлар (винилхлорид, диенлар, акрилкислота эфирлари ва ҳоказолар) билан сополимерлаб, саноат аҳамиятига эга бўлган сополимерлар олинади. Бу сополимерларнинг мўртлиги кам бўлиб, мустаҳкамлиги ҳамда кислота ва ишқорлар таъсирига чидамлилиги жиҳатидан поливинилиденхлоридга ўхшайди. Унинг диенлар билан ҳосил қилган сополимерлари каучук хоссага эга бўлиб, уни тўрсимон ҳолатга ўтказиш мумкин.

Перхлорвинил смоласи. Перхлорвинил смоласи поливинилхлоридни икки усулда хлорлаб олинади:

1) поливинилхлоридни тетрахлорэтанда эритиб, 7–8 фоизли эритма тайёрланади. Сўнгра эритма 90° С да хлорга тўйинтирилади. Поливинилхлоридни хлорлаш реакцияси экзотермик бўлгани туфайли, реактор сув билан совитиб турилади. Хлорлаш пайтида ҳарорат 120°С дан паст бўлиши керак. Реакциянинг охирида аралашма гел ҳолатга ўтади. Поливинилхлоридни хлорлаш реакцияси, одатда, 24—40 соат давом этади. Хлорлаш тамом бўлгандан сўнг водород хлорид ва ортиқча хлор вакуум остида ҳайдаб олинади.

Ҳосил бўлган перхлорвинил смоласи –10°С да метанолда чўктирилади ва метанол билан ювилади, сўнгра қуритилади;

2) поливинилхлориднинг хлороформдаги 10 фоизли суспензияси 92° С да 4 атм босимда суюқ хлор билан аралаштирилади, хлорлашнинг бошланиш пайтида ҳарорат 120°С бўлиб, реакциянинг охирида 40°С гача пасаяди. Хлор-

лаш 5 соат давом этади. Реакция тугагач, суспензияни калий карбонат эритмасига секин-аста қуйилади. Бунда реакцияда ҳосил бўлган хлороформ парчаланади ва оқ чўкма ҳолида перхлорвинил ажралади. Уни аралашмадан ажратиб олиб, ювилади ва вакуум остида қуритилади.

Ҳар икки усулда ҳам поливинилхлориднинг хлорланиб перхлорвинилга айланиш реакцияси қуйидагича ифодаланади:

$$\sim CH_2{-}CHCl{-}CH_2{-}CHCl{-}CH_2{-}CHCl \sim + Cl_2 \rightarrow$$
$$\rightarrow \sim CHCl{-}CHCl{-}CH_2{-}CCl_2{-}CH_2{-}CHCl{-}CCl_2{-}CHCl \sim$$

Поливинилхлорид таркибида, 56 фоиз хлор бўлса, перхлорвинил смоласида хлорнинг миқдори 65—70 фоизгача етади.

Перхлорвинил смоласи поливинилхлориддан эрувчанлиги билан фарқланади. У мураккаб эфирлар, кетонлар ва хлорланган углеводородларда яхши эрийди. Шу хоссасидан фойдаланиб, унинг ацетондаги эритмасидан узун ёки штапель толалар олинади.

Перхлорвинил смоласи кислота ва ишқорлар таъсирига яхши бардош беради, ёнмайди ва микроблар таъсирида чиримайди. Унинг бу хоссаларидан фойдаланиб, техникада турли фильтрлар ва буюмлар ясалади. Лекин перхлорвинил анча паст ҳароратда юмшайди ва қуёш нурида ҳам иссиқлик таъсирида тез парчаланади.

Политетрафторэтилен $(-CF_2-CF_2-)_n$. Политетрафторэтилен ёки тефлон тетрафторэтиленни юқори босимда турли шароитда полимерлаш натижасида ҳосил бўлади. Тетрафторэтилен қуйидаги усуллар билан олинади:

а) дифторхлорметан асосида синтез қилиш. Бунинг учун дифторхлорметан юқори ҳароратда турли катализаторлар иштирокида димерланиш реакциясига учратилади. Саноатда тетрафторэтилен асосан шу усулда олинади, бунда катализатор сифатида фторид ва сурма хлорид аралашмаси ишлатилади:

$$2CHF_2Cl \xrightarrow[SbF_3+SbCl_5]{650-800^\circ C} CF_2{=}CF_2 + HCl$$

б) тетрафтордихлорэтанни кукун ҳолдаги рух билан қиздириб, унинг таркибидан бир молекула хлор ажратиб олинса, тетрафторэтилен ҳосил бўлади. Реакция 40—50 атм босим остида турли органик суюқликлар иштирокида содир бўлади:

$$CF_2Cl-CF_2Cl + Zn \xrightarrow[R-OH]{40-50\ атм} CF_2=CF_2 + ZnCl_2$$

Тетрафторэтилен оддий шароитда газ бўлиб, −76,3°С да суюқликка айланади ва −142,5°С да қотади.

Саноатда тетрафторэтилен эмульсияда ва блок усулида ёки органик суюқликлардаги эритмасида полимерланади.

У оддий шароитда газ бўлгани туфайли инициатор (турли пероксидлар, персульфатлар, перборатлар ва азобирикмалар) солинган реакторга юқори босим остида юборилади. Сўнгра мономер ва инициатор аралашмаси 1000 атм га яқин босимда 70—90°С да бир неча соат давомида иситилади. Тетрафторэтиленни эритмада полимерлашда эритувчилар сифатида спирт, ацетон, хлороформ, тетрахлорметан ва эфирлар ишлатилади.

Тетрафторэтилен сувдаги эмульсияда полимерланганда эмульгатор сифатида полифторкислоталарнинг тузлари ишлатилса, яхши хусусиятли полимер ҳосил бўлади.

Унинг механик хоссалари бошқа полимерникига нисбатан яхши ва юқори ҳароратга чидамлидир. Тефлон 320°С атрофида бир оз юмшайди ва 400°С дан юқори ҳароратда парчалана бошлайди. У ҳатто очиқ алангада ҳам ёнмайди ва суюқланмайди. Фторопласт — 4 органик суюқликларда ҳам анорганик суюқликларда ҳам бўкмайди ва эримайди. У концентрланган сульфат, нитрат кислоталар, ишқорлар ва ҳатто фторид кислотаси таъсирига ҳам барқарор. Унга ҳеч қандай оксидловчи моддалар таъсир этмайди. Бу полимер 90 процентли водород пероксид, нитрат ва хлорид кислоталар аралашмаси таъсирига ҳам яхши бардош беради. Умуман политетрафторэтилен кимёвий агрессив моддалар таъсирига барқарорлиги жиҳатидан олтин ва платинадан ҳам юқори туради.

Унинг баъзи хоссалари 17-жадвалда келтирилган. Тефлон жуда яхши диэлектрик бўлиб, унинг бу хоссаси юқори ҳарорат, турли кимёвий бирикмалар (кислота, ишқор, оксидловчилар ва ҳатто водород фторид), юқори частотали токлар таъсирида ҳам ўзгармайди. Бу нарса ундан юқори ва ультра юқори частотали ток таъсирида ишлатиладиган турли изоляторлар тайёрлаш имкониятини беради.

Унинг сувга бўкмаслиги ва ҳўлланмаслиги кабель саноатидаги аҳамиятини янада орттиради.

Тефлоннинг турли муҳитларда инертлигидан фойдаланиб, ундан озиқ-овқат саноатига зарур турли асбоб-ускуналар ҳам ясалмоқда. Ундан ясалган турли идишлар ва пардалар фармацевтика саноатида дориларни сақлаш учун ишлатилади. Тефлондан ясалган найлар ва бошқа шаклдаги нарсаларни инсон организмининг бузилган ва синган қисмлари ўрнига ишлатиш мумкин.

17-жадвал

Изотроп ҳолдаги политетрафторэтиленнинг физик-кимёвий, механик ва электрик хоссалари

Ўртача молекуляр массаси	15000–300000
Солиштирма оғирлиги, г/см^3	2,1–2,3
Шишаланиш ҳарорати, °С	–100
Парчаланиш ҳарорати, °С	400
Мўртланиш ҳарорати, °С	–120
Иссиққа чидамлилиги, Мартенс бўйича, °С	250
Чўзилишга мустаҳкамлиги, кг/см^2	150–250
Нисбий чўзилувчанлиги, %	250–500
Эластиклик модули, кг/см^2	5000
Қаттиқлиги, Бринел бўйича, кг/см^2	3–5
Диэлектрик доимийси	1,9–2,2
Диэлектрик исрофлар бурчак тангенси	0,002–0,0003

10.4. Поливинилспиртлар, полиакрилатлар ва уларнинг хоссалари

Поливинилспирт $[-CH_2-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-]_n$. Поливинилспирт винил спиртининг полимери бўлса ҳам у винил спиртидан эмас, балки винилацетатдан синтез қилинади, чунки винил спирт оддий шароитда жуда беқарор бўлиб, тезда сирка альдегидга айланади. Масалан, ацетиленга сув бириктирилса, қуйидаги реакция бўйича винил спирт ҳосил булади:

$$CH\equiv CH + HOH \rightarrow [CH_2=CHOH]$$

Ҳосил бўлган винил спирт тезда изомерланиб, сирка альдегид ёки этилен оксидга айланади:

$$[CH_2=CHOH] \rightarrow \begin{cases} \rightarrow CH_3CHO \\ \rightarrow CH_2-CH_2 \\ \qquad\quad \diagdown\ \diagup \\ \qquad\quad O \end{cases}$$

Сирка альдегид ва винил спирт бир модданинг кето ва энол изомерлари бўлиб, улардан кето форма барқарордир. Агар энол формадаги винил спирт ацетилланса у винилацетатга айланади.

Шу сабабли поливинилспирт синтез қилишда аввал винилацетатни полимерлаб, сўнгра олинган поливинилацетат гидролизланади.

Амалда поливинилацетат қуйидаги усулларда гидролизланади:

1. Ишқорий муҳитда гидролизлаш. Бу усулга мувофиқ поливинилацетат ўювчи натрий ёки калийнинг метил спиртидаги эритмаси билан уй ҳароратида бир неча соат давомида қоришгирилади. Реакция бошлангандан бир неча минут ўтгач, оппоқ толасимон поливинилспирт ажралиб чиқа бошлайди. Гидролизнинг охирида ҳосил бўлган аралашма 2 соат давомида 60–70°С да иситилади. Сўнгра ҳосил бўлган

поливинилспиртни яхшилаб ювиб, паст молекуляр моддалардан тозаланади. Ҳозирги гидролиз учун ўювчи натрий ўрнига аммиак эритмаси ишлатиш ҳам мумкинлиги аниқланган. Бу усулда олинган поливинилспиртни паст молекуляр моддалардан тозалаш анча осонлашади.

Поливинилацетатнинг ишқорий муҳитда гидролизланиши икки босқичли бўлиб, реакцияни схематик равишда қуйидагича ифодалаш мумкин:

$$\text{а)}\ [-CH_2-\underset{\displaystyle OCOCH_3}{\underset{|}{CH}}-]_n + CH_3OH \xrightarrow{30-60^{\circ}C} [-CH_2-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-]_n + CH_3COOCH_3$$

$$\text{б)}\ CH_3COOCH_3 + NaOH \rightarrow CH_3COONa + CH_3OH$$

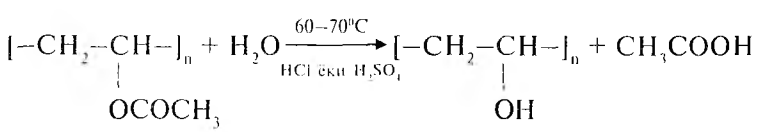
Схемадан кўриниб турибдики, олдин поливинилацетат гидролизланиб поливинилспирт ва метилацетат ҳосил бўлади. Сўнгра метилацетат ишқор билан реакцияга киришиб, натрий ацетат ва метил спирт ҳосил қилади;

2. Поливинилацетатни кислоталар таъсирида гидролизлаш. Бу усулга мувофиқ поливинилацетат сульфат ёки хлорид кислотанинг ҳар хил концентрацияли эритмаларида 60—70°С да бир неча соат давомида қорилтирилади. Одатда реакция учун поливинилацетатнинг этил ёки метил спиртидаги эритмаси олинади. Гидролиз охирида оппоқ толасимон поливинилспирт ажралиб чиқади. У спирт билан яхшилаб ювилади ва қуритилади.

Агар катализатор сифатида сульфат кислота олинса, ҳосил бўлган поливинилспирт таркибига сульфоэфир группалари кириб қолади, бу эса полимернинг хоссаларини ёмонлантиради.

Гидролизлаш учун хлорид кислота олинган бўлса, сарғиш поливинилспирт ҳосил бўлади. Кислота таъсирида олинган поливинилспиртининг афзаллиги шундаки, унинг таркибида тузлар бўлмайди ва шу сабабли диэлектрик хоссалари ишқор таъсирида олинган полимерникидан яхши бўлади.

Поливинилацетатнинг кислота таъсирида гидролизланиш реакцияси қуйидаги схема билан ифодаланади:



Поливинилспирт оддий шароитда оппоқ ва қаттиқ шишасимон полимер бўлиб, 80–90°С да суюқланади.

Парда ҳолдаги поливинилспиртининг баъзи хоссалари 18-жадвалда келтирилган.

18-жадвал

Изотроп ҳолдаги поливинилспиртнинг физик-кимёвий, механик ва электрик хоссалари

Ўртача молекуляр массаси	100000 гача
Кристалларнинг суюқланиш ҳарорати, °С	100–120
Солиштирма огирлиги, г/см^3	1,30
Суюқланиш ҳарорати, °С	150
Шишаланиш ҳарорати, °С	85
Парчаланиш ҳарорати, °С	200
Мўртланиш ҳарорати, °С	25
Иссиққа чидамлилиги. Мартенс бўйича, °С	65
Чўзилишга мустаҳкамлиги, кг/см^2	1000
Нисбий чўзилувчанлиги, %	800 гача
Қолдиқ чўзилувчанлиги, %	600 гача
Эластиклик модули, кг/см^2	5000
Қаттиқлиги, Бринел бўйича, кг/см^2	1000
Диэлектрик доимийси	4,1
Диэлектрик исрофлар бурчак тангенси	0,305

Поливинилспирт мустаҳкамлиги, кислота ва ишқорлар таъсирига чидамлиги, турли бактерия ва микроблар таъсирида парчаланмаслиги туфайли саноатнинг кўп тармоқларида кенг кўламда ишлатилмоқда. Ҳозир ундан синтетик толалар олинмоқда. Бу толалар жунга қараганда 10—20 мар-

та узоқроқ хизмат қилади, пахта толасидан 4—5 марта пишиқ ва ультрабинафша нурлар, турли агрессив суюқликлар таъсирида бузилмайди. Аммо бу толаларнинг сувда эрувчанлиги уларнинг техникадаги ишлатилиш соҳасини чеклаб қўйган эди. Сўнгги йилларда поливинилспирт толаларининг сувда эришининг олдини олиш йўли топилди. Бунинг учун тайёр ҳолдаги толаларни 230—240°С ҳароратда оз вақт қиздирилади. Натижада макромолекулалар таркибидаги сув чиқиб кетади ва полимер тўрсимон ҳолатга ўтиб, ҳеч қандай суюқликларда эримайдиган бўлиб қолади. Амалда поливинилспирт толалари олиш учун полимер эритмасини фильералардан ўтказиб, сўнгра эритувчи буғлатиб юборилади ёки нам полимерни суюқлантириб, фильера тешикларидан ўтказилади. Поливинилспирт табиий толаларни ва тайёр газламаларни оҳорлаш учун кенг миқёсда ишлатилади. Булардан ташқари, у турли кимёвий реакциялар учун эмульгатор сифатида ҳам ишлатилади.

Поливинилспирт асосида тайёрланган елимлар турли материалларни яхши ёпиштириб сув, органик суюқликлар ва кислоталар таъсирига яхши бардош беради. Ундан олинадиган лаклар ҳам саноат аҳамиятига эга. Ҳозирги поливинилспиртидан ҳар хил буюмлар, пардалар ва найлар ҳам тайёрланмоқда.

Поливинилспирт толалари силлиқ ва майинлиги туфайли хирургияда шойи ва кетгут толалари ўрнига ишлатилмоқда. Поливинилспиртдан ясалган турли лента ва найлардан хирургияда узилган қон томирлари, ичак ва нерв толаларини улаш каби мақсадларда ҳам фойдаланилмоқда.

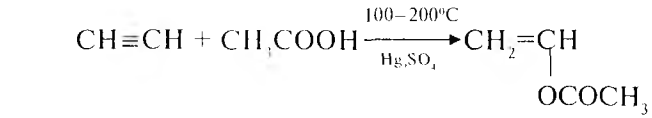
Озиқ-овқат саноатида поливинилспирт меваларни консервалаш ва желатинлашда ишлатилади. Поливинилспирт полиграфия ва фотография соҳасида ҳам ишлатилади.

Поливинилацетат

$$[-CH_2-\underset{\displaystyle OCOCH_3}{\underset{|}{CH}}-]_n$$

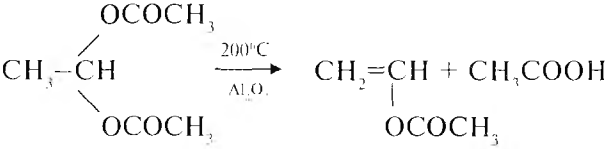
Поливинилацетат винилацетатни турли шароитларда полимерлаш натижасида ҳосил қилинади. Винилацетат эса амалда қуйидаги усуллардан бири бўйича синтез қилинади:

а) турли катализаторлар иштирокида ацетиленга сирка кислота бириктирилса, винилацетат ҳосил бўлади:

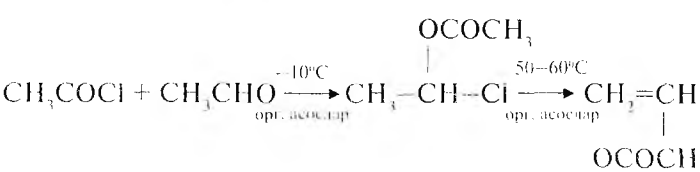


Катализатор сифатида симоб сульфатдан ташқари, рух ва кадьмий сульфатлар, симоб рух, кадьмий ацетатлар ҳам ишлатилиши мумкин.

б) этилендиацетатни юқори ҳароратда турли катализаторлар (алюминий оксид органик сульфокислоталар) иштирокида парчалаш йўли билан винилацетат олинади:



в) ацетил хлорид ва сирка альдегидидан винилацетат олиш. Бу усулга мувофиқ олдин ацетил хлоридга сирка альдегид бириктирилади. Натижада ҳосил бўлган α-хлор этилацетат органик ишқорлар иштирокида дегидрохлорланса винилацетат ҳосил бўлади:



Реакцияда катализатор сифатида пиридин, диметиланилин кабилар ишлатилади. Тоза винилацетат оддий шароитда ҳушбўй рангсиз суюқлик бўлиб, 73°С да қайнайди ва –100,2° С да музлайди. Винилацетат кислородсиз муҳитда барқарор ҳатто 150°С гача қиздирилганда ҳам полимерланмайди.

Амалда винилацетат блок усулида эритмада ва эмульсияда турли инициаторлар иштирокида полимерланади.

Винилацетатни блок усулида полимерлаш учун уни реакторда органик ва анорганик пероксидлар, перкарбонат, перборат, персульфат ёки перфосфат тузлар таъсирида 80—110°С да қиздирилади. Полимерланиш муддатининг жуда узайиши, ҳароратнинг кўтарилиши ва инициатор миқдорининг ортиб кетиши ҳосил бўладиган поливинилацетат молекуляр массасининг анча камайиб кетишига сабаб бўлади.

Винилацетатни эритмада полимерлашда эритувчи сифатида турли органик суюқликлар (спиртлар, хлорланган углеводородлар, кетонлар, эфирлар ва ҳ. к.) ёки сув, инициатор сифатида эса анорганик ва органик пероксидлар, перкислоталар ишлатилади. Винилацетат эритмада босим остида полимерланса молекуляр массаси катта полимер ҳосил бўлади.

Винилацетатни эмульсион полимерлаш 30—70°С да турли пероксидлар иштирокида олиб борилади, эмульгатор сифатида ҳар хил совунлар, алкил ва арил сульфокислоталар, натрийстеарат, пальмитатлар ишлатилади. Винилацетат юқорироқ ҳароратда ҳаво кислороди иштирокида осон полимерланиб, аввал қовушоқ суюқ, кейин эса қаттиқ, лекин молекуляр массаси кичикроқ полимерга айланади.

Поливинилацетат рангсиз қаттиқ модда бўлиб, амфор полимерлар қаторига киради. У ацетонда яхши, бензол ва хлороформда оз эрийди.

Поливинилацетатнинг молекуляр массаси уни синтез қилиш шароитига қараб, 10000 дан 1 00000 гача ўзгаради. Унинг баъзи хоссалари 19-жадвалда келтирилган.

19-жадвал

Изотроп ҳолдаги поливинилацетатнинг физик-кимёвий, механик ва электрик хоссалари

Ўртача молекуляр массаси	200000 гача
Солиштирма оғирлиги, кг/см^3	1,19
Суюқланиш ҳарорати, °С	150
Шишаланиш ҳарорати, °С	30
Парчаланиш ҳарорати, °С	180

давоми

Мўртланиш ҳарорати, °С	10–15
Иссиққа чидамлилиги, Мартенс бўйича, °С	70
Чўзилишга мустаҳкамлиги, кг/см^2	300–400
Нисбий чўзилувчанлиги, %	50–70
Қолдиқ чўзилувчанлиги, %	10–20
Эластиклик модули, кг/см^2	5000
Қаттиқлиги, Бринел бўйича, кг/см^2	100
Диэлектрик доимийси	2,7
Диэлектрик исрофлар бурчак тангенси	0,01–0,05
Тешиб ўтувчи кучланиш, кв/мм	40

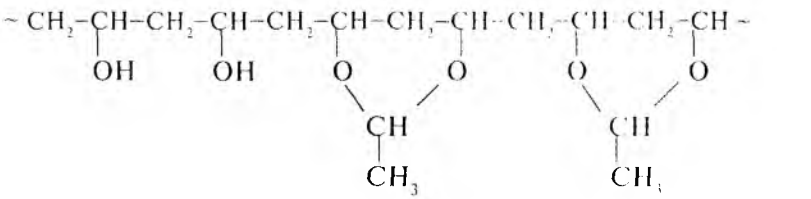
Поливинилацетат асосан поливинилспирт ва поливинилацетатлар синтез қилишда ишлатилади.

Поливинилацетатнинг юмшаш ҳарорати анча паст бўлгани туфайли, пластмасса сифатида кам ишлатилади. Молекуляр массаси унча катта бўлмаган поливинилацетатдан турли елим, лак ва бўёқлар тайёрланади. Ундан олинган елимлар газлама, чинни, шиша, чарм, ёғоч, металл ва пластмассаларни ўз-ўзига ёки бир-бирига яхши ёпиштиради.

Поливинилацетат лаклари тиниқ, рангсиз, иссиққа ва сув таъсирига чидамли, турли материал сиртларига яхши ёпишадиган бўлгани туфайли саноатда катта аҳамияти бор. Поливинилацетат пахта, жун, сунъий ва синтетик толаларни оҳорлашда крахмал ўрнида ҳамда газламаларга аппрет беришда ишлатилади.

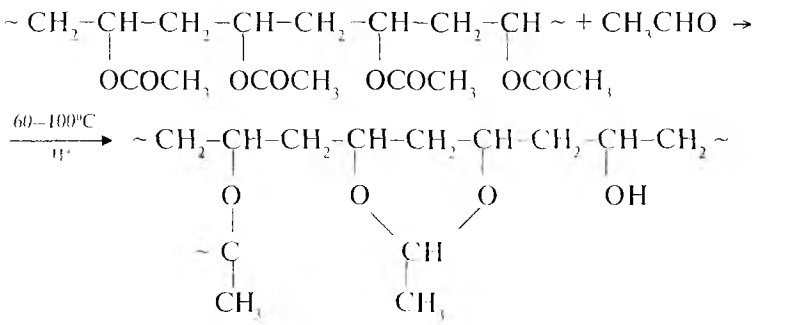
Булардан ташқари, поливинилацетат қурилишда линолеум сифатида ҳам кўп миқдорда ишлатилади. Чунки у ишқаланиш пайтида кам едирилади ва турли агрессив суюқликлар, қуёш ва ультрабинафша нурлар таъсирига яхши бардош беради. Шунинг учун ундан қилинган линолеумлар полихлорвинилдан қилинган линолеумларга қараганда анча яхши бўлади.

