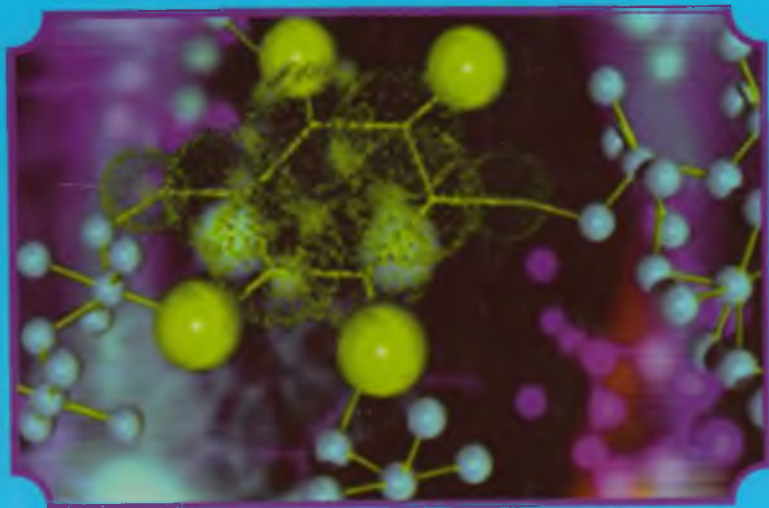


**M.A.Askarov, A.S.Rafikov,
D.O.Abdusamatova**

POLIMERLAR FIZIKASI VA KIMYOSI



**“Excellent Polygraphy”
Toshkent – 2020**

**O‘ZBEKISTON RESPUBLIKASI
OLIV VA O‘RTA MAXSUS TA‘LIM VAZIRLIGI
TOSHKENT TO‘QIMACHILIK VA YENGIL SANOAT
INSTITUTI**

M.A.Askarov, A.S.Rafikov, D.O.Abdusamatova

POLIMERLAR FIZIKASI VA KIMYOSI

Darslik

5320400 – Kimyoviy texnologiya (to‘qimachilik sanoati),
5320400 – Kimyoviy texnologiya (qog‘oz sanoati) ta‘lim
yo‘nalishlari uchun tavsiya etilgan.

**Toshkent
“Excellent Polygraphy”
2020**

UO‘K: 544.777(075.8)

KBK: 24.7ya73

A83

Polimerlar fizikasi va kimyosi [Matn] : darslik / M.A.Askarov, A.S.Rafikov, D.O.Abdusamatova. –Toshkent: “Excellent Polygraphy”. 2020. 293 bet.

ISBN 978-9943-6248-1-8

Taqrizchilar:

I.A. Nabiyeva – TTYeSI, “Kimyoviy texnologiya” kafedrası professori, t.f.d., prof.

O.S. Maksumova – Toshkent kimyo-texnologiya instituti professori, k.f.d., prof.

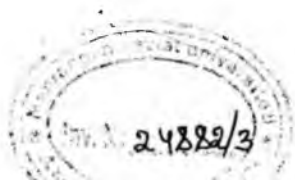
Ushbu darslik bilim sohasi:300000– Ishlab chiqarish-texnik soha; ta’lim sohasi: 320000– Ishlab chiqarish texnologiyalari; ta’lim yo’nalishlari: 5320400 – Kimyoviy texnologiya (to’qimachilik sanoati), 5320400 – Kimyoviy texnologiya (qog’oz sanoati)uchun “Polimerlar fizikasi va kimyosi” fan dasturi asosida tayyorlangan. Undan texnika oliy o’quv yurtlarining boshqa bakalavriat yo’nalishlari talabalari ham foydalanishlari mumkin. Darslik 14 bobdan iborat bo’lib, polimerlar fizikasi va kimyosining asosiy tushunchalari, polimerlarning sinflanishi, ularning tarkibi, tuzilishi, olinish usullari, fizik, kimyoviy va mexanik xossalari, polimerlarning eritmalari va ularning xossalari, polimerlarning molekulyar massasi va polidispersligi, ularni qayta ishlash, plastmassalar, rezina va kauchuk, kimyoviy tolalar, polimerlarning to’qimachilik va yengil sanoatda qo’llanilishi bo’yicha nazariy materiallarni o’z ichiga oladi.

UO‘K: 544.777(075.8)

KBK: 24.7ya73

ISBN 978-9943-6248-1-8

©“Excellent Polygraphy”, 2020
© M.A.Askarov va boshqalar, 2020



SO‘Z BOSHI

Hugungi kunda dunyo miqyosida “polimer materiallariga bo‘lgan ehtiyoj 300 mln. tonnadan ortiq bo‘lib, shundan polietilen 37%, polipropilen 26%, polivinilxlorid 18% ni tashkil etadi. Termoelastoplast kompozitsiyalarning dunyo bo‘yicha yalpi ishlab chiqarish hajmi yiliga 3 mln. tonnadan ziyod bo‘lib, sintetik va sun‘iy polimer materiallar iste‘molidagi ularning ulushi 65-67% ga yetgan”¹.

Jahon miqyosida polimer materiallarni qayta ishlash va qo‘llash orqali kimyoviy va aralash tolalar, iplar, maxsus to‘qimachilik materiallari, poyabzal detallari, sintetik charm mahsulotlari ishlab chiqarish tobora kengayib bormoqda. Mamlakatimizning kimyo sanoati, to‘qimachilik, yengil va poyabzal tarmog‘i korxonalarining mavjud quvvatlarini yangilash, tayyorlanadigan mahsulotlar turini ko‘paytirish hamda assortimentini kengaytirish borasida, shuningdek, xaridorgirligi bo‘yicha raqobatbardoshligi va yuqori sifat ko‘rsatkichlarini ta‘minlash yo‘nalishlarida muayyan natijalarga erishildi. O‘zbekiston Respublikasini yanada rivojlantirish bo‘yicha Harakatlar strategiyasi² dasturiga muvofiq, “sanoatni sifat jihatidan yangi bosqichga ko‘tarish, mahalliy xomashyo manbaalarini qayta ishlash, tayyor mahsulotlar ishlab chiqarishni jadallashtirish, ichki va tashqi bozorni prinsipial yangi ishlab chiqarilgan import o‘rnini bosuvchi raqobatbardosh milliy xalq iste‘mol mollari bilan ta‘minlash va iqtisodiy samaradorlikka erishish imkonini beruvchi zamonaviy texnologiyalarni o‘zlashtirish” vazifalari aniq belgilab berilgan. “Milliy iqtisodiyotimizni mustahkamlash, yurtimizni rivojlangan davlatlar qatoriga olib chiqish uchun oldimizda hali ko‘plab vazifalar turibdi”³. Jumladan, to‘qimachilik va yengil sanoat tarmogi oldiga “xomashyoni qayta ishlash, yuqori qo‘shilgan qiymatli tayyor mahsulotni ishlab chiqarish va eksport qilish bo‘yicha yagona kompleks sifatida, shu jumladan, sanoat kooperatsiyasini kengay-

¹www.ev.com/ru/ru/industries/oil; www.arpel.ru

²“2017-2021 yillarda O‘zbekiston Respublikasini rivojlantirishning beshta ustivor yo‘nalishi bo‘yicha Harakatlar strategiyasi”. O‘zbekiston Respublikasi Prezidentining 2017-yil 7-fevraldagi PF-4947 sonli Farmoni.

³O‘zbekiston Respublikasi Prezidenti Shavkat Mirziyoyevning Oliy Majlisga murojaatnomasi. 22-dekabr 2017-yil. – Toshkent: “O‘zbekiston”, 2018. 44 b.

tirish va qo'llab-quvvatlash, to'qimachilik mahsulotlari ichki va tashqi bozorlarida tadqiqotlar o'tkazish asosida tarmoqni barqaror rivojlantirish strategiyasini ishlab chiqish; tarmoqning zamonaviy rivojlanish tendensiyalarini hisobga olgan holda to'qimachilik sanoati sohasida kadrlarga bo'lgan real ehtiyojni va ularni tayyorlashning istiqbolli yo'nalishlarini aniqlash, mutaxassislarni tayyorlash, qayta tayyorlash va malakasini oshirish bo'yicha o'quv dasturlarini takomillashtirishda ishtirok etish, ushbu sohada ilmiy-tadqiqot ishlarini chuqurlashtirish"¹ hamda "Mamlakatimizda charm va mo'yna xomashyosini chuqur qayta ishlash asosida eksportga yo'naltirilgan tayyor mahsulot ishlab chiqarish hajmi va turlarini kengaytirish, shuningdek, aholini mahalliy ishlab chiqarilgan sifatli va arzon poyabzal hamda charm-attorlik mahsulotlari bilan ta'minlash; Toshkent to'qimachilik va yengil sanoat instituti tuzilmasida charm-poyabzal sohasi muhandis-texnik xodimlarini qayta tayyorlash va malakasini oshirish bo'yicha o'quv markazini tashkil etish; 2018/2019 o'quv yilidan boshlab Toshkent to'qimachilik va yengil sanoat institutida "Charm va mo'ynadan ishlangan mahsulotlar texnologiyasi va ularni yaratish". "Texnologiyalar va uskunalar: charm va mo'yna, qorako'l", "Texnologiyalar va uskunalar: poyabzal va charm-attorlik mahsulotlari" ta'lim yo'nalishlari bo'yicha mutaxassislar tayyorlash"² vazifalari qo'yilgan.

"Polimerlar fizikasi va kimyosi" fanini bilish hozirgi vaqtda turli sohalarda faoliyat ko'rsatayotgan mutaxassislarning ijodiy samarali ishlari uchun zarurdir. Bu fanni o'rganish muhimligi shu bilan belgilanadiki, to'qimachilik va yengil sanoatda ishlatiladigan, kelib chiqishiga qarab tabiiy va sintetik tabiatga ega bo'lgan hamma tolasimon materiallarning asosi polimerlardir. Shuning uchun ham bakalavrlar bu fanning asosini egallamasdan turib kelajakda to'qimachilik materiallari texnologiyasi sohasida samarali faoliyat ko'rsata olmaydi. Umumiy va organik kimyo, fizikaning ba'zi bir bo'limlari ushbu fanning nazariy asosini tashkil etadi.

Polimerlar quyi molekulyar birikmalarning xossalaridan tubdan farq qiladigan, o'ziga xos xususiyatlar kompleksi bilan xarakterlanadi. Tex-

¹O'zbekiston Respublikasi Prezidentining "To'qimachilik va tikuv-trikotaj sanoatini jadal rivojlantirish chora-tadbirlari to'g'risida"gi 2017-yil 14-dekabrda gi PF-5285 sonli Farmoni.

²O'zbekiston Respublikasi Prezidentining "Charm-poyabzal va mo'ynachilik sohasini rivojlantirish va eksport salohiyatini oshirishni yanada rag'batlantirish chora-tadbirlari to'g'risida"gi 2018-yil 3-maydagi PQ-3693 sonli Qarori.

nologik jarayonlarga ilmiy yondashish “Polimerlar fizikasi va kimyosi” fanini yetarli darajada o‘zlashtirishni taqozo etadi. Bu holat so‘nggi yillarda to‘qimachilik va qog‘oz sanoati, yengil sanoat buyumlari konstruksiyasini ishlash va texnologiyasi yo‘nalishlarida ilmiy izlanishlar olib borayotgan tadqiqotchilarning polimerlar va polimer kompozitsiyalariga murojaat etayotganliklarida ham o‘z isbotini topmoqda. Bakalavrlar yuqori molekulyar birikmalarning tarkibi, tuzilishi, olinishi, ularning kimyoviy va fizikaviy xossalari haqidagi aniq tasavvurga ega bo‘lishi kerak.

Fanning maqsadi – polimerlarning va ular asosida olingan polimer materiallarning tuzilishi va xossalarini o‘rgatish va yuqori molekulyar birikmalarning asosiy tushunchalari haqida hozirgi zamon ma‘lumotlaridan foydalanib bilim berish, talabalarda mantiqiy va amaliy ko‘nikmalar hosil qilishdan iborat.

Fanning vazifalari:

– polimerlar fizikasi va kimyosi fanining asosiy tushuncha va qonunlarini talabalarga mukammal o‘rgatish va ulardan texnologik jarayonlarni rejalashtirish, boshqarish va nazorat qilishda foydalanish ko‘nikmalarini shakllantirish;

–to‘qimachilik va yengil sanoatda qo‘llaniladigan birikmalarning tuzilishi va xossalarini izohlash;

– polimerlar fizikasi va kimyosi fanining nazariy asoslarini hozirgi zamon rivojlanish yo‘llari bilan bog‘liq holda, ularning fan va texnikadagi ahamiyati haqida bilim berish va shu sohada talabalarni mantiqiy xulosalar chiqarishga o‘rgatish;

– polimerlarning sintezi va xossalari bo‘yicha kimyoviy tajribalarini kimyoviy idishlar, reaktivlar va qurilmalardan foydalanib bajarishga o‘rgatishdan iborat.

Darslikni nashrga tayyorlash Toshkent to‘qimachilik va yengil sanoat instituti “Kimyo” kafedrasini professori, k.f.d., prof. A.S.Rafiqov tomonidan bajarilgan. Darslikni tayyorlashda kitob mualliflaridan tashqari kafedra o‘qituvchilari – M.M.Zubaydullayeva, N.R.Kadirova faol qatnashdilar. Kitob haqidagi fikr va mulohazalaringizni asrafikov@mail.ru elektron manzilga yuborishingizni so‘raymiz.

I BOB.

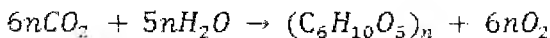
“POLIMERLAR FIZIKASI VA KIMYOSI” FANINING MAZMUNI, PREDMETI, ASOSIY TUSHUNCHALARI

1.1. Polimerlarning tirik tabiatdagi roli va ularning kimyoviy materiallar sifatida ahamiyati

Polimerlar – yuqori molekulyar birikmalardir. Odatda, molekulyar massasi 500 dan bir necha milliongacha bo‘lgan moddalar yuqori molekulyar birikmalar hisoblanadi. Molekulyar massasi 500 dan 5000 gacha bo‘lgan moddalar xossalari jihatidan quyi molekulyar birikmalarga ham, yuqori molekulyar birikmalarga ham o‘xshamaganligi uchun rasman oligomerlar deb ataladi.

Yuqori molekulyar birikmalar molekulari o‘lchamlarining kattaligini nazarda tutib, ko‘pincha, ularni makromolekulalar deb, yuqori molekulyar birikmalar kimyosini esa makromolekulalar kimyosi deb yuritiladi. Yuqori molekulyar birikmalar kimyosi bir necha yuz va minglab atomlardan tuzilgan makromolekulalarning kimyoviy xossalarini, tuzilishini, sintez va tahlilini, ularda kuzatiladigan qonuniyatlarni o‘rganadi.

Yuqori molekulyar birikmalar tarkibidagi elementlarning xususiyatiga qarab organik va anorganik polimerlarga bo‘linadi. Organik yuqori molekulyar birikmalar, chunonchi, o‘simliklar organizmining asosiy tarkibiy qismini tashkil qiluvchi sellyuloza, kraxmal, lignin, pektin moddalar jonli tabiatning asosini tashkil qiladi. Hayvonlar organizmidagi oqsillar, garmonlar, fermentlar va shu kabilar yuqori molekulyar moddalardir. Paxta va kanop tolalarining qimmatli xususiyatlari ularning polisaxaridlardan – sellyulozadan tashkil topganligida bo‘lsa, sabzavot va donlarning ozig‘lik xususiyati ularning tabiiy polimer – kraxmaldan tashkil topganligidadir. Demak, o‘simliklar dunyosi tabiatda yuqori molekulyar birikmalar hosil qiluvchi qudratli manbadir. O‘simliklarda polisaxaridlar, pektin moddalar va lignin biologik jarayonlar natijasida hamma vaqt hosil bo‘lib turadi. Bu jarayonda asosiy xomashyo karbonat angidrid bo‘lib, undan murakkab kimyoviy o‘zgarishlar – fotosintez natijasida yuqori molekulyar birikmalar paydo bo‘ladi:



Fotosintez jarayonida quyosh nurlari energiyasi ko'plab yutiladi. Bu energiya kimyoviy energiyaga aylanib, yuqori molekulyar birikmalar hosil qilishga sarflanadi. O'simliklar dunyosining ahamiyati ham shundaki, ular kimyoviy energiyani to'plash bilan tabiatda uglerod elementi muvozanatini saqlab turadi. Shuningdek, hayvonlar organizmi ham yuqori molekulyar birikmalardan, asosan, oqsil moddalardan tashkil topgan. Muskul, teri, soch, pay, shox, tirnoq va shu kabilar aminokislotalardan sintez qilingan oqsillardan iboratdir. Shunday qilib, o'simlik va hayvon organizmlarining hayoti yuqori molekulyar birikmalarning hosil bo'lishi, turdan – turga o'tishi va parchalanish jarayonlari bilan uzluksiz bog'liqdir.

Texnikada ko'p miqdorda ishlatiladigan organik yuqori molekulyar moddalardan eng muhimi, sifatida tabiiy kauchukni ko'rsatish mumkin. Hozirgi zamon texnika taraqqiyotida kauchuk va rezinasiz hech bir sohani, ayniqsa, transport, aloqa va poyabzal sanoatini deyarli rivojlantirib bo'lmaydi.

Jonli tabiatda organik yuqori molekulyar birikmalarning ahamiyati qanchalik katta bo'lsa, jonsiz tabiatda anorganik yuqori molekulyar birikmalarning ahamiyati shunchalik kattadir. Yer sharining asosiy qismi kremniy, alyuminiy kabi yuqori valentli elementlarning oksidlaridan iborat bo'lib, ular o'zaro birikkan holda makromolekulalar hosil qiladi. Mineral jinslar, asosan, ana shu makromolekulalardan tashkil topgan. Bularning ichida kremniy oksid polimerlari asosiy o'rinni egallaydi, uning miqdori yer qobig'ida 50–60 foizni tashkil etadi. Tabiatda kremniy, asosan, kremniy oksididan tashkil topgan polimer holida yoki murakkab yuqori molekulyar silikatlar, ko'pincha, alyumosilikatlar holida uchraydi. Chunonchi, kvarts ko'pchilik tog' va qum jinslarni tashkil qiluvchi kremniy angidridning polimeridan iboratdir.

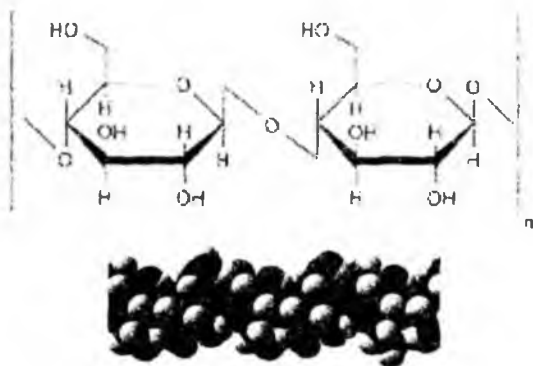
Kimyo fanining nazariy va amaliy yutuqlarini chuqur o'rganish yuqori molekulyar birikmalarning muhim xususiyatlarini bilib olishga imkon berdi. Masalan, moddalarning molekulyar massasi ortishi bilan molekulalarning harakatchanligi kamayib boradi, bu esa jismning fizik–kimyoviy xossalariga tubdan ta'sir ko'rsatib, erish, suyuqlanish, bug'lanish, kristallanish va deformatsiyalanish xossalarini o'zgartirib yuboradi. Turli moddalar kimyoviy reaksiyalarga kirishish uchun faqatgina bir-biri bilan bog'lanib qolmay, balki o'zaro diffuziyalanishi ham shartdir. Quyi molekulyar birikmalarda molekulalarning harakatlanishi va o'zaro diffuziyalanishi osonligidan ular kimyoviy reaksiyalarga tez va oson kirishadi. Aksincha, yuqori molekulyar birikmalarda makromolekulalarning katta-

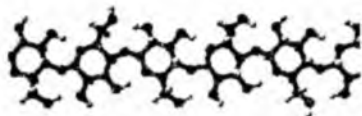
ligi tufayli, ular o‘zaro sust diffuziyalanadi, shuning uchun ham kimyoviy reaksiyalarga juda sekin kirishadi, ba‘zan esa mutlaqo kirishmaydi. Shunday makromolekulalardan tashkil topgan jismlargina yer yuzida bo‘ladigan fizik va kimyoviy o‘zgarishga uzoq vaqt davomida bardosh bera olishi mumkin.

Yer yuzida quyi va yuqori molekulyar moddalar to‘xtovsiz ravishda bir-biriga aylanib turadi. Tabiatda polimerlarning hosil bo‘lish va parchalanish jarayonlarining uzluksiz almashinib turishi moddalarning kimyoviy harakatining eng muhim va o‘ziga xos xususiyatidir. Quyi molekulyar birikmalardan yuqori molekulyar birikmalarning hosil bo‘lishi va ularning parchalanishi natijasida qaytadan quyi molekulyar moddaga aylanishi moddalarning kimyoviy xossalarini o‘zgartiribgina qolmay, balki ularning energetik holatini va massasini ham o‘zgartirib, umuman, tabiatning rivojlanish jarayonini amalga oshiradi.

1.2. Yuqori molekulyar birikmalar kimyosidagi asosiy tushunchalar

Yuqori molekulyar birikmalar (YUMB) yoki polimerlar deb tarkibida takrorlanib keluvchi yuzlab, minglab *elementar bo‘g‘inlari (ayrim bo‘lakchalari)* bo‘lgan, molekulyar massasi katta bo‘lgan moddalarga aytiladi. Yuzlab, minglab va undan ortiq atomlarning o‘zaro kovalent bog‘lar bilan birikishidan hosil bo‘lgan yuqori molekulyar birikmaning molekulasini *makromolekula* (yirik molekula) deyiladi. Masalan, sellyuloza makromolekulasining tuzilishi:





Tabiiy kauchuk: $[-CH_2 - CH = C - CH_2 -]_n$

CH_3

Polietilen: $(-CH_2 - CH_2 -)_n$

Ko'pchilik tabiiy va sintetik polimerlarning makromolekulalari ko'p marta takrorlanadigan bir xil elementar bo'g'inlardan tashkil topgan bo'ladi:



«n» indeks makromolekuladagi elementar bo'g'inlar soniga teng bo'lib, odatda, yuqori molekulyar birikmaning *polimerlanish darajasi P* ni ifodalaydi.

Polimerlanish darajasi, *polimerning molekulyar massasini [M (polimer)] elementar bo'g'inning molekulyar massasiga [M(elementar bo'g'in)] nisbatiga* teng bo'ladi:

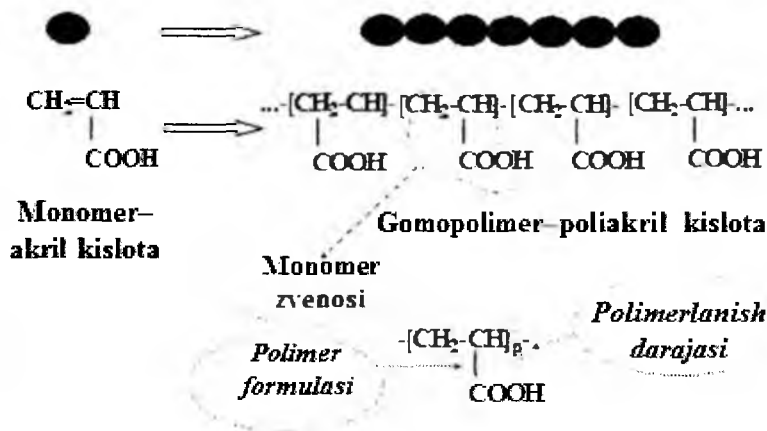
$$P = \frac{M(\text{polimer})}{M(\text{elementar zveno})}$$

Bundan polimerning molekulyar massasi uning elementar bo'g'inining molekulyar massasi bilan polimerlanish darajasining ko'paytmasiga tengligi kelib chiqadi.

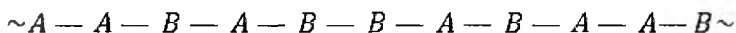
Polimerlar quyi molekulyar birikmalardan olinadi. Polimerlarni sintoz qilishda ishlatiladigan quyi molekulyar birikmalar *monomerlar* deb ataladi.

Shuni ham aytish kerakki, barcha yuqori molekulyar polimerlar muntazam takrorlanuvchi bir xil monomer bo'g'inlardan tashkil topmaydi, ba'zi yuqori molekulyar birikma makromolekulasidan elementar bo'g'inni ajratib olish mumkin emas, chunki bunday makromolekula kimyoviy tarkibi jihatidan bir-biridan farq qiladigan va turli tartibda joylashgan elementar bo'g'inlardan tashkil topgan bo'ladi.

Asosiy tushunchalar¹:



Masalan:



yoki



Bu yerda A, B va C – kimyoviy tarkibi turlicha bo‘lgan elementar bo‘g‘inlar. Shunday nomuntazam tuzilgan yuqori molekulyar birikmalarga oqsil, lignin, sintetik birikmalardan ko‘pchilik sopolimerlar misol bo‘la oladi.

Tarkibi va tuzilishi jihatidan bir xil, ammo molekulyar massasi (polimerlanish darajasi) har xil bo‘lgan makromolekulali birikmalar polimergomologik qatorni tashkil qiladi. Amalda har qanday yuqori molekulyar birikma o‘zining makromolekulalari uzunligi bo‘yicha murakkab polimergomologik qatorlardan tashkil topgan bo‘lib, ularni muayyan barcha usullar bilan bir xil molekulyar massaga ega bo‘lgan aniq fraksiyalarga ajratish imkoniyati topilgan. Shuninguchun ham odatda polimerning molekulyar massasiga taqsimlanish funksiyasi qo‘shimcha ravishda beriladi. Taqsimlanish funksiyasi 1 gramm polimerdagi ma‘lum molekulyar massaga ega bo‘lgan makromolekulalar miqdorini ko‘rsatadi.

¹<http://www.pslc.ws/russian/index.htm>

Struktur izomerlar polimer makromolekulasida monomer bo'g'inlarning bir-biriga nisbatan qanday holatda birikkanligini xarakterlaydi. Odatda bunday birikishlar uch xil bo'ladi.

1) "boshga-bosh" 2) "boshga-dum" 3) "dumga-dum"

Agar $CH_2=CHX$ tipidagi monomerlarning CH_2 guruhi ni "bosh" va CHX guruhi ni "dum" deb hisoblasak, yuqorida aytilgan uch xil birikish quyidagi shaklni oladi:

$n CH_2=CH \rightarrow -CH-CH_2-CH_2-CH-$ $\begin{array}{ccc} \downarrow & \downarrow & \downarrow \\ X & X & X \end{array}$	"boshga-bosh" birikish
$n CH_2=CH \rightarrow -CH_2-CH-CH-CH_2-$ $\begin{array}{ccc} \downarrow & \downarrow & \downarrow \\ X & X & X \end{array}$	"dumga-dum" birikish
$n CH_2=CH \rightarrow -CH_2-CH-CH_2-CH-$ $\begin{array}{ccc} \downarrow & \downarrow & \downarrow \\ X & X & X \end{array}$	"boshga-dum birikish"

"Boshga - dum" tipida birikkan 4 bo'g'inli zanjir namunasi:



1. X - o'rinbosarlar asosiy zanjir tekisligining faqat bir tomonida joylashgan.



2. X - o'rinbosarlar asosiy zanjir tekisligining har ikki tomonida joylashgan.

1.3. Polimerlar haqidagi fanning rivojlanish tarixi

Polimerlarga oid kimyo, fizikaviy kimyo va fizika asoslari asrimizning 30-yillaridan boshlab mustaqil fan sifatida jadal sur'atlar bilan rivojlana boshlab, bu sohadagi turli fanlarning yetakchi tarmoqlaridan biriga aylandi. Hozirgi kunda iqtisodiyotning turli sohalarida polimerlar keng qo'llanib kelinmoqda: rezina, plastmassa, kimyoviy tola, lok-bo'yoqlar, yelim, polimer pardalar va boshqa tur buyumlar dunyo miqyosida keng ko'lamda ishlab chiqarilmoqda. Insonlar qadim zamonlardan beri polimerlardan foydalanib kelishgan, xoh ular o'simliklardan olingan bo'lsin, xoh ular hayvonlardan olingan bo'lsin. Shunga qaramasdan faqat XIX asr oxirida polimer moddalar boshqa kimyoviy moddalardan alohida qilib ajratib olindi. Chunki XIX asrga kelib, polimerlarni sintez qilish usullari paydo bo'la boshladi, lekin sun'iy polimerlarni ishlab chiqarish qadimda Xitoyda mavjud bo'lgan. Ipak qurti so'lak bezlaridan ajralib chiqqan suyuqlikdan tola olishga muvaffaq bo'lishgan. Buning uchun olingan suyuqlikni idishga solib, tayoqcha bilan cho'zib tola hosil qilishgan. Suyuqlikdan ajralib chiqqan tola havoda qotib ipga aylangan. Hosil bo'lgan mahsulot pilladan olingan tolaga o'xshash bo'lgan.

Yevropada XIX asrgacha polimerlar haqida ma'lumot bo'lmagan. XVII asrda Guk, XVIII asrda Byuffon va Remyur kimyo fanining rivojlanishini kuzatib, shunday "yelimli suyuqlik" olinsa, undan o'rgimchak iplariga o'xshagan ip olish mumkinligini aytib o'tishgan. Faqatgina XIX asrga kelib, tola olish mumkin bo'lgan suyuqlikni nitrosellyulozadan Bersellius olishga muvaffaq bo'ldi. Shardonne hozirgi tola oluvchi uskunalariga o'xshagan sun'iy tola oluvchi moslamani yaratdi. Djoul Janubiy Amerikadan Yevropaga keltirilgan tabiiy kauchukka qiziqib uning xossalarini o'rgandi. U kauchuk ustida fundamental izlanishlar olib borib, kauchuk cho'zilganda qizishini aniqlab, ya'ni siqilgan gazlarga o'xshab xossasi o'zgarishini aniqladi. Shu tajribalarga asoslanib keyinchalik yuqori elastik polimerlar nazariyasiga asos solindi. Lekin ularning fizik va matematik asoslari XX asrning 30-50 yillariga kelib ishlab chiqildi. XX asrning 30-yillariga kelib polimerlarning sanoatda qo'llaniladigan turlari ko'paydi. Ularga sellyuloza efirlari, poliamidlar, sintetik kauchuk qo'shildi. O'sha vaqtlarda asosiy burilish Lebedev va Inatyev tomonidan sintetik kauchuk sintezining ixtiro qilinishi bo'ldi. Ayniqsa, rezina olishda kauchukka to'ldiruvchi sifatida qurum qo'shilishi katta ahamiyatga

ega bo'ldi. Shunday kashfiyotlardan keyin polimerlar chinni va sun'iy qimmatbaho toshlar olishda ishlatila boshlandi.

Polimerlarning kimyoviy zichligi kichik bo'lgani uchun ular qimmatbaho metall konstruksiyalari o'rniga qo'llanila boshlandi. Bu almashinishlar kompozitsion materiallar qo'llanilishi bilan yanada rivojlandi. Polimerlar ishlab chiqarishning rivojlanishi natijasida "Polimerlar fizikasi va kimyosi" fanining alohida bo'limi sifatida ajralib chiqdi va hozirda yuqori cho'qqilarni egallamoqda. Bu esa polimerlar texnologiyasi rivojlanishiga, polimer materiallar ishlab chiqarish ko'payishiga va inson ehtiyojlarini qondirish uchun barcha sohalarga kirib keldi. Shuning uchun kimyo, fizika, polimerlar kimyosi fani eng tez rivojlanayotgan fan yo'nalishlaridan biriga aylandi. Sanoatning yirik tarmoqlari: rezina, plastmassa, kimyoviy tolalar, plyonkalar, loklar, kleylar, elektroizolyatsiya materiallarida polimer qayta ishlanmoqda va qo'llanilmoqda.

Bugungi kunda dunyoda ishlab chiqarish hajmi bo'yicha barcha materiallar ichida loy-qum materiallari va buyumlari (shisha, keramika, sement-beton va boshqalar) hamon birinchilikni saqlab kelmoqda. Ammo, eng yosh bo'lishiga qaramasdan, polimerlar (plastmassa, rezina, tolalar) metall materiallari va buyumlaridan o'zib ketib, ikkinchi o'ringa ko'tarilib oldi.

1.4. Polimerlar fizikasi va kimyosi fanini rivojlantirishda O'zbekiston olimlarining xizmatlari

Iqtisodiyotning har qanday sohasini polimerlar ishtirokisiz rivojlantirib bo'lmaydi. Polimerlarning ishlab chiqarishda keng qo'llanilishiga asosiy sabab ularning fizik, kimyoviy va mexanik xossalarining xilma-xilligidir. Polimerlarni sintez jarayonida ularning xossalarini maqsadli o'zgartirish uchun tarkibi-tuzilishi-xossasi o'rtasidagi bog'liqlikni bilish va polimer tuzilishi haqidagi bilimlarga ega bo'lish kerak. Bu muammolarni yechish uchun polimerlar fizikasi va kimyosi sohasidagi keng qamrovli ma'lumotlarni analiz qilish va umumlashtirish kerak bo'ladi.

O'zbekistonda polimerlar kimyosining keskin rivojlanishida katta burilish bo'lgan davr 1959-yilda O'zbekiston Fanlar Akademiyasi tarkibida Polimerlar kimyosi instituti tashkil etilishidan boshlangan. 1964-yilda esa mutaxassislashgan Paxta sellyulozasi kimyosi va texnologiyasi ilmiy tadqiqot institutiga aylantirilgan. 1979-yilda esa O'zbekiston FA Polimerlar kimyosi va fizikasi institutining respublikada polimerlar haqidagi fan

sohasi bo'yicha fundamental va amaliy tadqiqotlarni rivojlantirish va muvofiqlashtirish maqsadida tashkil etilgan (institut rahbari O'zbekiston Respublikasida xizmat ko'rsatgan fan arbobi, O'zR FA akademigi, kimyo fanlari doktori, professor S.Sh.Rashidova). Ushbu institut olimlari bilan bir qatorda O'zR FA ning Bioorganik kimyo va O'simlik moddalar kimyosi institutlari, Mirzo Ulug'bek nomidagi O'zbekiston Milliy universiteti, Toshkent kimyo-texnologiya instituti, Islom Karimov nomidagi Toshkent Davlat texnika universiteti. Toshkent to'qimachilik va yengil sanoat instituti va boshqa bir qancha tashkilotlarning olim va mutaxassislari O'zbekistonda polimerlar kimyosi va fizikasi fanini rivojlantirish bo'yicha innovatsion, fundamental va amaliy tadqiqotlar olib bormoqdalar. Olimlarimiz maxsus xossalarga ega bo'lgan, funksional-aktiv yangi polimerlar va ular asosida kompozitsion materiallar sintez qilish, xossalarini aniqlash va ularni sanoat, meditsina, qishloq xo'jaligi va boshqa sohalarda qo'llash borasida samarali ishlar olib bormoqdalar. Polimerlar kimyosi fanining rivojlanishiga organik kimyo, fizik va kolloid kimyo, nanotexnologiya, tabiiy polimerlar kimyosi, eksperimental biologiya, genetika, fizika va qishloq xo'jalik fanlarining ta'siri kattadir. O'z navbatida polimerlar kimyosi fani kimyoviy texnologiya, biotexnologiya, farmatsevtika kabi fanlarning rivojlanishiga yordam beradi.

Mustaqillik davrlarida O'zbekistonda kimyo fani va kimyo sanoati rivojlanishi uchun juda katta imkoniyatlar ochildi va bugunga kelib, bu imkoniyatlar yanada kengaymoqda. Mingbuloq, Ko'kdumaloq, Sho'rtan va boshqa neft-gaz konlari ishga tushirildi, ishlab chiqarish korxonalari modernizatsiya qilindi va bir qator yirik korxonalar ishga tushirildi. Bular orasida ammiak, nitrat kislota, mineral o'g'itlar, sintetik tola va boshqa mahsulotlar ishlab chiqaruvchi "Navoiyazot" korxonasi, polietilen ishlab chiqaruvchi Sho'rtan gaz kimyo majmuasi, polietilen va polipropilen ishlab chiqaruvchi "Surgil" kimyo majmuasi va boshqa bir qancha korxonalar bor. "2017-2021 yillarda O'zbekiston Respublikasini rivojlantirishning beshta ustuvor yo'nalishi bo'yicha Harakatlar strategiyasi"da iqtisodiyotni yanada rivojlantirish va liberallashtirish, yuqori iqtisodiy o'sish sur'atlarini saqlab qolish, milliy iqtisodiyotning raqobatbardoshligini oshirish, kichik biznes va xususiy tadbirkorlik rivojini rag'batlantirish, mamlakatimiz iqtisodiyoti tarmoqlari va hududlariga xorijiy sarmoyalarni faol jalb etish vazifalari belgilangan¹. Bu esa mamlakatimizning

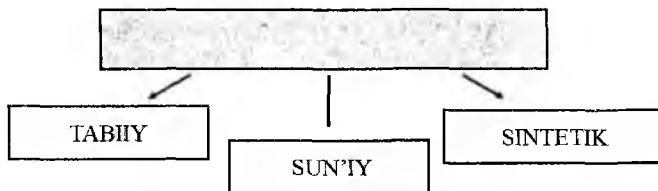
¹2017-2021-yillarda O'zbekiston Respublikasini rivojlantirishning beshta

muhim iqtisodiy tarmoqlaridan biri – kimyo sanoatini yanada rivojlantirishni ham nazarda tutadi.

To‘qimachilik va yengil sanoatda polimerlar fizikasi va kimyosi-ning o‘rni beqiyosdir. Asosiy xomashyo, ya‘ni tabiiy va kimyoviy tolalar, qog‘oz, charm va mo‘yna, ularga ishlov beruvchi turli aralashmalar polimer moddalardan tashkil topgan. Charm va mo‘ynaga ishlov berish, matolarni pardozlash, qog‘oz ishlab chiqarish kimyoviy texnologiya jarayonlariga asoslanadi. Bu jarayonlarning umumiy qonuniyatlari, unda qo‘llaniladigan turli moddalarning kimyoviy tarkibi va tuzilishi, olinishi, xossalari, jarayonlarni boshqarish, samaradorligini oshirish parametrlarining asoslari “Polimerlar fizikasi va kimyosi” fani obyekti va predmeti bilan bevosita bog‘liqdir.

1.5. Polimerlarning kelib chiqishi, kimyoviy tarkibi, tuzilishiga qarab sinflanishi

Polimerlar *kelib chiqishi (tabiati)*, tabiatda uchrashiga qarab tabiiy, sun‘iy va sintetik polimerlarga bo‘linadi. Sun‘iy va sintetik polimerlar birgalikda kimyoviy polimerlar ham deyiladi.



Ma‘lumki, tirik tabiatning – o‘simliklar, hayvonot olamini va inson organizmining asosini *tabiiy polimerlar* tashkil etadi. O‘simliklar organizmining asosiy tarkibiy qismi selluloza, kraxmal, lignin va pektin kabi tabiiy polimerlardan tashkil topgan bo‘lsa, hayvonot olamida tiriklikning asosini oqsil moddalar, garmonlar va fermentlar tashkil qiladi. Sellyuloza to‘qimachilik sanoatida asosiy xomashyo hisoblansa, kraxmal oziq-ovqat sanoatining asosidir.

ustivor yo‘nalishi bo‘yicha Harakatlar strategiyasi. O‘zbekiston Respublikasi Prezidentining 2017-yil 7-fevraldagi PF-4947 Farmoni.

Tabiiy polimerlarga selluloza va kraxmalning turli-tuman hosilalari, tabiiy ipak, oqsillar, charrn va mo'yyna sanoatining asosiy xomashyosi bo'lgan seritsin, fibroin, kollagen, keratin, tabiiy kauchuk va boshqalar kiradi.

Sun'iy polimerlar, mavjud bo'lgan tabiiy polimerlarning kimyoviy o'zgarishlarga uchratib, hosil qilinadi. Sun'iy polimerlarga selluloza hosilalari – atsetat selluloza, viskoza, nitrosellyuloza misol bo'ladi.

Sintetik polimerlar tabiatda uchramaydi. Ular faqat kimyoviy yo'llar bilan monomerlardan sintez qilib hosil qilinadi. Hozirgi zamonda juda ko'p sintetik polimerlar o'zlarining ajoyib xossalari bilan, tabiiy polimerlar bilan raqobatlasha oladi va ba'zida ulardan ustun turadi. Ma'lumki, texnikada ko'p miqdorda ishlatiladigan tabiiy polimerlardan biri – tabiiy kauchukdir, biroq olinadigan barcha tabiiy kauchuk texnika ehtiyojini qanoatlantirish uchun yetarli emas. Polimerlar kimyosi va texnologiyasi esa xossalari jihatidan tabiiy kauchukdan qolishmaydigan sintetik kauchuk ishlab chiqarish imkonini yaratadi. Bu kauchuklar temperaturaning anomal sharoitlariga (o'ta issiq va o'ta sovuq holatlarga), shuningdek, turli agressiv muhitlarga chidamliligi bilan tabiiy kauchuklardan ustun turadi.

Sintetik polimerlarning ba'zilar kimyoviy jihatdan oltin va platinadan ham barqaror bo'lsa, ba'zilar mustahkamligi va qattiqligi jihatidan olmosga yaqinlashadi. Sintetik polimerlardan konstruksion materiallar, kimyoviy tolalar, nozik pardalar, lak-bo'yoqlar, izolyatsiya materiallari, ion almashtiruvchi sorbentlarga tayyorlanmay, balki yengil, chiroyli va mustahkam qurilish ashyolari, tibbiyot asbob-uskunalari ham yaratilmoqda.

Polimerlar fizikasi va kimyosi fanini o'rganishda asosiy e'tibor kimyo, fizika va mexanika fanlarini nazariy va amaliy yutuqlaridan keng foydalanishga katta ahamiyat beriladi, ya'ni polimerlarni hozirgi zamon nuqtai nazaridan tuzilishi, ularning fizikaviy, kimyoviy xossalari o'rganishga alohida e'tibor beriladi. Shuningdek, sintetik yuqori molekullari birikmalarini sintez qilish usullari, polimerlarda sodir bo'ladigan kimyoviy, fizikaviy o'zgarishlar mexanizmi, polimerlar eritmalari to'g'risida zamonaviy ma'lumotlarga suyaniladi.

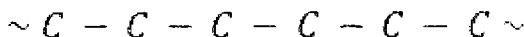
Hosil bo'lish reaksiyalariga ko'ra, polimerlarni *polimerizatsion (birikish)* va *kondensatsion* turlariga bo'linadi¹. Reaksiyalar bilan II bobda tanishasiz.

¹John W. Nicholson. The Chemistry of Polymers. The Royal Society of Chemistry, 2006, p. 4.



Barcha yuqori molekulyar birikmalar *asosiy zanjirining tuzilishiga qurab*, ikki sinfga bo'linadi: *karbozanjirli (gomozanjirli)* polimerlar va *geterozanjirli* polimerlar.

Karbozanjirli polimerlarning *asosiy zanjiri* faqat uglerod C atomlaridan iborat bo'ladi:



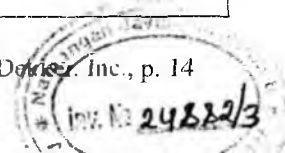
Uglerod atomining qolgan bog'lari vodorod, alkil, aril va hokazo *guruhlar bilan bog'langan bo'lishi* mumkin. Bunday polimerlarga *tabiiy kauchuk, polietilen, polipropilen kabitlar, anorganik polimerlardan esa grafit, olmos va boshqalar* misol bo'laoladi. Sintetik karbozanjirli polimerlar jumlasiga *vinilva divinil monomerlardan* hosil bo'lgan barcha polimerlar kiradi.

Geterozanjirli polimer molekulasining *asosiy zanjirida* ugleroddan tashqari *kislorod, azot, oltingugurt, fosfor, kremniy va boshqa elementlar* ning atomlari ham bo'ladi. Geterozanjirli *tabiiy organik yuqori molekulyar birikmalarga* misol qilib *oqsil, sellyuloza, ligninlarni, geterozanjirli sintetik yuqori molekulyar birikmalarga esa oddiy va murakkab poliefir, poliamidlar va poliuretanlarni* keltirish mumkin (1.1-jadval).

1.1-jadval.

Geterozanjirli polimerlarning umumiy nomi va geteroatomning bog'lanish tartibi.

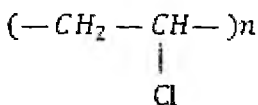
Nomi	Atomlar guruhi	Nomi	Atomlar guruhi
Oddiy poliefir	-O -	Poliefir	-O - OC -
Poliamid	-HN - OC -	Poliimid	-C - N(C) - CO -
Poliuretan	-O - OC - NH -	Poliangidrid	-OC - O - CO -



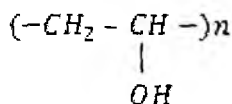
Polikarbonat	$-O-CO-O-$	Polimochovina	$-HN-CO-NH-$
Polisiloksan	$-O-Si-$	Polifosfoefir	$-O-PO(OR)-O-R-$
Polisulfid	$-S-R-$	Polisulfon	$-OSO-$

Karbozanjirli yuqori molekulyar birikmalarning nomlari dastlabki monomer nomining oldiga *poli* qo'shimchasini qo'shish bilan tuziladi, masalan, vinilxloriddan olingan polimer polivinilxlorid, propilendan polipropilen, stiroidan olingani esa polistirol deb ataladi.

Tarkibida vinil radikali ($CH_2 = CH-$) bo'lgan monomerlardan hosil qilingan yuqori molekulyar birikmalar vinil polimerlari deb ataladi:



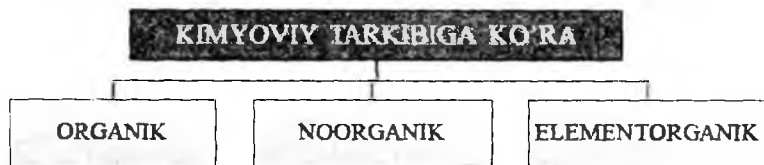
Polivinilxlorid



Polivinil spirt

Barcha karbozanjirli polimerlar organik kimyodagi sinfiga binoan, yuqori molekulyar uglevodorodlar yoki ularning hosilalari deb qaralib, to'yingan va to'yinmagan sinflarga bo'linadi.

Geterozanjirli yuqori molekulyar birikmalar tarkibiga qanday geteroatom kirishiga qarab kislorodli, azotli, oltingugurtli va element-organik polimerlarga bo'linadi. Polimerlarning bu guruhi ham organik kimyoda qabul qilingan qoidaga binoan nomlanadi.



Elementorganik polimer uch guruhga ajratiladi:

1) Asosiy zanjir noorganik elementlardan tashkil topgan bo'lib, ularning yonida organik element guruhlari joylashadi;

2) Asosiy zanjir uglerod atomlaridan tashkil topgan bo'lib, yon zanjirida azot, kislorod, oltingugurt va galogenlardan boshqa elementlar bevosita uglerod atomlari bilan bog'lanadi;

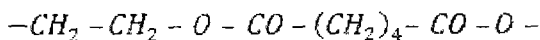
3) Asosiy zanjir organik va anorganik atomlar guruhlaridan hosil bo'lgan polimerlar.

Har qaysi sinflar uchun asosiy zanjir bir xil element atomlaridan tashkil topgan bo'lsa, gomozanjirli polimerlar deb ataladi. Geterozanjirli polimerlarda esa asosiy zanjir turli xil element atomlaridan tashkil topadi. Polimerlarni gomozanjirli va geterozanjirli turlarga ajratganda polimer yon guruhining tarkibi va tuzilishi hisobga olinmaydi.

Masalan, polivinilatsetatda atsetil $-CH_2 - \underset{\substack{| \\ O - CO - CH_3}}{CH} -$
 $CH_2 - CO - O -$ guruh yon zanjirda joylashgan:

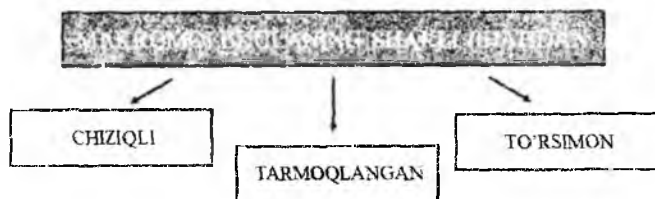
Asosiy zanjir esa faqat uglerod atomlaridan tashkil topgan, shuning uchun bu polimer to'yingan uglevodorodlarning gomozanjirli hosilasiga kiradi.

Polietilenadipinatda esa murakkab efir $-CO - O -$ guruhi asosiy zanjirda joylashgan bo'ladi:



Shuning uchun bunday polimerlar *kislorod saqlagang eterozanjirli polimerlar* deyiladi.

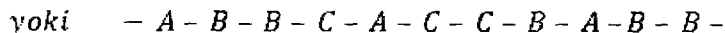
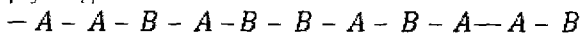
Polimerlar makromolekulasining shakli jihatidan chiziqli (uzunchoq), tarmoqlangan va to'rsimon turlarga bo'linadi.



Chiziqsimon polimerlar makromolekulalarining bo'yi juda uzun, eni bo'yiga nisbatan juda kichik bo'ladi. Ular erituvchida eriydi, temperatura ta'sirida suyuqlanadi. Masalan, sellyuloza (chiziqsimon) makromolekulasining eni bir nanometrdan kichik bo'lgani holda uning bo'yi yuz nanometrdan uzundur. Tarmoqlangan polimerning makromolekulasini, albatta, yon zanjirga ega bo'ladi. Tarmoqlangan polimerlar yon tomonga shoxlangan bo'ladi. Ular erituvchida qiyin eriydi, temperatura ta'sirida

qiyin suyuqlanadi. Masalan, kauchuk va payvand sopolimer. To'rsimon yoki tikilgan yoki uch o'lchamli yoki fazoviy polimerlar bir-birlari bilan ko'ndalang kimyoviy bog'lar orqali birikkan makromolekulyar zanjirlardan tuziladi. Ular erituvchida erimaydi, temperatura ta'sirida suyuqlanmaydi. Masalan, smola, rezina.

Polimerlar monomerlar soniga qarab ham ikkiga bo'linadi. Bir xil tarkibli monomerlardan hosil bo'ladigan makromolekulani *gomopolimerlar* deyiladi. Polimer hosil bo'lishida turli xil monomerlar ishtirok etsa, turli tarkibli bo'g'inlar ko'p marta takrorlansa, bunday polimerlarni *sopolimerlar* deyiladi. Masalan, tarkibi turlicha bo'lgan monomer bo'g'inlarni A,B,C deb ifodalasak, ulardan hosil bo'lgan sopolimerlarning tuzilishi quyidagicha bo'lishi mumkin:



Sopolimerlarning turlari haqida keyingi mavzularda tanishasiz.

1.6. Sanoat ahamiyatiga ega bo'lgan eng muhim polimerlarning kimyoviy tarkibi va tuzilishi

Hozirgi vaqtda sanoat miqyosida yuzlab polimerlar ishlab chiqarilayotganligini ta'kidlash mumkin. Ulardan bir necha o'nlab miqdori katta tonnali hajmda ishlab chiqariladi va turli sohalarda qo'llaniladi. Ishlab chiqarish hajmi bo'yicha birinchi o'rinda polietilen joylashgan bo'lsa, keyingi o'rinlarni ham karbozanjirli polimerlar – polivinilxlorid, polistiro, polipropilen egallaydi. Geterozanjirli polimerlardan fenolformaldegid smolalari, poliefirlar va poliamidlar ko'p miqdorda ishlab chiqariladi.

Sanoat ahamiyatiga ega bo'lgan eng muhim polimerlarning nomi, formulasi, asosiy qo'llanilish sohalari 1.2-jadvalda keltirilgan¹.

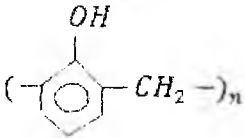
1.2-jadval.

Eng muhim polimerlarning vakillari

Formulasi	Nomi	Qisqartirilgan nomi	Asosiy qo'llanilish sohasi
$(-CH_2 - CH_2 -)_n$	Polietilen	PE	Polimer parda, plastmassa buyumlar

¹Charles E. Carraher, Jr. Polemer Chemistry. 2003, Marcel Dekker, Inc., p. 21-23.

$\begin{array}{c} (-CH_2 - CH -)_n \\ \\ Cl \end{array}$	Poliviniil-xlorid	PVX	Lenolium, rom va quvirlar
$\begin{array}{c} (-CH_2 - CH -)_n \\ \\ CH_3 \end{array}$	Polipropilen	PP	Plastmassa buyumlar, tola
$\begin{array}{c} (-CH_2 - CH -)_n \\ \\ C_6H_5 \end{array}$	Polistirol	PS	Penoplast, plastmassa buyumlar
$\begin{array}{c} (-CH_2 - CH -)_n \\ \\ COOH \end{array}$	Poliakril kislota	PK	Polimer eritmalari
$\begin{array}{c} (-CH_2 - CH -)_n \\ \\ OH \end{array}$	Poliviniil spirit	PVS	Polimer eritmalari
$\begin{array}{c} (-CH_2 - CH -)_n \\ \\ OOCCH_3 \end{array}$	Poliviniil-atsetat	PVA	Yelim
$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ (-CH_2 - C -)_n \\ \\ COOH \end{array}$	Polimetakril kislota	PMK	Polimer eritmalari
$\begin{array}{c} (-CH_2 - CH -)_n \\ \\ COOCH_3 \end{array}$	Polimetilakrilat	PMA	Emulsiya, lok, bo'yoq
$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ (-CH_2 - C -)_n \\ \\ COOCH_3 \end{array}$	Polimetilmetakrilat	PMMA	Organik shisha

$\left(\begin{array}{c} -CH_2 - CH - \\ \\ CN \end{array} \right)_n$	Poliakrilonitril	PAN	Sintetik tola
$\left(-CF_2 - CF_2 - \right)_n$	Politetrafloretilen. Teflon	PTFE	Issiqbardosh plastmassa buyumlar
$\left(-CH_2 - CH = CH - CH_2 - \right)_2$	Polibutadien	PB	Rezina buyumlar, poyabzal
$\left(\begin{array}{c} -CH_2 - C = CH - CH_2 - \\ \\ CH_3 \end{array} \right)_n$	Poliizopren	PI	Rezina buyumlar, poyabzal
$\left(\begin{array}{c} -CH_2 - C = CH - CH_2 - \\ \\ Cl \end{array} \right)_n$	Polixloropren	PXP	Rezina buyumlar, poyabzal
	Polifenolformaldegid	PFF	Plastmassa buyumlar
$\left(-CH_2 - CH_2 - OOC - C_6H_5 - COO - \right)_n$	Poli-etilen-tereftalat	PETF	Sintetik polietir tola, lavsan
$\left[-NH - (CH_2)_5 - CO - \right]_n$	Polikaprolaktam	PKL	Sintetik poliamid tola, kapron

Bu polimerlarning olinishi va xossalari to'g'risida keyingi boblarda ma'lumotlar beriladi. Albatta, eng muhim polimerlarning ro'yxati yuqoridagi jadvalda berilganlar bilan cheklanmaydi. Dastlabki tanishish uchun shular yetarli deb hisobladik.

Nazorat savollari va topshiriqlar

1. Polimerlar kimyosi fani nimani o'rgatadi?
2. Polimerlarning boshqa moddalardan asosiy farqlari nimada?
3. Yuqori molekulyar birlik nima?

4. Polimer nima? Monomer nima? Oligomer nima?

5. Nisbiy molekulyar massasi 500 gacha bo'lgan moddalar odatda ... deb nomlanadi.

6. Nisbiy molekulyar massasi 500 dan katta bo'lgan moddalar odatda ... deb nomlanadi.

7. Nisbiy molekulyar massasi 500 dan 5000 gacha bo'lgan moddalar ... deyiladi.

8. Nisbiy molekulyar massasi 5000 dan katta bo'lgan moddalar ... deyiladi.

9. Makromolekula nima?

10. Polimerlash darajasi nima?

11. Elementar bo'g'in deb nimaga aytiladi?

12. Struktur izomerlar nimani ifodalaydi?

13. Polimerlar haqidagi fan qachondan boshlab rivojlana boshlagan?

14. Polimerlar kimyosining rivojlanish tarixi haqida nimalarni bilasiz?

15. Polimerlar kelib chiqishiga ko'ra qanday sinflarga ajratiladi?

16. Polimerlar asosiy zanjir tuzilishiga ko'ra qanday sinflanadi?

17. Qanday polimerlar tabiiy polimerlar deb ataladi?

18. O'zbekistonda polimerlar kimyosi va fizikasi fani qanday rivojlangan?

19. Polimerlar kelib chiqishiga ko'ra qanday sinflarga ajratiladi?

20. Polimerlar asosiy zanjir tuzilishiga ko'ra qanday sinflanadi?

21. Qanday polimerlar tabiiy polimerlar deb ataladi?

22. Qanday polimerlar sun'iy polimerlar deb ataladi?

23. Qanday polimerlar sintetik polimerlar deb ataladi?

24. Polimerlar makromolekulasining shakli jihatidan qanday sinflarga bo'linadi?

25. Monomerlar soniga qarab nechaga bo'linadi?

26. Sanoat ahamiyatiga ega bo'lgan polimerlardan qaysilarni bilasiz?

27. Molekulyar massasi 180000 va polimerlanish darajasi 2500 bo'lgan polimerning nomi?

28. Molekulyar massasi 276060 va polimerlanish darajasi 3210 bo'lgan polimerning nomi?

29. Molekulyar massasi 214650 va polimerlanish darajasi 4050 bo'lgan polimerning nomi?

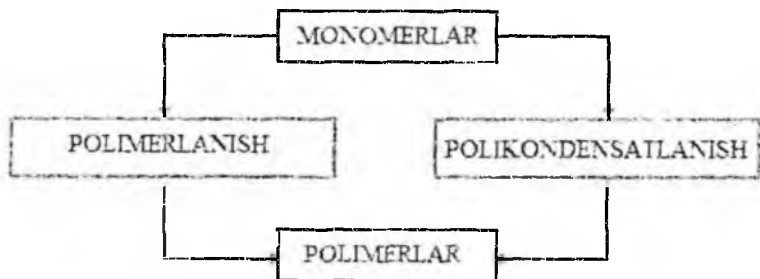
30. Polivinilatsetatning polimerlanish darajasi 3210 bo'lsa, uning molekulyar massasi qancha bo'ladi?

31. Molekulyar massasi 175000 va polivinilxloridning polimerlanish darajasi qancha?

II BOB. POLIMERLAR SINTEZI. POLIMERLANISH REAKSIYALARI

2.1. Polimerlar sintez qilishning asosiy turlari

Yuqori molekulyar moddalarni bir necha usullar bilan hosil qilish mumkin. Buning uchun boshlang'ich modda sifatida quyi molekulyar tabiiy va sintetik birikmalardan foydalaniladi. Bu boshlang'ich moddalar monomerlar deb ataladi. Monomerlarga olefinlar, dienlar, asetilen va uning hosilalari, ba'zi siklik birikmalar, polifunksional moddalar va boshqalar kiradi. Yuqori molekulyar moddalar monomerlardan, asosan *polimerlanish* va *polikondensatlanish* reaksiyalari orqali olinadi:



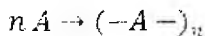
Agar bu ikkala reaksiyaning har birida polimer hosil qilish uchun bir xil monomer ishlatilsa, u holda reaksiya gomopolimerlanish yoki gomopolikondensatlanish reaksiyasi deyiladi. Hosil bo'lgan yuqori molekulyar modda gomopolimer deyilib, uning molekullari bir xil tuzilishdagi monomer bo'g'inlaridan tashkil topgan bo'ladi. Biroq bir xil monomerdan tashkil topgan polimerning fizik-mexanik xossalari cheklangan bo'lib, u xilma-xil talablarga javob bera olmaydi. Turli xossalarga ega bo'lgan va turli talablarga javob beradigan polimer hosil qilish uchun odatda sopolimerlanish va sopolikondensatlanish reaksiyalaridan keng foydalaniladi. Bunday reaksiyalarda ikki va undan ko'p xil monomer ishtirok etadi hamda hosil bo'lgan polimer molekullari har turli monomer bo'g'inlaridan tashkil topgan bo'ladi.

Makromolekuladagi monomer bo'g'inlarining zanjir bo'ylab joylashish tartibi va nisbiy miqdori reaksiya uchun olingan har bir monomerning

reaksiyaga kirishish qobiliyatiga, ularning o'zaro miqdoriy nisbatlariga va reaksiya kechadigan sharoitga bog'liqdir.

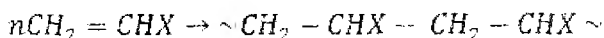
So'nggi yillarda tabiiy va sintetik polimerlarni kimyoviy usullarda *modifikatsiyalash* yoki *polimeranalogik o'zgarishlar* asosida yangi xil polimerlar sintez qilishga alohida ahamiyat berilmoqda. Tabiiy polimerlardan yog'och va paxta sellyulozasi, kraxmal, tabiiy kauchuk, sintetik polimerlardan – polivinilxlorid, polivinil spirt va boshqalarni misol qilib keltirish mumkin.

Bir qancha molekularlarning o'zaro kovalent bog' orqali birikib, yuqori molekulyar modda hosil qilish reaksiyasi *polimerlanish* deb ataladi. Polimerlanish reaksiyasida polimerdan boshqa modda hosil bo'lmaydi. Polimer elementar bo'lakchasining tarkibi monomer tarkibiga aynan o'xshash bo'ladi. Polimerlanish reaksiyalarini umumiy tarzda quyidagicha ifodalash mumkin:



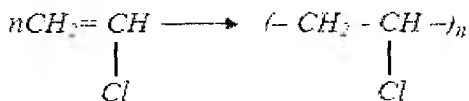
Bu yerda: A – monomer, $(-A-)_n$ – polimer.

Tarkibida qo'sh bog' bo'lgan yoki siklik tuzilishdagi ko'pchilik moddalar polimerlanish reaksiyasiga kirisha oladi. Misol tariqasida, tarkibida bir qo'sh bog' bo'lgan olefinlar va ular hosilalarining polimerlanishini ko'rsatish mumkin:

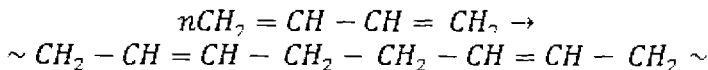


Bu yerda $X - H, CH_3, C_2H_5, Cl, COOH, CN, C_6H_5$ va h.k.

Masalan, vinilxloriddan polivinilxloridning olinishi:



Polimerlanish reaksiyasiga ikki va undan ko'p qo'sh bog'li polienlar, asetilen va uning vinil hosilalari ham kirishadi. Polimerlanish natijasida to'yinmagan bog'lar to'yingan bog'larga aylanadi. Masalan, bir qo'sh bog'li monomer polimerlanganda to'yingan polimer modda hosil bo'ladi. Agar monomerda ikkita qo'sh bog' bo'lsa, bunda ham qo'sh bog'lar soni tobora kamayib boradi. Masalan, butadiendan polibutadien hosil bo'lishini ko'raylik:

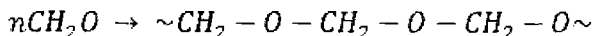


yoki

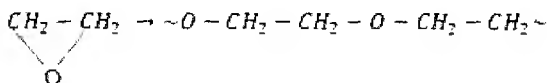


To'yinmagan uglevodorodlarni polimerlash orqali karbozanjirli polimerlar olinadi. Bular orasida sanoat ahamiyatiga ega bo'lgan polietilen, polipropilen, polivinilxlorid, polivinilidenxlorid, polistirol, poliakrilatlar, polivinilatsetat, polibutadien, polixloropren, poliizopren va ularning o'zaro hosil qilgan sopolimerlari ko'plab ishlab chiqariladi.

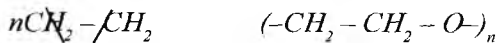
Karbonil, oqsil va qo'sh bog'li boshqa moddalar ham polimerlanish reaksiyasiga kirishadi, natijada geterozanjirli polimerlar hosil bo'ladi. Masalan, poliformaldegid shular jumlasidandir:



To'yingan moddalardan siklik tuzilishga ega bo'lgan ba'zi birikmalargina polimerlanishi mumkin. Kislorod, azot, oltingugurt atomlari orqali bog'langan siklik birikmalar polimerlanganda geterozanjirli polimerlar hosil bo'ladi. Etilen oksiddan polietilenoksid, kaprolaktamdan polikaprolaktam olinishi bunga misol bo'la oladi:

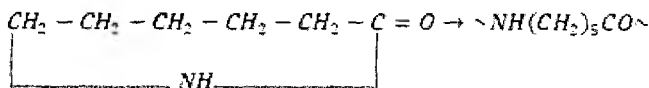


Yoki



O

Yana bir misol, kaprolaktamdan polikaprolaktamning olinishi:

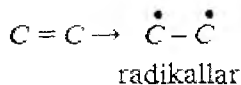


Polimerlanish reaksiyalari tezligi va oraliq birikmalarning tabiatiga ko'ra *zanjirli* va *bosqichli* turlarga bo'linadi. Zanjirli reaksiyalarning bosqichlari tez sodir bo'ladi, jarayonni kerakli vaqtda to'xtatish va oraliq birikmalarni ajratib olish imkoniyati deyarli yo'q. Bosqichli polimerla-

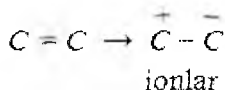
nishda monomer molekularining birikishi asta-sekin davom etadi. Bunday reaksiyani istalgan vaqtda to'xtatish, dimer, trimer, tetramer va oligomer kabi birikmalarni ajratib olish mumkin.

Polimerlanish jarayoni bog'larining o'sishiga olib keladigan markazning tabiatiga va zanjirning o'sish qonuniyatiga ko'ra, polimerlanish reaksiyalari ikki turga bo'linadi:

1) *Radikal polimerlanish* – jarayonini boshlovchi aktiv markaz sifatida initsiator yoki monomer molekulasidagi kimyoviy bog'ni gomolitik parchalanishi natijasida hosil bo'lgan erkin radikal qatnashadi.



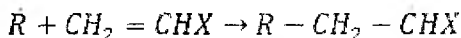
2) *Ionli polimerlanish* – jarayonini boshlovchi aktiv markaz sifatida qo'sh bog'ning geterolitik parchalanishi natijasida hosil bo'ladigan ionlar yoki ion-radikallar asosiy omil hisoblanadi.



Radikallar yoki ionlar aktiv zarrachalar bo'lib, ularga birin-ketin yuzlab, minglab monomer molekularining birikishi natijasida makromolekular hosil bo'ladi.

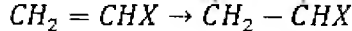
2.2. Radikal polimerlanish. Termik, fotokimyoviy, radiatsion, kompleks-radikal polimerlanish

*Radikal polimerlanish*da aktiv markaz juftlanmagan bir yoki ikki elektron, ya'ni erkin radikal ta'sirida vujudga keladi. Erkin radikallarda juftlanmagan elektron borligi tufayli ular har xil monomerlar bilan reaksiyaga shiddatli kirishadi va natijada o'sish qobiliyatiga ega bo'lgan aktiv markaz hosil bo'ladi:

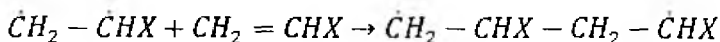


Polimerlanish reaksiyasi qizdirish yo'li bilan olib borilganda *termik polimerlanish* sodir bo'ladi va aktiv markazning paydo bo'lishi asosan quyidagicha boradi:

'T.M.Babayev. Yuqori molekulyar birikmalar. – Toshkent. 2016: Fan va texnologiya, 58 b.

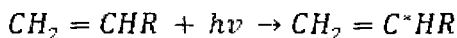


Buning natijasida monomer molekulasida biradikalga aylanib, o'sish reaksiyasi biradikalning ikkala tomoni bo'ylab davom etadi:



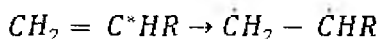
Biroq, bunday termik polimerlanish reaksiyasi avval juda sust borib, temperatura ko'tarilishi bilan ancha tezlashadi. Ba'zi monomerlar esa, jumladan, vinilatsetat, vinilidenxlorid, akrilonitril va shunga o'xshashlar issiqlik ta'sirida mutlaqo polimerlanmaydi. Stirol, metilmetakrilat va ularning hosilalari qizdirilganda ancha tez polimerlanadi.

Nur energiyasi ta'sirida polimerlanish *fotokimyoviy polimerlanish* deyilib, bunda monomer molekulariga nur kvant energiyasi yutilishi natijasida erkin radikal hosil bo'ladi. Bunda bir kvant energiya yutilishi natijasida monomer molekulasida avval aktiv holatga o'tadi:



Bu yerda: $h\nu$ – nur kvant energiyasi bo'lib, u plank doimiysi (h) ni to'liqin tebranish tezligi (ν) ga ko'paytmasiga teng.

Bunday ta'sir natijasida ham aktivlashgan monomer biradikal holga o'tib, so'ngra monoradikal hosil qiladi:



Tarkibida galoid atomi bo'lgan monomerlarda ushbu usul bilan aktiv markazlar hosil qilish mumkin. Masalan, issiqlik ta'sirida mutlaqo polimerlanmaydigan vinilxlorid ultrabinafsha nur ta'sirida -35°C da ham polivinilxloridni hosil qiladi.

Nur ta'sirida kechuvchi polimerlanish jarayonlarining ko'pchiligida nur yuborish to'xtatilgandan keyin ham polimerlanish davom etaveradi. Bunda reaksiya tezligi tobora kamayib, ma'lum vaqtdan keyin reaksiya to'xtaydi. Fotokimyoviy polimerlanishning tezligi, asosan,urning intensivligiga bog'liq. Fotopolimerlanish jarayonida temperaturaning ko'tarilishi zanjirning o'sish tezligini oshiradi, biroq aktiv markaz paydo bo'lish tezligini o'zgartirmaydi. Natijada molekulyar massasi anchagina katta polimer hosil bo'ladi. Monomer molekulari erkin radikalga aylanishi

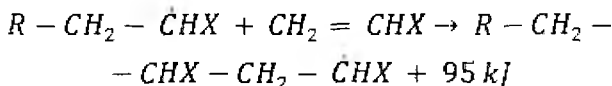
uchun unga ta'sir etadigan nurning to'liq uzunligi 300 nm atrofida bo'lishi kerak.