Поливинилацеталь



Поливинилацеталь ҳам поливинилспиртнинг бошқа ацеталлари каби, поливинилспирт ёки поливинилацетатдан олинади. Амалда у қуйидаги усулларда синтез қилинади:

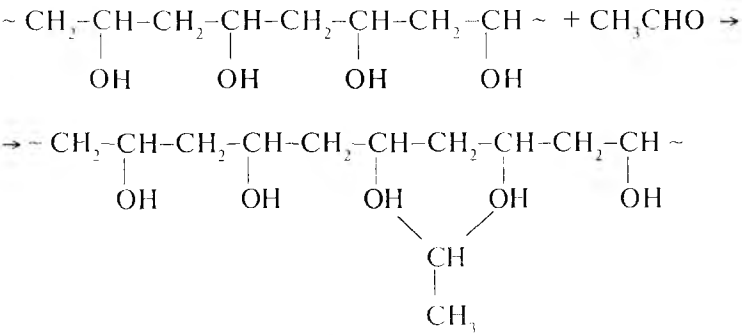
1. Поливинилацетатдан олиш. Поливинилацетатнинг турли органик суюқликлардаги эритмасига сирка альдегид таъсир эттирилса, поливинилацеталь ҳосил бўлади. Бу реакция 60—100°С да катализатор иштирокида боради, катализатор сифатида турли минерал кислоталар ишлатилади. Ҳосил бўлган поливинилацеталь таркибида ацеталь боғлар билан бир қаторда ацетат ва гидроксил группалар ҳам бўлади:



Поливинилацеталнинг ацеталланиш даражаси олинган сирка альдегид миқдорига ва реакция олиб бориладиган шароитга боғлиқ бўлади;

2. Поливинилспиртдан олиш. Бу усул поливинилспиртнинг органик суюқликлар билан аралашмаси ёки сувдаги эритмасини сирка альдегид билан ацеталлашдан иборат. Реакция 60—80°С да минерал кислоталар катализаторлигида содир бўлади.

Агар органик суюқликлар ишлатилса, ҳосил бўлган поливинилацеталь эритмада қолади ва реакция гомоген муҳитда тамомланади. Шунинг учун бу усулда синтез қилинган полимернинг ацеталланиш даражаси 100 фоизга яқин бўлади. Поливинилспирт сувдаги эритмасида ацеталланса, ҳосил бўлган поливинилацеталь чўкмага тушади ва унинг таркибида реакцияга киришмай қолган гидроксил группалар бўлади. Поливинилспиртнинг сирка альдегид таъсирида ацеталланиш реакциясини қуйидагича ифодалаш мумкин:



Сирка альдегид икки қўшни макромолекулалар таркибидаги гидроксил группалар билан бирикса, полимер тўрсимон тузилишга ўтиб, унинг эрувчанлиги камаяди.

Поливинилацеталь оддий шароитда оқ ёки сарғиш, қаттиқ ва аморф полимер бўлиб, ўзининг кўп хоссалари жиҳатидан поливинилформалга ўхшайди. Лекин у поливинилформалга нисбатан юмшоқроқ.

Унинг баъзи хоссалари 20-жадвалда келтирилган.

20-жадвал

Изотроп ҳолдаги поливинилацеталнинг физик-кимёвий, механик ва электрик хоссалари

Ўртача молекуляр массаси	150000 гача
Солиштирма оғирлиги, г/см^3	1,35
Суюқланиш ҳарорати, °С	100
Шишаланиш ҳарорати, °С	−10

Парчаланиш ҳарорати, °С	150–160
Мўртланиш ҳарорати, °С	–30
Иссиққа чидамлилиги, Мартенс бўйича, °С	90
Чўзилишга мустаҳкамлиги, кг/см²	650
Нисбий чўзилувчанлиги, %	5–10
Қаттиқлиги, Бринел бўйича, кг/см²	16–18
Диэлектрик доимийси	2,8
Диэлектрик исрофлар бурчак тангенси	0,016

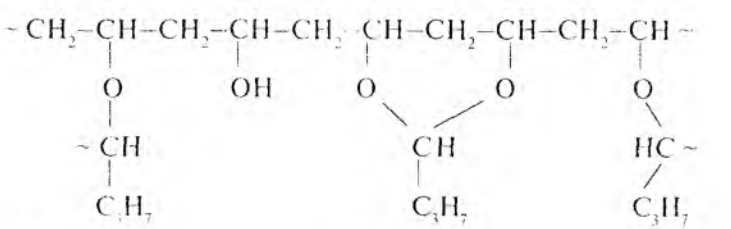
Поливинилацеталь иссиққа чидамлилиги ва уни қайта ишлаш осонлиги туфайли, саноатда пластмассалар сифатида ишлатилмоқда. Ундан тайёрланган пенопластлар ҳам яхши механик хоссаларга эга ва иссиқлик таъсирига жуда чидамли.

Поливинилацеталдан саноатда турли елим ва лаклар тайёрланади. Бу лаклар термореактив хоссаларга эга бўлиб, баъзи бирикмалар таъсирида осон тўрсимон тузилишга ўтади.

Поливинилацеталь пардаларнинг диэлектрик хоссалари яхши бўлгани сабабли электротехникада изоляторлар сифатида ишлатилади. Бундан ташқари, улар олий навли кинолёнкалар, фотоплёнкалар сифатида ҳам ишлатилади.

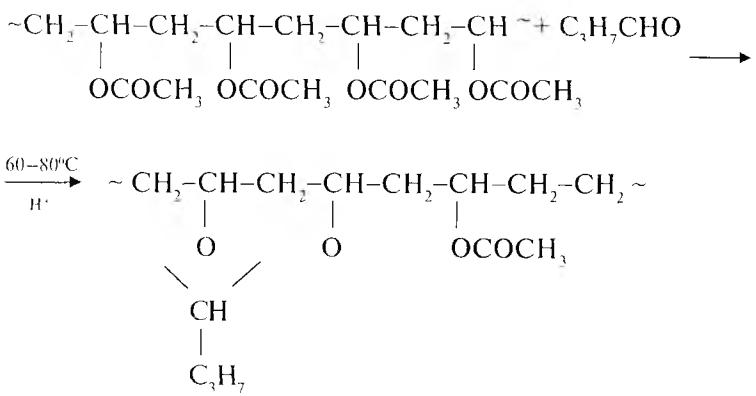
Поливинилацеталдан синмайдиган шиша олиниб, бу шишалар яхши механик хоссаларга эга бўлганлиги учун автомобиль саноати, самолётсозлик ва кемасозликда ишлатилмоқда.

Поливинилбутираль



Поливинилбутираль поливинилспирт ва бутилальдегид ацетали бўлиб, бу ҳам тегишли мономерни полимерлаб эмас, балки бошқа поливинилацеталлар каби поливинилацетат ёки поливинилспиртдан олинади:

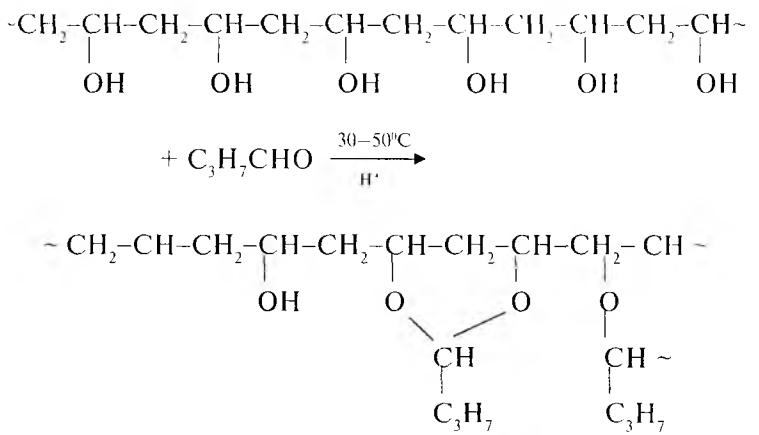
1. Поливинилацетатдан олиш. Бу усулга мувофиқ поливинилацетатнинг этил ёки метил спиртдаги эритмасига 60–80°С да турли минерал кислоталар ёки кислота табиатли тузлар катализаторлигида бутил альдегид таъсир эттирилади. Натижада поливинилацетат олдин гидролизланиб, сўнгра ацеталланади.



Лекин бу усулда олинган поливинилбутираль таркибида реакцияга киришмай қолган ацетил ва гидроксил группалар анча миқдорда бўлади.

Поливинилбутиралда ҳам баъзи макромолекулалар ўзаро бирикиб, полимер қисман тўрсимон тузилишга ўтиши мумкин. Бунда полимернинг суюқликларда эрувчанлиги камаяди;

2. Поливинилспиртдан олиш. Агар поливинилспиртнинг ҳар хил органик суюқликлардаги аралашмасига (гетероген муҳит) ёки сувдаги эритмасига (гомоген муҳит) турли минерал кислоталар иштирокида бутилальдегид таъсир эттирилса, поливинилбутираль ҳосил бўлади. Реакция 30–50°С да қуйидаги схема бўйича боради:



Бу реакцияда ҳам поливинилспирт тўлиқ ацеталланмай, унинг таркибида гидроксил группалар ҳам қолади. Агар ацеталланиш поливинилспиртнинг сувдаги эритмасида олиб борилса, поливинилбутираль таркибида реакцияга киришмай қолган гидроксил группалар миқдори айниқса кўп бўлади. Поливинилбутираль оқ ёки сарғиш аморф полимер бўлиб, унинг барча хоссалари кимёвий таркибига ва синтез қилиш усулига боғлиқдир. У эластиклик хоссаси ва турли суюқликлар таъсирига чидамлилиги жиҳатидан поливинил спиртнинг бошқа ацеталларидан афзал туради.

Ацеталланиш даражаси 100 фоизга яқин бўлган поливинилбутиралнинг баъзи хоссалари 21-жадвалда келтирилган.

21-жадвал

Изотроп ҳолдаги поливинилбутиралнинг физик-кимёвий, механик ва электрик хоссалари

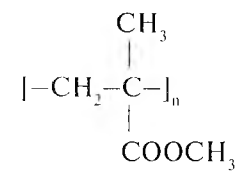
Ўртача молекуляр массаси	150000 гача
Солиштирма оғирлиги, г/см^3	1,11
Суюқланиш ҳарорати, °С	60–80
Шишаланиш ҳарорати, °С	40
Парчаланиш ҳарорати, °С	140–150
Мўртланиш ҳарорати, °С	20
Иссиққа чидамлилиги, Мартенс бўйича, °С	55

Чўзилишга мустаҳкамлиги, кг/см^2	600
Нисбий чўзилувчанлиги, %	10–15
Қаттиқлиги, Бринел бўйича, кг/см^2	11–12
Диэлектрик доимийси	2,9–3,3
Диэлектрик исрофлар бурчак тангенси	0,012

Поливинилбутираль механик хоссалари яхши, иссиққа чидамли, эластик ва тиниқ бўлганлиги туфайли, ундан синмайдиган шиша тайёрланади. Бу шишалар автомобиль саноати, самолётсозлик ва кемасозликда кенг кўламда ишлатилади.

Поливинилбутираль бошқа ацеталларга қараганда эластикроқ бўлганлиги учун ундан тайёрланган пардалар ҳам электротехникада фото ва киноплёнкалар ясашда катта аҳамиятга эга. Ундан олинган лак ва елимлар иссиққа, сув таъсирига яхши бардош беради. Булардан ташқари, поливинилбутиралдан турли шароитларда пено ва поропластлар тайёрланади. Улар енгил бўлишига қарамай, мустаҳкам ва иссиққа яхши чидайди. Поливинилбутиралдан тайёрланган линолеумлар полихлорвинил асосида олинган линолеумлардан яхши бўлиб, қурилишда кенг миқёсда ишлатилмоқда.

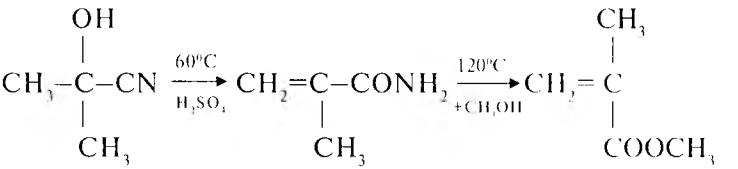
Полиметилметакрилат



Полиметилметакрилат метилметакрилатни полимерлаш натижасида ҳосил бўлади.

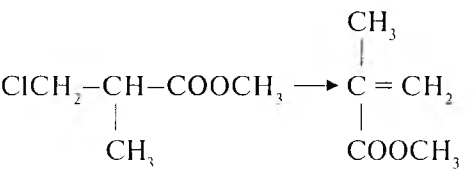
Метилметакрилат қуйидаги усуллар билан олинади:

а) ацетонциангидрин асосида синтез қилиш. Бу жараён икки босқичда содир бўлиб, биринчи босқичда метакриламид олинади, сўнгра унга метил спирт қўшилса, метилметакрилат ҳосил бўлади:

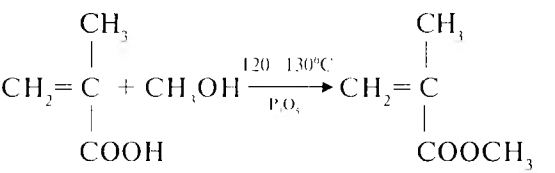


Реакциянинг ҳар икки босқичи ҳам сульфат кислота иштирокида олиб борилади. Саноатда метилметакрилат асосан шу усул билан олинади;

б) монохлоризобутил кислотанинг метил эфирини турли органик асослар иштирокида дегидрохлорлаб ҳам метилметакрилат олиш мумкин:



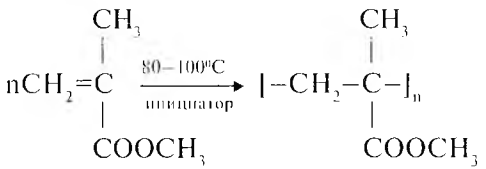
в) метакрил кислота метил спирт билан эфирланса ҳам метилметакрилат ҳосил бўлади. Реакция сувни ютувчи, фосфор (V)-оксид каби моддалар иштирокида содир бўлади:



Тоза метилметакрилат ўткир ҳидли, рангсиз суюқлик бўлиб, -48^0C да музлайди ва 101^0C да қайнайди. Оддий шароитда метилметакрилат анча барқарор бўлиб, 100^0C гача иситилгандагина секин-аста полимерлана бошлайди. Лекин кислород атмосферасида ва айниқса, ёруғлик таъсирида унинг полимерланиш тезлиги ортади. Амалда метилметакрилат блок усулида, эритмада ва суспензияда турли инициаторлар иштирокида полимерланади. Мономерни турли органик пероксидлар ва озонидлар билан аралаштириб, 80–120^0C атрофида қиздирилса, у блок полимерга айланади. Метилметакри-

латнинг блок усулида полимерланиш реакцияси экзотермик бўлгани туфайли, одатда, турли регуляторлар қўшиб, реакция тезлигини камайтириб турилади. Метилметакрилатнинг ацетон, диоксан, бензол каби органик эритувчилардаги эритмасини турли пероксидлар иштирокида 80—90° С да осонликча полимерлаш мумкин. Ҳозир метилметакрилатни эритмада инициатор иштирокида узлуксиз полимерлаш усули ҳам кашф этилган. Эмульсияда полимерланда катализатор сифатида водород пероксид ва темир (III)-хлорид аралашмаларидан ҳамда турли совунлар, натрий стеарат каби эмульгаторлардан фойдаланилади.

Метилметакрилат суспензия ёки эмульсияда полимерланса, олинган полиметилметакрилатнинг молекуляр массаси бошқа усуллардагига нисбатан анча катта ва физик-механик хоссалари ҳам яхши бўлади. Булардан ташқари, метилметакрилат қуёш нури ва ультрабинафша нурлар таъсирида ҳам осон полимерланади:



Полиметилметакрилат рангсиз, қаттиқ материал бўлиб, ташқи кўриниши жиҳатидан оддий шишага ўхшайди. Унинг молекуляр массаси 3501000 гача бўлади ва ароматик ҳамда галогенли углеводородлар, сирка кислота каби органик суюқликларда эрийди.

У оддий шароитда шишасимон аморф полимер бўлиб, 80—120°С дан юқори ҳароратда эластик ҳолатга ўтади. Полиметилметакрилат иссиққа чидамли бўлиб, 250—300°С атрофида парчаланади. Унинг баъзи хоссалари 22-жадвалда келтирилган.

22-жадвал

Изотроп ҳолдаги полиметилметакрилатнинг физик-кимёвий, механик ва электрик хоссалари

Ўртача молекуляр массаси	350000 гача
Солиштирма оғирлиги, г/см^3	2,1–1,3
Суюқланиш ҳарорати, °С	100–120
Шишаланиш ҳарорати, °С	90–100
Парчаланиш ҳарорати, °С	250–300
Мўртланиш ҳарорати, °С	–10–20
Иссиққа чидамлилиги, Мартенс бўйича, °С	60
Чўзилишга мустаҳкамлиги, кг/см^2	500–600
Нисбий чўзилувчанлиги, %	200
Қолдиқ чўзилувчанлиги, %	100
Эластиклик модули, кг/см^2	15000
Диэлектрик доимийси	3,1–3,6
Диэлектрик перофлар бурчак тангенси	0,02–0,03

Полиметилметакрилат гигиқлиги, мустаҳкамлиги ва иссиққа чидамлилиги туфайли саноатнинг кўп тармоқларида ишлатилмоқда. Ундан синмайдиган шишалар, турли сиртларга яхши ёпишадиган лаклар ва машиналарнинг айрим қисмлари тайёрланади.

Метилметакрилат турли винил мономерлар (стирол ва унинг ҳосилалари, акрил кислота, бутадиен, акрилонитрил ва ҳ. к.) билан осонликча сополимерланади. Бу сополимерлар яхши механик хоссаларга эга ва иссиққа чидамли бўлганлиги туфайли, саноатнинг кўп тармоқларида тобора кенг кўламда ишлатилмоқда.

Полиакрилонитрил $[-CH_2-\underset{\displaystyle CN}{\underset{|}{CH}}-]_n$. Полиакрилонитрил акрилонитрилни полимерлаш натижасида ҳосил бўлади.

Акрилонитрилнинг ўзи эса амалда турли усулларда синтез қилинади:

а) этиленциангидринга сувни кучли даражада тортиб олувчи фосфор (V)-оксид каби моддалар таъсир эттирилса, акрилонитрил ҳосил бўлади:

$$HOCH_2CH_2CN \xrightarrow[P_2O_5]{250^0C} CH_2=CHCN$$

б) агар ацетиленга мис (I)-хлорид катализаторлигида ва босим остида цианид кислота бириктирилса, у акрилонитрилга айланади:

$$CH\equiv CH + HCN \xrightarrow[Cu_2Cl_2]{90^0C} CH_2=CHCN$$

Лекин цианид кислота кучли заҳар бўлгани учун бу усулдан саноатда жуда кам фойдаланилади;

в) пропилен ва аммиак асосида ҳам акрилонитрил синтез қилиш мумкин. Бу усулга мувофиқ, пропилен ва аммиак аралашмаси турли катализаторлар иштирокида оксидланади. Натижада қуйидаги реакция бўйича акрилонитрил ҳосил бўлади:

$$CH_2=CH-CH_3 + NH_3 \xrightarrow{O_2} CH_2=CHCN + H_2O$$

Акрилонитрил оддий шароитда ўткир ҳидли, рангсиз суюқлик, -82^0C да музлайди ва $78,5^0$C да қайнайди. Тоза акрилонитрил жуда барқарор мономер бўлиб, ҳатто кислород иштирокида $150—200^0$C да ҳам полимерланмайди. Амалда акрилонитрил эритмада, эмульсияда ва баъзан блок усулида ҳам полимерланади. Акрилонитрилнинг бензол, толуол каби органик эритувчилардаги эритмасига бензоил пероксид қўшиб, $90—100^0$C атрофида иситилса, у жуда тез полимерланади.

Акрилонитрилнинг сувдаги эмульсиясига бензоил пероксид қўшиб, 50^0C атрофида иситилса ҳам полиакрилонитрил ҳосил бўлади. Реакцияда эмульгаторлар сифатида

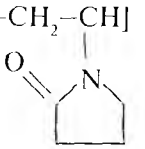
турли совунлар, натрий стеарат ва юқори молекуляр спиртларнинг сульфоэфирларидан фойдаланиш мумкин.

Агар акрилонитрил турли органик пероксидлар иштирокида 70—100°С атрофида блокда иситилса, жуда тез полимерланиб, реакциянинг давомийлиги 20—30 минутни ташкил қилади. Реакцияга олинган инициатор миқдори мономер миқдорининг 1 фоизидан ортиқ бўлса, полимерланиш пайтида портлаш юз бериши ҳам мумкин.

Бу усуллардан ташқари, акрилонитрилни ҳар хил нурлар таъсир эттириб ҳам полимерлаш мумкин. Агар унга 0,1 фоиз миқдорда диацетил бензилглиоксал каби бирикмалар қўшиб, симоб лампаси ёки қуёш нурига тутилса, полиакрилонитрил ҳосил бўлади.

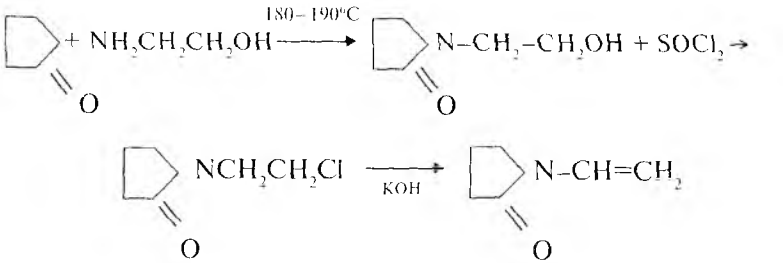
Полиакрилонитрил оқ ва қаттиқ полимер бўлиб, баъзи эритувчилардагина эрийди. Унинг молекуляр массаси 80000 билан 250000 орасида бўлади. Бу полимер фақат диметилформамид, 1,2-дицианэтан, диметилцианамид каби эритувчиларда ва рух хлорид, литий бромид, натрий роданид каби тузларнинг концентрланган эритмаларида эрийди. Полиакрилонитрил оддий шароитда аморф ва шишасимон полимер бўлиб, қиздирилганда ҳам юқори эластик ҳолатга ўтмайди. Чунки полиакрилонитрилнинг юмшаш ҳарорати парчаланиш ҳароратидан анча юқоридир. У 300—350°С атрофида парчаланиб, турли газсимон моддалар ҳосил қилади. Саноатда полиакрилонитриллан сунъий жун толалар олинади. Бу толалар сифат жиҳатидан табиий жун толасидан юқори туради. Бундан ташқари, акрилонитрил бутадиен, метилметакрилат, акролеин, акрил кислота, стирол каби винил мономерлар билан сополимерланади. Бу сополимерлар иссиққа, турли органик суюқликлар (айниқса, бензин ва ёғлар) га чидамлилиги туфайли техникада кенг қўламда ишлатилади. Унинг бутадиен билан олинган сополимери сунъий каучуклар орасида минерал мойлар таъсирига энг чидамли каучукдир.

Поливинилпирролидон

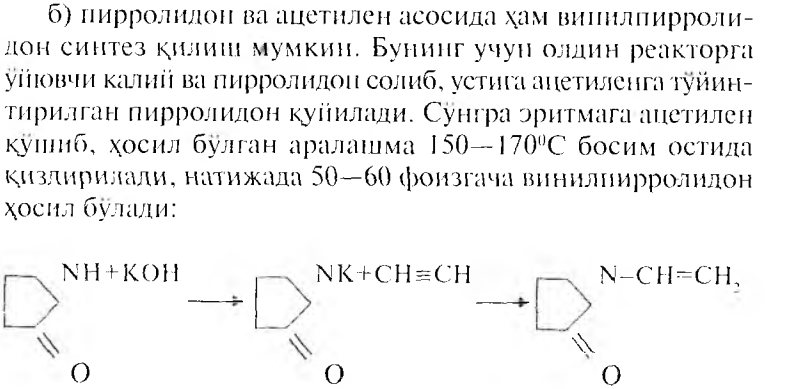


Поливинилпирролидон N-винилпиролидонни катализатор ёки инициатор иштирокида полимерлаш натижасида ҳосил бўлади, N-виницилпирролидон эса қуйидаги усулларда синтез қилинади:

а) агар аминоэтилен спирт ва бутиролактондан N (b-окси-этилен) пирролидон синтез қилиб, уни тионилхлорид таъсирида N (b хлорэтил) пирролидонга айлантирилса ва бу бирикма таркибидан хлорид кислота чиқариб юборилса, винилпирролидон ҳосил бўлади:



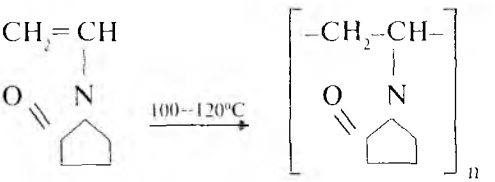
б) пирролидон ва ацетилен асосида ҳам винилпирролидон синтез қилиш мумкин. Бунинг учун олдин реакторга ўювчи калий ва пирролидон солиб, устига ацетиленга тўйинтирилган пирролидон қуйилади. Сўнгра эритмага ацетилен қўшиб, ҳосил бўлган аралашма 150—170°С босим остида қиздирилади, натижада 50—60 фоизгача винилпирролидон ҳосил бўлади:



N-винилпирролидон ёки 1-винилпирролидон-2 оддий шароитда рангсиз суюқлик бўлиб, 214—215°С да қайнаб парчалана бошлайди. У оксидловчилар таъсирига чидамсиз бўлиб, ҳаво кислороди таъсирида парчаланади.

Амалда винилпирролидон эритмада водород пероксид иштирокида 100—120°С атрофида полимерланади. Натижада молекуляр массаси 10000—50000 бўлган полимер олинади. Винилпирролидонни блок усулида ҳам полимерлаш мумкин. Бу усулда винилпирролидон эркин радикаллар механизми бўйича полимерланади. Бундан ташқари, винилпирролидон бор фторид ва алюминий хлорид каби кучли катализаторлар таъсирида ҳам полимерланади.

N-винилпирролидоннинг полимерланиш реакцияси қуйидаги схема билан ифодаланади:



Поливинилпирролидон оқ аморф полимер бўлиб, сувда яхши эрийди. Унинг сувдаги эритмаси рангсиз ёки оч сариқ қовушоқ ҳолда бўлади.

Поливинилпирролидон физиологик фаол полимерлардан бўлиб, унинг кўпгина хоссалари қон таркибида бўладиган альбуминнинг хоссаларига ўхшайди.

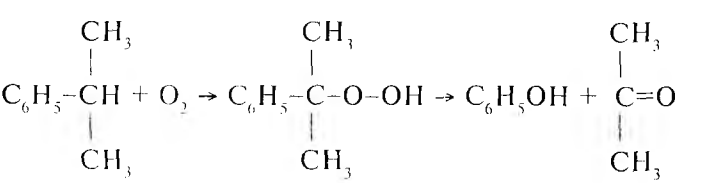
Шунинг учун поливинилпирролидоннинг сувдаги 3—5 фоизли эритмаси қони етишмайдиган кишиларга қуйилади ва гемофилия каби оғир касалликларни даволашда ишлатилади.

Бундан ташқари, поливинилпирролидондан турли қалинликдаги пардалар тайёрланади. Бу пардалардан хирургияда яраларни даволашда фойдаланилади.

10.5. Фенолформальдегид смолалар

Фенолформальдегид смолалар фенол ва фармальдегидни конденсатлаш натижасида ҳосил бўлади.

Саноатда фенол олиш учун изопропилбензол кислород билан оксидланади ва бунда ҳосил бўлган гидропероксид парчаланса, фенол ҳосил бўлади:



Реакцияда катализатор сифатида сульфат кислота ишлатилади. Реакция натижасида фенол билан бир қаторда ацетон ҳам ҳосил бўлади.

Фенол оддий шароитда оч бинафша рангли кристалл бўлиб, 43°С да суюқланади ва 183°С да қайнайди. Конденсатлаш учун олинган фенол ва формальдегиднинг миқдорий нисбатларига ҳамда реакция шароитига қараб, фенол-формальдегид смолалар икки группага бўлинади:

1. **Термопластик смолалар.** Булар узоқ вақт сақланганда ҳам, 250°С гача қиздирилганда ҳам эриш ва суюқланиш қобилиятини йўқотмайди. Бу группага кирувчи смолалар техникада новолак смолалар деб ҳам аталади.

Новолак смолаларга формальдегид ёки гексаметилентетраамин аралаштириб қиздирилса қотиб, суюқланмайдиган ҳолга ўтади.

2. **Термореактив смолалар.** Бу группага кирувчи смолалар узоқ сақланса, озгина қиздирилса ёки уларга кислота ва ишқорлар таъсир эттирилса суюқланмайдиган ва эримайдиган бўлиб қолади. Бу смолалар техникада резол смолалар деб ҳам аталади. Резол смолалар ҳам ўз навбатида, яна уч турга бўлинади. Биринчи босқич (А босқич) да олинган смоланинг молекуляр массаси анча кичик (200 дан 13000 гача) бўлиб, ацетон, спирт ва ишқор эритмаларида қиздирилганда яхши эрийди. Бу смолалар резоллар дейилади. Иккинчи босқич (В босқич) да олинган смолалар резитоллар деб аталади. Улар резолларни узоқ сақлаш ёки озгина иситиш натижасида ҳосил бўлади. Резитоллар спирт ва ацетонда яхши бўкади, лекин оз эрийди. Улар 100—170°С гача қиздирилса, чўзилувчан эластик ҳолатга ўтади. Аммо сови-

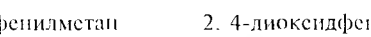
гандан сўнг мўртланиб, майдаланиб кетади. Резитоллар эримайдиган ва суюқланмайдиган юқори молекуляр смолалар билан резолларнинг аралашмасидан иборатдир. Уларнинг таркибида озгина фенол ва оксибензил спирт бўлади.

Учинчи босқич (С босқич) да олинган смола типик, ҳеч қандай суюқликда эримайдиган бўлиб, механик хоссалари яхшилиги туфайли саноат аҳамиятига эга. Улар резитлар деб аталади. Бу смолалар кислота ва ишқор эритмалари, турли органик суюқликлар ва иссиқлик таъсирига яхши бардош беради.

Фенол молекуласида водород атомларининг учтаси ўрин алмашиниш реакциясига кириша олади. Шунинг учун реакцияга олинган моддаларнинг нисбий миқдорига қараб турли бирикмалар ҳосил бўлади.

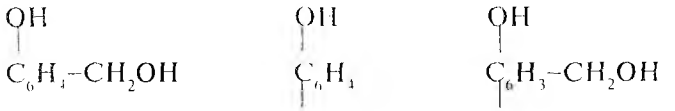
Реакцияга 2 моль фенол ва 1 моль формальдегид олинса, олдин диоксидифенилметаннинг қуйидаги учта изомери ҳосил бўлади:

2, 2-диоксифенилметан 2, 4-диоксидфенилметан



4, 4-диоксидифенилметан

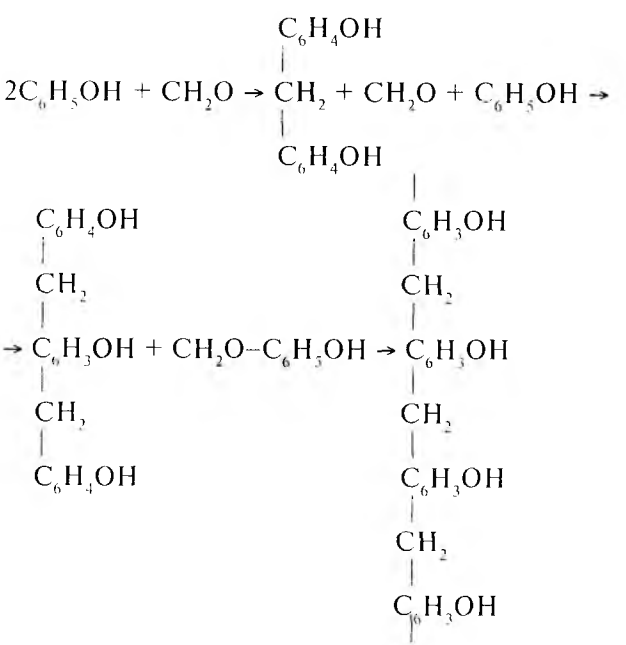
Агар реакция пайтида формальдегид миқдори фенолга нисбатан кўпроқ ёки тенг бўлса, қуйидаги фенол спиртлар ҳосил бўлади:



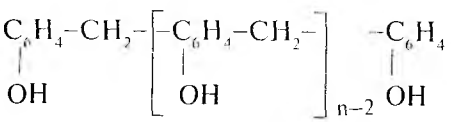
О-оксибензил спирт р-оксибензил спирт 2,4-диметилолфенол

Фенолформальдегид смолалар юқорида келтирилган бирикмаларни ўзаро поликонденсатлаш натижасида ҳосил бўлади.

Новолак смолалар. Поликонденсатлашда формальдегидга нисбатан фенол мўлроқ олинса, новолак смола ҳосил бўлади. Реакция формальдегиднинг сувдаги эритмасида ва кислоталар иштирокида боради. Бу смолалар тузилиши жиҳатидан диоксидифенилга ўхшайди. Новолак смола ҳосил бўлиш реакциясини қуйидаги схема билан ифодалаш мумкин:



Смоланинг умумий схематик формуласи қуйидагича ифодаланади:



Смола молекуласида метилен боғлари билан бир қаторда диметилен эфири боғлари ҳам учрайди. Смоланинг молекуляр массаси 200 дан 1300 гача бўлади. Уларнинг эрувчанли-

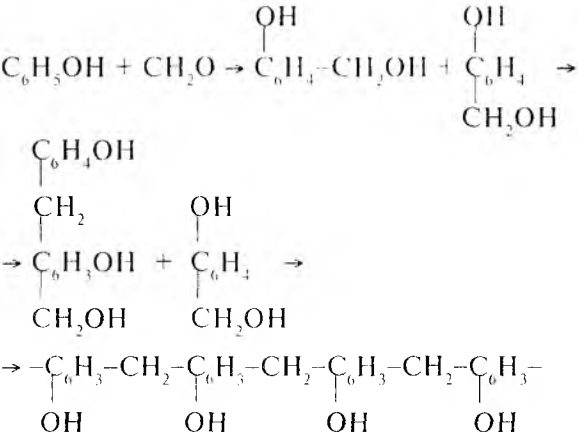
ги ҳар хиллигидан фойдаланиб, фракцияларга ажратиш мумкин. Новолак смола олишда одатда 7 қисм фенолга 6 қисм формальдегид аралаштирилади. Смоланинг молекуляр массаси ва фракцион таркиби фенол ва формальдегиднинг миқдорий нисбатига боғлиқдир. Фенол билан формальдегид 7 : 6 нисбатда олинса смоланинг молекуляр массаси 500—700, 2:1 нисбатда олинганда эса 230—250 бўлади. Новолак смолалардан асосан турли елимлар тайёрланади.

Новолак смолалар спирт, диоксан, бензол ва бошқа органик эритувчиларда эрийди. Улар 70—80°С да суюқланади.

Агар новолак смолага формальдегид қўшиб қиздирилса, у резол смолага айланади.

Резол смолалар. Поликонденсатлаш учун фенолга қараганда формальдегид мўлроқ олинса, резол смола ҳосил бўлади. Реакция фенол ва формальдегиднинг сувдаги эритмасини ишқор ёки кислоталар иштирокида иситилганда содир бўлади. Ҳосил бўлган смола сувда эримаслиги туфайли тез ажралиб чиқади. Одатда, поликонденсатланишга 7 моль формальдегид ва 6 моль фенол, катализатор сифатида эса аммиак олинади. Агар катализатор сифатида ўювчи натрий ёки ўювчи калий олинса ва реакция 55—65°С да олиб борилса, смола таркибида формальдегид кўпроқ бўлади.

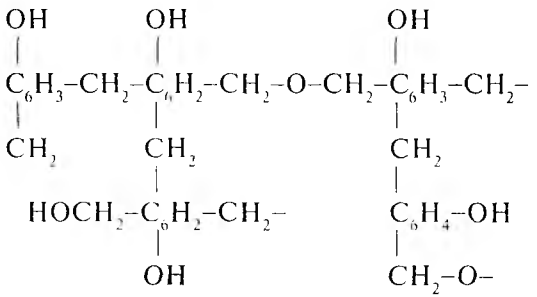
Поликонденсатланишнинг дастлабки босқичида қуйидаги бирикмалар ҳосил бўлади:



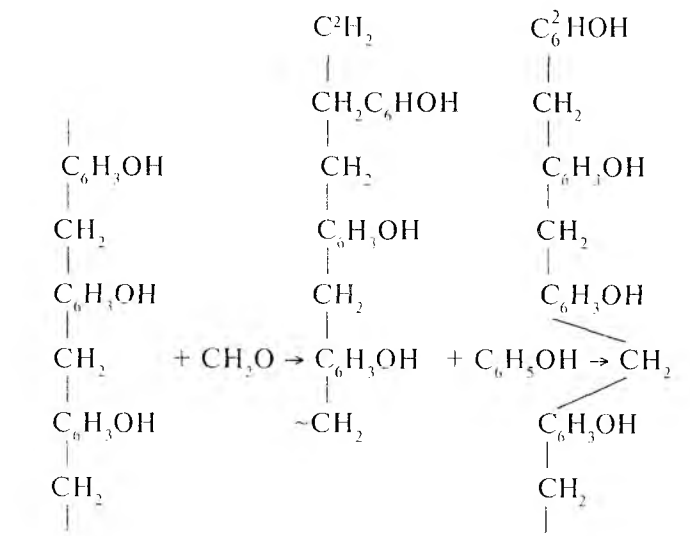
резол смола

Резол смола таркибида метилен боғлар билан бир қаторда диметиленэфир боғлари, эркин фенол, гидроксил ва метилол группалар ҳам бўлади.

Бу смоланинг формуласи қуйидагича:



Агар резолга фенол аралаштириб иситилса, у новолак смолага айланади ва аксинча, новолакка формальдегид таъсир эттирилса, резол ҳосил бўлади:



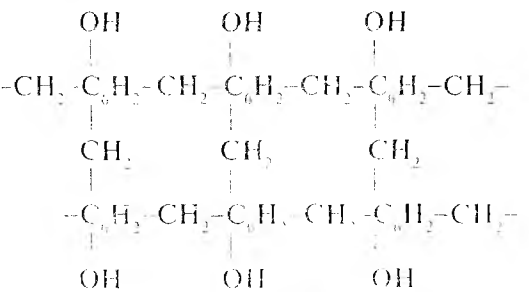
новолак смола резол смола новолак смола

Резитол смолалар. Резол смола уй ҳароратида қанчалик узоқ сақланмасин, унинг эрувчанлиги, яъни ундаги метилол группаларнинг миқдори деярли ўзгармайди. Агар смола қиздирилса, метилол группалар фенол ядросидаги водород атомлари билан ўзаро таъсир этиб, резол резитолга айланади. Резитол ярим тиниқ, рангли, қовушоқ модда бўлиб, иссиқ ҳолда толага ўхшаб чўзилади.

Совиган резитол жуда мўрт бўлиб, осонлик билан майдаланиб кетади.

Резит смолалар. Резол ёки резитол смолалар 180—200° С да қиздирилса, улар суюқланиш ва эриш қобилиятини йўқотиб, қотиб қолади. Бунда смола таркибидан анча сув ажралиб чиқади ва метилол группаларнинг миқдори камаяди. Резит таркибида оддий эфир боғлари резитолдагига нисбатан кўпроқ бўлади.

Резит формуласи қуйидагича ифодаланади:



(тўрсимон полимер)

Резитлар қаттиқ, иссиққа чидамли ва механик хоссалари яхши полимерлардандир. Уларнинг баъзи хоссалари 23-жадвалда келтирилган.

Резит смола ҳам реакцияга олинган фенол ва формальдегиднинг нисбий миқдори, катализаторнинг табиати ва қотиш шароитига қараб турлича бўлади.

6 қисм фенол ва 7 қисм формальдегиддан 1 фоиз аммиак катализаторлигида ҳосил қилинган резит бакелит деб аталади.

Карболит деб аталувчи резит шундай тайёрланади: олдин 7 моль фенол ва 6 моль формальдегид 0,5 фоиз рух

ацетат иштирокида иситилади. Сўнгра унга бакелитдаги миқдорга етгунча яна формальдегид қўшилади ва сульфокислоталар таъсирида резитга айлантирилади. Карболит сариқ бўлиб, бакелитдан енгилроқ ва ишқор таъсирида тезроқ ўзгаради.

23-жадвал

Изотроп ҳолдаги резит смоланинг физик-кимёвий, механик ва электрик хоссалари

Ўртача молекуляр массаси биринчи босқичда	1500
Солиштирма оғирлиги, г/см^3	1,25–1,30
Шиша ланиш ҳарорати, °С	40–50
Парчаланиш ҳарорати, °С	<200
Мўртланиш ҳарорати, °С	20
Иссиққа чидамлилиги, Мартенс бўйича, °С	110–120
Чузилишга мустаҳкамлиги, кг/см^2	500–600
Нисбий чўзилувчанлиги, %	10–20
Қолдиқ чўзилувчанлиги, %	5–10
Эластиклик модули, кг/см^2	5000–6000
Қаттиқлиги, Бринел бўйича, кг/см^2	45–50
Диэлектрик доимийси	4,5–5,5
Диэлектрик исрофлар бурчак тенгенси	0,06–0,1

Резитлардан асосан пластмассалар олиниб, улардан саноатда ва турмушда турли буюмлар ясалади. Резитлардан машиналарнинг турли қисмлари, идишлар, электр асбоблари ҳам ясалади, чунки резитлар қаттиқ ва мустаҳкам бўлиб, электр токини ёмон ўтказади.

Новолак ва резоллардан лак ҳамда елимлар олинади. Бу лакларни полиэфир, полиуретан лаклар ва табиий лак-шеллак ўрнида ишлатиш мумкин.

11-боб
ГЕТЕРОЗАНЖИРЛИ ЮҚОРИ МОЛЕКУЛЯР БИРИКМАЛАР

Целлюлоза ва унинг ҳосилалари. Целлюлоза глюкозанинг чизиқсимон тузилган полиацетали бўлиб, функционал группаларининг фазода жойлашиши жиҳатидан синдиотактик стереорегуляр полимерлар қаторига киради. Унинг барча хоссалари элементар звено ва ундаги учта гидроксил группанинг табиатига ҳамда ўзаро жойлашишига боғлиқ.

Элементар звено таркибидаги бу гидроксил группаларнинг кислород атомлари қўшни гидроксил группадаги водород атомлари билан ўзаро таъсир этиб, водород боғлари ҳосил қилади.

Целлюлозада водород боғлари шу қадар катта куч билан таъсир қиладики, у оддий шароитда шишасимон ҳолатда бўлиб, ҳатто юқори ҳароратларда ҳам эластик ҳолатга ўта олмайди. Агар ҳарорат жуда кўтарилиб кетса, целлюлоза юмшамай, тўғридан-тўғри парчаланиб кетади. Элементар звеноси таркибида гидрофил хусусиятли учта гидроксил группа мавжудлигига қарамай, целлюлоза камдан-кам су оқликларда эрийди. Чунки макромолекулалар ўзаро водород боғлари билан гортишиб туриши туфайли, уларнинг биридан-бирини ажратиб, эритмага ўтказиш учун жуда катта куч сарфлаш зарур.

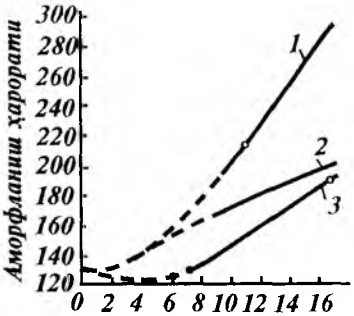
Целлюлоза макромолекулаларининг яхши ориентирлангани жуда пишиқ тола ҳосил қилиши ҳам шу водород боғлари орқали тушунтирилади. Турли целлюлоза намуналарида макромолекулаларнинг реакцияга киришиш қобилиятининг ҳар хил бўлиши ҳам ундаги водород боғларининг миқдорига боғлиқ. Макромолекулаларнинг жойлашиш зичлиги ва ориентирланиш даражаси ортиши билан унда водород боғлари ҳам кўпайиб боради. Целлюлоза намунаси қуритилса ёки ориентирланса ҳам унда водород боғларининг миқдори ортиб, турли моддалар билан таъсирланиш қобилияти камаяди. Агар макромолекулалараро таъсир этувчи водород боғлари камайтирилса, целлюлозанинг реакцияга киришиш қобилияти ортади. Амалда водород боғларини камайтириш учун целлюлоза турли суюқликларда бўктирила-

ди ёки ундаги гидроксил группаларнинг бир қисми бошқа группаларга алмаштирилади. Бунинг учун целлюлоза турли органик суюқликларга тушириб қўйилади. Суюқлик молекулалари секин-аста макромолекулалар орасига кириб, улар орасидаги масофани узайтиради. Натижада қўшни гидроксил группалар орасидаги водород боғлари камайиб, целлюлозанинг реакцияга киришиш қобилияти ортади. Агар шу усулда ишланган целлюлоза юқори ҳарорат ёки босим остида қуритилса, макромолекулалар қайтадан зичлашиб, водород боғлари ва уларнинг таъсир кучи ортади ҳамда гидроксил группаларнинг бошқа моддалар билан таъсирланишни сусаяди.

Целлюлозадаги водород боғларини унга янги функционал группалар киритиш билан ҳам камайтириш мумкин.

Полиамидлар, полиуретанлар ва полимочевиналар. Бу полимерлар молекулаларининг занжирлари фазода жойлашиши жиҳатдан полиуглеводородларга ўхшайди. Лекин асосий занжирида амид группа боғлари туфайли, бу группадаги юқори молекуляр бирикмалар ўзига хос хусусиятларга эга. Юқорида айтиб ўтилганидек, полиамидлар таркибидаги амид группанинг водород атомлари қўшни молекуладаги карбонил группалар билан таъсирланиб, водород боғлари ҳосил қилади. Шунинг учун полиэфирлардаги каби, полиамидларнинг ҳам барча хоссалари элементар звенодаги углерод атомларининг жуфт ёки тоқлигига, амид ва карбонил группалар миқдорига чамбарчас боғлиқдир. Лекин макромолекула таркибидаги амид группалар мураккаб эфир группаларига нисбатан қарама-қарши таъсир кўрсатади, яъни барча полиамидлар элементар звеносининг таркибидан қатъи назар, полиэтиленга нисбатан мўртроқ бўлади ва юқорироқ ҳароратда суюқланади. Макромолекула таркибидаги амид группалар миқдорининг полиамид ва полиуретанларнинг аморфланиш ҳароратига боғлиқлик графиги 80-расмда тасвирланган.

Расмдан кўриниб турибдики, макромолекула таркибида амид группаларнинг миқдори ортган сари полиамид ва полиуретанларнинг аморфланиш ҳарорати орта боради. Чунки бу ҳолда амид группалардаги водород атомлари билан карбонил группадаги кислород атомлари орасида ҳосил



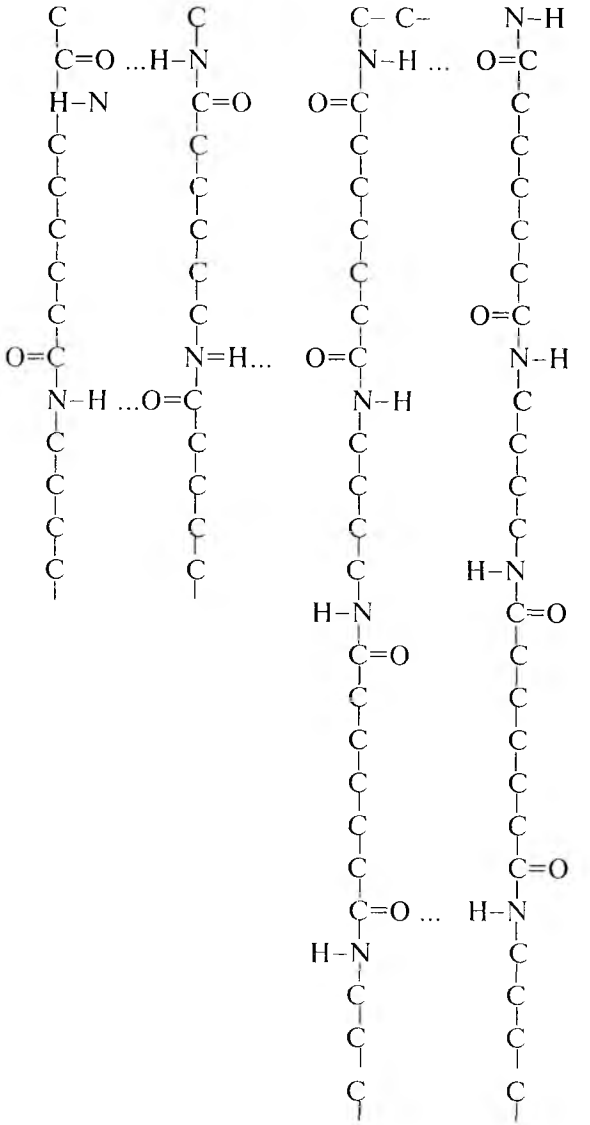
80-расм.
Амид группаси миқдорининг полиамид ва полиуретанларнинг аморфланиш ҳароратига таъсири:
1 – жуфт углерод атомли полиамид; *2* – тоқ углерод атомли полиамид; *3* – полиуретан.

бўладиган водород боғларининг миқдори секин-аста орта бошлайди. Натижада фақат полимернинг аморфланиш ва шишаланиш ҳароратигина эмас, балки зичлиги, кристалланиш даражаси, қаттиқлиги ва ориентирланиш даражалари ҳам ортади. Бу эса, ўз навбатида, полимернинг мустаҳкамлиги, эластиклик модули, иссиққа чидамлилиги, мўртлиги ва қаттиқлигининг ортишига ҳамда эластиклиги, юмшоқлиги ва чўзилувчанлигининг камайишига сабаб бўлади.

Полиамидларда ҳосил бўладиган водород боғлари амид группа миқдори билан бир қаторда элементар звено таркибидаги углерод атомларининг жуфт ёки тоқлигига ҳам боғлиқ.