Aktiv markazning paydo bo'lishi temperaturaga bog'liq bo'lmagani tufayli, bunday moddaning aktivlanish energiyasi juda kam, 16–25 kJ/mol atrofidadir. Fotopolimerlanish jarayonining tezligini oshirish maqsadida sistemaga nur ta'sirida oson parchalanib, radikal hosil qiluvchi birikmalar – sensibilizatorlar qo'shiladi.

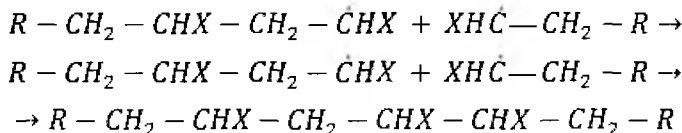
Monomer molekularini α , β , γ nurlari, rentgen nurlari, tezashtirilgan elektronlar va boshqa yuqori energiyali zarrachalar yordami bilan ham radikallashtirish mumkin. Bunday jarayon *radiatsion polimerlanish* deyiladi.

Radiatsion polimerlanish jarayoni boshlanish davrida fotokimyoviy polimerlanish qonunlariga bo'ysunadi. Jarayonning oxirlarida esa bir qancha qo'shimcha reaksiyalar sodir bo'lib, reaksiya mexanizmi juda murakkablashib ketadi. Buning asosiy sababi katta energiyali nurlarning sistemadagi atom, guruh va qo'sh bog'larga murakkab ta'sir ko'rsatishida va ulardagi elektron bulutlarni jiddiy o'zgartirib yuborishidadir.

Erkin radikalli zanjirlarning monomer molekulari bilan to'qnashishiva birikishi natijasida polimer molekulasining uzunligi ortadi. Makromolekula uchlarida erkin radikal bo'lar ekan, molekulaning uzunligi ortaveradi. Polimer zanjirining o'sish vaqtida, monomer tarkibidagi p bog'lar y bog'larga aylanadi. Har bir p bog' y bog'ga aylangan vaqtda taxminan 95 kJ issiqlik chiqadi, shuning uchun ham zanjirsimon polimerlanish ekzotermik reaksiya hisoblanadi:



Polimer molekulasida uchidagi erkin radikal yo'qolsa, polimer zanjiri uziladi. Masalan, o'sayotgan ikki polimer zanjiri o'zining erkin radikallari bilan uchrashib, o'sishdan to'xtaydi:



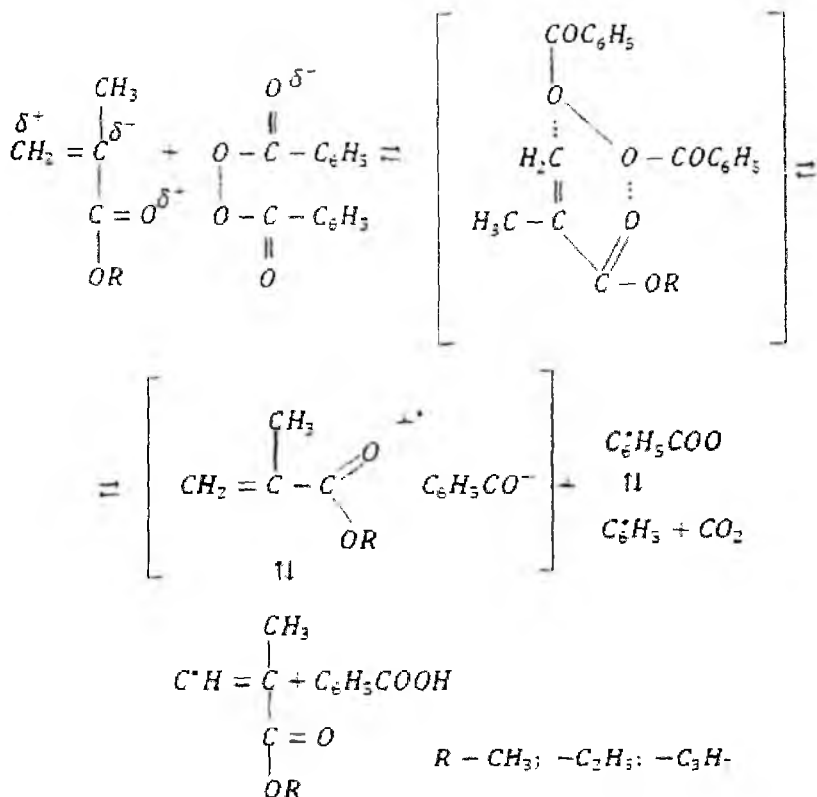
Yuqorida aytib o'tilganidek, issiqlik ta'sirida polimerlanish jarayonining boshlanishi juda ham sekin boradi va jarayonni tezlatish uchun yuqori temperatura talab qilinadi. Shu sababli deyarli barcha monomerlarni polimerlashda reaksiya maxsus *initsiatorlar ishtirokida* olib boriladi. Initsiatorlarning ahamiyati ularning osonlik bilan parchalanishi va erkin radikallar hosil qilishidadir. Aynan shu radikallar polimerlanish reaksiyalarini boshlovchi aktiv markazlar bo'ladi.

Monomerlarning kompleks–radikal polimerlanishi. Hozirgi vaqtda ko'p sinovlardan o'tgan va yetarli xomashyo bazasiga ega bo'lgan polimerlarning xossalari yanada boyitish masalasiga katta e'tibor berilmoqda. Bu borada radikal polimerlanish usuli ham o'z imkoniyatlarini yo'qotgani yo'q, aksincha, fanning so'nggi yutuqlari, ayniqsa, tarmoqlangan zanjirli reaksiyalarni tezligi va initsirlash usullarini takomillashtirish polimer strukturasi yaxshilash va uning fizik–mexanik xossalari oshirish imkonini berishi aniqlandi. Bu hodisa tarkibida kislorod, azot va oltingugurt elementlari bo'lgan vinil monomerlari misolida yaqqol ko'zga tashlanadi. Bunda reaksiya temperaturasi keskin pasaytirib va ikkilamchi reaksiyalarga imkon bermasdan, yuqori bosim va kuchli elektrostatik maydonlardan foydalanib, monomerni kompleks–radikal mexanizmi asosida initsirlash polimer zanjirlarining shakllanishiga sharoit yaratadi.

Kislorod, azot, oltingugurt (geteroatom) atomlari saqlagan akril va vinil monomerlarining radikal polimerlanish jarayoni oraliq metallar tuzlarining oz miqdori ishtirokida olib borilganda monomerlarning metall ionlari bilan kompleks birikma hosil qilishligi aniqlangan. Bunday komplekslar polimerlanish reaksiyalarini nisbatan past temperaturada olib borish imkoniyatini berish bilan bir qatorda, olingan polimerlarning fizik–kimyoviy va mexanik xossalari ijobiy ta'sir ko'rsatadi.

Geteroatom saqlagan monomerlarni radikal initsiatorlar bilan kompleks hosil qilishi natijasida polimerlanishning *donor–akseptor initsirlash* usulining imkoniyatlari ham aniqlangan. Polimerlanayotgan monomer va initsiator orasida kompleks birikma hosil bo'lish mexanizmi, elektronodonor xususiyatli monomerdan elektronoakseptor xususiyatli initsiatorga elektroni ko'chirish va polimerlanish reaksiyasini past temperaturada boshlab, uni oxirigacha kuzatib borish qonuniyatlari ochib berilgan. Keyinchalik monomer va initsiatorlar orasidagina emas, balki turli tabiiatli monomerlar orasida, o'sib borayotgan polimer zanjiri va monomer asosida ham *kompleks donor–akseptor* sistemasi bo'la olishi aniqlangan.

Bir qator kinetik, termodinamok va spektroskopik tadqiqotlar natijasida kompleks-radikal polimerlanishda aktiv markaz hosil bo'lishining quyidagi sxemasi taklif etildi:

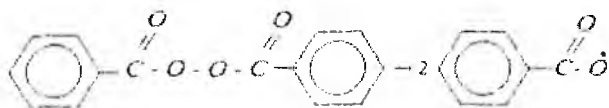


Donor-akseptor o'zaro ta'sirlashuv reaksiyasida ham ionlarning, ham radikallarning hosil bo'lishida muhitning qutbliligi ma'lum miqdorda o'zining ijobiy ta'sirini ko'rsatadi. Tarkibida azot va kislorod saqlagan monomerlarning polimerlanish tezligini oshirish uchun bunday reaksiyalarni qutbli muhitda amalga oshirish mumkinligi tajriba asosida aniqlandi.

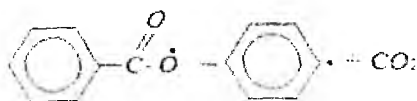
2.3. Radikal polimerlanishni initsirlash, initsiatorlar

Initsiator ishtirokida polimerlanish – radikal polimerlanishning amalda eng ko'p qo'llaniladigan turidir. Shu sababli bu to'g'risida batafsilroq

to'xtalib o'tamiz. *Initsiatorlar* deb mo'tadil qizdirilganda parchalanib, aktiv radikallar hosil qiluvchi moddalarga aytiladi. Ularning parchalanishi kam energiya talab qiladi va polimerlanishni initsirlashda muhim rol o'ynaydi. Initsiatorlar zarrachalari esa polimer molekularining tarkibida kimyoviy bog'lar orqali ulanib qoladi. Shunday initsiatorlarga misol qilib benzoil peroksid va vodorod peroksid, azoizobisbutironitril, anorganik birikmalardan natriy, kaliy, ammoniy persulfatlarni ko'rsatish mumkin¹. Polimerlanish jarayonini boshlab yuborish uchun initsiatoridan monomer massasining 0,1–1 foizi miqdorida qo'shish kifoya. Masalan, benzoil peroksid 60°C temperaturada qizdirilganda erkin elektronli ikkita benzoat radikallari hosil bo'ladi:

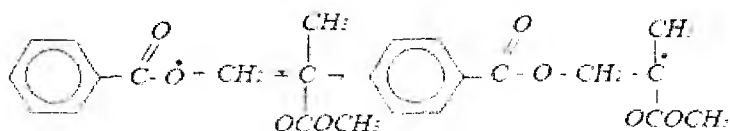


Benzoat radikali parchalanishni davom ettirib, fenil radikalini hosil qiladi:



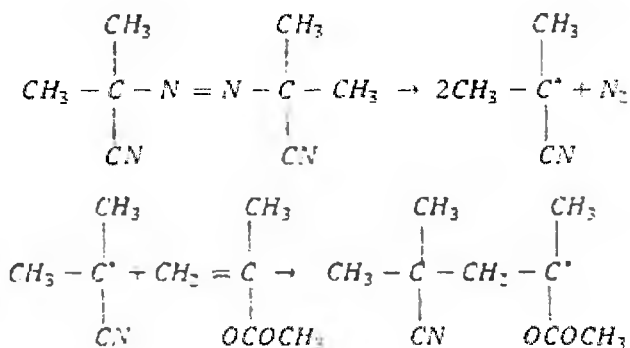
Bu ikkala benzoat va fenil radikallari monomer molekulari bilan birikib, polimerlanishning aktiv markazlarini hosil qiladi

Masalan, metilmetakrilat molekulasida quyidagicha aktiv markazlar hosil qiladi:



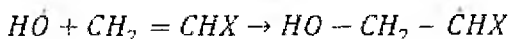
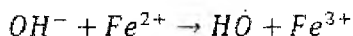
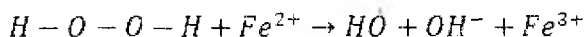
Azoizobisbutironitril ham o'zidan bir molekula azot ajratib, ikki erkin radikal hosil qiladi va vinil monomerlarining polimerlanish reaksiyasini boshlab beradi:

¹John W. Nicholson. The Chemistry of Polymers. The Royal Society of Chemistry, 2006, p. 24

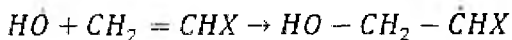
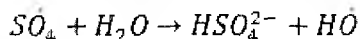
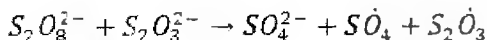


Ba'zan polimerlanish reaksiyasida temperaturani pasaytirishning muhim ahamiyati bor, chunki temperatura qanchalik past bo'lsa, polimer sifatini pasaytiruvchi qo'shimcha reaksiyalar shunchalik kam sodir bo'ladi. Shu maqsadda *oksidlovchi-qaytaruvchi initsiatorlardan* foydalaniladi, chunki ularning uzilish energiyasi juda kam bo'lib, 40–60 kJ/mol-ga tengdir. Oksidlovchi sifatida vodorod peroksid va persulfatlar olinsa, qaytaruvchi sifatida ikki valentli temir tuzlari va tiosulfatlar ishlatiladi.

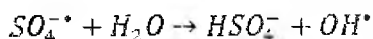
Bu sistemalarda reaksiyani boshlab beruvchi reagent sifatida hosil bo'layotgan erkin radikal-gidroksil guruhining ahamiyati muhimdir:



yoki



Kaliy persulfat $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ning radikal hosil qilish reaksiyalarini quyidagicha ifodalash mumkin:



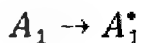
Demak, initsiatorning parchalanishidan hosil boʻladigan radikallar polimerlanish reaksiyalarining aktiv markazlari hisoblanib, initsirlash reaksiyasini boshlaydi.

2.4. Radikalpolimerlanish reaksiyalarining mexanizmi. Ingibitorlar

Hozirgi vaqtda sanoat ahamiyatiga ega boʻlgan polimerlarning deyarli hammasi zanjirsimon polimerlanish reaksiyasi orqali olinadi. Bunday reaksiya yordamida olingan polimer molekullari juda ham uzun, ularning nisbiy molekulyar massasi bir necha ming va hatto millionlarga teng boʻladi. Shunday uzun molekullarning hosil boʻlishi juda tez – sekundning milliondan bir ulushi qadar vaqt ichida sodir boʻladi.

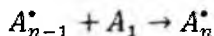
Har qanday zanjirsimon polimerlanish jarayoni uch elementar reaksiyadan: *aktiv markazning paydo boʻlishi, zanjirning oʻsishi va zanjirning uzilishidan* iborat. Initsiator ishtirokida polimerlanish esa toʻrt bosqichda boradi, *inisirlash* bosqichi ham mavjud¹.

1. Aktiv markazning paydo boʻlishi anchagina energiya talab qiladi va sekinlik bilan boradi. Tashqaridan beriladigan energiya yordamida aktivlashtirilgan monomerlardan bir qismi oʻsish qobiliyatiga ega boʻladi, bir qismi esa boshlangʻich holatga qaytadi:



Zanjirsimon polimerlanishning boshlanish davrida erkin radikallar yoki musbat va manfiy zaryadlangan zarrachalar – ionlar aktiv markaz hosil qiladi. Issiqlik, yorugʻlik, ultrabinafsha, rentgen va radiatsion nurlar, peroksid moddalar hamda azo va diazobirikmalar taʼsirida boshlangan reaksiyalar erkin radikalli polimerlanish reaksiyalari jumlasiga kiradi. Katalizatorlar – tuzlar, metallar va ularning organik birikmalari ishtirokida boshlangan ionli polimerlanish reaksiyalari katalizator ishtirokida borganligi uchun *katalitik* polimerlanish ham deyiladi.

2. Polimer zanjirining oʻsishi juda ham oz aktivlanish energiyasi talab qiladi va juda katta tezlik bilan boradi: $A_1^* + A_1 \rightarrow A_2^*$



¹John W. Nicholson. The Chemistry of Polymers. The Royal Society of Chemistry, 2006, p. 25, 26

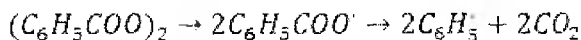
Bu yerda: A_1 – monomer molekulası; A_1^* – monomerning aktiv markazi;

A_2^* , A_3^* – o'sayotgan radikallar; A_n^* – polimer makroradikali.

3. Polimer zanjirining uzilishi katta uzilish energiyasi talab qilmaydi va anchagina tez boradi. Polimer zanjirining o'sish tezligi uzilish tezligidan qanchalik katta bo'lsa, hosil bo'lgan polimer molekulası ham shunchalik uzun, ya'ni polimer molekulasining uzunligi ikkala reaksiyaning tezlik nisbatlariga bog'liq bo'ladi.

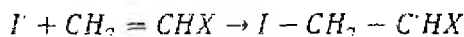
Vinil monomerini initsiator – benzoil peroksidi ishtirokida polimerlanish reaksiyasining bosqichlarini tahlil etamiz.

1. Initsiator molekulasining 60-70°C da parchalanib, *aktiv markaz hosil qilishi*:

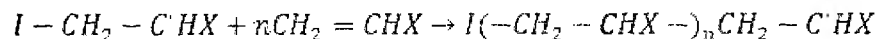


Hosil bo'lgan benzoat yoki fenil radikalini I^* deb belgilaymiz.

2. *Initsirlash*, initsiator radikaliga monomerning birinchi molekulasini birikishi:



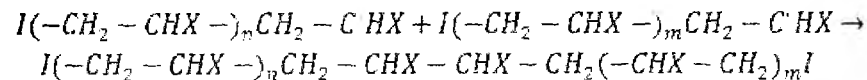
3. *Zanjirni o'sishi*, monomerning birinchi molekulasiga birin-ketin ikkinchi, uchinchi, to'rtinchi va h.k. n chi molekulasining birikishi:



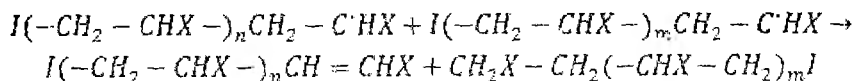
Zanjirning o'sishi natijasida makroradikallar hosil bo'ladi.

4. *Zanjirning uzilishi* ikki xil mexanizm bo'yicha boradi.

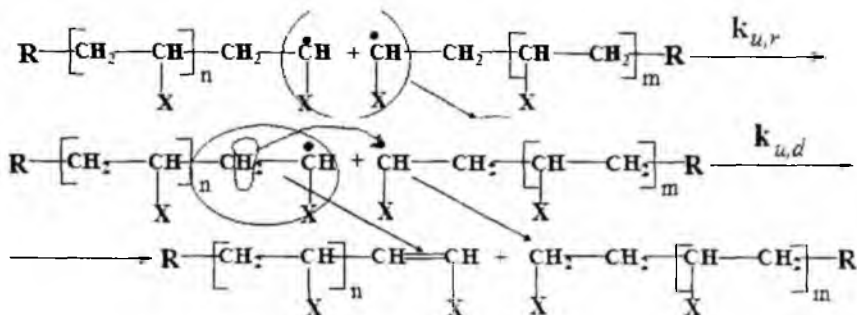
a) *Rekombinatsiya*, makroradikallarning o'zaro birikishi:



b) *Disproporsiya*, bir makroradikaldan ikkinchisiga protonning ko'chishi:

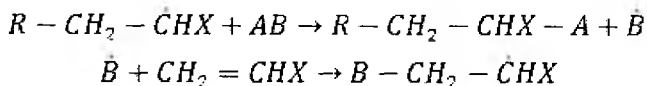


Rekombinatsiya sxemasi¹:



Polimer zanjiri rekombinatsiya natijasida uzilganda molekulyar massa ikkinchi holatga nisbatan kattaroq bo‘ladi.

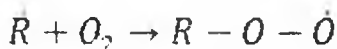
Polimer zanjiri aktiv markazni erituvchiga yoki boshqa biror quyi molekulyar birikmaga *uzatilishi* natijasida ham uzilishi mumkin. Agar polimer radikali to‘yingan modda molekulasi (AB) bilan to‘qnashsa, uni parchalab yuborishi mumkin. Natijada o‘sayotgan polimer radikali to‘yingan moddaning bir qismini birliktirib olib, passiv holatga o‘tadi. To‘yingan moddaning qolgan qismi radikal holiga o‘tib, monomerning yana o‘shish markaziga aylantiradi:



Natijada polimerning o‘sayotgan molekulasi bir necha zanjirlarga bo‘linadi va uning molekulyar massasi kamayadi.

Ba‘zan to‘yingan AB molekuladan hosil bo‘lgan erkin radikal B initsiator rolini bajara olmaydi, ya‘ni qaytadan o‘shish markazini hosil qila olmaydi. Demak, bunday moddalar polimerlanish reaksiyasini sekinlashtiradi va butunlay to‘xtatishi ham mumkin. Polimerlanish reaksiyasini butunlay to‘xtatuvchi moddalar ingibitorlar deb ataladi. Ingibitorlarga gidroksinon misol bo‘la oladi. U o‘shib borayotgan polimer zanjiridan vodorodni tortib olib, semixinonga aylanadi, zanjirda esa qo‘sh bog‘ hosil bo‘ladi:

¹<http://www.pslc.ws/russian/index.htm>

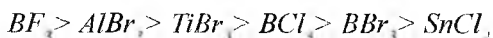


Agar bu radikal aktiv bo'lsa, polimerlanish jarayonida kislorod initsiator rolini o'ynaydi. Agar radikal passiv bo'lsa, ya'ni o'suvchi aktiv markazlar hosil qila olmasa, bu holda kislorod polimerlanish jarayonida ingibitor vazifasini bajaradi.

2.5. Ionli polimerlanish: kation va anion polimerlanish. Katalizatorlar

Monomerlarning katalitik yoki ionli polimerlanish jarayoni katalizatorlar ishtirokida boradi. Katalitik polimerlanishda o'suvchi zanjir uchida kation yoki anion bo'ladi. Ular o'zining musbat yoki manfiy zaryadlarini zanjir bo'ylab uzatish orqali molekulaning o'sishiga imkoniyat tug'diradi. Jarayon katalizatorlarning zanjir uchida qanday ion hosil qilishiga qarab kation va anion polimerlanishga bo'linadi.

Kation polimerlanish. Kation polimerlanish kuchli kislotalar va Fridel-Krafts katalizatorlari ishtirokida boradi, bunday katalizatorlar elektronlarning kuchli akseptorlari hisoblanadi. Fridel-Krafts katalizatorlarining polimerlanish jarayonidagi nisbiy aktivligini quyidagicha ifodalash mumkin¹:

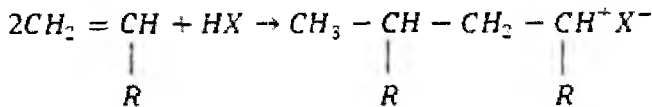


Kation polimerlanish reaksiyasiga kirisha oladigan monomerlarning biror uglerod atomi elektronodonor (elektromusbat) xususiyatli o'rinbosar atomlar yoki guruhlar bilan bog'langan bo'ladi. Bunday monomerlarga misol qilib izobutilen, oddiy viutil efirlari, stirol kabilarni ko'rsatish mumkin.

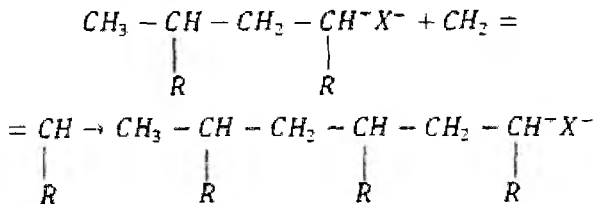
Kation polimerlanish jarayonining nazariy qonunlari birmuncha yaxshi o'rganilgan. Reaksiyaning tezligi polimerlanish muhitining dielektrik doimiysiga bog'liq bo'ladi. Kation polimerlanishning asosiy xususiyatlaridan biri shuki, temperatura pasayishi bilan reaksiyaning tezligi ortib boradi.

Mineral kislotalar va ularning elektron-akseptor tuzlari ishtirokida sodir bo'luvchi kationli polimerlanish reaksiyasida aktiv markazning hosil bo'lishi va initsirlashni quyidagi umumiy sxema bilan ifodalash mumkin:

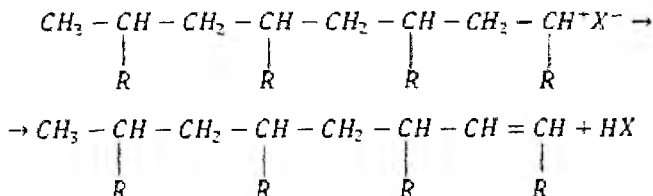
¹Charles E. Carraher, Jr. Polymer Chemistry, 2003, Marcel Dekker, Inc., p. 286.



Bunda hosil bo'lgan kation monomer molekulasiga bilan birikib, zanjirni uzunlashtiradi va o'zining musbat zaryadini keyingi birikkan monomer molekulasiga uzatadi:

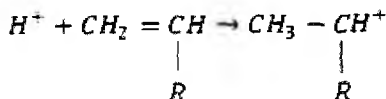
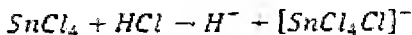


Bu reaksiyada katalizatorning ajralib chiqishi natijasida zanjir uziladi:

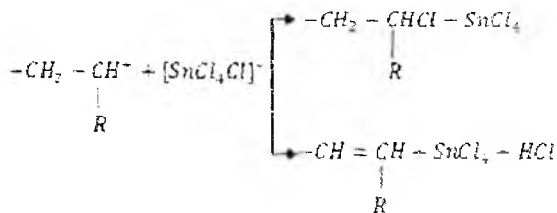


Demak, ionli polimerlanishda zanjir radikal polimerlanishdagidan farq qilib, biror vodorod atomining ajralishi natijasida uziladi.

Kation polimerlanishni quyi temperaturada amalga oshirish uchun ba'zi vaqtlarda monomerning aktivlanish energiyasini kamaytiruvchi moddalar – sokatalizatorlar ishlatiladi. Sokatalizatorlar sifatida suv va mineral kislotalarni ishlatish yaxshi natijalar beradi. Bunda katalizator bilan sokatalizator o'zaro reaksiyaga kirishib, vodorod protoni ajralib chiqadi va bu proton monomer molekulasiga bilan birikib, kation polimerlanishning aktiv markazini, ya'ni karboniy ionini hosil qiladi. Buni quyidagi misolda ko'rish mumkin:



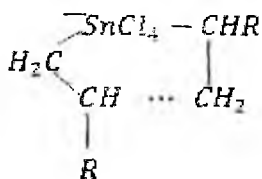
Karboniy ionining anion bilan to'qnashishi natijasida reaksiyon zanjir uziladi va quyidagi reaksiya asosida katalizator ajralib chiqadi.



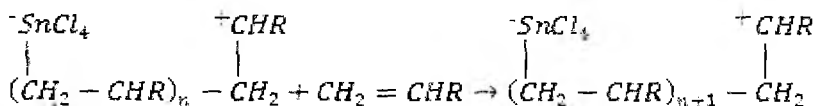
Bu reaksiyada polimerlanish tezligi katalizatorning konsentratsiyasiga to'g'ri proporsionaldir. Polimerlanish darajasi esa monomerning konsentratsiyasiga to'g'ri proporsional bo'lib, katalizatorning miqdoriga bog'liq bo'lmaydi.

So'katalizator qo'shilmaganda polimerlanish jarayoni boshlanishidan oldin katalizator bilan monomer qutblangan kompleks birikma hosil qiladi. O'suvchi zanjir uchidagi karboniy ion (qutblanuvchi moddalar ishtirok etmaganligi uchun) zanjirning ikkinchi uchidagi anion bilan o'zaro ta'sir etishi natijasida polimer molekularining disproporsional uzilishi osonlashadi. Kationli polimerlanish jarayonining mexanizmini quyidagi sxema bilan ifodalash mumkin:

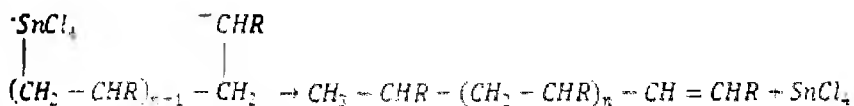
1. Reaksiyaning boshlang'ich davrida katalizator va monomer hosil bo'lgan kompleks keyingi monomer molekulasini bilan birikib, quyidagi shaklni oladi:



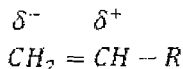
2. Makromolekulaning o'sishi:



3. Zanjirning uzilishi:



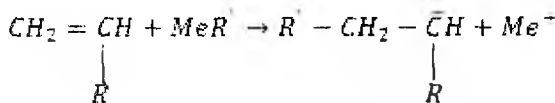
Keltirilgan sxemadan ko'rinib turibdiki, kation polimerlanishda makroionga birikuvchi monomer molekulasidagi qo'sh bog'lar elektron bulutlarining zichligi ortgan bo'lishi lozim:



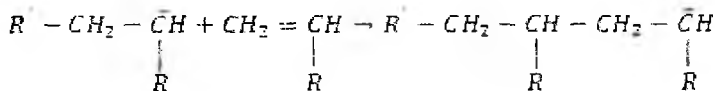
Shunday qilib, o'suvchi makroionning musbat zaryadli uchi har doim monomerdagi elektron zichligi ortiq bo'lgan uglerod atomi bilan, ya'ni CH_2 bilan birikadi va natijada monomerlarning makromolekuladagi joylanishi regulyar, ya'ni «boshi-dumiga» tartibida bo'ladi.

Kation polimerlanish jarayonining aktivlanish energiyasi radikalli polimerlanishning aktivlanish energiyasidan anchagina kam (60-65 kJ/mol) bo'lib, uning qiymati ba'zan manfiy ham bo'ladi. Shu sababli tarmoqlanmagan tuzilishdagi yuqori molekulyar polimerlar 50-70°C temperaturada kation polimerlanish usuli bilan sintez qilinadi.

Anion polimerlanish. Anion polimerlanish katalizatorlari sifatida ishqoriy metallar va ularning amidlari, metall-organik birikmalar, yuqori valentli metall oksidlari va elektronodonor xossalriga ega bo'lgan boshqa moddalar ishlatiladi. Katalizator va monomer molekullari o'zaro reaksiyaga kirishib, anion kompleksini hosil qiladi:

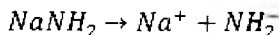


Bu anion kompleksi yangi monomer molekullari bilan birikib, o'zining manfiy zaryadini ana shu monomer molekulasiga uzatadi:

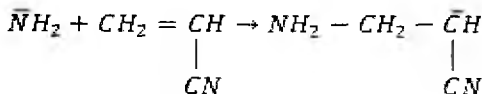


Bu reaksiyada zanjirning uzilishi biror vodorod atomining makroionga birikishi natijasida sodir bo‘ladi. Anion polimerlanishning o‘ziga xos xususiyati shundaki, u past temperaturada ham katta tezlik bilan davom etadi. Temperaturaning pasayishi bilan anion polimerlanish reaksiyasining tezligi orta boradi. Shuning uchun ham reaksiya ba’zi vaqtlarda -50°C va -190°C temperatura oralig‘ida olib boriladi. Misol tariqasida akrilonitrilning natriy amidi ta’sirida ammiakli muhitda polimerlanishini ko‘rib chiqamiz¹.

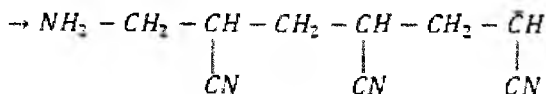
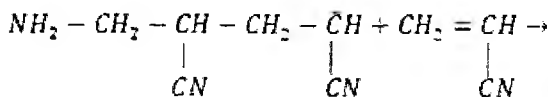
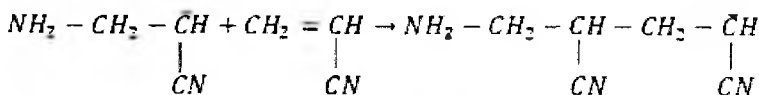
Katalizator:



Aktiv markazning paydo bo‘lishi:

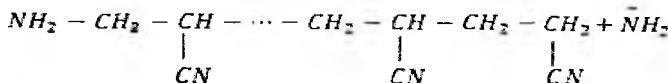
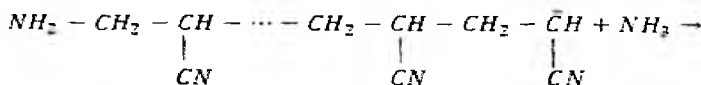


Zanjirning o‘shishi:



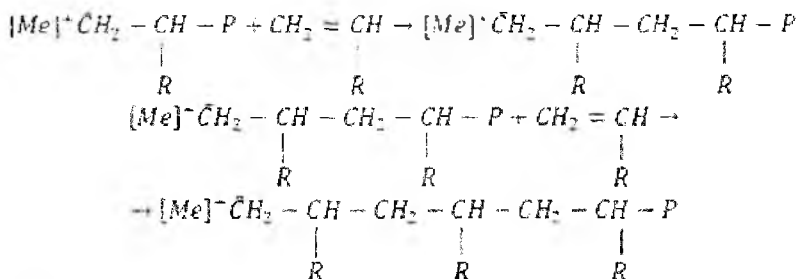
va hokazo.

Zanjirning uzilishi:

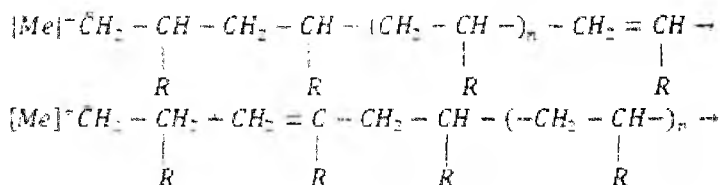


¹Charles E. Carraher, Jr. Polemer Chemistry. 2003, Marcel Dekker, Inc., p. 292

Anion polimerlanishda zanjirni o'sish reaksiyasini quyidagicha tasvirlash ham mumkin:



Shu reaksiya uchun zanjirning uzilishi:

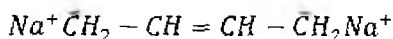


Bu xilda uzilgan polimer zanjiri uchida qo'sh bog' hosil bo'ladi. Katalizator sirtida hosil bo'lgan yangi aktiv markaz qaytadan polimer zanjirini yana o'stirib yuboradi. Anion polimerlanishda ba'zi ma'lum sharoitda zanjir uzilishi va uzatilishi sodir bo'lmaydi. "tirik zanjir" hosil bo'ladi. Monomer va katalizator konsentratsiyalarining ortishi bilan polimerlanish tezligi ham ortadi.

Metall-organik birikmalar ta'sirida polimerlanish qutblangan metall bilan uglevodorod radikali orasidagi bog'ning (Me-Alk) xususiyatiga bog'liqdir. Polimerlanish jarayonida metall ioni karboanionga bog'langan bo'lib, uning o'sishiga ta'sir ko'rsatadi. Alkil radikali esa monomerning makroionga birikishiga ta'sir ko'rsatmasa dastlab birikadigan monomer bo'g'inlarining joylashish tartibiga ta'sir qiladi.

Dastlabki ionning paydo bo'lishini butadienning fenilzopropilkaliy ishtirokida polimerlanishida kuzatish oson. Fenilzopropilkaliy to'q qizil rangli bo'lib, unga butadien qo'shilsa bu rang yo'qoladi. Chunki fenilzopropilkaliyga rang beruvchi kaliy va fenil guruhlar orasiga monomer molekullari birikishi natijasida bu guruhlar bir-birlaridan uzoqlashadi va

rangsizlanadi. Butadienning polimerlanishi odatda natriy metalli ishtirokida borib, dastlab quyidagicha birikma hosil bo'ladi:



Polimerlanish natriy metallining sirtida boradi. Muhitdan ishqoriy metallni chiqarib tashlasak, polimerlanish jarayoni to'xtaydi. Demak, bu holda butadien avval metall sirtiga adsorbilanib qutblanadi va so'ngra karboanion bilan reaksiyaga kirishadi.

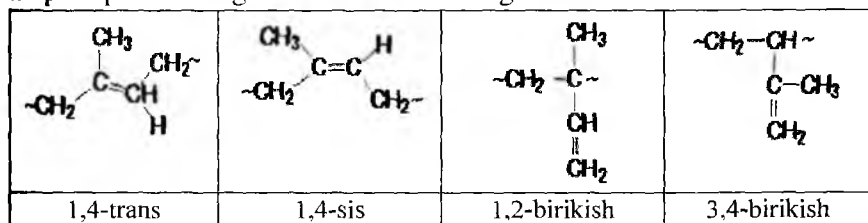
Yuqorida aytilganidek, anion polimerlanish reaksiyasi boshqarilishi mumkin bo'lgan jarayonlar qatoriga kiradi. Masalan, muntazam tuzilishidagi (1–4 tuzilishdagi) polibutadien alfin katalizatorlar (natriy fenil va natriy xlorid) ishtirokida hosil qilinadi. Alfin katalizatorlar ko'rsatadigan ta'siri jihatdan oddiy metall–organik birikmalardan keskin farq qiladi.

Hozir shu narsa aniqlanganki, dastlab alkogolyat bilan natriy xlorid aralash kristallar hosil qiladi va monomer hamda natriy alkili ana shu kristallar sirtiga adsorbilanadi, so'ngra polimerlanish jarayoni boshlanadi. Qattiq jism sirtida polimerlanishda monomer molekulasi orientatsiyalangan holda birikadi va natijada regulyar tuzilishdagi polimer hosil bo'ladi. Monomer molekularining orientatsiyalanishi ularning kristallar sirtida qutblanishidan kelib chiqadi. Umuman, alfin katalizatorlar ta'sirida polimerlanish jarayonlari metall–organik birikmalar ta'sirida polimerlanishga qaraganda tezroq kechadi. Masalan, stirolning natriy amil, natriy izopropilat va natriy xloridaralashmasi ishtirokida polimerlanish tezligi birgina natriy amil ishtirokida polimerlanishga qaraganda 6–10 marta ortiq bo'ladi. Alfin katalizatorlar ishtirokida butadienning polimerlanish tezligi natriy amil ishtirokida polimerlanishga qaraganda 60 marta ko'p bo'ladi, hosil bo'lgan polimerning molekulyar massasi esa 10000 dan 100000 gacha ortadi.

Shuni aytib o'tish kerakki, alfin katalizatorlarning miqdori polimerning molekulyar massasiga ta'sir etmaydi, boshqa xil katalizatorlarning miqdori esa polimerning o'rtacha molekulyar massasi qiymatiga jiddiy ta'sir qiladi. Metall alkili ishtirokida anion polimerlanish jarayonini boshqarish katalizatoridagi bog'larning va erituvchi modda molekularining qutblanishiga ham bog'liqdir.

2.6. Ion-koordinatsion polimerlanish va uning mexanizmi

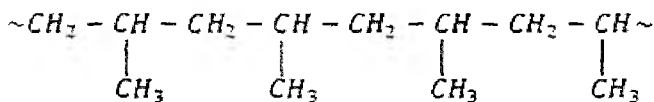
Ion-koordinatsion polimerlanish *stereomuntazam* (fazoviy muntazam) polimerlar sintez qilish imkoniyatini yaratgan ionli polimerlanish usulidir. Bu usulda polimer zanjiriga navbatdagi monomer molekulasi birikishidan oldin, u o'suvchi oxirgi aktiv markaz bilan koordinatsiyalanadi. Dastlab bu usulning katalizatori sifatida litiyorganik (LiR) birikma qo'llanilgan. LiR ishtirokida stereomuntazam poliizopren sintez qilingan. Umuman izopren polimerlanganda 4 xil izomer bo'g'inlar hosil bo'lishi mumkin:



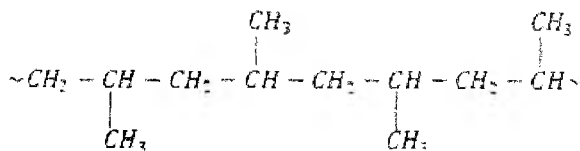
Litiyorganik birikma izoprenning sis- holatdagi shakli bilan koordinatsiyalanadi, shuning uchun faqat sis-izomer bo'g'inlaridan iborat poliizopren sintez bo'ladi.

Sigler va Hatta tomonidan kompleks katalizatorlarning kashf etilishi ion-koordinatsion polimerlanish sohasida qo'lga kiritilgan eng katta yutuqlardan biri bo'ldi. Kristall tuzilishidagi va o'rinbosarlari fazoda tartibli joylashgan polipropilen hamda boshqa poliolefinlar xuddi shunday kompleks katalizator ishtirokida olingan bo'lib, ular *izotaktik* yoki *sindiotaktik polimerlar*, katalizatorlar esa *stereospesifik katalizatorlar* deyiladi. Izotaktik va sindiotaktik polimerlarda uchlamchi uglerod atomlari bilan bog'langan metil guruhlar hamma vaqt bir-biriga nisbatan ma'lum masofada joylashgan va ma'lum fazoviy tuzilishga ega bo'ladi. Ataktik polimerda esa metil guruhlar tartibsiz joylashgan bo'lib, fazoviy tuzilishi muayyan qoidalarga bo'ysunmaydi. Stereomuntazam (izotaktik yoki sindiotaktik) hamda nomuntazam (ataktik) polipropilenning tuzilishi quyida tasvirlangan.

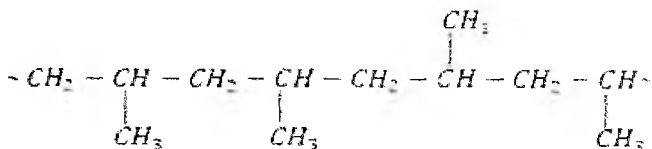
Izotaktik polipropilen:



Sindiotaktik polipropilen:

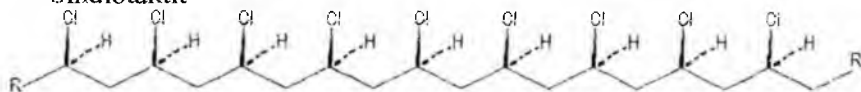


Ataktik polipropilen:

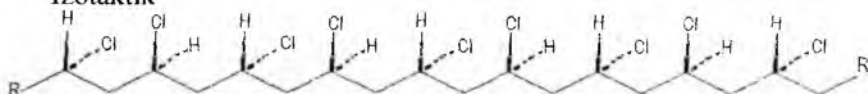


Adabiyotlarda polivinilxloridning fazoviy izomerlari quyidagicha tasvirlangan¹:

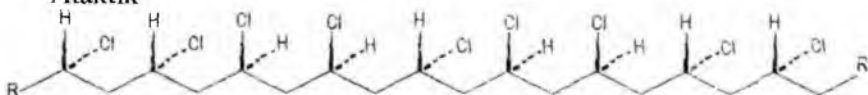
Sindiotaktik



Izotaktik

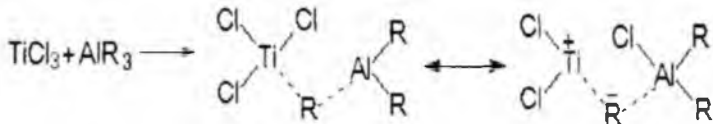


Ataktik

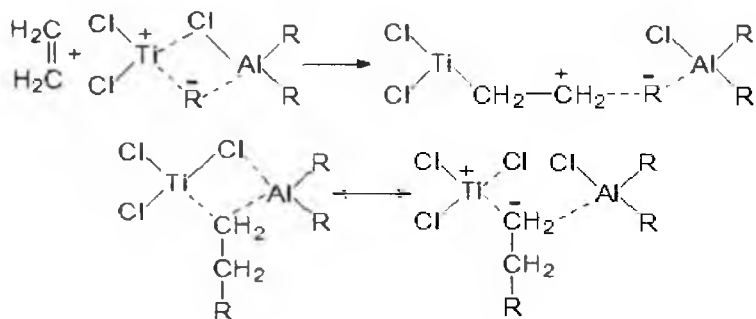


Stereospesifik katalizatorlar kimyoviy elementlar davriy sistema-sining II va III guruhidagi metallarning organik birikmalari hamda IV, V va VI guruh metallarining galogenli tuzlari aralashmasidan iborat. Bunday katalizatorlar orasida eng ko'p tarqalgani trialkilalyuminiy (AlR_3) va titanxloridning (TiCl_4) har xil molyar nisbatdagi aralashmalaridir. Alyuminiy va uning organik birikmalari elektron yetishmovchi moddalar hisoblanib, ular titan xlorid bilan kompleks birikmalar hosil qiladi:

¹Charles E. Carraher, Jr. Polemer Chemistry. 2003, Marcel Dekker, Inc., p. 62



Polimerlanuvchi monomer bu kompleksdagi Al-C bog‘i bilan birikib, zanjirning o‘sh reaksiyasini boshlaydi:



Kompleksdagi aktiv hisoblangan Al-C bog‘i qattiq katalizatorning sirtida bo‘ladi va shu sirtida xemosorbsiya qilingan monomer molekulari bilan uchrashadi. Monomer qo‘sh bog‘idagi elektronlar bilan katalizator sirtining o‘zaro ta‘siri natijasida sodir bo‘ladigan xemosorbsiya jarayoni natijasida monomer qo‘sh bog‘ining elektron bulutlari qayta taqsimlanadi va uning barqarorligi kamayadi. Polimerlanishni initsirlantiruvchi Al-C bog‘i va monomer molekulasini bir-biriga nisbatan katalizator sirtida muayyan holatda joylashgan bo‘ladi. O‘sovchi zanjirga birikish uchun yaqinlashayotgan monomer molekulasining fazoviy holati paydo bo‘layotgan polimer zanjirining konfiguratsion tuzilishiga, katalizatorning tarkibi va sirtining fizik-kimyoviy xossalariga bog‘liq bo‘ladi.

O‘sovchi zanjirga kelib birikayotgan yangidan–yangi monomer molekularining holati o‘zidan ilgari birikkan monomerlarning holatiga o‘xshash bo‘ladi. Bu hodisa izo yoki sindiotaktik tuzilishdagi makromolekulalar hosil bo‘lishida katta rol o‘ynaydi. Agar katalizatorning stereospetsifik xossalari kuchsiz bo‘lsa, u holda sistemada ataktik va izotaktik polimer makromolekularining aralashmasi hosil bo‘ladi.

Aktiv kompleks katalizatorlar hosil bo‘lishida avval trialkilalyuminiy va titanxloridlar o‘zaro reaksiyaga kirishadi, bunda metall ionlari qisman qaytariladi. Masalan, ekvivalent miqdordagi triizobutilalyuminiy va tetraxlorititan o‘zaro reaksiyaga kirishganda titanxlorid hosil bo‘ladi.

Agar kompleks katalizator hosil qilishda oldindan qaytarilgan titantrixlorid ishlatilsa, hosil bo'lgan polimerning tuzilishi boshqacha bo'ladi. Demak, kompleks metall-organik katalizatorlarning aktivligi ularning tarkibigagina emas, balki olinish usullariga ham bog'liqdir. Etilen polimerlanishining kinetik xossalarini tekshirish natijasida, bu reaksiyada katalizatorning eng aktiv tarkibiy qismi titantrixlorid ekanligi, propilenning polimerlanishida esa titantetraxlorid ekanligi aniqlangan. Stereospetsifik polimerlanish jarayonining mukammal tekshirilishi natijasida, uning anionli mexanizm bo'yicha va kompleks katalizatorlar sirtida borishi aniqlangan. Buni quyidagi dalillar bilan isbotlash mumkin:

– alyuminiyalkil va titanalkil birikmalar ayrim-ayrim holda ishlatilganda stereospetsifik katalizatorlik xususiyatini yo'qotadi;

– stereospetsifiklik xususiyati yuqori bo'lgan kompleks katalizatorlarning tarkibida alyuminiy, galogenlar, alkil (aril) guruhlar va to'rt dan kam valentli titanning bo'lishi shartdir;

– stereospetsifik katalizatorlar ishtirokida olingan polimerning tarkibida alkil (aril) organik guruhlar borligi va ularning polimerga alyuminiy-organik birikmalardan o'tganligi aniqlangan;

– polimerning infraqizil spektrida ular makromolekulalarining uchida viniliden guruhlar borligini ko'rsatadi;

– izotaktik polimerlar anionli polimerlanish yo'li bilan 30-70°C larda, izotaktik polivinil efirlar esa kationli polimerlanish jarayoni yordamida -70°C atrofida hosil qilinadi.

Izotaktik polimerlar hosil bo'lish mexanizmini quyidagicha tasvirlash mumkin. Qutblangan katalitik kompleks sirtida monomer molekullari xemosorbsiyalanadi va ularning bir qismi alyuminiy va alkil (aril) orasiga joylashib, polimerlanishning aktiv markazini vujudga keltiradi. Bu jarayonda qutblangan monomer o'zining manfiy zaryadli metilen guruhi bilan alyuminiyga birikadi. Demak, zanjirning o'sishi yangidan-yangi monomer molekularining katalizator metalli (Me) va polimer (R) orasiga «joylashishidan» vujudga keladi. Bunday reaksiyalarda makromolekulaning uzilishi o'suvchi zanjirning vodorod atomini monomer molekulasiga yoki katalizatorga o'tishi natijasida sodir bo'ladi.

Zanjir uzilganda o'sish qobiliyatiga ega bo'lgan aktiv markazlar qayta tiklanadi va yangi reaksiyalarni initsirlashda ishtirok etadi. Zanjirning uzilishi natijasida uning uchida qo'sh bog'lar paydo bo'ladi. Kompleks katalizatorlar uzoq vaqt ishlatilganda polimerlanish tezligining hamda

olingan polimerlar o'rtacha molekulyar og'irligining o'zgarishligi bu katalizatorlarda qayta tiklanish xususiyati borligi isbotlandi.

Ion-koordinatsion polimerlanish jarayonida sistemaga kompleks katalizatoridan tashqari, ba'zi boshqa moddalar qo'shish bilan polimerning o'rtacha molekulyar massasini o'zgartirish mumkin. Bunday moddalarning tarkibida metall-uglerod bog'lari bo'lib, ular katalitik kompleksga o'z anionlarini beradi. Natijada hosil bo'layotgan polimerning molekulyar massasi kamayadi. Masalan, trietilalyuminiy va titantrixloriddan iborat kompleks katalizatorlarga oz miqdorda rux alkil qo'shilsa, katalizatorning stereospetsifik xususiyati o'zgarmaydi, ammo polimerning molekulyar massasi birmuncha kamayadi. Undan tashqari, reaksiya muhitga vodorod kiritish bilan ham polimerning molekulyar massasini kamaytirish mumkin, biroq bunda polimerning stereoregulyarlik xossalari ham birmuncha susayadi.

Xulosa qilib aytganda, polimerlar kimyosi sohasida stereo tartibli polimerlanish jarayonlarining kashf etilishi kimyo sanoatining katta yutuqi bo'lib, hozirda bu jarayon yordamida 1,4-sis-polizopren, kristall polietilen, izotaktik polipropilen, polimetilmetakrilat, polistirool va boshqalar ishlab chiqarilmoqda.

2.7. Polimerlanish jarayonining texnologik usullari

Texnikada polimerlanish jarayonining asosan uch xil usuli, ya'ni blok polimerlanish, erituvchi modda ishtirokida polimerlanish va emulsion polimerlanish usullari keng tarqalgan.

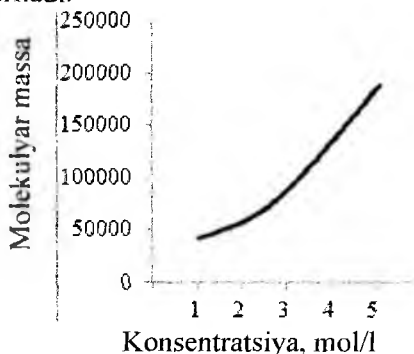
Polimerlanishning blok usuli yoki massada polimerlanish. Suyuq holdagi monomerlarni hech qanday erituvchisiz, yaxlit holda polimerlash usuli blok holda polimerlanish deyiladi. Bu usulda yaxlit va qattiq polimer bloki hosil bo'ladi. uning shakli esa reaksiya olib borilgan idishning shakliga o'xshaydi.

Odatda blok polimerlanish reaksiyasi, ko'pincha organik peroksidlar ishtirokida, qisman esa issiqlik va nur ta'sirida olib boriladi. Bu usulning asosiy kamchiligi shundaki, unda reaksiya muhitning temperaturasini rostitlash va reaksiyada ajralgan issiqlikni hosil bo'lgan polimer blokidan o'z vaqtida yo'qotish qiyin bo'ladi. Buning natijasida polimerlanish reaksiyasi sistemaning har xil nuqtalarida turli temperatura va turlicha tezlik bilan davom etadi. Temperaturaning haddan tashqari ortib ketishi, ayniqsa

idishning o'rtacha qismida polimer zanjirlarini destruksiyalaydi va ularning o'rtacha molekulyar massasini kamaytiradi.

Blok usulida polimerlashning bunday kamchiliklaridan qutulish uchun reaksiyani iloji boricha past temperaturada olib borishga va reaktorning hajmini kichraytirishga harakat qilinadi. Bu usulning yana bir kamchiligi shuki, reaksiya natijasida hosil bo'lgan qattiq va yaxlit polimer namunalari ajratib olish hamda ularni qayta ishlab buyum va pardalarga aylantirish katta qiyinchilik tug'diradi. Shuning uchun ham blok usuli polimerni amalda qayta ishlash talab qilinmaydigan hollardagina ko'proq qo'llaniladi. Jumladan, metilmetakrilatdan polimetilmetakrilat olishda, stirolni polistirolga aylanishida bu usulni qo'llash mumkin. Masalan, samolyotsozlikda ko'p ishlatiladigan material-organik shisha blok polimerlanish usuli bilan hosil qilinadi.

Eritmada polimerlanish yoki lok usuli. Eritmada polimerlanish ikki xil bo'lishi mumkin. Eritmada polimerlanishning birinchi usuliga binoan dastlab olingan erituvchida monomer ham va undan hosil bo'ladigan polimer ham yaxshi erishi kerak. Bu usulda hosil qilingan polimerni eritmadan ajratib olish uchun erituvchi bug'latib yuboriladi yoki polimerni eritmadan cho'ktiriladi.



2.1-rasm. Polistirolning eritmadagi konsentratsiyasi va molekulyar massasining bog'liqligi.

Eritmada polimerlanishning ikkinchi usuliga binoan, olingan erituvchida monomer eriydi, ammo hosil bo'lgan polimer erimaydi va natijada, polimer kukunsimon cho'kma hoida olinadi.

Eritmada olib boriladigan polimerlanish jarayonida temperaturani rostdash imkoniyati bo'lsa ham amalda bu usul unchalik ko'p ishlatilmaydi, chunki birinchidan, bunda erituvchi molekullari reaksiyalarda qat-

nashib, zanjirning tez-tez uzilishi va uzatilishiga sabab bo'ladi. Natijada **hosil bo'lgan** polimerlarning o'rtacha molekulyar massasi kamayadi (2.1-rasm).

Ikkinchidan, hosil bo'lgan polimer tarkibidan erituvchi moddani yo'qotish ancha qiyin, bundan tashqari, erituvchilar oson alangalanadigan moddalar bo'ladi. Bularning hammasi jarayonni ancha murakkablashtirib yuboradi.

Emulsion polimerlanish usuli. Bu usul sanoatda sintetik polimerlar olishda eng ko'p qo'llaniladigan usuldir. Jarayonda monomer, erituvchi, initsiator yoki katalizator ishtirok etadi. Monomer erituvchida erimaydi, initsiator erituvchida eriydi, monomerda erimaydi. Uning afzalligi shundaki, emulsion polimerlanish reaksiyasi past temperaturada ham katta tezlik bilan boradi va hosil bo'lgan polimer molekulasi boshqa usullar bilan olingan polimerlarga qaraganda ko'proq monodisperslik xususiyatiga ega bo'ladi. Bunday polimerlanish jarayonida dispersion muhit sifatida, asosan suv ishlatilib, unda monomerning 7–50 foizli emulsiyasi tayyorlanadi. Monomerning suvdagi emulsiyasini barqaror qilish uchun unga emulgatorlar qo'shiladi.

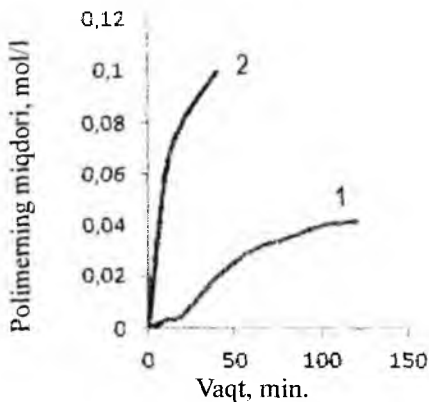
Monomerning suvdagi emulsiyasi zarrachalarning katta–kichikligiga qarab, lateks va suspensyon sistemalarga bo'linadi. Emulgatorlar sifatida deyarli barcha sovunlar, jumladan, ishqoriy metallarning oleat, palmitat, laurat tuzlari, aromatik sulfokislotalarning natriyli tuzi, ayniqsa, natriy-izobutilnaftalin monosulfat (Nekal) ko'p ishlatiladi.

Emulgator modda molekularida, birinchidan, uzun va qutblanmagan uglevodorod zanjiri bo'lsa, ikkinchidan, bu molekular tarkibida qutblanuvchi karboksil va sulfoguruhlar bo'ladi. Ular uglevodorod bilan suv chegarasidagi sirt taranglik kuchini kamaytiradi va monomerning suvda emulsiyalanishini osonlashtiradi. Monomer tomchilarining yupqa emulgator pardalar bilan o'ralishi emulsiyaning barqarorligini oshiradi.

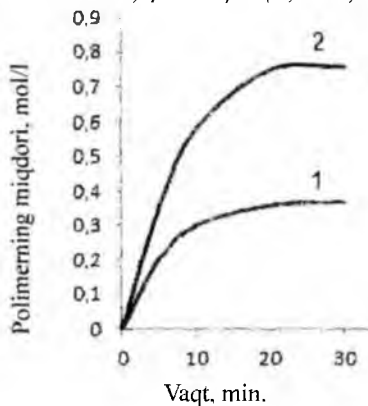
Ma'lumki, sovun suvda kam eriydi, uning asosiy miqdori eritmada agregatlangan mitsella holida bo'ladi. Sovunning mitselladagi molekulari o'zining qutblangan uchi bilan suv fazasiga orientirlangan, uglevodorod molekulari esa mitsellaning ichki qismiga – monomerlar tomoniga joylashgan bo'ladi. Emulsion polimerlanishning initsiatorlari sifatida suvda eruvchan persulfat, perborat, vodorod peroksid va shunga o'xshash moddalar ko'p ishlatiladi (2.2., 2.3-rasmlar).

Bunday polimerlanish jarayonining regulyatori sifatida (ya'ni muhitning pH turg'unligini va emulsiyaning barqarorligini oshiruvchi moddalar sifatida) bikarbonatlar, fosfatlar va atsetat tuzlari ishlatiladi. Yuqorida

aytib o‘tilganlarga binoan, avval monomerning suvdagi emulsiyasi hosil bo‘lib, uning polimerlanishi natijasida polimer lateksi hosil bo‘ladi.



2.2-rasm. Metilmetakrilatning emulsion polimerlanish tezligi (0,1 mol/l):
1 – emulgatorsiz polimerlanish; 2 – kaliy palmitat ishtirokida polimerlanish; initsiator – kaliy persulfat (0,17%) $t = 40^{\circ}\text{C}$.



2.3-rasm. Metilmetakrilatning emulsion polimerlanish tezligining emulgator kontsentratsiyasiga bog‘liqligi. Emulgator kontsentratsiyasi, mol/l:
1 – 0,38; 2 – 0,87.

Bunday latekslar texnikada to‘g‘ridan-to‘g‘ri ishlatilishi ham mumkin. Lateksdan polimerni ajratib olish uchun unga maxsus cho‘ktiruvchi moddalar-elektrolitlar qo‘shiladi. Emulsion polimerlanishning kinetik xususiyatlarini tekshirish shuni ko‘rsatadiki, emulgator emulsiyaning barqa-

rorligini oshiribgina qolmasdan, balki reaksiyaning mexanizmiga ham ta'sir ko'rsatadi. Emulgatorning konsentratsiyasi ortishi bilan polimerlanish jarayonining tezligi ham ortadi.

Suvda erimaydigan monomerlar, agar emulgator ishlatilmasa, initsiator qo'shilgan suvda ham polimerlanish reaksiyasiga uchramaydi. Emulsion polimerlanish jarayonida reaksiya tezligining va polimer o'rtacha molekulyar og'irligining oshishi bunday sharoitlarda zanjirning uzilish reaksiyalari kam sodir bo'lishidan dalolat beradi. Zanjir, asosan o'suvchi makroradikallarning o'zaro to'qnashishi natijasida uziladi.

Emulsion polimerlanish usulining ikkinchi turi *suspension polimerlanish* deyilib, lateks polimerlanish usulidan hosil bo'ladigan polimer zarrachalarining yirikligi bilan farqlanadi. Bu usul bilan polimerlanishda ham monomer va erituvchi ishtirok etadi. Monomer ham, hosil bo'lgan polimer ham erituvchida erimaydi, initsiator monomerda eriydi, erituvchida erimaydi. Bunday reaksiyalarda initsiator sifatida benzoil peroksid va diazobirikmalarning ayni monomerdagi eritmasi ishlatiladi. Suspenziyaning barqarorligini oshirish uchun suvda eruvchan stabilizatorlar, jumladan, polivinil spirt yoki jelatina qo'shiladi. Reaksiya natijasida hosil bo'lgan polimer donalari yoki «marvaridlar» ning yirikligi reaksiya idish ichiga o'rnatilgan qorgichning aylanish tezligiga bog'liqdir. Qorgichning tez aylanishi monomer tomchilarini maydalab yuboradi va natijada mayda zarrachali polimer hosil bo'ladi. Initsiator monomer tomchilari ichida erigan holda bo'lganligi uchun bunday jarayonni tomchi ichidagi blok polimerlanish deb ham qarash mumkin. Texnikada emulsion polimerlanish usulining keng qo'llanishining asosiy sabablari birinchidan, reaksiyada ajraladigan issiqlikni kamaytirish imkoniyati bo'lsa, ikkinchidan, bunda ajoyib xossalarga ega bo'lgan polimerlar hosil bo'ladi. Uchinchidan, bu usulda kukunsimon yoki donador polimer hosil bo'lib, uni ajratib olish, tozalash va sanoatda buyumlar olish uchun qayta ishlash ancha oson bo'ladi.

Nazorat savollari va topshiriqlar.

1. Polimerlar sintezining asosiy usullari qaysilar?
2. Polimeranalogik o'zgarishlar deganda nimani tushunasiz?
3. Zanjirli reaksiyalar deganda qanday reaksiyalar tushuniladi va u necha bosqichdan iborat bo'ladi?

4. Polimerlanish reaksiyalarining qanday xususiyatlari mavjud?
5. Radikal polimerlanish reaksiyalari nima va qanday hosil bo'ladi?
6. Radikal polimerlanish reaksiyalarida radikallar qaysi usullar bilan hosil qilinadi?
7. Radikal polimerlanish reaksiyalarida zanjir uzatish reaksiyalarining ahamiyati qay darajada bo'ladi?
8. Monomerlarning kompleks-radikal polimerlanishi qanday hosil bo'ladi?
9. Donor-akseptor inisirlash mexanizmi qanday moddalar ishtirokida va qanday sodir bo'ladi?
10. Radikal polimerlanish reaksiyalari va monomerlarning kompleks-radikal polimerlanishlari qanday amaliy ahamiyatga ega?
11. Metilmetakrilatning peroksid benzoil ishtirokida radikal polimerlanish mexanizmini yozing.
12. Akrilonitrilning kaliy persulfat ishtirokida suvli muhitda radikal polimerlanish mexanizmini yozing.
13. Kation polimerlanishda qanday monomerlar va katalizatorlar qo'llaniladi?
14. Anion polimerlanishda qanday monomerlar va katalizatorlar qo'llaniladi?
15. Kation polimerlanish jarayonining aktivlanish energiyasi radikalli polimerlanishning aktivlanish energiyasidan kami yoki ko'pmi? Bu nimaga olib keladi?
16. Sigler va Hatta kompleks katalizatorlar kashf etilishinin gpolimerlanish reaksiyalaridagi ahamiyati nimada?
17. Nima sababdan ion-koordinatsion polimerlanish sodir bo'ladi?
18. Radikal, kation, anion va ion-koordinatsion polimerlanishning afzalliklari hamda kamchiliklarini solishtiring.
19. Massada, suspenziyada va emulsiyada polimerlanish usulida monomer, erituvchi va initsiatordan iborat sistema qanday holatda bo'ladi?
20. Massada, suspenziyada va emulsiyada polimerlanish usullarining afzal-liklari hamda kamchiliklarini solishtiring.

III BOB.

POLIMERLANISH KINETIKASI VA TERMODINAMIKASI

3.1. Radikal polimerlanish kinetikasi. Polimerlanish reaksiyalarining monomer va initsiator bo'yicha tartibi

Kimyoviy kinetika – reaksiya tezligi va unga ta'sir etuvchi omillar to'g'risidagi ta'limotdir. Kimyoviy reaksiyalarning asosiy kinetik tenglamasi, ya'ni massalar ta'siri qoniniga muvofiq radikal polimerlanish reaksiyasining tezligi reaksiyada qatnashuvchi moddalar – monomer va initsiatorning konsentratsiyasiga to'g'ri proporsionaldir. Radikal polimerlanish reaksiyasining umumiy kinetik tenglamasi quyidagi ko'rinishga ega:

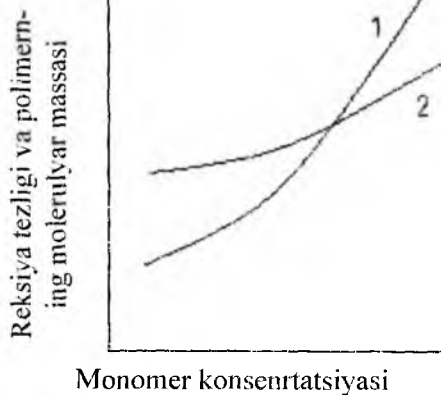
$$v = k[M]^n[I]^m$$

Bu yerda: v – polimerlanish reaksiyasining umumiy tezligi, k – reaksiyaning tezlik konstantasi, n – reaksiya tezligining monomer bo'yicha tartibi, m – reaksiya tezligining initsiator bo'yicha tartibi.

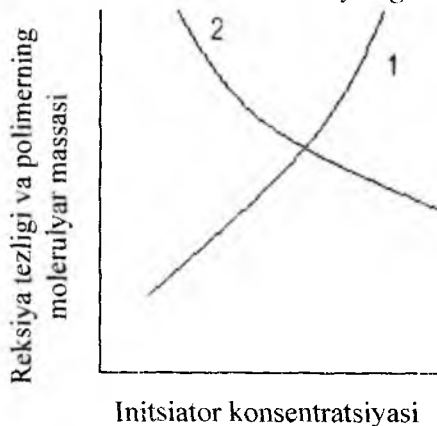
Demak, polimerlanish reaksiyasining tezligi avvalambor monomer va initsiatorning konsentratsiyasiga bog'liq. Bog'liqlik quyidagi ikkita farazlar bilan aniqlanishi mumkin: 1) Polimerlanish boshlanishi bilan radikallar konsentratsiyasi tezda qandaydir qiymatga yetadi va keyinchalik o'zgarmasdan qoladi (statsionar holatga erishiladi). Bodenshteynning statsionarlik prinsipiga asosan radikallarning hosil bo'lish tezligi ularning yo'qolish tezligiga teng. 2) Makroradikallarning reaksiyon qobiliyati polimerlanish darajasiga bog'liq emas. Flori prinsipiga asosan funksional guruhning kimyoviy aktivlari uning molekulyar massasiga bog'liq emas.

Kinetik tadqiqotlarning dastlabki vazifasi – reaksiyalarning monomer va initsiator bo'yicha tartiblarini aniqlashdan iborat. Monomer va initsiator konsentratsiyasi ortganda polimerlanish reaksiyasining tezligi ham ortadi (3.1 va 3.2 rasmlar).

Monomer konsentratsiyasi ortganda har bir aktiv markazga birikuvchi molekulalar soni ortadi, shuning uchun polimerning molekulyar massasi ham ortadi. Radikalli polimerlanishda initsiator miqdorining muhim ahamiyati bor. Initsiator miqdorining ortib borishi va uning parchalanishi natijasida aktiv markazlar soni ko'payib, polimerlanish tezlashadi, polimerning molekulyar massasi esa kamayadi.



3.1-rasm. Polimerlanish tezligini (1) va polimerning molekulyar massasini (2) monomer konsentratsiyasiga bog'liqligi.



3.2-rasm. Polimerlanish tezligi (1) va polimerning molekulyar massasining (2) initsiator konsentratsiyasiga bog'liqligi.

Jarayon boshlarida, ya'ni polimerlanish unumi taxminan 10% gacha bo'lganda polimerlanish reaksiya tezligining vaqtga bog'liqligi chiziqli ko'rinishga ega. Aynan shu oraliqda polimerlanish unumi bilan vaqtning bog'liqligi orqali polimerlanishning monomer va initsiator bo'yicha tartiblarini aniqlash mumkin. Buning uchun *dilatometrik* usul bilan tajriba bajarish tavsiya etiladi.

Polimerlanish reaksiyasida monomer zichligining ortib borishi polimerlanish jarayonining tezligini kuzatishga imkon beradi va bunday tekshirishlar *dilatometr* deb ataladigan asboblarda bajariladi. Dilatometrda ingichka shisha naydagi reaksiya moddasi sathining o'zgarishi aniqlanadi, chunki monomer polimerga aylanganda har doim uning hajmi kamayadi. Polimerlanish jarayonida monomerlardagi qo'shbog'larning uzilishi va molekula o'lchamlarining kattalashishi natijasida uning zichligi ortadi. Polimerning zichligi, monomerning zichligidan har doim katta bo'ladi (3.1-jadval).

3.1-jadval.