Амалда таркибидаги углерод атомлари сони жуфт бўлган полиамидларнинг шишаланиш ва кристалланиш ҳароратлари, қаттиқлиги, мўртлиги, мустаҳкамлиги, эластиклик модули ҳамда хоссалари, таркибида тоқ углерод атомлари бўлган полиамидларга қараганда юқорироқ ва афзалроқ бўлади. Чунки элементар звеносида жуфт углерод атомлари бор макромолекулаларда барча амид ва карбонил группалар бир-бири билан водород боғлари ҳосил қилиб боғланади. Агар элементар звеносидаги углерод атомлари тоқ бўлса, макромолекула таркибидаги амид ва карбонил группаларнинг бир қисми водород боғлари ҳосил қилади, иккинчи қисми эса ўзаро таъсирлана олмайди. Бунинг сабаби тоқ углерод атомли звеноларда баъзи амид ва карбонил группалар орасидаги масофанинг узоқ бўлишидир. Таркибида тоқ ва жуфт углерод атомлари бўлган полиамидда макромолекулаларининг

ўзаро водород боғлари билан таъсирланишини схематик равишда қуйидагича тасвирлаш мумкин:



жуфт углерод атомли полиамид тоқ углерод атомли полиамид

Схемадан кўриниб турибдики, жуфт углерод атомли полиамидларнинг қутбланган барча группалари ўзаро таъсирланган бўлиб, тоқ углерод атомли полиамид макромолекулаларида амид ва карбонил группаларнинг фақат ярми водород боғлари ҳосил қила олади.

Полиуретан ва полимочевиналар ҳам хоссалари ва таркибидаги қутбланган группаларининг миқдори жиҳатидан полиамидларга ўхшайди. Аммо полиуретан элементар звеносидаги оддий эфир боғлари ($-O-CH_2-$ ва $-O-C-NH-$) худди полиэфирлардаги каби, қўшни углерод атомларининг ўз ўқи атрофида ҳаракатланишига қулайлик туғдиради. Натижада макромолекуланинг қайишқоқлиги ортиб, полимернинг аморфланиш ва шишаланиш ҳарорати, мўртлиги, мустаҳкамлиги ҳамда бошқа хоссалари сусайиб кетади. Шунинг учун элементар звеносида тенг миқдорда углерод атомлари бўлган полиуретанлар аморфланиш ҳароратлари жиҳатидан полиамиллардан пастда ва полиэфирлардан юқорида туради.

Полиуретанларнинг хоссалари ҳам элементар звеносидаги углерод атомларининг жуфт ёки тоқлигига қараб турлича бўлади. Бу полимерлар макромолекулаларида ўзаро таъсирланувчи қутбланган группалар миқдорини камайтириб, полимернинг хоссаларини хоҳлаганча ўзгартириш мумкин. Бунинг учун амид группадаги водород атомларини қутбланмаган турли радикалларга алмаштириш кифоя. Натижада полиамидининг аморфланиш ва шишаланиш ҳароратлари кескин пасайиб кетади. Масалан, агар полиундеканамиднинг азот атомига боғланган водород атомлари метил группага алмаштирилса, унинг аморфланиш ҳарорати 182^0 С дан 60^0С гача камаяди. Полигексаметиленадипинамиднинг азот атоми ёнидаги водород атомларининг ярми метил группага алмаштирилса, полимернинг аморфланиш ҳарорати 100^0 С га пасаяди.

Умуман, амид группадаги водород атомларини секинаста алкил радикалларга алмаштириш билан шишасимон, кристалл полимерларни каучуксимон ва ҳатто елимсимон ёпишқоқ ҳолатга келтириш мумкин.

Азот атомига боғланган водород атомларининг метил группага алмашиши натижасида бир томондан, қутбланган

атомлар йўқолиб, макромолекулалараро водород боғлари камайса, иккинчи томондан, полимернинг зичлиги ҳам камаяди, чунки метил группалар макромолекулаларнинг бир-бирига яқин жойлашишига имкон бермайди. Бу иккала омил ҳам полимернинг шишаланиш ва аморфланиш ҳарорати, мустаҳкамлиги, эластиклик модули ҳамда бошқа хоссаларини ёмонлаштиради ва полимер эластик ҳамда оқувчан бўлиб қолади.

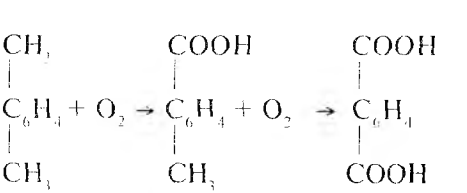
Полиэтилентерефталат

$$HO-[-CH_2-CH_2-O-CO-C_6H_4-CO-O-]_n$$

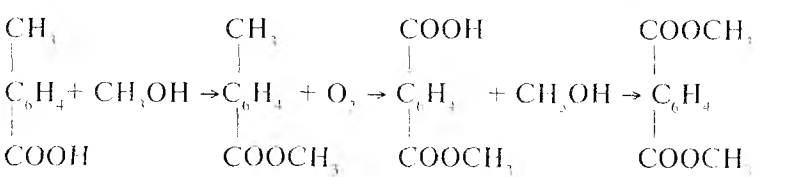
Полиэтилентерефталат терефтал кислотанинг диметил эфирини этиленгликол билан қайта эфирлаб олинади.

Терефтал кислота ва этиленгликоллар қуйидаги усуллардан бири бўйича синтез қилинади:

а) терефтал кислотани алкилбензоллардан олиш мумкин. Реакциянинг биринчи босқичида р-толуол кислота, сўнгра эса терефтал кислота ҳосил бўлади:



Полиэтилентерефталатни синтез қилишда терефтал кислотанинг диметил эфири ишлатилади. Терефтал кислота олиш пайтидаги биринчи босқичда, яъни р-толуол кислота ҳосил бўлгандан сўнг реакцион аралашмага метил спирт қўшилса, терефтал кислотанинг диметил эфири ҳосил бўлади:



Терефтал кислотанинг диметил эфири оқ кристалл модда бўлиб, 141°С да суюқланади.

Саноатда этиленгликол асосан, этилендан синтез қилинади. Бунинг учун олдин этиленни хлорли сув билан қиздириб, этиленхлоргидрин олинади. Сўнгра у суюлтирилган ишқор эритмасида иситилса, этиленгликол ҳосил бўлади:

$$CH_2{=}CH_2 + Cl_2 \xrightarrow{H_2O} ClCH_2CH_2OH \xrightarrow{NaOH} CH_2OH{-}CH_2OH$$

Этиленни катализатор иштирокида оксидлаб, этиленоксидга айлантириш ва унга сув бириктириб ҳам этиленгликол олиш мумкин. Бу реакция юқори ҳарорат ва босим остида боради:

$$CH_2{=}CH_2 + O_2 \rightarrow \underset{\diagdown\ \diagup}{CH_2{-}CH_2}\ (O) + H_2O \rightarrow CH_2OH{-}CH_2OH$$

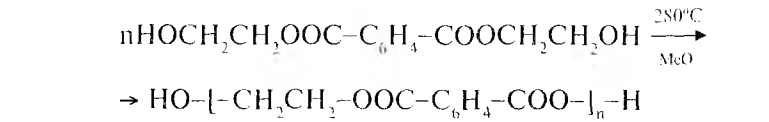
Этиленгликол *рангсиз суюқлик* бўлиб, 197°С да қайнайди, −15°С да эса қотади.

Терефтал кислота диметил эфирининг этиленгликол билан поликонденсатланиши икки босқичда кетади. Биринчи босқичда терефтал кислотанинг диэтилол ҳосиласи олинади. Бу реакция 200°С га яқин ҳароратда содир бўлади ва катализатор сифатида қўрғошин оксид, натрий алкоголат каби бирикмалар ишлатилади:

$$2HOCH_2CH_2OH + CH_3OCO{-}C_6H_4{-}COOCH_3 \xrightarrow[PbO]{200^\circ C}$$

$$\rightarrow HOCH_2CH_2OOC{-}C_6H_4{-}COOCH_2CH_2OH + CH_3OH$$

Жараённинг иккинчи босқичида биринчи босқичда ҳосил бўлган бирикма поликонденсатланади. Бу жараён юқори ҳароратда вакуумда металл оксидлари катализаторлигида содир бўлади. Натижада молекуляр массаси катта полиэтилентерефтал ҳосил бўлади:



Поликонденсатланишнинг ҳар иккала босқичи ҳам қуйидагича олиб борилади. Реакторга катализатор, диметилтерефталат ва ундан икки ҳисса ортиқ этиленгликол солинади. Олдин аралашмани 195°С да бир неча соат давомида қоришгирилади. Бу вақтда ҳосил бўлган метил спирт аралашмадан ажратиб олинади, сўнгра ҳароратни 280°С гача кўтариб, реакторда вакуум ҳосил қилинади. Бунда реакцияга киришмай қолган этиленгликол ажралиб чиқади ва реакторда юқори молекуляр полиэтилентерефталат қолади.

Реактордаги полиэфир суюқ ҳолда бўлиб, тиниқ ва сариғиш бўлади. Уни азот муҳитида лента шаклида чиқариб олинади.

Суюқланган полиэтилентерефталат секин-аста совитилса, у кристалланиб, юмшаш ҳарорати 264° С бўлган сариғиш рангли кристаллга айланади. Унинг баъзи хоссалари 24-жадвалда келтирилган.

24-жадвал

Изотроп ҳолдаги полиэтилентерефталатнинг физик-кимёвий, механик ва электрик хоссалари

Ўртача молекуляр массаси	20000–50000
Кристалларнинг суюқланиш ҳарорати, °С	95–100
Солиштирма оғирлиги, г/см³	1,39
Суюқланиш ҳарорати, °С	260–270
Шишаланиш ҳарорати, °С	100–110
Парчаланиш ҳарорати, °С	<300
Мўртланиш ҳарорати, °С	–60
Иссиққа чидамлилиги, Мартенс бўйича, °С	250
Нисбий иссиқлик сиғими, кал/град/грамм	0,31

давоми

Чўзилишга мустаҳкамлиги, кг/см^2	1750
Нисбий чўзилувчанлиги, %	50–70
Эластиклик модули, кг/см^2	30000–35000
Қаттиқлиги, Бринел бўйича, кг/см^2	40–50
Диэлектрик доимийси	3,1–3,2
Диэлектрик исрофлар бурчак тангенси	0,003

Полиэтилентерефталат асосан тола шаклида ишлатилади. Полиэтилентерефталат толалари олиш учун майдаланган қуруқ полиэфир йигириш машинаси бункерида қиздирилади. Сўнгра суюқланган полимер азот атмосфера босими остида фильера тешикларидан ўтказилади. Ҳосил бўлган толалар майдаланади ва қиздириб чўзилади. Чўзилиш жараёнида толаларнинг узунлиги олти ҳисса узаяди, натижада макромолекулалар ориентирланиб, полимернинг механик хоссалари яхшиланади.

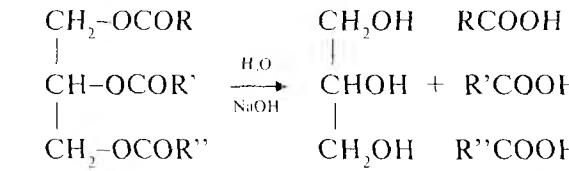
Полиэфир тола ўзининг баъзи хоссалари ва кўриниши жиҳатидан полиамид толаларга ўхшаб кетади. Лекин унинг эластиклик модули жуда каттадир. Шунинг учун бу толадан тўқилган кийим-кечаклар гижимланмайди. Бундан ташқари, полиэфир толалари қуёш нурлари таъсирига яхши бардош беради, юқори ҳароратда ҳам ўзининг механик хоссаларини сақлайди. Полиэтилентерефталатнинг бу хусусиятидан фойдаланиб, ундан махсус кийимлар, балиқ овлашда ишлатиладиган тўр, корд каби буюмлар тайёрланади.

Полиэтилентерефталат пардалар бошқа пардаларга нисбатан 7–8 марта мустаҳкам ва юқори ҳарорат ҳамда қуёш нури таъсирига чидамли, электр токини жуда ёмон ўтказиши туфайли турли хил *лента*лар, конденсаторлар, фотоплёнкалар ва бошқа буюмлар тайёрлашда кўп ишлатилади.

Глифтал полиэфирлари. Глифтал полиэфири глицерин ва фтал ангидриднинг поликонденсатланиши натижасида ҳосил булади.

Бу полимернинг мономерларидан бири глицерин қуйидаги усулларда олинади:

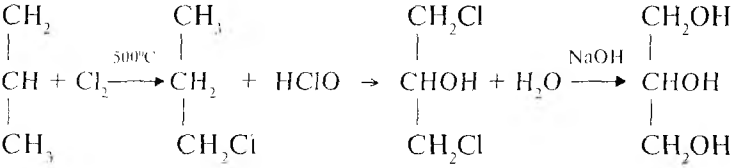
а) табиий ёғларни ишқор эритмалари таъсирида юқори ҳароратда қиздирилса, гидролиз реакцияси кетиб, глицерин ажралиб чиқади:



Бу усулда олинган глицеринни суяк кўмири воситасида тозалаш зарур;

б) пропиленни олдин бир неча босқичда хлорлаб, сўнгра гидролизга учратилса ҳам глицерин ҳосил бўлади.

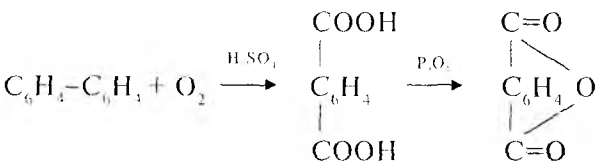
Реакциялар юқори ҳароратда, турли катализаторлар иштирокида боради. Табиатда пропилен жуда кўп ва уни олиш қулайлиги туфайли, глицеринни синтез қилишнинг бу усули саноатда тобора кенг қўлланилмоқда. Пропилендан глицерин олиш реакцияси қуйидаги схема бўйича боради:



Глицерин рангсиз, қовушоқ суюқлик бўлиб, 17°С да қотади ва 290°С да қайнайди.

Полиэфир олиш учун ишлатиладиган иккинчи мономер — фтал ангидрид ҳам икки усулда олинади:

а) агар нафталин катализатор иштирокида оксидланса, олдин фтал кислота ҳосил бўлади. Унга сувни ютувчи моддалар, масалан, фосфат ангидрид таъсир эттирилса, фтал ангидрид ҳосил бўлади:



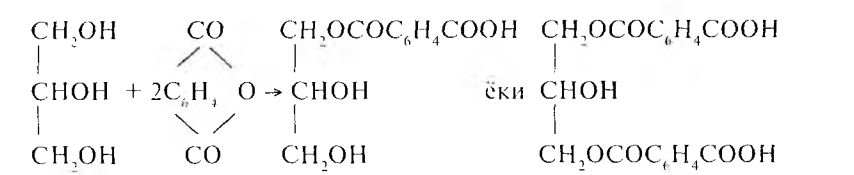
Ҳозирги вақтда нафталин ҳаво кислороди билан оксидланади, катализатор сифатида эса молибден ёки ванадий оксидлари ишлатилади;

б) хлорбензол ёки бромбензолга углерод (II)-оксид бириктириб ҳам фтал ангидрид олиш мумкин. Бу реакцияда ишқорий металл карбонатлари ҳамда никелтетракарбонил катализатор вазифасини бажаради.

Фтал ангидрид оппоқ, игнасимон кристалл бўлиб, 128°С да суюқланади.

Глифтал смола глицерин ва фтал ангидриднинг бир неча босқичида поликонденсатланиши натижасида ҳосил бўлади.

Поликонденсатланишнинг биринчи босқичи жуда тез содир бўлиб, бу пайтда турли-туман олигомер эфирлар ҳосил бўлади. Глицерин ва фтал ангидрид эквимолекуляр миқдорда олинганда, қуйидаги бирикмалар аралашмаси ҳосил бўлади:



Агар бу бирикмаларни чизиқсимон шаклда ифодаласак:

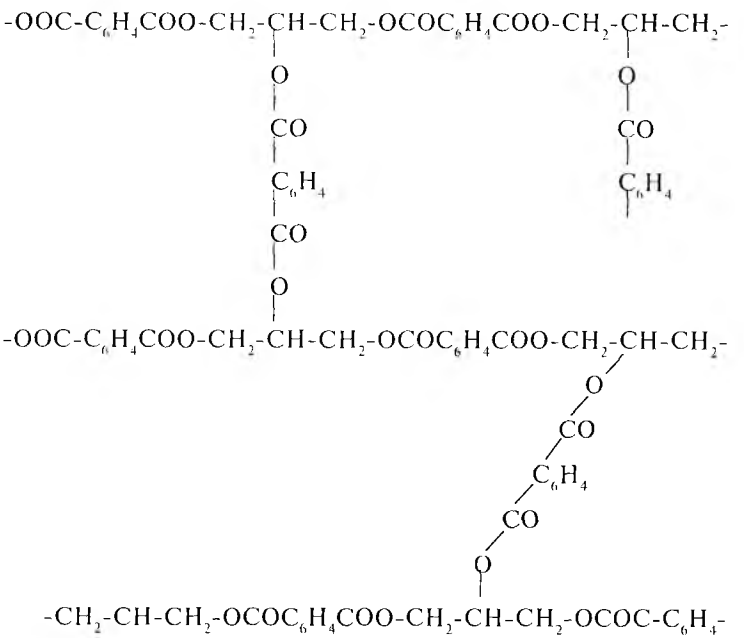
-O-CO-C_6H_4COOCH_2-CHOH-CH_2-OCOC_6H_4COO-CH_2CHOH-CH_2-

Унинг молекуляр массаси унча юқори бўлмайди.

Глифтал смола олишдаги бу босқич 200°С да 1–2 минут давом этиб, чизиқсимон ёки озгина тармоқланган полимер ҳосил бўлади. Бу полимер турли органик суюқликларда осон эрийди ва салгина қиздирилганда суюқланиб кетади. Поликонденсатланишнинг иккинчи босқичида макромолекулалар таркибидаги карбоксил ва гидроксил группалар ўзаро таъсир этиб, полимер тўрсимон ёки фазовий ҳолатга ўта бошлайди. Макромолекулалар ҳаракатчанлигининг камлиги, қовушоқликнинг катталиги ва реакция натижасида ҳосил бўлган сувнинг ажралиб чиқиши қийинлашгани туфайли, поликонденсатланиш тезлиги камайиб кетади. Бундан ташқари, бу босқичда глицерин молекуласидаги реакцияга киришиш қобилияти суст бўлган β-гидроксил группалар ҳам

поликонденсатланиши керак. Шу сабабли полиэфирнинг тўрсимон ҳолатга ўтиши учун анча юқори ҳарорат ва кўп вақт талаб этилади.

Реакция натижасида ҳосил бўлган тўрсимон глифтал смола қуйидаги тузилишда бўлади:



Тўрсимон глифтал эфири рангсиз, тиниқ ва қаттиқ полимер бўлиб, ҳеч нарсада эримайди. Унинг баъзи хоссалари 25-жадвалда келтирилган.

25-жадвал

Изотроп ҳолдаги тўрсимон глифтал смоланинг физик-кимёвий, механик ва электрик хоссалари

Ўртача молекуляр массаси биринчи босқичда	1000–2000
Солиштирма оғирлиги, г/см^3	1,20–1,25
Шишаланиш ҳарорати, °С	10–30
Парчаланиш ҳарорати, °С	<300
Мўртланиш ҳарорати, °С	–40–60

Иссиққа чидамлилиги, Мартенс бўйича, °С	120–150
Нисбий иссиқлик сиғими, кал/град/грамм	0,3–0,4
Чўзилишга мустаҳкамлиги, кг/см²	700–800
Нисбий чўзилувчанлиги, %	5–10
Қолдиқ чўзилувчанлиги, %	0–5
Эластиклик модули, кг/см²	20000–30000
Қаттиқлиги, Бринел бўйича, кг/см²	10–20
Диэлектрик доимийси	3,6–4,0
Диэлектрик исрофлар бурчак тангенси	0,023–0,0028

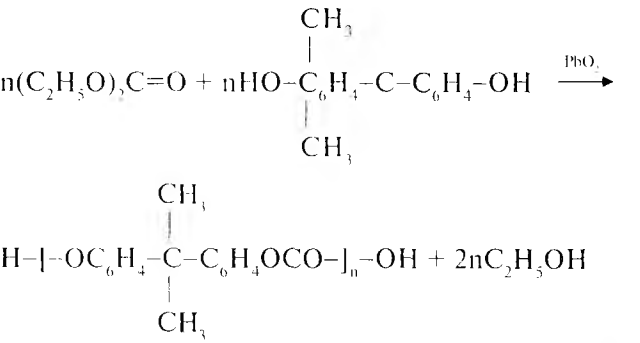
Полимернинг тузилишидан кўриниб турибдики, унинг макромолекулалари жуда кўп кўндаланг боғлар билан боғланиб тўрсимон ҳолатга ўтган. Шунинг учун глифтал смоланинг молекуляр массаси унча катта бўлмаса ҳам ҳеч қандай суюқликда эримайди. Унинг бу хоссасидан фойдаланиб, саноатда турли лаклар тайёрланади.

Ҳозир халқ хўжалигининг барча тармоқларида ишлатилаётган лакларнинг 50 фоиздан ортиқроғи глифтал полиэфирлардан иборат. Бу лаклар иссиққа яхши чидамлилиги туфайли табиий полиэфир (шеллак) ўрнида ишлатилади. Бундан ташқари, глифтал смолалар линолеум тайёрлашда ҳам ишлатилади. Бу смолалар асосида олинган елимлар турли металларни ёғочга, пластмассаларга, ип-газламаларга ва чинниларни газламаларга, пластмассаларга яхши ёпиштиради. Бу смолалар эластик бўлганлиги туфайли, ҳар хил пластмассалар (поливинилхлорид, фенолальдегид смолалар, целлюлоза эфирлари ва ҳ. к.) таркибида пластификатор вазифасини бажаради.

Поликарбонатлар $H-[-O-C_6H_4-R-C_6H_4-O-CO-]-OH$. Поликарбонатлар ҳам полиэфирлар жумласига киради. Улар карбонат кислота эфири ва дифеноллар асосида икки усулда синтез қилинади.

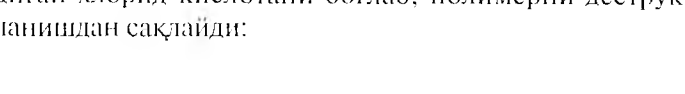
1. Карбонат кислота эфирларининг дифеноллар билан алмашиниш реакцияси натижасида поликарбонатлар олиш. Агар реакцияга карбонат кислотанинг диэтил эфири ва 4,4'-

диоксидифенил, 2,2'-пропан қўшилса, поликарбонатнинг ҳосил бўлиш реакцияси қуйидагича боради:



Бу реакцияда катализатор сифатида рух оксид, қўргошин оксид каби металл оксидлар ишлатилади.

2. Дифеноллар ва фосген реакция натижасида ҳам поликарбонат ҳосил бўлади. Бу усулда реакция органик суюқликда олиб борилади. Катализатор сифатида ишқор ёки органик асослар ишлатилади. Улар реакция пайтида ҳосил бўладиган хлорид кислотани боғлаб, полимерни деструкцияланишдан сақлайди:



Поликарбонатлар қаттиқ, рангсиз ва тиниқ полимер бўлиб, оддий шароитда шишасимон ҳолда бўлади. Уларнинг шишаланиш ҳарорати бошқа полиэфирларникидан анча юқоридир. Поликарбонатлар механик ва физик-кимёвий хоссалари жиҳатидан ҳам бошқа полиэфирларга ўхшайди. Улар ароматик бирикмалар, хлорланган алифатик углеводородларда осон эрийди.

4,4'-диоксидифенил, 2,2'-пропан ва карбонат кислота асосида олинган поликарбонатнинг баъзи хоссалари 26-жадвалда келтирилган.

4,4'-диоксидифенил, 2,2'-пропан ва карбонат кислотадан олинган изотроп ҳолдаги поликарбонатнинг физик-кимёвий, механик ва электрик хоссалари

Ўртача молекуляр массаси	25000–100000
Солиштирма оғирлиги, г/см^3	1,2
Суюқланиш ҳарорати, °С	220–230
Шишаланиш ҳарорати, °С	130
Парчаланиш ҳарорати, °С	<250
Мўртланиш ҳарорати, °С	–30
Иссиққа чидамлилиги, Мартенс бўйича, °С	130–140
Нисбий иссиқлик сиғими, кал/град/грамм	0,4–0,5
Чўзилишга мустаҳкамлиги, кг/см^2	600–700
Нисбий чўзилувчанлиги, %	100–120
Қолдиқ чўзилувчанлиги, %	80–90
Эластиклик модули, кг/см^2	20000–23000
Қаттиқлиги, Бринел бўйича, кг/см^2	900–950
Диэлектрик доимийси	2,6
Диэлектрик исрофлар бурчак тангенси	0,001

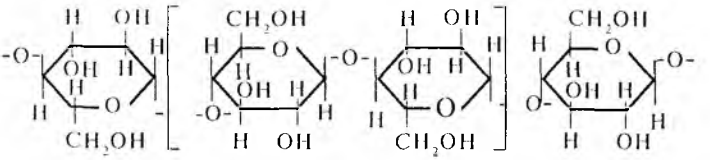
Поликарбонатлар диэлектрик хоссалари, турли хил газ ва буғларни ўтказмаслик хусусияти жиҳатидан бошқа полимерлардан анча юқори туради. Шунинг учун улардан турли изоляторлар, электр асбоблари ва бошқа буюмлар тайёрланади.

Поликарбонатлар қуёш нури, иссиқлик, ультрабинафша нурлар ва минерал кислоталар таъсирига яхши бардош беради. Лекин ишқор эритмаларида тез гидролизланиб, карбонат кислота ва дифенолга айланади.

Саноатда поликарбонатлар асосан турли тола ва пардалар тайёрлаш да ишлатилмоқда. Бу тола ёки пардалар ҳам, худди полиэтилентерефталат ва полиамид толалари каби, полимерларни суюқлантириб олинади.

Поликарбонат толалари барча хусусиятлари жиҳатидан бошқа синтетик толалардан қолишмайди, иссиқликка чидамлилиги жиҳатидан эса улардан юқори туради. Бундан ташқари, поликарбонатлар полиамидлар каби, турли машиналарнинг ҳар хил қисмларини тайёрлашда ҳам ишлатилмоқда.

11.1. Целлюлоза ва унинг ҳосилалари



целлюлоза

Целлюлоза табиатда энг кўп тарқалган табиий полимердир. У барча ўсимликлар ҳужайраларининг асосий қисмини ташкил қилади. Дарахт ва ўсимликлар оғирлигининг 60 фоизи целлюлозадан иборат. Пахта, рами, жут ва каноп толалари эса асосан целлюлозадан иборат бўлади (уларнинг таркибида 10 фоиз ва ҳатто бундан ҳам кам бошқа моддалар бўлади). Саноатда целлюлоза асосан дарахтдан олинади ва у ёғоч целлюлозаси деб аталади.

Олинган целлюлоза сульфит целлюлоза деб аталади. Унинг тозалиги 94—98 фоиз атрофида бўлади. Энг тоза целлюлоза саноатда пахта линтидан олинади. Линт таркибида 96 фоизгача целлюлоза бўлади. Линтдан тоза целлюлоза олиш учун у ишқорнинг 1,5 фоизли эритмасида 3—10 атмосфера босими остида 3—6 соат қайнатилади ва гипохлорид эритмаси ёки водород пероксид билан оқартирилади. Бундай усул билан тозаланган пахта линти таркибида 98—99 фоиз целлюлоза бўлади. У тозалаш жараёнидан кейин ҳам ўзининг дастлабки тола шаклини сақлайди. Саноатда қайта ишлаш учун зарур бўлган целлюлозанинг тозалиги 94 фоиздан юқори бўлиши шарт. Целлюлозанинг барча хоссалари полимерланиш даражаси ва макромолекулаларининг ўзаро жойлашишига боғлиқ.

Целлюлоза оддий шароитда шишасимон ҳолатда бўлиб, унинг юқори эластик ҳолатга ўтиш ҳарорати парчаланиш ҳароратидан баланд. Шунинг учун қиздирилганда 200^0 С атрофида юмшашга улгурмай парчаланиб кетади. Целлюлоза органик эритувчиларнинг ҳеч бирида эримай, фақат мис-аммиак эритмаси ва тўртламчи аммоний гидроксидларда қисман эрийди. Целлюлоза минерал кислоталар ва рух, висмут, сурьма, титан, симоб ва қўрғошин хлоридларнинг тўйинган эритмаларида ҳам эрийди. Лекин бу эритувчилар таъсирида макромолекулалар деструкцияланиб, целлюлозанинг молекуляр массаси анча камайиб кетади.

Ёғоч ва пахта линтидан ажратиб олинган целлюлозадан саноатда ҳар хил янги полимерлар синтез қилинади. Масалан, целлюлозани ишқор эритмасида эритиб, ундан ишқорий целлюлоза олинади. Унга углерод сульфид таъсир эттирилса, целлюлоза ксантогенати ҳосил бўлади. Целлюлоза ксантогенати сунъий тола ва тиниқ парда олиш учун ишлатилади. Ёғоч целлюлозасидан олинган бу толалар гидрат целлюлоза толаси ёки вискоза деб юритилади. Бу целлюлозадан тайёрланган пардалар эса целлофан дейилади.

Агар целлюлозани рух хлорид эритмаси билан аралаштириб, юқори босимда пресланса, у фибрага айланади. Бу фибралар пишиқ ва мустаҳкам бўлиб, сувда ёмон бўкиши туфайли улардан турли буюмлар тайёрланади.

Булардан ташқари целлюлозага турли кислоталар таъсир эттириб, мураккаб ва оддий эфирлар олинади. Масалан, целлюлозага нитрат кислота таъсир эттирилиб, нитратцеллюлоза, сирка ангидрид таъсир эттирилиб эса ацетатцеллюлоза олинади. Бу эфирлар асосида саноатда синтетик толалар, пардалар ва пластмассалар олиниб, улардан турли газламалар тўқилади ва буюмлар тайёрланади.

Нитроцеллюлоза. Нитроцеллюлоза целлюлозанинг нитрат кислота билан ҳосил қилган мураккаб эфири бўлиб, энг биринчи пластмассадир.

Целлюлозани нитратлашдан олдин активлаш лозим. Активлаш толалардаги чигалларни ёзиш ва целлюлозанинг таркибида атиги 1,5 фоиз нам қолгунча қуритишдан иборат. Одатда толанинг чигали турли машиналарда ёзилади. Нитролаш учун бошлангич хом ашё сифатида пахта линти олина-

ди. Унга нитроловчи аралашма, яъни нитрат кислота, азот оксидлари ва сульфат кислота аралашмаси таъсир эттирилади. Реагентларнинг ўзаро нисбати олинадиган нитроцеллюлоза олдига қўйиладиган талабга мувофиқ бўлади. Агар нитроцеллюлоза пластмасса (целлюлоид) тайёрлаш учун мўлжалланган бўлса, аралашма қуйидаги нисбатда тайёрланади: нитрат кислота 18—21 фоиз, азот оксидлари 5 фоиздан камроқ, сульфат кислота 55—60 фоиз атрофида ва сув 16,5—20,0 фоиз. Тутунсиз порох олишда ишлатиладиган нитроцеллюлозани ҳосил қилиш учун ишлатиладиган аралашманинг таркиби: 20—30 фоиз нитрат кислота, 60—70 фоиз сульфат кислота ва 5—10 фоиз сувдан иборат. Бундай таркибдаги аралашмадан олдин реакторга 1 қисм целлюлозага 13—16 қисм нитроловчи аралашма тўғри келадиган қилиб, фақат нитроловчи аралашма қуйилади ва 35—45°С да яхшилаб қорилади. Сўнгра ҳар 1 қисм активлаштирилган целлюлозага 27—34 қисм нитроловчи аралашма ҳамда целлюлоза реакторга бирданига солинади ва 25 минут қорилади. Сўнгра нитроланган целлюлоза центрифуга ёрдамида нитроловчи суюқликдан ажратиб олинади. Одатда реакция натижасида целлюлозанинг сульфоэфирлари ҳам ҳосил бўлади, бироқ бундай эфирлар беқарорлиги туфайли парчаланиб кетади, натижада сульфат кислота ҳосил бўлади. Сульфат кислота целлюлоза ва унинг эфирларини деструкцияга учратади. Шунинг учун ҳам олинган нитроцеллюлоза стабиллаш мақсадида олдин қайноқ сув билан ювилади, бунда сульфоэфирлар парчаланиб кетади. Энди у нитроловчи суюқликлардан совуқ сув билан яхшилаб ювиб ташланади. Нитроцеллюлозанинг ҳосил бўлиш реакцияси қуйидагича ифодаланади:

$$[C_6H_7O_2(OH)_3]_n + HNO_3 \xrightarrow[H_2SO_4]{35-45^0C} [C_6H_7O_2(OH)_x(ONO_2)_y]_n$$

Бунда x + y = 3 бўлиб, унинг қиймати нитроловчи аралашмадаги нитрат кислотанинг миқдорига боғлиқ. Нитроцеллюлоза нам ҳолда сақланади ва узоқ масофаларга жўна-

тилади. Ундаги намлик 30 фоизгача бўлади. Унинг таркибидаги сув халақит берган вақтда дарҳол спирт билан ювиб ташланади. Қуруқ нитроцеллюлоза ниддатли ёниш ва портлаш хусусиятига эга бўлиб, уни сақлаш ва ишлатиш қийин. Шунинг учун уни сақлаш ва ишлатишда хавфсизлик техникаси тадбирларига риоя қилиш талаб қилинади.

Саноатнинг турли тармоқларида ишлатиладиган нитроцеллюлоза азот миқдори ва эфирланиш даражасига қараб, бир неча хилга бўлинади. Масалан, тутунсиз порох олиш учун эфирланиш даражаси (γ) 250—270 ва таркибида 11,5—14,5 фоиз азот бўлган нитроцеллюлоза, сунъий тола ва кинолента тайёрлаш учун эфирланиш даражаси 200—240 ва таркибида 11,0—12,3 фоиз азот бўлган нитроцеллюлоза, пластмассалар (целлюлоид) тайёрлаш учун эса эфирланиш даражаси 180—200 ва таркибида 10,5—11,0 фоиз азот бўлган нитроцеллюлоза ишлатилади.

Нитроцеллюлоза оқ толасимон енгил полимер бўлиб, ацетон, спирт, этилацетат каби суюқликларда яхши эрийди. У механик хоссалари ҳамда сувни шиммаслиги жиҳатидан целлюлозанинг бошқа эфирларидан анча устун туради. Лекин нитроцеллюлозанинг асосий камчилиги унинг ёнувчанлигидир. Кейинги вақтларда нитроцеллюлоза қўлланадиган кўпгина соҳаларда, жумладан, кинолента, тола, лак тайёрлашда целлюлозанинг бошқа эфирлари ишлатилмоқда.

Ҳозирги вақтда нитроцеллюлозадан асосан тутунсиз порох ва пластмассалар тайёрланади. Целлюлоид бошқа пластмассаларга нисбатан анча арзон ва ташқи кўриниши жиҳатидан ҳам чиройли. Целлюлоиддан турли шакл ва ҳажмдаги листлар, турли диаметр ва узунликдаги трубалар, ўлчов асбобларида ишлатиладиган синмайдиган ойналар, ҳисоблаш машиналарининг механизмлари, шкалалар, ўйинчоқлар, галантерея буюмлари ва музика асбобларининг қисмлари тайёрланади.

Нитроцеллюлозадан аъло сифатли лаклар ҳам тайёрланади. Унинг баъзи муҳим хоссалари 27-жадвалда келтирилган.

27-жадвал

Изотроп нитроцеллюлоза (целлюлоид) нинг физик-кимёвий, механик ва электрик хоссалари

Ўртача молекуляр массаси	150000–200000
Ёнувчанлиги	жуда тез ёнади
Солиштирма оғирлиги, г/см^3	1,40–1,60
Таркибидаги азот миқдори, %	10,8–11,2
Эфирланиш даражаси, γ	180–200
Иссиққа чидамлилиги, Мартенс бўйича, °С	50
Чўзилишга мустаҳкамлиги, кг/см^2	500–800
Нисбий чўзилувчанлиги, %	20–30
Қолдиқ чўзилувчанлиги, %	10–15
Эластиклик модули, кг/см^2	10000–12000
Қаттиқлиги, Бринел бўйича, кг/см^2	6–10
Диэлектрик доимийси	5,5–6,0
Диэлектрик исрофлар бурчак тангенси	0,025–0,5

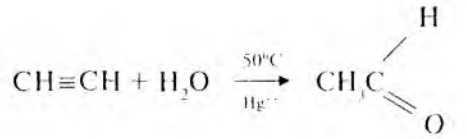
Ацетилцеллюлоза $[C_6H_7O_2(OH)_x(OCOCH_3)_y]_n$; x + y = 3 ёки x=0 ва y=3. Ацетилцеллюлоза целлюлозанинг сирка кислота билан ҳосил қилган мураккаб эфиридир. Саноатда целлюлозани ацетиллаш учун зарур бўлган сирка кислота ёки унинг ангидриди қуйидаги усуллар билан олинади:

а) суюлтирилган этил спирт эритмасини турли бактериялар таъсирида ачитиш натижасида сирка кислота эритмаси ҳосил бўлади:

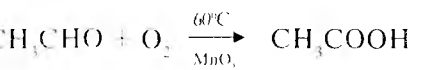
$$C_2H_5OH + O_2 \rightarrow CH_3COOH.$$

б) ёғочни қуруқ ҳайдаш натижасида 10 фоиз сирка кислота ҳосил бўлади;

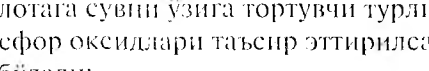
в) сирка кислота саноатда ацетилендан олинади. Бунинг учун олдин ацетиленга Кучеров реакциясига мувофиқ сув таъсир эттириб, сирка альдегид олинади:



Бу реакция симоб тузлари катализаторлигида содир бўлади. Агар ацетилен 50°С да симоб оксид эритилган сульфат кислота орқали ўтказилса, сирка альдегид ҳосил бўлади. Сўнгра сирка альдегид турли металл (марганец, темир, кумуш, ванадий ва бошқалар) оксидлари катализаторлигида 60°С да ҳаво кислороди билан оксидланса, сирка кислота ҳосил бўлади:



Сирка кислотага сувни ўзига тортувчи турли моддалар, жумладан, фосфор оксидлари таъсир эттирилса, сирка ангидрид ҳосил бўлади:



Целлюлозани сирка ангидрид билан ацетилланидан олдин активланга тўғри келади. Бунинг учун целлюлоза алоҳида-алоҳида толаларгача титилади. Сўнгра унинг устига 40-50°С ли сирка кислота қуйилади.

Ацетиллаш гомоген ва гетероген шароитда олиб борилади. Ацетилцеллюлозани гомоген шароитда синтез қилиш учун 1 г целлюлозани активлашга 40—50°С ҳароратли сирка кислотадан 1 мл сарф бўлади. Агар ацетиллаш метиленхлорид иштирокида олиб борилса, ҳар 1 г целлюлозани активлаш учун 0,4 мл сирка кислота сарф бўлади.

Ацетилцеллюлозани гетероген усул билан синтез қилишда ҳар 1 г целлюлозани активлаш учун 45—50°С ҳароратдаги сирка кислотадан 13 мл сарф бўлади. Лекин активлаш учун олинган сирка кислотанинг деярли ҳаммаси центрифуга ёр-

ламида ажратиб олинади ва қайталаш активлаш жараёнида ишлатилади.

Гомоген усулда олинган ацетилцеллюлоза ацетилловчи аралашмада реакциянинг охиригача эриган ҳолда бўлади, у турли моддалар таъсирида чўктириб ажратиб олинади.

Гетероген усулда ҳосил бўлган ацетилцеллюлоза реакцион муҳитда эримай, ўзининг дастлабки тола шаклини сақлаб қолади. Сирка кислота нитрокида целлюлоза қуйилгунча ацетилланади. Активланган целлюлоза ацетиляторга солинади ва устига ацетилловчи аралашма қўшилади ҳамда яхшилаб аралаштирилади. Ацетилловчи аралашманинг таркиби: 3 қисм сирка ангидрид, 4 ёки 6 қисм сирка кислота ва 0,01 қисм сульфат кислота. Целлюлоза билан ацетилловчи аралашма ўзаро 1:10 нисбатда бўлиб, ацетиллаш жараёни 35—40°С да 47 соат давом этади. Реакция охирида триацетилцеллюлоза ҳосил бўлади. Триацетилцеллюлоза аралашмада эрийди ва аралашма қуюқ қиёмсимон ҳолатга ўтади. Ҳосил бўлган қиёмсимон эритма 8—10 фоизли сирка кислотага қуйилса, триацетилцеллюлоза чўкмага тушади ва у фильтрлаш йўли билан ажратиб олинади. Уни ювиб, сирка ва сульфат кислота қолдиқлари тозаланади.

Одатда триацетилцеллюлозани қисман гидролизлаб, иккиламчи ацетилцеллюлозага айлантирилади. Бунинг учун реакция охирида олинган триацетилцеллюлозанинг қиёмсимон эритмасига сув ва сульфат кислота қўшилади. Сувни шу миқдорда қўшиш керакки, натижада эритмадаги сирка кислота концентрацияси 92—95 фоизгача камайсин. Сульфат кислота эса дастлабки целлюлозага нисбатан 15 фоиз миқдорда қўшилади. Ҳосил бўлган реакцион аралашма 40—45°С атрофида 12—14 соат сақланади, бунда триацетилцеллюлоза таркибидаги ацетилгруппаларнинг бир қисми гидролизланиб, иккиламчи ацетилцеллюлоза ҳосил бўлади.

Ҳосил бўлган иккиламчи ацетилцеллюлоза ҳам реакцион муҳитда эриган ҳолда бўлиб, унга 8—15 фоизли сирка кислота эритмаси қўшилса, у чўкма ҳолида ажралиб чиқади.

Ацетиллашда эритувчи сифатида метиленхлорид ишлатилса, 100 г целлюлозага 300 мл сирка ангидрид, 500—600 мл метиленхлорид ва 1 г сульфат кислотадан иборат

аралашма қўшилади. Бу реакция ҳам пўлат реакторда 40–50°С ҳароратда 5–6 соат давом этади. Бу хилдаги ацетиллашда сирка ангидрид ва метиленхлорид аралашмаси уч қисмга бўлинади ҳамда целлюлоза билан бирин-кетин аралаштирилади. Бу усулда ҳосил бўлган триацетилцеллюлоза ҳам реакция охирида қиёмсимон ҳолатга ўтади. Ундан иккиламчи ацетилцеллюлоза олиш учун сирка кислотанинг концентрацияси 87 фоизга келгунча сув қўшилади ва сульфат кислота ишторокида 0,5–0,7 атм босими остида 57–58°С да қиздирилади. Орадан 3–5 соат ўтгач эритма совитилади ва сирка кислотанинг концентрацияси 82 фоизгача камайтирилади. Сўнгра эритма атмосфера босимида 50°С да яна 6–7 соат қиздирилади, натижада иккиламчи ацетилцеллюлоза ҳосил бўлади. Ҳосил бўлган иккиламчи ацетилцеллюлозани ажратиб олиш мақсадида метиленхлорид буғлатилади ва йиғиб олинади, қолган эритма сирка кислотанинг 10–12 фоизли эритмасига қўйилади. Ҳосил бўлган чўкма иккиламчи ацетилцеллюлоза сув билан яхшилаб ювилади ва қуритилади.

Иккала усул билан целлюлозани ацетиллаш реакцияси қуйидагича ифодаланади:

$$[C_6H_7O_2(OH)_3]_n + (CH_3CO)_2O \xrightarrow{H_2SO_4} [C_6H_7O_2(OCOCH_3)_3]_n$$

Ҳосил бўлган ацетилцеллюлозала $\gamma = 300$ бўлади.

Триацетиллюлозанинг гидролизланиб, иккиламчи ацетилцеллюлозага айланиши қуйидагича ифодаланади:

$$[C_6H_7O_2(OCOCH_3)_3]_n + H_2O \xrightarrow{H_2SO_4} [C_6H_7O_2(OH)_x(OCOCH_3)_y]_n$$

Формулада x + y = 3 бўлиб, саноатда ишлаб чиқариладиган иккиламчи ацетилцеллюлоза учун x = 0,6–0,4 ва y = 2,4–2,6 га тенг, яъни бу эфирда $\gamma = 240–260$.

Охирги вақтда целлюлозани кетен билан ацетиллаш усули ҳам кашф этилди. Бу усулга мувофиқ сирка кислота билан активланган целлюлозага кетен таъсир эттирилса, целлюлоза эфири ҳосил бўлади:

$$[C_6H_7O_2(OH)_3]_n + CH_2=C=O \xrightarrow{CH_3COOH} [C_6H_7O_2(OH)_3(OCOCH_3)_3]_n$$

Бунда кетен сирка кислота билан бирикиб, сирка ангидридга айланади. Ҳосил бўлган сирка ангидрид целлюлозани ацетиллайди. Триацетилцеллюлоза ва иккиламчи ацетилцеллюлозанинг муҳим хоссалари 28-жадвалда келтирилган.

28-жадвал

Изотроп ацетилцеллюлозанинг физик-кимёвий, механик ва электрик хоссалари

	Триацетил-целлюлоза	Иккиламчи ацетилцеллюлоза
Ўртача молекуляр массаси	200000–400000	00000–400000
Кристалларнинг суюқланиш ҳарорати, °С	200	—
Солиштирма огирлиги, г/см³	1,29–1,30	1,35–1,38
Суюқланиш ҳарорати, °С	270–290	230–240
Парчаланиш ҳарорати, °С	250	250
Иссиққа чидамлилиги, °С	200	200
Чўзилишга мустаҳкамлиги, кг/см²	500–7004	00–500
Нисбий чўзилувчанлиги, %	15–25	40–50
Эластиклик модули, кг/см²	15000–200001	0000–15000
Қаттиқлиги, Бринел бўйича, кг/см²	20–30	10–15
Диэлектрик доимийси	2,1–2,5	3,5–7,5
Диэлектрик исрофлар бурчак тангенси	0,002–0,003	0,02–0,06
Эфирланиш даражаси, g	300	240–260
Боғланган сирка кислота миқдори, %	62,5	54–56

Триацетилцеллюлоза физик-механик хоссалари жиҳатидан иккиламчи ацетилцеллюлозадан анча юқори туради. Триацетилцеллюлоза сувга чидамли ҳамда яхши диэлектрик хоссаларга эга. Шунинг учун ҳам у электротехника саноатида кенг ишлатилади.

Одатда тола олишда γ =240–260, пластмассалар олишда γ =220–250 ва киноплёнкалар олишда γ =250–270 бўлган ацетилцеллюлоза эфирлари ишлатилади.

Шуни ҳам айтиш керакки, ацетилцеллюлозанинг кўп хоссалари унинг олиниш усулига ҳам боғлиқ. Триацетилцеллюлозани гидролизлаб олинган иккиламчи ацетилцеллюлоза (γ =220–250) ацетонда яхши эрийди. Лекин целлюлозани гетероген усулда ацетиллаб олинган ацетилцеллюлоза (γ =220–250) ацетонда асло эримайди. Гомоген усулда олинган иккиламчи ацетилцеллюлозанинг макромолекуласи таркибида ацетил группаларнинг тақсимланиши ва жойлашиши бир текисда бўлса, гетероген усулда олинган эфирда ацетил группаларнинг полимер занжири бўйлаб тақсимланиши бутунлай бошқача бўлади, яъни макромолекуланинг баъзи қисмларидаги гидроксил группаларнинг ҳаммаси ацетил группаларга ўрин алмашган, баъзи қисмларидаги гидроксил группалар эса деярли алмашмай қолган бўлади. Шу сабабли бундай эфирлар ацетонда эримайди.

Ацетобутиратцеллюлоза

$$[C_6H_7O_2(OH)_x(OCOCH_3)_y(OCOC_3H_7)_z]_n;\quad z + x + y = 3.$$

Ацетобутиратцеллюлоза целлюлозанинг сирка ва ёг (бутил) кислоталар билан ҳосил қилган аралаш эфиридир. Бутил кислота крахмал, қанд, глицеринларнинг турли бактериялар таъсирида ачишидан ҳосил бўлади. Бутил кислота ангидриди ҳам сирка кислота ангидриди каби кислотага турли сув ютувчи бирикмалар таъсир эттириб олинади.

Ацетобутиратцеллюлоза олишда ҳам метиленхлорид эритувчи сифатида ишлатилади. Лекин бу реакцион муҳитда икки органик кислота иштирок қилгани учун реакция шароити ацетиллаш шароитидан фарқ қилади.

Целлюлоза эфирлаш олдидан сирка кислота билан активланади. Бунинг учун 1 г целлюлозага 0,5 г сирка кислота

қўшиб, 40–50° да 2 соат аралаштирилади. Ацетобутиратцеллюлоза уч босқичда олинади. Олдин реакторга активланган целлюлоза солинади ва унинг устига метилен хлорид, бутил ангидрид ва перхлорат кислотадан иборат 15°С ҳароратдаги аралашма қўшилади. Аралашманинг таркибида 275 қисм метилен хлорид, 145 қисм бутилангидрид ва 0,15 қисм перхлорат кислота (катализатор) бўлади. 100 қисм целлюлозага бу аралашмадан 167 қисм қўшилади. Аралашма 15–17°С да 2 соат қориштирилади. Сўнгра унга таркибида 100 қисм метиленхлорид, 175 қисм бутил ангидрид ва 0,15 қисм перхлорат кислота бўлган аралашмадан яна 183 қисм қўшилади ва қориш давом эттирилади, 3 соат ўтгач, реакцион аралашма 5–8°С гача совитилади ва 105 қисм янги аралашма (аралашманинг таркиби: 100 қисм метиленхлорид, 50 қисм бутил ангидрид, 0,23 қисм перхлорат кислота ва 75 қисм сирка ангидрид) қўшилади. Сўнгра реакцион аралашма 35–40°С гача қиздирилади ва целлюлоза толалари эриб, қиёмсимон аралашма ҳосил бўлгунча қориштириш давом эттирилади. Одатда, реакциянинг учала босқичи 10–11 соат давом этади. Бу хил ацетиллашнинг реакция тенгламаси қуйидагича ифодаланади:

$$[C_6H_7O_2(OH)_3]_n + (CH_3CO)_2O + (C_3H_7CO)_2O \xrightarrow[HClO_4]{35-40^\circ C} [C_6H_7O_2(OCOCH_3)_x(OCOC_3H_7)_y]_n$$

Ҳосил бўлган триэфирнинг хоссаларини яхшилаш мақсадида қисман гидролизланади. Бу жараён 60 фоизли сирка кислота иштирокида 20–25°С да олиб борилади. Гидролиз тамомлангандан кейин эритмадаги метиленхлорид буғлатилади ва совуқ сув қўшиш билан ацетобутиратцеллюлоза чўктирилади. Ҳосил бўлган тола ҳолидаги эфир сув билан яхшилаб ювилиб қуритилади. Қисман гидролизланган ацетобутиратцеллюлозанинг формуласини қуйидагича ифодалаш мумкин:

$$[C_6H_7O_2(OH)_x(OCOCH_3)_y(OCOC_3H_7)_z]_n$$

Пардалар тайёрлаш учун ишлатиладиган ацетобутиратцеллюлозада y = 1,64; x = 0,53; z = 0,83 бўлса, пластмассаларга ишлатиладиган эфирда y = 0,81; z = 0,55; x = 0,64 бўлади.