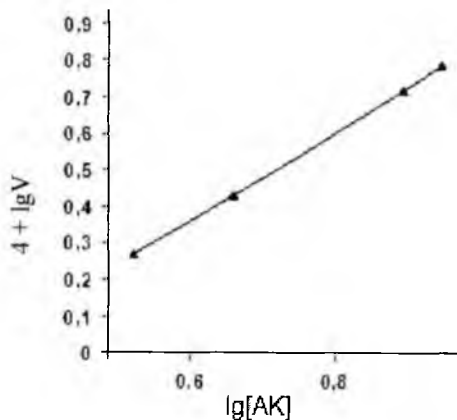
Ba'zi monomerlar zichligi va hajmining polimerlanish natijasida o'zgarishi

Monomerlar	Monomerning zichligi, g/mm ³	Polimerning zichligi, g/mm ³	Polimerlanish natijasida hajmning kamayishi, % hisobida
Akilonitril	0,797	1,17	31,0
Metilakrilat	0,932		1,19 20,6
Metilmetakrilat	0,94	1,19	21,2
Stirol	0,907	1,06	14,7
Vinilxlorid	0,919	1,38	34,4
Vinilidenxlorid	1,22	1,71	28,6

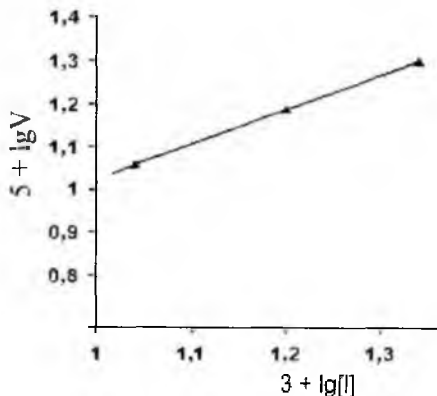
To'liq polimerlanish holatida hajmning kamayish ko'rsatkichini asos qilib, vaqt davomida polimerlanish unumi va tezligi hisoblanadi. Reaksiya tezligining logarifmi bilan monomer yoki initsiator konsentratsiyasi logarifmining bog'liqligi chiziqli ko'rinishga ega bo'lib, chiziqning absissalar o'qiga nisbatan hosil qilgan burchagining tangensi monomer yoki initsiator bo'yicha reaksiya tartibiga teng (3.3 va 3.4 rasmlar).

Qo'shimcha jarayonlarsiz sodir etilayotgan reaksiyalarda polimerlanishning monomer bo'yicha tartibi 1 ga teng bo'lishi kerak. Real jarayonlarda esa qo'shimcha reaksiyalar hisobiga bu qiymat 1 dan 1,5 gacha bo'lishi mumkin. Reaksiya tezligini monomer konsentratsiyasi bilan logarifmik bog'liqlik chizig'ining burchak tangensi 1,2 ga teng, initsiator

konsentratsiyasi bilan logorifmik bog'liqlik chizigi bilan burchak tangensi esa 0,5 ga teng.



3.3-rasm. Akril kislotasi radikal polimerlanish tezligining monomer konsentratsiyasiga bog'liqligi.



3.4-rasm. Akril kislotasi radikal polimerlanish tezligining initsiator konsentratsiyasiga bog'liqligi.

Demak, akril kislotasining radikal polimerlanish umumiy tezligi quyidagicha ifodalanadi:

$$v = k[AK]^{1.2}[I]^{0.5}$$

Ushbu ifoda polimer zanjirining bimolekulyar uzilishi sodir etilayotganligini ko'rsatadi va boshqa monomerlarning ham radikal polimerlanish reaksiyalari uchun mos keladi. Monomerlarning ionlanishi, initsiator yoki biror boshqa modda bilan kompleks hosil qilishi, zanjirning monomolekulyar uzilishi kabi holatlarda polimerlanishning monomer va initsiator bo'yicha tartibi keltirilgan sonlardan farq qilishi mumkin.

3.2. Polimerlanish bosqichlari tezliklarining konstantalari

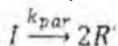
Radikal polimerlanishni kimyoviy initsirlashda (initsiatorlar bilan) initsiatorning parchalanish tezligi hisobga olinadi. Odatda, initsiatorning *parchalanish konstantasi* (k_{par}), *initsirlash energiyasi* va initsiatorning *yarim yemirilish davri* ($\tau_{1/2}$) e'tiborga olinadi. Polimerlanishning istalgan vaqtidagi initsiator konsentratsiyasini quyidagi formula bo'yicha aniqlash mumkin:

$$[I] = [I_0]e^{-k_{par}\tau}$$

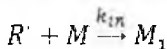
Bu yerda: $[I]$ va $[I_0]$ initsiatorning shu vaqtidagi va boshlang'ich konsentratsiyalari,

τ – polimerlanish vaqti, k_{par} – initsiatorning parchalanish konstantasi.

Initsiatorning parchalanish reaksiyasi:



Initsirlash reaksiyasi:



Bu yerda: M va M_1 – monomer va initsiator birikkan monomer molekullari, k_{in} – initsirlash reaksiyasining tezlik konstantasi.

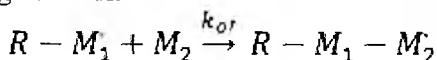
Initsiatorning barcha radikallari initsirlash reaksiyasida qatnashmaydi, chunki bir qismi yonida turgan boshqa radikal bilan birikib qoladi. Polimerlanishning ikkinchi bosqichi, ya'ni initsirlashda qatnashgan radikallarning miqdorini initsiator parchalanganda hosil bo'ladigan umumiy miqdoriga nisbati *initsirlash samaradorligi* (f) deyiladi. Ko'pincha initsirlash samaradorligi $0.6 < f < 0.8$ qiymatlarda bo'ladi.

Initsiatorning parchalanish konstantasi k_{par} , odatda, 10^{-5} - 10^{-4} s⁻¹ qiymatlarga ega bo'ladi. Initsirlash konstantasi k_{in} ning qiymati esa 10 - 10^3 l/(mol·s) atrofida bo'ladi. Binobarin, birinchi bosqichning tezligi ikkinchi bosqichning tezligidan ancha kichik. Bosqichli reaksiyalarning umumiy tezligi sekin boradigan bosqichning tezligi bilan aniqlanadi. U holda initsi-

sirlash tezligi (v_{in}) initsirlash samaradorligi, initsiatorning konsentratsiyasi va parchalanish konstantasi bilan bog'langan:

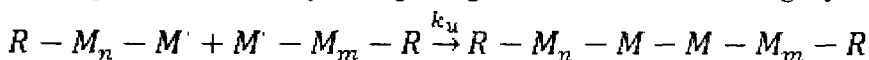
$$v_{in} = 2fk_{par}[I]$$

Polimerlanish reaksiyasining zanjirni o'sishi bosqichida o'sish konstantasi hisobga olinadi:



Zanjirni o'sishi juda tez sodir bo'ladi. O'sish konstantasi, avvalambor, monomerning tabiati va temperaturaga bog'liq bo'lib, uning qiymati 10^2-10^4 l/(mol·s) atrofida bo'ladi. Temperatura ortganda o'sish konstantasining qiymati ham ortadi, natijada polimerlanish reaksiyasining umumiy tezligi ham ortadi.

Zanjirni uzilish reaksiyasining tezligini uzilish konstantasi belgilaydi:



Radikal polimerlanishda uzilishning tezlik konstantasi k_u 10^6-10^8 l/mol·s qiymatlariga ega bo'ladi.

O'sish va uzilish reaksiyalarining tezlik konstantalari polimerlanish reaksiyalarining umumiy tezligini belgilashi bilan bir qatorda hosil bo'layotgan makromolekulalarning tarkibi, tuzilishi va molekulyar massasiga ham ta'sir ko'rsatadi. Radikal polimerlanish reaksiyasi tezligining asosiy tenglamasi bosqichlarning tezliklarini hisobga olgan holda quyidagicha ifodalanadi:

$$v = v_{in}^{0.5} [M] \frac{k_{or}}{k_u^{0.5}}$$

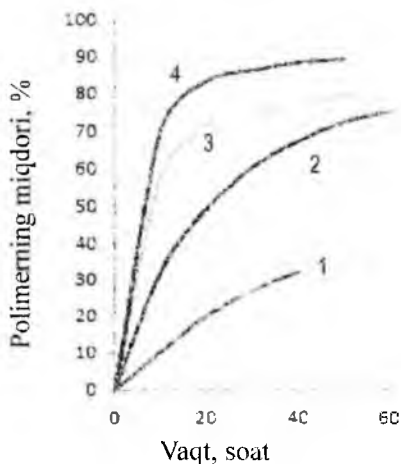
Bu ifodadan kelib chiqadiki, radikal polimerlanishning tezligi birinchi darajali monomer konsentratsiyasiga va kvadrat ildiz ostidagi initsirlash tezligiga to'g'ri proporsionaldir. Initsirlash tezligi initsiator konsentratsiyasiga proporsional ekanligini hisobga olib, radikal polimerlanish tezligining initsiator bo'yicha tartibi 0,5 ga teng deb, e'tirof etiladi.

3.3. Aktivlanish energiyasi

Kimyoviy reaksiyalarining aktivlanish energiyasi moddalarning reaksiyaga kirisha olish holatiga o'tkazish uchun zarur bo'lgan minimal

da polimerlansa, polimerlanish darajasi 10500, 130°C da polimerlansa polimerlanish darajasi 7150 va 150°C da esa 5150 bo'lgan polimetilmetakrilat olinadi.

Polimerlanish jarayonida temperaturaning ko'tarilishi, polimerning o'rtacha molekulyar massasini kamaytiribgina qolmay, undagi quyi molekulyar birikmalar fraksiyasi miqdorini ham ko'paytirib yuboradi. Shuning uchun ham monomerlarni blok usulida polimerlaganda monomer qovushqoqligining ortib borishi va reaksiyada chiqayotgan issiqlikning polimer zanjirlariga salbiy ta'sir etishi polimer molekulyar massasining kamayishiga va polidispersligining ortishiga sabab bo'ladi.



3.6-rasm. Stirolning turli temperaturalarda polimerlanish kinetikasi:
1- 20°C, 2- 100°C, 3- 120°C, 4- 130°C

Polimerlanishni yuqori temperaturada olib borish zanjirda monomer bo'g'inlarining tartibsiz joylashishiga, ya'ni bitta makromolekulaning o'zida monomerlar «dumi-dumiga» va «boshi-dumiga» tartibi bilan birikishiga sabab bo'ladi. Bundan tashqari, yuqori temperaturada makromolekulalar qisman destruksiyanlanadi va natijada polimerning ba'zi fizik-mexanik xossalari yomonlashadi. Bunday destruksiyanlanishda polimerdagi ba'zi oson ko'chuvchi atom va guruhlar ajralib, ularning o'rnida erkin radikallar paydo bo'ladi va natijada tarmoqlangan makromolekulalar hosil bo'ladi.

Polimerlanish reaksiyasi tezligi bilan temperaturaning bog‘liqligi Arrhenius tenglamasi orqali ifodalanadi¹:

$$k = Ae^{-\frac{E}{RT}}$$

Bu yerda: k – polimerlanishning tezlik konstantasi, A – molekula-ning fazoviy tuzilishi va to‘qnashuvlari soniga bog‘liq bo‘lgan konstanta (eksponensial oldi ko‘paytiruvchisi), E – umumiy aktivlanish energiyasi, R – universal gaz doimiysi, T – absolyut temperatura, K.

Aktivlanish energiyasi, moddaning reaksiyon qobiliyatini xarakterlovchi tezlik konstantasi bilan bevosita bog‘langanligi uchun, polimerlanish jarayonining temperaturaga bog‘liq bo‘lgan muhim parametrlaridan biridir. Polimerlanish reaksiyasining umumiy aktivlanish energiyasi quyidagiga teng:

$$E = \frac{1}{2}E_{in} + (E_{o'} - \frac{1}{2}E_{uz})$$

Bu yerda: E_{in} , $E_{o'}$ va E_{uz} – initsirlash, o‘shirish va uzilish reaksiyalarining aktivlanish energiyasi.

Aktivlanish energiyasini Arrhenius tenglamasini logarifmlangandan so‘ng, kamida ikki xil temperaturadagi tezlik konstantalari asosida hisoblab topish mumkin:

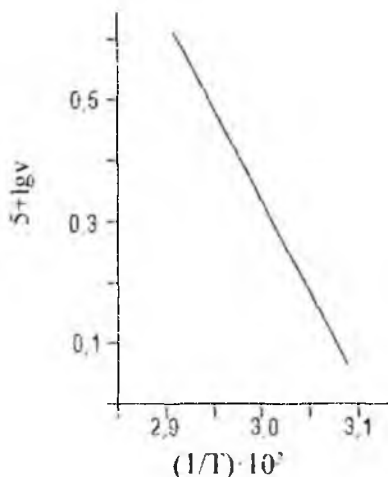
$$E = \frac{4,57T_1T_2(\lg k_1 - \lg k_2)}{T_1 - T_2}$$

Aktivlanish energiyasi grafik usulida ham topilishi mumkin. Buning uchun kamida uch xil (yaxshisi 4-5 xil) temperaturada polimerlanish tezligi aniqlanadi. Tezlik logarifmi va temperatura teskari qiymatining bog‘liqlik grafigi chiziladi (3.7-rasm). Hosil bo‘lgan to‘g‘ri chiziqni absissa o‘qiga nisbatan burchagining tangensi $E/4,57$ ga teng. Shu orqali aktivlanish energiyasini hisoblash mumkin. Initsiatorlar vositasida radikal polimerlanish reaksiyalarining umumiy aktivlanish energiyasi ko‘pincha 80-120 kJ/mol qiymatlarida bo‘ladi.

Kompleks-radikal polimerlanish reaksiyalarining afzalliklaridan biri aktivlanish energiyasining ancha kichik qiymatlarining namoyon bo‘lishidir. Buning sababi kompleks birikmalarning parchalanish energiyasi initsiatorning erkin parchalanish energiyasidan ancha kichikligidir. Natijada qo‘shimcha reaksiyalarining ulushi kamayadi va tartibli poli-

¹Charles E. Carraher, Jr. Polymer Chemistry. 2003, Marcel Dekker, Inc., p. 241.

merlanish reaksiyasini boshqarish mumkin bo‘ladi, hosil bo‘lgan polimerning xossalari yaxshilanadi.



3.7-rasm. Akril kislotasining polimerlanish tezligini temperaturaga bog‘liqligi.

Ultrabinafsha va radiatsion nurlar ta‘sirida boruvchi reaksiyalarda polimerlanish tezligi temperaturaga unchalik bog‘liq bo‘lmasdan, asosan, nurlarning intensivlik darajasiga bog‘liq bo‘ladi va quyidagi tenglama bilan ifodalanadi:

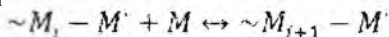
$$v = k\sqrt{I}$$

bu tenglamada: v – polimerlanish tezligi; k – tezlik konstantasi; I – nurning intensivlik darajasi.

Yuqori molekulyar moddalarni sintez qilishda reaksiyaning mexanizmi va kinetik xususiyatlari jarayonning reaksiya sharoitga bog‘liqligini kuzatish, hosil bo‘layotgan polimerning fizik xossalari va kimyoviy tuzilishini aniqlash kabi yo‘llar bilan o‘rganiladi. Sanoatda polimer ishlab chiqarish jarayonlari shu tarzda olingan ma‘lumotlar yordamida takomillashtiriladi.

3.4. Polimerlanish termodinamikasi

Polimerlanish qaytar kimyoviy reaksiyalardan, uning bilan bir vaqtda teskari jarayon – depolimerlanish ham sodir bo'ladi:



Reaksiyon aralashmada hamisha monomerning qandaydir miqdori qoladi, uning muvozanat konsentratsiyasi sistemaning termodinamik tavsiflari bilan bog'liq. Polimerlanishning termodinamik imkoniyati har qanday fizik-kimyoviy jarayonlarniki kabi quyidagi tenglama bilan ifodalanadi:

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

bu yerda: ΔG , ΔH , ΔS – 1 mol monomerni polimerga aylanishida izobar-izotermik potensial (Gibbs energiyasi), entalpiya va entropiyaning o'zgarishi, J/mol yoki kJ/mol; T – absolyut temperatura.

Agar $\Delta G < 0$ bo'lsa monomerning berilgan sharoitda polimerlanishi sodir bo'ladi, $\Delta G > 0$ bo'lganda polimerlanish sodir bo'lmaydi, $\Delta G = 0$ bo'lganda sistema muvozanat holatida turadi. ΔG reaksiyaning muvozanat konstantasi (K) bilan quyidagi tenglama orqali bog'langan:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln K \quad (1)$$

bu yerda: ΔG^0 – standart sharoitda monomer va polimerning izobar-izotermik potentsiallari farqi. Muvozanat holatida $\Delta G = 0$ bo'lganligi uchun:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K \quad (2)$$

Muvozanatning kinetik sharti polimer zanjirining o'sish ($k_{o'}$) va depolimerlanish (k_d) tezlik konstantalarining tengligi bilan aniqlanadi hamda:

$$K = \frac{k_{o'}}{k_d}$$

Hosil bo'layotgan polimerning molekulyar massasi yetarli darajada katta bo'lganda muvozanat konstantasi faqat monomerning muvozanat konsentratsiyasi $[M]$ ga bog'liq:

$$K = \frac{1}{[M]}$$

U holda yuqoridagi tenglamalarga binoan:

$$\Delta G^0 = RT \ln [M] \quad \text{yoki}$$

$$\Delta H^0 - T\Delta S^0 = RT\ln[M] \quad 3$$

Bundan muvozanat temperaturasini va monomerning muvozanatdagi konsentratsiyasini topish mumkin:

$$T = \frac{\Delta H^0 - RT\ln[M]}{\Delta S^0} \quad \text{va}$$

$$\ln[M] = \frac{\Delta H^0}{RT} - \frac{\Delta S^0}{R} \quad 4$$

(2-4) tenglamalardan muvozanat temperaturasi bilan monomer konsentratsiyasining bog'liqligi ma'lum bo'ladi. Berilgan temperaturada polimerlanish monomerning muvozanat konsentratsiyasidan yuqori konsentratsiyalarda boradi.

Polimerlanish jarayonida sistemadagi zarrachalar soni kamayganligi tufayli entropiyaning o'zgarishi $\Delta S < 0$ bo'ladi, bu degani, entropiya omili ΔS polimerlanish uchun emas, aksincha depolimerlanish uchun ishlaydi, ayniqsa, yuqori temperaturalarda. Ko'pchilik vinil monomerlarining polimerlanish vaqtida entropiya o'zgarishi 100-120 J/mol ekanligini hisoblashlar ko'rsatadi. Demak, polimerlanishni amalga oshirish uchun energetik omilga murojaat etish kerak. Uning qiymati $\Delta H < 0$ bo'lib, bir necha kJ/moldan yuz kJ/molgacha o'zgaradi va birinchi navbatda monomerning tabiatiga, polimerlanish qobiliyatiga bog'liq.

Monomerlarning polimerlanish qobiliyati, asosan, ulardagi qo'sh bog'larning joylashishi yoki holatiga, ularni tashkil etuvchi atom, guruh va ularning bog'laridagi elektron bulutlar taqsimlanishiga bog'liqdir. Monomerlarning tuzilishi hamda polimerlanish qobiliyati umumiy nazariy organik kimyoning eng muhim muammolari qatoriga kiradi. Hozirgi vaqtda organik kimyoning bu sohasida shunchalik ko'p eksperimental ma'lumotlar yig'ilganki, ularni nazariy jihatdan tahlil qilib, moddalarning polimerlanish yoki polimerlanmaslik xususiyatlarini oldindan aytib berish mumkin. Amalda polimerlanish entalpiyasi 40 kJ/moldan katta bo'lgan monomerlar xona temperaturasidan yuqoriroq temperaturalarda polimerlanishi mumkin (3.2-jadval).

Ba'zi monomerlarning polimerlanish entalpiyasi (kJ/mol).

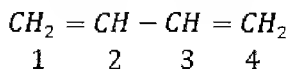
Monomer	-ΔH	Monomer	-ΔH
Etilen	93,2	Stirol	69,1
Vinilatsetat	89,2	Xloropren	67,9
Metilakrilat	78,5	Metakril kislota	66,2
Akril kislota	77,5	Vinilidenxlorid	60,3
Izopren	75,0	Metilmetakrilat	54,5
Butadien	72,5	Izobutilen	52,4
Akrilonitril	72,5	α-Metilstirol	37,7

Jadvaldagi monomerlar polimerlanish entalpiyasining kamayib borishiga, birinchidan, monomerdagi qo'sh bog'ga yondoshgan vodorod atomining o'rni oladigan atom va guruhning ta'siri, ikkinchidan, polimer hosil bo'lishidagi fazoviy qiyinchiliklarning mavjudligi sabab bo'ladi. Masalan, stirol molekulasiningvinil guruhidagiπ-bog'ining elektroni benzoldagi π-bog' elektronlari bilan yondoshgan bo'lib, buning natijasida polimerlanish entalpiyasi etilennikiga nisbatan 24,1 kJ/molga kamroq.

Ba'zi hollarda fazoviy qiyinchiliklar natijasida yo'qalayotgan energiya miqdori shunchalik kattaki, termodinamik nuqtai nazardan monomer polimerga aylanmasligi ham mumkin. Shunday monomerga 1,1-difeniletilen, vinilidenbromid, 1,2-dixloretilenlar misol bo'la oladi.

Demak, xulosa qilib aytganda, monomerning polimerlanish qobiliyati uning sterik (geometrik) tuzilishiga, undagi bog'larning joylashishi va qutblanishiga bog'liq. Masalan, etilen va uning hosilalarida o'rinbosar radikallarning kattalashishi bilan monomerning polimerlanishi uchun qo'shimcha fazoviy qiyinchiliklar tug'iladi. Chunki o'sishga moyil, biroq o'lchamlari katta erkin radikallar monomer molekullari bilan kam to'qnashadi. Ayni vaqtda, monomerdagi o'rinbosar guruhlarning hajmi shunchalik katta bo'lishi mumkinki, unda zanjirning o'sishiga, ya'ni polimer modda hosil bo'lishiga hech imkoniyat qolmaydi.

Qo'sh bog'lar va ular qoshidagi o'rinbosar guruhlarning yondoshishlik ta'siri tarkibida ikki qo'sh bog' bo'lgan moddalarda kuchliroq bo'ladi. Jumladan, butadienda π elektron bulutlar qo'sh bog' atrofida ko'proq va oddiy bog' atrofida kamroq to'planadi:



Bu hol shuni ko'rsatadiki, birikish reaksiyalari, asosan 1 va 4- guruhlar bor joyda sodir bo'ladi. 2- uglerod atomiga o'rinbosar kiritish 3 va 4- uglerod atomlari orasidagi qo'sh bog' aktivligini oshiradi, 1 va 2- uglerod atomlari orasidagi bog' aktivligini esa susaytiradi. Diolefin moddalar, ayniqsa, butadien, izopren, xloropren olefinlarga o'xshab osonlik bilan polimerlanadi. Ular hosilalarining ham polimerlanish aktivligi o'rinbosar guruhning holati va o'lchamlariga qarab o'zgaradi. Masalan, 2- uglerod atomi qoshidagi o'rinbosar monomerning polimerlanish qobiliyatini oshirib yuboradi, 1- uglerod atomi qoshidagi o'rinbosar esa polimerlanish qobiliyatini susaytiradi, ba'zan mutlaqo to'xtatib ham qo'yadi:

$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$	Polimerlanadi
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 = \text{C} - \text{CH} = \text{CH}_2 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	80 marta tezroq polimerlanadi
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	Sust polimerlanadi
$\begin{array}{c} \text{CH} = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH} \\ \qquad \qquad \\ \text{C}_6\text{H}_5 \qquad \qquad \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	Polimerlanmaydi

Divinil hosilalarida esa o'rinbosar sifatida galogen atomlari olinsa monomerning reaksiya qobiliyati alkil va aril guruhlariga olingandagiga nisbatan keskin ortadi, bu holda ham 2, 3- holatdagi galogen o'rinbosarlar monomerning polimerlanish qobiliyatini oshiradi, 1, 4- holatdagilari esa susaytiradi.

Har xil galogen atomlarining o'rinbosarlik xususiyatlari solishtirilganda, tarkibida yod atomi bor bo'lgan monomerlarning polimerlanish qobiliyati kuchli, brom atomi bog'lariniki undan kuchsizroq va xlor atomi borlariniki esa yanada kuchsiz ekanligini kuzatish mumkin, ya'ni mono-

merlarning reaksiyon qobiliyati galogen atomlarining o'lichamlari va manfiy zaryadlarining miqdoriga chambarchas bog'liqdir. Agar izoprenning polimerlanish tezligi shartli ravishda birga teng deb olinsa, undagi metil guruhni galogenlarga almashtirish monomerning polimerlanish tezligini oshiradi (3.3-jadval).

Monomer molekulasida qo'shbog'larning qutblanish darajasi o'rinbosar guruhlarining asimmetrik joylashishiga qarab kuchayib boradi. Masalan, vinilidexloridni polimerlash uchun vinilxloridni polimerlaganga qaraganda anchagina kam energiya talab qilinadi. Dixloretilen va vinilidexlorid o'zaro solishtirilsa dixloretilenning tuzilishi va o'rinbosarlarning qo'sh bog'ga nisbatan simmetrik joylashganligini ko'rish mumkin. Bunday simmetrik moddalarda qo'sh bog'ning qutblanishi kutilmaydi va shu sababli hozirgacha bu moddaning polimeri olinmagan.

3.3-jadval.

Butadien molekulasidagi o'rindosh tabiatining polimerlanish tezligiga ta'siri

Monomerlar	Poli-merlanish tezligi (shartli birlik)	Monomerlar	Poli-merlanish tezligi (shartli birlik)
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 = \text{C} - \text{CH} = \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	1	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 = \text{C} - \text{CH} = \text{CH}_2 \\ \\ \text{Br} \end{array}$	1000
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 = \text{C} - \text{CH} = \text{CH}_2 \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	700	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 = \text{C} - \text{CH} = \text{CH}_2 \\ \\ \text{I} \end{array}$	1500

Xuddi shunga o'xshash, monomerlarning qutblanish shartlari va polimerlanish xususiyatlarini quyidagi misollarda ko'rish mumkin:

Oson polimerlanadi	Polimerlanmaydi
$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{COOH}$	$\text{HOOC} - \text{CH} = \text{CH} - \text{COOH}$
Akril kislota	Malein kislota
$\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) - \text{COOH}$	$\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{COOH}$
Metakril kislota	Krotonkislota

Monomerdagi qo'sh bog'ning qutblanishi natijasida monomer dipol tuzilishiga ega bo'lib qoladi va unda dipol moment vujudga keladi. Masalan, vinilxloridda elektronofil xlor atomining ta'siri ostida elektronlarning zichligi xlor bilan bog'langan uglerod atomiga siljiydi va ma'lum miqdordagi dipol moment vujudga keladi.

Bunday o'rinbosarlarga qarama – qarshi o'laroq aril, alkil, alkoksi guruhlar ba'zi monomerlarning qo'sh bog'laridagi elektron zichligini orttiradi. Bunday monomerlarga propilen, oddiy vinil efirlar, izobutilen va boshqalar misol bo'la oladi. Monomer tarkibidagi qutblanuvchi o'rinbosar guruhlar polimerlanish tezligini oshiribgina qolmay, makroradikallarning tuzilishiga ham ta'sir ko'rsatadi, ya'ni bunday monomer polimerlanganda makromolekulaning so'nggi bo'g'ini ham qutblanib, yangidan–yangi monomer molekulalari unga orientirlangan holda birikadi.

Nazorat savollari va topshiriqlar:

1. Polimerlanish reaksiyalari qanday elementar reaksiyalardan tashkil topgan?
2. Massalar ta'siri qoniniga muvofiq radikal polimerlanish reaksiyasining kinetik ifodasi qanday yoziladi?
3. Kinetik tadqiqotlarning dastlabki vazifasi nimadan iborat?
4. Monomer konsentratsiyasi ortganda polimerlanish tezligi va polimerning molekulyar massasi qanday o'zgaradi?
5. Initsiatorning konsentratsiyasi ortganda polimerlanish tezligi va polimerning molekulyar massasi qanday o'zgaradi?
6. Qo'shimcha jarayonlarsiz sodir etilayotgan reaksiyalarda radikal polimerlanishning monomer va initsiator bo'yicha tartibi qanday bo'ladi?
7. O'sish va uzilish reaksiyalarining tezlik konstantalari nimalarni belgilashi mumkin?
8. Polimerlanish reaksiyalarning aktivlanish energiyasi nima?
9. Initsiator ishtirokida boruvchi polimerlanish jarayonining umumiy aktivlanish energiyasi qanday aniqlanadi?
10. Aktivlanish energiyasining Arrenius tenglamasini izohlang.
11. Polimerlanishning termodinamik imkoniyati har qanday fizik-kimyoviy jarayonlarniki kabi qanday tenglama bilan ifodalanadi?
12. Monomerlarning polimerlanish qobiliyati nimga bog'liq? Misollar bilan izohlang.

IV BOB. SOPOLIMERLANISH REAKSIYALARI

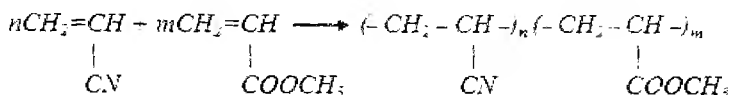
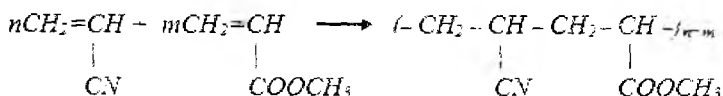
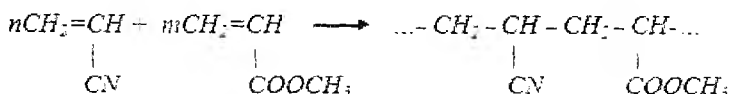
4.1. Sopolimerlanish reaksiyalarining ahamiyati va mohiyati

Ikki va undan ortiq tur monomerlarning birgalikda polimerlanish reaksiyasi *sopolimerlanish reaksiyasi* deb, hosil bo'lgan polimer esa *sopolimer* deb ataladi.

Polimerlarning boshqa materiallarga nisbatan afzalliklari – yetarlicha xomashyo manbasining mavjudligi, sintez qilish va ayniqsa qayta ishlash orqali buyumlar olishning qulayligi, tannarxining arzonligi, yengilligi, murakkab shaklli buyumlar tayyorlash mumkinligi, fizik-mexanik xossalarini keng miqyosda o'zgartirish mumkinligi va boshqalarni yana bir bor ta'kidlagan holda, ularning ba'zi kamchiliklarini ham aytish kerak. Polimerlarning issiqbardoshligi, mexanik puxtaligi yetarli darajada emas, xizmat qilish muddati ham kamroq – issiqlik va quyosh nurlari ta'sirida tez parchalanadi (eskiradi), elektrlanib qoladi, biologik chirimasligi tufayli ekologiyaga salbiy ta'sir ko'rsatadi.

Polimerlarning afzal xossalarini saqlab qolgan holda, kamchiliklarini kamaytirish, yangi xossalarni bag'ishlash maqsadida turli monomerlarning sopolimerlari sintez qilinadi. Sopolimerlanish reaksiyasi istalgan talablarga javob bera oluvchi polimerlar sintez qilishda eng asosiy usul hisoblanadi, chunki bunda monomerlarning son va xillarini, miqdoriy nisbatlarini o'zgartirish orqali turli xossalarga ega bo'lgan sopolimer olish mumkin.

Masalan, poliakrilonitril tola hosil qilish xossasiga ega bo'lgan polimer. Lekin undan olinadigan tolalar mo'rt va yaxshi bo'yalmaydigan bo'ladi. Elastikligini oshirish maqsadida ozroq metilakrilat, bo'yalish xususiyatini yaxshilash maqsadida ozroq itakon kislotasi qo'shib akrilonitrilning sopolimeri olinadi. Akrilonitrilning metilakrilat bilan sopolimerlanish reaksiyasini quyidagicha tasvirlash mumkin:

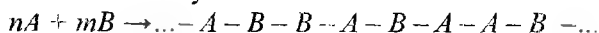


Sopolimerlanish reaksiyasida har qanday monomer ikkinchi komponent sifatida qatnashib, hosil bo'ladigan polimerni o'ziga xos yangi xususiyatlar bilan boyitadi va polimerning fizik-kimyoviy xossalarini o'zgartiradi. Masalan, polimerdagi molekulalararo ta'sir kuchlarini kamaytirish yo'li bilan uning eruvchanligini va elastikligini oshirish amalda ko'p qo'llaniladi. Agar ikki monomerning birgalikda polimerlanish qonunlariga nazar solsak, hosil bo'ladigan makromolekulaning tarkibini aniqlash qanchalik qiyin ekanligini ko'ramiz, chunki reaksiyada qatnashayotgan turli monomer molekulalarining reaksiyaga kirishish qobiliyati turlicha bo'ladi. Shuning uchun ham sopolimerlanish gomopolimerlanishga qaraganda murakkabroq qonunlarga bo'ysunadi va boshqacha kinetik jarayonlar bilan ifodalanadi.

4.2. Sopolimerlanish reaksiyalarining turlari

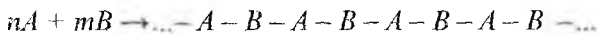
Sopolimer makromolekulasida monomer bo'g'inlarining birikish ketma-ketligiga ko'ra to'rt xil sopolimerlanish reaksiyalari sodir bo'lishi mumkin.

Statistik yoki oddiy sopolimerlanish -- bunda monomerlar makromolekulaga tartibsiz, tasodifiy birikadi:



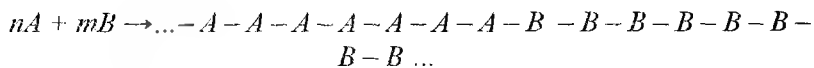
Statistik sopolimerlanish radikal hamda ionli mexanizm bo'yicha borishi mumkin, monomerlarning initsiatorga yoki katalizatorga nisbatan aktivligi yaqin bo'lganda amalga oshadi.

Almashinib keluvchi sopolimerlanish -- bunda monomerlar makromolekulaga birin-ketin almashtirib birikadi:

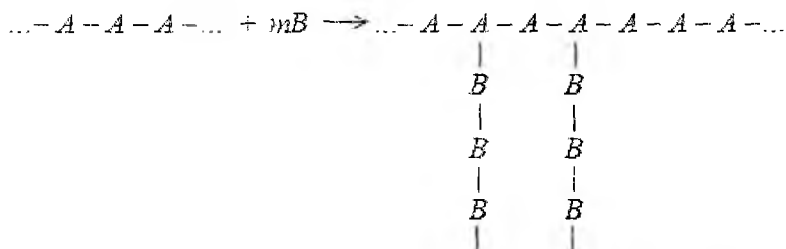


Bunday sopolimerlanish monomerlarning qutbliligi qarama-qarshi bo'lganda sodir bo'ladi.

Blok sopolimerlanish – bunda monomerlar makromolekulaga o'nlab bir xil bo'g'inlar tarzida birikadi:



Payvand sopolimerlanish – bunda bir polimer makromolekulasining yon zanjiriga ikkinchi monomer molekulari payvand bo'lib birikadi:



4.1-rasmda sopolimerlarning turlari tasvirlangan, monomerlar turli rangdagi sharchalar bilan ifodalangan.



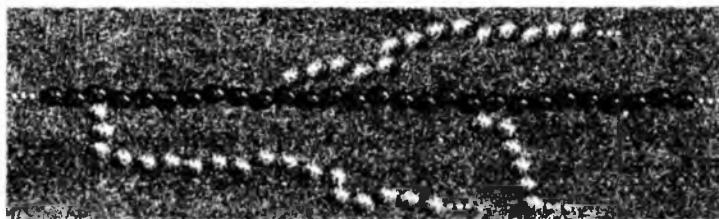
statistik sopolimer



almashinib keluvchi sopolimer



blok sopolimer



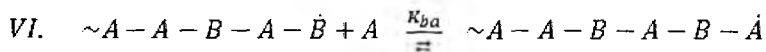
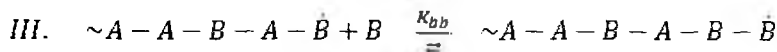
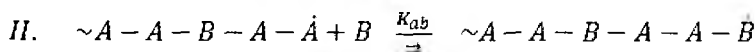
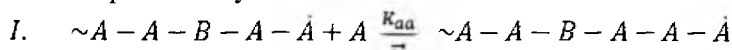
payvand sopolimer

4.1-rasm. Sopolimerlarning turlari.

4.3. Sopolimerlanish konstantlari

Polimerlanish qobiliyati har xil bo'lgan ikki monomer aralashmasini initsiator ishtirokida sopolimerlash natijasida hosil bo'lgan makromolekulalarning tarkibida har ikkala monomer bo'g'inarini ham uchratish mumkin, ya'ni bunda o'suvchi (erkin radikalli) zanjir reaksiyada ishtirok etuvchi monomerlarning har ikkalasi bilan ham reaksiyaga kirishgan bo'ladi.

Sopolimerlanishda A va B monomerlardan erkin radikallar hosil bo'lish tezlik konstantalari K_a va K_b bilan belgilanadi. Ularning qiymati A va B monomerlarning initsirlash tezligiga bog'liq bo'ladi. Sopolimerlanishda zanjirning o'sishi, oddiy polimerlanishdagidan farq qilib, to'rtta reaksiya bilan, bu reaksiyalarning har biri esa o'ziga xos tezlik konstantasi bilan xarakterlanadi. Zanjirning bunday o'sish reaksiyalarini quyidagi sxemalar orqali ifodalaymiz:



Bu sxemalarda sistemada sodir bo'ladigan har bir reaksiyaning tezlik konstantasi «K» harfi bilan belgilangan, jumladan:

K_{aa} – uchida A monomeri bo'lgan o'suvchi polimer radikali bilan A monomer molekulasi orasidagi reaksiyaning tezlik konstantasi;

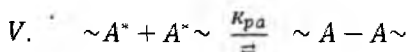
K_{ab} – uchida A monomeri bo'lgan o'suvchi polimer radikali bilan B monomer molekulasi orasidagi reaksiyaning tezlik konstantasi;

K_{bb} – uchida B monomeri bo'lgan o'suvchi polimer radikali bilan B monomer molekulasi orasidagi reaksiyaning tezlik konstantasi;

K_{ba} – uchida B monomeri bo'lgan o'suvchi polimer radikali bilan A monomer molekulasi orasidagi reaksiyaning tezlik konstantasi.

Bu reaksiyalardan qaysi birining tezligi kattaroq bo'lsa, hosil bo'layotgan sopolimerning tarkibi ham, asosan, o'sha reaksiyaga muvofiq keladi.

Sopolimerlanishda ham gomopolimerlanishdagi kabi quyidagi 3 xil uzilish reaksiyalari sodir bo'ladi:



$$VI. \quad \sim B^* + B^* \sim \frac{K_{pb}}{=} \sim B - B \sim$$

$$VII. \quad \sim A^* + B^* \sim \frac{K_{pab}}{=} \sim A - B \sim$$

Bularda:

K_{pb} – uchida A monomeri bo‘lgan ikki polimer radikallarining o‘zaro uchrashib, o‘shishdan to‘xtash reaksiyasining tezlik konstantasi;

K_{pab} – uchida B monomeri bo‘lgan ikki polimer radikallarining o‘zaro uchrashib, o‘shishdan to‘xtash reaksiyasining tezlik konstantasi;

K_{pab} – uchida A va B monomerlari bo‘lgan ikki xil polimer radikallarining o‘zaro uchrashib, o‘shishdan to‘xtash reaksiyasining tezlik konstantasi.

Umuman, sopolimerlanish reaksiyasining boshlang‘ich davrida uzilish reaksiyalari shu davrdagi o‘shish reaksiyalariga qaraganda shunchalik sust boradiki, ular makromolekulaning hosil bo‘lishiga hech qanday ta‘sir ko‘rsatmaydi deyish mumkin.

Shuning uchun ham A va B monomerlarning polimer zanjiriga birkish tezligini quyidagi tenglamalar (1.2) bilan ifodalash mumkin:

$$\frac{d(A)}{dt} = K_{aa}(A')(A) + K_{ba}(B')(A) \quad (1)$$

$$\frac{d(B')}{dt} = K_{bb}(B')(B) + K_{ab}(A')(B) \quad (2)$$

Agar sistemada vaqt birligi ichida paydo bo‘layotgan va sarflanayotgan A radikallar miqdori o‘zaro teng bo‘lsa, ya‘ni A radikallar soni vaqt birligi ichida o‘zgarmasa, bu radikal uchun statsionarlik tenglamalari quyidagicha yoziladi:

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

Xuddi shunday shart bilan B radikalining statsionarlik tenglamasi tuziladi:

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

Bu tenglamalarda:

V_{iA} , V_{iB} – zanjirning A va B monomerlardan bog‘lanish tezligi.

Polimer zanjirining o‘shish davrida A radikalning B radikalga va B radikalning A radikalga o‘tish ehtimolligi (II va IV reaksiyalarga binoan), shu zanjirning uzilish ehtimolligidan ko‘p bo‘ladi. Shuning uchun ham statsionarlik tenglamalar (3) va (4) da polimer zanjirining uzilishini ifodalovchi qismlarni tushirib qoldirish mumkin.

Masalan, A monomerning nisbiy reaksiyon qobiliyati quyidagi nisbatdan:

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

B monomerniki esa:

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

nisbatdan topiladi.

Sopolimerlanish konstantalari yoki monomerlarning nisbiy reaksiyon qobiliyati r_1 va r_2 lar har bir radikalni qanday tezlik bilan "o'z" monomerga va "begona" monomerga birikishini ifodalaydi.

Bu konstantalar bir xil sistemalar uchun o'zgarish qiyamatga ega bo'lib, suv, benzol, katalizator va initsiator moddalar ishtirokida ham o'zgarishmaydi. Reaksiya mexanizmi o'zgarishiga r_1 va r_2 ning qiymatlari o'zgaradi. Shunday qilib, r_1 va r_2 ning qiymatlaridan foydalanib, boshlang'ich monomerlar aralashmasining va hosil bo'ladigan sopolimerning tarkibini oldindan hisoblab chiqarish mumkin. Buning uchun quyidagi tenglamadan foydalaniladi:

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

Bu yerda:

C – reaksiya uchun olingan monomerlarning molyar nisbatlari;

p – sopolimer tarkibidagi monomer bo'g'inlarining molyar nisbatlari.

r_1 va r_2 ning qiymatlarini (6) tenglamaga qo'ysak quyidagi tenglama olinadi:

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

Bu tenglama sopolimerning differensial tarkibi $\left(\frac{d(A)}{d(B)}\right)$ ning aralashmadagi A va B monomerlar konsentratsiyasi bilan bog'ligini, ya'ni sopolimerning tarkibini ifodalaydi. (7) tenglamani integrallasak A_{pol} va B_{pol} aniqlanadigan formula hosil bo'ladi:

$$\frac{A_{pol}}{B_{pol}} = \frac{(A)}{(B)} \frac{r_1(A) + B}{r_2(B) + A} \quad 8$$

Bu tenglamadan ko'rinadiki, sopolimerning tarkibi monomerlararalashmasining tarkibidan farq qiladi va r_1 hamda r_2 ning qiymatlariga bog'liq bo'ladi. r_1 va r_2 ning qiymatini aniqlash uchun odatda, A va B monomerlar aralashmasidan hosil bo'lgan $\left(\frac{(A)}{(B)}\right)$ olimer tarkibini bilish kifoyadir. (8) tenglamadagi ko'paytuvchi $\left(\frac{(A)}{(B)}\right)$ ni tenglamaning chap tomoniga ko'chirilsa va tenglamani umumiy maxraj bilan yoyib yuborilsa, quyidagi tenglama kelib chiqadi:

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

$$r_2 A_{pol}(B)^2 + A_{pol}(B)(A) = r_1 B_{pol}(A)^2 + B_{pol}(A)(B)$$

So'nggi tenglamadagi noma'lumlarni o'ng tomonga o'tkazish va tenglamaning ikkala tomonini $B(A)^2$ ga bo'lishnatijasida r_1 va r_2 lar aniqlanadigan tenglamalar olinadi:

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

Quyida r_1 va r_2 larning har xil qiymatlariga bog'liq bo'lgan IV xususiy holni ko'rib chiqamiz.

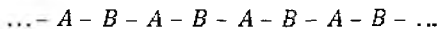
I hol. $r_1 = 1$; $r_2 = 1$, ya'ni ikkala monomerning erkin radikallab har ikki monomer molekularini bir xil tezlik bilan biriktirib oladi. Demak, har bir monomerning erkin radikali "o'z" monomerini ham, "begona" monomerlarni ham bir xil tezlik bilan biriktiradi.

Bu holda (9) tenglamaning o'ng tomoni 1 ga teng, ya'ni sopolimerning tarkibi monomerlararalashmasi tarkibidan farq qilmaydi. Har ikkala monomerning konsentratsiyasi o'zaro teng bo'lganda, polimer zanjirida A va B monomerlar bo'g'ini tartibsiz ravishda takrorlanadi:



II hol. $r_1 \rightarrow 0$; $r_2 \rightarrow 0$, ya'ni har ikkala monomer radikali faqatgina "begona" monomer molekulasini biriktiradi. Bu holda $\frac{A_{pol}}{B_{pol}}$ qiymat 1 ga yaqinlashib, sopolimerzanjirida A va B monomerlar bo'g'inlarining soni bir xil bo'ladi. Demak, sopolimerning tarkibi boshlang'ich monomerlar

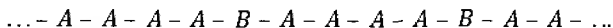
aralashmasining tarkibiga bog‘liq bo‘lmaydi, monomerlarning takrorlanishi esa quyidagi tartibda bo‘ladi:



III hol. $r_1 > 1$; $r_2 \rightarrow 0$ ya‘ni A va B radikallar faqatgina A monomer molekularini biriktirishga intiladi. Bunda:

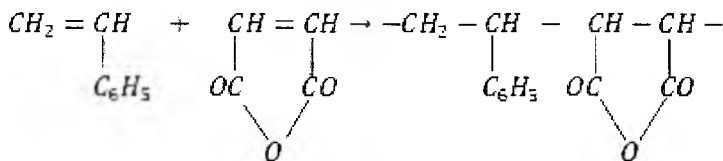
$$\frac{A_{pol}}{B_{pol}} = \frac{(A)}{(B)} r_1$$

Bu holda dastlabki monomerlar aralashmasida B monomerning miqdori ortiq bo‘lganda ham sopolimer zanjirida A monomer bo‘g‘inlari ko‘p bo‘ladi:



IV hol. $r_1 > 1$; $r_2 > 1$, ya‘ni har ikkala polimer radikali “begona” monomer molekulasi qaranganda “o‘z” monomeri molekulasini ko‘proq biriktirib oladi. Ammo bunday hol amalda deyarli uchramaydi va har ikkala monomerning nisbiy aktivlik koeffitsientlari (r_1 va r_2) 1 dan yuqori qiymatga ega bo‘lgan hol shu vaqtgacha uchratilmagan. r_1 va r_2 larning qiymati 1 dan yuqori bo‘lganda har ikkala monomer o‘zining gomopolimerlarini hosil qiladi va sistema 2 gomopolimerning oddiy aralashmasidan iborat bo‘lib qoladi.

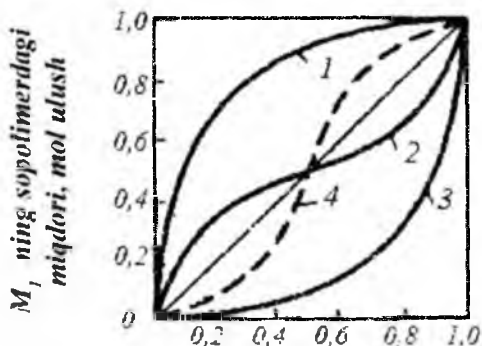
Ba‘zi moddalar oddiy sharoitda polimerlanmasa ham, sopolimerlanish reaksiyasiga kirisha oladi. Jumladan, shu vaqtga qadar malein angidridning gomopolimeri ma‘lum emas, ammo u stiroil bilan quyidagicha tuzilgan sopolimer hosil qiladi:



4.4. Monomerlar va sopolimerlar tarkibining o‘zaro bog‘liqligi

Sopolimerlanish reaksiyasida monomerlarning reaksiya qobiliyati gomopolimerlanishdagi kabi monomerlarning kimyoviy tuzilishiga, undagi o‘rinbosarlar va qo‘sh bog‘larning qutblanish ta‘siriga bog‘liqdir.

Quyidagi 4.1-rasmda r_1 va r_2 ning qiymatlari har xil bo'lgan bir necha sopolimer sistemalarning tarkibi ifodalangan.



Aralashmadagi M_2 miqdori, mol ulush

4.2-rasm. Monomer aralashmasi sopolimer tarkibining bog'liqligi.

1 – egri chiziq ($r_1 = 0,1; r_2 = 1,0$) B monomer aktiv bo'lgandagi sopolimerlanish jarayonini ifodalaydi.

2 – egri chiziq esa ($r_1 = 1,0; r_2 = 0,1$) A monomer aktiv bo'lgandagi sopolimerlanish jarayonini ifodalaydi.

3 – egri chiziq r_1 va r_2 ning qiymatlari o'zaro teng bo'lgan sopolimerlanish jarayonini ifodalaydi (masalan, $r_1 = r_2 = 0,135$).

4 – egri chiziq r_1 va r_2 ning qiymatlari o'zaro teng va 1 dan katta bo'lgandagi sopolimerlanish reaksiyasini ifodalovchi nazariy chiziq, ya'ni bunday hol tajribada shu vaqtgacha uchratilmagan. Tajriba yo'li bilan topilgan nisbiy aktivlik koeffitsientlarining ko'paytmasi har doim 1 dan kichik yoki unga teng bo'ladi.

Quyidagi 4.1-jadvalda sanoat ahamiyatiga ega bo'lgan sopolimerlarning monomerlari uchun r_1 va r_2 ning qiymatlari keltirilgan.

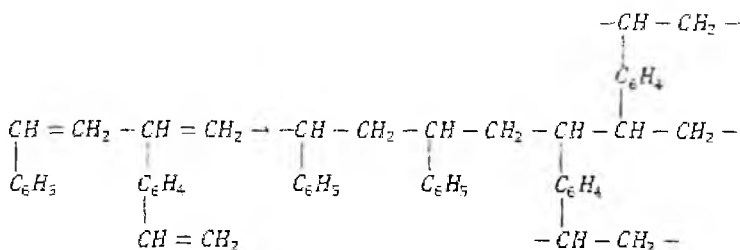
4.1-jadval.

Ba'zi monomerlarning sopolimerlanish konstantasi.

Sopolimerlanuvchi monomerlar va ularning konstantalari			
A	B	r_1	r_2
Stirol	Butadien	0,78	1,39
Akrilonitril	Butadien	0,05	0,35

Vinilxlorid	Vinilatsetat	1,68	0,23
Stirol	Metilmetakrilat	0,52	0,46
Vinilidenxlorid	Vinilxlorid	4,5	0,2

Sopolimerlanish reaksiyasidan foydalanib, fazoviy tuzilishdagi to'rsimon sopolimerlar hosil qilish mumkin. Buning uchun reaksiyaga kirishuvchi monomerlarning birida ikkita qo'sh bog'bo'lishi lozim. Bunga misol qilib ionitlar olishda ko'p ishlatiladigan sopolimerlardan stirol va divinilbenzol sistemasini keltirish mumkin.



Bunday sopolimerlarda divinil yoki diolefinlar miqdorining ko'payishi bilan sistemadagi molekulalararo ko'ndalang bog'larning soni ham ortadi va polimerning eruvchanligi yo'qoladi.

Ko'pchilik monomerlar o'zaro sopolimerlanmay, balki alohida – alohida polimerlanib, polimerlararalashmasini hosil qilishi mumkin. Bunday polimerlar aralashmasini sopolimerdan farq qila olish muhim ahamiyatga ega. Sopolimer hosil bo'lganligini tekshirish usullaridan biri, sopolimerni erituvchi moddalarda tekshirishdan iborat. Agar sopolimerlanishda hosil bo'lgan modda polimerlarga qaraganda ko'pchilik erituvchilarda erisa, bu sopolimerlanish reaksiyasi hosil bo'lganligidan darak beradi. Ammo sopolimerni eritmadan fraksion cho'ktirish usuli muhimdir. Bu usul bilan ikki xil polimerni toza holda ajratib olish mumkin. Umuman, sopolimerni oddiy polimerlar aralashmasidan farqlashning yana bir qancha usullari bor. Masalan, stirol va butadien sopolimerlanganda to'rsimon tuzilishdagi makromolekulalar hosil bo'lishi sopolimer hosil bo'lganligini bildiradi. Chunki stirol va butadien ayrim holda polimerlanganda to'rsimon makromolekulalar hosil qilmaydi.

4.5. Blok sopolimerlar

So'nggi yillarda yuqori molekulyar birikmalarning xossalarini yaxshilash maqsadida, payvand va blok sopolimerlar sintez qilish usullaridan tobora keng foydalanilmoqda.

Blok sopolimerlar makromolekulalari chiziqsimon tuzilishga ega bo'lib, ikki yoki undan ortiq xil monomerlar bo'g'inidan tashkil topgan bo'ladi. Bunday sopolimer kimyoviy tarkibi jihatidan rasmiy sopolimerlarga o'xshasa ham makromolekulasidagi monomer qoldiqlarining turli xil joylashishi jihatidan ulardan farqlanadi. Ikki xil monomer molekulasidan tashkil topgan rasmiy sopolimerlarda elementar bo'g'inlar zanjir bo'ylab tartibsiz birikkan bo'ladi. Blok polimerlarda esa makromolekulalar o'zaro kimyoviy bog'lar bilan ulangan ikki xil yaxlit polimer zanjirlaridan tuzilgan bo'ladi.

Agar ikki xil monomer molekularini A va B bilan belgilasak, oddiy sopolimer va blok sopolimerlar makromolekulasini sxematik ravishda quyidagicha tasvirlash mumkin:

... — *AABAABBAABABBABBBAAABABBAAB* — ...

Oddiy sopolimer

... — *AAAAAAAAAAABBBBBBBBBBBBBBB* — ...

Blok sopolimer

Bu ikki sopolimerning kimyoviy tarkibi bir xil A va B monomerlardan tashkil topgan bo'lsa ham, monomer bo'g'inlarining zanjir bo'ylab turli tartibda joylashganligi tufayli, ularning barcha xossalari bir – biridan tubdan farq qiladi.

Sxemada A va B lar turli xil monomer bo'g'inlarini ifodalaydi. Amalda blok va payvand sopolimerlar deyarli tayyor polimerlardan olinadi, ularni sintez qilishda esa, ko'pincha, chiziqsimon polimerlardan va vinil monomerlaridan foydalaniladi. Payvand va blok sopolimerlanish jarayonlarini amalga oshirish uchun asosan makromolekula tarkibida turli aktiv markazlar (makroradikallar, peroksid, gidroksil, karboksil, amin guruhlar, qo'sh bog'lar va h. k.) hosil qilish va bu markazlarga ikkinchi polimer molekulasini ulash lozim. Agar bu aktiv markazlar makromolekulaning uchida bo'lsa – blok sopolimer va aksincha, aktiv markazlar zanjirning o'rta qismida bo'lsa, payvand sopolimerlar hosil bo'ladi.

Amalda bunday aktiv markazlar bir vaqtning o'zida makromolekulaning uchlarida ham, o'rta qismida ham hosil bo'lishi mumkin. Shuning

uchun payvand va blok sopolimerlanish jarayonlarida, ko'pincha, har ikkala polimer ham hosil bo'ladi. Biroq, maxsus usullardan foydalanib, ularni alohida – alohida sintez qilish ham mumkin. Bundan tashqari, payvand va blok sopolimerlar oddiy sopolimerlardan o'zining eruvchanligi bilan ham farqlanadi. Shu sababli, fraksion eritish usulidan foydalanib, ularni bir – biridan ajratib olish ham mumkin. Biroq blok va payvand sopolimerlanish jarayonlari bilan bir qatorda sistemada gomopolimerlanish reaksiyasi ham boradi. Olingan polimerlar aralashmasi esa payvand sopolimer va gomopolimer aralashmasidan iborat bo'ladi. Odatda payvand sopolimerni gomopolimerdan selektiv erituvchi moddalar vositasida ajratib olinadi.

Blok sopolimer, asosan, ikki yoki undan ortiq chiziqsimon polimer yoki chiziqsimon polimer bilan monomerlarning o'zaro ta'siri natijasida hosil bo'ladi.

Amalda blok sopolimer quyidagi yo'llar bilan sintez qilinadi:

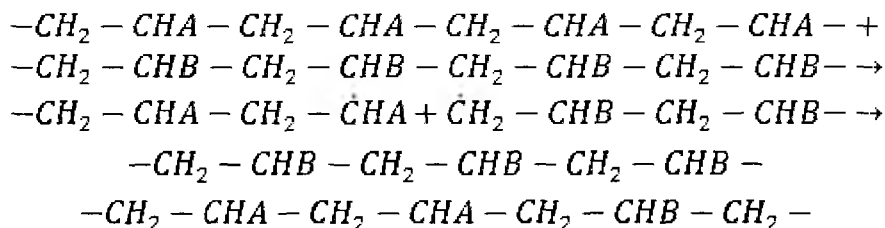
a) ikki xil polimer makromolekulalari turli yo'llar bilan makroradikallarga aylantiriladi va bunday makroradikallarni o'zaro biriktirish natijasida blok sopolimer hosil qilinadi;

b) biror polimer makromolekularini aktivlashtirish yo'li bilan makroradikallar hosil qilinadi, so'ngra bu makroradikallarga ikkinchi xil monomer ta'sir ettirib blok sopolimer olinadi;

c) makromolekularining uchlaridagi funksional guruhlarini turlicha bo'lgan ikki xil polimer makromolekularini o'zaro kondensatlanish reaksiyasiga kiritish bilan ham chiziqsimon blok sopolimer hosil qilinadi.

Ma'lumki, yuqori molekulyar birikmalarga issiqlik turli nurlar, masalan, ultrabinafsha, infraqizil nurlar, bundan tashqari elektron, neytron va hokazo ta'sir ettirilsa yoki yuqori molekulyar birikmalarni yanchib qorishtirilsa, makromolekulalar sekin–asta makroradikallarga aylanadi. Hosil bo'lgan bu makroradikallar shu muhitda mavjud bo'lgan turli moddalar (asosan havo kislorodi) bilan birikib, qaytadan to'yingan makromolekulaga aylanadi yoki makroradikallar o'zaro birikishi ham mumkin. Makroradikallarning rekombinatsiyalanishi deb ataladigan bunday ulanish jarayonida, polimer zanjiri uzayib, uning o'rtacha molekulyar massasi ortadi. Polimerni yanchish, maydalash, ishqalash kabi mexanik yo'llar bilan ham polimerda makroradikallar vujudga keltiriladi. Demak, bunday jarayon kislorodsiz muhitda o'tkazilganda makroradikallarning o'zi ham bir – biri bilan birika oladi. Ayni vaqtda ikki xil polimer aralashtirilib yanchilgan bo'lsa, ulardan blok sopolimer hosil bo'ladi. Shuni ham aytib o'tish ke-

rakki, polimerning polimerlanish darajasi qanchalik katta bo'lsa, makromolekulalarning parchalanishi ham shunchalik oson bo'ladi. Mexanik yo'llar bilan makroradikallar hosil qilish va ularning rekombinatsiyalanishidan foydalanib, turli gomopolimerlardan blok sopolimer olish usuli sanoatda qo'llanila boshlandi. Buning uchun chiziqsimon ikki xil polimer aralashmasini kislorodsiz muhitda (vakuumda yoki azot atmosferasida) shiddatli ravishda qorishtiriladi. Natijada aralashmadagi makromolekulalar parchalanib, makroradikallarga aylanadi. Makroradikallar esa qaytadan rekombinatsiyalanib, yangi polimer zanjirlarini hosil qiladi. Bunda ikki xil makroradikal o'zaro rekombinatsiyalansa, chiziqsimon yangi blok sopolimer hosil bo'ladi. Shu usulda amalga oshiriladigan reaksiyalarni quyidagicha ifodalash mumkin:



Keyingi vaqtlarda makroradikallarni blok sopolimerlash yo'li bilan polistirol va tabiiy kauchuk, polistirol va polibutadien, polistirol va poliakrilonitril, polistirol va polimetilmetakrilat, polistirol va polietilen, polimetilmetakrilat va poliizobutilen kabi blok sopolimerlar sintez qilinmoqda.

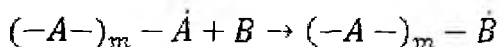
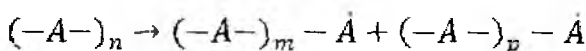
Shuni ham aytib o'tish kerakki, blok sopolimerlash jarayonida sistemada hosil bo'lgan makroradikallarning bir qismi rekombinatsiyalanmasligi ham mumkin, natijada boshlang'ich gomopolimerlarning bir qismi dastlabki holatda saqlanib qoladi. Agar makroradikallardagi aktiv markaz zanjirning uchida emas, balki o'rta qismida bo'lsa, blok sopolimer bilan bir qatorda payvand sopolimerlar ham hosil bo'ladi.

Polimerga biror boshqa monomer molekulari qo'shib yanchilsa (tuyilsa) ham blok sopolimer hosil bo'ladi. Chunki sistemada ishtirok etayotgan monomer molekularining polimerlanishi uchun makroradikallarning hosil bo'lishi kifoyadir. Hosil bo'lgan makroradikallar o'ziga muhitdagi monomer molekularini osonlik bilan birlashtirib oladi va polimerlanish jarayonini boshlab yuboradi. Bu xildagi blok sopolimerlanish reaksiyasida ham hosil bo'lgan makroradikallar o'zaro rekombinatsiyalanishi mumkin.

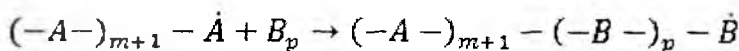
Lekin ularning o'zaro birikishiga nisbatan monomer molekularini biriktirib olish osonroq, chunki makroradikallarning diffuziyalanish tezligi shu muhitdagi monomerlarning diffuziyalanish tezligiga qaraganda juda kam bo'ladi.

Monomerni makroradikallar ishtirokida polimerlash natijasida ikki, uch va undan ortiq bloklardan tashkil topgan makromolekulalar hosil bo'ladi. Agar polimerlanish jarayonida zanjirning o'sishdan to'xtashi ikki makroradikalning rekombinatsiyalanishi natijasida sodir bo'lsa, uch blokdan iborat makromolekula olinadi. Bunday reaksiyalarni quyidagi tenglama bilan ifodalash mumkin:

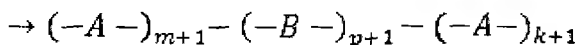
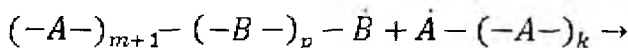
Aktiv markazning hosil bo'lishi:



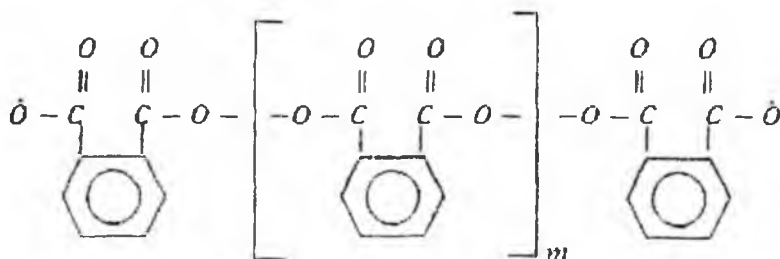
Zanjirning o'sishi:



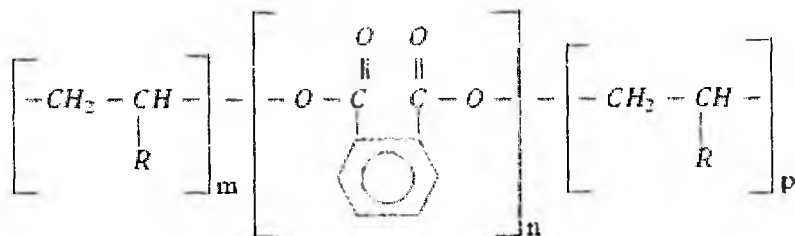
Zanjirning uzilishi:



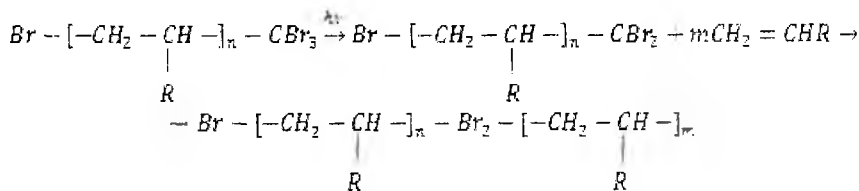
Blok sopolimerlarni sintez qilishni osonlashtirish maqsadida, oson parchalanuvchi polimerlardan ham foydalanish mumkin. Masalan, polifitalilperoksid bir oz qizdirilsa, reaksiyaga kirisha oladigan bimakroradikallar hosil bo'ladi:



Agar polifitalilperoksid biror monomer ta'sirida termik parchalansa, hosil bo'lgan bimakroradikallar shu monomerning polimerlanishida initsiator vazifasini bajaradi. Natijada o'rta qismi polifitalil peroksid va ikki yon tomoni boshqa polimer zanjiridan iborat uch blokli makromolekula hosil bo'ladi:



Agar polymer molekulari uchida brom va shunga o'xshash beqaror atomlar bo'lsa, bu makromolekulalarni nur yordamida makroradikallarga aylantirish oson. Demak, shunday polimerlarga nur ta'sir ettirish vaqtida sistemaga oz miqdorda monomer qo'shilsa, blok sopolimerlar hosil bo'ladi. Blok sopolimer sintez qilishning bu usulini quyidagicha ifodalash mumkin:

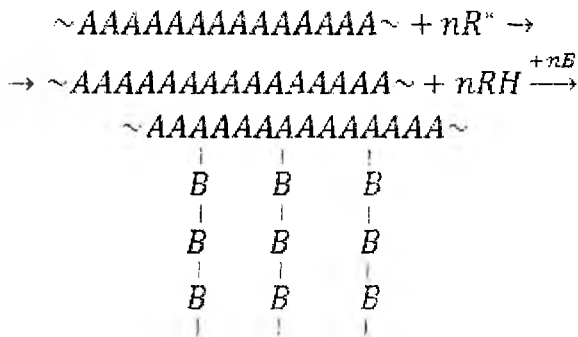


Bulardan tashqari, biron monomerning polimer va initsiator ishtirokida polimerlanishi paytida zanjirning uzatilishi sababli blok sopolimer hosil bo'lishi mumkin.

Makromolekulalar uchidagi funksional guruhlarning o'zaro kondensatlanishi natijasida ham turli xil blok sopolimerlar olinishi mumkin. Amalda bunday blok sopolimerlar molekulyar massasi uncha katta bo'lmagan (100000 gacha) gomopolimerlardan olinadi. Chunki kondensatsion polimerning molekulyar massasi qancha kam bo'lsa, undagi funksional guruhlarning miqdori, ya'ni makromolekulaning reaksiya qobiliyati shuncha ko'p bo'ladi.

c) polimer makromolekulasi tarkibiga aktiv markazlar hosil qila oluvchi atom yoki guruhlar kiritib, ularni parchalash yo'li bilan ham payvand sopolimerlanish markazlarini hosil qilish mumkin.

Ma'lumki, monomerlarning polimerlanish jarayonida zanjirning uzatilishi makromolekulalarning tarmoqlanishiga sabab bo'ladi. Demak, bi-ror monomerni polimer makromolekulalari ishtirokida polimerlab ham uni tarmoqlantirish, ya'ni payvand sopolimer hosil qilish mumkin. Bunda monomerni polimerlashdan oldin muhitdagi makromolekulalar initsia-torlar ta'sirida makroradikallarga aylantiriladi. Bu makroradikallar esa polimerlanish reaksiyasini boshlab beradi. Reaksiya makromolekulaning aktiv markazida boshlangani tufayli, hosil bo'layotgan yon zanjirlar dast-labki makromolekulaga kimyoviy bog'lar bilan ulangan bo'ladi. Bunday reaksiyalarni quyidagicha ifodalash mumkin:



Tabiiy tolalar yuzasida funksional aktiv monomerlarning payvand sopolimerlanishi ularning va ular asosidagi to'qimachilik materiallarining xossalarini maqsadli modifikatsiyalash imkonini beradi. Bunda olinadi-gan maxsus (olovbardosh, gidrofob yoki liofob) materiallarning barqaror-liqi oddiy apretlash usuli bilan olinadigan materiallarga qaraganda ancha yaxshi bo'ladi.

Mineral to'ldiruvchilar yuzasida monomerlarning payvand sopolimerlanishi mineral-organik kompozitsion materiallar olishning eng samarali usullaridan biridir. Bunda to'ldiruvchining sintetik polimer makromolekulalari bilan kimyoviy bog'langanligi materialning fizik-mexanik va ekspluatatsion xossalarini tubdan yaxshilanishiga sabab bo'ladi.

Payvand sopolimerlanishning eng asosiy kamchiliklaridan biri, poli-merlanish jarayonida ko'p miqdorda dastlabki monomerning gomopo-imeri hosil bo'lishidir. Bundan tashqari, payvand sopolimerlanishda

zanjirning uzatilishi polimer va monomerning tabiatiga, ularning o‘zaro nisbatiga, initsiatorning aktivlik darajasiga va shu kabi xilma–xil omillarga ham bog‘liq.

Payvand polimerlanishning ikkinchi usuli makromolekulani monomer molekulalari ishtirokida aktivlashdir. Aktivlash yorug‘lik.γ – nurlari kabi fizik va mexanik ta’sirlar vositasida amalga oshiriladi. Bunday ta’sirlar makromolekuladan ayrim atom yoki guruhlarni chiqarib yuborib, bu guruhlarni aktiv makroradikalga aylantiradi. Polimerning aktiv markazlarida polimerlanish jarayoni boshlanganidan so‘ng dastlabki polimer zanjiri tarmoqlana boshlaydi. Bunda hosil bo‘lgan tarmoqlar o‘zining tabiati va kimyoviy tarkibi jihatidan asosiy zanjirdan tubdan farqlanadi.