Ацетобутиратцеллюлозанинг муҳим хоссалари 29-жадвалда келтирилган.

29-жадвал

Изотроп ацетобутиратцеллюлозанинг физик-кимёвий, механик ва электрик хоссалари

Ўртача молекуляр массаси	150000–250000
Солиштирма оғирлиги, г/см^3	1,20–1,30
Суюқланиш ҳарорати, °С	160–200
Иссиққа чидамлилиги, Мартенс бўйича, °С	40–50
Чўзилишга мустаҳкамлиги, кг/см^2	600–700
Нисбий чўзилувчанлиги, %	40–50
Қолдиқ чўзилувчанлиги, %	10–15
Эластиклик модули, кг/см^2	2000–3000
Қаттиқлиги, Бринел бўйича, кг/см^2	7–10
Диэлектрик доимийси	2,5–3,0
Диэлектрик исрофлар бурчак тангенси	0,002–0,003
Сувни шимиши, %	1,0–2,5
Боғланган сирка кислота миқдори, %	40–42
Боғланган бутил кислота миқдори, %	25–26
Сирка кислота бўйича эфирланиш даражаси, γ	160–165
Бутил кислота бўйича эфирланиш даражаси, γ'	50–55
Парчаланиш ҳарорати, °С	200–230

Ацетобутиратцеллюлоза ўзининг қатор хоссалари жиҳатидан ацетатцеллюлозадан анча фарқ қилади. У сувни кам шимади, пластик, турли материаллар сиртига яхши ёпишади ва пластификаторлар билан яхши аралашади. Шунинг учун ундан тайёрланган пардалар электроизолятор сифатида ишлатилади. Ундан олинган пластмассалардан ҳам турли электроизоляторлар тайёрланади. Бундан ташқари, ацетобутиратцеллюлозадан турли лаклар ҳам тайёрланади. Бу лаклар

сув таъсирига яхши бардош бериши, металл сиртларига яхши ёпишиши туфайли саноатнинг турли тармоқларида ишлатилмоқда.

Этилцеллюлоза $[C_6H_7O_2(OH)_x(OC_2H_5)_y]_n$; $y + x = 3$.

Этилцеллюлоза целлюлозанинг оддий эфирларидан бўлиб, ишқорий целлюлоза билан этилхлориднинг ўзаро таъсирланиши натижасида ҳосил бўлади. Этилхлорид қуйидаги усуллар билан олинади:

а) этил спиртдан этилхлорид олиш. Бу усулга мувофиқ этил спирт олдин газ ҳолдаги водород хлорид билан тўйинтирилади ва автоклавга солиб, рух хлорид иштирокида қиздирилади. Натижада этилхлорид ҳосил бўлади. Унинг ҳосил бўлиш реакцияси қуйидагича ифодаланади:

$$CH_3CH_2OH + HCl \xrightarrow{ZnCl_2} CH_3CH_2Cl + H_2O$$

б) этилендан этилхлорид олиш. Саноатда этилхлорид этиленга водород хлорид бириктириш билан олинади. Реакция 150–200°С да темир хлорид иштирокида содир бўлади:

$$CH_2=CH_2 + HCl \xrightarrow{FeCl_3} CH_3CH_2Cl$$

Этилцеллюлоза одатда ёғоч целлюлозасидан олинади. У пахта целлюлозасига нисбатан ғовак бўлиб, кичикроқ молекуляр массага эга. Шунинг учун реакция тезроқ ва бир тартибда содир бўлади. Саноатда этилцеллюлоза целлюлоза ва этилхлориддан қуйидагича олинади. Олдин целлюлозани мерсеризациялаб, ишқорий целлюлоза олинади. Бунинг учун таркибида 8–10 фоиз намлик бўлган целлюлозага натрий гидроксиднинг 50 фоизли эритмасидан солиб, Вернер қоргичида аралаштирилади. Одатда 1 г целлюлозага 3 г ишқор эритмаси олинади.

Ҳосил бўлган ишқорий целлюлозани автоклавга солиб, устига эфирловчи аралашма қуйилади. Бу аралашма 49–50 фоиз этилхлорид ва 44–51 фоиз бензолдан иборат. Эфирлаш реакцияси экзотермик реакция бўлиб 80–130°С ҳарорат ва 14–16 атм босимда 10–12 соат давом этади:

$$[C_6H_7O_2(OH)_3]_n + CH_3CH_2Cl \xrightarrow[NaOH]{} [C_6H_7O_2(OH)_x(C_2H_5)_y]_n$$

Ҳосил бўлган этилцеллюлозанинг эфирланиш даражаси $\gamma = 270-260$. Бу реакцияда целлюлозанинг бир элементар звеносига 11–15 моль этилхлорид олиш керак. Чунки целлюлоза эфирининг ҳосил бўлиш реакцияси билан бир қаторда қўшимча реакциялар ҳам содир бўлади. Этилхлориднинг ишқор билан гидролизланиб, этил спирт ҳосил қилиши ва этил спиртнинг этил эфирга айланиши шундай реакциялар жумласидандир.

Ҳосил бўлган лаксимон эритма (этилцеллюлозанинг органик суюқликдаги эритмаси) 80–100°С ҳароратли сувга оҳиста қуйилади. 1 л этилцеллюлоза эритмасига 20 л иссиқ сув тўғри келиши зарур. Чўкмага тушган этилцеллюлоза ишқор ва натрий хлориддан тозалаб ювилади ва вакуум остида 105°С да қуритилади.

Этилцеллюлоза оқ ёки сарғиш рангли қаттиқ полимер бўлиб, кўп хоссалари эфирланиш даражаси ва молекуляр массасига боғлиқ. Унинг эфирланиш даражаси ортган сари эриш қобилияти ортади, юмшаш ҳарорати эса камаяди. У целлюлозанинг бошқа эфирларига нисбатан электр токини кам ўтказади, совуққа ва иссиққа яхши бардош беради, ишқор ва кислоталар таъсирига барқарор ва металл, ёғоч ҳамда газламаларга яхши ёпишади. Бундан ташқари, этилцеллюлоза кўп пластификаторлар билан яхши аралашади. Этилцеллюлозанинг хоссалари 30-жадвалда келтирилган.

30-жадвал

Изотроп этилцеллюлозанинг физик-кимёвий, механик ва электрик хоссалари

Ўртача молекуляр массаси	150000–200000
Солиштирма оғирлиги, г/см³	1,13–1,15
Суюқланиш ҳарорати, °С	160–170
Шишаланиш ҳарорати, °С	0–20
Парчаланиш ҳарорати, °С	170–180
Мўртланиш ҳарорати, °С	–10–30

Иссиққа чидамлилиги, Мартенс бўйича, °С	60–80
Нисбий иссиқлик сиғими, кал/град/грамм	0,4–0,6
Чўзилишга мустаҳкамлиги, кг/см²	550–700
Нисбий чўзилувчанлиги, %	20–30
Эластиклик модули, кг/см²	2000–2500
Қаттиқлиги, Бринел бўйича, кг/см²	8–10
Диэлектрик доимийси	1,5–2,0
Диэлектрик исрофлар бурчак тангенси	0,005–0,02
Эфирланиш даражаси, γ	240–260
Этоксил группа миқдори, %	29,5–41,0

Этилцеллюлоза саноатнинг турли тармоқларида ишлатилади. У яхши диэлектрик ҳамда сувга чидамли бўлганидан ундан турли хил радиодеталлар ва конденсаторлар ясалади; совуққа чидамлилиги, эластиклиги, мустаҳкамлиги туфайли пластмассалар ўрнида ишлатилади; эрувчанлиги ва металл, ёғоч ҳамда газламаларга яхши ёпишадиган бўлгани учун ундан лак ва эмаллар олинади.

Карбоксиметилцеллюлоза $[C_6H_xO_2(OH)_x(OCH_2COOH)_y]_n$; $x + y = 3$.

Карбоксиметилцеллюлоза ишқорий целлюлозага монохлорсирка кислота таъсир эттириб олинади. Хлорсирка кислота саноатда тоза сирка кислотани хлорлаб олинади:

$$CH_3COOH + Cl_2 \xrightarrow[\text{P еки S}]{20^\circ C} CH_2ClCOOH + HCl$$

Карбоксиметилцеллюлоза олиш учун хлорсирка кислотанинг натрийли тузи ва сульфат целлюлоза ишлатилади. Саноатда карбоксиметилцеллюлоза олиш учун олдин целлюлоза 20 фоизли ишқор эритмасида одатдаги ҳароратда мерсеризацияланади ва майдаланади, толаларга ажратилади. Кейин унга 35–40°С ҳароратда хлорсирка кислотанинг натрийли тузи таъсир эттирилса, карбоксиметилцеллюлоза ҳосил бўлади. Реакция вақтида реакцион аралашма доимо қоришгириб турилади.

Карбоксиметилцеллюлозанинг ҳосил бўлиш реакциясини қуйидагича ифодалаш мумкин:

$$[C_6H_7O_2(OH)_3NaOH]_n + ClCH_2COONa \xrightarrow{35-40^{\circ}C}$$

$$\rightarrow [C_6H_7O_2(OH)_x(OCH_2COONa)_y]_n$$

Формула $x + y = 3$ бўлиб, *саноатда ишлатиладиган эфирда* $y = 0{,}5-1{,}2$, яъни $\gamma = 50-120$ бўлади. Одатда карбоксиметилцеллюлозанинг натрийли тузи синтез қилинади, у оқ ёки саргиш рангли қаттиқ модлодир. Карбоксиметилцеллюлоза целлюлозага нисбатан гигроскопик бўлиб, оддий шароитда 12 фоизгача сув шимади. Умуман, карбоксиметилцеллюлозанинг барча хоссалари унинг эфирланиш даражасига боғлиқ. Масалан, эфирланиш даражаси 50 ва ундан ортиқ бўлган карбоксиметилцеллюлоза ишқорларнинг суюлтирилган эритмасида эрийди.

Карбоксиметилцеллюлоза нефть қудуқларини қазишда ишлатиладиган эритмалар учун стабилизатор сифатида ишлатилади. Бу эфирнинг тузи сувда эрувчан бўлганлиги учун крахмалнинг ўрнида ҳам ишлатилмоқда. Бу эфир тузининг эритмалари тўқимачилик саноатида йигирилган ипларни оҳорлашда, қимматбаҳо рудаларни металлар билан бойитишда, елимлар ишлаб чиқаришда жуда кенг ишлатилмоқда.

11.2. Полиамид ва шу типдаги полимерлар

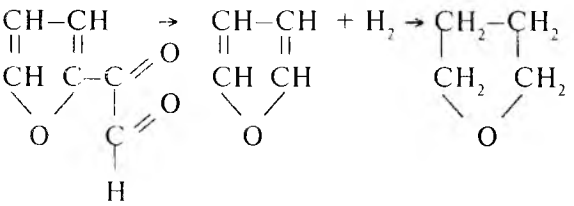
Полигексаметиленадипинамид $H-[-NH(CH_2)_6NHCO(CH_2)_4CO-]_n-OH$ Полигексаметиленадипинамид гексаметилендиамин билан адипин кислотанинг ўзаро таъсиридан олинади. Уни биринчи марта 1936 йилда Карозерс олган. Гексаметилендиамин амалда қуйидаги усуллар билан олинади:

а) олдин адипин кислота динитрили олинади, сўнгра у қайтарилса, гексаметилендиамин ҳосил бўлади:

$$HOOC(CH_2)_4COOH + NH_3 \rightarrow NH_2CO(CH_2)_4CONH_2 \rightarrow$$

$$\rightarrow NC(CH_2)_4CN + H_2 \xrightarrow{Ni} NH_2(CH_2)_6NH_2$$

б) фурфуролдан тетрагидрофуран олинади ва у хлорланса, 1,4-дихлорбутан ҳосил бўлади. 1,4-дихлорбутан юқоридаги усуллар билан адипин кислота динитрилига ва сўнгра гексаметилендиаминга айлантирилади:

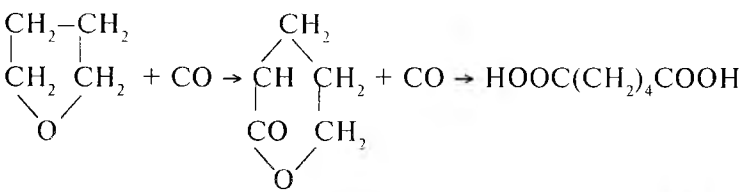


$$\rightarrow Cl(CH_2)_4Cl + KCN \rightarrow CN(CH_2)_4CN \rightarrow NH_2(CH_2)_6NH_2$$

Гексаметилендиамин оддий шароитда оч бинафша рангли кристалл, 40°С да суюқланади ва 205°С да қайнайди. Адипин кислота қуйидаги усуллар билан синтез қилинади:

а) фенол олдин циклогексанолгача қайтарилади, кейин кислород воситасида циклогексанонгача, сўнгра эса нитрат кислота воситасида адипин кислотагача оксидланади:

б) тетрагидрофуранга икки молекула углерод (II)-оксид бириктирилса ҳам адипин кислота ҳосил бўлади:



Гексаметилендиамин билан адипин кислотанинг ўзаро поликонденсатланиши натижасида полигексаметиленадипинамид ҳосил бўлади. Бунинг учун олдин кислота ва диаминдан туз олинади. Бу туз АГ тузи ҳам дейилади.

АГ тузи адипин кислота ва гексаметилендиаминнинг эквимолекуляр нисбатдаги аралашмасини метил спиртда қайнатиш билан ҳосил қилинади.

АГ тузи асосида полимер олиш учун олдин унинг сувдаги 50—60 фоизли эритмаси тайёрланади. Эритмага стабилизатор сифатида 0,2—0,5 фоиз сирка кислота ёки адипин кислота ҳам қўшиш зарур.

Бу аралашма босим остида 260—280°С гача қиздирилади, реакция вақтида ҳосил бўлган сув буғлари ҳайдаб турилади. Сув буғлари тамом бўлгач, система олдин оддий босимда, сўнгра эса вакуумда қиздирилади.

Реакциянинг биринчи босқичида АГ тузининг поликонденсатланиши натижасида паст молекуляр полиамид ҳосил бўлади. У вакуумда қиздирилганда эса юқори молекуляр массага эга бўлган полимер ҳосил бўлади:

$$nNH_2(CH_2)_6NH_2 + nHOOC(CH_2)_4COOH \xrightarrow{260-280^0C}$$

$$\rightarrow H-[-NH_2(CH_2)_6NHCO(CH_2)_4CO-]_n-OH + 2nH_2O$$

Полигексаметиленадипинамид рангсиз тиниқ модда бўлиб, кўп органик эритувчилар ва ишқор эритмаси таъсирига яхши бардош беради. Аммо кучли кислоталарда оддий ҳароратда эриб, ҳарорат ортиши билан гидролизга учрайди. Полигексаметиленадипинамид жуда пишиқ бўлиб, диэлектрик хоссага эга. У осон кристалланиши, иссиққа чидамлилиги ва суюқланиш ҳарорати жиҳатидан бошқа полиамидларга нисбатан анча юқори туради.

Полигексаметиленадипинамиднинг баъзи хоссалари 31-жадвалда келтирилган.

31-жадвал

Изотроп полигексаметиленадипинамиднинг физик-кимёвий, механик ва электрик хоссалари

Ўртача молекуляр массаси	15000—25000
Кристалларининг суюқланиш ҳарорати, °С	260—265
Солиштирма оғирлиги, г/см^3	1,14
Суюқланиш ҳарорати, °С	260—270
Шишаланиш ҳарорати, °С	30
Парчаланиш ҳарорати, °С	<300

давоми

Мўртланиш ҳарорати, °С	−30
Иссиққа чидамлилиги, Мартенс бўйича, °С	55−60
Нисбий иссиқлик сиғими, кал/град/грамм	0,4−0,5
Чўзилишга мустаҳкамлиги, кг/см^2	800
Нисбий чўзилувчанлиги, %	800−100
Қолдиқ чўзилувчанлиги, %	40−60
Эластиклик модули, кг/см^2	30000
Қаттиқлиги, Бринел бўйича, кг/см^2	670−700
Диэлектрик доимийси	4,6
Диэлектрик исрофлар бурчак тангенси	0,04

Бу хоссалардан ташқари полигексаметиленадипинамид ишқаланишга, чиритувчи бактериялар ва қуя таъсирига барқарор бўлиб, ўзининг пишиқлигини сув таъсирида йўқотмайди. Полигексаметиленадипинамиднинг бу хоссалари ундан синтетик тола олиш имкониятини беради. Шунинг учун полигексаметиленадипинамиддан саноатда асосан тола олинади. Ундан олинган тола турли мамлакатларда турлича аталади, масалан найлон 66, найлон 10, анид, перлон, игамид А.

Бу полиамиддан тола олиш учун олдин у юқори ҳароратда суюқлантирилади ва босим остида турли диаметрли фильералардан ўтказилади. Ҳосил бўлган тола изотроп ҳолда бўлади, чўзиш натижасида эса анизотроп ҳолатга ўтади. Бунда макромолекулалар тартибланиб, толанинг пишиқлиги ортади.

Бу толалар саноат тармоқларида, техникада ва турмушда кўп ишлатилади. Полигексаметиленадипинамиддан ҳар хил қалинликдаги пардалар ҳам олинади. Бу пардалар ультрабинафша нурларни яхши ўтказганликлари туфайли парникларда ойна сифатида ҳамда сунъий чарм, кинолента сифатида ишлатилмоқда.

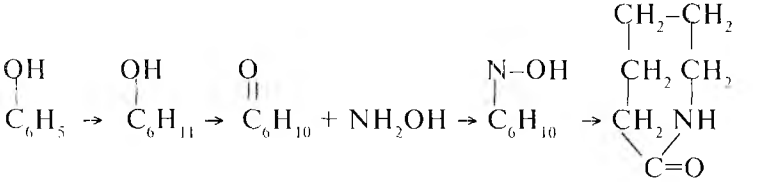
Полигексаметиленадипинамиддан олинган лак, елим ва пардалар металларга яхши ёпишади ва турли микроблар таъсирига барқарор бўлади. Шунинг учун улардан электрсим-

лар, кабеллар, сунъий тери ва қувурларни чиришдан сақлашда фойдаланилади.

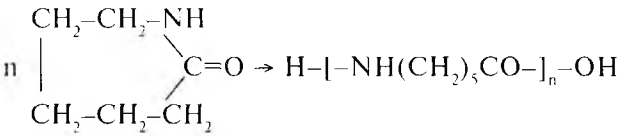
Полигексаметиленадипинамиддан машиналарнинг турли деталлари, медицина асбоблари, самолёт ва автомашиналарнинг баъзи қисмлари каби техникада зарур буюмлар ҳам тайёрланади.

Поли-ε-капролактам $H–[–NH(CH_2)_5CO–]_n–OH$. Поли-ε-капролактамни биринчи марта 1889 йилда Габриэл ва Меос ε-аминокапрон кислотадан синтез қилди. Бу полиамиднинг мономери ε-капролактам амалда қуйидаги усуллар билан олинади:

Фенолни гидридлаб циклогексанолга айлантирилади. Циклогексанолни эса оксидлаб, циклогексанон олинади ва унга гидроксиламин бириктирилади. Бунда циклогексаноноксим ҳосил бўлади. Циклогексаноноксим эса сульфат кислота таъсирида ε-капролактамга айланади:



ε-капролактамни сув ва сирка кислота иштирокида босим остида қиздириш натижасида поли-ε-капролактам ҳосил бўлади. Кейин реакцион аралашма одатдаги босимда 280°С да сув батамом буғланиб кетгунча қиздирилади. Натижада ε-капролактам полимерланиб, поли-ε-капролактам ҳосил бўлади:



Бу полиамид тиниқ, рангсиз гранула ёки лента шаклида бўлади.

Поли-ε-капролактамнинг механик хоссалари юқорида кўриб ўтилган бошқа полиамидларнинг хоссаларига ўхшай-

ди. У ҳам кўпчилик органик моддаларда, ишқор эритмаларида эримайди. Поли-ε-капролактамнинг баъзи хоссалари 32-жадвалда келтирилган.

32-жадвал

Изотроп поликапролактамнинг физик-кимёвий, механик ва электрик хоссалари

Ўртача молекуляр массаси	15000–25000
Кристалларининг суюқланиш ҳарорати, °С	220–225
Солиштирма оғирлиги, г/см^3	1,13
Суюқланиш ҳарорати, °С	230–250
Шишаланиш ҳарорати, °С	10
Парчаланиш ҳарорати, °С	<250
Мўртланиш ҳарорати, °С	–20
Иссиққа чидамлилиги, Мартенс бўйича, °С	40–50
Чўзилишга мустаҳкамлиги, кг/см^2	600–700
Нисбий чўзилувчанлиги, %	150–400
Қолдиқ чўзилувчанлиги, %	100–300
Эластиклик модули, кг/см^2	5000–8000
Қаттиқлиги, Бринел бўйича, кг/см^2	300–320
Диэлектрик доимийси	3,6
Диэлектрик исрофлар бурчак тангенси	0,02–0,03

Поли-ε-капролактам ҳам асосан тола сифатида ишлатилади. Бу тола капрон, перлон, найлон 6, капролан деб аталади. Поли-ε-капролактам толалари ҳам полиамидни суюқлантириб, босим остида турли диаметрли фильералардан ўтказиш орқали олинади. Бундан ташқари полиамид парда, елим ва лаклар тайёрлашда, машинасозлик саноатида металлар ўрнида, радио-техникада, тиббиёт ва жарроҳликда, самолёт ва автомашина саноатида ва кундалик турмушимизда жуда кўп ишлатилмоқда.

Полиуретанлар HO–[–CONHRNHCOOR'O–]$_n$–H. Диаминлар ва гликолларнинг дихлоркарбонат эфирлари билан ўзаро таъсири натижасида полиуретанлар ҳосил бўлади.

Бу ерда 1,6-гексаметилендиизоцианат билан 1,4-бутандиолдан олинган полиуретанни кўриб чиқамиз. Одатда гексаметилендиамин билан фосгеннинг ўзаро таъсиридан гексаметилендиизоцианат олинади.

$$NH_2(CH_2)_6NH_2+COCl\rightarrow NH_2(CH_2)_6NHCOCl+COCl_2\rightarrow OCN(CH_2)_6NCO$$

Бу реакцияда гексаметилендиамин ўрнида унинг карбонатини хам ишлатиш мумкин. 1,6-гексаметилендиизоцианат 40^{0}C да суюқланади ва 205^{0}C да қайнайди. Гликол билан фосгеннинг ўзаро таъсиридан дихлоркарбонат олинади. Реакция бир босқичдан иборат, яъни дихлоркарбонат бирданига ҳосил бўлади. 1,4-бутандиолнинг ҳосил бўлиш реакцияси:

$$HO(CH_2)_4OH + COCl_2 \rightarrow ClOCO(CH_2)_4OCOCl$$

1,4-бутандиол ацетилен ва чумоли альдегид асосида синтез қилинади. Бунда олдин ацетилен молекуласига чумоли альдегид бириктирилади. Бу реакцияда никель, мис ва хромнинг 90 : 9 : 1 нисбатдаги аралашмаси катализатор бўлади. Реакция натижасида 1,4-бутандиол ҳосил бўлади. У никель катализаторлигида водород билан тўйинтирилса, 1,4-бутандиолга айланади:

$$CH\equiv CH + CH_2O \rightarrow HOCH_2C\equiv CCH_2OH \xrightarrow[Ni]{H_2} HOCH_2CH_2CH_2CH_2OH$$

Полиэфир, полиуретан ва ҳоказо полимерларни олиш учун ишлатиладиган бутандиол жуда тоза бўлиши керак, айниқса, унинг таркибида сув, чумоли альдегид ёки турли кислоталар бўлмаслиги керак. Полиуретанлар гексаметилендиизоцианат билан 1,4-бутандиолдан қуйидаги усуллар ёрдамида олинади.

Реакторга бутандиол солиб, 85^{0}C да 30–60 минут қориштирилади, сўнгра унинг устига эквимоляр миқдорда

гексаметилендиизоцианат қўшилади ва қориштириш давом эттирилади. Реакция экзотермик бўлгани туфайли аралашманинг ҳарорати ўз-ўзидан 190—195°С гача кўтарилади.