Shuni ham aytib o‘tish kerakki, barcha aktiv markazlar ham payvand sopolimerlanish jarayonini boshlab bera olmaydi. Chunki ularning bir qismi quyi molekulyar moddalar bilan birikishi yoki o‘zaro “tiki!ib” qolishi natijasida passiv holga o‘tib qoladi.

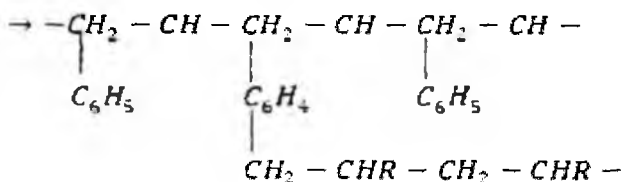
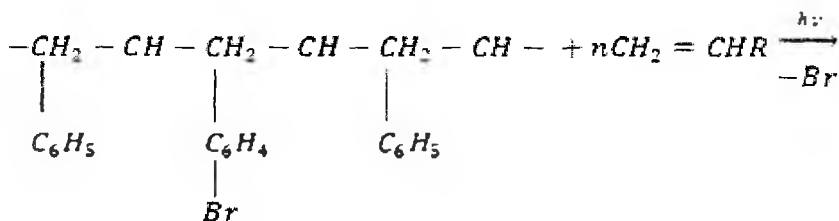
Tabiiy kauchuk, polietilen, polistirol, sellyuloza, poliamidlar va polifirlarga istalgan vinil monomeri bilan birgalikda, nurlar, elektron va neytronlar ta’sir ettirilsa, payvand sopolimer hosil bo‘ladi.

Polimer va monomer aralashmasiga nur ta’sir etayotgan paytda polimer bilan bir vaqtda monomer ham aktivlanib, anchagina gomopolimer hosil bo‘ladi. Shuning uchun so‘nggi yillarda dastlab polimerning o‘zini nur ta’sirida aktivlash, so‘ngra unga monomer ta’sir ettirib, payvand sopolimer olish usuli topildi. Agar aktivlanuvchi polimer oddiy sharoitda shishasimon holatda bo‘lsa, uning tarkibidagi makroradikallar uzoq vaqtgacha o‘zining aktiv radikalini saqlab qoladi. Demak, bunday polimerlarni oldin turli vositalar bilan aktivlab, so‘ngra ularga vinil monomerlari ulanadi.

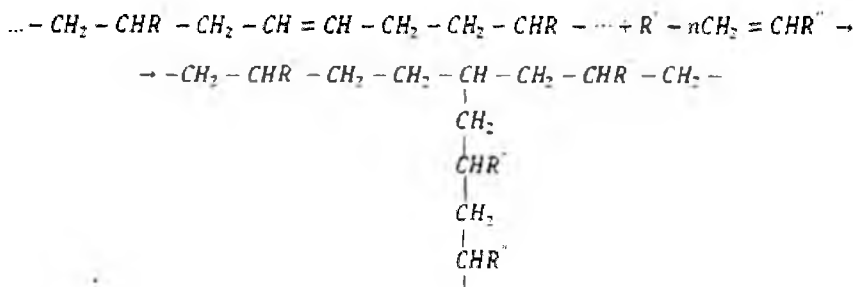
Makroradikallari oddiy sharoitda barqaror bo‘ladigan polimerlardan biri poliakrilonitril bo‘lib, undagi aktiv markazlarni hatto miqdoriy tahlil qilish ham mumkin.

Payvand sopolimerlanishning yana bir usuli dastlabki makromolekula tarkibiga initsiator vazifasini bajara oluvchi funksional guruhlar, to‘yinmagan bog‘lar, galoid atomlari, peroksid, gidroperoksid, diazometan, di-tiokarbon kabilar kiritishdir. Bu guruhlar issiqlik, turli nurlar va kimyoviy moddalar ta’sirida osongina parchalanib, makromolekulaning ba’zi qismlarida aktiv markazlar hosil qila oladi. Masalan, stirolni polimerlash paytida unga ozgina bromstirol aralastirilsa, hosil bo‘lgan polistirol makromolekulalari tarkibida brom atomlari bo‘ladi. Polimer tarkibida uchlanchi uglerod atomlari bo‘lsa, bu atomlar turli oksidlovchilar (ozon, kislrorod,

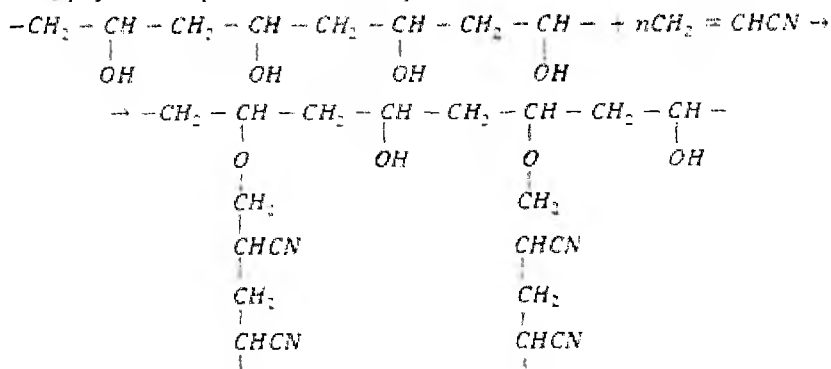
perkislotalar va h.k.) ta'sirida gidroperoksid guruhga aylanadi. Ko'pchilik karbozanjirli va geterozanjirli yuqori molekulyar birikmalardagi uglerod atomlari havo kislorodi va turli nurlar ta'sirida oksidlanib, gidroperoksid guruhlari hosil qiladi. Turli geterozanjirli polimerlar tarkibidagi funksional guruhlar (gidroksil, karboksil, aminationaldegid va h.k.) ham tegishli sharoitlarda aktiv markaz vazifasini bajara oladi. Chunki makromolekula tarkibidagi funksional guruhlar oddiy sharoitda barqaror bo'lib, qizdirish, nur ta'sir ettirish va hokazolar natijasida parchalanadi hamda radikallarga aylanadi. Polistirol tarkibidagi brom atomlarining ultrabinafsha nurlar ta'sirida ajralib chiqishi natijasida aktiv markaz paydo bo'ladi. Agar shu vaqtda sistemada biror vinil monomer mavjud bo'lsa, quyidagi sxemaga muvofiq payvand sopolimerlanish reaksiyasi sodir bo'ladi:



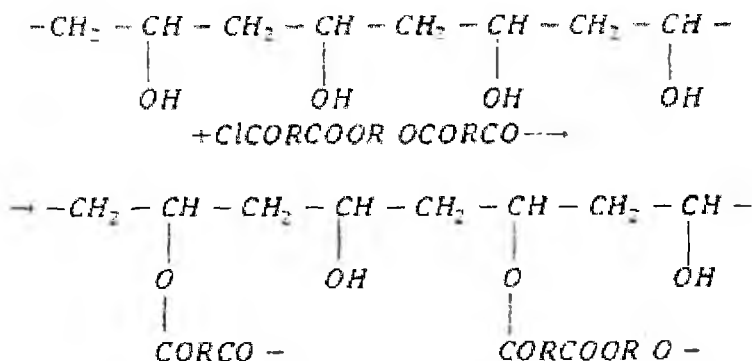
Tarkibida qo'sh bog' bo'lgan polimerlar (turli dienlarning polimer va sopolimerlari) tegishli sharoitda vinil monomerlari bilan quyidagicha payvand sopolimerlanish reaksiyasiga kirishadi:



So'nggi vaqtlarda payvand sopolimerlar polikondensatlanish reaksiyasi orqali sintez qilinmoqda. Buning uchun geterozanjirli va karbozanjirli yuqori molekulyar birikmalardagi gidroksil va aminoguruhlardan foydalaniladi. Masalan, polivinil spirt, poliuretan, poliamid, sellyuloza va kraxmal kabi polimerlarga etilenoksid, akrilonitril kabi monomerlar ta'sir ettirib, payvand sopolimerlar hosil qilinadi.



Ba'zi payvand sopolimerlar ikki gomopolimerni molekulyar birikma vositasida ulash yo'li bilan ham hosil qilinadi. Bunday payvand sopolimer tarkibida amin, gidroksil, karboksil, aldegid kabi guruhlar bo'lgan polimerlardan olinadi. Masalan, polivinil spirt makromolekulariga uchida xlorangidrid guruhi bo'lgan poliefir molekulari ta'sir ettirilsa, quyidagi reaksiyaga binoan payvand sopolimer hosil bo'ladi:



Sxemadan ko'rinib turibdiki, polivinil spirt makromolekulasiga bir vaqtning o'zida poliamid va poliefir makromolekularini payvandlasa ham bo'ladi.

Umuman, organik birikmalar kimyosidagi qonuniyatlardan foydalanib, tarkibida gidroksil, aldegid, keton, amin va nitroguruhlar bo'lgan gomopolimerlardan xilma-xil payvand sopolimerlar sintez qilish va ularning xossalarini istalgancha o'rganish mumkinligi bu usuldan kelajakda keng foydalanishga imkon beradi.

Nazorat savollari va topshiriqlar:

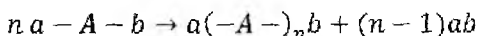
1. Qanday reaksiyalar sopolimerlanish reaksiyalari deyiladi?
2. Sopolimerlanish reaksiyalari qanday sodir bo'ladi?
3. Sopolimerlanish reaksiyalarining qanday turlari mavjud?
4. Sopolimerlanish reaksiyalaridagi o'sish bosqichi polimerlanishdagidan qanday farq qiladi?
5. Mayo-Lyuis tenglamasi va sopolimerlanish konstantalarining polimerlar sintezidagi ahamiyati nimalardan iborat bo'ladi?
6. Monomerlarning polimerlanish reaksiyasidagi reaksiyon qobiliyati qaysi omilga bog'liq?
7. Sopolimerlanish reaksiyalari asosida sintez qilingan polimerlar qanday amaliy ahamiyatga ega bo'ladi?
8. Sopolimerlanish reaksiyasidan foydalanib, fazoviy tuzilishdagi to'rsimon sopolimerlar hosil qilishni izohlang.
9. So'nggi yillarda yuqori molekulyar birikmalarning xossalarini yaxshilash maqsadida qanday sopolimerlar sintez qilish usullaridan tobora keng foydalanilmoqda?
10. Payvand va blok sopolimerlar qanday sintez qilinadi?
11. Payvand va blok sopolimerlarnig o'ziga xos xossalari nimadan iborat?

V BOB. POLIKONDENSATLANISHREAKSIYALARI

5.1. Polikondensatlanish reaksiyalarining ahamiyati va mohiyati. Polikondensatlanish reaksiyalarining turlari

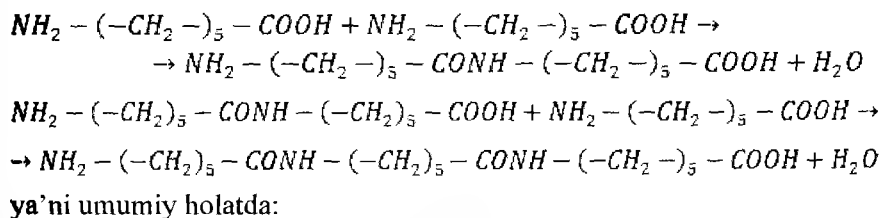
Reaksiyada suv, spirt, ammiak, xlorid kisloata va shunga o'xshash quyi molekulyar moddalar ajralib chiqishi bilan boradigan polimerlanish jarayonlari *polikondensatlanish* deyiladi.

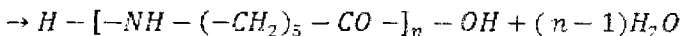
Polikondensatlanish reaksiyasi natijasida hosil bo'lgan polimerlarning elementar tarkibi quyi molekulyar moddalar ajralgani sababli reaksiya uchun olingan monomerlar tarkibidan farq qiladi. Bunday reaksiyaga kirisha oladigan monomerlar tarkibida ikki xil funksional guruh o'zaro reaksiyaga kirishib, molekula qoldiqlarini bir-biriga bog'laydi. Polikondensatlanish reaksiyasiga tarkibida ikki yoki undan ortiq turli funksional guruhlar bor moddalar kirisha oladi. Agar bir moddaning ikki xil funksional guruhlari o'zaro reaksiyaga kirishib, polimer hosil qilsa, bunday reaksiya *gomopolikondensatlanish* deyiladi. Bu jarayonni quyidagi umumiy tenglama bilan ifodalash mumkin:



Bunda: $a-A-b$ monomer bo'g'ini; a va b monomer bo'g'inining funksional guruhlari; ab reaksiyada ajralib chiqqan kondensat, ya'ni quyi molekulyar modda.

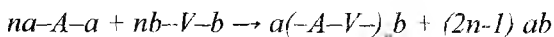
Bunday reaksiyaga aminokislotalar, aminospirtlar va oksikislotalarning polikondensatlanishi misol bo'la oladi. Misol tariqasida, aminokapron kislotadan polikaprolaktam hosil bo'lishini ko'rib chiqaylik:



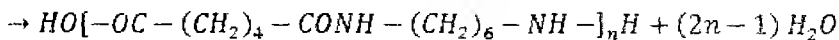
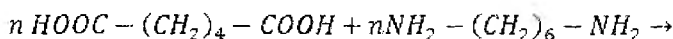


Har qaysi elementar reaksiya natijasida ikki xil funksional guruhli va barqaror oraliq moddalar hosil bo'ladi. Bu oraliq moddalarni reaksiya muhitidan ajratib olish mumkin. Polimer molekulasining o'sishi, yuqorida ko'rsatilganidek, yangi monomer molekulalarining birikishi hisobigagina emas, balki trimer, tetramer va polimer molekulalarining o'zaro birikishi orqali ham borishi mumkin.

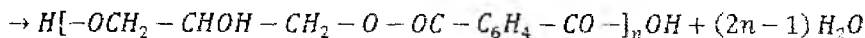
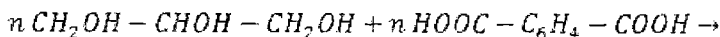
Agar reaksiyada funksional guruhlari bir xil bo'lgan bifunksional guruhli ikki modda qatnashsa, bu reaksiya *geteropolikondensatlanish* deyiladi:



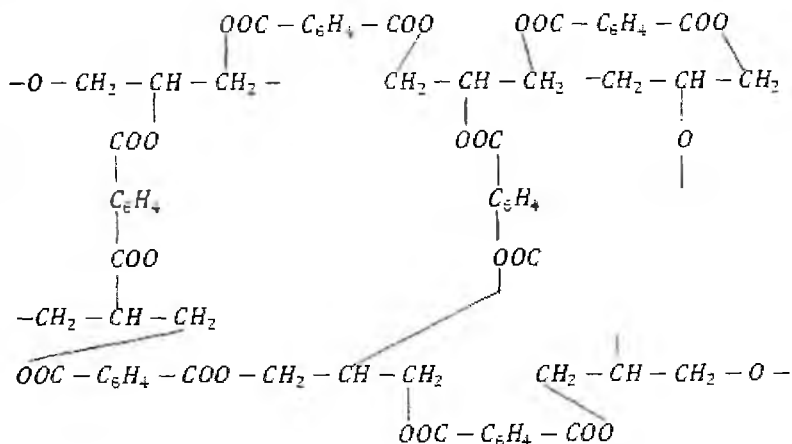
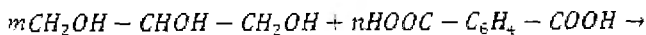
Geksametilendiamin va adipin kislotadan poligeksametilenadipinamid hosil bo'lishi bunday reaksiyaga misol bo'la oladi:



Bifunksional birikmalarning polikondensatlanishi natijasida faqat chiziqsimon polimerlar hosil bo'ladi. Bunday jarayon chiziqsimon polikondensatlanish deyiladi. Reaksiyaga kirishayotgan monomerlarning birida uch va undan ortiq funksional guruhlarning bo'lishi polikondensatlanish reaksiyasini murakkablashtiradi va to'rsimon hamda fazoviy tuzilishga ega bo'lgan makromolekulalar hosil qiladi va bu jarayon fazoviy polikondensatlanish deb ataladi. Bunday jarayonga misol tariqasida glitserin va ftal kislotaning polimerlanishini ko'rsatish mumkin. Bu reaksiyada avval glitserin bifunksional guruhli modda sifatida qatnashib, chiziqsimon polimer -gliftal smolalar hosil bo'ladi:



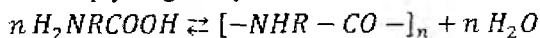
Pirovardida esa yuqoriroq temperaturada glitserinning uchinchi funksional guruhi ham reaksiyaga kirishib, fazoviy tuzilishga ega bo'lgan polimer hosil qiladi:



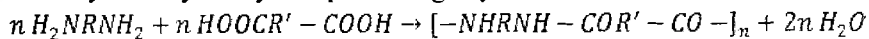
Hozir yuqori molekulyar birikmalarni (poliamidlar, poliefirlar, fenol-formaldegid, mochevinaformaldegid, melaminformaldegid, kremniy organik polimerlar) sintez qilishda polikondensatlanish reaksiyalaridan samarali foydalanilmoqda.

Poliamidlar hosil qilish uchun monomer molekulasida amin va karboksil guruhlar yoki ularning anhidrid, xlorangidrid, murakkab efir, amid, nitril, gidrazid va boshqa hosilalari bo'lishi shartdir. Bunday reaksiyalar orasida tarkibida amin va karboksil guruh bo'lgan birikmalarni yoki aminokislotalarni polikondensatlanishi amalda ko'p qo'llaniladi.

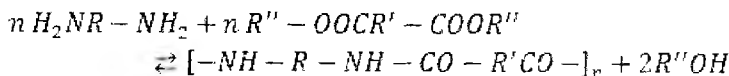
Misol tariqasida ω -aminokapron, ω -enat, ω -undekan kislotalarining polikondensatlanish reaksiyalarini keltirish kifoyadir. Bunday reaksiyalar umumiy holda quyidagicha yoziladi:



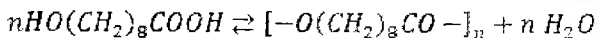
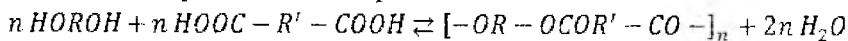
Poliamidlarni sintez qilishda diaminlarni dikarbon kislotalar bilan polikondensatlanishi muhim bo'lib, Karozers uning nazariy va amaliy qonuniyatlarini topgan. Alifatik diaminlar va dikarbon kislotalar quyidagi umumiy reaksiya bo'yicha poliamidga aylanadi:



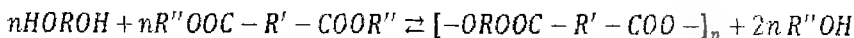
Dikarbon kislotalarning murakkab efirlari ham bunday reaksiyaga kirishishi mumkin. Biroq, bu holda reaksiya natijasida suv emas, balki spirt ajralib chiqadi:



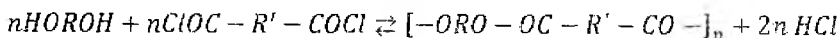
Ikki va ko'p atomli spirtlarni ikki va ko'p asosli kislotalar bilan polikondensatlab, poliefirlar hosil qilinadi:



Bunday reaksiyalarda dikarbon kislotalar o'rniga ularning murakkab efirlarini ishlatish ham mumkin. Bu holda hosil bo'luvchi quyi molekulyar alifatik spirt reaksiya sferasidan osonroq yo'qotilishi mumkinligi uchun olinadigan polimerning molekulyar massasi birmuncha yuqori bo'ladi. Sanoatda polietilentereftalat sintez qilishda ham dimetiltereftalatdan foydalaniladi. Bunday reaksiyani umumiy holda quyidagicha yozish mumkin:



Poliefirlar sintez qilishda dikarbon kislotalarning dixlorangidridlaridan foydalanish yaxshi natija beradi. Biroq, bu reaksiya vaqtida xlorid kislotasi ajralib chiqishi sababli reaksiya, asosan, ikki suyuqlik aralashmasi chegarasida olib borilishi kerak:



Moddalar tarkibidagi funksional guruhlar miqdorining polikondensatlanish jarayoniga ta'sirini quyidagicha izohlash mumkin.

Agar funktsionallik, ya'ni molekula tarkibidagi funksional guruhlar sonini f , reaksiyaga kirishuvchi moddadagi funksional guruhlar umumiy sonini N_0 , boshlang'ich modda molekularining sonini N , reaksiyaga kirishmagan molekular sonini N bilan belgilasak, reaksiyaning tugallanish darajasi (R) quyidagicha ifodalanadi:

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

O'rtacha polikondensatlanish koeffitsienti N_0/N ni n bilan belgilasak, tenglama quyidagi holga keladi:

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

Bu tenglamada polikondensatlanish koeffitsienti n ning qiymati juda katta bo'lsa,

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

bo'ladi.

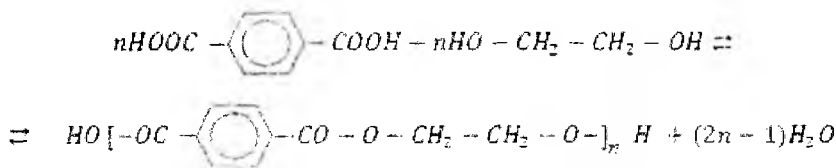
Demak, moddaning funksionalligi $f = 2$ bo'lsa, $R = 1$ bo'ladi, ya'ni bu holda faqat chiziqsimon makromolekula hosil bo'lishi mumkin. Moddaning funksionalligi $f = 3$ yoki $f=4$ bo'lganda, tugallanish darajasining qiymati $2/3$ yoki $1/3$ bo'lib, uch o'lichamli makromolekula hosil bo'ladi.

Ammo yuqorida aytilganidek ba'zan 3 funksional guruhli moddalar reaksiyada o'zining 2 funksional guruhlari bilan qatnashadi. Bunga misol qilib yuqorida glitserin va ftalangidridning nolikondensatlanishi keltirilgan edi.

Drinberg moddalarning funksionalligi bilan uning molekulyar massasi o'rtasidagi bog'lanishni ifodalash uchun «*solishtirma funksionallik*» tushunchasini taklif qildi. Bunga binoan solishtirma funksionallik funksional guruhlar soni moddaning molekulyar massasi nisbatiga teng. Shunday qilib, solishtirma funksionallik moddaning reaksiyaga kirishish qobiliyatini ifodalaydi, uning qiymati qanchalik katta bo'lsa, moddaning reaksiyaga kirishish tezligi shunchalik yuqori bo'ladi.

Polikondensatlanish reaksiyasi a'lo sifatli polimerlar sintez qilishga imkon beradi, shuning uchun uning sanoatdagi ahamiyati tobora o'sib bormoqda. Hozirgi vaqtda ko'pchilik polimer materiallar polikondensatlanish usuli bilan olinmoqda va ishlatilmoqda. Masalan, poliamidlar, poliefirlar, mochevina-formaldegid, fenol-formaldegidsmolalar faqatgina polikondensatlanish yo'li bilan olinadi. Bundan tashqari, alifatik va aromatik diaminlarni ikki negizli kislotalar bilan polikoidensatlash natijasida sintetik tola va plastmassalar sanoatida muhim ahamiyatga ega bo'lgan poliamidlar sintez qilinmoqda.

Poliefirlarning ba'zilar, masalan, polietilentereftalat juda mustahkam bo'lib, sintetik tola-lavsan ishlab chiqarishda asosiy xomashyodir. Polietilentereftalat tereftal kislotaga va etilenglikolni polikoidensatlash yo'li bilan olinadi:



Ko'p atomli spirtlar bilan ikki negizli kislotalardan sintez qilingan ba'zi poliefirlar reaksiyaga kirishuvchi moddalarni o'zaro ma'lum nisbatda olinishiga qarab, chiziqsimon tuzilishga ega bo'lishi mumkin. Ammo bunday jarayonlar natijasida barcha funksional guruhlar sarflanmaydi. Shuning uchun ham bunday chiziqsimon polimerlar ishlatilishdan oldin maxsus usul va reagentlar bilan fazoviy tuzilishga aylantiriladi.

Shuni ham aytish kerakki, reaksiyaga kirishuvchi moddalar qanday tuzilganligiga qarab, siklik tuzilishga ega bo'lgan quyi molekulyar moddalar hosil bo'lishi ham mumkin. Demak, bu reaksiyalarda sikllanish va chiziqsimon polimerlar hosil bo'lishi bir vaqtda davom etishi mumkin. Ko'p funktsionallik moddalarda bu ikki reaksiyaning tezligi, asosan, monomerlarning tuzilishiga, ularning konsentratsiyasiga hamda temperaturaga bog'liqdir.

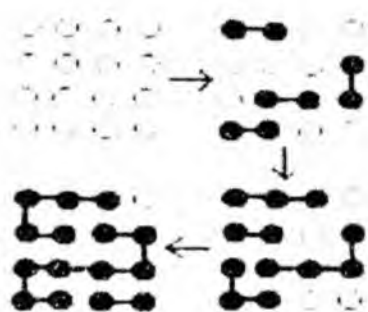
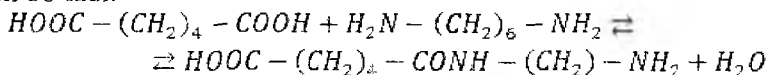
Sikllanish reaksiyasi ayniqsa, aminokislotalar va oksikislotalarning polikondensatlanishida sodir bo'ladi. Agar aminokislotalarning amino va karboksil guruhlari orasidagi metilen CH_2 guruhlarining soni beshtadan kam bo'lsa, reaksiya natijasida siklik tuzilishga ega bo'lgan quyi molekulyar moddalar hosil bo'ladi. Metilen guruhlar soni beshga teng bo'lganda, masalan, ϵ -aminokapron kislota polikondensatlanganda yetti burchakli sikllar va polikaprolaktam molekullari hosil bo'lishi kuzatilgan. Agar metilen guruhning soni oltita yoki undan ko'p bo'lsa, faqat yuqori molekulyar moddalar hosil bo'ladi.

Moddalarning sikllanish xususiyati ulardagi valentlik burchagining tuzilishiga bog'liqdir.

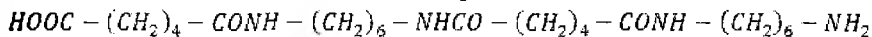
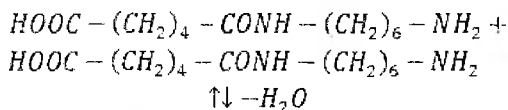
Ma'lumki, uglerod atomining valentlik burchagi $109^\circ 28'$ ga teng. Ammo 3 va 4 tomonli sikllarda burchaklar $109^\circ 28'$ dan anchagina kam bo'ladi va shu tufayli ular uzilishga hamda normal qiymatga ($109^\circ 28'$) ega bo'lishga intiladi. Besh, olti tomonli sikllardagi burchaklarning qiymati uglerod atomining valentlik burchagi qiymatiga juda yaqin bo'lganligi uchun bunday sikllar barqaror bo'ladi. Haqiqatan ham bunday siklik moddalar yuqori temperaturada ham chiziqsimon molekullarga aylanmaydi. 7, 8 va undan ko'p tomonli sikllarda valentlik burchaklari $109^\circ 28'$ dan ortiqligi tufayli ular yuqoriroq temperaturada chiziqsimon makromolekulalarga aylanadi. Bunga kaprolaktamdan polikaprolaktam, enantlaktamdan polienantlaktamning olinishi misol bo'la oladi. Shunday qilib, bifunksional monomerlarning sikllanish xususiyatlari funksional guruhlar orasidagi masofaga yoki metilen guruhlarining soniga bog'liq.

Chiziqsimon polikondensatlanishning eng muhim xususiyatlaridan biri, reaksiyaning muvozanat holatiga kelishidir. Masalan, naylon smolasining olinishini ko'rib chiqaylik: reaksiyaning boshlanish paytida adipin kislotadagi karboksil guruhlar miqdori geksametilendiamindagi amin guruhlar soniga teng bo'ladi, ya'ni polikondensatlanishning asosiy shartlaridan biri – ekvimolekulyarlik bajariladi.

Reaksiya boshlanganida, dastlab, bir molekula adipin kislotasi bir molekula geksametilendiamin bilan birikadi va natijada dimer hamda suv hosil bo'ladi:



Hosil bo'lgan dimerda ham ikki funksional guruh bo'lib, ular o'zaro reaksiyaga kirishadi va dimer tetramerga aylanadi:

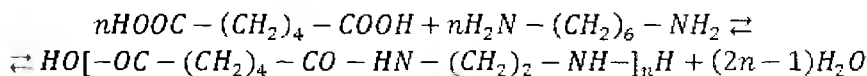


Hosil bo'lgan tetramerda ham ikki funksional guruh bor. Ikkita tetramer reaksiyaga kirishganda ulardagi funksional guruhlar o'zaro birikib, oktamer hosil bo'ladi. Oktamer ham shu yo'sinda o'sishni davom ettiradi. Reaksiya shu tariqa davom etsa, polikondensatlanish oxirida faqatgina bitta gigant makromolekula paydo bo'lib, unda ham atigi ikkita funksional guruh bo'lar edi. Biroq, polikondensatlanish reaksiyasi natijasida bunday gigant molekula paydo bo'lmaydi, balki molekulyar massasi 30000–50000

atrofida bo'lgan makromolekulalar hosil bo'ladi. Gigant molekulalar hosil bo'lmashiga sabab shuki, bunday reaksiyada o'sish reaksiyasi bilan bir qatorda uzilish reaksiyasi ham sodir bo'ladi, o'sish va uzilish reaksiyalarining tezliklari o'zaro tenglashgach muvozanat qaror topadi.

5.2. Polikondensatlanishning yo'nalishi, polikondensatlanishga temperaturaning ta'siri

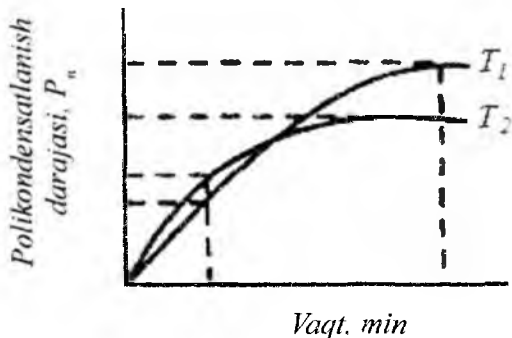
Polikondensatlanish qaytar kimyoviy jarayon, bir vaqtda teskari jarayon (gidroliz, alkogoliz, asedoliz va boshqa) ham sodir bo'ladi. Polikondensatlanish yo'nalishi temperaturaga bog'liq bo'lib, muvozanat holatida polimerning molekulyar massasi deyarli o'zgarmaydi, chunki bunda molekulaning ma'lum vaqt oralig'idagi o'sish tezligi uning o'sha vaqt ichidagi uzilish tezligiga teng bo'ladi. Shuning uchun ham muvozanat holatiga keladigan reaksiyalar qarama-qarshi tomonga yo'nalgan strelkalar bilan ifodalanadi:



Demak, polikondensatlanish natijasida hosil bo'ladigan polimerning molekulyar massasi unchalik katta bo'lmashiga bu reaksiyada muvozanat qaror topishi sababdir.

Umuman, polikondensatlanish ko'p bosqichli reaksiya bo'lib, har qaysi bosqichda hosil bo'lgan moddani sof holda ajratib olish mumkin. Har qaysi bosqichdagi reaksiyaning tezligi muvozanat konstantasining o'zgarishiga bog'liq temperaturaning ko'tarilishi bilan muvozanat konstantasi o'ng tomonga, temperatura pasayganda esa chap tomonga siljiydi. Shuning uchun ham ko'pchilik polikondensatlanish reaksiyalari polimerlanish jarayoniga qaraganda yuqoriroq temperaturada olib boriladi. Masalan, poliamidlar 260-275°C da, poliefirlar esa 180-240°C da sintez qilinadi. Ajralib chiquvchi suv yoki boshqa quyi molekulyar moddaning miqdori ham kimyoviy muvozanat holatida o'zgarmay qoladi.

Reaksiya muhitidan suvni yo'qotish va shu yo'l bilan polimerning molekulyar massasini orttirish usuli amalda ko'p ishlatiladi. Buning uchun polikondensatlanish reaksiyasining so'nggi bosqichi 1-5 mm simob ustuniga teng bosimda olib boriladi, ya'ni hosil bo'ladigan suv bug'li reaksiya muhitidan yo'qotib turiladi va natijada muvozanat o'ngga siljiydi.



5.1-rasm. Polikondensatlanish darajasining temperaturaga bog'liqligi.

Polikondensatlanish reaksiyasi vaqtida bir bosqichdan ikkinchi bosqichga o'tgan sari oraliq polimer birikmalarning molekulyar massasi tobora ortib boradi va ekvimolekulyar miqdorda quyi molekulyar birikma ajraladi. Polikondensatlanish reaksiyasi qaytar jarayon bo'lgani uchun reaksiya boshlanganidan ma'lum vaqt o'tgach, muvozanat holati qaror topadi, ya'ni bunda har bir bosqichda polimerning hosil bo'lish tezligi uning shu bosqichdagi parchalanish tezligiga baravarlashadi. Muvozanatni yuqori molekulyar birikma hosil bo'lish tomoniga siljitish uchun undagi ajraluvchi quyi molekulyar birikmalarni reaksiyon muhitdan chiqarib turish zarur.

Monomer moddalarning funksional guruhlarini oraliq jarayonlarda qatnashmay, balki faqat polikondensatlanish reaksiyasi uchun sarflanadi hamda reaksiyaning tezligi hosil bo'lgan makromolekulalarning o'lchamlariga bog'liq emas, deb faraz qilib, polikondensatlanish jarayonining tezligini ifodalovchi ikkinchi tartibli reaksiya tenglamasini tuzish mumkin:

$$V_1 = K_n(1 - Rt)^2 \quad (1)$$

bunda:

K_n - polikondensatlanish reaksiyasining tezlik konstantasi,

R_t - t vaqt ichida reaksiyaga kirishgan moddani funksional guruhlarining miqdori (reaksiya uchun olingan birikmalar funksional guruhlarining umumiy miqdori 1 ga teng deb qabul qilingan).

Yuqorida aytganimizdek, polikondensatlanish qaytar reaksiyadir. Masalan, polikondensatlanish vaqtida sodir bo'ladigan gidroliz reaksiyasini ko'rib chiqaylik.

Gidroliz tezligi V_2 ham ikkinchi tartibli reaksiya tenglamasi bilan ifodalanadi:

$$V_2 = K_2 R_t \cdot w \quad (2)$$

bunda:

K_2 – gidroliz reaksiyasining tezlik konstantasi,

w – t vaqt ichida hosil bo'lgan quyi molekulyar moddaning miqdori.

Demak, polimerning t vaqt ichida hosil bo'lish tezligi quyidagicha aniqlanadi:

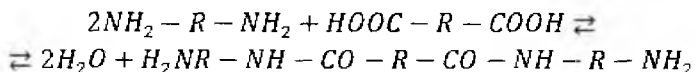
$$Vt = V_1 - V_2 = K_n (1 - Rt)_2 - K_2 Rt w \quad (3)$$

Qaytar jarayonlarning muvozaat $K = \frac{K_n}{K_2}$ konstantasi –

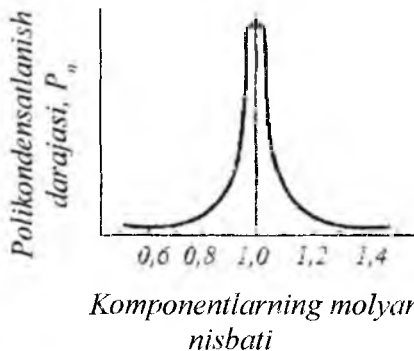
ga tengligi uchun yuqoridagi tenglamani quyidagicha yozish mumkin:

$$V_1 = K_n (1 - P_1)^2 \frac{K_n P_1 W}{K} = K_n \left[(1 - P_1)^2 - \frac{P_1 W}{K} \right] \quad (4)$$

Bu tenglamadan ko'rinadiki, polikondensatlanish reaksiyasining muvozanati, ayniqsa, reaksiyon muhitdagi quyi molekulyar birikma miqdoriga bog'liqdir:



Reaksiyani polimer hosil bo'lish tomoniga yo'naltirish uchun reaksiyon muhitdagi quyi molekulyar modda miqdorini kamaytirish zarur. Agar hosil bo'luvchi quyi molekulyar birikmani reaksiyon muhitdan mutlaqo yo'qotilsa, u holda polikondensatlanish darajasi monomer tamom bo'lguncha ortib boradi, pirovardida birgina gigant makromolekula hosil bo'lar edi. Amalda polikondensatlanishda oddiy kondensatlanish reaksiyalariga o'xshash komponentlardan birining molyar miqdorini oshirish vositasi bilan reaksiyaning qaytarilishini yo'qotish mumkin emas. Chunki komponentlardan birining molyar nisbati ikkinchisidan ortiq bo'lganda polikondensatlanish reaksiyasiga kirishuvchi funksional guruhlar miqdoriy nisbatlarining tenglik sharti buzilib, jarayon tez orada to'xtab qoladi (5.2-rasm).



5.2-rasm. Bifunksional reagentlar molyar nisbatining polimerlanish darajasiga bog'liqligi.

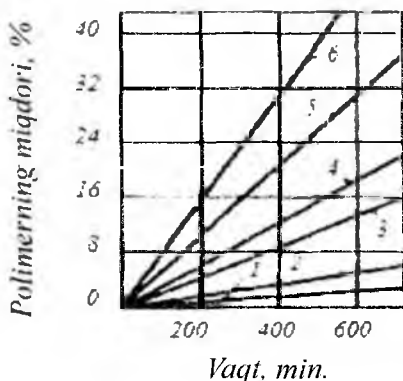
Ya'ni bu jarayon matijasida molekulaning ikkala uchidagi funksional guruhlar bir xil bo'lib qoladi. Polikondensatlanish jarayonida hosil bo'luvchi quyi molekulyar moddalarni ajratib olish polimerning molekulyar massasi, ya'ni uning qovushqoqligi ortishi bilan tobora qiyinlashib boradi. Shuning uchun ham polikondensatlanish vaqtida harorat sekin-asta va to'xtovsiz orttirib boriladi. Chunki temperatura ko'tarilgan sari reaksiyon moddani qovushqoqligi kamaya borib, quyi molekulyar moddaning ajralish tezligi ortib boradi.

Biroq temperaturani to'xtovsiz oshira borish ham polimerning parchalanishiga yoki termodestruksiyaga uchrashiga sabab bo'ladi. Bu hollarda esa quyi molekulyar moddalarni ajratib olish uchun bosim kamaytiriladi, ya'ni reaktorda vakuum hosil qilinadi. Ammo bunda ham monomerlardan birining oson bug'lanishi sababli funksional guruhlar nisbiy tenglik sharti buziladi va natijada molekulyar massasi kam bo'lgan polimer hosil bo'ladi (5.3-rasm).

Polikondensatlanish reaksiyasining har bir bosqichida makromolekulalar dastlabki monomer molekulasini bilan yoki o'z-o'zi bilan reaksiyaga kirishishi mumkin. Polikondensatlanish jarayoni tugallanishiga yaqin qolganda boshlang'ich monomerlarning konsentratsiyasi keskin kamayib, makromolekulalarning o'zaro birikishi ham kam sodir bo'ladi.

Makromolekulalarning uzunlashishi bilan reaksiyon muhitning qovushqoqligi ortadi va makromolekulalarning harakatchanligi kamayadi, binobarin, ularning o'zaro to'qnashishi ham kamayib ketadi. Bunday

vaqtda reaksiya butunlay to'xtab qolmasligi uchun reaksiyon muhitning temperaturasi oshirish zarur.



5.3-rasm. Geksametilendiamin va adipin kislotaning turli haroratda polikondensatlanish kinetikasi:

$^{\circ}\text{C}$: 1 - 140; 2 - 145; 3 - 150; 4 - 167; 5 - 175; 6 - 180.

Ekvimolekulyar nisbatdagi monomerlar aralashmasidan sintez qilgan chiziqsimon polimerlarning o'rtacha polikondensatlanish darajasi P quyidagi tenglama bilan ifodalanadi:

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

bunda η - reaksiyaning tugallanish darajasi yoki polikondensatlanish unumi.

Reaksiyaning tugallanish darajasi ortganda polikondensatlanish darajasi ham ortib boradi (5.1-jadval).

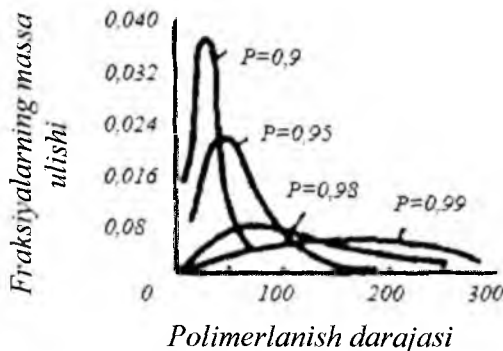
5.1-jadval.

Polikondensatlanish unumi (η) va darajasining (P) bog'liqligi.

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

Polimerning o'rtacha molekulyar massasi $M_n = PM_0$ ga teng bo'lib, bunda M_0 - polimer elementar bo'g'inining molekulyar massasini ifodalaydi.

5.4-rasmda polimerlarning oʻrtacha molekulyar massasi bilan reaksiyaning tugallanish darajasi orasidagi bogʻlanish koʻrsatilgan.



5.4-rasm. Polikondensatlanishning tugallanish darajasiga qarab polimerning molekulyar massasi boʻyicha taqsimlanish grafigi

Polikondensatlanish jarayonining barcha oraliq davrlarida reaksiyon aralashmaning tarkibi reaksiyaga kirishmagan monomerlar miqdori reaksiyada hosil boʻlgan polimer molekulari va ozroq miqdordagi quyi molekulyar moddalar yigʻindisidan iborat boʻladi. Polikondensatlanish jarayonida yuqori temperaturaning qoʻllanilishi reaksiya mahsulotlarining qisman destruksiyanishiga sabab boʻladi, natijada makromolekulalarda yangi funksional guruhlar hosil boʻlishi mumkin.

Makromolekula tarkibidagi bunday oʻzgarishlar polikondensatlanish jarayonini toʻxtatib qoʻyadi.

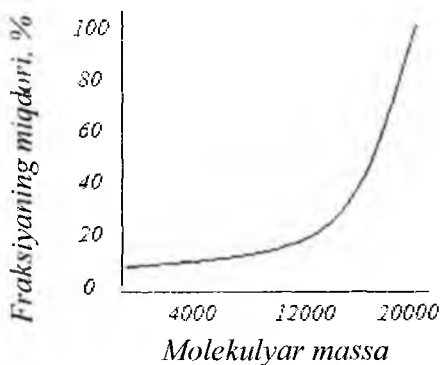
Shunday qilib, polikondensatlanish jarayonining toʻxtashiga muvozanat holatning oʻrnatilishi, funksional guruhlar nisbiy tenglik shartining (ekvivalentligining) buzilishi, reaksiyon aralashma qovushqoqligining ortishi va makromolekula harakatchanligining sustlashishi sabab boʻladi.

Polikondensatlanishda hosil boʻlgan mahsulot murakkab aralashmalardan iborat boʻlib, uning tarkibida polimer fraksiyalari, quyi molekulyar moddalar va qisman boshlangʻich monomer molekulari boʻlishi mumkin.

Polikondensatlanishda hosil boʻlgan mahsulotlarni tekshirish natijasida ularning tarkibida quyi molekulyar fraksiyalarning ogʻirlik miqdori yuqori molekulyar fraksiyalarning ogʻirlik miqdoridan juda kamligi aniqlangan (5.5-rasm).

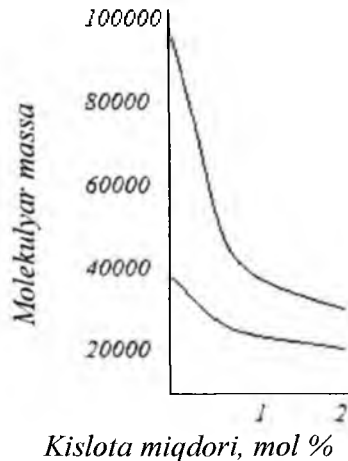
Ammo shuni ham qayd qilib o'tish kerakki, polikondensatlanish usulida eng yaxshi sharoitlarda olingan polimerning molekulyar massasi, odatda 30000 dan oshmaydi. Polikondensatlanish reaksiyasini oddiygina qaytar reaksiya deb atash mumkin emas, chunki unda murakkab jarayonlar bo'ladi. Ko'pdan-ko'p o'tkazilgan tajribalar va tekshirishlar natijasida polikondensatlanish vaqtida makromolekulalarning destruksiyaning jarayonlarining ham sodir bo'lishi isbot qilingan (5.6-rasm).

Polimerlarning destruksiyaning jarayonlari polikondensatlanish reaksiyasida ishlatiladigan monomerlar tarkibiga qarab, kislota ta'sirida (atsidoliz), aminlar ta'sirida (aminoliz), suv ta'sirida (gidroliz), spirtlar ta'sirida (alkogoliz) va hokazolar ta'sirida sodir bo'lishi mumkin.



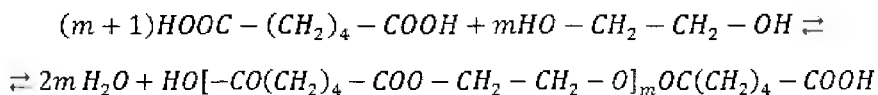
5.5-rasm. Poliamidning molekulyar massasi bo'yicha taqsimlanish grafigi.

Sopolikondensatlanish reaksiyalari. Har xil tuzilishga ega bo'lgan polimerlarni sintez qilish hamda polimerlarda yangi xossalarni vujudga keltirish uchun ikki va undan ortiq polifunksional birikmalarni birga polikondensatlash, boshqacha aytganda, sopolikondensatlash usuli keng tarqalgan. Shu usulda hosil qilingan makromolekula tarkibida reaksiyada qatnashgan barcha komponentlarni uchratish mumkin. Biroq, makromolekula zanjirida bunday bo'g'inlarning takrorlanish tartibi tasodifiy bo'lib, ularning makromolekuladagi miqdori, asosan, reaksiyada qatnashgan komponentlarning molyar nisbatlariga, ularning nisbiy aktivligiga va polikondensatlanish jarayonining sharoitiga bog'liqdir.

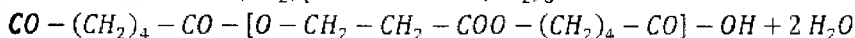
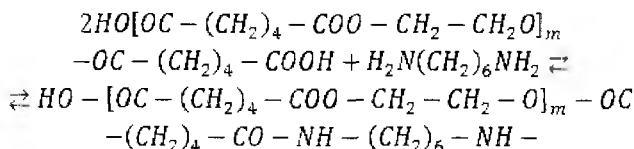


5.6-rasm. Poliamid ikki fraksiyasi aralashmasining gidrolizlanish jarayoni: 1 mol. massasi 50 000; 2 mol. massasi 100 000 bo'lgan poliamid.

Ayrim hollarda makromolekulasida monomer bo'g'inlari ma'lum tartibda joylashgan sopolimer ham hosil qilish mumkin. Buning uchun ikki monomerdan quyi molekulyar gomopolimer olinib, so'ngra ular uchinchi monomer ishtirokida bir-biri bilan birlashtiriladi. Bunday jarayon, odatda, blok sopolikondensatlanish deyiladi. Bunga poliefirlarni diaminlar bilan, poliamidlarni dikarbon kislotalar bilan reaksiyaga kiritish misol bo'la oladi. Masalan, dastlab adipin kislota va etilenglikolni polikondensatlab, polietilenadipinat, ya'ni poliefir olinadi. Agar bu reaksiyada adipin kislota-ning molyar miqdori, etilenglikolning molyar miqdoriga qaraganda bir oz ortiqroq olingan bo'lsa, u holda hosil bo'lgan poliefir bloklarining ikkala uchida karboksil guruhlar bo'ladi.



Olingan poliefirga karboksil guruhi ning miqdoriga ekvivalent miqdorda diamin qo'shib, qayta qizdirilsa, blok sopolimer, ya'ni poliefiramid hosil bo'ladi:



Diaminlar va dikarbon kislotalardan hosil qilingan quyi molekulyar poliamidlarga quyi molekulyar og'irlikka ega bo'lgan poliefir bloklarini birlashtirish natijasida poliamidoefirlar olinadi. Hosil bo'lgan makromolekulalarda poliamid va poliefir bloklari ma'lum tartibda joylashgan bo'ladi. Odatda, polikondensatlanish jarayonlarini katalizatorlar ishtirokida tezlatish mumkin. Katalizatorlar sifatida organik kislotalardan chumoli kislota, sirka kislota va benzoy kislota; anorganik kislotalardan esa gidrokslorid va sulfat kislotalar ko'p ishlatiladi. Polimochevina smolalar sintez qilishda karbonat tuzlar ishlatish ham yaxshi natijalar beradi.

Sopolikondensatlash jarayoni ikkinchi tartibli reaksiya qonunlariga bo'ysunib, undagi funksional guruhlarning reaksiyaga kirishish tezligi quyidagi tenglama bilan ifodalanadi:

$$\frac{d(R_x)}{dt} = K_1[R_x][R''_y] - \frac{d(R'_x)}{dt} = K_2[R'_x][R''_y] \quad (5)$$

Bu yerda (R_x) , (R'_x) va (R''_y) turli monomerlar funksional guruhlari-ning konsentratsiyasi. Yuqoridagi tenglamalarning birinchisini ikkinchisiga bo'lsak, quyidagi tenglama olinadi:

$$\frac{d(R_x)}{d(R'_x)} = \frac{K_1[R_x]}{K_2[R'_x]} \quad (6)$$

Bu tenglamada tezlik konstantalarining nisbati K_1/K_2 ni α orqali va tenglamaning chap tomonidagi $d(R_x)$ ni a' , $d(R'_x)$ ni b' va, xuddi shunga o'xshash, tenglamaning o'ng tomonidagi $[R_x]$ ni a va $[R'_x]$ ni b orqali belgilab, tenglamani quyidagi ko'rinishda yozish mumkin:

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

Demak, agar α ning qiymati 1 ga teng bo'lmasa, sopolikondensatlash natijasida hosil bo'lgan polimerning tarkibi boshlang'ich monomerlar aralashmasi tarkibidan farq qilishi lozim.

Sopolimer tarkibini hisoblash uchun yuqoridagi tenglamani integral formada ko'chiriladi:

$$\frac{a}{D_0} = \frac{b^a}{b_0} \quad (7)$$

Bu yerda: a va b – boshlangich monomerlar aralashmasidagi funksional guruhlar – R_x va R_x ning konsentratsiyalaridir.

5.4. Polikondensatlanish reaksiyalarining amaliy usullari

Polikondensatlanish quyidagi usullar bilan amalga oshiriladi: suyuqlanmada, eritmada, oʻzaro aralashmaydigan ikki suyuqlik chegarasida, qattiq fazada.

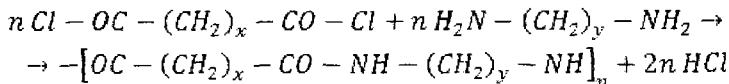
Suyuqlanmada polikondensatlanish 200–280°C temperaturada sodir boʻladi. Bu usuldan monomerlar va polimerlar yuqori temperatura-ga chudamli boʻlganda foydalaniladi. Destruksiya va boshqa qoʻshimcha reaksiyalarining oldini olish uchun polikondensatlanish jarayoni inert gaz atmosferasida olib boriladi va vakuumda tugallanadi. Shunda qoʻshimcha quyi molekulyar birikmalarning reaksiyon aralashmadan toʻliqroq chiqib ketish imkoniyati yaratiladi. Aralashmani bir tekisda qizdirilishi bu usulning zaruriy shartidir.

Eritmada polikondensatlanishni suyuqlanmaga nisbatan 20–50°C past-roq temperaturada olib boriladi. Bu jarayonda monomerlarning maxsus erituvchisi, katalizator va, kerak boʻlganda, quyi molekulyar moddalarni bogʻlab oladigan akseptor modda talab etiladi.

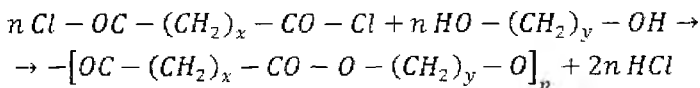
Qattiqmonomerlarning aralashmasi qattiq fazada polikondensatlanish reaksiyasiga uchrashi mumkin. Temperatura monomerlarning suyuqlanish temperaturasiga yaqinlashganda va kristallarning oʻlchamlari kattalashganda reaksiya tezligi keskin ortib ketadi. Bunday reaksiya avtokatalitik xarakterga ega.

Poliamidlar, poliefirlar va boshqa polikondensatsion polimerlar sintez qilishning muhim usuli – polikondensatlanish jarayonini oʻzaro aralashmaydigan suyuqliklar chegarasida olib borishdir. Bu usulga binoan poliamid yoki poliefirlar sintez qilish uchun lozim boʻlgan kislotalar avval dixlorangidridga aylantiriladi. Hosil boʻlgan dixlorangidridlarning reaksiyaga kirishish qobiliyati shunchalik kattaki, ular diamin va ikki atomli spirtlar bilan oddiy temperatura va bosimda ham reaksiyaga shiddatli kirishadi. Bunday reaksiya vaqtida ham polikondensatlanish reaksiyasining asosiy sharti boʻlgan ekvimolyarlik muhim rol oʻynaydi, reaksiyada ajralib chiqqan xlorid kislotasi esa makromolekulalarni qisman parchalab

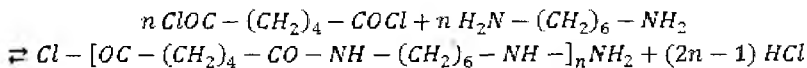
yuboradi. Polikondensatlanish reaksiyasi quyidagi sxema bo'yicha boradi:



yoki



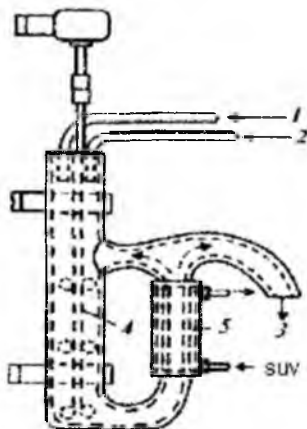
Bunday reaksiya o'zaro aralashmaydigan ikki suyuqlik chegarasida olib borilsa, yuqoridagi kamchiliklar bo'lmaydi. Buning uchun ikki asosli kislotalar dixlorangidridi suvga aralashmaydigan suyuqliklar, ya'ni benzol, toluol va shunga o'xshash moddalarda eritiladi. Ikkinchi komponent – diamin yoki ko'p atomli spirtlar esa suvda eritiladi. Bu ikki eritmani asta-sekin bir-biriga qo'shsak, o'zaro aralashmaydigan ikki qatlam hosil bo'ladi. Bu ikki qatlam chegarasida dixlorangidrid va diamin molekullari uchrashib, polikondensatlanish reaksiyasiga uchraydi va xlorid kislota ajralib chiqadi. Natijada aralashma suyuqliklar chegarasida poliamid parda hosil bo'ladi va reaksiya muvozanat holatiga keladi. Agar ikki suyuqlik chegarasidagi poliamid parda reaksiya muhitidan tortib olinaversa, ularning o'rnida yangidan–yangi pardalar hosil bo'lib, reaksiyaning muvozanati o'ngga siljiydi. Demak, o'zaro aralashmaydigan ikki suyuqlik chegarasida hosil bo'lgan polimer pardani to'xtovsiz ravishda olib turlsa, reaksiya oxirigacha boradi, ya'ni biror komponent tamom bo'lgunicha davom etadi. Misol tariqasida geksametilendiamin va adipin kislotalarning dixlorangidrididan naylon smolasi olinishini ko'rib chiqaylik:



Amalda hosil bo'layotgan xlorid kislotalari yo'qotish va shu bilan reaksiya muvozanatini o'ngga siljitish uchun diaminning suvdagi eritmasiga natriy yoki kaliy ishqorlari ham qo'shiladi. Bu reaksiyaning afzalligi shundaki, u, birinchidan, oddiy temperatura va bosimda boradi, ikkinchidan, bunday reaksiya vaqtida yuqori molekulyar polimerlar hosil bo'ladi, uchinchidan, komponentlar o'zaro qat'iy ekvimolekulyar miqdorda bo'lishi shart emas, chunki polikondensatlanish jarayoni suyuqliklar

chegarasidagi molekulyar sathidagina boradi va sath ekvimolekulyarlik shartini saqlay oladi. O'zaro aralashmaydigan ikki suyuqlik chegarasidagi polikondensatlanish jarayonida hosil bo'lgan polimer, 5.7-rasmda ko'rsatilganidek, yupqa parda tarzida hosil bo'lib, reaksiyon massani shiddatli aralashtirish natijasida polimerni kukunsimon holda ham olish mumkin.

Bu xil polikondensatlash yo'li bilan poliamidlar, poliefitlar, polisulfoamidlar, poliuretanlar, polimochevinalar va boshqa polimerlarni sintez qilish mumkin.



5.7 – rasm. O'zaro aralashmaydigan ikki suyuqlik chegarasida uzluksiz polimerlanish moslamasi:

1 - dixlorangidrid; 2 -- diamin; 3 – polimer; 4 – qorgich; 5 – sovutgich.

O'zaro aralashmaydigan suyuqliklar chegarasidagi polikondensatlanishning asosiy afzalligi shundaki, bunda suyuqlanish temperaturasi yuqori bo'lgan polimerlar olish mumkin. Chunki bunday jarayon vaqtida birinchidan, parchalanish reaksiyalari oddiy polikondensatlanishdagiga qaraganda deyarli sodir bo'lmaydi. Ikkinchidan, bunday jarayon vaqtida polimer to'g'ridan-to'g'ri tola yoki yupqa parda holida olinishi mumkin.

O'zaro aralashmaydigan ikki suyuqlik chegarasidagi polikondensatlanish jarayonining afzalligi shundaki, jarayon past temperaturada olib boriladi, bu esa polikondensatlanish jarayonida ishlatilishi mumkin bo'lgan monomerlar sonini oshiradi.

Bunday jarayonda yuqori temperaturada beqaror, ya'ni oddiy polikondensatlanish jarayonida parchalanuvchi moddalar ham qatnasha oli-

shu mumkin. Shuningdek, bu jarayonda yuqori molekulyar polimer sintez qilishdagi eng asosiy va murakkab shartlardan biri – ekvimolekulyarlik shartining saqlanishi shart emas. Shuning uchun ham bu yangi usul boshqa usullarda olinishi qiyin bo'lgan yoki mutlaqo olinmagan bir qancha yangi polimerlar sintez qilishda juda muhim ahamiyatga ega va bu xil polikondensatlanish jarayonining texnologik jihatdan ko'p afzalliklari bor.

Nazorat savollari va topshiriqlar:

1. Polikondensatlanish reaksiyalari qanday sodir bo'ladi?

2. Polikondensatlanish va polimerlanish reaksiyalarining qanday asosiy o'xshashligi va farqlari mavjud?

3. Polikondensatlanish reaksiyalarining qanday turlari mavjud?

4. Karozers tenglamasining ahamiyati nimada?

5. Polikondensatlanish reaksiyasining qaytar jarayon ekanligi oqibatlarini.

6. Polikondensatlanish reaksiyalariga temperatura qanday ta'sir ko'rsatadi?

7. Polikondensatlanish unumi va darajasining bog'liqligi qanday?

8. Nima uchun polikondensatlanish mahsulotining molekulyar massasi polimerlanish mahsulotiga nisbatan kichik?

9. Polikondensatlanish reaksiyasini polimer hosil qilish tomonga siljitish uchun nima qilish kerak?

10. Eritmada va fazalararo polikondensatlanish reaksiyalarining asosiy xususiyatlari nimalar bilan belgilanadi?

VI BOB. POLIMERLARNING KIMYOVIY XOSSALARI

6.1. Polimerlar kimyoviy reaksiyalirining turlari. Funktsional guruhlarining kimyoviy xossalari

Barcha yuqori molekulyar birikmalar o'z makromolekulasining tuzilishiga ko'ra, organik kimyodagi quyi molekulyar moddalar kabi gidridlash, xlorlash, sulfolash, nitrolash, atsillash, alkilash va boshqa reaksiyalarga kirisha oladi. Bunday reaksiyalar natijasida polimerning xossalari tubdan o'zgaradi, bu esa o'z navbatida, bir tur polimerlardan ko'pgina talablarga javob beruvchi xossalarga ega bo'lgan ikkinchi tur polimerlar hosil qilishga imkon beradi.

Shunday qilib, polimerlarga organik kimyodagi reaksiyalarni tatbiq etib, makromolekulaning xossalarini o'zgartirish, ya'ni modifikatsiyalash va shu yo'l bilan yangi polimer materiallar olish mumkin. Shuni qayd qilib o'tish kerakki, yuqori molekulyar moddalarning funktsional guruhlari hisobiga boradigan, yuqorida aytilgan reaksiyalardan tashqari, ularning o'ziga xos reaksiyalari ham bor. Payvand va blok sopolimerlar sintez qilish, makromolekula uzunligini qisqartirish va uzaytirish reaksiyalari ana shunday reaksiyalar jumlasidandir.

Amalda polimerlarning tuzilishi va xossalarini o'zgartirish uchun ayrim fizik usullardan ham foydalaniladi. Makromolekula xossalarini o'zgartirishning fizik usuli polimerlar uchungina xos bo'lib, tuzilishni modifikatsiyalash deb ataladi.

Polimer tarkibiga plastifikator, to'ldiruvchi va boshqalar kiritib, uning xossalarini o'zgartirish usullari ham bor. Ammo bu usullar maxsus fizik va texnologik usullar bo'lgani sababli, biz ular ustida to'xtalib o'tirmaymiz.

Polimerlarda turli reaksiyalar olib borish, ba'zi polimerlarning tuzilishini aniqlashda ilmiy ahamiyatgagina ega bo'lib qolmay, balki uning muhim texnologik ahamiyati ham bor. Bunga bir necha misol keltirish mumkin. Chunonchi, makromolekulalarning tuzilishini o'rganish va unda turli xil o'zgarishlar olib borish uchun dastlab tabiiy polimerlardan foydalanilgan. Masalan, sellyulozani nitrolab, organik erituvchilarda erishi, kuchli portlashi va boshqa xossalari jihatidan sellyulozadan farqlanuvchi yangi mahsulot – nitrosellyuloza olingan. Nitrosellyuloza olish reaksiyasi makromolekulalarda olib borilgan reaksiyalarning eng birinchilaridan bo'lib hisoblanadi. Sirka angidrid ta'sirida sellyuloza makromolekulasini

atsetillash ham polimerlarni modifikatsiyalash reaksiyasiga misol bo'la oladi. Bu usulda, birinchidan, sellyuloza makromolekulasidagi gidroksil guruhlarning soni aniqlansa, ikkinchidan, hosil bo'lgan atsetilsellyulozadan sun'iy tola, parda va plastmassalar tayyorlanadi.

Makromolekulardagi gidroksil guruhlari metillash, benzillash va karboksimetillash kabi reaksiyalar asosida ham sellyulozaning turli-tuman foydali xossalarga ega bo'lgan yangi hosilalari olingan.

Sellyuloza efirlaridan metil sellyuloza va karboksimetil sellyuloza suvda yaxshi eriydi. Shuning uchun undan sanoatda kraxmal, jelatina kabi oziq-ovqat mahsulotlari o'rnida foydalaniladi.

Sanoat ahamiyatiga ega bo'lgan polivinil spirt ham monomerni to'g'ridan-to'g'ri polimerlab emas, balki polivinil atsetatni gidrolizlash natijasida hosil qilinadi. O'z navbatida, polivinil spirtni turli aldegidlar bilan atsetallab, yangi xil polimerlar – polivinilatsetallar olinadi. Polivinil atsetallar amalda alohida ahamiyatga ega bo'lib, lak va yelimlar olishda ishlatiladi.

Har xil kauchuklardan rezina va ebonit olish ham polimerlarni modifikatsiyalashning eng qadimgi usullaridandir. Bu jarayon kauchuk tarkibidagi qo'shbog'larga oltingugurtning birikishidan iborat bo'lib, natijada makromolekulalar bir-biriga «tikilib» qoladi, ya'ni kauchuk to'rsimon tuzilishga o'tadi.

Polimerlarda ion almashtirish xususiyatini vujudga keltirish jarayoni ham ularni kimyoviy usulda modifikatsiyalash reaksiyalaridandir. Masalan, polistirolga sulfoguruhlar kiritib, sulfopolistirol-kation almashtiruvchi smola olinadi. Sellyulozaga akril kislotani payvandlab kationit, vinilpiridinni payvandlab anionit xossasiga ega bo'lgan yangi polimer materiallar hosil qilinadi.

Polimerlarni modifikatsiyalashga oid yuqorida keltirilgan misollar ulardagi funksional guruhlarni almashtirish, makromolekulalarni to'rsimon tuzilishga o'tkazish va makromolekulalarning uzunligini oshirish reaksiyalaridan iborat. *Polimerlarni modifikatsiyalash* deb fizik-kimyoviy jarayonlar natijasida ularning xossalari maqsadli o'zgartirilishiga aytiladi.

Amalda makromolekulalarning uzunligini qisqartirish yo'li bilan polimerning xossalari o'zgargirish ham sanoat ahamiyatiga ega. Shuni ham aytib o'tish kerakki, polimer materiallar ishlatilish paytida turli sabablarga ko'ra, destruksiyanib, makromolekulalar qisqaradi, bu esa ularning fizik-mexanik xossalari yomonlashishiga olib keladi. Lekin, ko'pincha, polimer moddalarni qayta ishlash jarayonini soddalashtirish maqsadida,

makromolekulalarni qisman destruksiyalash ham zarur bo‘lib qoladi. Masalan, selluloza efirlarining molekulyar massasini kamaytirish maqsadida, ishqoriy selluloza reaksiya oldidan maxsus sharoitlarda ushlab turiladi. Ko‘pincha polimerlarning qovushqoqligini kamaytirish uchun ular valiklar vositasida juvalanadi. Buning natijasida polimer qisman destruksiyalanib, makromolekulalar qisqaradi.

Sellyulozani kislotalar ishtirokida gidrolizlab, quyi molekulyar modda – glyukoza olish gidroliz sanoatida keng qo‘llaniladi.

Shuni ham aytib o‘tish kerakki, makromolekulalarda turli–tuman reaksiyalar olib borish jarayonida ba‘zi qiyinchiliklarga duch kelinadi. Bu qiyinchiliklar quyidagilardan iborat bo‘lib, asosan makromolekulalarning tabiatiga va o‘zaro joylashilishiga bog‘liq bo‘ladi:

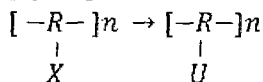
a) makromolekulalar quyi molekulyar moddalarga nisbatan kam harakatchandir, bu hol ularning reaksiyaga kirishish tezligining kamayishiga sabab bo‘ladi;

b) polimerlarda molekulalararo kuchlarning ta‘siri katta. Shuning uchun makromolekulalarning bir-biridan ajralib, ikkinchi modda bilan reaksiyaga kirishishi uchun ko‘p kuch va vaqt talab etiladi;

c) modifikatsiyalash reaksiyalarini ancha oddiy sharoitlarda olib borish talab qilinadi, aks holda makromolekulalar parchalanib, polimerning dastlabki xususiyatlari yo‘qolib ketadi.

Polimerlarni modifikatsiyalash reaksiyalarini geterogen muhitda olib borish bu qiyinchiliklarning asosiy sabablaridan biridir. Polimerlarni modifikatsiyalash reaksiyalari asosan ikki xil bo‘ladi. Ulardan biri polimeranalogik o‘zgarishlar deb ataladi. Bunday reaksiyalar natijasida makromolekulaning uzunligi, ya‘ni o‘rtacha polimerlanish darajasi o‘zgarmaydi, balki uning kimyoviy tarkibigina o‘zgaradi, xolos.

Polimeranalogik o‘zgarishlar, asosan, zanjirdagi elementar bo‘g‘inlar hisobiga ketadi va unda yangi xil funksional guruhlar hosil bo‘ladi. Umuman, bu xil reaksiyalarni quyidagicha tasvirlash mumkun:



Modifikatsiyalash reaksiyalarining ikkinchi turi *makromolekulalararo reaksiyalar* deb ataladi. Bu reaksiyada polimerning kimyoviy tarkibi kam o‘zgaradi, balki uning o‘rtacha molekulyar massasi yoki polimerlanish darajasigina o‘zgaradi. Agar bunday reaksiyalar vaqtida destruktiv jarayonlar sodir bo‘lsa, polimerning molekulyar massasi kamayadi, mak-

romolekulalar orasida yangi kimyoviy bog'lar hosil bo'lsa (payvand va blok sopolimerlanish, to'rsimonlanish va hokazolar sodir bo'lsa), polimerlanish darajasi ortadi.

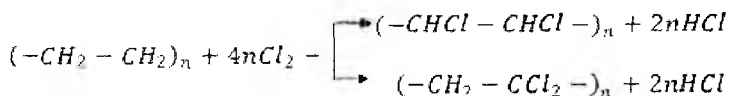
Quyida polimerlarni har ikki xil modifikatsiyalash reaksiyalarini alohida-alohida ko'rib chiqamiz.

6.2. Polimerlarni kimyoviy modifikatsiyalash. Polimeranalogik va ichki molekulyar o'zgarishlar

Polimer makromolekulasining biror quyi molekulyar birikma bilan reaksiyaga kirishishi *polimeranalogik o'zgarish* deyiladi. Polimer tarkibidagi funksional guruhlarni boshqa guruhlar bilan almashtirish reaksiyalari birinchi marta turli tabiiy va sintetik polimerlarning tuzilishini o'rganish maqsadida olib borilgan. Polimeranalogik o'zgarishlar natijasida polimerning molekulyar massasi va polimerlanish darajasi deyarli o'zgarmaydi, lekin xossalari butunlay o'zgarishi mumkin.