Маълум вақт ўтгандан кейин ҳосил бўлган полиуретанни иситиш билан унинг таркибидаги газлардан тозаланади ва азот атмосфераси ҳамда босим остида реактордан лента ҳолда чиқариб олинади. Полиуретанни бу усул билан олиниш реакцияси:

$$nOCN(CH_2)_6NCO + HO(CH_2)_4OH \xrightarrow{190-195^{\circ}C}$$

$$\rightarrow HO-[-CONH(CH_2)_6NHCOO(CH_2)_4O-]_n-H$$

Полиуретан бутандиол дихлоркарбонат билан гексаметилендиаминнинг ўзаро таъсирлашишидан ҳам олиниши мумкин. Бунинг учун ҳар иккала бирикманинг органик эритувчидаги эритмаларини аралаштириш зарур. Поликонденсатланиш реакцияси натижасида ажралиб чиқадиган хлорид кислота натрий гидроксил воситасида боғланади. Поликонденсатланиш реакцияси қуйидагича ифодаланади:

$$nNH_2(CH_2)_6NH_2 + nClOCO(CH_2)_4OCOCl \rightarrow$$

$$\rightarrow H-[-NH(CH_2)_6NHCOO(CH_2)_4OCO-]_n-OH$$

Иккинчи усулда олинган полиуретан биринчи усулда олинган полиуретандан анча фарқ қилади.

Полиуретан кристалланувчи полимерлардан бўлиб, ташқи кўриниши жиҳатидан фил тишига ўхшайди.

Полиуретанлар кимёвий таркиби жиҳатидан полиамидларга ўхшайди. Гексаметилендиизоцианат билан 1,4-бутандиолнинг ўзаро таъсирлашишидан олинган полиуретаннинг баъзи хоссалари 33-жадвалда келтирилган.

Бу полиуретаннинг макромолекулалари чизиқсимон бўлгани туфайли ундан тола олинади. Бу толалар кўп хоссалари жиҳатидан полигексаметиленадипинамид толаларига ўхшайди. Полиуретанлар турли каучуклар сифатида ҳам ишлатилади. Бундан тайёрланган резина буюмлар ишқала-

33-жадвал

Изотроп полиуретаннинг физик-кимёвий, механик ва электрик хоссалари

Ўртача молекуляр массаси	10000–15000
Солиштирма оғирлиги, г/см^3	1,17
Суюқланиш ҳарорати, °С	180
Шишаланиш ҳарорати, °С	100
Парчаланиш ҳарорати, °С	<200
Мўртланиш ҳарорати, °С	–25
Иссиққа чидамлилиги, Мартенс бўйича, °С	45–50
Чўзилишга мустаҳкамлиги, кг/см^2	500–600
Нисбий чўзилувчанлиги, %	150
Қолдиқ чўзилувчанлиги, %	50–80
Эластиклик модули, кг/см^2	10000
Қаттиқлиги, Бринел бўйича, кг/см^2	500–600
Диэлектрик доимийси	3,4
Диэлектрик исрофлар бурчак тангенси	0,02–0,03

нишга чидамлилиги билан ҳамма полимерлардан афзалдир. Полиуретандан олинган лак ва елим ҳам яхши хусусиятга эга. Бу елимлар турли металларни ёғочга, каучукка, пластмассаларга ва каучукларни шиша, чинни, пахта толасига жуда мустаҳкам ёпиштиради.

Булардан ташқари полиуретанлар ғовак полимерлар олишда ҳам катта аҳамиятга эга. Ундан олинган ғовак полимерлар жуда енгил ҳамда юқори ҳароратда ҳам ўз шаклини сақлайди. Бундай полимерлар мустаҳкамлиги, товуш ва иссиқликни ўтказмаслиги туфайли саноатнинг барча тармоқларида (қурилишда, автомобилсозлик, самолётсозлик, кемасозлик ва бошқа соҳаларда) кундан-кунга кенг ишлатилмоқда.

Мочевинаформальдегид смоласи. Мочевинаформальдегид смоласи формальдегид билан мочевинанинг сувдаги ара-

лашмаларини кислотали ёки ишқорий муҳитда конденсатланиши натижасида ҳосил бўлади. Мочевина қуйидаги усул билан олинади:

Саноатда мочевина асосан аммиакка карбонат ангидрид бириктириш билан олинади:

$$CO_2 + NH_3 \xrightarrow{130^0C} NH_2CONH_4OH \rightarrow NH_2CONH_2$$

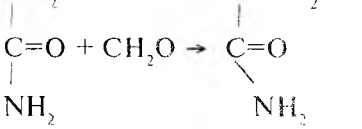
Реакция автоклавда 130°С да босим остида олиб борилади.

Мочевина карбонат кислотанинг диамидидир. У оддий шароитда рангсиз кристалл бўлиб, 133°С да суюқланади. Смоланинг иккинчи компоненти — формальдегид оддий ҳароратда газ бўлиб, –20°С да суюқланади ва 92°С да кристалланади.

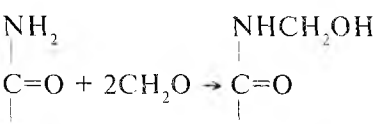
Ҳосил бўлган смоланинг таркиби ва хоссалари реакция учун олинган формальдегид ва мочевинанинг миқдорий нисбатига ҳамда конденсатланиш шароитига боғлиқ.

Одатда смола уч босқичда ҳосил бўлади:

конденсатланиш нейтрал ёки кучсиз ишқорий шароитда 40°С да бошланиб, биринчи босқичда сув ва спиртда эрийдиган кристалл метилолмочевина ҳосил бўлади:



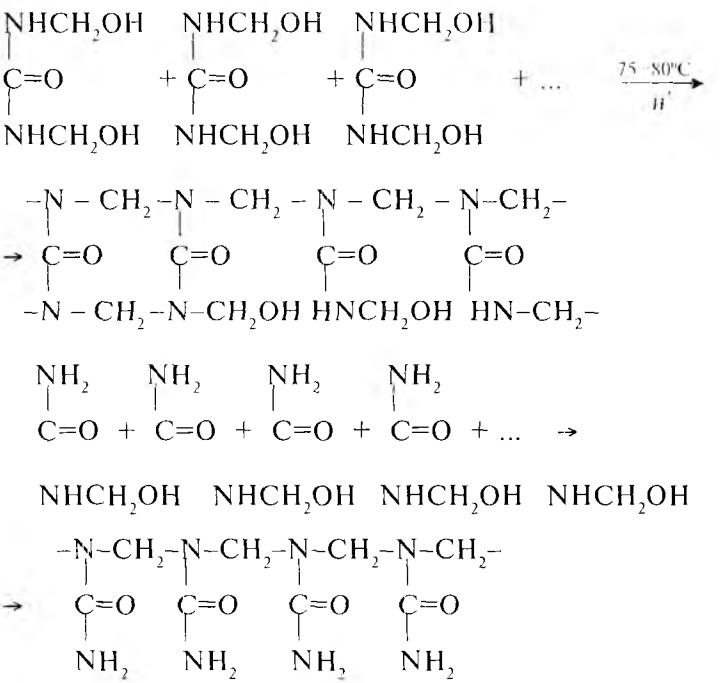
монометилолмочевина



диметилолмочевина

Бу реакцияда 1 моль мочевинага 2 моль формальдегид олинади. Реакциянинг иккинчи босқичида pH=5,5 бўлиб, ҳарорат 75–80°С дан паст бўлмаслиги шарт. Бундай шаро-

итда биринчи босқичда ҳосил бўлган моно- ва диметилолмочевина ўзаро конденсатланиб, сувда эрийдиган термореактив смола ҳосил бўлади:



Амалда реакция натижасида молекуляр массаси 1000 дан кам бўлган жуда кўп бирикмалар ҳам ҳосил бўлади.

Аммо ҳозиргача конденсатлашда қайси бирикмадан қанча ҳосил бўлиши аниқланган эмас. Реакциянинг бу босқичида ҳосил бўлган смола сувда, спиртда яхши эрийди. Тегишли шароитда у тўрсимон ҳолатга ўтиб, суюқланмайдиган ва эримайдиган бўлиб қолади.

Мочевинаформальдегид смоласининг тиниқ ва яхши сифатли бўлиши учун асосан метилолмочевина ҳосил бўлиши шарт. Реакциянинг иккинчи босқичида ҳосил бўлган термореактив смола сув ёки спирт иштирокида тўрсимон ҳолатга ўтади. Агар сув ёки спирт иштирок этмаса, метиленмочевина ҳосил бўлади. Бу смоланинг сифатини ёмонлаштиради. Конденсатланишнинг охирги босқичида смола

турли катализаторлар (аммоний хлорид, оксалат кислота, аммиак ва ҳоказолар) иштирокида совуқда суюқланмайдиган ва эримайдиган қаттиқ ҳолатга ўтказилади.

Мочевинаформальдегид смоласининг баъзи хоссалари 34-жадвалда келтирилган.

34-жадвал

Изотроп мочевинаформальдегид смоласининг физик-кимёвий, механик ва электрик хоссалари

Ўртача молекуляр массаси биринчи босқичда	1000–1500
Солиштирма оғирлиги, г/см^3	1,5
Шишаланиш ҳарорати, °С	0–20
Парчаланиш ҳарорати, °С	<200
Мўртланиш ҳарорати, °С	–30
Иссиққа чидамлилиги, Мартенс бўйича, °С	100
Чўзилишга мустаҳкамлиги, кг/см^2	600–800
Нисбий чўзилувчанлиги, %	40–50
Қолдиқ чўзилувчанлиги, %	0–5
Эластиклик модули, кг/см^2	5000–6000
Қаттиқлиги, Бришел бўйича, кг/см^2	35–40
Диэлектрик доимийси	7,0–8,0
Диэлектрик исрофлар бурчак тангенси	0,03–0,1

Мочевинаформальдегид смоласи тиниқ бўлиб, ультрабинафша нурларни яхши ўтказади. Лекин у қуёш нури, кислород ва сув буғи таъсирига барқарор эмас. Юқори ҳарорат (130–150^0 С) ва юқори босимда (300–400 атм) олинган смолада бундай камчиликлар бўлмайди.

Ҳозир мочевинаформальдегид смоласидан асосан турли елимлар тайёрланади. У қипиқ ва пайрахаларга аралаштириб, ёғоч пластиклари олишда ҳам кўп ишлатилмоқда.

12-боб
КИМЁ ФАНИНИНГ ЭКОЛОГИК МУАММОЛАРИ

Замонамизнинг энг долзарб муаммоларидан бири биосферани ифлосланиш ва ундан келадиган зарарлардан сақлаб қолишдир.

Биосферага зарар келтирадиган кимёвий моддаларнинг сони ва салмоғи кундан-кунга ошиб бормоқда. Бундай заҳарли моддаларни электростанциялар, кимёвий корхоналар, қуруқликда ва сувда ҳаракатланувчи транспорт воситалари атмосфера, замин ва сув ҳавзаларига миллион тонналаб чиқариб ташламоқда. Бундай беҳисоб миқдордаги зарарли чиқиндилар ер атмосфераси, замин ва океан ҳавзаларининг муҳитини ҳалокатли даражада ўзгаришига сабаб бўлиши мумкин. Шунинг учун ҳам бу муаммоларни чуқур ўрганиш, бўлажак зарарларни олдиндан кўра билиш ва унинг олдини олиш, муҳим тадбирларни қўллаб, атроф муҳитни сақлаб қолиш умум инсоният муаммосига айланмоқда. Келтирилган ҳисобларга қараганда йилига 500 млн тонна заҳарли чиқиндилар ер юзига ва океан сувларига чиқариб юборилади.

Яқин орада ер юзидаги иссиқлик электростанцияларини (нефтнинг миқдори чекланганлиги туфайли) тошкўмирга ўтказилиши бу рақамни яна ҳам ошириб юборади.

Шуни ҳам қайд қилиш керакки, кимё саноатидан келиб чиқадиган чиқиндилар электростанция ва транспорт воситаларидан вужудга келадиган чиқиндилардан бирмунча кам бўлса ҳам, уларнинг хилма-хиллиги ва токсик хусусиятлари бўйича, сўзсиз, биринчи ўринга чиқади. Бундай чиқиндилардан энг зарарлиги олтингугурт оксиди (SO_2) гази бўлиб, у ўта заҳарли модда ҳисобланади. У газни қайта ишлаш ва фойдали моддага айлантириш жуда катта фойда келтириши мумкин. Бироқ бу газнинг атмосферада концентрацияси 1–3 % дан ошмаслиги сабаб унга муносиб технология таклиф этилмайди. Шу каби криотехникада кенг қўлланувчи фреонлар CH_2ClF, $CHClF_2$ ва бошқалар стратосферада йиғилиб, парчаланиш учун минглаб тонна азон ва кислород талаб қилади, натижада «азон тешиклари» пайдо бўлади ва ерни УФ нурларидан муҳофаза қилиш сусаяди.

Сув ҳавзаларини саноат, қишлоқ ҳўжалик, рўзгор чиқиндилари, танкер ва теплоход ҳаракатидан нефть қолдиқлари билан ифлосланиши катта шов-шувларга сабаб бўлмоқда. Натижада кўп давлатларда чучук ичимлик сувлари етишмай қолмоқда. Агар аҳвол шу йўсинда давом этса, унинг устига саноат мавжуд чучук сувларнинг 40–50% ни ўз эҳтиёжига харажат қилса, яқин орада сув танқислиги жиддий муаммога айланади. Сув ҳавзаларини ифлослантиришда кимё саноати, айниқса целлюлоза-қоғоз, минерал ўғит, ўсимлик учун заҳарли моддалар ишлаб чиқариш ва қўллаш катта зарар етказмоқда.

Бирлашган Миллатлар Ташкилотининг берган маълумотларига қараганда ҳар йили ер юзида 50 минг тонна ўсимликларнинг ҳимояси учун дефолат, фунгицит, децикант моддалар ишлаб чиқарилади ва ер юзига сепилади. Уларнинг парчаланиш муддати 10 йил ва ундан ҳам ортиқ муддатни талаб қилади. Натижада улар ёмғир, оқова сувлар орқали дарё, денгиз ва океан сувларни ҳам заҳарлаши муқаррар. Айтишларига қараганда ер тагидан артезиан қудуқларидан олинган сувларда 5–10 хил органик заҳарловчи бирикмалар топилган, Шимолий муз океани, Тинч ва Атлантик океанларда ҳам сезиларли даражада токсинлар кўпки, ҳатто сув жониворлари — кит ва акулалар ўзларини қуруқликка отиб, ҳалок бўлиши ҳодисалари кузатилмоқда.

Шу жойда бир муаммони ўртага ташлашни лозим топдик. Юқорида келтирилган мулоҳазалар натижасида барча давлатларда кимё фанига нисбатан «ҳужум» бошланди ва аёвсиз давом этмоқда. Натижада, баъзи корхоналар ўз жойларидан кўчирилмоқда ва ҳатто ўз фаолиятини тўхтатмоқда. Бу «ҳужум» маориф ва олий таълим тизимига ҳам ўтди, бунинг натижасида илмий лабораториялар қисқарди, баъзи жойларда ўқув дастурларидан кимё предмети чиқарилди ёки жуда қисқартириб юборилди. Масалага бундай ёндашиш асло тўғри эмас, чунки атроф муҳитни ифлосланиши кимё фанининг «хизмати» эмас, балки унинг ютуқларидан нотўғри ва ваҳшиёна фойдаланувчи ёки қолоқ ва онгсиз технологлар ва ғўр мутахассисларнинг лоқайдлигидир. Хулоса қилиб айтганда, кимё фани моддани бир шаклдан иккинчи шаклга, биосфера учун мутлақо безарар бўлган айланишини ўрга-

нади. Кимё фанининг инсониятга келтирган фойдаси беҳисобдир, бундан буён ҳам ер юзида ҳисоби 6,5 миллиардга етган аҳолининг еб-ичиш, кийим-кечак билан таъминлаш учун кимё фани ютуқларидан фойдаланилади. Бундан шундай фикр келиб чиқадики, келажакда кимёгарлар ўзи севган фанни ҳимоя қилиш учун «ноҳақ» камситилган фанни ўз ўрнига қайтариш мақсадида чиқиндисиз жараёнлар ихтиро этишлари зарур.

Бу борада республикамиз ҳудудида ҳам бир қатор ижобий ишлар йўлга қўйилди. Чунончи, Республика Олий Мажлисининг махсус комитети томонидан тайёрланган табиатни ҳимоя қилиш чоралари амалий қонун сифатида қабул қилинган. Бу қонунга биноан республикада бирор корхонани қуриб, ишга туширишдан олдин, табиатни муҳофаза қилиш чоралари ҳал этилган бўлиши шарт. Баъзи ҳолларда эса, илгари қўлланиб келган заҳарли моддаларни, жумладан бутифос тоифасига мансуб бўлган дефолиантларни қўллаш қатъиян ман этилди. Республика олимлари ва гигиенист тиббиёт ходимлари томонидан ўсимлик ва ҳайвонот учун қўлланиладиган дориларнинг атмосферада хавфсиз даражадаги миқдори аниқланган бўлиб, уларга риоя қилиниши қаттиқ назорат қилинмоқда. Шу билан бирга биосферани муҳофаза қилиш мақсадида бир қанча йўналишлар аниқланган. Улардан баъзилари — чиқиндисиз ишлаб чиқариш корхоналарини барпо этиш, оқова сувларни қайта-қайта ишлатиш ва пировардида уни зарарсизлантириб, ҳавзаларга қўшиш, парчаланиши қийин бўлган газларни атмосферага чиқармаслик, уларни алангалатиб ёқмаслик ва қолаверса бундай чиқиндиларни иккиламчи хом ашё сифатида қўллаш ва бошқа тадбирлар.

Юқорида тилга олинган муаммолар полимерлар ишлаб чиқариш корхоналарига тегишлидир, чунки улар кўп миқдорда чучук сув талаб қилади ва уни тозалаш анча қимматга тушади. Масалан, бир тонна тоза целлюлоза олиш учун 70—80 $м^3$ тоза сув сарф қилинади ва у ишқор билан ифлосланади. Замонавий технология бундай оқова сувларни тозалаш ва қайта ишлатиш имконини бермоқда. Бу ўринда она табиатдан ўрнак олмоқ жуда ўринлидир. Ҳозир биз истеъмол қилаётган чучук ичимлик суви биздан олдин ҳам мил-

лионлаб марта ифлосланган ва яна қайта тозаланган. Бундай ҳодисани целлюлоза-қоғоз саноатида ҳам учратиш мумкин. Дарҳақиқат, уни бўёқдан холи қилиб яна ва яна қоғоз олинади. Яна бир мисол, автомобиль шиналари ўз хизматини ўтаб, силлиқлашгандан сўнг уни ташлаш мутлақо нотўғри. Автомобиль йўл назоратчилари учун эски ғилдирак, кимёгар нуқтаи назардан эскирмаган, унинг 90% каучуки ишга яроқли, уни аввалига майдалаб яна тикласа бўлади. Бу тадбирлар биосферани муҳофаза қилади ва хўжаликка катта фойда келтиради.

Бироқ бу борада ҳали ечимини топмаган муаммолар ҳам кўп, жумладан парник ва пахта экишда ишлатилаётган полиэтилен пардаларни қайта-қайта ишлатиш жараёнлари ҳам амалга ошмади. Хулли шунга ўхшаш бир маротабалик шприц ва ичимлик бутилкаларни қайта тиклаш ёки уларни 6 ой ёки 1 йил давомида чириб, йўқ бўлиб кетиши муаммолигича қолмоқда. Бу муаммони ечишда универсал усуллардан бири — экополимерларни барпо эта билишдир. Яъни шундай таркибли полимерлар яратилсинки, улар ўз хизматларини ўтаб бўлганликларидан сўнг ёмгир сувида ёки ҳашаротлар ёрдамида фойдали ҳолатга сингиб кетсин. Экополимер — экологик қулай полимер демакдир.

Биз китобнинг бу бобида кимё фанининг экологик муаммолари ҳақида қисқача маълумот бердик. Биосферани муҳофаза қилиш фани жуда кўп қирралик, мураккаб ва янгиликларга бой фан бўлиб, дунёдаги барча мамлакатлар олимларининг, раҳбарларининг эътиборини жалб қилмоқда.

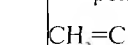
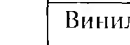
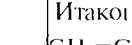
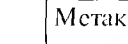
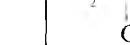
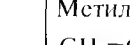
Бирор илмий анжуман, симпозиум, конференция йўқки бу тўғридаги масалалар тилга олинмаса. Табиатни муҳофаза қилиш муаммоси ҳатто космик фазони забт қилишда ҳам катта тўсқинчилик қилмоқда. Ҳақиқатдан ҳам машҳур швед олими ва саёҳатчиси Тур Хайердал жуда ўринли сўзни айтган: «Ернинг ўзи ҳам космик кема, масаланинг ачинарли томони шундаки, унинг дудбурони ўз кабинасига буриб қўйилган».

Бир сўз билан айтганда, биосферани муҳофаза қилиш сўзсиз умумбашарият ишига айланди. Биз аминмизки, ушбу китоб ўқувчилари шундай катта муоммоларни ҳал қилишда ўз улушларини қўшадилар.

35-жадвал

Полимерланувчи баъзи мономерларнинг физик-кимёвий хоссалари

Номи ва формуласи	Молекуляр массаси	Солиштирма оғирлиги, г/см³	Суюқланиш ҳарорати, T_c, °C	Қайнаш ҳарорати T_k, °C	Синдириш кўрсаткичи, n^{20}
1	2	3	4	5	6
Акриламид $CH_2=CH-CONH_2$	71,08	—	84,5	—	—
Акрил кислота $CH_2=CH-COOH$	72,06	1,0487	13	141	1,4210
Акрилонитрил $CH_2=CH-CN$	53,06	0,8060	−84	77,3	1,3911
Бутадиен-1,3 $CH_2=CH-CH-=CH_2$	54,09	0,6274 (150)	−108,9	−4,41	1,4293 (25)
n-Бутилакрилат $CH_2=CH-COOC_4H_9$	128,17	0,8998	−64,6	147,4	1,4190
n-Бутилметакрилат $CH_2=C(CH_3)-COOC_4H_9$	142,19	0,894	−76	163	1,421
Винилацетат $CH_2=CH-OCOCH_3$	86,05	0,9342	−100,2	72,32	1,3953
2-Винил пиридин $CH_2=CH-C_5H_4N$	105,14	0,9770		158	1,5518

1	2	3	4	5	6
Винилпир-ролидон 	109,12	1,0458		214–215	1,5132
Винилхлорид 	62,50	0,908	−160,5	−13,8	1,3800[15]
Итакон кислота	130,10	—	161	—	—
Метакрил кислота 	86,09	1,0153	16	161,0	1,4314
Метакриламид	85,04	—	102 −106	—	—
Метилакрилат	86,09	0,9735°		80,2	1,4117
Метилмета-крилат	100,11	0,945	−48	101	1,4162
Этилен оксиди 	44,05	0,887 [7]	−111,3	13,5 [747]	1,3596
Стирол 	104,14	0,9060	−30,63	145,2	1,5469
Этилен 	28,05	0,5699 [−103,9]	−169,4	103,7	1,363 [−100]

36-жадвал

Конденсатланувчи баъзи мономерларнинг физик-кимёвий хоссалари

Номи ва формуласи	Молекуляр массаси	Солиштирма массаси, г/см³	Суюқланиш ҳарорати, $T_к$, °C	Қайнаш ҳарорати $T_қ$, °C	Синдириш кўрсаткичи, n^{20}
1	2	3	4	5	6
Адипин кислота $HOOC-(CH_2)_4-COOH$	146	—	153	265/100 мм	—
Олма кислота $HOOC-CH(OH)-CH_2COOH$	134	—	225	—	—
Лимон кислота $HOOC-CH_2-C(OH)(COOH)-CH_2-COOH$	192,13	—	153	—	—
Фталь кислота $C_6H_4(COOH)_2$	166,14	—	191	—	—
Терефталь кислота $C_6H_4(COOH)_2$	166,14	—	—	—	—
Этиленгликоль $HOCH_2CH_2OH$	62,07	1,1088	−12,3	197,2	1,4318
Глицерин $CH_2OH-CHOH-CH_2OH$	92,09	1,2600	18,6	290	1,4729

1	2	3	4	5	6
Диэтиленгликоль $(HOCH_2CH_2)O$	106,12	1,1177	−6,5	244,5	1,4472
Пентаэритрит $C(CH_2OH)_4$	136,15	—	253	726/30 мм	—
Гексаметилен-диамин $NH_2(CH_2)_6NH_2$	172,24	—	61,5	140/12 мм	—
Аминокапрон кислота $NH_2(CH_2)_5COOH$	131	—	202	лактам	—
Капролактам $NH\text{-}(CH_2)_3\text{-}CO$	113	—	68	лактам	—
Фенол $C_6H_5\text{-}OH$	94	$1,071^{(25)}$	42	181	1,5425
Анилин $C_6H_5\text{-}NH_2$	93	1,6217	−6,1	184,4	1,5861
Мочевина $H_2N\text{-}CO\text{-}NH_2$	60	1,335	132,7	—	—
Фурфурол	96	1,1598	−36,5	161,7	1,5261

Ўзбекистон кимё саноатининг истиқболи

Китобхонларни кимё саноатидаги баъзи янгиликлар билан таништириш мақсадида, айниқса замонавий корхоналарни хом ашёдан тўла-тўкис фойдаланиш, чиқиндисиз технологияларни қўллаш ниятида комплекслаштиришни намуна қилиш учун йирик кимё корхоналари таркибида бир вақтнинг ўзида анорганик, органик ва полимерлар ишлаб чиқарилишини йўлга қўйиш учун қуйидаги мисолларни келтиришни лозим топдик.