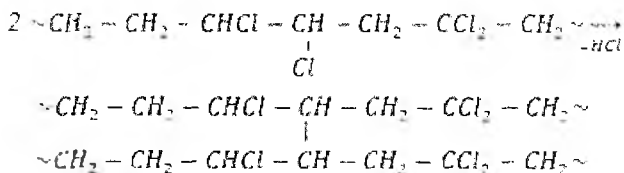
To'yingan uglevodorodlardan tashkil topgan polimerlar oddiy parafinlarga o'xshash, kimyoviy jihatdan inert bo'lganligi sababli oddiy sharoitda va uy temperaturasida reaksiyaga kirishmaydi. Bunday polimerlarning eng birinchi vakili polietilen va polipropilen bo'lib, ular kimyoviy tuzilishi jihatidan oddiy uglevodorodlardan molekulyar massaning kattaligi bilangina farqlanadi. Ular parafinlarga o'xshash turli organik birikmalar bilan kimyoviy reaksiyaga qiyin kirishadi. Masalan, polietilenni yoki polipropilenni xlorldash reaksiyasi yuqori temperaturada yoki maxsus katalizatorlar ishtirokida olib boriladi. Polietilenni xlorldash uchun uni, avvalo, uglerod (IV)-xlorlda eritiladi, so'ngra eritmaga 60°C temperaturada xlor gazini karbonat angidrid bilan suyultirilgan holda beriladi, shu sharoitda xlorldangan polietilenda xlorning maksimal miqdori 71% ga yetadi.

Polietilenni xlorldash jarayoni quyidagi sxema bilan ifodalanadi:



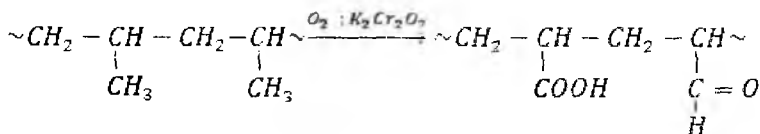
Xlorldangan polietilen o'zining fizik-mexanik xossalari jihatdan plastifikatsiyalangan qattiq va mustahkam polivinilxlorlda o'xshaydi. Qisman xlorldangan polietilen parda polietilendan olingan pardaga qaraganda oksidlanish jarayoniga chidamlidir.

Xlorlangan polietilen 190°C dan yuqori temperaturada qizdirilganda undan vodorod xlorid ajralib chiqadi va makromolekular orasida ko'ndalang bog'lar hosil bo'lib, polimer to'rsimon tuzilishga o'tadi:



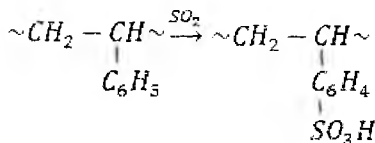
Tarkibiga oltingugurt atomlari kiritilgan polietilen kauchukka o'xshash xossaga ega bo'lganligidan, u texnikaning ba'zi sohalarida kauchuk o'rnida ham ishlatiladi.

To'yingan uglevodorod zanjiridan tuzilgan polimerlar oksidlanish xususiyatiga ham egadir:



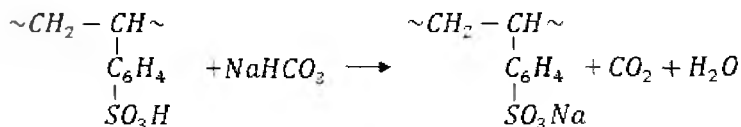
Bunday polimerlarning oksidlana olishi amaliy jihatdan juda muhimdir, chunki ular oksidlanganda kimyoviy aktiv guruh hosil bo'lib, boshqa sirtlarga uning mustahkam yopishishiga sabab bo'ladi.

Polistirol ham uglevodorodlardan tashkil topgan va tarkibida benzol halqasi bo'ladi. Shu sababli polistirol aromatik uglevodorodlarga xos reaksiyalarga kirisha oladi. Masalan, polistirolning dioksandagi eritmasiga sulfat anhidrid ta'sir ettirilganda quyidagi sxema bo'yicha sulfopolistirol hosil bo'ladi:

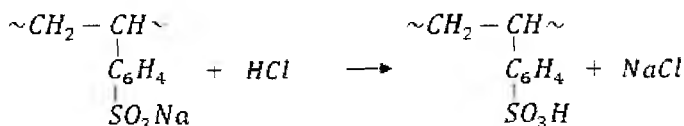


Hosil bo'lgan modda polistiroidan farq qilib, suvda yaxshi eriydi va shuning uchun emulgator sifatida ishlatiladi. Bunday moddalarni polimer elektrolitlar deyish ham mumkin. Agar «tikilgan» polistiroidagi aromatik halqaga tarkibida oltingugurt atomlari bor guruh kiritilsa, suvda erimaydigan polielektrolit, ya'ni kationitlar hosil bo'ladi. Odatda, «tikil-

gan» polistirol stirol tarkibiga ozgina divinilbenzol monomerini kiritib polimerlash natijasida olinadi. «Tikilgan» polistirolga sulfat kislota ta'sir ettirib, «tikilgan» sulfopolistirol olinadi. Polistirol tarkibidagi aromatik halqaga sulfoguruhning kiritilishi, bu guruh yordamida turli reaksiyalar o'tkazishga imkon beradi. Masalan, sulfoguruhdagi vodorod atomi metall ioni bilan almashinadi, natijada kationit hosil bo'ladi:



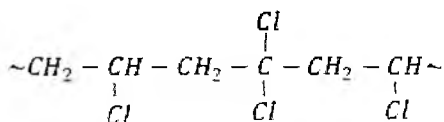
Natriysulfopolistirolga kislota eritmasi ta'sir ettirilsa qaytadan sulfopolistirol hosil bo'ladi, ya'ni natriy ioni vodorod ioni bilan almashinadi:



Ko'rsatilgan reaksiyalardagi ion almashinish jarayonlari kationitlarda ro'y beradigan hodisalarni tushuntiradi.

Karbozanjirli polimerlarning texnikada va xo'jalikda ko'p ishlatiladigan vakillaridan biri – vinilxlorid polimeri, ya'ni polivinilxloriddir. Polivinilxloridni xlorlash natijasida, u perxlorvinil deb ataladigan xlorlangan polivinilxloridga aylanadi, uning tarkibida 62–65% xlor bo'ladi. Bu esa polimerning elementar bo'g'iniga qo'shimcha yana bir xlor atomi to'g'ri keladi, deganidir.

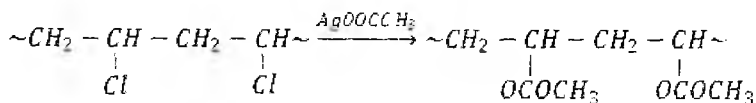
Perxlorvinilning formulasi quyidagicha ifodalanadi:



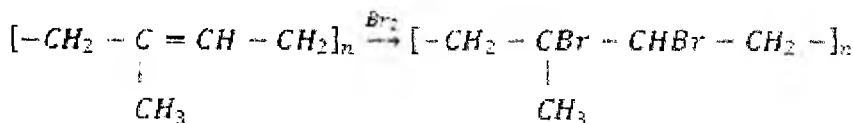
Perxlorvinil polivinilxloriddan farq qilib, atsetonda yaxshi eriydi va qovushqoq eritma hosil qiladi. Bunday atsetonli eritmadan, xlorin tola olinadi. Bu toladan xo'jalikda shifobaxsh kiyimlar tayyorlanadi, texnikada esa kimyoviy reagentlar ta'siriga chidamli materiallar tayyorlanadi.

Polivinilxlorid ishqor bilan gidrolizlansa, to'yinmagan, rangdor mahsulotga aylanadi. Polivinilxloridagi xlor atomlarini sirka kislota

ta qoldig'iga almashtirib, polivinilatsetat, polivinilatsetatni gidrolizga uchratib esa polivinil spirt olish mumkin. Bu reaksiyalarni quyidagicha ifodalash mumkin:



To'yinmagan polimerlar quyi molekulyar birikmalarga xos barcha reaksiyalarga kirishadi. Polimerdagi qo'shboq' hisobiga oksidlanish, ozonlanish va boshqa reaksiyalar olib borish mumkin. Bu reaksiyalarning ba'zilaridan amalda to'yinmagan polimerlarning xossalarini yaxshilash maqsadida foydalaniladi. To'yinmagan polimerlar vodorod biriktirib olib, to'yingan polimerlarga aylanadi. Ularga galoidlar, jumladan, brom juda osonlik bilan birikadi. Odatda polimerlarda to'yinmagan bog' borligini aniqlash uchun bromlash usulidan foydalaniladi. Misol tariqasida kauchuklarning bromlanishini ko'rsatish mumkin:

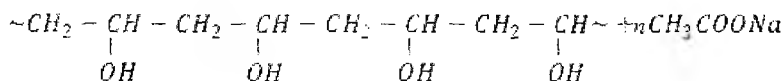
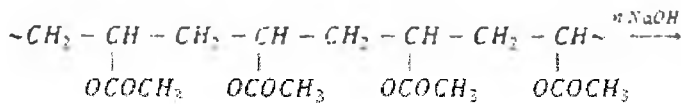


Bu reaksiya natijasida poli-2,3-dibromizopren hosil bo'ladi. Bu birikmadagi brom o'z navbatida, boshqa funksional guruhlarga, masalan, fenol va anilin qoldig'iga osonlik bilan almashinishi mumkin.

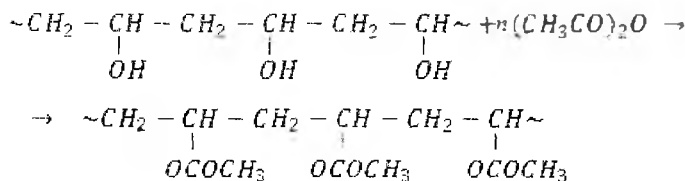
Kauchuklarni xlrlashda qo'shboq'ga xlarning birikishi bilan bir qatorda, vodorodning xlrga almashinish jarayoni ham sodir bo'ladi. Natijada politetrxlorizopren hosil bo'lib, uning tarkibidagi xlarning miqdori 64-65 % gacha etadi.

Xlrlangan kauchuk kislota, ishqor ta'siriga chidamli mahsulot bo'lgani uchun undan korroziyaga chidamli loklar, bo'yoqlar va ba'zi shimdiriluvchi suyuqliklar tayyorlanadi.

Polimeranalogik o'zgarishlar orqali monomerlari mavjud bo'lmagan yoki beqaror bo'lgan polimerlarni hosil qilish muhim ahamiyatga ega. Shunday polimerlardan biri suvda eriydigan polivinil apirtir. Tarkibida gidroksil guruh bor karbozanjirli polimerlar orasida sanoat ahamiyatiga ega bo'lganlaridan eng asosiysi polivinil spirtir. Shtaudinger polivinilatsetatni ishqoriy muhitda gidrolizlab, polivinil spirt olgan:

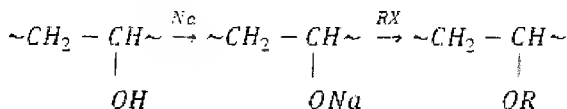


Bu reaksiyada olingan polivinil spirtning polimerlanish darajasi polivinilatsetatnikidan farq qilmagan. Ana shu polivinil spirtni sirka anhidrid ta'sirida atsetillash natijasida esa yana polivinilatsetat hosil bo'lgan:



Bu polivinilatsetatning ham o'rtacha molekulyar massasi dastlabki polivinilatsetatning o'rtacha molekulyar massasiga teng bo'lib chiqadi.

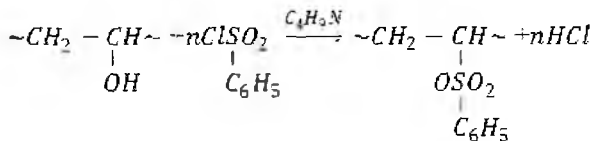
Polivinil spirtida xilma-xil reaksiyalar olib borish mumkin. Polivinil spirt suvda yaxshi eriganligi tufayli undagi gidroksil guruh asosida turli reaksiyalar olib borish osondir. Polivinil spirt quyi molekulyar spirtlarga xos barcha reaksiyalarga kirisha oladi. Polivinil spirtga suyuq ammiak ishtirokida metall holidagi natriy ta'sir ettirilsa alkogolyat, kislota anhidridlari ta'sir ettirilganda esa murakkab efirlar hosil bo'ladi. Polivinil spirt-dan alkogolyatlar olish, so'ngra uni alkillash reaksiyalarini quyidagicha ifodalash mumkin:



Bu yerda: $R = \text{CH}_3; \text{C}_2\text{H}_5$ va hokazo.

Polivinil spirt chumoli kislota, moy kislota, kroton, benzoy, sulfat, nitrat, xlorsirka va boshqa kislotalar bilan murakkab efirlar hosil qila oladi.

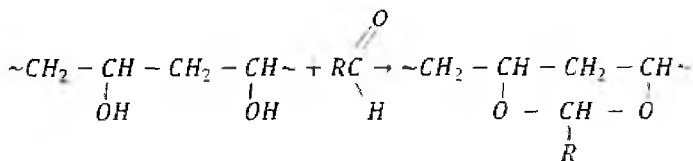
Bu efirlar orasida sulfokislota efirlari, jumladan, benzosulfokislota efiri muhim ahamiyatga ega:



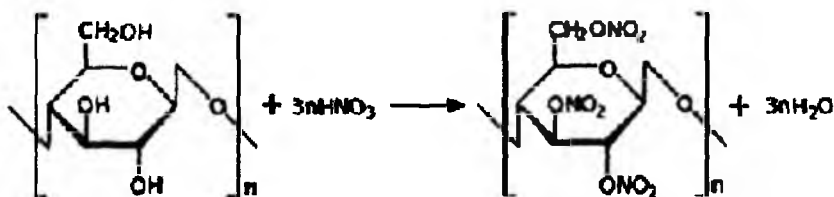
Polivinilsulfonatlar xloroform va dixloretanda yaxshi erib, suv, atseton hamda boshqa erituvchilarda erimaydi. Polivinilsulfonatlarining reaksiyaga kirishish qobiliyati juda yaxshi, jumladan, ulardagi sulfokislotalar qoldig'i almashinish reaksiyasiga osonlik bilan kirishadi.

Polivinil spirtga turli aldegidlar ta'sir ettirib olinadigan, polivinilatsetat deb ataladigan moddalar yelim, lak va bo'yoqlar ishlab chiqarishda juda muhim ahamiyatga ega. Bular orasida polivinilformal, poliviniletanal va polivinil butirallar amalda eng ko'p ishlatiladi. Polivinilformal polivinil spirtni formaldegid bilan, poliviniletanal sirka aldegid bilan, polivinilbutiral esa moy aldegid bilan atsetallanganda hosil bo'ladi.

Polivinil spirt kislotali muhitda atsetallansa va olingan polivinilatsetalni kislotalar bilan tegishli aldegidlar ishtirokida gidrolizga uchratilsa ham polivinil formal hosil bo'ladi. Atsetallash reaksiyasini quyidagi sxema bilan ifodalash mumkin:

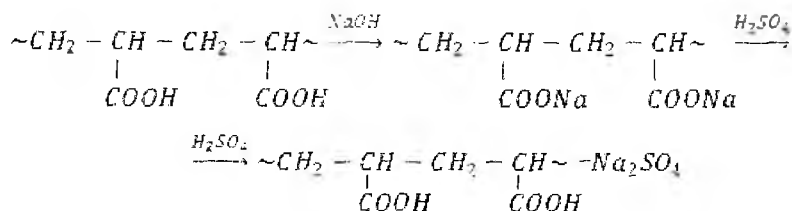


Sellyuloza nitrat va fosfat kislotalar aralashmasi bilan nitrolansa, hosil bo'lgan poliefirning polimerlanish darajasi dastlabki polimernikidan farq qilmaydi:



Amalda selluloza namunalari ning polimerlanish darajasi va nitrat sellulozaning molekulyar massasi atsetondagi eritmasining qovushqoqligini o'lchash vositasida aniqlanadi.

Polimeranalogik o'zgarishlarning eng oddiy reaksiyalaridan birini polikislotalarda kuzatish mumkin. Masalan, poliakril kislotaga ishqor ta'sir ettirilsa, tuz hosil bo'ladi. Agar shu tuzga kislotani eritmasi qo'shilsa, qaytadan poliakril kislotaga aylantiriladi:

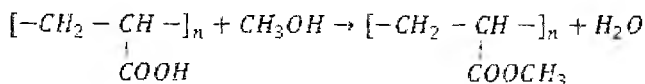


Bunday reaksiyalar natijasida ham polimerning o'rtacha molekulyar massasi o'zgarmay qoladi. Keltirilgan misollardan ko'rinib turibdiki, quyi molekulyar birikmadagi va undan sintez qilingan polimer tarkibidagi funksional guruhlarning organik kimyodagi odatdagi reaksiyalarga kirishish sxemasi va mexanizmlari bir xildir. Bundan foydalanib, amalda makromolekulalarda turli reaksiyalar olib borish va shu bilan polimerning barcha xossalari modifikatsiyalash mumkin.

Polimeranalogik o'zgarishlarning o'ziga xos xususiyatlari. Chiziqsimon polimerlarda makromolekulalar tarkibidagi barcha elementar bo'g'inlarning kimyoviy tarkibi bir xil bo'lganligi tufayli ular turli reaksiyalarga kirishish qobiliyati va tezligi jihatidan bir-biridan farqlanmaydi.

Shuning uchun polimeranalogik o'zgarish reaksiyalariga zanjirdagi funksional guruhlar mustaqil ravishda bir vaqtning o'zidayoq kirishadi. Shu sababli, bunday reaksiyalarning sodir bo'lish sxemasini birgina elementar bo'g'inda ifodalash mumkin. Bu narsa, sellyuloza, polivinil spirt, poliakril kislotasi kabi polimerlarni efirlash reaksiyalarida yaqqol ko'zga tashlanadi.

Poliakril kislotaning metanol bilan reaksiyaga kirishishi ham quyidagicha ifodalanadi:



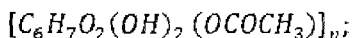
Polimeranalogik o'zgarishlar makromolekulalar va polifunksional quyi molekulyar birikmalar orasida ham sodir bo'lishi mumkin. Bunda agar quyi molekulyar birikma bir makromolekuladagi ikki funksional

shaklida qolishiga sabab bo'лади. Natijada makromolekulalarning ba'zilar reaksiyaga ko'proq, boshqalari esa kamroq kirishadi va hosil bo'lgan yangi polimer ularning aralashmasidan iborat bo'lib qoladi.

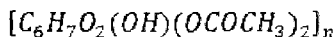
Agar elementar bo'g'in tarkibida bir necha funksional guruh bo'lsa, polimeranalogik o'zgarish jarayoni yanada murakkablashadi.

Ma'lumki, sellyuloza monoatsetati tarkibidagi gidroksil guruhlarining uchdan bir qismi efirlangan sellyulozadan iborat. Sellyuloza kimyosida bunday mahsulot efirlanish darajasi $\gamma = 100$ bo'lgan murakkab efir deb yuritiladi. Lekin o'rtacha efirlanish darajasi yuzga teng sellyuloza efirini turli tuzilishlarda ifodalash mumkin, ya'ni:

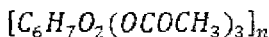
a) barcha elementar bo'g'inlardagi faqat bittadan birlamchi yoki faqat ikkilamchi gidroksil guruhlar bir tekisda efirlangan sellyuloza:



b) barcha elementar bo'g'inlardagi faqat ikkitadan birlamchi va ikkilamchi gidroksil guruhlar bir tekisda efirlangan sellyuloza:



c) barcha elementar bo'g'inlardagi faqat uchtadan birlamchi va ikkilamchi gidroksil guruhlar bir tekisda efirlangan sellyuloza:

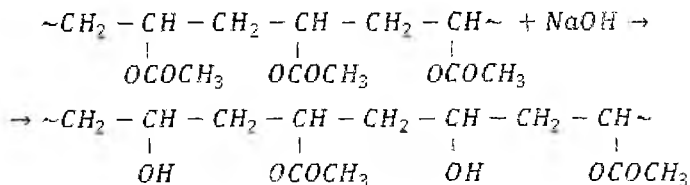


Shuni ham aytib o'tish zarurki, amalda efirlanish reaksiyasi bunday bir me'yorda sodir bo'lmaydi.

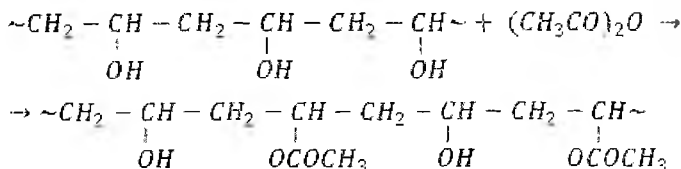
Sellyuloza triatsetatida barcha gidroksil guruhlar efirlangan bo'lib, uni gidrolizlash natijasida olingan ikkilamchi atsetilsellyuloza ham yuqoridagi kabi tuzilishda bo'лади. Unda $\gamma = 220-260$ bo'lib, u atsetonda osonlikcha erishi bilan triefirdan farq qiladi.

Agar sellyulozani atsetillash jarayonida uning efirlanish darajasi 220-260 ga etgach, jarayon to'xtatilsa, olingan efir atsetonda erimaydi. Bu hodisa ham bu ikkala efirda atsetil guruhlarining miqdori teng bo'lsada, ularning elementar bo'g'inlar bo'ylab har xil taqsimlanganligi va shu sababli polimer turlicha tuzilganligidan darak beradi.

Polivinil spirtning efirlash va atsetillash vaqtida ham yuqoridagi hodisalarni uchratish mumkin. Agar polivinilatsetat qisman gidrolizlansa, makromolekula tarkibida polivinil spirtning elementar bo'g'inlari hosil bo'лади.



Xuddi shu tarkibdagi polimer polivinil spirtni qisman atsetillab ham olinishi mumkin.



Vinilatsetat va vinil spirti qoldiqlaridan iborat bu ikki sopolimerning tarkibi bir xil bo'lsa ham ularda atsetil guruhlar har xil joylashgan. Shu sababli bu ikki sopolimer makromolekulalarining tuzilishi va xossalari jihatidan bir-biridan tubdan farq qiladi. Bu ikki sopolimerni organik kimyo nuqtai nazaridan bir moddaning ikki xil izomeri deb ham qarash mumkin.

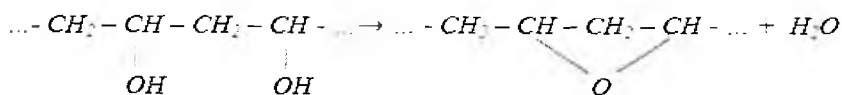
Ma'lumki, polimer zanjirining turli qismlarida makromolekulalarining o'zaro joylashishi va ta'siri turlicha bo'ladi. Ba'zi qismlarida makromolekulalar zichroq joylashib, bir-biriga ko'proq kuch bilan ta'sir etsa, boshqa qismlarida siyrakroq joylashgan bo'ladi. Polimer zanjiridagi bunday qismlar o'zining fizik-mexanik xossalari bilangina emas, balki turli reaksiyalarga kirishish qobiliyati va reaksiyaga kirishish tezligi bilan ham bir-biridan keskin farq qiladi. Bu omilning ta'siri polimeranalitik o'zgarishreaksiyalarining geterogen muhitda sodir bo'lishi paytida ayniqsa yaqqol ko'rinadi. Chunki muhitdagi quyi molekulyar moddalar birinchi navbatda diffuziyalanib, polimer zanjirining makromolekulalar siyrak joylashgan qismlari (g'ovakroq qismlari) orasiga kiradi va shu yerdagi funksional guruhlar bilan reaksiyaga kirishadi. Polimerning bunday g'ovakroq, qismidagi makromolekulalarga qo'shni makromolekulalarining kamroq kuch bilan ta'sir etishi ham elementar bo'g'inning reaksiyon qobiliyatini orttiradi. Polimerlarda reaksiyalar notekis borishining asosiy sabablaridan biri ham shudir.

Amalda zanjirning barcha qismidagi bo'g'inlarning reaksiyaga kirishish qobiliyatini tenglash uchun reaksiyani polimer eritmasida yoki gogogen muhitda olib borish yaxshi natijalar beradi.

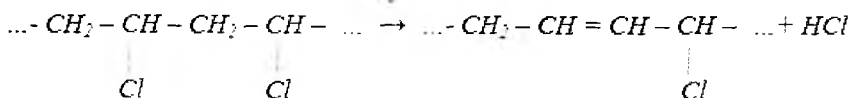
Agar polimer hech qanday suyuqlikda erimasa, uni oldindan aktivlash zarur. Aktivlash polimerning zichligini va makromolekulalarning o'zaro ta'sirini zanjirning barcha qismlarida tenglash, uni turli suyuqliklarda bo'ktirishdan iboratdir. Aktivlash jarayonida makromolekulalar o'rnidan qisman qo'zg'aladi va ularning o'zaro ta'siri ham kamayadi. Bu esa reagentlarning makromolekulalar orasida diffuziyalanishi va funksional guruhl bilan reaksiyaga kirishishi uchun qulay sharoit tug'diradi.

Tashqaridan hech qanday birikma qo'shmaganda holda makromolekulaning funksional guruhlari ishtirokida ichida boradigan reaksiyalar *ichkimolekulyar o'zgarishlar* deyiladi. Bunday reaksiyalarga polivinil spirtning degidratlanishi, polivinilxloridning degidrogalogenlanishi, poliakrilnitrilning ichkimolekulyar sikllanishi misol bo'ladi.

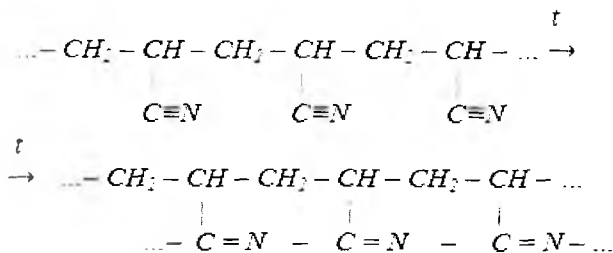
Polivinil spirtning degidratlanishi:



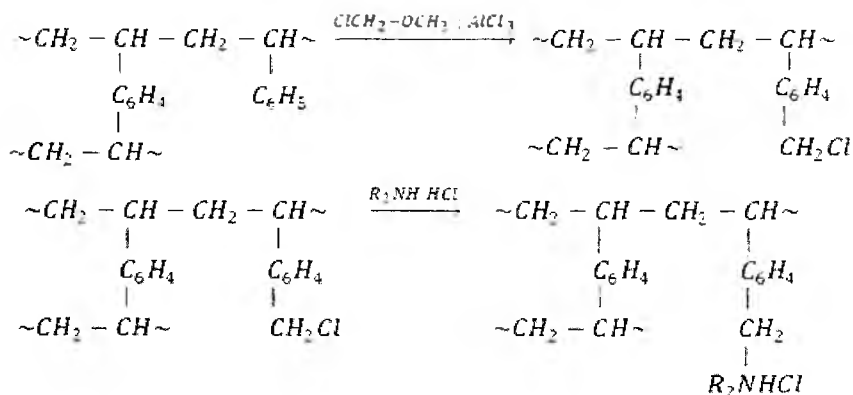
Polivinilxloridning degidrogalogenlanishi:



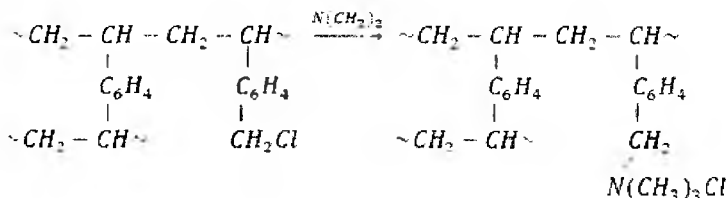
Poliakrilnitrilning ichki molekulyar sikllanishi:



Poliakrilnitrilni havosiz sharoitda qizdirilganda nitril guruhidagi π -bog'ning uzilishi natijasida ichki molekulyar sikllanish sodir bo'ladi va tutash π -bog'lar sistemasi hosil bo'ladi. Bunday sistemadagi π -bog'ning delokallashgan elektronlari hisobiga elektro'tkazuvchanlik paydo bo'ladi. Demak, bu reaksiya yordamida elektro'tkazuvchi polimer olish imkoniyati mavjud.

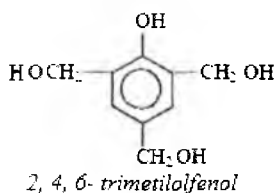
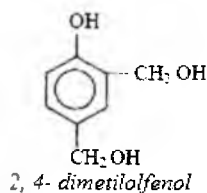


Xlormetillangan polistiroлга uchlamchi amin ta'sir ettirilsa, to'rtlamchi ammoniy tuzi hosil bo'ladi:

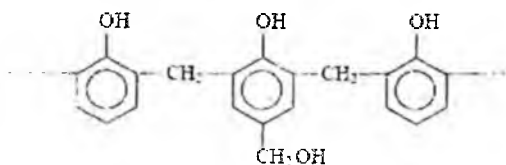


Yana bir muhim makromolekulararo reaksiyalardan biri – polifenol-formaldegidning olinishidir. O'rin almashish reaksiyalarida fenolning gidroksil guruhi yangi o'rinbosar guruhlarni o'rtto va para holatlarga o'tkazish xususiyatiga ega. Ekvimolyar miqdordagi fenol va formaldegid kislotali muhitda o'zaro reaksiyaga kirishganda fenolning o'rtto va para holatlarida reaksiya borib, oksibenzil spirtlar hosil bo'ladi.

O'sish muhitda esa oksibenzil spirtlar bilan bir qatorda dioksibenzil spirtlar ham hosil bo'ladi. Reaksiyada formaldegid miqdorini oshirish bilan fenolning dimetilol va trimetilol hosilalarini olish oson:

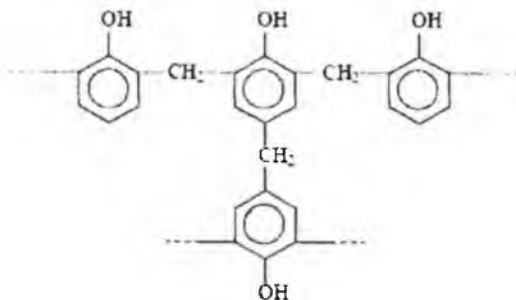


Hosil boʻlgan oksibenzil spirtlar hamda dimetilol va trimetilol hosilalar barqaror boʻlib, kislotali va neytral muhitlarda oʻzidan suv molekulalarini ajratib, osonlik bilan polikondensatlanish reaksiyasiga kirisha oladi. Bunday reaksiyaning hamma bosqichida ham molekula uchida gidroksil guruh saqlanadi va shuning uchun bu molekula yana qayta – qayta reaksiyaga kirishadi va natijada polimerga aylanadi. Reaksiya davomida temperaturani sharoitga bilan polikondensatlanish jarayonining tezligini oshirish yoki kamaytirish mumkin. Fenol va formaldegid polimerlar boshlangʻich moddalarning nisbiy miqdoriga qarab, rezol va novolak smolalarga boʻlinadi. Agar formaldegidning miqdori fenolga qaraganda ortiq boʻlsa, rezol smola hosil boʻlib, uning molekulyar massasi 700-1000 ga yaqinlashadi. Rezol smolalar qattiq va shishaga oʻxshash moʻrt boʻlib, 60-90°C haroratlarda oquvchanlik holatiga oʻta oladi hamda spirt, atseton va benzolda eriydi. Bunday polimerlar, asosan, presslash kukuni, yelim va loklar tayyorlashda ishlatiladi:



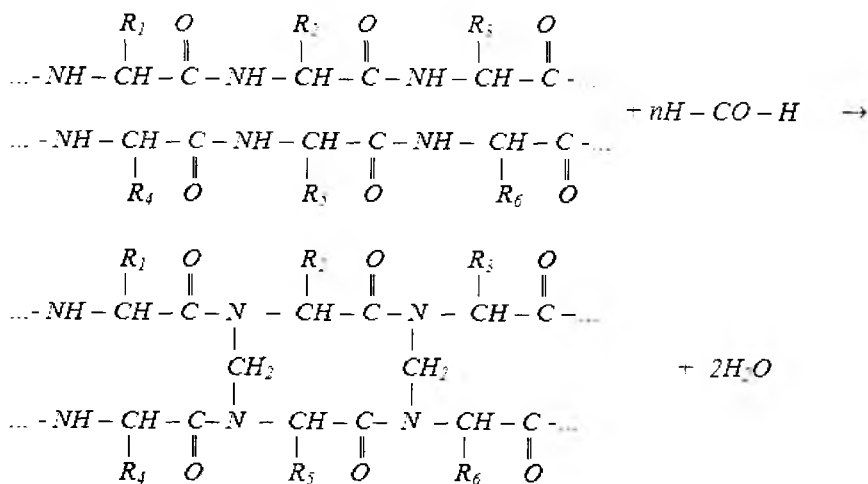
Rezol smolalarning asosiy xususiyatlaridan eng muhimini shuki, ulardan yelim, lak va buyumlar tayyorlab, soʻngra yana yuqori temperaturada qizdirilganda tarkibidagi metilol guruhlar polikondensatlanish jarayonini boshlab yuboradi va polimer erimaydigan hamda bukmaydigan uch oʻlchamli, yaʼni fazoviy polimerga aylanadi. Bunday fazoviy polimer rezit deb yuritiladi. U 250-280°C larda ham mustahkamligini yoʻqotmaydi va suyuqlanmaydi.

Agar polikondensatlanish reaksiyasida fenolning miqdori formaldegidga qaraganda ortiq boʻlsa, quyi molekulyar polimerlar yoki novolak smolalar hosil boʻladi. Novolak smolalarining rezol smolalardan asosiy farqi shundaki, ularda barcha metilol guruhlar reaksiyaga toʻla kirishadi va shuning uchun ham bunday smolalar qayta qizdirilganda uch oʻlchamli holatga oʻtmaydi. Ammo shuni ham aytish kerakki, novolak smolalarga formaldegid qoʻshib qizdirilsa, ular rezol va soʻngra rezit smolalarga aylanadi:



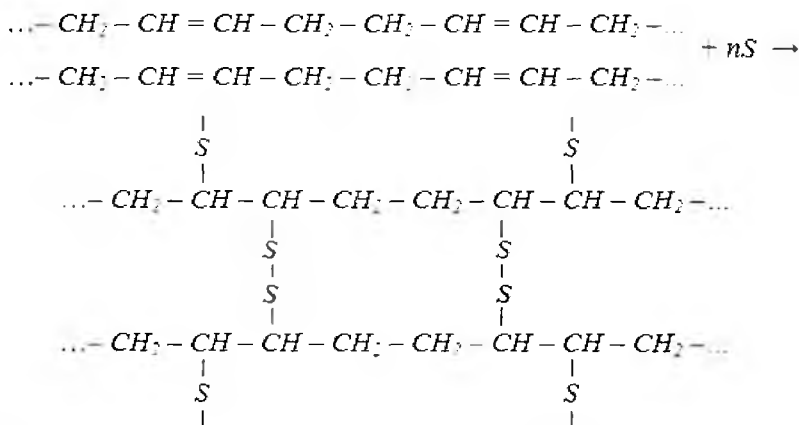
Xom teri mexanik puxtaligi kichik, suv oʻtkazuvchandir. Terini oshlash jarayonlarida ham formaldegid yoki xrom (III) tuzlari ishtirokida oqsil makromolekulalari oʻzaro kimyoviy bogʻlanadi. Natijada mexanik puxtaligi yuqori, suv oʻtkazmaydigan charm hosil boʻladi:

Kauchukni vulkanlashda ham uning molekulalari oltingugurt atomlari orqali bir-biriga «tikilib» qoladi. «Tikilgan» polimerlarning barcha xossalari makromolekular orasida hosil boʻlgan bogʻlarning miqdoriga chambarchas bogʻliqdir. Masalan, kauchukni vulkanlashda oltingugurt ozroq (10% gacha) qoʻshilsa, elastik rezina, koʻproq (30% atrofida) qoʻshilsa, qattiq ebonit hosil boʻladi.

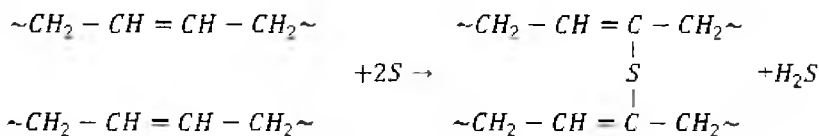


bu yerda: R_1, R_2, R_3, \dots – oqsil tarkibidagi turli aminokislotalarning radikallari.

Quyidagi sxemada polibutadien ikkita makromolekulasi ikkita elementar bo'g'ing'lardan iborat bo'lakchalari tasvirlangan. Makromolekulalararo reaksiya oltingugurt vositasida amalga oshiriladi:



Reaksiya ikki makromolekulaning vodorod atomlari oltingugurt atomlariga o'rin almashinib, vodorod sulfid ajralib chiqishi bilan ham ketishi mumkin:



Texnikaga yaroqli vulkanizat tarkibida oltingugurtning miqdori polimerning birgina elementar bo'g'ininga 0,01 dan to 1 atomgacha to'g'ri keladi.

Polimerlar ko'pincha saqlash, qayta ishlash va ishlatilish jarayonida ham o'z-o'zidan to'rsimon tuzilishga o'tib qoladi. Bu jarayon havo kislorodi, quyosh nuri va issiqlik kabi omillar ta'sirida sodir bo'ladi. Bular dan tashqari, polimerlar funksional guruhlarining o'zaro ta'siri natijasida ham «tikilib», to'rsimon tuzilishga o'tishi mumkin. Elementar bo'g'ing'lar tarkibidagi funksional guruhlar, konsentrlangan eritmalarda issiqlik ta'sirida, ayniqsa, polimer materiallarni quritish paytida reaksiyaga kirishib, makromolekulalar o'zaro «tikilib» qoladi. Makromolekulalarning o'zaro «tikilib» qolishi natijasida polimerning eruvchanligi kamayadi va elementar bo'g'ing'ing'lar reaksiyaga kirishish qobiliyati ancha susayadi.

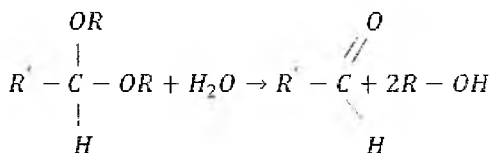
6.4. Polimerlanish darajasining kamayishiga olib keluvchi reaksiyalar. Destruksiya

Polimerlar qayta ishlash, ulardan foydalanish, kimyoviy o'zgarishlari vaqtida turli destruktiv jarayonlarga uchraydi. Polimer makromolekulalarining parchalanish reaksiyalari polimerlanish darajasini kamayishiga olib keladi va *destruksiya* deyiladi. Polimerlarda turli sharoitda boradigan destruktiv jarayonlar ham makromolekulalararo reaksiyalar jumlasiga kiradi. Makromolekulalarning destruksiyanishi faqat polimerni ishlatish va saqlashda sodir bo'lmay, polimeranalogik o'zgarishlar paytida ham uchrab turadi. Lekin polimeranalogik reaksiyalar paytida destruksiyanish juda kam sodir bo'lganligidan, u e'tiborga olinmaydi.

Polimerlarni ishlatish paytidagi destruktiv jarayonlar buyumning fizik-mexanik xossalarning yomonlashuviga sabab bo'ladi. Shuning uchun amalda polimer buyumlarga destruksiyanishning oldini oluvchi quyi molekulyar birikmalar qo'shiladi.

Odatda makromolekulalar destruksiyalanganda polimerning tarkibi o'zgarмай, balki faqat o'rtacha molekulyar massasi kamayadi. Quyi molekulyar birikmalarda esa bunday parchalanish reaksiyalari natijasida yangi moddalar hosil bo'ladi. Bu farqni quyi va yuqori molekulyar atsetallarda yaqqol ko'rish mumkin.

Quyi molekulyar atsetal gidrolizlanganda aldegid va spirt hosil bo'ladi:



Bu ikki birikma (aldegid va spirt) bir-biridan tubdan farqlanadi. Poli-efir va poliamidlar gidrolizlanganda ulardan tarkibi va kimyoviy xossalari dastlabki birikmanikiga o'xshash yangi molekular olinadi. Jumladan, sellulozaning gidrolizlanish mahsulotlari molekulyar massasi turlicha bo'lgan oligosaxaridlar bilan glyukozadan iborat. Ular sellulozadan tarkibi jihatdan emas, balki faqat molekulyar massasining kichikligi bilan farq qiladi.

Polimerlar zanjiridagi elementar bo'g'inlar o'zaro bir xil bog'lar bilan ulangani tufayli, bu bog'larning uzilish energiyasi o'zaro tengdir.

Shuning uchun destruksiyaning jarayonida barcha bogʻlarning uzilish ehtimolligi ham bir xil. Bu turli polimerlarni gomogen muhitda gidroliz qilish natijasida isbotlangan. Jumladan, disaxarid va polisaxaridlar bir xil sharoitlarda gidrolizlansa, ularning gidrolizlanish konstantasining qiymati oʻzaro teng boʻlishi aniqlangan.

Polimerlarda boradigan destruksiyaning jarayonlarini amalda tartibga solib boʻlmaydi. Makromolekulalarning parchalanishi zanjirning oʻrtasida ham, chetlarida ham sodir boʻlaveradi. Binobarin, destruksiyaning paytidagi aralashma monomer, dimer, trimer, tetramer va polimerlardan iborat boʻladi.

Agar destruktiv reaksiyalar geterogen sharoitda olib borilsa, jarayon yanada murakkablashadi. Chunki bu holda polimer zanjirining makromolekulalar zichroq va siyrakroq joylashgan qismlariga reagent turlicha diffuziyalanadi, binobarin, u makromolekulalar bilan zanjirning turli qismlarida turlicha oʻzaro taʼsir etadi. Bu oʻz navbatida, makromolekulalarning destruksiyaning tezligi zanjirning turli qismlarida turlicha boʻlishiga olib keladi. Odatda geterogen muhitdagi destruktiv jarayonlar polimer yuzasida koʻproq ketib, ichki qatlamlar destruksiyaning tezligi Baʼzan esa polimer zanjirining gʻovakroq amorf qismlari destruksiyaning tezligi, zichroq kristall qismlari destruksiyaning tezligi qoladi.

Destruktiv jarayonlar koʻpincha zararli. Shuning uchun ham uni inhibitorlar qoʻshib kamaytirish va bu bilan polimerlarning xizmat qilish muddatini oshirish yuqori molekulyar moddalar kimyosi va texnologiyasining eng muhim muammolaridan biri hisoblanadi.

Lekin shuni ham aytish kerakki, destruktiv jarayonlarning foydali tomonlari ham bor. Chunonchi, ilmiy tekshirish ishlarida polimerlartuzilishini isbotlash hamda turli tabiiy polisaxaridlarni sanoatda muhim oziq-ovqat mahsuloti boʻlgan monosaxaridlarga aylantirish uchun destruksiyasidan keng foydalaniladi. Bu usulga binoan yogʻoch, paxta sheluxasi, somon va poxol kabi chiqindilarni gidrolitik destruksiyaga uchratib, sanoat ahamiyatiga ega boʻlgan turli monosaxarid va boshqa mahsulotlar olinmoqda. Polimerlar destruksiyasining foydali tomonlaridan yana biri shuki, yuqoriqovushqoqliikka ega boʻlgan polimerlarni qayta ishlash qiyin boʻlganligi uchun dastavval ular qisman destruksiyaga uchratilib, polimerning qovushqoqligi kerakli darajagacha pasaytiriladi. Undan tashqari, destruksiya natijasida hosil boʻlgan makroradikallar birorta boshqa monomer ishtirokida polimerlanishni boshlab berishga sababchi boʻladi, yaʼni

initsiator rolini o'ynaydi. Polimer destruksiyasini monomerlar ishtirokida olib borish bilan payvand va blok sopolimerlar olish mumkin. Shunday qilib, destruksiya natijasida kimyoviy tarkib o'zgarib, molekulyar zanjirdagi asosiy bog'lar uziladi va polimerning molekulyar massasi kamayadi.

Barcha polimerlar ham turli kimyoviy moddalar (suv, kislota, tuz, kislorod, peroksid va boshqalar) ta'sirida, fizik (issiqlik, yorug'lik, radiatsiya, ultratovush, mexanik energiya va boshqalar) va biologik (chirish va hokazo) ta'sir natijasida destruksiyaga uchraydi. Polimerlarni destruksiyalovchi bu usullarning har biri polimerlarning «qarishi» to'g'risidagi fanning mustaqil bo'limlari bo'lib hisoblanadi. Shuning uchun bu usullar ko'pincha, issiqlik ta'siridan eskirish, yorug'lik ta'siridan eskirish, radiatsiya ta'siridan eskirish va hokazo deb yuritiladi.

Real sharoitlarda polimerlarning destruksiyasi yoki eskirishi, turli omillarning birgalikda ta'siri natijasida ro'y beradi. Polimerlarni ishlatishda buni nazarda tutish kerak. Masalan, polimer atmosfera sharoitida ishlatilganda quyosh nurlari, mikroorganizmlar, yomg'ir, sovuq, issiq va boshqalar ta'siriga duch keladi. Bir vaqtda bunday turli omillarning ta'siri polimer destruksiyasini tezlashtiradi va polimer materialni destruksiyadan saqlashni birmuncha qiyinlashtiradi.

6.5. Kimyoviy destruksiya

Yuqorida aytib o'tilgan destruksiya turlari ichida polimerlarning, ayniqsa, geterozanjirli yuqori molekulyar moddalarning kimyoviy destruksiyasi yaxshi o'rganilgan. Odatda geterozanjirli polimerlarning kimyoviy destruksiyasida zanjir uglerod-geteroatom bog'i bo'yicha uziladi va destruksiyaning to'la bo'lishi natijasida boshlang'ich monomer hosil bo'ladi. Bunday reaksiyalar organik kimyodagidek sovunlanish, gidroliz, alkogoliz, atsidoliz va hokazolar deb ataladi.

Karbozanjirli polimerlar kimyoviy reagentlar ta'siriga chidamli bo'ladi. Ular faqat juda og'ir sharoitdagina kimyoviy destruksiyaga uchraydi. Agar karbozanjirli polimerlar bilan geterozanjirli polimerlar kimyoviy destruksiyaga uchrash qobiliyatlari jihatidan bir-biridan qat'i farq qilsa, fizik va biologik destruksiyaga bir xilda uchraydi. Bu hodisa fizik va biologik ta'sir energiyasining polimerdagi turli bog'lar energiyasidan birmuncha yuqori ekanligi bilan tushuntiriladi.

Kimyoviy destruksiyaning turlari:

Kimyoviy destruksiya

Gidroliz

Alkogoliz

Atsidoliz

Oksidlanish destruksiyasi

Polimerlarning kimyoviy destruksiyasi katalizator ishtirokida qutbli suyuqliklarda olib boriladi. Agar muhit sifatida suvdan foydalanilsa, u holda bu jarayon gidrolitik destruksiya yoki gidroliz deb ataladi. Gidroliz natijasida uglerod–geteroatom bog‘ining uzilgan yeriga suv qoldiqlari birikib oladi. Reaksiya spirtli muhitda olib borilsa, jarayon alkogoliz deb ataladi. Agar jarayon faqat kislot muhitida ketsa, atsidoliz deb ataladi. Bular ichida gidroliz katta amaliy ahamiyatga ega.

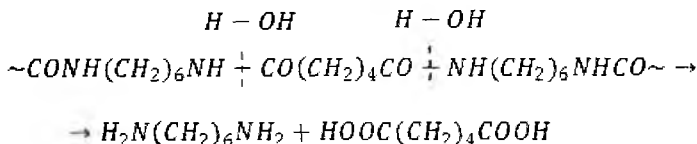
Turli geterozanjirli polimerlarning gidrolitik parchalanishi faqat tabiiy va sintetik yuqori molekulyar birikmalar (poliamidlar, poliefirlar, polisaxaridlar va boshqalar) ning tuzilishini o‘rganishda ahamiyatli bo‘lib qolmay, balki yog‘och va boshqa o‘simlik moddalaridan monosaxaridlar olishdagi muhim texnologik jarayon bo‘lib ham hisoblanadi. Gidroliz jarayoni vodorod yoki gidroksil ionlari ishtirokida tezlashadi. Shuning uchun gidroliz reaksiyasining katalizatorlari sifatida kislotalar, ishqorlar va tuzlar ishlatiladi. Gidrolitik jarayon polimerdagi yon guruhlar hamda asosiy zanjirdagi bog‘lar hisobiga ketishi mumkin. Masalan, polivinilatsetat va atsetil sellyulozaning gidrolizida reaksiya faqat yuqorida ko‘rganimizdek yon guruhlar hisobiga ketadi. Geterozanjirli polimer asosiy zanjirining gidrolitik destruksiyasida hosil bo‘lgan qoldiq guruhlar polimerdagi dastlabki qoldiq guruhlardan farq qilmaydi. Makromolekulalar elementar bo‘g‘inlari orasidagi bog‘larning uzilishi natijasida hosil bo‘lgan qoldiq guruhlar sonini kimyoviy usul bilan juda aniq topish mumkin. Karboksil guruhlarning ko‘payib borishiga qarab poliamidlarning destruksiyanish

darajasini, aldegid guruhlarning ortib borishiga qarab polisaxaridlarning gidrolizlanish darajasini topish mumkin.

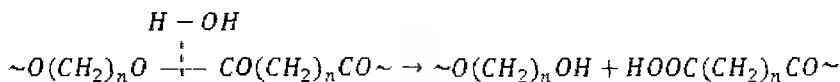
Polisaxariddagi atsetal bog'larning gidrolitik uzilish reaksiyasi vaqtda glyukozid bog'uzilib, natijada birinchi uglerod atomida aldegid va to'rtinchi uglerod atomida gidroksil guruh hosil bo'ladi. Gidroliz ikki bosqichda olib boriladi. Avval oson gidrolizlanadigan polisaxaridlardan pentozan 110–120°C temperaturada gidrolizlanadi. Pentozan eritmaga o'tib bo'lgach, gidrolizning ikkinchi bosqichi boshlanadi. Bunda asosan geksoza gidrolizlanadi. Jarayonning bu bosqichi 10 atmosfera bosimi ostida 170–180°C temperaturada olib boriladi.

Sellyuloza pasttemperaturada konsentrlangan ishqor eritmasi ta'siriga chidamlidir. U ishqorda faqat bo'kadi. Sellyulozaning oddiy efilari va sun'iy tola olish sellulozaning konsentrlangan ishqorda bo'kishi natijasida makromolekulalar orasidagi vodorod bog'larining kamayishiga asoslangan. Molekulasida amid bog'lari bor polimerlar kislota va ishqor eritmaları ta'sirida gidrolizlanishi mumkin. Amid guruh gidrolizlanganda karboksil va aminoguruhlar hosil bo'ladi.

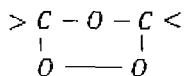
Naylonning gidrolizlanishi natijasida ikki boshlang'ich monomer – geksametilendiamin va adipin kislota hosil bo'ladi:



Organik kimyodan ma'lumki, murakkab efilrilar gidroliz natijasida kislota va spirtga ajralishi mumkin. Poliefirlar ham xuddi shunday gidrodizlanadi:



Poliefirlar ham aromatik, ham alifatik dikarbon kislotalardan hosil bo'lishi mumkin. Shuni ham aytish kerakki, aromatik yadroli poliefirlar tarkibida alifatik dikarbon kislota qoldig'i bor poliefirlarga qaraganda gidrolizlovchi agentlarta'siriga chidamliroq bo'ladi. Masalan, polietilentereftalat ham kislota, ham ishqor ta'siriga chidamli polimerdir.



Polimerlarning ekspluatatsiya davrida oksidlanishi zararli, chunki bunda oksidlanish polimerning eskirishiga, ya'ni uning fizik – kimyoviy va mexanik xossalarning yomonlanishiga sabab bo'ladi.

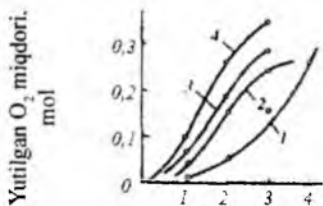
Polimerlarning eskirish jarayonini metall korroziyasi bilan solishtirish mumkin. Polimerlar eskirishining oldini olish uchun ularga destruksiya reaksiyalarini to'xtatuvchi moddalar qo'shiladi. Bunday moddalarning polimerga ta'sirini tushunish uchun oksidlanish destruksiyasining elementar nazariyasi bilan tanishamiz. Polimerlar quyi molekulyar moddalar kabi erkin radikalli mexanizm bo'yicha oksidlanadi. Binobarin, oksidlanish zanjirsimon jarayon hisoblanadi. Zanjirsimon jarayonning sodir bo'lishi uchun oksidlovchi bilan polimerning o'zaro ta'siridan boshlang'ich aktning hosil bo'lishi kifoya.

Makromolekulaning biror qismida bu akt hosil bo'lsa, mavjud peroksid guruh zanjirsimon jarayonga initsiator bo'ladi. Oksidlanishning zanjirsimon jarayonligi erkin radikallar hosil qiluvchi moddalarning bu jarayonga initsiator bo'lishi bilan isbotlanadi, hosil bo'layotgan radikallarni yutuvchi moddalar qo'shilganda oksidlanish reaksiyasining to'xtab qolishi ham oksidlanish destruksiyasining zanjirsimon xarakterga egaligini ko'rsatadi. Keyingi vaqtda paramagnit rezonans usuli orqali polimer destruksiyasida hosil bo'layotgan erkin radikallar sonini aniqlash bilan destruksiya miqdorini topish imkoniga ega bo'lindi.

Polimer molekularining oksidlanish reaksiyasini tezlatish uchun erkin radikallar hosil qilish oson bo'lgan moddalar (benzoil peroksid) va o'zgaruvchan valentlikka ega bo'lgan metallar (temir, mis, marganes, nikel va boshqalar) birikmasi qo'shiladi. Bu metall kationlari oksidlanish-qaytarilish reaksiyalarida ishtirok etib, erkin radikallar hosil bo'lishini tezlashtiradi.

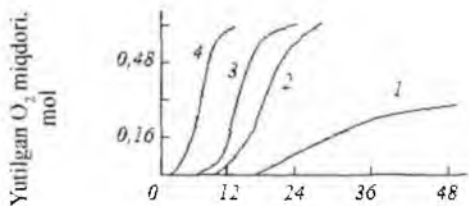
Kauchukning oksidlanish destruksiyasi tezligiga benzoil peroksid va temir stearatning ta'sirini 6.1 va 6.2- rasmlardan ko'rish mumkin.

6.1-rasmda keltirilgan egri chiziqlardan ko'rinadiki, peroksid miqdorining ortishi bilan kauchuk destruksiyasining tezligi ortib boradi. Temir-stearat miqdorining ortib borishi bilan oksidlanish destruksiyasi-ning tezligi ortib boradi (6.2-rasm).



Vaqt, soat

6.1-rasm. 100°C da kauchukning oksidlanish destruksiyasiga initsiatorning ta'siri:
 1- initsiatorsiz destruksiya;
 2- 0,44%; 3- 0,55%; 4- 1,0% benzoilperoksid ishtirokida destruksiya.



Vaqt, soat

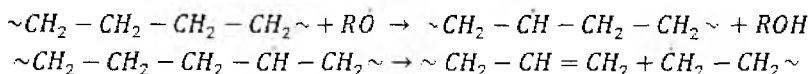
6.2-rasm. 130°C da kauchukning oksidlanish destruksiyasiga temir stearatning ta'siri:
 1- temir stearatsiz destruksiya; 2- 0,5%; 3- 1,0%; 4- 1,5% temir stearat ishtirokida destruksiya.

Yuqorida aytib o'tilganidek, polimerlarga ingibitorlar qo'shsak, destruksiya tezligi kamayadi. Ammo ingibitorlar hosil bo'layotgan erkin radikallar bilan birikib, tamom bo'lsa, destruksiya jarayoni yanada tezlashadi va o'zining boshlang'ich tezligini oladi.

Polimerlarning oksidlanish destruksiyasi barcha zanjirsimon reaksiyalar kabi uch bosqichdan: aktiv markazlar hosil bo'lishi, zanjirning o'sishi va zanjirning uzilishi reaksiyalaridan iborat bo'ladi. Aktiv markazlar hosil bo'lish reaksiyasi, asosan hosil bo'lgan peroksid birikmalarning parchalanishi tufayli sodir bo'ladi. Bu jarayon quyidagicha ifodalanishi mumkin:

1) peroksidlarning radikallar (R^{\cdot} , RO^{\cdot} , RCO^{\cdot}) hosil qilib, parchalanishi;

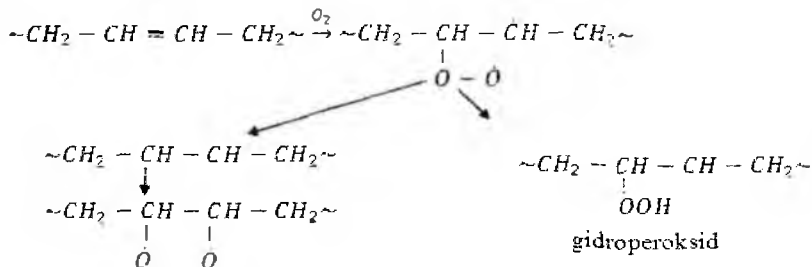
2) toq elektronning polimer makromolekulasiga berilishi va yangi radikal hosil etib, makromolekula zanjirining uzilishi:



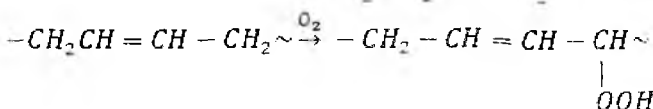
3) hosil bo'lgan erkin radikallarning rekombinatsiyasi natijasida zanjirning uzilishi.

Oksidlanish destruksiyasining tezligi polimer tuzilishiga bog'liq. To'yingan polimerlar to'yinmagan polimerlarga qaraganda oksidlanish

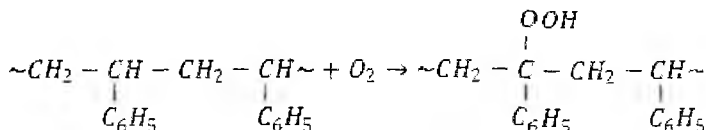
destruksiyasiga ancha chidamli bo'ladi. To'yingmagan polimerlardagi qo'shbog' kislorodni juda oson biriktirib olib, peroksid hosil qiladi, peroksidlar parchalanib, oksidlanish destruksiyasi uchun initsiator bo'ladi. Bu jarayonni quyidagi sxema bilan ko'rsatish mumkin:



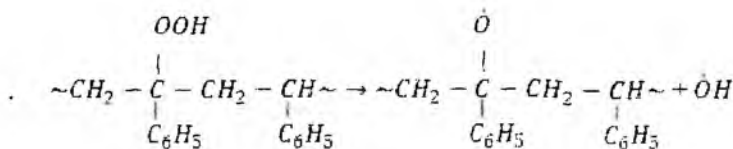
Bundan tashqari, kislorod qo'shbog'ga nisbatan α - o'ringa joylashgan metilen guruhga ham birikishi mumkin. Bunda ham gidroperoksid guruh hosil bo'ladi:



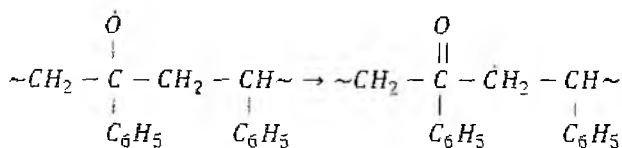
To'yingan polimerlarning oksidlanish destruksiyasiga polistirolning oksidlanish destruksiyasi misol bo'lishi mumkin. Uchlamchi uglerod atomi yoki fenil guruh bilan aktivlangan uglerod atomida harakatchan, ya'ni reaksiyaga tez kirishuvchi vodorod atomi bor polimerlar oksidlananda to'g'ridan-to'g'ri peroksidlar hosil bo'ladi. Polistirolning oksidlanish destruksiyasi vaqtida avval gidroperoksid hosil bo'ladi:



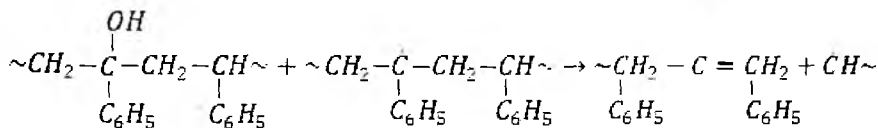
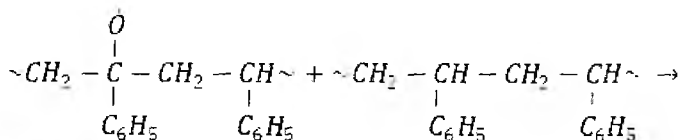
Hosil bo'lgan gidroperoksid erkin radikallarga parchalanadi:



Bunda makromolekula quyidagi sxema bo'yicha uzilishi mumkin:



yoki makroradikallarning boshqa makromolekulalar bilan o'zaro ta'siri tufayli quyidagi mahsulotlar hosil bo'ladi:



Turli polimerlarni qisman oksidlash bilan makromolekulalarda peroksid va gidroperoksid guruhlar hosil qilinadi. Bunday birikmalarning parchalanishi tufayli polimer molekulasida atrofidagi vinil monomerlari polimerlanadi va natijada juda muhim xossalarga ega bo'lgan payvand sopolimerlar hosil bo'ladi.

Xulosa qilib shuni aytish kerakki, turli sinf polimerlarining oksidlanish mexanizmi yetarli o'rganilgan emas. Shuning uchun ham kimyoviy reaksiyalar sxemasini yozish imkoniyati yo'q. Oksidlanishning taklif etilgan turli sxemalari hozircha chuqur eksperimental tekshirishlarni talab etadi.

6.6. Fizikaviy destruksiya

Polimerlar faqatgina oksidlovchilar, kislotalar, ishqorlar ta'sirida emas, balki turli fizik omillar ta'sirida ham destruksiyaga uchraydi.

Fizikaviy destruksiyaning turlari:

Termodestruksiya

Mexanodestruksiya

Fotokimyoviy destruksiya

Radiatsion destruksiya

Yorug'lik, radiatsiya, mexanik, issiqlik va ultratovush energiyalari kabi fizik energiya ham makromolekulalardan quyi molekulyar mahsulotlar hosil qiladi. Polimerlarning fizik destruksiyasi ham foydali, ham zararli bo'lishi mumkin.

Polimerlarning olinishi, qayta ishlanishi va ekspluatatsiyasida fizik destruksiya albatta, maqsadga muvofiq emas. Ko'pchilik polimer buyumlar uzoq vaqt katta dozadagi issiqlik ionlashtiruvchi nur, mexanik ta'sir va hokazo sharoitlarda ishlatiladi. Natijada polimer molekullari "kreking" ga uchraydi, bu esa ularning boshlang'ich fizik-mexanik xossalari o'zgartiradi. Demak, yuqorida aytib o'tilgan sharoitlardagi fizik destruksiya polimer buyumlarning tezda ishdan chiqishi va eskirishiga sabab bo'ladi.

Polimerlarning fizik destruksiyasini o'rganish va uning oldini olishni bilish sintez sharoitlarini to'g'ri tanlashga hamda polimer materiallarni qayta ishlash va undan to'g'ri foydalanish yo'llarini topishga imkon beradi.

Polimerlarning fizik destruksiyasi amalda polimer birikmalarning tuzilishini tekshirishda va ayniqsa, turli polimerlarni qayta ishlashda qo'llaniladi. Keyingi vaqtlarda mexanik destruksiya sellyuloza materiallarni qayta ishlashda qo'llanilmoqda. Bunda sellyulozaning molekulyar massasi ma'lum darajagacha kamayadi va uning zich uchastkalari buziladi. Natijada sellyulozaning eterefikatsiya, gidroliz reaksiyalariga kirishish qobiliyati ortadi.

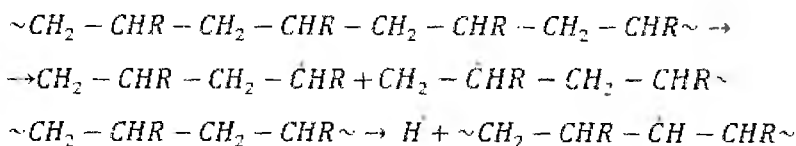
Polimerlarning fizik destruksiyasi payvand va blok sopolimerlar sintez qilishda qo'llanilmoqda. Makromolekulaning krekinggida hosil bo'lgan

makroradikallar bilan boshqa monomer yoki polimerning o'zaro ta'sirlashuvi natijasida payvand va blok sopolimer hosil bo'ladi.

Polimerlarning fizik destruksiyasi uch bosqichdan iborat zanjirsimon jarayondir. Birinchi bosqichda aktiv markazlar hosil bo'ladi, ikkinchi bosqichda zanjir o'sadi va uchinchi bosqichda uziladi.

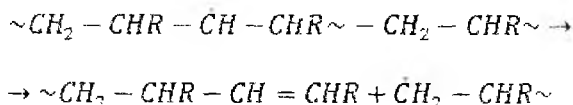
Fizik destruksiya polimerlarning molekulyar massasi kamayibgina qolmay, balki yangi bog' va yangi funksional guruhlar hosil bo'lishi ham mumkin.

Polimerlar fizik destruksiyasining birinchi bosqichini quyidagi misolda ko'rsatish mumkin:

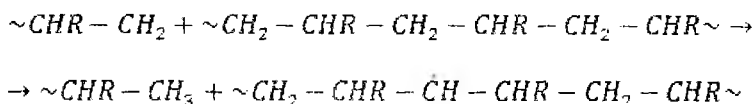


Bu ikki jarayon bir vaqtda ketishi ham mumkin.

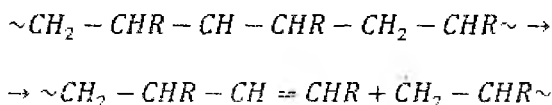
Makromolekulaning makroradikalga aylanishi tufayli qo'shni uglerod-uglerod bog'ining uzilishi ham mumkin, bunda zanjir oxirida yangi erkin radikal va tarkibida qo'sh bog' bor polimer hosil bo'ladi:



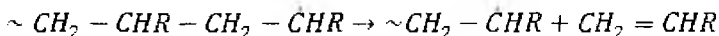
Bu reaksiya natijasida hosil bo'lgan makroradikal o'zining toq elektronini boshqa makromolekula vodoredining elektroni hisobiga juft qilib oladi, natijada yangi makroradikal hosil bo'ladi:



Bunday makroradikal oxirida yana qo'sh bog'li polimer va makroradikal hosil etib uziladi:



Zanjir makroradikaldan monomer molekulasining ajralib chiqishi bilan ham uzilishi mumkin:



Zanjirning uzilish jarayonini, ya'ni radikallarning rekombinatsiyalanishida chiziqsimon, tarmoqlangan va to'rsimon tuzilishga ega bo'lgan polimerlar hosil bo'lishi mumkin.

Aktiv markazlar hosil bo'lish tezligi fizik ta'sirning tezligiga bog'liq. Agar aktiv markazlarning hosil bo'lish tezligi ortsa, zanjirning o'sish va uzilish tezligi ortadi. Fizik destruksiyaning bir necha xillarini ko'rib chiqamiz.

Fotokimyoviy destruksiya. Polimer materiallar texnikada, istisodiyot tarmoqlarida va turmushda ishlatilayotganda turli to'liq uzunlikdagi nurlar ta'sirida eskiradi, bu esa ulardagi eng muhim xususiyatlarning yo'qolishiga olib keladi.

Ayniqsa, toladan to'qilgan hamda rezina va plastmassadan yasalgan buyumlar, plyonkalar, qoplovchi moddalar tez eskiradi. Polimerlar ishlatilayotganida ularga bir vaqtning o'zida turli omillar, ya'ni yorug'lik nuri, kislorod, ozon, nam va hokazolar ta'sir etadi. Natijada gidrolitik va oksidlanish destruksiyasi sodir bo'ladi.

Bunday turli-tuman jarayonlarning borishi natijasida faqat makromolekulaning uzunligi kamayibgina qolmay, balki polimerning tarkibi va tuzilishi ham o'zgaradi. Fotokimyoviy destruksiyaning intensivligi nurning to'liq uzunligiga, nur dozasiga, initsiatorning bo'lishiga va polimerning tabiatiga ko'p jihatdan bog'liq.

Poliiolefinlar, sellyuloza va uning birikmalari, kauchuk yorug'lik va atmosfera ta'sirida destruksiyaga uchraydi. Shuning uchun bunday polimerlardan yasaladigan buyumlar tarkibiga polimerni fotokimyoviy destruksiyaga chidamli qiladigan moddalar qo'shiladi. Kauchuklarga uzoq vaqt yorug'lik ta'sir etishi natijasida ularning elastikligi va eruvchanligi kamayadi, hatto quyi molekulyar moddalar ajralib chiqadi. Kauchukning yorug'lik ta'siridagi destruksiya tezligi havo kislorodi, metallar va hokazolar ishtirokida juda ortadi.

Polietilen havoda 2–3 yil ichida buziladi, qorong'ida esa shu muddat ichida sira ham buzilmaydi. Kauchuk va polietilenga qorakuya qo'shilganda ularning fotokimyoviy destruksiyaga barqarorligi juda ortadi, bu hosil bo'ladigan erkin radikallarning qorakuyada yutilishi bilan tushuntiriladi.

Sellyuloza va uning birikmalari yorug'lik nuri ta'sirida destruksiyalanadi, shu vaqtning o'zida havo kislorodi ishtirokida oksidlanadi, nam ta'sirida esa gidrolizlanadi.

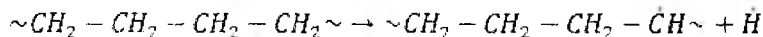
Havo ta'sirida ip to'qimalar va brezent pishiqligini tez yo'qotadi.

Sellyuloza efirlari, jumladan, etil efiri quyi molekulyar uchuvchan mahsulot hosil qilib oksidlanadi. Sellyuloza efirlari parda yoki qoplovchi moddalar sifatida ishlatilganda ularga destruksiyaning oldini oluvchi ingibitorlar qo'shiladi.

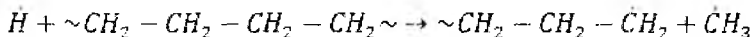
Radiatsion destruksiya. Polimerlar ionlashtiruvchi nurlar ta'sirida chuqur kimyoviy o'zgarishga uchraydi, ya'ni ularning kimyoviy tarkibi, tuzilishi, molekulyar og'irligi va boshqa fizik-mexanik ko'rsatkichlari o'zgarib ketadi. Polimerlarga radioaktiv nur ta'sir ettirishdan payvand va blok sopolimerlar hamda bog'lovchi reagentlar ishtirokisiz to'rsimon tuzilishga ega bo'lgan poliolefinlar olishda foydalanilmoqda. Masalan, polietilenga qisman nur ta'sir ettirilsa, uning eruvchanligi yo'qoladi, issiqlik va kimyoviy reagentlarga chidamliligi ortadi. Ionlashtiruvchi nurlar ta'sirida boruvchi jarayonlarning xarakteri polimerlarning xiliga bog'liq.

Radioaktiv nur ta'sirida polimerdagi barcha bog'lar uzilishi mumkin, bunda kam harakatchan makroradikallar va oson harakat qiluvchi metil, etil va shunga o'xshash radikallar hosil bo'ladi. Bu radikallar makromolekula bilan uchrashganda undan vodorod atomini uzib oladi va reaksiya sferasidan uchuvchan moddalar sifatida chiqib ketadi. Polietilening radiatsion destruksiyasi sxemasini ko'rib chiqamiz.

Polietilenga nur ta'sir ettirilganda makroradikallar quyidagi sxema bo'yicha hosil bo'ladi:



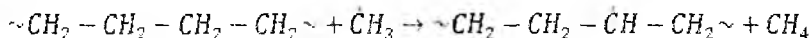
yoki



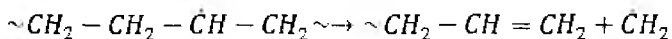
Hosil bo'lgan harakatchan radikallar polietilen bilan quyidagicha reaksiyaga kirishadi:



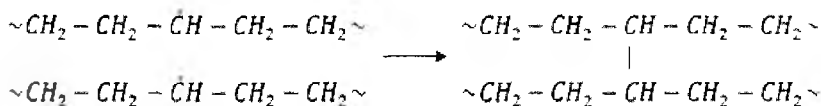
yoki



Bu makroradikal molekulasida qo'sh bog' bor makromolekula va metilen radikaliga parchalanadi:



Ikki makroradikal rekombinatsiyasi natijasida to'rsimon polimer hosil bo'ladi:



Shuni qayd qilish kerakki, radioaktiv nurlar ta'sirida turli polimerlar turlicha o'zgarishga uchraydi. Ularning ba'zilar to'la destruksiya uchraydi, ba'zilar esa o'zaro bog'lanadi (tikiladi).

Nur ta'sirida polimer strukturasi o'zgarishiuning kimyoviy tuzilishiga bog'liq. Polimerlar tarkibida qo'shbog' va ayniqsa, benzol yadrosi bo'lsa, u radioaktiv nur ta'siriga birmuncha barqaror bo'ladi. Shuning uchun polistiroil va kauchuk kabi polimerlarni «tikish» uchun poliolefinlardagiga nisbatan katta doza nur ta'sir ettirish kerak. Polimerlar tarkibiga naftalin birikmalarini kiritish ularning radiatsiyaga barqarorligini oshiradi.

Radiatsion destruksiya kislorod va nam ishtirokida tezlashadi, chunki bu moddalarning o'zi radiatsiya ta'sirida radikal hosil qiladi. Bu radikallar destruksiyaning zanjirsimon jarayonini tezlashtirib yuboradi.

Mexanik-kimyoviy jarayonlar. Mexanik kuchlar ta'sirida sodir bo'ladigan kimyoviy jarayonlar *mexanik-kimyoviy jarayonlar* deyiladi. Bunday jarayonlar polimerlarni qayta ishlashda va ularni ekspluatatsiya qilishda ko'p sodir bo'ladi. Polimerlar qayta ishlanish jarayonida maydalanadi, yoyiladi, kapillyar teshiklardan o'tkaziladi. Ulardan tayyorlangan buyumlardan foydalanishda esa sharoitga qarab, polimerni bosishga, cho'zishga, buklashga va hokazolarga duch kelinadi.

Polimer materiallarni qayta ishlash va ularning ishlatilishi bilan bog'liq bo'lgan barcha jarayonlar polimerlarning tuzilishi va xossalari o'zgarishiga olib keladi. Bunday jarayonlar polimerlarni «qaritadi». Mexanik ta'sir ostidagi polimerda ichki kuchlar bir tekis tarqalmaydi, ular polimer zanjirining ayrim joylarida to'planib, kimyoviy bog'larni uzadi. Kimyoviy bog'larning uzilishi natijasida makroradikallar hosil bo'ladi. Mexanik destruksiya natijasida makroradikallarning hosil bo'lishi paramagnit rezo-

nansi, polimerlar mexanokrekingda monomerlarning polimerlanishi erkin radikallarning akseptor moddalar bilan o‘zaro ta’sirlashuvi bilan isbotlanadi.

Polimerlarning mexanik–kimyoviy destruksiyasida erkin radikallar hosil bo‘ladi. Bu jarayon ham zanjirsimon jarayon bo‘lib, uch bosqichdan iborat. Birinchi bosqichda aktiv markazlar hosil bo‘ladi. Ikkinchi bosqichda reaksiyon zanjir o‘sadi. Uchinchi bosqichda esa reaksiyon zanjir uziladi. Mexanik ta’sir natijasida polimerning o‘rtacha polimerlanish darajasi kamayadi, molekulararo bog‘larning ba’zilar uzilganligi uchun polimerning eruvchanligi ortadi, elastomerlarning plastikligi o‘zgaradi, makromolekulaning konformatsiyasi o‘zgaradi, chidamliligi kamayadi, yangi funksional guruhlar hosil bo‘ladi. Mexanik destruksiya natijasida sodir bo‘ladigan bunday o‘zgarishlardan amalda turli maqsadlar uchun foydalaniladi.

Masalan, selluloza materiallari mexanik ta’sir ostida kukun massaga aylantirilsa, undan oddiy efirlar olish uchun selluloza preparatlarini aktivlashning keragi bo‘lmaydi hamda reaksiya uchun oz vaqt va oz reagent sarf bo‘ladi. Qisman destruksiyaga uchratilgan selluloza g‘ovak tuzilishga ega. Bunday sellulozaning reaksiyaga kirishish qobiliyati katta, ishqorlarda eruvchanligi yuqori bo‘ladi.

Hozirgi vaqtda sellulozani qayta ishlovchi qator kimyo korxonalarida kukun holatdagi selluloza preparatlaridan foydalanish natijasida jarayonni uzluksiz amalga oshirish imkoniga ega bo‘lindi. Polimerlarning mexanik destruksiyasi havo kislorodi ishtirokida boradi va bunda oksidlanish destruksiyasi ham sodir bo‘lgani uchun polimer yanada chuqur o‘zgarishlarga uchraydi. Keyingi 10 yil ichida mexanik destruksiya jarayonlari faqat polimer materiallardan foydalanish nuqtai nazaridan emas, balki ularning xossalarini yaxshilash nuqtai nazaridan ham o‘rganilmoqda.

Mexanokrekingda hosil bo‘ladigan makroradikallardan turli monomerlarning polimerlanishida initsiator sifatida foydalanish ustida juda ko‘p ilmiy tekshirish ishlari qilindi.

Polimerlar monomer ishtirokida maydalansa, bloksopolimerlar hosil bo‘ladi.

Agar ikki polimer aralashmasi maydalansa, hosil bo‘lgan turli makroradikallarning rekombinatsiyasi natijasida bloksopolimerlar hosil bo‘ladi. Masalan, tabiiy va sintetik kauchukning fenolformaldegid smolasi bilan, polistirolning kraxmal bilan blok sopolimerlari olingan.

Termik destruksiya. Polimerlarning termik destruksiyasi o'z xarakteri jihatidan neft uglevodorodlaridan quyi molekulyar mahsulotlar olish maqsadida qilinadigan termik kreking jarayoniga o'xshaydi. Neft uglevodorodlarining kreking jarayoni to'la o'rganilganligi hamda undan neftni qayta ishlash texnologiyasida keng foydalanilganligi sababli termik destruksiyani o'rganish birmuncha yengillashadi.

Polimerlarni issiqqa chidamli qilish polimerlar kimyosi va texnologiyasining muhim vazifalaridan biri bo'lib hisoblanadi. Karbozanjirli polimerlardan yuqori temperaturaga eng chidamligi ftoroplast bo'lib, u uzoq vaqt davomida 300°C temperaturaga chidaydi. Tarkibida aromatik yadro bo'lgan polimerlar ham issiqqa chidamli bo'ladi. Polimerlarning qizdirishga chidamliligi, termik parchalanish tezligi polimerning kimyoviy tuzilishiga bog'liq.

Termik destruksiya ham zanjirsimon jarayon bo'lib, uch bosqichda sodir bo'ladi. Birinchi bosqichda erkin radikallar hosil bo'ladi, ikkinchi bosqichda reaksiyon zanjir o'sadi. Uchinchi bosqichda esa reaksiyon zanjir uziladi. Termik destruksiya natijasida polimerlarning molekulyar massasi kamayadi. Degidratatsiya, sikllanish va hokazo jarayonlarning sodir bo'lishi tufayli esa yangi funksional guruhlar hosil bo'ladi. Barcha zanjirsimon reaksiyalar singari termik destruksiya jarayoni ham osonlik bilan radikal hosil qiluvchi moddalar ishtirokida tezlashadi, erkin radikal akseptorlari ishtirokida esa sekinlashadi. Peroksid, metall, azo va diazo birikmalar polimerlar destruksiyasini tezlashtiradi. Masalan, kauchukning suyultirilgan eritmasi initsiator ishtirokida 100°C gacha qizdirilsa, kauchukning molekulyar massasi kamayadi. Lekin konsentrlangan eritmalar-da destruksiya jarayonlari bilan bir qatorda, «tikilish» jarayoni ham sodir bo'ladi. Termik destruksiya makromolekulalarning ayrim katta qismlarigina parchalanib qolmay, balki monomer bo'g'inlari ham ajralib chiqadi. Ajralib chiqqan monomerning miqdori polimerning tuzilishiga bog'liq. Masalan, ba'zi polimerlar termik destruksiya faqat birgina toza monomer hosil qiladi. Bundan polimer chiqindilaridan monomerlar olishda va kauchuk selluloza, polistiroil va boshqalarning tuzilishini tekshirishda foydalaniladi.

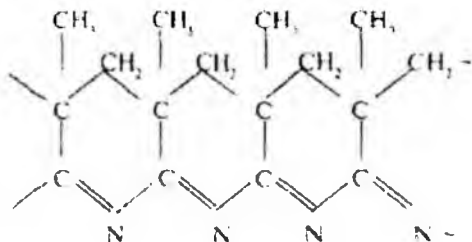
Blok usulida olingan polimetilmetakrilatning 300°C temperatura va vakuum ostidagi termik destruksiyasi natijasida avval polimerning yarmi monomerga aylanadi, so'ngra depolimerlanish tezligi keskin kamayadi. Buni polimetilmetakrilat depolimerlanishining qizdirish vaqtiga qarab o'zgarish chizig'idan aniqko'rish mumkin.

Disproporsiya natijasida blok usuli bilan olingan polimetilmetakrilatning 50 foiz makromolekularining zanjiri oxirida qo'sh bog' hosil bo'ladi. Bu ikki turdagi makromolekula termik destruksiya o'zini turlicha tutadi. Zanjirining oxirida qo'shbog' bor podimetilmetakrilat makromolekularining depolimerlanishi natijasida polimer namunasining 50 foizi monomerga aylanadi. Emulsion polimerlanish usuli bilan olingan polimetilmetakrilat o'zini boshqacha tutadi. Demak, termik parchalanish jarayoniga polimerning tabiati va uning hosil bo'lish mexanizmi ta'sir etadi. Polimerlarning termik destruksiya havo kislorodi ishtirokida tezlashadi, ammo bunda monomerlar emas, oksidlangan mahsulotlar hosil bo'ladi.

Polivinilatsetatning termik destruksiyasida avval sirka kislota ajralib chiqadi va bunda qo'sh bog' hosil bo'ladi, bularning hammasi qo'shni bo'g'inlardan sirka kislota ajralishini tezlashtiradi.

Termik destruksiya ba'zi polimerlar monomergacha depolimerlanmay, balki miqdoriy jihatdan teng bo'lgan boshqa monomer hosil qilishi mumkin. Masalan, tributimetakrilat termik destruksiya miqdoriy jihatdan teng izobutilen hosil qiladi.

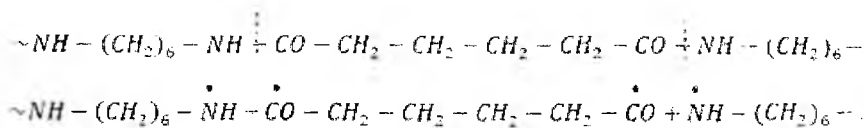
Poliakrilonitrilning termik destruksiyalanishidan monomer ajralib chiqmaydi. Qo'shni nitril guruhlarning o'zaro ta'siri tufayli quyidagi tuzilishga ega bo'lgan rangli siklik mahsulotlar hosil bo'ladi.



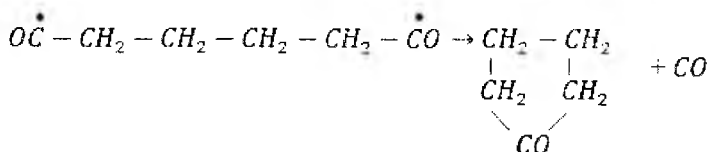
Yuqorida aytilganidek, polimerlar qizdirilganda har doim monomerlar hosil bo'lavermaydi. Polispiirt hamda tarkibida galoid atomlari bo'lgan qator polimerlar termik destruksiya boshlanguncha kimyoviy o'zgarish (sikllanish, «tikilish», degidratatsiya va hokazolar)ga uchraydi, bu jarayon mexanizmini murakkablashtirib yuboradi.

Geterozanjirli polimerlarning termik destruksiya ham murakkab mexanizm bo'yicha boradi, bunda molekulyar massasining kamayishi bilan bir qatorda turli mahsulotlar ham hosil bo'ladi. Masalan, polimerlarning molekulyar massasi 100°C dan yuqori temperaturada keskin

pasayadi va metan, etan, propan, butan, etilen, butilen, siklopentanon va boshqalar hosil bo'ladi. Destruksiya quyidagi sxema bo'yicha boradi:



Hosil bo'lgan erkin radikallar uglevodorodlarga aylanadi yoki sikllanadi:



Poliamidlarning termik parchalanishi kislorod ishtirokida juda tezlashadi.

Ba'zi geterozanjirli polimerlar qizdirilganda juda yuqori chiqim bilan monomerlarga parchalanadi. Masalan, polioksimetilen formaldegid hosil qilib depolimerlanadi. Poliatsetallar (kraxmal, sellyuloza va boshqalar) ning termik destruksiyasini ko'rib chiqamiz.

Sellyuloza yuqori temperaturada termik destruksiyaga uchraydi. Agar sellyulozaning termik destruksiyasida nam va kislorod ishtirok etsa, bir vaqtning o'zida gidrolitik, oksidlanish destruksiyasi ham sodir bo'ladi. temperatura qancha yuqori bo'lsa hamda jarayon qancha uzoq vaqt davom etsa, termik destruksiya shuncha chuqur boradi.

Nam va havo kislorodi ishtirok etmasa, sellyuloza yuqori vakuum ostida destruksiyaga birmuncha chidanli bo'ladi, hatto 180°C temperaturada 2 soat davomida ham destruksiyaga uchramaydi. Xuddi shu sharoitda 180°C dan yuqori temperaturada sekin – asta destruksiya boshlanadi va 250°C temperaturada jarayon juda tezlashib ketadi, temperatura 275°C dan oshirilsa, parchalanish yana ham tezlashib, turli tarkibli suyuqlik va gaz mahsulotlar hosil bo'ladi, temperatura 400-500°C ga yetkazilsa, barcha uchuvchan mahsulotlar chiqib ketib, sellyuloza ko'mirga aylanib qoladi. Ajralib chiqadigan gaz holatidagi mahsulotlar karbonat ангидрид, suv, atseton, sirka kislota va shunga o'xshashlardan iborat bo'ladi.

Biologik destruksiya. Destruksiyaning bu xili o'simlik va hayvonlar hayotida juda muhim rol o'ynaydi. Ma'lumki, tirik organizmda turli polimerlarning to'xtovsiz biosintez jarayoni boradi va shu bilan bir vaqtda

polimerlar organizmdagi turli energetik jarayonlar ta'sirida destruksiya uchraydi

Organizmdagi biologik destruksiya kuchli biokatalizatorlar, ya'ni fermentlar ta'sirida boradi. Organizm biologik destruksiyasiz kraxmal, oqsillar va shu kabi polimerlarni o'zlashtira olmaydi. Masalan, kraxmal amiloza fermenti ta'siridagina butunlay glyukozaga aylanadi. Sanoatda spirt, pivo, kvas va hokazolarni olishdagi bijg'itish jarayoni biologik destruksiya asoslangan. Pepsin fermenti oqsillarni aminokislotalargacha parchalaydi, so'ngra organizm bu kislotalarni o'zlashtirib oladi.

Shuni qayd qilish kerakki, tabiiy polimerlar tirik organizmda faqat bir xil bog'larning uzilishi bilan biologik destruksiya uchrab, doimo bir xil tarkibli mahsulotlar hosil qiladi, bu organizmning hayot kechirishi uchun muhim shart hisoblanadi.

Umuman, polimer buyumlar zamburug', bakteriya va mikroblar ta'sirida maqsadga nomuvofiq destruksiya uchrab chirydi.

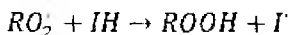
Polimerlarning biologik parchalanishi nam va issiqlik ta'sirida tezlashadi. Mikroorganizmlarning turi ko'p bo'lgani sababli polimerlarga ularning ta'sir etish mexanizmi ham murakkab bo'ladi. Biologik destruksiya natijasida polimerlarning polimerlanish darajasigina kamayib qolmay, balki ularning funksional guruhlar tarkibi ham o'zgaradi. Polimer materiallar qaysi sohada ishlatilishiga qarab, mikrob, zamburug' va hokazolar ta'siriga chidamli qilib tayyorlanadi. Masalan, shpallar va texnik to'qimalar, plastmassalar antiseptik moddalarda bo'ktililadi yoki qisman kimyoviy reaksiyaga kiritiladi. Sellyuloza materiallarni qisman atsetillash yoki etil sianid bilan ishlash ham ularning tuproqda chirishini kamaytiradi.

6.7. Polimerlarni barqarorlashtirish usullari

Destruksiya natijasida makromolekulaning molekulyar massasi va polimerlanish darajasi keskin kamayadi. Polimerlarning xossalari yomonlashadi, shuning uchun polimer mahsulotlarini olishda ularning tarkibiga destruksiyani sekinlashtiruvchi, polimerni barqarorlashtiruvchi moddalar -- *stabilizatorlar* kiritiladi.

Stabilizatorning vazifasi destruksiya jarayonini davom etishni ta'minlovchi aktiv markazlar va radikallarni neytrallashtirish iboratdir. Masalan, kalsiy stearat polivinilxloridga barqarorlashtiruvchi vosita sifatida kiritiladi. Termodestruksiya jarayonida stabilizator polivinilxlorididan ajraladigan vodород xloridni o'ziga biriktirib oladi.

Destruksiyani keltirib chiqaruvchi omillarga ko'ra antioksidantlar, antiozonantlar, yorug'lik stabilizatori kabi turlari tanlanadi. Termooksidlanish destruksiyasining stabilizatorlari sifatida fenollar, naftollar, aminofenollar va boshqa qo'zg'aluvchan vodorod atomiga ega bo'lgan birikmalar qo'llaniladi. Bunday stabilizatorlar RO_2^{\cdot} va R^{\cdot} radikallari bilan ta'sirlashib passiv radikallarni hosil qiladi:



Bu yerda: IH – stabilizator, I^{\cdot} – passiv radikal.

Turli omillar ta'sirida polimerning destruksiyalanish mexanizmini o'rganish polimer materiallar eskirishining oldini olish uchungina emas, balki texnika va xalq xo'jaligining turli sohalarida polimer buyumlardan to'g'ri foydalanish uchun ham katta ahamiyatga ega. Xalq xo'jaligida polimer materiallardan tobora ko'p foydalanilmoqda. Shuning uchun ham ularning destruksiyaga uchrashining oldini olish maqsadida ularga ingibitorlar topib qo'shish polimerlar kimyosi va texnologiyasining muhim vazifalaridan biri hisoblanadi.

Yuqorida aytib o'tilganidek, polimerlar destruksiyasi polimer buyumlarning tez qarishi yoki xizmat muddatidan avval ishdan chiqishi tufayli ro'y beradi. Polimerlar destruksiyasini aniqlash va o'rganish uchun mexanik, fizik – kimyoviy va kimyoviy usullardan foydalaniladi.

Polimerning mexanik ko'rsatkichlari (pishiqlik, uzayish va boshqalar) ni o'lchash orqali polimer buyumlarning destruksiya darajasini aniqlash uchun polimerga ma'lum ta'sir ko'rsatiladi. Ta'sir ko'rsatilgan polimerning holati uning avvalgi holati bilan solishtiriladi.

Eng ko'p qo'llaniladigan fizik–kimyoviy usul o'rtacha vazniy va o'rtacha adadiy molekulyar massani topish usuli orqali polimerlanish darajasini aniqlashga asoslangan.

Destruksiyani kimyoviy usul bilan aniqlash bog'lar uzilishi natijasida hosil bo'lgan qoldiq guruhlar sonini aniqlashga asoslangan.

Destruksiya natijasida hosil bo'lgan mahsulotning tarkibi va tuzilishini hamda bu jarayonning mexanizmini tekshirish uchun yuqorida ko'rsatilgan usullardan tashqari hozirgi zamondagi eng yangi fizik usullardan, ya'ni spektroskopiya, elektronmikroskopiya, paramagnit rezonansi va hokazolardan ham foydalaniladi.

Nazorat savollari va topshiriqlar:

1. Makromolekulyar reaksiyalar polimerlar molekulyar massasining o'zgarishiga qarab necha guruhga bo'linadi?
2. Polimeranalogik o'zgarishlarning qanday o'ziga xos jihatlari bo'ladi?
3. Destruksiya qanday jarayon va uning qanday turlari mavjud?
4. Olovdan himoyalangan qiyin yonuvchi polimerlarni yaratish maqsadida qanday polimerlar olinmoqda?
5. Polivinil spirtini olish.
6. Makromolekula ichida boradigan reaksiyalar.
7. Makromolekulalararo reaksiyalar.
8. Fenol-formaldegid smolasi olish va qayta ishlash. Rezinaning vulkanlanishi. Terilarni oshlash.
9. Destruksiya deb nimaga aytiladi?
10. Kimyoviy destruksiyaning qanday turlari bor? Misollar keltiring.
11. Fizikaviy destruksiyaning qanday turlari bor? Misollar keltiring.
12. Biologik destruksiya qanday sodir bo'ladi?
13. Stabilizator sifatida qanday moddalar ishlatiladi?
14. Polimerlarni stabillashning qanday usullari bor?
15. Destruksiya jarayonida polimerlarning molekulyar massasi o'zgaradimi?

VII BOB.

POLIMERLARNING STRUKTURASI VA FIZIK-MEXANIK XOSSALARI

7.1. Polimerlar fizikaviy xossalarning o'ziga xosligi

Polimerlarning oddiy moddalardan farqi, avvalo, ularning o'ziga xos mexanik xossaga egaligidadir. Ma'lumki, oddiy qattiq jismlar mustahkam bo'lib, ozgina qaytar deformatsiyaga ega, suyuq jismlar esa, aksincha, mustahkam bo'lmay, qaytmas deformatsiyaga ega. Polimerlar qattiq va suyuq jismlarning xususiyatlarini o'zida namoyon qiladi. Ular mustahkam hamda ma'lum hajm va shaklga ega bo'lib, suyuqlikka xos bo'lgan qaytmas deformatsiyaga ham egadir.

Ma'lumki, quyi molekulyar birikmalar aniq zichlikka, fazaviy o'tish temperaturalari – suyuqlanish va qaynash temperaturalariga ega. Polimerlarda esa bir holatdan ikkinchisiga o'tishi aniq nuqtada emas, qandaydir intervalda sodir bo'ladi.

Polimerlar optik anizotrop xossaga ega bo'lgan tola va parda hosil qila oladi. Polimerlarning erishi va ular eritmalarining xossalari oddiy moddalarnikidan farq qiladi. Polimerlar eriyotganda quyi molekulyar moddalarga xos bo'lmagan bo'kish hodisasi (quyi molekulyar suyuqlikning polimerda erishi) sodir bo'ladi. Polimer eritmasi qovushqoqligi oddiy quyi molekulyar modda eritmasi qovushqoqligidan juda ko'p marta kattadir. Polimer eritmasining termodinamik xususiyati, ayniqsa, osmotik bosimi va eritma ustidagi erituvchi bug' bosimlari miqdori quyi molekulyar modda eritmalaridan tubdan farq qiladi. Ana shu fizik xususiyatlariga asosan polimerlar moddalarning alohida guruhiga ajratiladi.

Yuqori molekulyar birikmalarning yuqorida keltirilgan xususiyatlari ularning tuzilishiga bog'liqmi, degan savol tug'iladi. Bu savolga hozirgi kungacha polimerlarning o'rganilgan xususiyatlariga asoslanib, ularning mexanik xossalarga va eritmalarining o'ziga xos xususiyatga ega ekanligi polimer molekulalarining zanjirsimon tuzilganligidandir, deb javob berish mumkin.

Polimerlanish va polikondensatlanish jarayonlarini tekshirish, polimerlar va ular eritmalarining fizik xususiyatlarini o'rganish asosida polimer molekulasini chiziqsimon tuzilishga ega, degan tasavvur kelib chiqdi. So'nggi vaqtlarda esa elektron mikroskoplar yordamida bunday katta makromolekulalarni bevosita tekshirish imkoniyati yaratildi. Shunday

qilib, polimer makromolekulasining chiziqsimon tuzilishga ega ekanligini isbotlovchi juda ko'p omillar to'plandi. Polimer molekulasining muhit bilan doim aloqada ekanligini e'tiborga olish kerak. Shuning uchun polimerni ifodalashda faqatgina uning molekula tuzilishini bilish kifoya qilmaydi, bunda makromolekulalararo ta'sir kuchini ham hisobga olish lozim. Polimer birikmalar tuzilishidagi asosiy xususiyat undagi molekulararo kuchning molekuladagi ko'ndalang kovalent bog' ta'siridan ancha kuchsizligidadir. Polimerning zanjirsimon tuzilishi molekulararo ta'sir kuchining oshishi (makromolekulalar orasida ko'p bog' hosil bo'lishi) natijasida yo'qoladi va polimerlarga xos bo'lgan butun kompleks xususiyat yo'qolib boradi.

Shuning uchun avvalo, polimerning chizikli zanjirsimon molekulasini va uning kichik molekulalardan qanday farqlanishini ko'rib chiqamiz. Bu yerda gap polimer xususiyatlarini to'la tushuntira olishga imkon beradigan makromolekulaning qayishqoqligi ustida boradi.

7.2. Polimerlar makromolekulasining qayishqoqligi

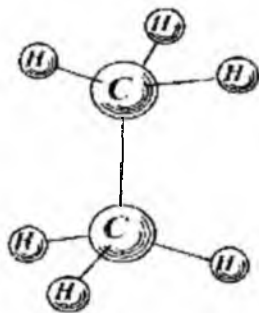
Chiziqsimon makromolekulaning qayishqoqligi uglerodlar zanjirining konformatsion va konfiguratsion holatlari bilan bog'liq. Konformatsion holatning sababini tushunish uchun avvalo etan molekulasini ko'rib chiqamiz. Etan molekulasining modeli 7.1– rasmda keltirilgan.

CH_3 guruhning birlamchi C–C bog' atrofida aylana olish qobiliyatiga ega ekanligi bizga organik kimyodan ma'lum: bunda vodorod atomining o'rni o'zgarib, etan molekulasini turli shaklga o'tishi mumkin. Masalan, bir holatda birinchi metil guruhdagi vodorod atomlari ikkinchi metil guruhdagi vodorodlar ustiga aniq tushsa, boshqa bir holatda metil guruhlardagi vodorod atomlarining joylanishi ikkinchisiga nisbatan siljigan bo'ladi.

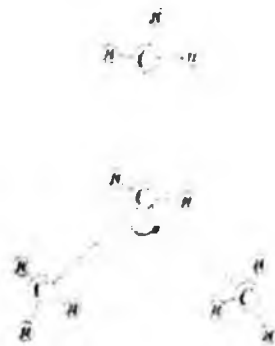
Molekula erkin aylanadi, deb faraz qilaylik. Bunday molekula bir shakldan ikkinchisiga o'tganda uning ichki energiyasi o'zgarmaydi va shu sababli u har qanday shaklga ega bo'la oladi. Ammo CH_3 guruhning erkin aylana olishiga qaramasdan etan molekulasida uglerod atomlarining o'zaro o'rni o'zgarmay qoladi.

Agar propan molekulasini olsak, guruhlarining erkin aylanishi natijasida molekuladagi uchinchi uglerod atomi fazoda konus shaklini chizadi va natijada propan molekulasini ikki holatga ega bo'la oladi. Bunda molekuladagi C–C masofa ($1,5 \text{ \AA}$) va valentlik burchagi ($109^\circ 28'$) turg'un

bo'lganligidan propan molekulasida har ikkala shakl o'zgarishi bir xil ehtimolikka ega (7.2-rasm).



7.1-rasm. Etan molekulasining modeli.



7.2-rasm. Propan molekulasining konformatsion holatlari.

Butan molekulasi guruhlarining erkin aylanishi esa bir xil ehtimolikka ega bo'lgan 4 xil shakl o'zgarishiga olib keladi. Uglerod atomlari sonining bundan keyingi oshishi molekulaning fazodagi mumkin bo'lgan konformatsion shakllari sonining ko'payishiga sababchi bo'ladi. Umuman, makromolekula formalari orasidagi farq shu makromolekula uchlari orasidagi masofa «S» ning qiymatiga, «S» ning qiymati esa shakl o'zgarish turlariga bog'liq bo'ladi (7.3-rasm).

«S» ning qiymati qancha kichik bo'lsa, makromolekulaning shu shakl o'zgarishi shuncha barqaror bo'ladi. Makromolekulani faqat bir yo'l bilanгина to'g'rilash yoki tayoqsimon holat (makromolekula uchlari orasi-

dagi masofa molekulaning uzunligiga teng holat) ga keltirish mumkin. Shuning uchun bunday holat kamdan-kam hollarda mavjud bo'ladi.

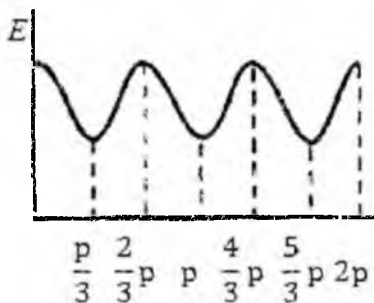


7.3-rasm. Polimer molekulasining har xil konfiguratsiyalari

Aksincha, makromolekulaning chuvalashgan, tartibsiz o'ralgan holati ko'pdir. Sistemaning entropiyasi sistemani ro'yobga chiqarish usullari soniga proporsional ekanligi fizik kimyo kursidan ma'lum. Shuning uchun makromolekula uchlari orasidagi masofa va ularning formalari orasidagi farq entropiya miqdorlari orasidagi farq bilan belgilanadi. Masalan, makromolekulaning to'g'rilangan shakli entropiyasi chuvalashgan va tartibsiz o'ralgan shakli entropiyasidan ko'p marta kichikdir. Makromolekula shakli mexanik kuch ta'sirida yoki o'z-o'zidan o'zgarganda uning faqat entropiyasi o'zgaradi, ichki energiya esa o'zgarmay qoladi. To'la erkin ichki aylanishga ega bo'lgan zanjirsimon molekulani ko'rib chiqamiz. Biroq makromolekulaning guruhlarini o'rtasidagi o'zaro ta'sir energiyasi ularning joylanishiga bog'liq bo'lganidan, to'la erkin ichki aylanishga ega bo'lgan zanjirsimon molekula real sharoitda mutlaqo uchramaydi. Yana etan molekulasi qaytamiz. Bir CH_3 guruh ikkinchisiga nisbatan aylantirilsa, vodorod atomlari orasidagi masofa o'zgaradi, demak bunda odatdagi o'zaro ta'sir kuch energiyasi ham o'zgaradi. Bu energiyaning bir metil guruhning ikkinchisiga nisbatan aylanish burchagiga qarab o'zgarishi 7.4-rasmda ko'rsatilgan.

Etan molekulasidagi bir metil guruh 360° ga aylantirilsa, o'zaro ta'sir kuch energiyasi uch maksimal va uch minimal qiymatga ega bo'lishi mumkin. Energiyaning maksimum va minimum holati orasidagi farq energetik yoki potensial to'siq deb ataladi. Etan molekulasi uchun potensial to'siq 3 kkal/mol ga teng. Murakkab molekula uchun minimum va maksimumlar

soni hamda ularning nisbiy qiymatlari har xil bo‘ladi. Etan molekulasida potensial energiya bilan tebranadi.



7.4-rasm. Etan molekulasidagi metil guruhlarining o‘zaro ta’sir etuvchi kuch energiyasi bilan burilish burchagi orasidagi bog‘lanish

Demak, ichki aylanish etan molekulasida ham chegaralangan ekan. Molekulyar guruhlarining C–C bog‘ atrofida erkin aylana olishi uchun sis holatning normal holatdan ortiqcha energiyasiga teng aktivlanish energiyasi zarur:

$$n = n_0 C \frac{E}{kT}$$

Bu tenglamada: E – bir holatdan ikkinchi holatga o‘tish uchun zarur bo‘lgan energiya, k – Boltsman doimiyligi, T – absolyut temperatura, n – bir holatdan ikkinchi holatga o‘tgan molekulalar soni, n_0 – umumiy molekulalar soni. Bu tenglamadan oddiy temperaturada etanning juda oz molekulasigina erkin aylana olishini, temperatura ko‘tarilganda erkin aylana olish qobiliyatiga ega bo‘lgan molekulalar soni ortishi va aksincha, temperatura pasayganda bunday molekulalar soni kamayishini ko‘rish mumkin.

Chegarali aylanish tushunchasini polimer makromolekulasiga qo‘llasa makromolekula qayishqoqligi qanday vujudga keladi, degan savol tug‘iladi. Makromolekula qayishqoq bo‘lishi uchun uning hamma bo‘g‘inlari erkin aylanuvchan bo‘lishi shart emas. Chunki birinchidan, mavjud bo‘lgan temperatura fluktuatsiyasi ba’zi bir bo‘g‘inning aylanish potensial to‘sig‘ini yenga oladi. Ikkinchidan, muvozanat holat atrofida bo‘g‘inlarning aylanma tebranishi ham polimer zanjirini qayishqoq qiladi.

Bir bo'g'inning tebranish amplitudasi 10° deb faraz qilaylik. U holda ikkinchi bo'g'in birinchiga nisbatan 20° li amplituda bilan, uchinchi bo'g'in esa 30° li amplituda bilan tebranadi. Zvenolar soni oshishi bilan ular orasidagi bog'lanish yo'qoladi va nihoyat, 36 -- bo'g'in birinchi bo'g'inga nisbatan erkin aylana oladi. Demak, bo'g'in erkin aylanishi o'rniga makromolekulaning qandaydir bir qismi (segmenti) erkin aylana olar ekan. Segmentlarning erkin aylana olishi makromolekulaga qayishqoqlik beradi. Segment qancha qisqa bo'lsa, makromolekula shuncha qayishqoq bo'ladi. Molekuladagi molekulyar guruhlarining har xil holatdagi energiyasi o'zaro teng emasligi yuqorida qayd qilingan edi. Demak, molekula bir shakldan ikkinchi shaklga o'tganda uning entropiyasigina emas, balki ichki energiyasi ham o'zgarar ekan.

Biz polimer makromolekulasini ayrim holda olib ko'rdik. Aslida, polimer makromolekulasi boshqa molekulalar bilan qurshalgan, ya'ni kondensirlangan fazada bo'ladi. Shuning uchun qayishqoqlikni belgilashda bir makromolekulaning molekulyar guruhlarining o'zaro ta'siri (molekulyar ichki ta'sir) ni hamda ularning boshqa makromolekula guruhlarini bilan ta'siri (molekulalararo ta'sir) ni hisobga olish kerak. Bu polimer molekulasidagi ichki aylanish potensial to'sig'i zanjirsimon molekuladagi molekulyar guruhlarining joylashish xarakteri bilangina emas, balki yaqin qo'shni molekula guruhlarining joylashishi bilan ham belgilanadi, demakdir.

Endi molekula qayishqoqligiga makromolekula tartibiga kirgan atomlar xususiyati, molekulalararo ta'sir kuchining qiymati, zanjirning uzunligi, temperatura kabi omillarning ta'sirini ko'rib chiqamiz. Uglevodorodlardan iborat chiziqsimon makromolekula eng ko'p qayishqoqlikka ega, chunki CH_3 va CH_2 guruhlarining bunday molekulada bir - biriga ta'sir kuchi ozligidan potensial to'siq uncha katta bo'lmaydi.

Tabiiy kauchuk, divinil kauchuk, poliizobutilen va shu kabi yuqori molekulyar uglevodorodlarning molekulalari yaxshi qayishuvchandir, shuning uchun ular mavjud bo'lgan barcha yuqori molekulyar birikmalar ichida eng elastiklari hisoblanadi.

Agar makromolekula tarkibida Cl atomi yoki $\text{OH}, \text{C} \equiv \text{N}, \text{COOH}$ guruhlar kabi qutbli o'rinbosarlar bo'lsa, bu o'rinbosarlarning o'zaro ta'siridan energetik to'siq oshib ketadi va molekulaning qayishqoqligi kamayadi. Qutbli o'rinbosarlar molekulaning ichki energetik to'sig'ini oshiribgina qolmay, qo'shni makromolekulalar qutbli guruhlarining bir-biriga ta'sirini ham oshirib yuboradi. Natijada bu guruhlar orasida molekulalararo ta'sir

kuchi oshadi, vodorod bog' vujudga keladi (masalan, poliakril kislotadagi karboksil guruhlar orasidagi vodorod bog').

Bularning hammasi polimer zanjiri qayishqoqligini kamaytirib, polimerning qattiqligini oshiradi. O'rinbosarlarning zanjir bo'ylab taqsimlanish xarakteri ham makromolekula qayishqoqligiga ta'sir qiladi. Masalan, polixlorvinil va xloropren kauchugi xlorli hosila bo'lsada, polixlorvinilda xlor atomlari bir uglerod atomidan o'tib, ikkinchi uglerod atomida joylashib boradi, xloroprenda esa xlor atomlari bir biriga ta'sir eta olmaydigan masofada joylashgandir. Shuning uchun xloropren kauchugi molekulasida potensial to'siq kichik va demak, makromolekulaning qayishqoqligi ko'pdir.

Makromolekulaning tarmoqlanishi ham uning qayishqoqligiga ta'sir qiladi. Yon tarmoqlar qisqa bo'lib, tez-tez takrorlansa, alohida bo'g'inlarning - energetik to'sig'i oshadi, natijada makromolekula qattiqlashadi. Agar yon tarmoqlar uzun bo'lib, kam takrorlansa, molekulalararo ta'sir kamayadi va makromolekulaning qayishqoqligi ortadi.

Makromolekulaning qayishqoqligiga erituvchi molekulalari ham ta'sir etadi. Molekulalararo ta'sir kuchni kamaytirib, polimer zanjiri qayishqoqligini oshirish mumkin, buni plastifikatsiyalash deyiladi.

Potensial to'siq miqdori bir xil bo'lganda zanjirning qayishqoqligi molekulyar massaga qarab o'zgaradi. 10-30 bo'g'indan iborat zanjirni olaylik. Bu bo'g'inlarning tebranma harakatlari natijasida vujudga keladigan molekuladagi shakl o'zgarishlar uncha ko'p bo'lmaydi. Zvenolar soni ortishi bilan shakl o'zgarishlar soni orta boradi. Demak, uzun zanjirning qayishqoqligi xuddi shunday kimyoviy tuzilishga ega bo'lgan qisqa zanjirning qayishqoqligidan katta bo'ladi. Potensial to'siq miqdoriga qarab, polimerga qayishqoqlik va shu bilan birga yangi xususiyatlar beradigan zanjirning minimal uzunligi har xil polimernlarda turlicha bo'ladi. Potensial to'siq miqdori qancha kam bo'lsa, polimerning bunday molekulyar massasi shuncha kichik bo'ladi.

Temperaturaning zanjirsimon makromolekula qayishqoqligiga ta'siri yuqoridagi formuladan yaqqol ko'rinib turibdi. Temperaturapast bo'lsa, T ning miqdori energetik to'siqdan ancha kichik bo'ladi, buning natijasida bo'g'inlar muvozanat holat atrofida faqatgina tebranma harakat qiladi, temperaturaning ortishi bilan issiqlik harakat energiyasi oshadi, T ning miqdori energetik to'siq miqdoriga tenglasha boshlagach, tebranma harakat shu qadar kuchli bo'ladi, alohida bo'g'inlar aylana boshlaydi. Shuning uchun zanjir qayishqoq bo'lib, materialning elastikligi oshadi.

Masalan, polistirol yoki polimetilmetakrilat uy temperaturasida yumshoq bo'lmay, 80°C da yuqori elastiklikka ega bo'ladi. Shuningdek, uy temperaturasida cho'ziluvchan bo'lgan elastik tabiiy kauchuk temperatura pasaygach, qattiq va mo'rt bo'lib qoladi.

Shunday qilib, polimer temperaturaga qarab yuqori elastik yoki mo'rt material bo'la olar ekan. Issiqlik yoki tashqi kuch ta'sirida makromolekulaning qandaydir bir qismi (segmenti) erkin aylana olar ekan. Bu qismlar qancha ko'p bo'lsa, polimer shuncha qayishqoq bo'ladi. Polimer zanjirining bir holatdan ikkinchi holatga o'tishi konformatsiya deyiladi. Konformatsiyalar soni qancha ko'p bo'lsa, polimer shuncha qayishqoq bo'ladi. Polimerlarning qayishqoqligii xarakterlash uchun segment tushunchasi kiritilgan. Segment polimerlarning erkin harakatlana oladigan eng kichik bo'lagiga aytiladi. Segmentning kattaligi bir yoki bir nechta elementar bo'g'indan tashkil topgan bo'lishi mumkin.

Segmentning uzunligi qancha kichik bo'lsa, polimer shuncha qayishqoq bo'ladi. Polimer zanjirining uchlari orasidagi masofa qancha kichik bo'lsa, konformatsiya soni shuncha ko'p bo'ladi, segmentning uzunligi shuncha kichik bo'ladi. Shunday qilib, polimerlarnin qayishqoqligi bo'yicha ikkita guruhga bo'lish mumkin:

7.3. Amorf polimerlarning uch fizik holatlari

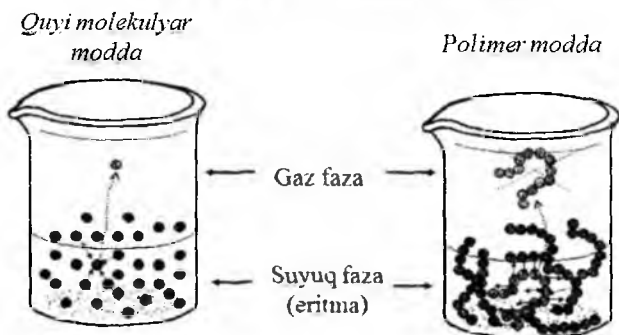
Biz zanjirsimon makromolekulaning quyi molekulyar birikmalardan farqini ko'rib chiqdik. Endi polimer jismlarning xossalarini ko'rib chiqamiz. O'z-o'zidan ravshanki, polimerning molekulasi katta bo'lgani uchun ularning qaynash temperaturalari juda yuqori bo'ladi. Shuning uchun mavjud polimerlarning parchalanish temperaturasi qaynash temperaturasidan past bo'lib, ularni gaz holiga o'tkazish mutlaqo mumkin emas.

Demak, polimerlar yoki qattiq holatda, yoki suyuq holatda bo'ladi, qattiq polimer kristall yoki amorf holatda bo'lishi mumkin. Hozircha amorf polimerlar bilan tanishib chiqaylik.

Qattiq amorf polimerlar bir qator fizik xususiyatlari va tashqi ko'rinishi bilan oddiy shishaga o'xshab ketadi. Ular tiniq bo'lib, katta kuch ta'sirida ozgina deformatsiyaga uchraydi, ma'lum sharoitda mo'rt bo'lib qoladi. Shuning uchun qattiq amorf polimerlar shishasimon polimerlar deyilib, polimerning bu fizik holati esa uning shishasimon holati dab ataladi. Suyuq (oquvchan) holatdagi polimerlar ozgina mexanik kuch ta'sirida shaklini qaytmas darajada o'zgartira oladi. Ularning hammasi amorf

tuzilishda bo‘lib, ko‘p xususiyatlari bilan oddiy suyuqliklarga o‘xshaydi. Ammo oddiy suyuqliklarga qarama-qarshi o‘laroq yuqori molekulyar suyuqliklarning qovushqoqligi juda katta bo‘ladi. Shuning uchun ham polimerlarning oquvchan holati oddiy suyuqliklarning oquvchan holatidan farq qiladi. Polimerlarning bunday oquvchan holati qovushqoq – oquvchanlik deyiladi.

Polimerlarda gaz faza bo‘lmaydi



Amorf polimerlar yuqorida keltirilgan ikki holatdan tashqari oddiy jismlarda uchramaydigan uchinchi holatga ham ega. Bu holat polimerning yuqori elastik holati deyiladi. Yuqori elastik holatdagi polimerlar uncha katta bo‘lmagan kuch ta‘sirida juda katta qaytar deformatsiyaga ega. Bu holat polimerning qovushqoq-oquvchan holati bilan shishasimon holati orasida vujudga keladi.

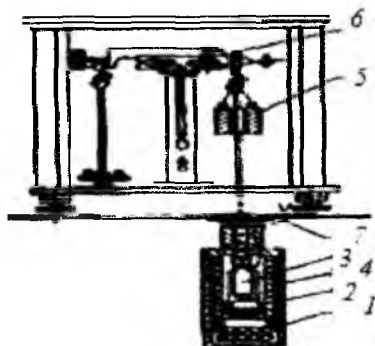
Yuqori elastik holat to‘g‘risida keyinroq alohida to‘xtalamiz. Ammo yuqori elastiklikning zanjirsimon molekula qayishqoqligi bilan bog‘liq ekanligini eslatib o‘tamiz. Shunday qilib, amorf polimerlar uchun uch fizik holat: shishasimon, yuqori elastiklik va qovushqoq–oquvchanlik holatlar xos bo‘lib, yuqori elastiklik faqat polimerlardagina uchraydi. Bu holatlardan har birining o‘ziga xos bir qator mexanik va fizik xususiyatlari bo‘lib, texnikada ulardan foydalaniladi. Masalan, oddiy sharoitda shishasimon holatda bo‘lgan polimerlar tola, lak, kinolentalar olish uchun ishlatilsa, yuqori elastik holatdagilari rezina sanoatida ishlatiladi. Nihoyat, polimerlarni qayta ishlashdan oldin ularni oquvchan holatga o‘tkaziladi. Shuning uchun shishasimon holatdan yuqori elastiklikka, undan qovush-

qoq oquvchanlikka o'tish temperaturasini o'rganish bilan amorf polimerlarning asosiy xususiyatlari aniqlanadi.

7.4. Polimerlarning termomexanik analizi

Bir holatdan ikkinchi holatga o'tish temperatura oralig'ini tekshirish uchun V.A. Kargin termomexanik usulni ishlab chiqdi. Bu usul doimiy mexanik kuch ta'siri ostida polimer deformatsiyasini kengroq temperatura oralig'ida o'lchashga asoslashgan.

7.5-rasmda Kargin tarozisining sxemasi berilgan. O'lchov asbobi sifatida analitik tarozi olinib, uning bir pallasini yuk bilan almashtirilgan. Bu yuk tomonga puanson 3 o'rnatilgan bo'lib, uning og'irligi tarozining ikkinchi pallasiga tosh qo'yib muvozanatga keltiriladi. Tabletkada holdagi namuna puanson ostidagi ko'tariladigan stolchaga o'rnatiladi. Stolcha vint moslamalar yordamida puansonga tekkuncha ko'tariladi. Namuna qo'yilgan stolchaga latundan yasalgan truba o'rnatilgach, unga sovutgich yoki isitgich moslamalar kiygiziladi. Odatda temperatura bir me'yorda ko'tarilib, tezligi bir soatda 60°C bo'lishi kerak.



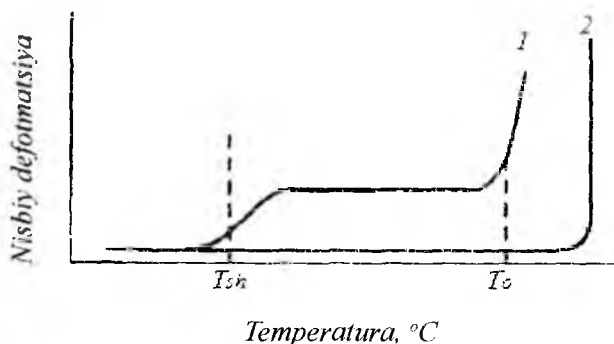
7.5-rasm. Kargin tarozisining sxemasi:

1-ko'taruvchi stolcha; 2 - namuna solinadigan stakancha; 3 - puanson;
4 - latundan yasalgan qobiq; 5-tarozi pallaslarini tenglashtiruvchi yuk;
6-oynach; 7- termopara.

Polimer deformatsiyasi har $3-5^{\circ}\text{C}$ da aniqlab boriladi. Buning uchun tarozi pallasidan toshlar oz-ozdan olib turiladi; muvozanatda turgan

puanson tosh olingach, og'irligi bilan namunani bosadi. Puansonning muvozanat holati o'lchab olingach, yana tosh olinadi, natijada puansonda qo'shimcha bosim vujudga keladi. Ma'lum vaqt (10–30 sek) dan keyin shu davr ichida puansonning namuna deformatsiyasi tufayli olgan yangi holati o'lchanadi. So'ngra tosh qaytadan tarozi pallasiga qo'yiladi, bunda puanson ko'tariladi. Puansonning bu holati ham o'lchab olinadi. Puanson holati tarozi shayinining burilish burchagini aniqlashi bilan belgilanadi. Puansonning holatlari orasidagi farq namunaning ish temperaturasida berilgan kuch ta'siridagi deformatsiya miqdorini ifodalaydi. Deformatsiyani bu usulda o'lchashning afzalligi shundaki, issiqlik ta'sirida asbobning deformatsiyalanishi olingan yakunlarga ta'sir etmaydi.

Polimer deformatsiyasini har xil temperaturada o'lchab, polimer deformatsiyasining temperaturaga qarab o'zgarish grafigi chiziladi. Bu grafik «termomexanik egri chiziq» deb yuritiladi. 7.6–rasmda chiziqsimon amorf polimer uchun xos bo'lgan termomexanik egri chiziq berilgan.



7.6-rasm.
Chiziqsimon
amorf (1) va
kristall (2)
polimerning
termomexanik egri
chiziq'i

Quyida temperaturada T_g (shishalanish temperaturasi) nuqtagacha deformatsiya oz va qaytar bo'lib, jism qattiq holatda bo'ladi. Shartli ravishda T_g bilan belgilangan bu oraliqda polimer shishasimon holatda bo'ladi.

Temperatura ko'tarilishi bilan deformatsiyalanish ham asta-sekin ko'tarila boradi, qattiq va mo'rt jism yumshoq va elastik bo'la boradi. Bu oraliq yuqori elastik holat bo'lib, qaytar deformatsiyaga egadir va shartli ravishda T_g (oquvchanlik temperaturasi) bilan belgilanadi. Shunday qilib, T_g va T_0 orasida polimer yuqori elastik holatda bo'lar ekan.

Temperatura yana ko'tarilganda qaytmas deformatsiya qovushqoq–oquvchanlik vujudga kelganligidan deformatsiya miqdori juda

tez oshib ketadi, temperatura T_0 dan yuqori bo'lganda polimer qovushqoq–oquvchan holatga o'tadi. Shunday qilib, chiziqsimon amorf polimer qizdirilgan shishasimon holatdan yuqori elastik holat orqali qovushqoq–oquvchan holatga o'tadi. Bir holatdan ikkinchi holatga o'tishda ma'lum temperatura oralig'i mavjud bo'ladi. Bu oraliqlarning temperatura shkalasidagi o'rni polimerning tuzilishi va kimyoviy tarkibigagina bog'liq bo'lmay, balki berilayotgan mexanik kuch tezligiga ham bog'liqdir.

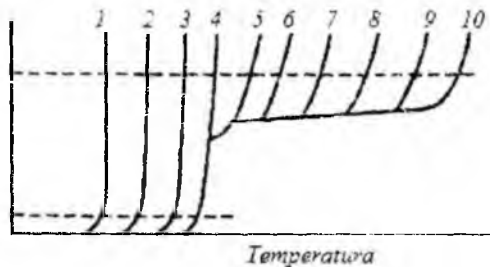
Ta'sir etuvchi kuch tez–tez takrorlanganda yuqori elastiklik va plastik deformatsiya yuqori temperaturada namoyon bo'la boshlaydi. Shishalanish temperaturasining ta'sir etuvchi kuch tezligiga bog'liqligi bu temperaturaning fazoaviy o'zgarish temperaturalaridan tubdan farq qilishini ko'rsatadi. Fazaviy o'zgarishlar faqatgina termodinamik parametrlar (masalan, bosim) bilan belgilansa, amorf polimerlardagi fazaviy o'zgarish termodinamik parametrlar bilan emas, balki deformatsiyaning dinamik sharoiti bilan belgilanadi. Undan tashqari, amorf polimerlarning bir holatdan ikkinchi holatga o'tishi fazaviy o'zgarishlardagidek, aniq temperaturaga ega bo'lmasdan, har doim temperatura oralig'iga (5–10°C) ega. Bunda amorf polimerlarda bir fizik holatdan ikkinchisiga sakrab o'tish sodir bo'lmaydi.

Amorf polimerlarning bu uch fizik holatini alohida–alohida o'rganishga kirishishdan oldin molekulyar massaning T_{sh} va T_0 ga ta'sirini hamda yuqori elastik holatning temperatura oralig'ini tekshirib chiqamiz.

7.7–rasmda bir gomologik qatordagi chiziqsimon polimerlarning termomexanik egri chiziqlari keltirilgan. Bu gomologik qatorning quyi a'zolari (1–4 egri chiziqlar) faqatgina shishasimon holatda bo'ladi, boshqacha aytganda, ularning mexanik xususiyatlari quyi molekulyar amorf moddalar xususiyatiga o'xshash bo'ladi. Qatorning polimerlanish darajasi oshib borishi bilan polimerlarga xos bo'lgan elastiklik (4–10 egri chiziqlar) namoyon bo'ladi.

7.7–rasmda keltirilgan egri chiziqlardan yana shuni ko'rish mumkin: quyi molekulyar amorf moddalarning T_{sh} va T_0 lari bir–biriga juda yaqin joylashgan bo'lib, gomologik qatorda bu oraliqning o'sishi bir xil bo'ladi. Polimer moddalar uchun esa T_{sh} va T_0 ning molekulyar massaga qarab o'zgarishi turlicha bo'ladi: molekulyar massaning oshishi bilan T_0 kattalashib borsa T_{sh} deyarli o'zgarmay qoladi. Bu quyidagi hollar bilan bog'langan.

Nisbiy deformatsiya



7.7-rasm. Chiziqsimon polimer gomologlarinig termomexanik egri chiziqlari. Egri chiziq sonining ortib borishi bilan polimerlanish darajasi ortadi.

Oquvchanlik butun molekulaning siljishidan sodir bo'lgani uchun molekula uzunligining oshishi bilan T_0 ning ko'tarilishi tabiiydir. Yuqori elastik holat esa makromolekulaning qayishqoqligi, ya'ni makromolekula alohida qismlari— segmentlarining siljishiga bog'liq. Shuning uchun molekulaning uzunligi o'zining segmentidan kattalashgach, yuqori elastik holat temperaturasining vujudga kelishi molekulyar massaga bog'liq bo'lmay qoladi. T_{sh} esa turg'un qola beradi. Bundan segment qancha kichik bo'lsa, polimer uchun shishalanish temperaturasi va yuqori elastik holat molekulyar massa kamroq bo'lganda ham vujudga kela beradi, degan xulosa kelib chiqadi. Demak, segment mazkur polimerning yuqori elastikligi namoyon bo'lgandagi molekulyar massasiga teng ekan. Segment qiymatini topish uchun polimer fraksiyalarining alohida termomexanik egri chiziqlari olinadi. Undan koordinatalarga $T_0 - T_{sh}$ va polimerlanish darajasi qo'yilib, yangi egri chiziq chiziladi va hosil bo'lgan egri chiziq $T_0 - T \rightarrow 0$ gacha ekstropolyatsiya qilinadi. Chiziqning ordinata o'qi bilan kesishgan nuqtasidan koordinata markazigacha bo'lgan masofa segment qiymatiga teng bo'ladi. Polimerlanish darajasi bilan ifodalangan segment qiymati orqali makromolekulaning qayishqoqligini ifodalash mumkin.

Aytaylik, shu usul bilan topilgan poliizobutilen segmentining qiymati, ya'ni uning polimerlanish darajasi 20 ga teng, polivinilxlorid segmentining qiymati esa 100–150ga teng bo'lsin. Bundan poliizobutilen makromolekulasining polivinilxlorid makromolekulasiga nisbatan qayishqoqligini, ya'ni polivinilxlorid makromolekulasining qattiqligi sababini bilish mumkin.

Rasmda keltirilgan termomexanik egri chiziq, ma'lum darajada ideal-
lashtirilgan. Aslida esa polimerning termomexanik egri chiziq zanjirsimon
molekula bo'g'inlarining kimyoviy tarkibi va tuzilishiga qarab o'zgaradi.
 T_{sh} va T_0 larning qiymati bir-biridan keskin farq qilishi mumkin. Shuning
uchun ham ikki, hatto, bir fizik holatda bo'lgan polimerlar uchrab tura-
di. Masalan, parchalanish temperaturasi shishalanish temperaturasidan
yuqori, ammo oquvchanlik temperaturasidan past bo'lgan polimer qizdi-
rilsa, u yuqori elastik holatga o'tadi, lekin uni qovushqoq-oquvchan holat-
ga o'tkazib bo'lmaydi, chunki u endi ortiq darajada qizdirilsa, parchalanib
ketadi. Bunday polimerlarga poliakrilonitril, polivinilxlorid, polivinil
spirt va boshqalar misol bo'la oladi. Polimer zanjirining qattiqligi juda
katta bo'lsa, polimerning T_{sh} si shu qadar yuqori bo'ladi, u qizdirilgan-
da yuqori elastik holatga o'tmasdan parchalanib ketadi. Nitrosellyuloza
va sellyulozaning bir qator efirlari faqat shishasimon holatdagina mavjud
bo'ladi. Shunday qilib, hamma polimerlar uchun ham shishasimon holat
mavjuddir.

7.5. Polimerlarni plastifikatsiyalash

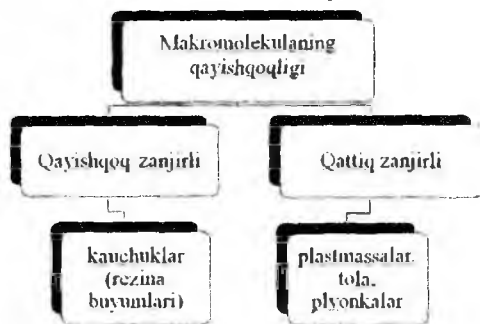
Polimerni plastifikatlashni, ya'ni polimer moddaga quyi molekulyar
moddalar qo'shib, uning xususiyatini o'zgartirishni polimerning quyi
molekulyar moddada yoki aksincha, quyi molekulyar moddaning poli-
merda erish jarayonining xususiy holidan biri deb qarash mumkin. Shu-
ning uchun ham plastifikator polimerga mos kelishi shart, chunki modda-
lar o'ziga o'xshash moddalarda yaxshi eriydi. Agar plastifikator polimerga
mutlaqo mos kelmasa yoki ozroq mos kelsa, u yuqori molekulyar birikma
bilan emulsiya hosil qiladi. Hosil bo'lgan emulsiya zarrachalari (odatda
bunday sistemaning disperslanish darajasi juda yuqori bo'ladi) bir-biri
bilan qo'shib yiriklashadi: yiriklashishning davom etishidan tomchi-
lar hosil bo'ladi va nihoyat polimer sirtiga ajralib chiqadi. Plastifikator
qo'shilganda agar polimer mana shunday bir jinssiz sistema hosil qilsa,
uning mexanik, elektrik va shu kabi bir qator xususiyatlari yomonlashadi.
Aytilganlardan plastifikatorning polimerga mos kelishi juda katta ahami-
yatga ega ekanligi ko'rinib turibdi.

Plastifikatorning yuqori molekulyar birikmaga mos kelishi natijasi-
da konsentrlangan bir jinsli eritmaning hosil bo'lishi xuddi polimerning
erituvchida erish jarayonidagi kabi ikkala turdagi molekulalar orasidagi
bog'lanish energiyasi bilan entropiyaga bog'liq, ya'ni $\Delta F = \Delta U - T\Delta S$

< 0 . Shuning uchun qutbli polimerlarga qutbli plastifikatorlar va, aksincha, qutbsiz polimerlarga qutbli bo'lmagan plastifikatorlar to'g'ri keladi. Masalan, tabiiy kauchuk uchun neftning yuqori temperaturada qaynovchi mahsulotlari (vazelin, yarimgudronlar va hokazolar), xloropren kauchugi uchun esa dimetilftalat, dibutil sebinsinat va nihoyat. nitrosellyuloza, atsetilsellyulozalar uchun ftalatlar, trikrezilfosfat, polivinil spirt uchun glitserin, glikol, quyi molekulyar aminlar plastifikator sifatida ishlatiladi.

Plastifikator polimerga qizdirib turib, ma'lum aralashtirgichlar yordamida yoki juvalab qo'shiladi. Agar plastifikatorning polimerda erishi temperatura pasayishi bilan kamaysa, plastifikatorlangan mahsulot sovitilganda ortiqcha plastifikator polimer sirtiga chiqib qoladi. Buning oldini olish uchun avvalo polimer bilan plastifikatorning bir-birlarida eruvchanlik darajasini bilib olish kerak. Undan so'ng polimerda eriy oladigan miqdorda plastifikator qo'shish zarur. Ammo polimer eritmasining qovushqoqligi kattaligidan uning qavatlanishi juda uzoq muddatga cho'ziladi, natijada, polimer-plastifikator eruvchanlik diagrammasini olish qiyinlashadi. Plastifikator polimerga mos kelishidan tashqari toksik xususiyatga ega bo'lmasligi hamda uning bug' bosimi kam bo'lishi va plastifikator yonmaydigan va arzon bo'lishi kerak.

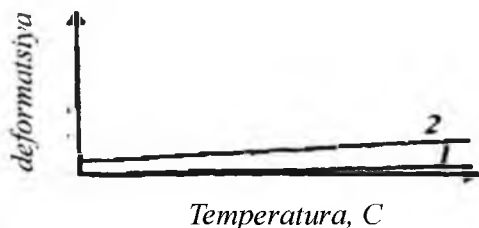
Ma'lumki, zanjirsimon chiziqli amorf polimer shishasimon, yuqori elastik va qovushqoq-oquvchan holatda bo'ladi. Bu holatlarning temperatura chegaralari polimerning shishalanish temperaturasiga, oquvchanligiga va kimyoviy parchalanishiga bog'liq. Polimer turiga, makromolekulasining qayishqoqlik darajasiga qarab ma'lum temperaturada uch holatning biriga ega bo'ladi. Masalan, kauchuklar $50-60^{\circ}\text{C}$ bilan $140-150^{\circ}\text{C}$ orasida, polistiro'l yoki polimetilmetakrilat $80-90^{\circ}\text{C}$ bilan $180-190^{\circ}\text{C}$ orasida yuqori elastik holatda bo'ladi. Lekin hamma polimerlar ham yuqori elastik holatda bo'la bormaydi. Shishalanish temperaturasi



(T_{sh}) va oquvchanlik (suyuqlanish) temperaturasi (T_g) yuqori bo'lgan polimerlar qizdirish bilan parchalanib ketadi. Masalan, sellyuloza va uning ba'zi efilari faqatgina shishasimon holatda mavjud bo'lib, qizdirilganda yuqori elastik holatga o'tmasdan oq parchalanib ketadi, polivinilxlorid esa qovushqoq oquvchan holatga o'tguncha parchalanadi. Shuning uchun bunday polimerlarning T_{sh} va T_g larini, istagan tomonga siljita olish kerak. Buning uchun polimerga quyi molekulyar modda – plastifikator qo'shiladi. Plastifikator yuqoriroq temperaturada polimerni yumshatish uchun qo'shilmay, hatto yuqori elastiklik temperaturasini pasaytirish maqsadida ham qo'shiladi. Masalan, polimerning sovuqqa chidamliligini oshirish uchun, ya'ni yuqori elastiklik temperaturasini pasttemperaturaga surish maqsadida polimerga plastifikator qo'shiladi. Shuni ham e'tiborga olish kerakki, oquvchanlik temperaturasi pasaytirilgandagi temperatura plastifikatlangan polimerning ekspluatatsiya temperaturasidan yuqori bo'lishi kerak. Bu holda plastifikator polimerning T_{sh} sini pasaytiribgina qolmay, balki uning pasttemperaturaga (sovuqqa) chidamliligini oshiradi.

Ba'zi hollarda polimerlarni, masalan, polietilenni plastifikatlamasdan ham ishlatish bo'ladi. Bunday polimerlar qizdirish bilan qovushqoq–oquvchan holatga o'tkaziladi. Ammo bu yo'l bilan polimerni hamma vaqt qovushqoq oquvchan holatga o'tkazib bo'lmaydi. Bunday hollarda polimerning qovushqoq–oquvchanlikka o'tish temperaturasini pasaytirish maqsadida unga plastifikator qo'shiladi. Natijada polimerni qayta ishlash yengillashadi. Polimerning egiluvchan, bukiluvchanligini oshirish maqsadida ham polimer plastifikatsiyalanadi. Ba'zan polimerni shishasimon holatda ishlatishga to'g'ri keladi. O'z-o'zidan ma'lumki, bunday hollarda polimerda yuqori elastiklik va demak, oquvchanlikning o'zina bo'lsa ham paydo bo'lishiga mutlaqo yo'l qo'ymaslik kerak. Tajribalarning ko'rsatishicha, shishasimon holatdagi toza polimerlarni ishlatish ko'pincha ko'ngilsiz oqibatlariga olib keladi, chunki bunday holatda polimer mo'rt bo'ladi. Shuning uchun ham polimer plastifikatlanadi. Bunda polimerga qo'shiladigan plastifikatorning miqdori shunday bo'lishi kerakki, plastifikatlangan polimer qizdirilganda plastifikator faqat shishasimon holatda bo'lsin. Bunday polimerlarning mo'rtligi kamayib, elastikligi oshadi. Buni 7.8-rasmdan ko'rish mumkin.

Shunday qilib, yuqorida aytilganlardan ko'rinadiki, polimerning yuqori elastikligini, qovushqoq–oquvchanligini, elastikligini oshirish maqsadida polimerga quyi molekulyar modda qo'shiladi, ya'ni polimer plastifikatlanadi.



7.8 -rasm. Polimer deformatsiyasiga plastifikatorning ta'siri:
1-plastifikatlanmagan polimer; 2-plastifikatlangan polimer.

Polimerga quyi molekulyar moddalar qo'shib, uning yuqori elastikligini va qovushqoq-oquvchanligini oshirish, ya'ni polimerning shishalanish – T_{sh} va oquvchanlik – T temperaturalarini kamaytirish molekulalararo va makromolekula bo'ylab bo'ladigan o'zaro ta'sirni kamaytirishga asoslangandir.

Ikkala komponent qutbli bo'lgandagi plastifikatlanish mexanizmi qutbli bo'lmagandagi plastifikatlanish mexanizmidan tamoman farq qiladi. Qutbli polimerlar plastifikatlanishining molekulyar mexanizmini S.N. Jurkov yaratdi. Qutbli polimerlarning molekula shakli va o'lchami turlicha bo'lgan bir qancha qutbli suyuqliklarda plastifikatlanishini tekshirish natijasida polimerning shishasimon holatga o'tishi – T_{sh} temperaturasining pasayishi molekulaning shakli va o'lchamidan qat'iy nazar, faqatgina yutilgan modda miqdoriga to'g'ri proporsional ekanligi aniqlandi:

$$\Delta T_{sh} = Kn$$

Bunda: n – yutilgan (sorbsiyalangan) molekular soni;

K – mazkur polimerga taalluqli bo'lgan turg'un son.

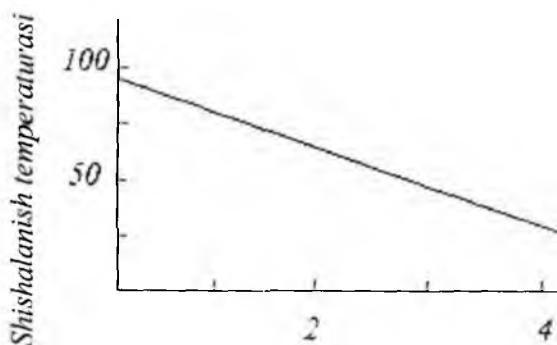
Qutbsiz polimerlar uchun T_{sh} ning o'zgarishi murakkabroq bo'lib, tenglamadagi K turg'un bo'lmaydi, ya'ni u yutilayotgan quyi molekulyar modda molekulasi uzunligining ortishi bilan ortadi. Tajribalardan olingan ma'lumotlar asosida polimerlarning plastifikatlanish mexanizmi ustida aniq mulohaza yuritish mumkin.