Чирчиқ электрокимё комбинатининг энг асосий ишлаб чиқариш маҳсулотлари суюқ аммиак (бир неча хил турлари), суюлтирилган ва концентрланган азот кислотаси, аммоний нитрат (селитра), аммоний сульфат, карбомид (мочевина) ε-капролактам, суюқ ва газ ҳолатидаги водород, карбонат ангидриди, натрий, калий ва силиций металлари ва хилма-хил никелли, мис-цинк-алюмин, алюмин-хром катализаторларидан иборатдир. Буларнинг ичида саноат ва қишлоқ хўжалиги учун энг муҳимлари бўлган аммиак, селитра, А ва Б маркали карбомид, кучли азот кислоталари технологиялари тўғрисида қисқа маълумотлар бериш мақсадга мувофиқдир.

Демак, дастлаб, метан газини юқори босим ва ҳароратда (900—1000°С) парчалантириб, ацетилен ва водород газлари олинади:

$$2CH_4 \rightarrow CH{\equiv}CH + 3H_2$$

Ҳосил бўлган водородни ҳаводаги азот билан никель катализатори воситасида (500°С) да аммиакга айлантирилади:

$$N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$$

Энди аммиакдан азот оксид ва азот икки оксид олинади ва сув билан реакцияга киргазиб, аввалига суюлтирилган азот кислотаси, сўнгра эса концентрланган азот кислотаси ҳосил қилинади:

$$2NH_3 + 3O_2 \rightarrow NO_2 + NO + 3H_2O$$

$$NO_2 + H_2O \rightarrow HNO_3$$

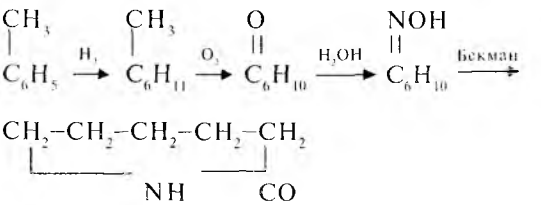
Азот кислотасини аммиак билан бириктирилиб, нитрат аммоний тузи, яъни селитра синтезланади:

$$NH_3 + HNO_3 \rightarrow NH_4NO_3$$

Биз айтгандай, бу жараён бунчалик оддий эмас, чунки эритмани парлантириб, унинг намлигини маълум даражага етказиш ва уни грандминоралардан сочиб, грануларга айлантириш ва махсус конларда қадоқлаш анча мураккабдир.

Кези келганда шуни ҳам айтиш керакки, Навоий азот ва Фарғона азот бирлашмаларида ҳам худди шу реакция ва жараёнлар асосида селитра ишлаб чиқарилади.

Чирчиқ электрокимё комбинатида ε-капролактамни синтезлаш учун толуолни гидрогенлаш орқали диэтилциклогексан олинади ва уни оксидлаш, оксимлаш йўли билан циклогексанон циклогексан оксимига айлантирилиб, Бекман қайта гуруҳлаш реакциясига биноан ε-капролактам синтез қилинади:



Фарғона кимёвий толалар комбинатида эса юқорида синтез қилинган ε-капролактамни полимеризацияга учратиб, ε-поликапролактам ва уни 240°С да суюқлантириб, фильералардан ўтказиш орқали капрон толасига айлантирилади:

$$NH\text{–}(CH_2)_5\text{–}CO \xrightarrow{H_2O\ C_6H_5COOH} H\text{–}[\text{–}NH\text{–}(CH_2)_5\text{–}CO\text{–}]_n\text{–}OH$$

Шу йўл билан олинган капрон тола автомобиль шиналарининг мустаҳкамлигини ошириш мақсадига резина массасининг ичига армирловчи корд сифатида қўлланилади.

Чирчиқ электрокимё комбинат даргоҳида таркибида кимёвий боғланган азотнинг кўплиги жиҳатидан биринчи ўринда турган, энг самарали ўғитлардан бири — карбомид ёки мочевина деб ном олган ўғит ишлаб чиқарилади:

$$2NH_3 + CO_2 \rightarrow H_2N\text{–}CO\text{–}NH_2 + H_2O$$

ε-капролактам ишлаб чиқаришдан қайта ажралиб чиққан сульфат кислотасини аммиак билан нейтраллаб, эса яна бир муҳим, нитрит группаси бўлмаган сульфат аммоний ўғити олинади:

$$H_2SO_4 + 2NH_3 \rightarrow (NH_4)_2SO_4$$

Шундай қилиб, ушбу комбинатда водород, карбонат ангидриди (газ ва муз ҳолатида) аммиак, азот кислотаси, селитра, сульфат аммоний, карбомид, капролактам ва уларга зарур бўлган оралиқ маҳсулотлар ишлаб чиқарилади.

Навоий азот ишлаб чиқариш бирлашмаси таркибида кимёвий тола ишлаб чиқарувчи «Нитрон» корхонаси мавжуд бўлиб, корхонада полиакрилонитрил толаси ишлаб чиқарилади. Ушбу мақсадда табиий метан газини крекинг жараёнига учратиб, ацетилен ва водород газлари олинади:

$$2CH_4 \rightarrow CH{\equiv}CH + 3H_2$$

Бу мономер асосида ва ҳосил бўлган толабоп полимерни қайта ишлаш ва бўялиш қобилиятини ошириш мақсадида, унга 2—3 % метилакрилат ва итакон кислотаси қўшиб, 51,5 % ли роданид натрий эритмасида 80^0 С да полимеризация олиб борилади:

$$nCH_2{=}\underset{\displaystyle CN}{\underset{|}{CH}} \rightarrow -(-CH_2-\underset{\displaystyle CN}{\underset{|}{CH}}-)_n-$$

Ҳосил бўлган полимер эритмасини фильералардан ўтказиб, сув билан ювилади ва 60^0С да қуритилади.

Шўртан нефть-кимё саноат бирлашмаси қошида энг замонавий кимё саноати қаторига кирган, Ўрта Осиё ва қўшни мамлакатлар учун аҳамиятли бўлган полиэтилен ишлаб чиқариш корхонаси яқин орада ишга тушди. Унинг асосий жараёни нефтнинг таркибида мавжуд бўлган «йўловчи» газлар-этан-этилен, пропан-пропилен, бутан-бутиленлардан этилен ва бутилен-1 синтезлаб, сўнгра Циглер катализаторлари воситасида полиэтиленга айлантиришдир (яъни босим остида полиэтилен олиш). Унинг мономери-этилен таркибига ҳар хил моляр нисбатда бутен-1 қўшилиб, полимерлаш натижасида 16—18 хил полиэтилен олиниши мўлжалланган, улар ўз хоссаларининг хилма-хиллиги билан саноатнинг барча талабларига жавоб бера олади.

Ўзбекистоннинг Фарғона шаҳрида ацетат ипак ишлаб чиқариш корхонаси мавжудлиги ва қоғоз танқислиги апчадан бери целлюлоза ишлаб чиқаришни тақозо этар эди. Бу

муаммо ўз ечимини топиш арафасида. Чунончи, маълумотларга кўра, Фарғона фуран кимёвий бирикмалари заводида йилига 30 минг тонна тоза пахта целлюлозаси ишлаб чиқаришга пойдевор қўйилди. Унинг қурилиб битирилиши республикамизни қоғоз танқислигидан хам қутқаради деган умиддамиз.

Худди шу каби ўта зарур бўлган **Каустик сода заводи** тез суръатлар билан Қорақалпогистонда амалга оширилмоқда. Хулоса қилиб айтганда, республикада кимё саноати истиқболи боқий ва янада порлоқдир. Бу фикрнинг исботи сифатида республикамизда фаолият кўрсатаётган кимё корхоналарининг рўйхатини келтириш кифоядир.

ЎЗБЕКИСТОН КИМЁ САНОАТИ КОНЦЕРНИНИНГ АСОСИЙ КОРХОНАЛАРИ

1. Чирчиқ «Электрокимёсаноат» бирлашмаси.
2. Навоий «Азот» ишлаб чиқариш бирлашмаси.
3. Фарғона «Азот» ишлаб чиқариш бирлашмаси.
4. Самарқанд кимё заводи.
5. Олмалиқ «Аммафос» саноат бирлашмаси.
6. Қўқон кимё заводи.
7. Чирчиқ «Капролактам» қўшма корхонаси.
8. Тошкент лок-бўёқ заводи.
9. Олмалиқ маиший кимё заводи.
10. Фарғона фуран бирикмалари кимё заводи.
11. Фарғона кимёвий толалар заводи.
12. Янгийўл «Биокимё» акциядорлик жамияти.
13. Андижон биокимё заводи.
14. Жиззах «Пластмасс» очиқ турдаги акциядорлик жамияти.
15. Ангрен «Ўзрезинотехника» ишлаб чиқариш бирлашмаси.
16. Навоий «Электрокимё» қўшма корхонаси.
17. Наманган кимё заводи.
18. «Омадпласт» қўшма корхонаси.
19. «Албо» Ўзбекистон-Болгария қўшма корхонаси.
20. «Лола» корхонаси очиқ типдаги акциядорлик жамияти.
21. Қарши термопласт заводи.

Ўзбекнефть ва газ миллий холдинг корпорацияси

1. Фарғона нефтни қайта ишлаш заводи.
2. Бухоро нефтни қайта ишлаш заводи.
3. Олтиариқ нефтни қайта ишлаш заводи.
4. Муборак газни қайта ишлаш заводи.
5. Шўртон газ-кимё мажмуаси.

Ўзқурилиш материаллари корпорацияси корхоналари

1. «Кулол» акциядорлик жамияти. Ангрен.
2. Ангрен қурилиш материаллари комбинати.
3. Оҳангарон цемент акциядорлик жамияти.

4. Бекобод цемент акциядорлик жамияти.
5. Қувасой цемент акциядорлик жамияти.
6. Қизилқум цемент акциядорлик жамияти.
7. Тошкент чинни заводи.
8. Самарқанд чинни заводи.
9. Қувасой чинни заводи.
10. Қувасой кварц акциядорлик жамияти.
11. Ғазалкент шиша акциядорлик жамияти.
12. Оҳангарон қурилпластмасса акциядорлик жамияти.
13. Жиззах оҳак заводи.
14. Тошкент мармар заводи.
15. Бухоро гипсографит акциядорлик жамияти.
16. Тошкент қурилиш материаллари комбинати.

Ўзёғмойтабакозиқ ассоциация корхоналари

1. Тошмаргёготаж (очиқ типдаги акциядорлик жамияти) Тошкент.
2. Янгийўл ёғ очиқ типдаги акциядорлик жамияти.
3. Гулистон ёғ очиқ типдаги акциядорлик жамияти.
4. Фарғона ёғ очиқ типдаги акциядорлик жамияти.
5. Андижон ёғ экстракция очиқ типдаги акциядорлик жамияти.
6. Наманган ёғ экстракция очиқ типдаги акциядорлик жамияти.
7. Қўқон ёғ экстракция очиқ типдаги акциядорлик жамияти.
8. Асака ёғ очиқ типдаги акциядорлик жамияти.
9. Учқўрғон ёғ экстракция очиқ типдаги акциядорлик жамияти.
10. Каттақўрғон ёғ экстракция очиқ типдаги акциядорлик жамияти.
11. Коғон ёғ экстракция очиқ типдаги акциядорлик жамияти.
12. Бухоро ёғ очиқ типдаги акциядорлик жамияти.
13. Денов экстракция очиқ типдаги акциядорлик жамияти.
14. Қарши ёғ экстракция очиқ типдаги акциядорлик жамияти.
15. Косон ёғ экстракция очиқ типдаги акциядорлик жамияти.
16. Урганч ёғ экстракция очиқ типдаги акциядорлик жамияти.
17. Чимбой ёғ очиқ типдаги акциядорлик жамияти.
18. Хўжайли ёғ очиқ типдаги акциядорлик жамияти.
19. Беруний ёғ очиқ типдаги акциядорлик жамияти.

Кимёвий-илмий текшириш институтлари ва олийгоҳлар

1. Ўз ФА нинг Умумий ва анорганик кимё институти.
2. Ўз ФА нинг ўсимликлар кимёси институти.
3. Ўз ФА нинг биоорганик кимё институти.
4. Ўз ФА нинг полимерлар кимёси ва физикаси институти.

5. Ўзбекистон Республикаси «Фан ва таррақиёт» илмий-технологик комплекси.
6. Ўзбекистон Миллий университетининг кимё факультети.
7. Самарқанд Давлат университетининг кимё факультети.
8. Тошкент кимё-технология институти.
9. Бухоро озиқ-овқат ва енгил саноат технологияси институти.
10. Тошкент тўқимачилик ва енгил саноат институтининг кимё технология факультети.
11. Низомий номидаги Тошкент Давлат педагогика университетининг табиий фанлар факультети.
12. Гулистон Давлат университети «Табиатшунослик» факультети.

* Бу рўйхатга кичик ва ўрта-қўшма корхоналар киритилмаган.

СИСТЕМАСИНИНГ АСОСИЙ БИРЛИКЛАРИ ВА КЕНГ ТАРҚАЛГАН БИРЛИКЛАРГА ЎТИШ КОЭФФИЦИЕНТЛАРИ

Узунлик	метр	m
Масса	килограмм	kg
Вақт	секунд	s
Ҳарорат	кельвин	K
Цельсий	$C^0 = 0.556\ F - 17,78$	
Форенгейт	$F^0 = 1.8\ C + 32$	

Кельвин K = C + 273
1 галлон США = 3,785 литр
1 Дюм = 2,54 см
1 каллория = 4,186 Джоуль
1 килолитр = 0,621 моль
1 километр = 3280,8 фут
1 метр = 3,2808 фут
1 микрон = 10000 ангестрем
1 микрон = 0,000001 метр
1 мм. симоб устуни = 1,3595 г/см^2
1 литр = 0,264 галлон
1 фут = 30,48 см
1 фунт (Анг.) = 453,39 грамм
1 унция (Анг.) = 28,35 грамм
1 карат = 0,2 грамм
1 галлон (Анг.) = 4,546 литр.
1 ҳижрий (Ҳ) йил 354 кун
1 мелодий (М) йил 365,6 кун
Ҳ=М · 1,03--621
М=Ҳ · 0,97+622

ФОЙДАЛАНИЛГАН АДАБИЁТЛАР

1. *Асқаров М., Ойходжаев Б., Погосов Ю.* Полимерлар химиясидан практикум. Тошкент, «Ўқитувчи», 1963.

2. *Асқаров М., Ойходжаев Б., Толипов Г.* Синтетик полимерлар химияси. Тошкент, «Ўқитувчи», 1965.

3. *Асқаров М., Ойходжаев Б., Аловитдинов А.* Полимерлар химияси. Тошкент, «Ўқитувчи», 1981.

4. *Асқаров М., Ёриев О., Ёдгоров Н.* Полимерлар физикаси ва химияси. Тошкент, «Ўқитувчи», 1993.

5. *Исмоилов И.И., Джалилов А.Т., Аскаров М.А.* Химически активные полимеры и олигомеры. Тошкент, «Фан», 1993.

6. *Стрепихеев А.А., Деревицкая В.А.* Основы химии высокомолекулярных соединений. Москва, Химия, 1976.

7. *Кузов И.И., Костиркина Г.И.* Химия и физика полимеров. Москва, Химия, 1989.

8. *Кабанов В.А., Зубов В.П., Семчиков Ю.Д.* Комплексно-радикальная полимеризация. Москва, Химия, 1987.

9. *Тагер А.А.* Физико химия полимеров. Москва, Химия, 1978.

10. *Кулезнев В.Н., Шершнев В.А.* Химия и физика полимеров. Москва, Высшая школа, 1988.

11. *Исмоилов И.И., Рафиков А.С.* Донор-акцепторный механизм полимеризации. Тошкент, ТошКТИ, 2003.

12. *Максумова А.С., Исмоилов И.И.* Полимерные соли: синтез, свойства, применение. Тошкент, Университет, 2002.

МУНДАРИЖА

Сўз боши 3
Кириш 5
Юқори молекуляр бирикмалар кимёсидаги асосий тушунчалар 8
Юқори молекуляр бирикмаларнинг синфланиши ва номланиши 10

I Қисм. СИНТЕТИК ПОЛИМЕРЛАРНИНГ ОЛИНИШИ 17

1-боб. Полимерланиш реакциялари 18

1.1. Радикалли полимерланишда актив марказнинг пайдо бўлиши 21
1.2. Мономерларнинг комплекс-радикал полимерланиши 30
1.3. Мономер моддаларнинг тузилиши ва уларнинг полимерланиш хусусиятлари 40
1.4. Занжирнинг узатилиши 49
1.5. Сополимерланиш реакциясининг асосий қонунлари 55
1.6. Ионли ёки каталитик полимерланиш 68
1.7. Полимерланиш жараёнининг технологик усуллари 79

2-боб. Поликонденсатланиш

2.1. Поликонденсатланиш реакциялари 84
2.2. Поликонденсатланиш реакциясининг асосий қонунлари 93
2.3. Сополиконденсатланиш реакциялари 99
2.4. Фазовий поликонденсатланиш 104
2.5. Пайванд ва блок сополимерлар синтез қилиш 110

3-боб. Макромолекулаларнинг полимераналогик ўзгаришлари 124

3.1. Полимераналогик ўзгаришлар 128
3.2. Макромолекулалараро реакциялар 135
3.3. Полимерлар макромолекулаларида кимёвий реакциялар 140

4-боб. Гетерозанжирли полимерлар 150

5-боб. Полимерлар деструкцияси 164

5.1. Кимёвий деструкция 167
5.2. Оксидланиш деструкцияси 169
5.3. Физикавий деструкция 175
5.4. Механик-кимёвий жараёнлар 180

II қисм. 6-боб. ПОЛИМЕРЛАРНИНГ ФИЗИК-КИМЁВИЙ ХОССАЛАРИ

6.1. Полимер молекуласининг қайишоқлиги 189
6.2. Аморф полимерларининг уч физик ҳолати 196
6.3. Полимерларнинг шишасимон ҳолати 202
6.4. Полимерларнинг юқори эластик ҳолати 205
6.5. Полимерларнинг қовушоқ-оқувчан ҳолати 207
6.6. Полимерларнинг кристалл ҳолати 220

7-боб. Юқори молекуляр бирикма эритмаларининг хоссалари. Полимер эритмасининг мицеляр ва молекуляр назариялари 237

7.1. Юқори молекуляр бирикмалар эритмасига фазалар қоидасининг татбиқ этилиши 239
7.2. Юқори молекуляр бирикмаларнинг бўкиши ва эриши 244
7.3. Юқори молекуляр бирикмаларнинг суюлтирилган эритмасининг баъзи хоссалари 249

8-боб. Полимерларнинг молекуляр массаси ва полидисперслиги ... 261

8.1. Ўртача молекуляр масса 263

9-боб. Полимерларнинг концентрланган эритмалари 279

9.1. Аморф полимерлар пластификациясининг умумий таърифи 279
9.2. Полимернинг пластификатланиш механизми 282
9.3. Ивиқлар 288

III қисм. ПОЛИМЕРЛАРНИНГ МУҲИМ ТУРЛАРИ

10-боб. Карбозанжирли юқори молекуляр бирикмалар 294

10.1. Тўйинган полиуглеводородлар 303
10.2. Тўйинмаган полиуглеводородлар 310
10.3. Галогенли полимерлар 319
10.4. Поливинилспиртлар, полиакрилатлар ва уларнинг хоссалари 328
10.5. Фенолформальдегид смолалар 348

11-боб. Гетерозанжирли юқори молекуляр бирикмалар 356

11.1. Целлюлоза ва унинг ҳосилалари 371
11.2. Полиамид ва шу типдаги полимерлар 386

12-боб. Кимё фанининг экологик муаммолари 398

Ўзбекистон кимё саноатининг истиқболи 405
Ўзбекистон кимё саноати концернининг асосий корхоналари 410
СИ-системасининг асосий бирликлари ва кенг тарқалган бирликларга ўтиш коэффициентлари 412
Фойдаланилган адабиётлар 413

Асқаров М. А., Исмоилов И. И.

А 86 Полимерлар кимёси ва физикаси / Олий ўқув юртларининг кимё-технология ихтисослиги бўйича таълим олаётган талабалар учун дарслик./ Т.: «Ўзбекистон» нашриёт-матбаа ижодий уйи, 2004, 416 б.

ББК 24.7

Мирхожи Асқарович Асқаров,
Исроил Исмоилович Исмоилов

ПОЛИМЕРЛАР КИМЁСИ
ВА ФИЗИКАСИ

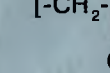
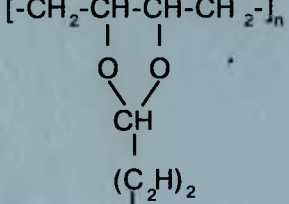
«Ўзбекистон» нашриёт-матбаа ижодий уйи — 2004
700129, Тошкент, Навоий, 30

Бадиий муҳаррир *Ҳ. Меҳмонов*
Техник муҳаррир *У. Ким*
Мусаҳҳиҳлар *Ш. Мақсудова, Ш. Орипова*
Компьютерда тайёрловчи *Ф. Тугушева*

Босишга рухсат этилади 13.08.2004. Бичими 84×108¹/₃₂. Шартли босма табоғи 21,84. Нашр т. 19,20. Нусхаси 1000.
Нашр № 134-2004. Буюртма №K-212.Баҳоси шартнома асосида.

МУҲИМ САНОАТ ПОЛИМЕРЛАРИНИНГ ОЛИНИШИ ВА ҚАЙТА ИШЛАШ УСУЛЛАРИ

Полимер	Олиш усуллари	Қайта ишлаш усуллари
Поликарбомид $[-HN-(CH_2)_6-NH-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-]_n$ М.М.30000-40000	Диамин ва фозгенларни учламчи аминлар иштирокида икки аралашмас суюқлик чегарасида конденсатланади	1.Экструзия 2. Босим остида қуйиш 3. Вакуум шакллантириш
Диацетатцеллюлоза $[C_6H_7O_2(OH)(OCOCH_3)_2]_n$ М.М. 120000-150000	Пахта целлюлозасини ацетилловчи аралашма воситасида узлукли ва узлуксиз усуллар билан олинади ва қисман гидролизланади	1. Экструзия 2. Босим остида қуйиш 3. Вакуум ва пневмошакллантириш
Карбоксиметилцеллюлоза $[C_6H_7O_2(OH)_2(OCH_2-COOH)]_n$ М.М. 80000-100000	Целлюлозани монохлорсирка кислотаси билан ўзаро таъсири натижасида олинади	Сувдаги эритмасидан лок-бўёқ, елимлар тайёрланади
Мочевина формальдегид смолалари (олигомер ва полимерлар) $[-\overset{\overset{CO}{\|}}{\underset{\underset{NH_2}{\|}}{NH}}-CH_2-]_n$ М.М. 30000-40000	Узлукли ва узлусиз реакторларда мочевина ва формалинни сув муҳитида pH=5-7 ва ҳарорат 8-10°С да олинади	Тўлдиргичли пресс-чугунларини формаларда босим остида қолипга туширилади
Тўйинмаган полиэфирлар $[-O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH=CH-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-]_n$ М.М. 20000-25000	Фтал ва малеин ангидридларини этилентликоль билан 160°С да конденсатлаб сўнгра стирол билан сополимери олинади	Шиша ва тўқимачилик толаларини шимдирилиб, вакуум воситасида шаклга туширилади

Полимер	Олиш усуллари	Қайта ишлаш усуллари
Полиметилметакрилат М.М.100000-120000	1. Массада 2. Эмульгатор ва инициатор иштирокида 3. Пероксид бензоил ва суспензия стабилизатори иштирокида 4. Персульфатлар иштирокида	1. Экструзия 2. Босим остида қуйиш 3. Ваккуум шакллантириш
Поливинилацетат  М.М. 100000-120000	1. Эритмада 2. Дисперсияда	Эритма ва дисперсиядан қуйиш
Полиэфируретан $[-R-O-CO-NH-R-]_n$ М.М. 70000-800000	Эритмада (хлорбензол, дихлорбензол, 160-180°С)	1. Эритмадан чўктириш 2. Говак пластиклар олиш
Поликапроамид $[-NH-(CH_2)_5-CO-]_n$ М.М. 50000-60000	Ишқорий катализаторлар иштирокида полимерлаш	1. Экструзия 2. Босим остида қуйиш
Поливинилбутироль  М.М. 80000-100000	Кислотали катализаторлар иштирокида сувли эритмада поливинил спиртини ва ёғ альдегиди ўзаро таъсирида синтезлаш	1. Экструзия 2. Эритмадан қуйиш (елим)

"O'ZBEKISTON"