Ma'lumki, qutbli polimerlarda zanjirsimon makromolekula qismlari orasida molekulararo ta'sir mavjudligidan polimerda fazoviy tur vujudga keladi. Bunday fazoviy turni hosil qilgan bog'larning hosil bo'lish

energiyasi uncha ko'p bo'lmasa ham issiqlik harakati energiyasiga yaqin: temperaturaning ko'tarilishi bilan bu bog'lar uziladi, temperaturaning pasayishi bilan esa bog'larning soni ortadi, ya'ni yuqori elastik holatdagi polimer shishasimon holatga o'tadi.

Polimerga qutbli molekulari suyuqlik qo'shilganda qutbli molekular makromolekulaning qutbli bo'laklari bilan o'zaro reaksiyaga kirishadi, natijada, makromolekulalar orasidagi o'zaro ta'sir yo'qoladi yoki kamayadi.

Bu hol fazoviy tur hosil qiluvchi bog'lar sonining kamayishiga va polimerning yuqori elastik holatdan shishasimon holatga o'tish temperaturasining pasayishiga olib keladi. Demak, polimerning qutbli guruhlari o'rtasidagi o'zaro ta'sirni kamaytirish qutbli molekular soniga bog'liq ekan, polimer T_{sh} sining pasayishi plastifikatorning molyar qismigagina bog'liq bo'ladi. 7.9-rasmda keltirilgan tajriba ma'lumotlari buning isbotidir.



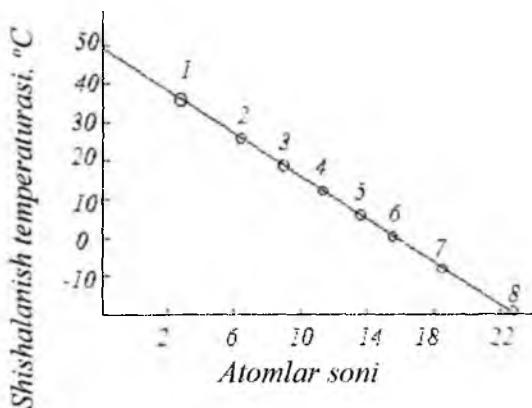
Plastifikatorning molyar qismi

7.9-rasm. Polimetilmetakrilatning shishalanish temperaturasi bilan plastifikatorning molyar qismi orasidagi bog'lanish.

Yuqorida aytilganlar qutbli bo'lmagan polimerlar uchun to'g'ri kelmaydi, chunki bunday polimer makromolekulasining istalgan uglevodorod bo'g'ini qo'shilayotgan modda bilan bog'lana oladigan faol markaz bo'la oladi. Shuning uchun yutilayotgan molekularning soni qancha ko'p bo'lsa, zanjirsimon molekular orasidagi bog'ning soni shuncha kamayadi. Bu hol yutilayotgan molekulaning o'lchamiga bog'liq: yutilayotgan molekula qancha katta bo'lsa, makromolekulaning shuncha ko'p faol

markazi bilan qo‘shila oladi. 7.10-rasmda uglevodorod radikalining o‘shib borishi bilan polimerning plastifikatlanishi qanday o‘zgarishi ko‘rsatilgan. Bu rasmdan polivinilbutiralga o‘ziga baravar miqdorda (0,5 mol) $CH_3(CH_2)_2OCO(CH_2)_mOCO(CH_2)_nCH_3$ ko‘rinishdagi efirdan qo‘shilganda plastifikatlanishning uglevodorod radikali uzunligiga bog‘liq ekanligini ko‘ramiz.

V.A. Kargin va G.L. Slonimskiy o‘z ishlarida polimerlarning plastifikatlanish nazariyasini berdilar. Ular T_{sh} ning molekulararo ta‘sir natijasidagina emas, balki molekularning ichki ta‘siri hisobiga ham kamayishini ko‘rsatdilar. Shuning uchun polimerda T_{sh} ning pasayishi umuman makromolekula bo‘g‘inlari harakatchanligiga, boshqacha aytganda, sistemaning mikroqovushqoqligiga bog‘liqdir.



7.10-rasm. Polivinilbutiralning shishalanish temperaturasi T_{sh} bilan plastifikator molekulasida zanjiridagi uglerod atomlari soni o‘rtasidagi bog‘lanish. 1-oksalat kislotaning dietil efiri; 2-oksalat kislotaning dibutil efiri; 3-qahrabo kislotaning dibutil efiri; 4-adipin kislotaning dibutil efiri; 5-qahrabo kislotaning digeksil efiri; 6-adipin kislotaning digeksil efiri; 7-sebasin kislotaning digeksil efiri; 8-sebasin kislotaning dioktil efiri.

Polimerga quyi molekulyar birikmalar qo‘shilganda sistemaning mikroqovushqoqligi kamayadi. Sistema mikroqovushqoqligining kamayishi va zanjirsimon makromolekula bo‘g‘inlari harakatchanligining ortishi faqatgina molekulararo va molekularning o‘zidagi ta‘sirni kamayishi hisobiga bormasdan, balki makromolekulalar orasidagi o‘rta-

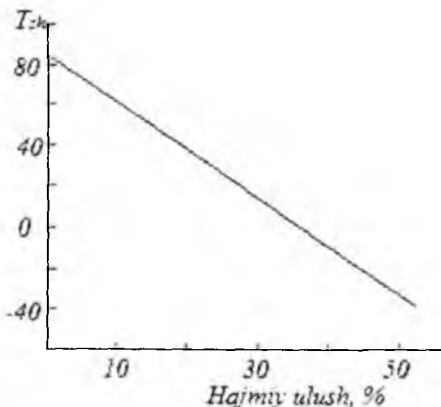
cha masofaning ortishi natijasidagi bo'g'inlarning fazoviy siljishiga ham bog'liqdir. Aytib o'tilgan omillarning roli polimer va plastifikatorning xiliga qarab turlicha bo'ladi.

Qutbli polimerga qutbli plastifikator ta'sir ettirilgandagi mikroqovushqoqligining kamayishi molyar qism qoidasi plastifikatlanish jarayonining bir xususiy holi bo'lib, qutbli sistemalar uchungina xosdir. Agar sistema qutbli bo'lmasa yoki qutbliligi kam bo'lsa, sistema mikroqovushqoqligi makromolekulalararo ta'sirning kamayishi hisobiga emas, balki yuqorida aytilganidek, fazoviy effekt hisobiga boradi. Bu hol qutbsiz yoki kam qutbli polimerlarning shishalanish temperaturasi pasayishi plastifikatorning hajmiy konsentratsiyasi bilan to'g'ri chiziq tenglamasi kabi bog'lanishga olib keladi:

$$\Delta T_{sh} = K\varphi$$

Bunda: φ – polimerdagi plastifikatorning hajmiy konsentratsiyasi;
 K – mazkur polimerga xos bo'lgan koeffitsient.

Bundan ko'rinadiki, polimerga bir xil hajmiy qismda qo'shilgan plastifikatorlar polimerning shishalanish temperaturasini bir xil kamaytiradi. Buni 7.11–rasmda keltirilgan amorf polistirolni plastifikatlanishidan ko'rish mumkin.



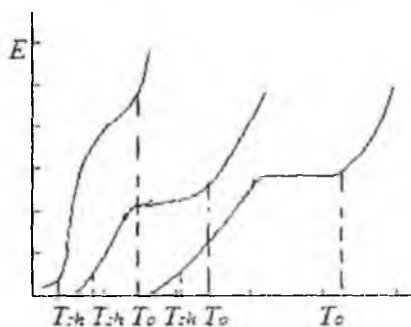
7.11-rasm. Amorf polistirolni shishalanish temperaturasining plastifikatorning hajmiy konsentratsiyasiga bog'liqligi.

Plastifikatlanish jarayonining molyar qism va hajmiy qism qoidalari plastifikatlanishning ikki umumiy hollarini olib qaraydi. Bu ikki qoida-

ning har biriga juda oz sistemagina itoat etadi. Ammo ko'pchilik hollarda polimerning plastifikatlanish mexanizmi bu qoidalardan chetlanadi, ko'pincha har ikkala mexanizm bir vaqtda sodir bo'ladi. Endi plastifikatorning chiziqsimon polimer deformatsiyasiga ta'sirini ko'rib chiqamiz. Agar qayishqoq makromolekulali polimer plastifikatlansa, qayishqoqlik yanada oshadi va bu hol T_{sh} va T_u ning kamayishiga olib keladi.

7.12-rasmda ko'rsatilganidek polimerga plastifikator qo'shilishi bilan polimerning yuqori oquvchanlik holati past temperatura tomon siljiydi va natijada bu holatning kengligi kamayadi.

Polimerdagi plastifikator miqdorining yanada ortib borishi bilan polimer qaytadan yuqori elastik holatga o'tadi; bu hol polimerning plastifikatlangan holatdan plastifikatoridagi eritmaga aylanganini bildiradi.



7.12-rasm. Qayishqoq polimerlarning turli temperaturadagi deformatsiyasiga plastifikatorning ta'siri; 1-plastifikatorsiz polimerning deformatsiyasi; 2,3-plastifikator qo'shilgan polimerning deformatsiyasi

Agar makromolekula qattiq bo'lsa, polimerda plastifikator miqdorining oshishi bilan sistemada yuqori elastiklik mutlaqo yangidan namoyon bo'lmaydi yoki juda ozgina aks etadi. Bunda keyingi qo'shilayotgan plastifikator polimerni shishasimon holatdan oquvchan holatga o'tkazadi va natijada polimerning T_{sh} si ham kamayadi.

Ba'zi hollarda polimer makromolekulasining qattiq bo'lishiga qaramay, unga qo'shilayotgan quyi molekulyar plastifikator yuqori elastik holatning yuzaga kelishiga sabab bo'ladi.

Qattiq zanjirli makromolekula plastifikatlanganda yuqori elastiklikning vujudga kelishi makromolekulaning funksional guruhlari bilan

plastifikator o'rtasida kuchli bog' hosil bo'lishi natijasida polimer qayishqoqligining oshishi bilan tushuntiriladi. Shuning uchun ham polimerga plastifikator qo'shilganda sistemada yuqori elastiklik holat qayta namoyon bo'ladi yoki bu holatning temperatura chegarasi kengayadi. Plastifikatorning keyingi qo'shilishidan polimer makromolekulasining qayishqoqligi unchalik ortmagani uchun yuqori elastik holat chegarasi kengaymaydi. Toza holda yuqori elastik holatga ega bo'lmaydigan polimerlarni plastifikatlab, yuqori elastik holatni hosil qilish hamda shu asosda yuqori elastiklik temperaturasi chegaralarini kengaytirish polimerlarni qayta ishlash texnologiyasi negizini tashkil etadi.

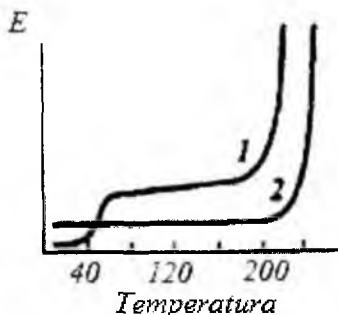
Shishasimon holatdagi polimerlarni plastifikatlash yo'li bilan elastik qilish mexanizmini ko'rib chiqamiz.

Makromolekulaning qayishqoqligi qancha katta bo'lsa, makromolekulalar kondensirlangan fazoda shuncha zich joylashadi va undan yasalgan buyumning egiluvchanligi kam bo'ladi. Masalan, kauchuk va shunga o'xshash polimer makromolekulalari juda qayishqoq bo'lganligidan kondensirlangan fazoda shunday zich joylashadiki, unday polimerlar shishasimon holatda mo'rt bo'ladilar. Makromolekulararo ta'sir etuvchi kuchlar qancha ko'p bo'lsa, ularning joylashishi unchalik zich bo'lmaydi. Bunday polimerlarga selluloza va uning efirlari misol bo'ladi. Ulardan buyum tayyorlashda polimerni qayta ishlab, uning elastikligini oshirish katta ahamiyatga ega.

Polimerga plastifikator qo'shilganda makromolekulalar orasidagi o'zaro ta'sirlashish kuchlari kamayib, undagi bo'shliqlar plastifikator molekulari bilan to'lib boradi va polimerning elastikligi ortadi. Ammo bundan har qanday quyi molekulyar modda qattiq zanjirli polimerga plastifikator bo'la oladi, degan xulosa kelib chiqmaydi. Makromolekula qayishqoqligini oshiradigan quyi molekulyar moddalar polimer elastikligini oshirish uchun ishlatilmaydi, chunki makromolekulalarning qayishqoqligi oshib ketganda molekularlar shunday zich joylashadiki, polimer shishasimon holatda (kondensirlangan fazo) mo'rt bo'lib qoladi. 9.13-rasmda atsetilsellyulozaning trifenilfosfat bilan plastifikatlanish berilgan.

Bu moddaning elastik deformatsiyasi 20° dan 220°C gacha bir xil bo'lib, makromolekulaning ma'lum tartibdagi zichligiga to'g'ri keladi. Agar shunday atsetil selluloza 34 foizi trifenilfosfat bilan plastifikatlansa, elastik deformatsiyaning temperatura chegarasi kengayadi (2-egri chiziq). Plastifikatlangan polimerning elastik deformatsiyasi 40°C gacha

o'zgarib, undan keyin tez ortadi va 200°C dan yuqorida qovushqoq-oquvchan holatga o'tadi.



7.13-rasm. Atsetilsellyulozaning trifenil fosfat bilan plastifikatlanishi.

Demak, plastifikator ta'sirida atsetilsellyulozaning qayishqoqligi va zichligi ortadi. Plastifikatlangan atsetilsellyuloza 40°C dan past temperatura da mo'rt bo'ladi.

Shunday qilib, polimerlarning plastifikatlanishida geometrik omillarning roli ham katta ekan.

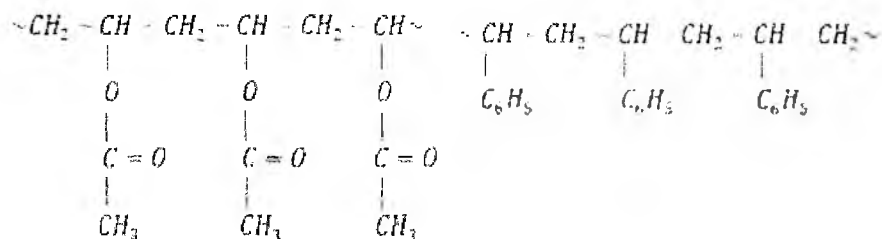
7.6. Polimerlarning kristall holati

Oldingi bo'limlarda chiziqsimon amorf polimerlarning uch fizik holati (shishalanish, yuqori elastiklik va oquvchanlik)dagi xossalari ko'rilgan edi. Batafsil ko'rib chiqilgan bu uch holat amorf fazaga tegishlidir. Endi biz kristall fazadagi polimerlarni ko'rib chiqamiz.

Kristallanish jarayonining umumiy ta'rifi. Makromolekulaning tuzilishi bilan kristallanish orasida ma'lum bog'lanish bor. Molekulasi chiziqsimon tuzilishga ega bo'lgan polimerlar kristall polimerlardir.

Masalan, polietilen $\sim\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\sim$, polietilentereftalat $\sim\text{CO} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CO} - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O}\sim$. Chiziqsimon makromolekula tuzilishining ozgina buzilishi, masalan, polietilen zanjirining qisman tarmoqlanishi polimerning kristallanishini bir muncha chegaralab qo'yadi. Yon guruhlarning tobora ko'p tarmoqlangan sari polimerning kristallanish qobiliyati sekin-asta kamayadi va nihoyat, uning kristallanish qobiliyati yo'qoladi. O'rinbosarlari tartibsiz takrorlanuvchi sopolimer yoki polimer

molekulalari ham deyarli kristallanmaydi. Bularga quyidagi tuzilishga ega bo'lgan polivinilatsetat va polistirol misol bo'la oladi:



Lekin shuni qayd qilish kerakki, etilen bilan vinil spirtning, etilen bilan tetraflor etilenning, etilen bilan uglerod(II)-oksidning sopolimerlari molekulalarining tartibsiz tuzilganligiga qaramay, kristallana oladi. OH , F , $\text{C} = \text{O}$ kabi o'rinbosarlarning hajmi kichik bo'lganligidan kristallanishga xalaqit bermaydi.

Polimerning kristallanish qobiliyatiga uning stereokimyoviy tartibga egaligi juda katta ta'sir ko'rsatadi. Polimerlarda stereotartibli tuzilishning ikki asosiy turi: izotaktik va sindiotaktik tuzilishi ma'lum. Agar poliolefinning asosiy zanjirini bir tekislikda deb qarasaq, uglerod atomlari bilan bog'langan o'rinbosarlar asosiy zanjir tekisligiga nisbatan turlicha joylashishi mumkin. Stereotartibli izotaktik polimerlarda barcha o'rinbosarlar zanjir tekisligiga nisbatan bir tomonda joylashadi, sindiotaktik polimerlardagi o'rinbosarlar asosiy zanjir tekisligiga nisbatan navbatma-navbat yuqori va quyida joylashadi. Stereotartibli polimerlar katta hajmli o'rinbosarlarga ega bo'lsa ham, juda katta kristallanish qobiliyatiga ega. Misol tariqasida izotaktik polistirol va polipropilen, sindiotaktik polimetilmetakrilat polimerlarni keltirish mumkin.

Shunday qilib, polimerlarning kristallanishi uchun zarur bo'lgan sharoitlardan biri molekulalarning ma'lum tartibda tuzilishidir.

Kristallanishning boshqa shartlaridan biri kristall panjara hosil qilish uchun zarur bo'lgan makromolekulaning harakatchanligidir.

T_g dan quyida makromolekula harakatchanligi juda oz bo'lganligi uchun polimerlar kristallanmaydi. (Kristallanish temperaturasining eng yuqori chegarasi polimer kristallarining suyuqlanish temperaturasi hisoblanadi.) Kristallanish temperaturasi shishalanish va suyuqlanish temperaturalari orasida bo'lib, kristallanish tezligi odatda maksimumdan o'tadi, chunki shishalanish temperaturasiga yaqin temperaturalarda

makromolekula harakatchanligi, suyuqlanish temperaturasi yaqinida esa kristallanish markazi hosil bo'lish ehtimolligi juda oz.

Turli polimerlarning kristallanish tezligi odatda keng intervalda o'zgaradi va makromolekulyar zanjirning simmetriya darajasi yoki yon o'rinbosarlarning bo'lishi, qayishqoqlik kabi qator omillarga bog'liq bo'ladi.

Yuqori simmetriya va qayishqoqlikka ega bo'lgan polietilen molekulasida suyuq holatdan kristallga aylanayotganda uning kristallanishi sovish tezligiga bog'liq bo'lmaydi, hatto polietilen yupqa parda shaklida suyuq havo bilan juda tez sovitilganda ham to'la amorf holatida olinmagan.

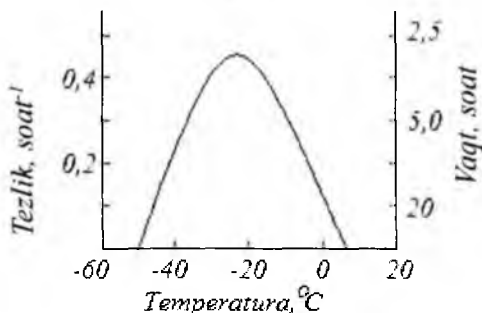
Polietilentereftalat shishalanish temperaturasidan ($T_g = 80^\circ\text{C}$) pastda juda tez sovitilganda to'la amorf holatda olinadi va uning bu holati uzoq vaqt saqlanib qoladi. O'rtacha holatda bo'luvchi polimerga misol sifatida polivinilidenxloridni olish mumkin. Ba'zi polimerlar juda yuqori qayishqoqlik va makromolekulyar simmetriyaga ega bo'lishiga qaramay, juda kichik kristallanish tezligiga ega. Masalan, kauchukning juda sekin kristallanishi kristall va amorf holatlaridagi entropiyaning juda katta farqlari ($S_{\text{amorf}} > S_{\text{krist}}$) bilan tushuntirilishi mumkin. Shuning uchun temperaturani kamaytirish yoki polimerni cho'zish, ya'ni amorf holat entropiyasini, binobarin, amorf va kristall holat entropiyalari orasidagi farqni kamaytirish orqali kristallanishni oxirigacha olib borish va uning tezligini o'rttirishga erishish mumkin.

Odatda kristallanish tezligi polimerning issiqlik effekti, hajmi va boshqa fizik xususiyatlari o'zgarishiga qarab aniqlanadi. Muvozanat haqiqiy kristallanish darajasiga kelish vaqti aniq bo'lmagani uchun ma'lum temperaturadagi kristallanish tezligi namuna hajmining (yoki qandaydir boshqa xossasining) o'zgarishi uchun zarur bo'lgan vaqtga teskari qiymat bilan ifodalanadi.

Shunday yo'l bilan topilgan kristallanish tezligining temperaturaga bog'liqligi juda yaqqol ko'rinadi. Temperatura kamayishi bilan kristallanish tezligi avval ortadi, so'ngra molekula harakatchanligining kamayganligi uchun kamayadi (7.14-rasm).

Kristall polimerlarning strukturasi. Kristall polimerlar strukturasini tekshirish ularning quyi molekulyar kristall moddalardan farq qilishini ko'rsatadi. Kristall polimerlar rentgenogrammasida aniq difraksiyon qism bilan bir qatorda amorf moddalar uchun xos bo'lgan diffuziyalangan qism ham bo'ladi. Bunday polimerlarning zichligi kristall va amorf moddalar

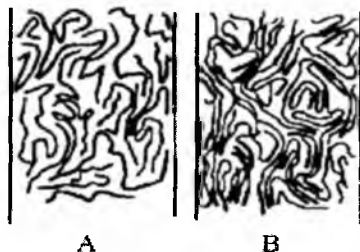
zichligining o'rtacha qiymati bilan ifodalanadi, infraqizil spektr kristall va amorf holatlar uchun xarakterli bo'lgan ikki tur hosil qiladi.



7.14-rasm. Kauchuk kristallanish tezligining temperaturaga bog'liqligi.

Chiziqsimon polimerlar rentgenogrammasini o'rganish asosida kristall qismlarning kichikligi, ya'ni bir necha o'n va yuz angstrom bo'lishi ham aniqlangan. Demak, kristallar juda kichik bo'ladi, ya'ni molekula butunligicha kristallanmaydi. Binobarin, har bir kristall qismda molekulaning faqat ma'lum qismlarigina bo'ladi. 7.15-rasmda polimerning bunday strukturasi sxematik tarzda ko'rsatilgan. Har bir kristall qismlar orasidagi molekula qismlari amorf qismlarni tashkil etadi.

Quyida molekulyar suyuqliklarda molekula qismlarining kristallga joylashishi qolgan suyuqlikda hech qanday o'zgarishni yuzaga keltirmaydi, chunki barcha molekulalar o'zlarining nisbiy joylashishini istagancha o'zgartira olishlari mumkin. Polimerlarda bunday emas.



7.15-rasm. Polimerlar strukturasi sxemasi:
A- amorf polimer, B- kristall polimer

Kristall zanjirli molekullarning qayta joylashishi ularning deformatsiyalanishiga olib keladi, natijada amorf fazada kristallni buzishga intiluvchi kuchlanish paydo bo'ladi. Bu kuchlanish kristallning o'sishiga qarshilik ko'rsatadi, kristall va amorf faza orasida ma'lum energetik muvozanat hosil bo'ladi.

Kristall polimerlarni suyuqlantirishda xarakterli xususiyatlar yuzaga keladi. Quyi molekulyar kristall moddalar ma'lum temperaturada suyuqlansa, polimerlar temperaturalar oralig'ida suyuqlanadi.

Chiziqsimon yuqori molekulyar moddalarning ma'lum temperatura-da suyuqlanmasligi polimerlarning katta–kichik molekullardan iborat ekanligidadir, lekin ularning suyuqlanish temperaturasi intervali polidisperslikka bog'liq emas. Haqiqatan ham har bir kristallga molekulaning faqat kichkina qismlarigina kirgani tufayli makromolekullarning uzun–qisqaligi polimerning suyuqlanishiga ta'sir etmaydi. Shuning uchun polimer suyuqlanish temperaturasining intervali temperaturaga, kristall va amorf faza nisbati o'zgarishiga bog'liqdir.

Yuqorida aytilganidek, kristallni buzishga intiluvchi amorf fazadagi kuchlanish kristallanish jarayonida to'xtovsiz ortib boradi. Kristallarning suyuqlanish jarayonida esa ichki kuchlanish aksincha to'xtovsiz kamayib boradi. Natijada qolgan kristall qismlarning suyuqlanish temperaturasi uzluksiz bo'ladi. Bu esa kristall polimerlarning ma'lum birgina temperaturada emas, balki temperatura intervalida suyuqlanishiga sabab bo'ladi.

Ma'lumki, uzoq vaqt saqlash yoki juda yuqori temperaturada kristallga o'tkazish kabi ichki kuchlanishni kamaytiruvchi omillar polimer suyuqlanish temperaturasini oshiradi va suyuqlanish temperaturasi intervalini kamaytiradi.

Kristall polimerlar ikki xil struktura tuzilishiga ega bo'lgani uchun ularni o'rganish birmuncha murakkabdir. Bunday polimerlarning xossalari-ni o'rganish uchun ko'pincha kristall va amorf qismlar nisbatidan iborat kristallanish darajasi, bu qismlarning shakli va o'zaro joylashishi, har bir fazadagi tartibli joylashish darajasi aniqlanadi. Amalda ko'pincha kristallanish darajasidan foydalaniladi.

Kristall qismlar bilan amorf qismlar o'rtasida keskin chegara bor deb hisoblash noto'g'ri. Chunki o'rtacha tartiblanish darajasiga ega bo'lgan qismlar bir–biriga o'tuvchi kristallar defekti va yarim tartiblangan qismlardan iborat bo'lishi mumkin. Bu masala bo'yicha eksperimental materiallar ozligi tufayli ko'pchilik hollarda bunday polimerlarni oddiy ikki

fazali sistemalar deb qarashga to'g'ri keladi va oraliq qismlarni hisobga olmay turib, turli tajribalar orqali fazalar orasidagi nisbat aniqlanadi.

Kristallanish darajasi zichligi suyuqlanish issiqligi va boshqalar orqali aniqlanadi:

a) Zichlik. Kristall va amorf qismlarning zichligi ma'lum bo'lsa, berilgan polimer namunasining zichligini o'lchash orqali quyidagi oddiy formuladan foydalanib, kristall va amorf qismlar orasidagi nisbatni hisoblab chiqarish mumkin:

$$\frac{d_K(d - d_A)}{d(d_K - d_A)}$$

Bu yerda: d – namunaning o'lchangan zichligi; d_K – kristall faza zichligi; d_A – amorf faza zichligi.

Kristall faza zichligi rentgenografik usul bilan aniqlangan elementar yacheykaga asoslanib hisoblab chiqariladi, amorf faza zichligi esa suyuqlik yoki eritma zichligini aniqlash yo'li bilan topiladi.

b) Suyuqlanish issiqligi. Kristall va amorf faza nisbati odatda polimerning suyuqlanish issiqligi orqali quyidagi formula bo'yicha hisoblanadi:

$$\frac{H_a - H}{\Delta H_{kr}}$$

Bu yerda; H – namunaning issiqlik tutami; ΔH_{kr} – gomologik qatorning molekulyar namoyondasi kristallarining issiqlik tutami; H_a – suyuq-amorf materialning issiqlik tutami.

c) Rentgenografik usul. Kristall va amorf faza orasidagi nisbatni rentgenografik usul yordamida ham aniqlash mumkin. Buning uchun polimerning kristall va amorf qismlariga tegishli difraksiya maksimumlarining nisbiy intensivligini aniqlash kerak.

Kristallanish darajasini hisoblab chiqarishda eng ko'p qo'llanuvchi usullar quyidagilardan iborat.

O'rtaacha kristallanish qobiliyatiga ega bo'lgan ko'pchilik polimerlarning kristallanish darajasi 50-70 foizni tashkil qiladi. Tarmoqlangan polietilenning (kristallanish darajasi 60) kristallanishi uchun uning tarmoqlangan strukturasi xalaqit beradi. Chiziqsimon polietilenning kristallanish darajasi 75-85 foiz. Izotaktik polipropilen, polietilentereftalat va yana bir qator polimerlarning kristallanish darajasi katta. Kristallanish

darajasining o'zgarishi polimerlarning ba'zi fizik va mexanik xossalari ni o'zgartiradi.

Odatda kristallanish darajasining ortishi bilan polimerning qattiqligi, elastiklik moduli ortadi, deformatsiyalanishi va eruvchanligi kamayadi. Shuning uchun kristallanish darajasidan ko'pincha kristall polimer xossalari ni xarakterlash uchun foydalaniladi.

Agar polimer namunalarga mikroskop ostida kesishgan polyarizatorlar orqali qaralsa, sferolit deb ataluvchi sferik qismlarni ko'rish mumkin. Sferolitlar ikkilamchi nurning sinishi tufayli ko'rinadi, bu esa polimerda molekulyar orientatsiya mavjudligini isbotlaydi.

Kristall polimer sferolitlari odatda suyuq polimerni sekin-asta sovitishda, erituvchini bug'latishda yoki polimerni eritmadan cho'ktirishda hosil bo'ladi. Kristall polimer sferolitlarining katta-kichikligi va shakli zanjirsimon molekulaning tabiati, uning olinish sharoiti, sovish yoki cho'kish tezligiga bog'liq. Ularning katta-kichikligi bir necha mikrondan boshlab, santimetrning o'ndan birigacha ham bo'lishi mumkin.

Keyingi yillarda o'tkazilgan ilmiy ishlar kristall polimerlarning fizik-mexanik xossalari asosan sferolitlar tuzilishi va katta-kichikligiga bog'liq ekanligini ko'rsatmoqda. Masalan, bir xil kristallanish darajasiga ega bo'lgan poliamidlarning xossalari sferolitning shakli va katta-kichikligiga qarab o'zgarishi aniqlangan.

Yuqorida aytilganidek, polimerning kristallanishi molekula qismlarining birgalikda joylashib, kristall panjara hosil etishidan iborat. Kristall polimerdagi molekularning bir konformatsiyadan ikkinchi konformatsiyaga o'tishi kristall panjaraning buzilishsiz mumkin emasligini tushunish qiyin emas. Shunga ko'ra, uncha katta bo'lmagan tashqi kuch ta'sirida molekula qayishqoqoqligi va yuqori elastik holat yo'qoladi. Shuning uchun yuqori elastik holatdagi yumshoq polimer kristallansa, u doimo qattiq bo'lib qoladi, ya'ni uning elastiklik moduli ortadi va deformatsiyalanish qobiliyati kamayadi.

Amorf polimerning shishalanish temperaturasida deformatsiyalanish ortgan va polimer yuqori elastik holatga o'tgan vaqtda kristall polimerning deformatsiyalanishi oz bo'ladi va u kristallarning suyuqlanish temperaturasigacha doimiy qoladi: temperatura oshirilsa, polimer suyuqlanib, oquvchan holatga o'tadi. Kristall polimer qizdirilsa, to'g'ridan-to'g'ri kristall holatdan oquvchan holatga o'tadi. Shuni ham aytish kerakki, biz ko'rayotgan holda polimerning oquvchanlik temperaturasi kristallarning suyuqlanish temperaturasiga bog'liq, chunki $T_g > T_g^0$.

Polimerning oquvchan holatga o'tish temperaturasi bilan molekulyar massa orasidagi bog'lanishning yo'qolishi chiziqsimon amorf polimerlar uchun xosdir. Kristall polimer gomologlarning suyuqlanish temperaturasi molekulyar massa ortishi bilan ma'lum yuqori chegaragacha intiladi va ko'rinishidan polimerlarda u zanjirsimon molekulaning uzunligiga bog'liq bo'lmaydi. Lekin molekulyar massani orttira borib, T_g ning T_m dan ortiq bo'lishiga erishish mumkin. Demak, polimerning oquvchanlik holatga o'tish temperaturasi va molekulyar massa o'rtasida bog'lanish yuzaga keladi. Bunday kristall polimerlarda yuqori elastik holat yuzaga keladi, bu holat T_g bilan T_m orasidagi farq qancha ko'p bo'lsa, shuncha katta bo'ladi.

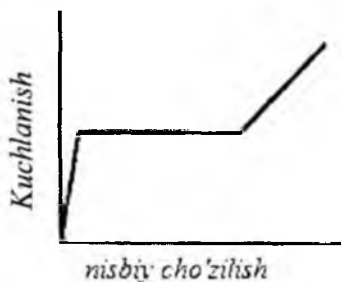
Aksincha, molekulyar massaning kamayishi elastik holatning hamda oquvchanlikning hosil bo'lishi temperaturasi bilan molekulyar massa orasidagi bog'lanishning yo'qolishiga olib keladi. Suyuq holdagi kristall polimerlar sovitilayotganda kristallanishga ulgurmay qolgan holda ham yuqori elastik holat yuzaga kelishi mumkin. Bu holda temperatura pasayishi bilan polimer avval yuqori elastik holatga o'tadi, keyinchalik esa shishalanish temperaturasida qotadi. Agar bunday amorf polimer tez qizdirilsa, shishalanish va oquvchanlik temperaturalarida yuqori elastik va oquvchan holatlarga o'tadi. Ammo ko'pincha isitish jarayonida kristallanish ro'y beradi. Bu holda polimer yuqori elastik holatga o'tgach kristallanadi, uning deformatsiyalanishi keskin kamayadi va termomexanik egri chiziqda maksimum hosil bo'ladi.

Yuqori elastiklikka o'tishdagi biz ko'rgan hollar bir termodinamik fazadan ikkinchi fazaga, ya'ni amorf fazadan kristallga va kristalldan amorf fazaga o'tishdagi muvozanat bo'lmagan jarayonlar bilan bog'liq.

Amorflanish va kristallanish jarayonlarida sodir bo'ladigan kombi-natsiyalar kristallanayotgan polimerlarning sovishi bilan qattiq holatga o'tishida turli – tuman hodisalarning yuzaga kelishiga sabab bo'ladi. Kristallanayotgan polimerlarning xossalarini aniqlashda bu holni nazarda tutish zarur. Chunki sovuqqa chidamlilik mexanik xossalarning barqarorligi bu hodisalarga anchagina bog'liq. Qator kristall polimerlarning mexanik xossalarini katta temperatura intervalida sinchiklab o'rganish kristall polimerlarning cho'zilish deformatsiyasining o'sishi uch bosqichli ekanligini ko'rsatadi. Ba'zi kristall polimerlar uchun bu bosqich bir–biridan ajralgan bo'ladi. Buni cho'zilishning berilgan kuchga bog'liqligi grafigida birinchi bosqichdan ikkinchisini, ikkinchisidan uchinchisini aniq ajratib turuvchi egri chiziqning bukilgan yerlaridan ko'rish mumkin.

7.16-rasmda kristall polimer choʻzilishining xarakterli egri chizigʻi koʻrsatilgan. Deformatsiyaning birinchi bosqichida choʻzilishning qiymati taʼsir etuvchi kuchga proporsional boʻladi. Turli polimerlarning choʻzilish deformatsiyasi bir necha foizdan bir necha oʻn foizgacha boradi.

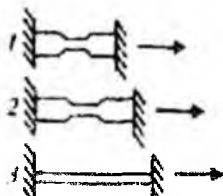
Choʻzish davom ettirilganda namunaning boshqa qismlaridan keskin farq qiluvchi, koʻndalang kesimi oz boʻlgan qism “boʻyin” hosil boʻladi. “Boʻyin” hosil boʻlishi bilan choʻzilish jarayonining ikkinchi bosqichi boshlanadi. Choʻzilishning bu bosqichida namunaning yoʻgʻon yerlari sekin–asta ingichkalashib boradi. Bu uchastkada polimer doimiy kuch taʼsirida uzayib boradi va deformatsiyaning qiymati bir necha yuz foizga yetishi mumkin boʻladi. Bu jarayon grafikda ikkinchi bosqich gorizontal uchastka (II) ga toʻgʻri keladi. Ikkinchi bosqichdan soʻng namuna yana ham ingichka holatga keladi va uchinchi bosqich mana shu ingichka namunaning uzilishidan iborat boʻladi. Bu jarayon grafikda yuqoriga yoʻnalgan toʻgʻri chiziq (III uchastka) bilan ifodalanadi. Egri chiziqning bir qismi boʻlgan bu chiziqning katta-kichikligi polimerning turiga qarab oʻzgaradi, baʼzi hollarda bir necha yuz foizga yetadi (7.16, 7.17-rasmlar).



7.16-rasm. Kristall polimerlarda nisbiy choʻzilishning kuchlanishga bogʻliqlik grafigi

Polimerlardagi deformatsiya hodisasini oʻrganishdan maʼlum boʻldiki, “boʻyin” hosil boʻlishi bilan materialda optik va mexanik anizotrop holat yuzaga kela boshlaydi. Haqiqatan, agar “boʻyin”dan yangi namuna kesib olib, uni choʻzsak, choʻzilish kuchi 7.17-rasm yoʻnalishiga bogʻliq boʻladi, yaʼni namuna boʻyi va eniga nisbatan bir xil xossaga ega boʻlmaydi.

Birlamchi choʻzish kuch yoʻnalishi boʻyicha davom ettirilsa, namuna deformatsiyasi katta boʻlmaydi. Koʻndalangiga choʻzilganda esa namuna kuchli deformatsiyaga uchrab, yuqorida keltirilgan uch bosqichni bosib oʻtadi.



7.17-rasm. Kristall polimerlarning cho‘zilishida “bo‘yinch”ning o‘shish sxemasi:

- 1-“bo‘yinch”ning hosil bo‘lishi; 2-“bo‘yinch”ning o‘shishi;
3-namunaning to‘liq “bo‘yinch”ga aylanishi

Yuqorida aytilganidek, kristall polimerlarni cho‘zish kristallanish jarayonini birmuncha tezlashtiradi va anizotrop jism hosil bo‘lishiga olib keladi.

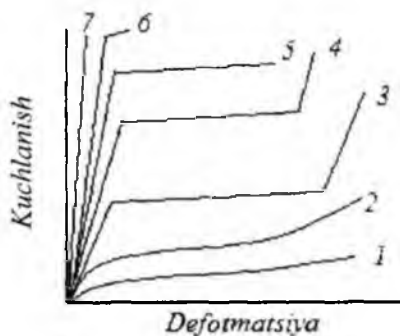
Tashqi kuchning yo‘nalishi kristall orientatsiyasi yo‘nalishiga to‘g‘ri kelganda, anizotrop kristall polimerlarning suyuqlanish temperaturasining oshishi aniqlandi. Kuchning ko‘ndalang yo‘nalish bo‘yicha ta‘sir etishi suyuqlanish temperaturasining pasayishiga olib keladi. Demak, anizotrop kristall polimer namunasida kristall qismning joylashishi tartibsiz bo‘lsa, tashqi bir o‘qli cho‘zish kuchi ta‘sirida suyuqlanish temperaturasi o‘ziga xos o‘zgaradi: kuchning yo‘nalishi orientatsiya yo‘nalishiga to‘g‘ri kelsa, kristall qismning suyuqlanish temperaturasi ortadi, kuch yo‘nalishi orientatsiya yo‘nalishiga teskari bo‘lsa, suyuqlanish temperaturasi kamayadi. Shuning uchun ma‘lum kuchlanish olingandan so‘ng ba‘zi qismlarning suyuqlanish temperaturasi tajriba temperaturasiga baravarlashadi, natijada yangi orientatsiyaga uchragan kristall qismlar paydo bo‘ladi.

Kristallari tartibli joylashgan polimer namunasi birinchi marta cho‘zilishda ko‘ndalang yo‘nalishda cho‘zilsa, barcha kristall panjaralar tashqi kuch ta‘sirida betartib joylashib qoladi. Binobarin, “bo‘yin” hosil bo‘lishi va uning ingichkalanishi jarayonini namunaning kuch maydonida rekristallanishi deb qarash mumkin. “Bo‘yin” hosil bo‘lishidagi shartli kuchlanish rekristallizatsiya kuchlanishi deb ataladi. Rekristallizatsiya kuchlanishi polimerning kristall panjarasi pishiqligini ifodalaydi. Ma‘lumki, kristallning suyuqlanish temperaturasi qancha yuqori bo‘lsa, faza o‘zgarishiga olib keluvchi kuchlanish shuncha katta bo‘ladi.

Birinchi qarashda “bo‘yin” hosil bo‘lishi va uning rivojlanish jarayoni qaytmas jarayondek tuyuladi, ya‘ni II uchastkada rivojlanayotgan defor-

matsiya istalgancha saqlanishi mumkin. Ammo cho‘zilgan polimer namunasi suyuqlanish temperaturasi yaqin temperaturada qizdirilsa, avvalgi shakl va hajmiga qaytadi. Demak, kristall polimerlarning bu deformatsiyasi o‘z tabiatida yuqori elastik hisoblanadi.

Yuqorida ko‘rilgan deformatsiya jarayoni doimo uch bosqichda bo‘lvermaydi. Masalan, kristall holdagi polistirol yoki polietilentetraftalat uy temperaturasi cho‘zilsa, jarayonning birinchi bosqichidayoq mo‘rt polimerda bo‘lgani kabi uzilish sodir bo‘ladi. Bu hodisaning sababi shundaki, kristall polimerlarning deformatsiyasi temperaturaga ko‘p jihatdan bog‘liq (7.18-rasm).



7.18-rasm. Kristall polimerlarning turli temperaturalarda cho‘zilish egri chiziqlari.

1-7 – temperatura kamayib boradi.

Graflardan ko‘rinib turibdiki, past temperaturalarda cho‘zilish jarayonining birinchi bosqichida namuna buziladi. Bu rekristallanish kuchlanishining o‘sib, polimer pishiqligidan katta bo‘lib qolishi bilan bog‘liq. Shuning uchun buzilish rekristallanish jarayoni boshlanishdan avval boshlanadi.

Temperatura ortishi bilan “bo‘yin” paydo bo‘ladi, ammo rekristallanish kuchlanishi bilan polimer pishiqligi taxminan teng bo‘lganligidan buzilish “bo‘yin” ning rivojlanish jarayonida ro‘y beradi. Bundan yuqori temperaturada deformatsiya jarayoni to‘la rivojlanadi. Biroq temperaturani yana ham oshirish rekristallanish kuchlanishi va polimer pishiqligining kamayishiga olib keladi. Suyuqlanish temperaturasi kristall polimerning cho‘zilish chizig‘idagi bukilgan joylari tekislanadi va elastik polimerning cho‘zilish egri chizig‘i shakliga yaqinlashadi.

Kristall polimerning deformatsiya jarayoni molekulyar massaga ham bog'liq. Biroq bu holda turli molekulyar massadagi namunalarning cho'zilishegri chiziq-lari bir-birining ustida yotadi, ular uzilish deformatsiyalari bilangina bir-biridan farq qiladi.

Molekulaning uzunligi qancha kam bo'lsa, namuna nisbiy uzayishning shuncha kichik qiymatida buziladi. Quyi molekulyar namunalar mo'rt bo'lganligi uchun cho'zilishning birinchi bosqichidayoq uziladi.

Kristall polimerlarning tuzilishi haqidagi hozirgi zamom ta'limoti. Polimer kristallarining kattaligi bir necha o'n angstrom ekanligi yuqorida aytidgan edi. Shuning uchun birgina polimer molekulasi bir necha kristall va amorf qismlarni o'z ichiga oladi deb kelinar edi.

Yuqori elastiklikning tabiati hamda polimerning boshqa xossalarini tushuntiruvchi bu tushuncha keyingi yillarda yanada boyitildi. O'tkazilgan fizikaviy tahlillar polimer moddalarda makromolekulalar butunlay tartibsiz joylashishi mumkin emasligini ko'rsatdi.

Uzun zanjirli molekulalar uchun amorf holatda tartibli joylashishga intilish birmuncha katta bo'lishi kerak. Agar makromolekulani butunlay xaotik-tartibsiz deb qaralsa, uning ma'lum atomlararo masofa va valent burchaklar orqali hisoblab topilgan zichligi amalda topilgan zichlikdan kichik bo'ladi. Shuning uchun ham amorf polimerda tartibli qismlar bor deyiladi.

Shuni ham aytish kerakki, ba'zi polimerlarning katta tezlik bilan kristallanishini juda sekin sodir bo'luvchi relaksatsion jarayonlar bilan ham tushuntirish qiyin, chunki amalda zanjirsimon molekulalarning amorf holatdan kristall holatga o'tishi tez boradi.

Nihoyat, amorf polimerlarning "kigiz" ko'rinishidagi modeli ham to'g'ri kristall polimer hosil bo'lish imkoniyatini tushuntira olmaydi.

Bu fikrlar va yangi eksperimental ma'lumotlar chalkashgan zanjirsimon molekulalar to'g'risidagi ta'limotdan voz kechib, polimerlarning pachkali tuzilishi nazariyasiga o'tishga majbur etdi.

Yangi ta'limotga binoan polimerdagi molekulyar xaotik emas, pacha-pacha bo'lib joylashgan. Bu pachkalarda makromolekulaning kristall tartibga o'tishini birmuncha osonlashtiruvchi tartibli qismlari bo'ladi. Ammo bunday pachkalar bilan bir qatorda globula shaklida o'ralib olgan ayrim makromolekulalarning ham bo'lishi mumkin. Demak, makromolekulalar pachka va globulali tuzilishga ega bo'lar ekan. Molekulaning globula va pachkalarining keyingi tartiblanish jarayoni turli yo'llar bilan amalga oshadi.

Globula holatidagi sistemalar oʻtkir qirrali makroskopik kristallar hosil boʻlishi bilan tartiblanadi. Bunday kristallardagi identiklik davri globula kattaligidek boʻladi, yaʼni quyi molekulyar kristallardagi identiklik davriga nisbatan juda katta boʻladi. Bundan tashqari kristallar tuzilishini tekshiruvchi usullar (rentgenografiya va elektronografiya) ham sistemaning tartiblanmaganligini juda yaxshi koʻrsatadi. Yuqorida aytib oʻtilgan kristallar faqatgina kristall koʻrinishiga ega boʻlib qolmay, balki kristallarning tegishli termodinamik xossalari ham ega. Bundan shu narsa kelib chiqadiki, kristallarning fazoviy, holatdagi oddiy tuzilishi va termodinamik parametrlari bir-biridan farq qiladi. Masalan, yuqorida bayon etilgan globulyar kristallar termodinamik jihatdan kristall fazadan iborat. Rentgenostruktura tahlilga asoslangan tuzilish nazariyasiga binoan esa ular amorf fazadan iborat boʻladi.

Polimerlanish va polikondensatlanish reaksiyalarida, hosil boʻluvchi polimer molekullari turli uzunlikda boʻladi. Sintetik polimerlar odatda globulyar kristallar hosil qilmaydi. Monodispers sistema boʻlgan oqsil, tabiiy kauchuk sellyuloza atsetat kabi tabiiy polimerlar globulyar kristall holatda boʻladi.

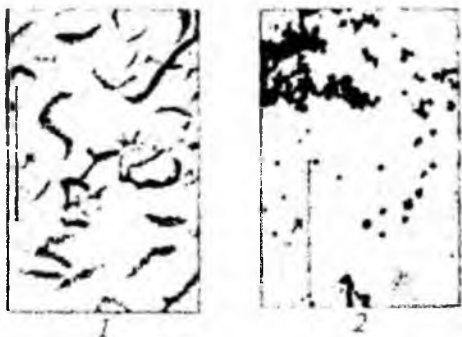
Sintetik polimerlar kristallarining hosil boʻlishida zanjirlar pachkasi odatda struktura elementi hisoblanadi. Pachkani bir-biriga parallel joylashgan bir necha makromolekula deb oʻylash kerak emas. Pachka tuzilishini elektron mikroskop yordamida oʻrganish uning makromolekuladan birmuncha uzunroq ekanligini koʻrsatdi. Pachka bir-biriga nisbatan ketma-ket joylashgan makromolekulalarning juda koʻp zanjiridan iborat. Bunda makromolekula zanjirlarining uchlari pachkaning turli yerlarida boʻladi (7.19-rasm).

Agar zanjirlar tartibli tuzilgan va molekulyar massa yetarli darajada katta boʻlsa, pachkaning xossalari molekulyar massaga va polimerning polidispersligiga juda oz bogʻliq boʻladi. Demak, bunday pachkalar sifati-da katta hajmli kristallarni olish mumkin.

Agar zanjirlar pachkasi tartibsiz joylashgan molekullardan tashkil topgan boʻlsa, ichki kuchlanish kristallga noaniq shakl beradi va zanjirlar pachkasi kristallanish jarayonida qatnasha olmaydi (7.20-rasm).

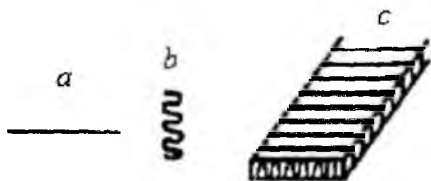
Agar pachka tartibli va qayishqoq molekullardan tashkil topgan boʻlsa, polimer tegishli temperatura va konsentratsiyada kristallanadi, yaʼni toʻgʻri kristall panjara hosil boʻladi. Bu fazoviy panjara rasmiy kristallanish taʼlimotiga boʻysunadi. Shuning uchun bunday pachkalarining rentgen tuzilishi quyi molekulyar kristall tuzilishi bilan ancha

o'xshash bo'ladi. Yangi faza (kristall faza) zarrachasi hamda ajralish chegarasi hosil bo'lishi bilan bunday yupqa va uzun hosilalarda juda katta ortiqcha yuza energiyasi hosil bo'ladi. Pachka o'zining yupqa termodinamik energiyasini kamaytirish uchun juda ko'p marta o'z-o'zidan 180° ga bukilib, "lenta" taxlanadi.



7.19-rasm. Elektron mikrofotografiyalar:

1-poliakril kislotaning globulalari (250000 marta kattalashtirilgan);
2-salvarsanning 0,0001% eritmasidagi molekullari (50000 marta kattalashtirilgan)



7.20-rasm. Polimerning kristall strukturalari.

a - to'g'rilangan pachka; *b* - lenta; *c* - lentadan tashkil topgan «yaproqcha»

Bunday bukilishlarning hosil bo'lishi termodinamik jihatdan foydali, chunki bunda yuza energiyasi kamayadi. Bukilish yerlarida kristall panjara buzilishi yoki butunlay yo'qolishi mumkin. Yuza energiyasining kamayishga intilishi alohida "lenta"larni tekis tomoni bilan "yaproqcha" hosil etib, buklanishiga olib keladi.

"Yaproqcha"ga joylashgan makromolekulalar asosiy zanjiridagi valentliklarning yo'nalishi "yaproqcha" tekisligiga perpendikulyar bo'ladi. Keyinchalik "yaproqcha"lardan to'g'ri monokristallar hosil bo'ladi.

Yuqorida bayon etilgan kristallanish jarayoni qator, kristall polimerlarda koʻrilgan va ulardan polietilen, polipropilen, poliamidlar, gutta-percha monokristallari olingan. Bu kristallarning koʻpchiligining bir qavatining qalinligi 100-150 Å boʻlgan plastinkali tuzilishga ega. Ammo bu kristall tuzilishining birdan–bir usuli emas. Sharoitga qarab, kristallanish mexanizmining pogʻonali boʻlishiga binoan ikkilamchi strukturaning joylashish usuli oʻzgarishi mumkin (7.21-rasm).



7.21-rasm. Polietilenning 78°C da ksiloldagi 0,01% eritmasidan olingan monokristali (5000 marta kattalashtirilgan).

Masalan, polipropilen ksilloli eritmada kristallanganda birmuncha yirik plastinka tuzilishidagi monokristallar hosil boʻladi. Agar kristallanish trixloretilen eritmasida borsa, rombik kristallar hosil boʻladi. Kristallanish sharoitini oʻzgartirib, polietilendan ham turli shakldagi monokristallar olish mumkin. Shunday yuqori tartibli monokristall strukturalar hosil boʻlish jarayoni asosan juda oz konsentratsiyali eritmalarda va maʼlum sharoitlardagina roʻy beradi. Kristallanish suyuqlangan polimerda yoki birmuncha konsentrlangan eritmada roʻy bergan hollarda esa mahsulotlar “lenta” yoki “yaproqcha”lar koʻrinishida hosil boʻladi. Bu holda struktura elementlarining juda katta yuzaga ega boʻlganligidan hosil boʻluvchi ichki kuchlanish yoʻqotilsa, sferolit strukturalar hosil boʻladi.

Sferolitlar termodinamik jihatdan qulaydir, yaʼni kam harakatchan tuzilishlarning qayta minimal oʻrin egallashida yuza energiyasi katta boʻladi. Shuning uchun sferolitlarning hosil boʻlishi kristallanish jarayonida “yaproqcha”lardan monokristallar hosil boʻlishiga ulgurmagan holda kuzatiladi. Kristallanish sharoiti oʻzgarganda esa struktura hosil boʻlmaydi.

Hozirgacha polimer molekularini butunlay pachkaga joylashgan deb qarab keldik. Ammo real holatda pachkalar bilan bir qatorda polimerda

amorf globularlar ham bo'ladir. Amorf va kristall tuzilishlarining birgalikda bo'lishi kuzatiladigan strukturalarning turli-tuman bo'lishiga olib keladi.

Turli strukturalar bo'lishi tufayli kristall polimerning mexanik xossalari ham xilma-xil bo'ladir, ya'ni strukturaga ma'lum fizik va mexanik xossalari to'g'ri keladi. Masalan, kristall polimerlar katta deformatsiyaga uchratilganda eng avval yaproqchalardan tuzilgan monokristallar, undan keyinroq sferolitlar va nihoyat pachkalar parchalanishi kerak.

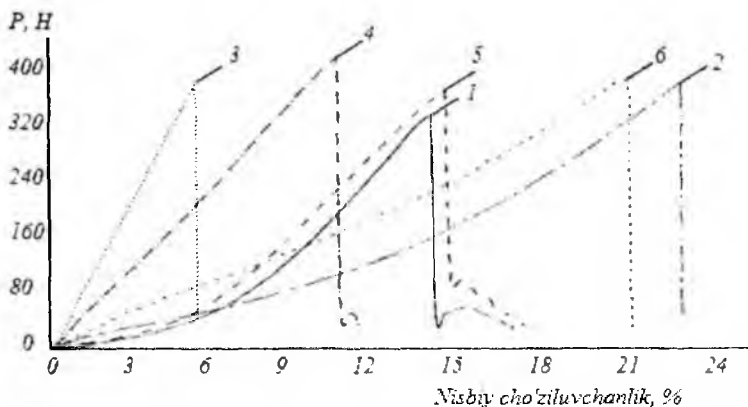
Shuning uchun kristall polimerning cho'zilgandagi rekristallizatsiya jarayoni avvalgi qismda aytilganiga qaraganda birmuncha murakkab xarakterga ega.

7.7. Polimerlarning mexanik xossalari, issiqbardoshligi va termobarqarorligi

Polimer materiallarini qayta ishlash va ekspluatatsiya qilish jarayonida turli mexanik va issiqlik ta'sirlariga uchraydi. Mexanik ta'sirlar – siqilish, cho'zilish, egilish, burilish, zarba kabilar bo'lishi mumkin. Shu ta'sirlarga mos ravishda polimerlarning siqilishdagi, cho'zilishdagi, egilishdagi mustahkamligi, elastikligi, zarbabardoshligi kabi xossalari muhim ahamiyatga ega. To'qimachilik matolari uchun ishlatiladigan polimerlarning asosiy xossasi cho'zilishdagi mustahkamligi va nisbiy cho'ziluvchanligidir. 7.22-rasmda to'qimachilik matosi bilan mustahkamlangan polimer pardalarning cho'zilishdagi mustahkamligi va nisbiy cho'ziluvchanligining bog'liqlik grafiklari keltirilgan.

Cho'zuvchikuchlar ta'sirida to'qimachilik materiali anchagina cho'ziladi. Bunda bog'liqlik grafigi chiziqiga nisbatan og'adi, maksimal uzilish kuchiga yaqinlashganda to'g'ri chizikli ko'rinishga o'tadi.

0,5-4%-li uzayishda kollagen-polibutilmetakrilat, kollagen-polimetilmetakrilat, kollagen-poliakrilkislotasiqatorida cho'zilish kuchi ortib boradi. Polimetilmetakrilat, poliakril kislotasi ishtirokida chizikli bog'liqlik kuzatiladi. Yana bir qonuniyat – polimerdagi o'rindoshlarning geometrik o'lchamlari ortganda nisbiy uzayish kattaligi ortib boradi. Bunday tadqiqot natijalari polimer materiallarining foydalanish sohalarini aniqlashda muhim ahamiyatga ega. Polimer materiallarining qo'llanilish sohalarini aniqlashda shishalanish va suyuqlanish temperaturalari bilan bir qatorda issiqbardoshlik va termobarqarorlik kattaliklari ham muhim ahamiyatga ega. Polimerlarni qizdirilganda fizik-mexanik xossalari sezilarli darajada o'zgarishi boshlangan temperatura issiqbardoshlik deyiladi.



7.22-rasm. Mustahkamlangan polimer pardalarining cho'zilgan-dagi mustahkamligining nisbiy uzayish bilan bog'liqligi. To'qimachilik material (1), kollagen bilan (2), kollagen va poliakril kislotasi (3), poli-metilmetakrilat (4), poliakrilonitril (5) va polibutilmetakrilat (6) sopolimerlari bilan mustahkamlangan pardalar.

Issiqbardoshlik shishalanish temperaturasidan yuqoriroq, suyuqlanish temperaturasidan ancha past bo'ladi. Ko'pchilik polimerlarning issiqbardoshligi 50-200°C oralig'ida bo'ladi. Polimerni qattiq qizdirilganda destruksiyaga uchrab parchalanadi. Polimer namunasini kimyoviy parchalanishi boshlangan temperatura termobarqarorlik deyiladi. Termobarqarorlik polimerning suyuqlanish temperaturasidan yuqori bo'ladi. Ko'pchilik polimerlarning termobarqarorligi 150°C dan yuqori bo'ladi. Polimerlarni texnikada va ishlab chiqarishda qo'llash issiqbardoshlik temperaturasigacha bo'lgan sharoitgacha tavsiya etiladi. Ularni qayta ishlashni esa termobarqarorlik temperaturasigacha bo'lgan sharoitgacha tavsiya etiladi. Manfiy temperaturalarda ishlatiladigan polimerlar uchun sovuqbardoshlik temperaturasidan pastroq sharoitda polimer mo'rt bo'lib qoladi va foydalanishga yaroqsiz bo'ladi.

Polimerlarni temperaturaga ta'sirini o'rganib, 3 guruhga bo'lish mumkin:

1) Issiqbardosh bo'lmagan polimerlar – bunday polimerlar yuqori elastik holatga o'ta olmaydigan, faqat bitta holatga – shishasimon holatga ega bo'ladi. Parchalanish temperaturasi shishalanish temperaturasidan kichik bo'ladi, $T_p < T_{sh}$.

2) Issiqbardosh polimerlar – bunday polimerlar yuqori elastik holatiga o‘ta oladi va yuqori elastik holatida qayta ishlanadi, $T_p > T_{sh}$.

3) Termobarqaror polimerlar – bunday polimerlar yuqori elastik holatidan qovushqoq oquvchan holatiga o‘ta oladi, $T_p > T_0$.

7.8. Differensial-termik analiz

Polimer namunasini qizdirilganda sodir bo‘ladigan jarayonlar parchalanish reaksiyalari va ularning mahsulotlari polimerning termobarqarorlik temperaturasi differensial-termik analiz yordamida aniqlanadi. Bu analizni Paulik-Erdey sistemasi derivotografida bajariladi. Priborning kichik tigel chashkasiga polimer namunasini joylashtirib, yopiq sistemada qizdiriladi. Namuna massasining kamayishi bo‘yicha bog‘liqlik grafigi chiziladi. Pribor yordamida 4 ta egri chiziq olinadi:

T – temperatura egrisi – qizdirilish jarayonida temperaturaning o‘zgarishini ko‘rsatadi:

TG – termogravimetriya egrisi – polimer namunasi massasining kamayish darajasini ko‘rsatadi (7.23 (a) – rasm);

DTG – differensial termogrametriya egrisi – polimer massasining kamayish tezligini ko‘rsatadi (7.23 (b) – rasm);

DTA – differensial-termik analiz egrisi – polimerning parchalanish reaksiyalari issiqlik effektini ko‘rsatadi 7.23 (c) – rasm.

7.23-rasm ma‘lumotlariga ko‘ra 1 va 3 polimerlarning TG egrilarida massa kamayishi $100^{\circ}C$ dan boshlanadi. 1 polimer taxminin $300^{\circ}C$ da, 3 polimer esa $450^{\circ}C$ da 50% massasini yo‘qatadi. 2 polimerda massa yo‘qotilishi $260^{\circ}C$ dan boshlanadi, lekin $390^{\circ}C$ da massasining yarmini yo‘qotadi. Temperatura $500^{\circ}C$ ga yetganda polimerlarda 20-30% massa qoladi. Demak, 2 polimerning termobarqarorligi qolgan ikkitasiga nisbatan yuqoriroq.

$300^{\circ}C$ dan keyin 2 polimerning, $400^{\circ}C$ dan keyin 3 polimerning massasi juda tez kamayadi, buni DTG egrilarida quyiga og‘gan katta cho‘qqining paydo bo‘lishidan bilish mumkun. 1 polimerda massa kamayishining eng katta tezligi taxminan $260^{\circ}C$ da kuzatiladi. Demak, 1 polimerning termobarqarorligi eng kichik ekan.

DTA egri chizig‘i bazaviy chiziqdan yuqoriga og‘gani ekzotermik jarayon sodir bo‘lganligini, quyiga og‘gani esa endotermik jarayon sodir bo‘lganligini bildiradi. Ekzotermik effektlar polimer namunasidagi fazaviy (shishalanish, kristallanish va boshqalar), endotermik effektlar parcha-

lanish, oksidlanish destruksiyasi natijasida vujudga keladi. DTA egrisi-dagi og‘ish chizig‘i maydoni asosida jarayonlarning issiqlik effektlarini hisoblab topish mumkin.

Nazorat savolari va topshiriqlar:

1. Polimerlar qattiq va suyuq jismlarning xususiyatlarini qanday namoyon qiladi?
2. Makromolekula qayishqoqligi deb nimaga aytiladi?
3. Makromolekula qayishqoqligiga ta’sir etuvchi omillar.
4. Statistik segment nima?
5. Nima uchun polimerlarni gaz holiga o‘tkazish mutlaqo mumkin emas?
6. Polimerlarni plastifikatsiyalash qanday jarayon?
7. Amorf va kristall polimerlarga qaysi polimerlar misol bo‘ladi?
8. Polimerni bir holatdan ikkinchi holatga o‘tish temperatura oralig‘ini tekshirish uchun termomexanik analiz usulining mohiyati nimada?
9. Polimerlarning qanday fizik holatlarini bilasiz?
10. Amorf polimerlar qattiq va suyuq holatdan tashqari oddiy jismlarda uchramaydigan qanday uchinchi holatga ega?
11. Termobarqarorlik deb nimaga aytiladi?
12. Issiqbardoshlik deb nimaga aytiladi?
13. Differensial-termik analiz usuli nimaga asoslangan?
13. TG, DTG, DTA qisqartmalari nimani bildiradi?

VIII BOB. POLIMERLARNING ERITMALARI

8.1. Polimerlar eritmalari nazariyasi

Ma'lumki, Shtaudinger yuqori molekulyar birikmalar eritmasi nazariyasini yaratdi. Bu nazariyaga binoan polimerning suyultrilgan eritmasida erigan modda oddiy moddalar eritmasi kabi molekula holida bo'ladi. Shtaudinger polimer molekulasini quyi molekulyar modda molekulasidan farqlash uchun makromolekula deb atadi.

Avval polimer makromolekulasi qattiq bir tayoqcha shaklida bo'ladi deb qabul qilindi. Keyinchalik esa makromolekulaning polimer eritmasida g'ujanak holida bo'lishi aniqlandi. Uning bu holati makromolekulaning qayishqoqligini bildiradi. Makromolekulaning qayishqoq qismlari mikrobroun harakati tufayli makromolekula shaklini juda ko'p o'zgartiradi, ammo makromolekulaning shakli, umuman olganda, cho'zilgan ellipsga o'xshash bo'ladi. Makromolekula harakatidagi asimmetrik daraja (makromolekula uzunligining ko'ndalang kesimiga bo'lgan nisbati) ning qiymati 10 atrofida ekanligini aniqlash orqali yuqorida aytilgan fikrlar tasdiqlandi.

Polimer makromolekulasi eritmada solvatlangan holatda bo'ladi. Ammo shuni ham aytish kerakki, polimer makromolekulasi qiyin solvatlanadi va uning solvatlanish darajasi kichik bo'ladi. Shuning uchun makromolekulaning solvatlanishi asosida polimer eritmasiga xos bo'lgan xususiyatlarni to'la tushunib bo'lmaydi. Nitrosellyulozaning (qutbli polimer) atseton yoki piridindagi eritmasida monomolekulyar qavat (solvatlanish qavati) hosil bo'ladi, xolos. Bir qator polimerlarning solvatlanish darajasini tekshirishda ham shu kabi natijalarga erishiladi. Qutbli polimerlarning qutbsiz erituvchida solvatlanishi esa undan ham kam bo'ladi. Polibutadien eritmasi tekshirilganda uning solvatlanmasligi aniqlandi. Ko'pchilik polimerlarni o'z monomerlarida eritib, eritma xossalarini o'rganishda solvatlanish nazariyasi yana bir bor tasdiqlandi. Bunday eritmalarda makromolekula solvatlanmaydi, chunki katta va kichik o'xshash molekulalar orasidagi munosabat bir xildir. Bordi-yu, bunday eritmalarda makromolekula solvatlanadi deb qaralsa, bu solvatlanish muzning suvda solvatlanishi kabi bo'lgan bo'lar edi. Poliizobutilenning izooktandagi, polistirolning etilbenzoldagi eritmalarida polimer makromolekulasi solvatlanmasa ham bu eritmalar polimer eritmalariga xos bo'lgan hamma xususiyatlarga ega.

Polimerlar eritmasining hamma va har qanday xususiyatlari polimer eritmasining makromolekulyar nazariyasi yordamida tushuntiriladi.

Yuqori molekulyar birikmalarning erishi oʻz-oʻzidan sodir boʻladigan jarayon boʻlib, koʻpincha issiqlik ajralib chiqadi. Jelatinani suvga, kauçukni benzolga solingarda tashqaridan hech qanday energiya berilmasa ham polimer eritmalari hosil boʻla beradi. Yuqori molekulyar birikmalar eriyotganda stabilizator kerak emas (liofob eritma tayyorlashda stabilizator qoʻshiladi).

Polimer moddalar eritmasi termodinamik barqaror sistemadir. Bu eritmalar istalgan muddatgacha oʻz barqarorligini saqlab qoladi.

Yuqori molekulyar birikmalar eritmasining asosiy xususiyatlaridan biri uning qaytarilishidir. Boshqacha aytganda, eritma muvozanatga har tomonlama kela beradi va muvozanat holat muvozanat sodir boʻlish yoʻliga bogʻliq emas. Shuning uchun ham chin eritmalarning muvozanat holati tenglamasini, Gibbsning fazalar qoidasini yuqori molekulyar birikma eritmalariga ham qoʻllash mumkin.

Yuqori molekulyar birikmalar eritmasiga fazalar qoidasining tatbiq etilishi. Yuqori molekulyar birikmalar eritmasiga fazalar qoidasini qoʻllash uchun avvalo ularning chin eritmalariga xos boʻlgan qaytar xususiyatga ega ekanligini isbotlash kerak.

Fazalar qoidasiga binoan chin eritmalardagi muvozanat holat sistemaning faza va komponentlar soni hamda erkinlik darajalarini bogʻlaydigan quyidagi formula bilan belgilanadi:

$$C = K + 2 - F$$

bunda K – komponentlar soni, F – fazalar soni, C – sistemaning erkinlik darajasi.

Termodinamikada geterogen sistemasining gomogen qismi faza deyiladi. Boshqacha qilib aytganda, sistemaning boshqa qismlaridan chegaralangan hamda mustaqil tarkib va termodinamik potentsialga ega boʻlgan moddalar komponenti faza deyiladi.

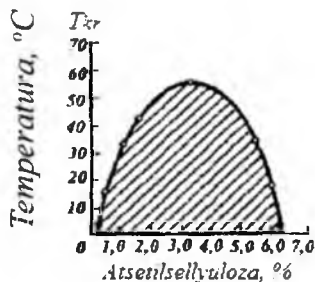
Undan tashqari, faza molekula oʻlchamiga nisbatan kattaroq boʻlishi kerak. Oʻshandagina fazaga taʼsir etayotgan bosim, temperatura haqida fikr yuritish mumkin boʻladi. Sistemaning muvozanat holatiga xalal bermay turib, oʻzgartirilishi mumkin boʻlgan parametrlar (temperatura, bosim, konsentratsiya) soni sistemaning erkinlik darajasi deyiladi.

Sistema komponentlari sistemadagi maʼlum tarkibli moddalardir. Faraz qilaylik tekshirilayotgan sistema quyi molekulyar birikmalardan iborat boʻlib, komponentlar soni 2 ga teng boʻlsin. Bunday sistema uchun

erkinlik darajasining eng yuqori qiymati 3 ga teng. Demak sistemaning muvozanatiga xalal bermay turib bosim, temperatura, konsentratsiyada o'zgartirish mumkin.

Fazalar qoidasining polimer moddalar eritmasiga qo'llanilishi mumkinligi to'g'risidagi ilmiy ishlar XX asrning boshlaridayoq qilingan edi. Ammo yuqori molekulyar birikmalar eritmasiga fazalar qoidasining uzil-kesil qo'llanilishi yaqindagina to'la amalga oshirildi va polimer eritmalarining termodinamik barqarorligi hamda ularning muvozanat holatda bo'lishini tushuntirib berishga muvaffaq bo'ldi. Metilsellyulozaning xloroform, dixloretan, metil spirt va boshqa erituvchilardagi eritmasi xos-sasini batafsil o'rganish muhim ishlardan biri bo'lib qoldi.

Atsetilsellyuloza-xloroform sistemasining holat diagrammasi 8.1-rasmda keltirilgan.



8.1-rasm. Atsetilsellyuloza-xloroform sistemasining holat diagrammasi

Suyuqlanish (kristallanish) temperaturasi T_1 dan past temperaturada atsetilsellyuloza sistemasida qavatlanish sodir bo'ladi; muvozanat holatda yuqori va quyi qavatlar atsetilsellyulozaning mazkur temperaturaga mos kelgan miqdoriga ega bo'ladi. Bu temperaturaga ikki tomonlama: qizdirish va sovutish yo'li bilan kelish mumkin. Shuning uchun ham muvozanat holatga o'tish jarayoni qaytar va sistemaning bu temperaturadagi muvozanati termodinamik barqarordir.

Yuqori molekulyar birikmalar eritmasining qaytar xususiyat va muvozanat holatga ega ekanligi benzilsellyuloza, nitrotsellyuloza, polivinilxlorid va shu kabi bir qator polimer eritmalarida ham kuzatildi. Hamma vaqt eritmaning geterogen sohasida o'zgarmas temperaturada eritmaning turg'un konsentratsiyasi olinadi. Demak, polimer moddalarning erishi

quyi molekulyar moddalarning erishi kabi chegarali bo'ladi va polimer eritmalariga fazalar qoidasi to'la qo'llaniladi. Shunday qilib, polimer moddalar eritmasi chin eritmadir.

Polimer eritmalarining assotsiatsiyalanishi. Yuqorida polimer makromolekulalarining eritmada alohida-alohida bo'lishi va shuning uchun ham yuqori molekulyar moddalar eritmasini chin eritma deb qarash mumkinligini, makromolekulalar o'zaro yig'ilib mitsella bermasligi, ya'ni polimer eriganda kolloid eritma hosil bo'lmasligini ko'rib chiqdik. Ammo bundan ma'lum temperatura va konsentratsiyada polimer makromolekulalari o'zaro qo'shilib, assotsilanmaydi degan xulosa kelib chiqmaydi. Polimer eritmalarida ham quyi molekulyar moddalar eritmasidagi kabi makromolekulalar qo'shilib assotsilanadi. Assotsiatsiyalangan makromolekulalarni faza sifatida qarab bo'lmaydi. Undan tashqari, assotsiatsiyalangan makromolekulalar tarkibi turg'un emas, chunki uni tashkil etgan makromolekulalar soni doimo o'zgarib turadi. Demak, assotsiatsiyalangan makromolekulalar mitsella-kolloid zarrachalardan keskin farq qiladi.

Kolloid zarracha dispers muhitga nisbatan liofob bo'lgan ultramikroskopik kristalldir. Bunday muhitda kristalldan bironta ham molekula ajralib, dispers muhit bilan qo'shilib ketolmaydi. Mikrokristallning shaklini buzish uchun juda ham katta energiya kerak bo'ladi. Issiqlik harakati natijasida bir assotsiatsiyalangan makromolekuladan ajralgan molekula boshqa assotsiyalangan makromolekula bilan qo'shila oladi, qolgan makromolekulaga esa eritmada erigan moddaning boshqa molekulasi kelib qo'shilishi mumkin. Shuning uchun ham faqat statistik holda olingan assotsiatsiyalangan makromolekulaning o'rtacha o'lchami va yashash davri to'g'risidagina fikr yuritish mumkin. Quyi molekulyar chin eritmalar ham, erituvchilar ham assotsilanish xossasiga ega. Oddiy sharoitda suv molekullari ham assotsiatsiyalangan holda bo'ladi. Molekulalar vodorod bog' hosil bo'lishi yoki molekullararo elektrostatik kuch ta'sirida assotsiatsiyalanadi.

Eritma konsentratsiyasining ortishi bilan molekullarning to'qnashish soni ortadi. Natijada assotsiatsiyalangan makromolekulalarning o'rtacha statistik o'lchami va yashash davri ham ortadi. Assotsiatsiyalanishga temperatura ham katta ta'sir ko'rsatadi: temperatura ko'tarilishi bilan molekulaning kinetik energiyasi ortadi, molekulaning kinetik energiyasi molekullararo ta'sir kuchdan oshgach, assotsiatsiyalangan makromolekula parchalanib ketadi. Temperaturaning pasayishi, aksincha, molekullarning assotsilanishiga olib keladi.

Quyida molekulyar birikmalar eritmalaridagi assotsiatsiyalangan molekulalarning oʻrtacha yashash davri juda kichik u taxminan 10^{-10} sek ga teng. Assotsiatsiyalangan polimer makromolekulasining yashash davri esa anchagina koʻp. Bu hol polimer molekulasini oʻlchamining kattaligi bilan bogʻliq. Molekula qancha kichik boʻlsa uning bir assotsiatsiyalangan molekuladan ajralib chiqib, ikkinchisiga birikishi uchun shuncha oz vaqt kerak boʻladi, molekula qancha katta boʻlsa, shuncha koʻp vaqt kerak boʻladi. Assotsiatsiyalangan molekulalarning temperatura yoki konsentratsiya oʻzgarishi bilan buzilishi va qaytadan tuzilishi qaytar jarayondir. Boshqacha qilib aytganda, maʼlum sharoitda yuqori molekulyar moddalar eritmasidagi assotsiatsiyalangan molekulalarning oʻrtacha statistik oʻlchami aniq bir qiymatga ega boʻladi. Ammo makromolekulaning oʻlchami katta boʻlganligidan assotsiatsiya juda uzoq vaqt davomida muvozanatga keladi.

Makromolekulaning oʻlchami katta boʻlganligidan va uning qayishqoq xususiyatga ega ekanligidan bir makromolekula bir necha assotsiatsiyalangan makromolekula tarkibiga kira olishi mumkin. Buning natijasida eritmada fazoviy tur vujudga keladi va sistema iviq holiga oʻtadi.

Yuqori molekulyar birikmalarining eritmaları yuqorida qayd qilingan chin eritma xossalardan tashqari yana kolloid sistemalariga xos boʻlgan xususiyatlarga ham egadir. Polimer moddani u eritmaydigan erituvchida kolloid holatgacha disperlash (maydalash) yoki polimer eritmasida erituvchini almashtirish bilan assotsiatsiyalangan makromolekulani kolloid zarracha oʻlchamiga kondensirlash (yiriklashtirish) orqali kolloid eritma olinadi. Olingan dispers barqaror boʻlishi uchun sistemaga stabilizator (emulgator) qoʻshiladi. Bunday sistemalariga sintetik latekslar misol boʻla oladi.

8.2. Polimerlar eruvchanligining termodinamik mezonlari

Polimerning biror erituvchidagi eritmasini hosil qilish imkoniyati oʻzgarmas bosimda *izobar-izotermik potensial* (ΔG) yoki Gibbs energiyasining qiymati bilan, oʻzgarmas hajmda *izoxor-izotermik potensial* (ΔF) yoki Gelmgols energiyasining qiymati bilan aniqlanadi. Gibbs energiyasi quyidagi tenglama bilan aniqlanadi:

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

Bu yerda: ΔG – izobar-izotermik potensial yoki Gibbs energiyasi; ΔH – jarayonning issiqlik effekti; T – absolyut temperatura; ΔS – sistema entropiyasining oʻzgarishi.

Entropiya – sistema tartibsizligining mezonidir. Sistemada zarrachalar soni ortganda entropiya qiymati ortadi. Polimerning erish jarayonida ham zarrachalar soni ortadi. Bunda entropiya musbat qiymatga ega boʻladi, yaʼni $\Delta S > 0$.

Har qanday fizik-kimyoviy jarayonlar kabi polimerning erish jarayoni ham sistema energiyasining kamayishi bilan sodir boʻladi. Agar $\Delta G < 0$ boʻlsa, erish jarayoni energiyaning kamayishi bilan sodir boʻladi va berilgan polimer berilgan erituvchida erishi mumkin. Agar $\Delta G > 0$ boʻlsa, jarayonning oʻz-oʻzidan sodir boʻlishi mumkin emas, yaʼni berilgan polimer berilgan erituvchida erimaydi $\Delta G > 0$.

ΔH bir necha yuzlab kJ/mol qiymatlarida oʻzgaradi, ΔS esa bir necha J/mol qiymatlarida oʻzgaradi. Shuning uchun erish jarayonining sodir boʻlishiga issiqlik effekti koʻproq taʼsir koʻrsatadi.

Biror qattiq moddani suyuqlikda eritilganda, avvalambor, shu moddaning amorf yoki kristall panjarasi buziladi. Bu jarayonda energiya sarflanadi. Polimer namunasidan ajralib chiqqan zarrachalar erituvchi molekullari bilan taʼsirlashadi, polimerning har bir molekulasini erituvchi molekullari oʻrab oladi. Bu jarayon *solvatlanish* deyiladi. Solvatlanish va gidratlanish jarayonida energiya ajralib chiqadi. Kristall yoki amorf panjarani buzish uchun sarflangan energiya solvatlanish energiyasidan katta boʻlsa, erish jarayoni issiqlik yutilishi bilan sodir boʻladi, yaʼni *endotermik* boʻladi. Kristall yoki amorf panjarani buzish uchun sarflangan energiya solvatlanish energiyasidan kichik boʻlsa, erish jarayoni issiqlik chiqishi bilan sodir boʻladi, yaʼni *ekzotermik* boʻladi.

Ekzotermik jarayonlarda issiqlik effektining qiymati manfiy boʻladi $\Delta H < 0$. Shuning uchun Gibbs energiyasining qiymati ham manfiy boʻladi $\Delta G < 0$. Bunda polimerning erish jarayoni sodir boʻladi.

Endotermik jarayonlarda issiqlik effektining qiymati musbat boʻladi $\Delta H > 0$, Gibbs energiyasining qiymati ham musbat boʻladi $\Delta G > 0$. Bunda polimerning erish jarayoni sodir boʻlmaydi.

Yuqori tamperaturalarda, $T\Delta S$ koʻpaytmasining qiymati ΔH ga nisbatan kattaroq boʻlganda $\Delta G < 0$ boʻlib qoladi va polimerning erish imkoniyati vujudga keladi. Shuning uchun polimerlarning erishi yuqori tamperaturalarda sodir boʻladi.

8.3. Polimerlar eruvchanligiga ta'sir etuvchi omillar

Polimerlarning bir jinsli termodinamik barqaror sistemalar – eritmalar hosil qilish qobiliyatiga quyidagi omillarning ta'sirini ko'rib chiqamiz.

1. *Erituvchi va polimerlarning tabiati.* Amorf polimerlar zanjirlarining va erituvchi molekularining kimyoviy tuzilishi hamda ularning qutbliligi, polimerlarning bo'kishi va erishini belgilovchi asosiy omillardir. Polimer zanjiri bo'g'inlarining va erituvchi molekularining qutbliligi yaqin bo'lsa solvatlanish energiyasining qiymati katta bo'ladi, polimerning eruvchanligi ortadi. Agar polimer va erituvchi tabiati, ya'ni qutbliligi katta farq qilsa, ular deyarli ta'sirlashmaydi, bo'kish va erish kuzatilmaydi.

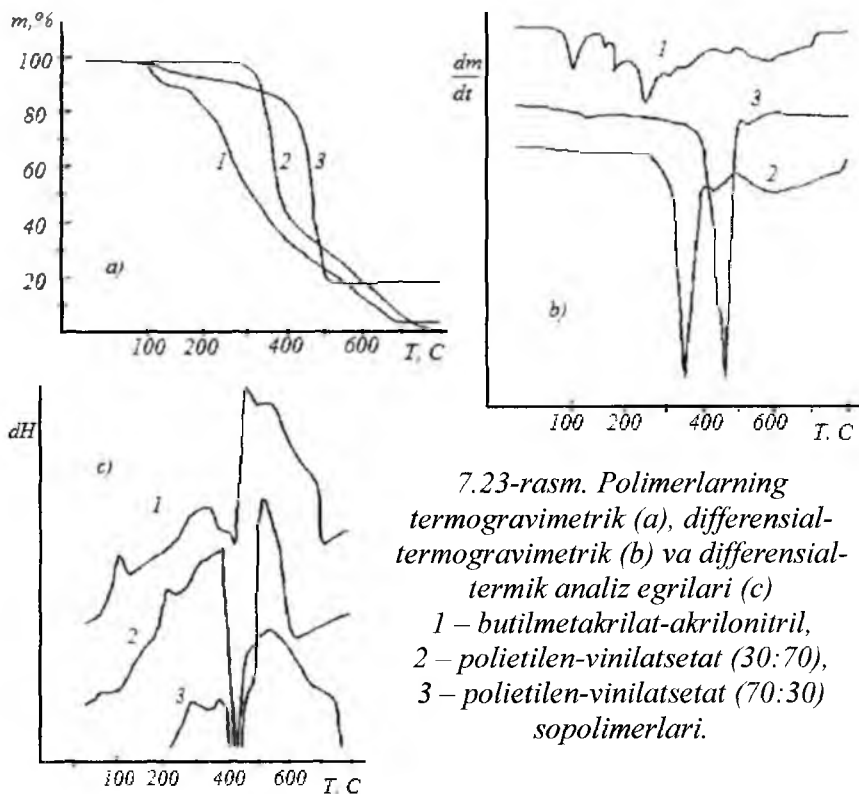
Poletilen, polipropilen, poliizopren, polibutadien va boshqa qutblanmagan polimerlar to'yingan va aromatik uglevodorodlar bilan cheksiz miqdorda aralashadi, ularda erish imkoniyati mavjud bo'ladi. Masalan, polietilen ksilolda yaxshi eriydi. Qutblangan erituvchilar (suv, spirt va boshqalar) bilan umuman ta'sirlashmaydi va erimaydi. Poliakril kislotasi, polivinil spirti kabi qutbli polimerlar suvda yaxshi eriydi.

2. *Polimerlarning molekulyar massasi.* Polimerlarning molekulyar massasi ortishi bilan ularning zanjirlari orasidagi ta'sir energiyalari ortib boradi. Shuning uchun bitta polimergomologik qatordagi polimerlarning molekulyar massasi ortishi bilan bir xil erituvchida erish qobiliyati kamayib boradi. Bunday farq polimerni molekulyar massasi bo'yicha qismlarga ajratish imkonini beradi.

3. *Temperatura va polimer zanjirining qayishqoqligi.* Temperatura ortishi, ko'pincha, polimerlarning erishini osonlashtiradi. Bu hol $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ tenglamadan yaqqol ko'rinadi. Haqiqatdan, temperatura ortishi bilan tenglamaning $T\Delta S$ qismi ortadi. Agar ma'lum temperaturada polimer erimasa, ya'ni $\Delta G > 0$ bo'lsa, temperatura ortishi bilan tengsizlik ishorasi teskariga aylanadi va natijada eruvchanlik ortadi. Polimer makromolekulasi bilan erituvchi molekulari orasidagi munosabatning makromolekula qayishqoqligiga ta'siri eng muhim ahamiyatli jarayonlardan biridir. Zanjirsimon makromolekula qayishqoqligi erkin ichki aylanma harakatga, ya'ni molekulararo ta'sirga bog'liq bo'lganligi uchun polimerning erish jarayonida makromolekula bilan erituvchi molekulari orasida vujudga keladigan ta'sir zanjirsimon makromolekula qayishqoqligiga ta'sir etadi. Agar erish jarayonida issiqlik effekti musbat bo'lsa, qayishqoqlik ham ortishi, ham kamayishi mumkin. Shuning uchun polimerning quyi gomologlari issiqlik chiqarish bilan erisa, polimerning o'zi yo bu-

tunlay erimasligi, yoki chekli eriydigan bo'lishi mumkin. Bu hol makromolekulalarning o'rinlashish sonini kamaytiradi, hatto tayoqcha holatidagi molekulalarning erituvchidan ajralishiga va nihoyat erish jarayonining to'xtab qolishiga ($T\Delta S > \Delta U$) olib keladi.

Shunday qilib, polimer makromolekulasi bilan erituvchi molekulasining o'zaro ta'siri natijasida zanjirsimon makromolekulaning qayishqoqligi o'zgaradi. Agar erish jarayonida makromolekulaning qayishqoqligi yo'qolsa, ya'ni erish entropiyasi keskin kamayib ketsa, polimerning erishi qiyinlashadi va xatto mutlaqo erimay qoladi, agar erish jarayonida qayishqoqlik ortsa, polimerning erishi osonlashadi. Ma'lumki, polimer eriyotganda makromolekulaning qayishqoqligi o'zgaradi va shu bilan polimerning erish jarayoni quyi molekulyar birikmalarning erishidan farqlanadi. Shuning uchun ham molekulyar massa oshgan sari polimer-



7.23-rasm. Polimerlarning termogravimetrik (a), differensial-termogravimetrik (b) va differensial-termik analiz egrilari (c)

1 – butilmetakrilat-akrilonitril,
 2 – polietilen-vinilatsetat (30:70),
 3 – polietilen-vinilatsetat (70:30)
 sopolimerlari.

ning eruvchanligi kamayadi; molekulyar massasi juda katta bo'lgan polimerlar molekulyar massasi kichikroq bo'lgan polimerlarga nisbatan qiyin eriydi. Polimerning erishi eritmadagi zanjirsimon butun molekula harakati bilan emas, balki bu molekulaning qayishqoq qismlari harakati bilan bog'liq bo'lganligi uchun polimerning molekulyar massasi termodinamik segmentning molekulyar massasidan oshganda polimerning eruvchanligi molekulyar massaga bog'liq bo'lmay qoladi. Masalan, molekulaning qayishqoqligi juda katta, uzunligi ham segmentdan katta. Bu holda polimerning eruvchanligi molekulyar massaga bog'liq bo'lmaydi. Bundan polimerning yuqori molekulyar fraksiyalari juda suyultirilgan (bunda har bir molekula alohida kinetik birlik bo'la oladi) eritmalardangina cho'kmaga tushiriladi, degan xulosa chiqadi.

4. *Polimerlarning kimyoviy tarkibi.* Qator polimerlar olinishiga qarab har xil kimyoviy tarkibga ega bo'lishi mumkin va bu ularning eruvchanligiga sezilarli ta'sir etadi. Masalan, nitrosellyulozaning eruvchanligi uning tarkibidagi nitroguruhlar soniga bog'liq. 10-12% azot tutgan nitrosellyuloza atsetonda cheksiz eriydi, trinitrat sellyuloza esa faqat chekli bo'kadi.

5. *Polimerlarning strukturasi.* Kristall tuzilishga ega bo'lgan polimerlar amorf tuzilishdagi yuqori molekulyar birikmalarga qaraganda ancha qiyin eriydi. Buning sababi, kristall polimerlarda zanjirlar bir-biriga nisbatan tartibli joylashgan bo'lib, ulardagi molekulalararo ta'sir energiyasi juda yuqori qiymatga ega bo'ladi. Shuning uchun, kristall polimerdagi zanjirlarni bir-biridan ajratishga katta energiya talab qilinadi va bunday polimerlar qutbliligi yaqin bo'lgan erituvchilarda ham uy haroratida erimaydi.

6. *Makromolekulalararo kimyoviy bog'lar.* Choklangan polimerlar, ya'ni zanjirlar orasida ko'priqli kimyoviy bog'ga ega bo'lgan polimerlar erituvchilarda erimaydi. Chunki, makromolekulalar orasidagi ko'ndalang bog'lar zanjirlarni bir-biridan ajrab, eritmaga o'tishiga xalaqit beradi. Nisbatan yuqori harorat ham erish jarayonini yuzaga keltira olmaydi.

7. *Mexanik aralashtirish.* Makromolekulalar yirik va og'ir bo'lganligi uchun o'z-o'zidan diffuziyaga uchramaydi. Diffuziyalanmagan makromolekulalar eritmaga o'tmaydi. Makromolekulalar diffuziyasini ta'minlash uchun mexanik aralashtirish talab etiladi.

8.4. Polimerlarning bo'kishi

Makromolekulaning zanjirsimon tuzilishi polimer erish jarayonining o'ziga xos bo'lgan xususiyatlarini vujudga keltiradi. Chiziqsimon polimer quyi molekulyar moddalarning erishiga qarama-qarshi o'laroq, erishdan avval bo'kadi. Bo'kish jarayonida polimer erituvchini o'ziga yutadi, polimer namunasining hajm va og'irligi ortadi, o'zining mikroskopik bir xilligini yo'qotmagan holda namuna yumshoq, cho'ziluvchan bo'lib qoladi.

Bo'kish nimadan iborat? Ma'lumki, ikki suyuqlikning aralashishi birining molekulari ikkinchisining molekulari orasida tarqalishidan iboratdir. Chunonchi, agar probirkadagi suvga spirt qo'shilsa, spirt molekulari suvda, suv molekulari spirtida tarqala boshlaydi va bu jarayon suv bilan spirt molekulari to'la aralashib bo'lguncha davom etadi. Har ikkala suyuqlikning molekular o'lchami va harakatchanligi bir-biriga yaqin bo'lganligidan bu suyuqliklarning birini ikkinchisida va ikkinchisini birinchisida aralashish tezliklari ham bir xil bo'ladi.

Polimer modda quyi molekulyar moddada eriyotganda suyuqlik molekulari polimer makromolekulasiga nisbatan harakatchan bo'lganligidan kichik molekularning faqatgina makromolekular orasiga kirishi, ya'ni diffuziyalanishi ro'y beradi, natijada, polimer namunasi bo'kadi. Quyi molekulyar birikmalarning polimerga diffuziyalanishi polimerning tuzilishiga bog'liq: agar polimer amorf bo'lsa, qayishqoq makromolekular segmentlarining issiqlik harakati natijasida g'ovaklari ko'p hosil bo'lgan bo'lib, suyuqlikning yutilishi ortadi. Bunda suyuqlik molekulari g'ovaklarni to'ldirib, polimer molekulari bo'g'inlarini bir-biridan ajrata boshlaydi.

Bu hol makromolekularning o'zaro uzoqlashishiga, yangi g'ovaklarning hosil bo'lishiga olib keladi. Hosil bo'lgan g'ovaklarni erituvchi molekulari kelib to'ldiradi. Natijada namunaning hajmi katalashadi. Polimer makromolekulari bir-biridan yetarli darajada uzoqlashgandagina makromolekular ajrala oladilar va demak eritmaga o'ta oladilar. Shunday qilib, bo'kish erishdan oldin sodir bo'ladigan kinetik effektdir. Polimerning bo'kishi va erishi molekulyar massaga bog'liq. Molekulyar massa qancha katta bo'lsa, bo'kish va demak, erish ham shuncha qiyin boradi. Molekulyar massaning kamayishi bilan polimerning erishi esa quyimolekulyar birikmalarning erishiga o'xshab boradi. Masalan, avvalgi tuzilishi buzilgan (destruksiyalangan) kauchuk bo'kmay turib eriydi.

Shunday qilib, yuqori molekulyar birikmaning cheksiz bo'kishi, ya'ni polimerning bo'kishi orqali eritmaga o'tishi ikki suyuqlikning o'zaro cheksiz aralashishi kabi bo'ladi. Sistemadagi bir komponent molekulasining qayishqoq uzun zanjirsimon tuzilishga egaligidan yuqorida keltirilgan ikki jarayon orasida farq bo'ladi.

Polimerning cheksiz bo'kishi bilan birga chekli bo'kishi ham uchraydi. Chekli bo'kishda molekulyar birikma eritmaga o'tmaydi. Boshqacha qilib aytganda, polimer ma'lum darajagacha bo'kkach, jarayon to'xtaydi va erish sodir bo'lmaydi. Buning sababi yuqori molekulyar modda bilan erituvchining o'zaro chekli aralasha olishidadir. Buning natijasida jarayon oxirigacha borib, sistemada ikki faza-polimerning erituvchidagi to'yingan eritmasi va erituvchining polimerdagi to'yingan eritmasi (bo'kkan polimer) hosil bo'ladi. Chekli bo'kishda bo'kkan polimerning hajmi va polimer eritmasining konsentratsiyasi o'zgarmas bo'ladi. Polimerning chekli bo'kishi ikki suyuqlikning bir-biri bilan chekli aralashishiga ko'p jihatdan o'xshashdir. Ko'pincha chekli bo'kish (quyi molekulyar suyuqliklarning chekli erishi ham) tajriba sharoitining o'zgarishi bilan cheksiz erishga (bo'kishga) o'tadi. Chunonchi, jelatina agar sovuq suvda chekli bo'ksa, temperatura oshishi bilan cheksiz bo'kadi.

Polimer makromolekulalari orasida "ko'prik bog'" deb ataluvchi ko'ndalang bog'ning mavjudligi ham yuqori molekulyar birikmaning chekli bo'kishiga sababchi bo'ladi. Makromolekulalar orasidagi mavjud bog' molekularning bir-biridan ajralishiga va eritmaga o'tishiga to'sqinlik qiladi. Ammo makromolekulaning "ko'prik" lar orasidagi qismlari o'zaro uzoqlashishi, egilishi mumkin. Natijada erituvchi molekulari makromolekulalar orasiga kirishi, ya'ni polimer bo'kishi mumkin. Bu jarayon fazoviy turda bo'kishga qarshi kuch paydo bo'lguncha davom etadi. Bunga vulqonlangan kauchukning benzolda bo'kishi misol bo'la oladi. Makromolekulalararo kimyoviy bog'ning ko'payishi bilan yuqori molekulyar birikmaning erishigina emas, hatto bo'kishi ham qiyinlashadi (masalan, ebonit). Fazoviy to'ring pishiqligidan, ya'ni makromolekulalararo bog'ning ko'pligidan erituvchi molekulari polimer namunasi ichiga kirmaydi (diffuziyalanmaydi). Bo'kish miqdorini aniqlash maqsadida polimerning bo'kish darajasi degan tushunchadan foydalaniladi.

Bo'kish darajasi:

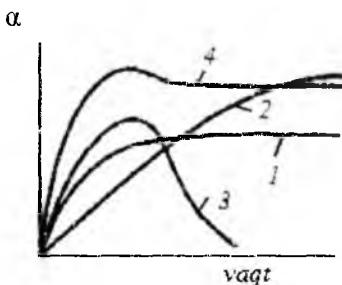
$$\alpha = \frac{m_1 - m_0}{m_0} \quad \text{yoki} \quad \alpha = \frac{V_1 - V_0}{V_0}$$

formula orqali aniqlanadi. Bunda: m_0 va V_0 – polimerning bo‘kishga cha bo‘lgan massasi va hajmi; m_1 va V_1 – polimerning bo‘kishdan keyingi massasi.

Shunday qilib, polimerning bo‘kish darajasi α bir gramm polimerga yutilgan suyuqlik massasiga yoki hajm birligiga yutilgan suyuqlik hajmiga teng.

Makromolekulaning o‘lchami katta bo‘lganligidan polimerning bo‘kish va erish jarayonlari uzoq vaqtga cho‘ziladi. Polimerni ma‘lum vaqt oralig‘ida tarozida tortish yoki uning hajm o‘zgarishini o‘lchash yo‘li bilan polimerning bo‘kish kinetikasini o‘rganish mumkin.

8.2-rasmda bo‘kish jarayonining kinetikasini ifodalovchi tipik egri chiziqlar keltirilgan.



8.2-rasm. Har xil turdagi bo‘kish kinetikasini ifodalovchi egri chiziqlar

Rasmdagi 1, 2, 4-egri chiziqlar chekli bo‘kishni, 3-egri chiziq esa cheksiz bo‘kishni ko‘rsatadi. Bo‘kish darajasining maksimal qiymatga ega bo‘lish vaqti turli polimerlar uchun turlicha ekanligi ham rasmdan ko‘rinib tu-

ribdi, ba’zi polimerlarda α_{max} tez (1-egri chiziq), boshqalarida esa sekin (2-egri chiziq) hosil bo‘ladi. Masalan, bir suyuqlikda ikki polimer bo‘kadi deylik. τ vaqtdan keyin garchi shu suyuqlikda 2-polimer ko‘p bo‘lsa ham, 1-polimer 2-polimerga nisbatan ko‘proq bo‘kadi. Shuning uchun ham

polimerning bo‘kish miqdorini aniqlashda α ning maksimal qiymatidan foydalaniladi.

Cheksiz bo‘kadigan polimerlar vaqt o‘tishi bilan eriydi (3-egri chiziq). Bu holda garchi egri chiziqda maksimum bo‘lsa-da, bo‘kish darajasining maksimal qiymati to‘g‘risida fikr yuritib bo‘lmaydi.

Ba'zan chekli bo'kadigan polimerlar (4-egri chiziq) tarkibida suyuqlikda eriydigan qo'shilmalar bo'ladi. Polimerga suyuqlik yutilsa ham polimerning massasi kamayadi. Bunday polimerlarda bo'kish darajasining maksimal qiymati tajriba o'tkazish davrida qo'shilmalarning erish tezligiga bog'liq bo'lib qoladi.

8.5. Polimer eritmalarini tayyorlash va tozalash

Polimer har qanday suyuqlikda ham chin eritma hosil qilmaydi. Ba'zi bir suyuqliklarda polimer o'z-o'zicha eriydi, ba'zi birlari bilan umuman aralashmaydi, ya'ni berilgan polimer uchun bir suyuqlik yaxshi erituvchi bo'lsa, boshqasi yomon bo'lishi mumkin.

Yaxshi erituvchi deb shunday quyi molekulyar suyuqlikka aytiladi, bunday suyuqlikda polimer termodinamik barqaror sistema hosil qiladi ($\Delta G < 0$) va bu sistemaning barqarorligi har qanday konsentratsiya va haroratda saqlanib qoladi.

Yomon erituvchi esa polimer bilan hech qanday konsentratsiya va haroratda termodinamik barqaror sistema hosil qilmaydi, lekin oraliq, holatlar ham kuzatiladi. Masalan, polimer quyimolekulyar erituvchi bilan ma'lum bir tarkibda yoki haroratda chin eritma hosil qiladi (ko'pincha bunday holat sopolimerlarda kuzatiladi) va tarkib yoki haroratda o'zgarishi sistemaning fazalarga ajralishiga olib keladi, ya'ni bu holda chekli aralashish kuzatiladi. Polimer eritmasini hosil qilish uchun yuqorida bayon qilingan mezonlar asosida shu polimer bilan moyil bo'lgan erituvchini tanlash kerak. Polimer namunasini kichik bo'laklarga bo'lib, o'lishangan miqdordagi suyuqlik quyiladi. Polimerni bo'kishi uchun bir necha soatga, ba'zan sutkaga erituvchida qoldiriladi. Bo'kib bo'lgandan so'ng, intensiv aralashtirib turgan holda biroz qizdiriladi. Aralashtirish eritmaning butun hajmi bo'yicha bir xil tashqi ko'rinishga va qovushqoqlikka ega bo'lgan aralashma hosil bo'lguncha davom ettiriladi.

Aralashtirish jarayonini tezligi rostlanuvchi aralashtirgich yordamida bajarish ancha qulay. Eritma tarkibida erimay qolgan polimer bo'lakchalari va quyqasi bo'lmagan bir jinsli gomogen aralashma bo'lishi kerak.

Eritmani qattiq moddalar va quyqadan tozalash uchun filtrlanadi. Suyiltirilgan eritmalarini Shott filtri, konsentrlangan eritmalarini kichik g'ovakli sito (g'alvir) yordamida filtrlash tavsiya etiladi. Filtrlash jarayonini tezlashtirish uchun vakuum nasosdan foydalanish mumkin. Polimer eritmasi gomogenizator vositasida gomogenlantiriladi, so'ngra gabsizlantiriladi.

8.6. Polimer eritmalarining xossalari

Amalda polimer eritmalarida makromolekulalarning o'zaro to'qnashishi ro'y bermasa, bunday eritmalarini *suyultirilgan eritma* deb qarash qabul qilingan. Polimer molekulasiz uzun va qayishqoq bo'lganligi uchun molekulyar massaning o'sib borishi bilan ularning ma'lum hajmda bir-biri bilan uchrashish soni tez ortadi. Shuning uchun ham polimer eritmalarining suyulish va konsentrlash chegarasi molekulyar massaga bog'liq. Molekulyar massa qancha katta bo'lsa, polimer suyultirilgan eritmasining konsentratsiyasi shuncha kichik bo'ladi.

Amalda 0,1-0,01 foizli polimer eritmalarini suyultirilgan eritma deb hisoblanadi. Polimerning suyultirilgan eritmalarini tekshirish bilan polimer makromolekulasining shaklini aniqlash, ularning tarmoqlanish darajasi va xarakteri to'g'risidagi ba'zi ma'lumotlarni olish mumkin.

Molekulyar massani aniqlashning muhim usullari ham eritmalarining ba'zi xossalari o'lchashga asoslangan. Endi eritmalarining xossalari ko'rib chiqamiz.

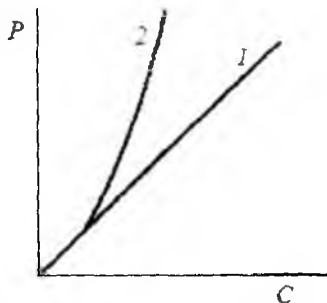
Osmotik bosim. Vant-Goff klassik qonuniga binoan suyultirilgan ideal eritmaning osmotik bosimi quyidagi tenglama bilan ifodalanadi:

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

Bu yerda: P – osmotik bosim; C – konsentratsiya; M – erigan moddaning molekulyar massasi; R – gaz doimiyligi; T – absolyut temperatura.

Ammo polimer eritmalarini uchun Vant-Goff qonuni yuqoridagi ko'rinishda qo'llanishi mumkin emas. Chunki birinchidan, tajribaning ko'rsatishicha, yuqori molekulyar modda eritmalarini uchun osmotik bosim Vant-Goff qonuni talab qilganidan birmuncha yuqori bo'ladi. Bu holat polimer makromolekulasining qayishqoqligi tufayli eritmada o'zini bir necha qisqaroq molekula kabi to'tishi, ya'ni kinetik birlik rolini barcha molekula emas, balki uning segmenti o'ynashi bilan tushuntiriladi. Ikkinchidan, konsentratsiyaning oshishi bilan eritmaning osmotik bosimi to'g'ri chiziq bo'yicha ko'tarilmaydi.

8.3-rasmda quyi molekulyar (1) va yuqori molekulyar (2) modda eritmalarini konsentratsiyasining ortishi bilan osmotik bosimning o'zgarishi ko'rsatilgan.



8.3-rasm. Eritma konsentratsiyasining ortishi bilan osmotik bosimning o'zgarishi: 1-quyi molekulyar birikma; 2-yuqori molekulyar birikma.

Rasmdan ko'rinib turibdiki, quyi molekulyar moddalar eritmasida osmotik bosimning ortishi konsentratsiyaga to'g'ri proporsional, ya'ni bunday eritma Vant-Goff qonuniga bo'ysunadi. Yuqori molekulyar birikmalarda esa osmotik bosim konsentratsiyaga nisbatan tezroq ortadi. Bunday holat, ko'pincha polimer makromolekulalarining solvatlanishi bilan tushuntiriladi. Shuning uchun Vant-Goff tenglamasida sistemaning butun hajmi (V) emas, balki effektiv hajmi olinishi, ya'ni eritmaning butun hajmidan makromolekula va u bilan bog'langan erituvchining hajmi chiqarib tashlanishi kerak. Bu holda yuqoridagi tenglama quyidagi shaklga keladi:

$$P(V - b) = CRT \quad \text{yoki} \quad P = \frac{m}{M} - \frac{RT}{V - b} \quad (1)$$

Bu yerda: m – erigan polimerning massasi; b – makromolekula va u bilan bog'langan erituvchining hajmi.

Bu tenglama osmotik bosimning konsentratsiyaga bog'liqligini juda yaxshi tushuntiradi. Tenglamadan ko'rinib turibdiki, polimer konsentratsiyasi C ning ortishi bilan sistemaning effektiv hajmi ($V - b$) kamayadi. Bu holat shunga olib keladiki, umuman osmotik bosim konsentratsiyaga nisbatan tezroq ortadi.

(1) tenglama qator globulyar oqsillar uchun osmotik bosimning konsentratsiyaga bog'liqligini juda yaxshi ko'rsatsa ham umumiy holda yuqori molekulyar eritmalar uchun qo'llanilmaydi.

Yuqori molekulyar modda molekulalarini uzun va qayishqoq deb qaralsa, osmotik bosimning konsentratsiyaga bog'liqligini bundan ham yaxshiroq tushuntirish mumkin.

Bundan oldingi qismda yuqori molekulyar moddalarning juda suyuq eritmasida kinetik birlik rolini butun molekula, konsentrlangan eritmasida esa bu rolni uning ayrim bir bo‘lagi – segmenti o‘ynashi ko‘rsatilgan edi. Shuning uchun konsentratsiyaning ortishi bilan eritmadagi kinetik birlik miqdori konsentratsiyaga nisbatan tezroq ortadi, chunki polimer qayishqoq molekulasining shartli ravishda bo‘lishi mumkin bo‘lgan segment soni ko‘payadi. Osmotik bosim faqat eritmadagi zarracha soniga bog‘liq bo‘lgani uchun konsentratsiya ortishi bilan eritmaning osmotik bosimi konsentratsiyaga nisbatan tezroq ortadi.

Mana shularga asoslanib Flori va Xagins polimerlarning suyultirilgan eritmasi konsentratsiyasi bilan osmotik bosimi o‘rtasidagi quyidagi nazariy nisbatni aniqladilar:

$$P = \frac{RT}{M} c + Bc^2 + Ac^3 + \dots \quad (2)$$

Bu tenglamadagi c ning kub va undan yuqori darajadagi qiymatlarini e‘tiborga olmasak, quyidagi tenglamaga ega bo‘lamiz:

$$P \approx \frac{RT}{M} c + Bc^2 \quad (3)$$

Bu tenglamadagi B konstanta erituvchining tabiatiga bog‘liq, lekin erigan moddaning molekulyar massasiga bog‘liq emas. Agar C ning qiymati kichik bo‘lsa, tenglamaning o‘ng tomonidagi ikkinchi a‘zosining qiymati nolga yaqinlashadi va ifoda Vant-Goff tenglamasi shaklini oladi. Xulosa qilib shuni aytish kerakki, polimerlarning molekulyar massasini aniqlashda osmotik bosimni o‘lchash usulidan keng foydalaniladi.

Eritma qovushqoqligi. Polimer eritmalarining qovushqoqligi yuqori molekulyar birikmalarning xarakterli xossalardan hisoblanadi. Texnikada hamda ilmiy tekshirish ishlarida ko‘pincha polimer eritmalarining qovushqoqligi o‘lchanadi va bu bilan polimerda bo‘ladigan barcha o‘zgarishlar haqida boshlang‘ich ma‘lumotlar olinadi. Qovushqoqlikni aniqlashning bir necha usullari mavjud. Ammo bu usullardan foydalanilganda polimer eritmalarining juda yuqori qovushqoqlikka egaligi uchun ma‘lum qiyinchiliklarga uchraymiz. Jumladan, qovushqoqlikni kapillyar viskozimetrlar bilan aniqlashning eng keng tarqalgan usuli faqat suyultirilgan eritmalar (bunda konsentratsiya 1 foizdan ortiq bo‘lmasligi shart) uchun qo‘llaniladi.

Yuqori konsentratsiyali eritmalarining qovushqoqligini o'lchash uchun odatda sharikli viskozimetrlardan foydalaniladi. Bo'kkan polimerlarning qovushqoqligini bu usullar yordamida aniqlash mumkin emas. Bu holda bo'kkan polimerlarning plastik oqishi to'g'risida gapirish kerak. Plastik oqish Hepler konsistometri tipidagi asboblarda aniqlanadi.

Hozirgacha to'plangan eksperimental ma'lumotlardan ma'lum bo'lishicha yuqori molekulyar modda eritmalarining qovushqoqligi quyidagi o'ziga xos xususiyatlarga ega.

- Polimer eritmalarining qovushqoqligi odatda quyi molekulyar birikmalar eritmalarining va kolloid eritmalarining qovushqoqligidan bir-muncha yuqori bo'ladi.

- Bunday moddalarning suyultirilgan eritmalarigina Nyuton va Puayzel qonunlariga bo'ysunadi, ya'ni ularning qovushqoqligi bosimga bog'liq bo'lmaydi.

- Yuqori molekulyar birikma eritmalarining qovushqoqligi Eynshteyn qonuniga bo'ysunmaydi va konsentratsiya ortishi bilan ortib boradi.

Nima uchun polimer eritmaları shunchalik katta qovushqoqlikka ega bo'ladi, degan masala olimlarni ko'pdan beri qiziqitirib keladi.

Avvalo polimer eritmalarining katta qovushqoqlikka ega ekanligini polimer makromolekulasining go'yo bunday eritmalarda solvatlanishi yoki mitsella hosil qilishi bilan tushuntirganlar.

Ammo keyingi yillarda makromolekulalar nisbatan juda oz solvatlanishi ma'lum bo'ldi. Shundan so'ng eritma qovushqoqligining barcha xususiyatlari makromolekulaning zanjirsimon tuzilishi va ularning katta o'lchamli bo'lishiga bog'liq ekanligiga qat'i ishonch hosil etildi.

Tarkibida yirik zarracha yoki katta molekula bo'lgan eritmalar qovushqoqligiga gidrodinamika nuqtai nazaridan qarash mumkin. Chunki erigan polimerning uzun zanjirsimon molekulari suyuqlikning oqishiga gidrodinamik qarshilik ko'rsatadi, suyuqlik molekulasini polimer zanjirini egib, o'z harakatini sekinlashtirishga majbur bo'ladi.

Polimer eritmalarining tenglamasidan chetga chiqish sabablari yuqorida aytilganlar bilan chambarchas bog'liq. Ma'lumki, qovushqoqlikni kapilyar asboblardan yordamida aniqlash qovushqoqlikni kapillyardan o'tuvchi suyuqlik tezligi bilan bog'liqligini ko'rsatuvchi Puayzel tenglamasiga asoslangan:

$$\frac{Q}{\tau} = \frac{\pi r^4 P}{8l\eta} \quad (4)$$

bunda: P – gidrostatik bosim; Q – kapillyardan τ vaqt oralig‘ida oqib o‘tgan suyuqlik miqdori; r – kapillyar radiusi; l – kapillyar uzunligi; η – sistemaning absolyut qovushqoqligi.

Eritma qovushqoqligining erituvchi qovushqoqligiga nisbati nisbiy qovushqoqlik deyiladi va quyidagi tenglama bilan ifodalanadi:

$$\eta_{nisbiy} = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{\tau}{\tau_0} \cdot \frac{P}{P_0} \quad (5)$$

bunda η_{nisbiy} – eritmaning nisbiy qovushqoqligi, η – eritmaning mutloq qovushqoqligi, η_0 – erituvchining mutloq qovushqoqligi, τ – eritmaning kapillyardan oqib o‘tish vaqti, τ_0 – erituvchining kapillyardan oqib o‘tish vaqti, P – eritmaga ta’sir etuvchi bosim, P_0 – erituvchiga ta’sir etuvchi bosim. Agar $P=P_0$ bo‘lsa, bu ifoda quyidagicha soddalashadi:

$$\eta_{nisbiy} = \frac{\tau}{\tau_0} \quad (6)$$

Agar yuqoridagi shartlar saqlansa va suyuqlik oqimi laminar bo‘lsa, η_{nisbiy} uchun olinadigan qiymat qovushqoqlik o‘lchanayotgan vaqtdagi absolyut bosimning qiymatiga bog‘liq bo‘lmaydi. P ning qiymati oqish tezligi dQ/dT ni belgilagani uchun nisbiy qovushqoqlik ham oqish tezligiga bog‘liq emas deb aytish mumkin. Haqiqatan ham ko‘pchilik quyi molekulyar suyuqliklar uchun shunday hol ro‘y beradi. Yuqori molekulyar birikma eritmalarida esa yuqoridagi qoidadan chetga chiqish kuzatiladi: tajribada topilgan nisbiy qovushqoqlikning qiymati bosim ortishi bilan kamayadi.

Polimer eritmalarining Puayzel tenglamasidan bunday chetga chiqishining ikki xil sababi bor: birinchidan, eritmadagi shar shaklida chigallashib ketgan makromolekula oqish vaqtida rostlanadi va oqim yo‘nalishi bo‘yicha orientatsiyalanadi. Natijada oqimga ko‘rsatiladigan qarshilik va qovushqoqlik kamayadi.

Ikkinchidan, konsentrlangan eritmalaridagi makromolekulalar bir-biriga yaqinlashadi va assotsiyat hosil bo‘ladi, bu esa oqimga kuchli qarshilik ko‘rsatadi. Bosimning ortib borishi va oqimning tezlashishi bunday tuzilishni buzadi va oqimga bo‘lgan qarshilik, ya’ni qovushqoqlik kamayadi.

Temperaturaning oshishi bilan mikrobroun harakatining intensivligi ortadi va yuqorida aytilgan tuzilishning hosil bo‘lishiga qarshilik qiladi, natijada yuqori temperaturalarda Nyuton va Puayzel qonunlaridan kam

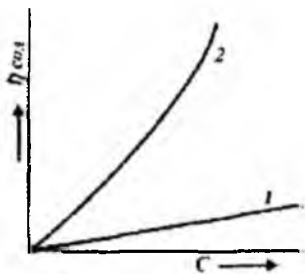
chetlanish bo'ladi. Bundan tashqari temperaturaning ortishi bilan sistemaning ichki ishqalanish koeffitsienti kamayadi. Qovushqoqlik koeffitsientining temperaturaga bog'liqligi quyidagi tenglama bilan ifodalanishi mumkin:

$$\eta = Ae^{-\frac{E}{RT}} \quad (7)$$

bunda A – doimiy qiymat; E –aktivlanish energiyasi, ya'ni bir molekulaning ikkinchi molekula ustidan harakat qilishi uchun sarflanadigan ish; R – gaz doimiyligi; T – absolyut temperatura.

T qancha katta bo'lsa, E/RT ifoda – eritmaning qovushqoqligi shuncha kam bo'ladi. Bu yerda shuni ham aytish kerakki, eritma temperaturasi-ning ortishi doim polimer moddalar qovushqoqligining kamayishiga olib kelavermaydi. Ba'zi hollarda temperaturaning ortishi bilan qovushqoqlik ortishi ham mumkin, chunki mikrobroun harakati oqimdagi uzun molekula zanjirlarining orientatsiyalanishiga halaqit beradi.

Polimer eritmaları qovushqoqligining konsentratsiyaga bog'liqligi ham juda xarakterlidir. Bu bog'liqlik grafik ravishda 8.4-rasmda ko'rsatilgan.



8.4-rasm. Qovushqoqlikning eritma konsentratsiyasiga bog'liqligi:
1- quyi molekulyar modda 2- yuqori molekulyar modda.

Shu rasmning o'zida solishtirish uchun sxematik tarzda quyi molekulyar moddalar qovushqoqligining konsentratsiyaga bog'liqligi ham ifoda etilgan. Bunda polimerning faqat juda suyultirilgan eritmasidagina qovushqoqlikning konsentratsiya bilan to'g'ri chiziq bo'yicha bog'langanligi ko'rinib turibdi.

Bu bog'lanish Eynshteynning mashhur viskozimetrik tenglamasi bilan ifodalanadi:

$$\eta = \eta_0 \left(1 + 2,5 \frac{V_1}{V_2} \right) \quad (8)$$

bunda: η_0 – erituvchining qovushqoqligi; V_1 – erigan moddaning hajmi; V_2 – juda suyultirilgan eritmaning hajmi.

Konsentratsiya 0,5% dan ortishi bilan polimer eritmaları Eynshteyn tenglamasidan jiddiy chetlashadi. Aslida esa polimer eritmalariga oid asosiy tushunchalarni nazariy analiz qilishda quyidagi shart-sharoitlar mavjud bo'lishi kerak:

- erigan modda zarrachalari sharsimon shaklga ega bo'lishi hamda u erituvchi bilan ta'sirlashmasligi kerak;
- erigan modda zarrachalari oraliq'i shunchalik katta bo'lishi kerakki, ular orasida o'zaro ta'sir bo'lmasin;
- dispers fazaning hajmi sistemaning umumiy hajmiga nisbatan sezilarli bo'lishi kerak.

Ma'lumki, sanab o'tilgan shartlardan birinchisi polimer eritmaları uchun qo'llanilmaydi, chunki polimer makromolekulalari cho'zilgan shaklga ega bo'lib, ular uzunligining ko'ndalang kesim yuziga nisbati juda katta bo'ladi.

Eynshteyn tenglamasi polimer eritmaları uchun qo'llanilganda yuqorida aytib o'tilgan ikkinchi shartning bajarilmasligiga eritma konsentratsiyasining bir oz ortishi bilan molekular orasida o'zaro ta'sir kuchning paydo bo'lishi sababdir. Haqiqatan, polimer molekularining bir-biri bilan ta'sir etish sharoitini aniqlashda kinetik birlikning issiqlik harakatida faqat ularning fazoda bir yerdan ikkinchi yerga ko'chishini emas, balki qandaydir o'q atrofida aylanishini ham nazarda tutish kerak. Shu bilan birga chiziqsimon molekulaning aylanayotgandagi ta'sir etish maydoni uning uzunligi funksiyasi bo'lib hisoblanadi.

Bu funksiyaning ifodasi turli mualliflar tomonidan turlicha talqin etiladi. Shtaudinger molekulaning bir-biriga ta'sir etish maydonini tekis silindr shaklida deb, uni quyidagicha ifodalaydi:

$$\varphi = P \frac{l^2}{4} d \quad (9)$$

bunda l – silindrnining balandligi, u molekulaning uzunligiga teng; d – diametr bo'lib, u molekulaning ko'ndalang kesimiga teng.

Agar molekulaning qayishqoqligi e'tiborga olinsa, makromolekula ta'sir maydonining shakli bundan ham murakkabroq bo'ladi, ammo funksiya $\varphi = k l^n$ da saqlanadi.

Shunday qilib, ma'lum konsentratsiyali eritmadagi polimer makromolekulasi egallagan effektiv hajm xuddi shunday konsentratsiyali eritmadagi quyi molekulyar birikma molekulari egallagan hajmdan birmuncha katta bo'ladi. Uzunligi l va qalinligi d bo'lgan yuqori molekulyar birikma molekulasini olaylik. Bu molekulaning ta'sir etish maydoni ellipsoidni tashkil etsin. Agar bunday ellipsoid ichiga ikki kichik molekulyar massaga ega bo'lgan molekulaning ta'sir maydoniga teng keluvchi ikki kichik ellipsoid chizilsa, ellipsoidlar konturlari orasidagi soha ikki sistemaning effektiv hajmlari farqiga teng bo'ladi.

Ravshanki, molekula uzunliklari orasidagi farq qancha katta bo'lsa, effektiv hajmlar orasidagi farq shuncha katta bo'ladi. Demak, yuqoridagidek aytib o'tilgan Eynshteyn shartlarining ikkinchisi polimerning juda suyultirilgan eritmalarida buzila boshlaydi.

0,1-0,2 foizli eritmalarda ayrim molekularlarning bir-biriga ta'sir maydonlari bir-biri bilan kesishadi. Makromolekula eritmada dumalak shaklida bo'lib, o'zida ko'p miqdorda erituvchini saqlaydi. Polimer bilan geometrik birikkan erituvchining mana shu hajmini ham dispers faza hajmiga kiritish lozim. Shu sababga ko'ra dispers fazaning hajmi sistemaning umumiy hajmiga nisbatan birmuncha katta bo'ladi va Eynshteyn tenglamasining uchinchi sharti bajarilmaydi, shakli va katta-kichikligi bilan chambarchas bog'liq bo'ladi.

Eritmalardagi makromolekulalarni qattiq tayoqcha shaklida deb hisoblagan Shtaudinger suyultirilgan eritmalarining qovushqoqligi bilan konsentratsiyasi orasida quyidagi bog'lanish borligini ko'rsatadi:

$$\eta_{sol} = K_m M C \quad (10)$$

bunda: K_m – har bir gomologik qator uchun o'zgarmas sonidir; M – eritilgan polimerning molekulyar massasi; C – eritmaning mol bilan ifodalangan konsentratsiyasi.

Bu tenglamadagi solishtirma qovushqoqlik (η_{sol}) toza erituvchiga polimer qo'shilgandagi qovushqoqlikning nisbiy ortishidan iborat.

Solishtirma qovushqoqlik son jihatdan quyidagi tenglama bilan ifodalash mumkin:

$$\eta_{sol} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \frac{\eta}{\eta_0} - 1 = \eta_{nisbiy} - 1 \quad (11)$$

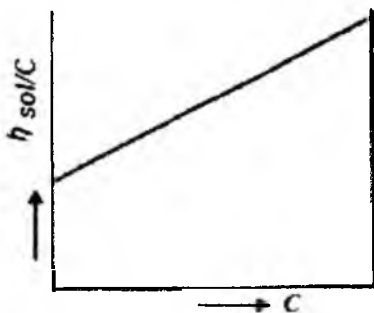
Bunda: η – eritma qovushqoqligining koeffitsienti; η_0 – erituvchi qovushqoqligining koeffitsienti; η_{nisbiy} – eritmaning nisbiy qovushqoqligi.

Agar (10) tenglamaning ikkala qismi C ga bo‘linsa, quyidagi tenglamaga egabo‘lamiz:

$$\frac{\eta_{sol}}{C} = K_m M \quad (12)$$

$\frac{\eta_{sol}}{C}$ ning qiymati keltirilgan qovushqoqlik deb ataladi. Bu tenglama keltirilgan qovushqoqlik bilan polimerning molekulyar massasi orasidagi to‘g‘ri chiziqli bog‘lanishni ko‘rsatadi.

Bu tenglamadan yana shuni ko‘rish mumkinki, molekulyar massasi doimiy bo‘lgani sababli birgina polimer uchun keltirilgan qovushqoqlik konsentratsiyaga bog‘liq bo‘lmasligi kerak. Bu 8.5-rasmda to‘g‘ri chiziq bilan ko‘rsatilgan. Bu tenglamani tekshirish maqsadida parafin polimer gomologik qatorning quyi a‘zolari bilan Shtaudinger olib borgan ishlar u taklif etgan bu tenglamaning to‘g‘ri ekanligini tasdiqladi.



8.5-rasm. Keltirilgan qovushqoqlikning eritma konsentratsiyasiga bog‘liqligi.

Ammo Shtaudinger va boshqa olimlarning keyingi olib borgan ishlari polimer eritmaları molekulyar massasining bir oz oshishi bilan bu tenglama o‘z kuchini yo‘qotishini ko‘rsatdi.

8.5-rasmdagi chiziqning ko‘rsatishicha, eritma konsentratsiyasining ortishi bilan keltirilgan qovushqoqlik ortadi.

Eritma konsentratsiyasining ortishi bilan keltirilgan qovushqoqlikning ortishi makromolekulalar o'zaro ta'siri hisobiga borishi kerak.

Keyingi tekshirishlar shuni ko'rsatadiki, juda ko'p hollarda Shtaudinger tenglamasidagi K_m doimiysi polimerning molekulyar massasiga bog'liq bo'lib, molekulyar massaning ortishi bilan kamayadi.

Shtaudinger fikricha, molekulyar massaning ortishi bilan makromolekula ko'p tarmoqlanadi va natijada K_m o'zgaradi. Ammo chiziqsimon molekulalarning molekulyar massasining ortishi bilan K_m ning kamayishi ham isbotlangan. Binobarin, K_m molekulyar massaning ortishi tufayli makromolekulaning tarmoqlanganligi uchun emas, balki uzunroq makromolekulalarning kuchli bukiluvchanligi va buning natijasida oqishga kam qarshilik ko'rsatishi bilan o'zgaradi.

Xagins gidrodinamik omil va polimer molekulasini qayishqoqligini hisobga olgan holda eritmalarining solishtirma qovushqoqligi nazariy yo'l bilan o'z yechimini topdi. Bunda Xagins zanjirning suyuqlik oqimiga ko'rsatayotgan qarshiligini zanjirning shakliga bog'liq deb hisobladi. Agar zanjirlar tayoqcha shaklida bo'lsa, ular suyuqlikka tartibsiz joylashib, suyuqlik harakatiga maksimal qarshilik ko'rsatadi. Agar zanjirlar qayishqoq hamda eritmada sharsimon shaklga ega bo'lsa, oqimga minimal qarshilik ko'rsatadi. Demak eritmaning solishtirma qovushqoqligiga faqat polimer konsentratsiyasi bilan molekulyar massasi emas, balki uning eritmadagi shakli ham ta'sir etadi.

8.7. Quyi va yuqori molekulyar birikmalar eritmalarining xossalari solishtirish

1. Monomerlar erituvchida eriganda birdaniga eriydi. Polimerlar erituvchida eriganda esa erishdan oldin bo'kadi.

2. Monomerlarning eruvchanligi ularning molekulyar massasiga bog'liq emas. Polimerlarning eruvchanligi esa molekulyar massaga bog'liq bo'ladi, ya'ni polimerlarning molekulyar massasi ortishi bilan eruvchanligi kamayadi.

3. Monomerlarning eruvchanligi ularning tuzilishiga bog'liq emas. Polimerlarning eruvchanligi esa tuzilishiga bog'liq bo'ladi, ya'ni chiziqsimon polimerlar erituvchida yaxshi eriydi, tarmoqlangan polimerlar qiyin eriydi, to'rsimon polimerlar erituvchida erimaydi.

4. Monomer eritmalarining qovushqoqligi kichik bo‘ladi. Polimer eritmalarining qovushqoqligi katta bo‘ladi.

5. Monomer eritmalarining qovushqoqligiga ularning molekulyar massasi ta’sir qilmaydi. Polimer eritmalarining qovushqoqligiga molekulyar massasi ta’sir etadi, ya’ni molekulyar massasi ortishi bilan eritma qovushqoqligi ortadi.

6. Monomer eritmalarining konsentratsiyasi keskin o‘zgarsa ham eritma qovushqoqligi deyarli o‘zgarmaydi. Polimer eritmalarining konsentratsiyasi oz miqdorda o‘zgarsa ham eritma qovushqoqligi keskin o‘zgarib ketadi.

7. Monomer eritmalari termodinamik barqaror bo‘lib, vaqt o‘tishi bilan xossalari o‘zgarmaydi.

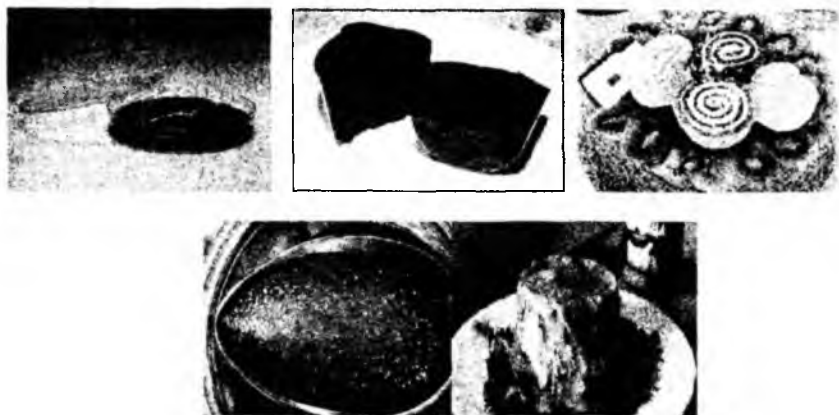
8. Monomerlarining konsentrlangan eritmalari vaqt o‘tishi bilan oquvchanligini yo‘qotmaydi. Polimerlarning konsentrlangan eritmalari vaqt o‘tishi bilan eruvchanligini yo‘qotadi va iviqlarga aylanadi.

8.8. Polimerlarning konsentrlangan eritmalari va iviqlari

Polimerlarning konsentrlangan eritmalari quyi molekulyar modda eritmalaridan ma’lum sharoitda iviqqa o‘tishi, ya’ni oquvchanligi va eruvchanligini yo‘qotishi bilan farq qiladi. Yuqori molekulyar modda molekulari orasida o‘zaro bog‘larning yuzaga kelishi natijasida iviq hosil bo‘ladi. Yuqorida polimer molekularining eritmada assotsiat hosil qiluvchi qisqa muddatli bog‘lar yuzaga keltirishi haqida gapirgan edik. Bunday assotsiatlar suyultirilgan eritmalarda odatda juda oz vaqt yashaydi. Ammo konsentrlangan eritmalarda bunday bog‘larning yashash davri uzoq bo‘lib, assotsiatlar qattiq faza xossasiga ega bo‘ladi, ya’ni eritma iviqqa aylanib qoladi (8.6-rasm).

Makromolekula qutbli guruhlarining bir-biri bilan ta’sir etishi natijasida molekulararo ta’sirlashish yoki vodorod bog‘lar hosil bo‘lishi mumkin. Shunday qilib, iviq hosil bo‘lishi molekulararo ta’sir kuchlarining yuzaga kelishi va bu fazoviy tuzilishdagi kuchlarning sekin-asta tartibga tushish jarayonidan iboratdir.

Ko‘pincha iviq hosil bo‘lishida bir-birlari bilan ta’sirlashayotgan molekularlarning ayrim qismlari qisman tartiblanadi. Tartiblanish darajasi yuqori molekulyar moddaning tabiati bilan iviqning hosil bo‘lish sharoitga bog‘liq.



8.6-rasm. Polimerlarning turli ko'rinishdagi iviqlari.



8.7-rasm. Tartibli strukturaning turlari

8.7-rasmda tartiblangan tuzilishlarning ba'zilar ko'rsatilgan. Temperatura, polimer eritmasining konsentratsiyasi, elektrolit va boshqa qator omillar tartibli tuzilishning hosil bo'lishiga katta ta'sir ko'rsatadi.

Odatda temperaturaning ortishi iviq hosil bo'lishiga qarshilik ko'rsatadi. Haqiqatdan mikrobrown harakati intensivligining ortishi bilan molekullararo bog'lar va ularning yashash vaqti kamayadi, natijada, iviq hosil bo'lishi qiyinlashadi: temperaturaning pasayishi bilan iviq hosil bo'lishi osonlashadi. Shuni aytish kerakki, eritmaning iviqqa, iviqning eritmaga o'tishi to'xtovsiz davom etadi, ya'ni kristallanish va suyuqlanish temperaturalari kabi iviqlanishning ham qat'iy belgilangan temperaturasi bo'lmaydi. Yuqori molekulyar modda eritmalarining iviqlanishiga eritma konsentratsiyasining oshishi yordam beradi, chunki bunda makromolekulalarning to'qnashish soni ortadi va iviqning ma'lum bir hajmiga to'g'ri keluvchi bog'lar soni ortadi.

Yuqori molekulyar modda eritmasi konsentratsiyasining ortishi bilan ularning iviqlanish temperaturasi ham ortadi. Masalan, jelatinaning 30-40 foizli konsentrlangan eritmasi 30°C da, uning 10 foizli suyultirilgan eritmasi 22°C atrofida iviqqa aylanadi.

Polimer eritmasining minimal iviqlanish konsentratsiyasi poli-merning tabiati bilan uning eritmadagi molekula shakliga bog'liq. Masalan, agar-agarning 0,2 foizli eritmasi uy temperaturasida yaxshi iviqlanadi, kauchukning konsentrlangan eritmasi uy temperaturasida iviqqa aylanmaydi. Kauchuk eritmalari faqat pasttemperaturalardagina (-30° dan -40°C gacha) iviq hosil qiladi. Kauchukning yomon iviqlanishi uning molekulasida qutbli guruhlarning yo'qligi bilan tushuntiriladi.

Yuqori molekulyar amfoter elektrolitlarning, masalan, oqsillarning iviqlanishiga eritma pH katta ta'sir ko'rsatadi. pH izoelektrik nuqtaga to'g'ri kelganda polimer juda yaxshi iviqlanadi, chunki makromolekula zanjirida bir xil sondagi bir-biriga qarama-qarshi zaryadlangan ion guruh ar joylashgan, ular polimer makromolekulalari orasida bog' hosil qiladilar.

pH o'zgarishi bilan izoelektrik nuqtaning ikkala tomonidagi makromolekulalar bir xil zaryadga ega bo'lib qoladi, bu esa bog' hosil bo'lishiga yo'l qo'ymaydi va iviqlanishga xalal beradi. Lekin bu eritmaga ko'p miqdorda elektrolit qo'shilsa, ionogen guruhlarning ionlanish darajasi kamayadi va qaytadan iviqning hosil bo'lish tendensiyasi ortadi.

Yuqori molekulyar moddalar eritmasining iviqlanishiga quyi molekulyar elektrolitlar ham ta'sir ko'rsatadi.

Molekulalararo bog'larning hosil bo'lishidan tashqari ma'lum sharoitda birgina makromolekulaning turli uchastkalari orasida ham bog'lar yuzaga keladi. Bu holda globulyar iviq hosil bo'ladi. Suyultirilgan polimer eritmasining konsentratsiyasi juda kichik bo'lgani uchun molekula zanjirlari eritmada bir-biri bilan uchrashmaydi, ya'ni molekulalararo bog' hosil bo'lish imkoniyati bo'lmaydi. Shuning uchun birinchi qarashda iviq hosil bo'lishi mumkin emasdek tuyuladi. Lekin molekulaning zanjiri qayishqoq bo'lib, unda bir-biriga ta'sir eta oladigan atomlar guruhi borligidan makromolekulaning turli segmentlari orasida molekulyar bog'lar yuzaga keladi. Natijada alohida burilgan molekulalar iviq hosil qiladi. Bunday globulyar iviqni hosil qilgan polimer molekulasining zanjiri o'z konformatsiyasini endi o'zgartira olmaydi va polimerning qovushoqligi kamayadi. Bunday globulyar iviqlar buzilmaguncha, eritma butunlay iviqlanmaydi, chunki bog' hosil qilishi mumkin bo'lgan guruhlar globula ichida bog' hosil qilib, band bo'lib qoladi. Agar eritmani suyultirish bilan globulyar iviq parcha-

lansa va so'ngra sovitilsa, eritma odatdagi oquvchanligini yo'qotib, butunlay iviqqa aylanadi. Ma'lum sharoitda tayyorlangan jelatina eritmasi globulyar iviqqa misol bo'la oladi.

Konsentrlangan jelatina eritmasi iviqning suyuqlanish temperatura-sidan past temperaturada sovitilsa, molekulalararo bog'larning hosil bo'lishi natijasida odatdagi oquvchanligini yo'qotgan iviq hosil bo'ladi. Juda suyultirilgan jelatina eritmasida molekulalar bir-birlaridan uzoqda bo'lib, bog'lar, asosan, molekula ichida hosil bo'lganligi uchun eritma oquvchan holatda qoladi. Agar bu eritma sekin-asta konsentrlana boshlasa, odatda qovushqoqligi kam bo'lgan globulyar iviq hosil bo'ladi. Agar bunday sistema qizdirilsa mikrobroun harakati intensivligining ortishi tufayli molekulaning ayrim qismlarida hosil bo'lgan bog'lar uziladi va globulyar iviq qovushoq oddiy jelatina eritmasiga aylanib qoladi. Bu eritma sovitil-sa, odatdagi oquvchanligini yo'qotgan iviq hosil bo'ladi.

Iviqning eng muhim xususiyatlaridan biri uning mexanik xossa-sidir. Yuqori molekulyar birikma eritmalarida molekulalararo ta'sir kam bo'lganligi uchun polimer oqish qobiliyatiga ega. Polimerlarning ivig'i mustahkam fazoviy tuzilishga ega bo'lganligi uchun siljitish kuchlanishining ma'lum qiymatigacha oquvchanlikka ega bo'lmaydi. Siljitish kuchlanishidan quyida iviqlar o'zlarini elastik jismdek tutadi.

Siljitish kuchlanishining kritik miqdori molekulalararo bog'ning mustahkamligi va soniga bog'liq. Agar bog'lar mustahkam bo'lmasa, mexa-nik aralastirish yoki chayqash tuzilishni buzadi va iviq suyuqlikka ayla-nadi. Tashqi kuchning olinishi natijasida eritma ba'zan yana o'z-o'zidan ivib qolishi ham mumkin. Agar iviq mustahkam bo'lsa, ya'ni kimyoviy bog'lar natijasida hosil bo'lsa, kuchli mexanik energiya ta'sirida buziladi va avvalgi holatiga qaytib kelmaydi.

Iviqning xossasiga konsentratsiya juda katta ta'sir ko'rsatadi. Ma'lum hajm birligidagi iviq o'zida juda kam molekulalararo bog' tutsa, u odatda juda elastik bo'ladi. Molekulalararo bog'lar ko'p bo'lgan iviqlar esa kam elastik bo'ladi, chunki polimer zanjirlari orasidagi bog'lar qancha ko'p bo'lsa, tashqi kuch ta'sirida makromolekula shaklining o'zgarish imkoniyati shuncha chegaralangan bo'ladi.

Relaksatsion jarayon iviqlarda polimereritmalarida nisbatan katta tez-lik bilan boradi. Iviqlardamolekulalararobog'larning mustahkamligi tu-fayli butun molekulaning siljishi bilan bog'liq bo'lgan relaksatsion hodisa ro'y bermaydi. Relaksatsion hodisalar zanjirlararo bog'larning ayrim qis-qa qismlarining qayta joylashishi natijasida sodir bo'ladi. Shuning uchun

ham iviqlarning strukturalangan eritmalarga nisbatan elastikligi doimo katta bo'ladi.

Agar iviq hosil qiluvchi bog'lar mustahkam bo'lib, temperatura iviq yo'qotilguncha oshirilganda ham saqlanib qolsa, iviq temperatura o'zgarishi bilan shishasimon holatdan yuqori elastik holatga o'tadi va relaksatsion hodisaning hammasi yuzaga keladi. Aksincha, bunday bog'lar ko'p bo'lmasa, temperaturaning ko'tarilishi bilan bog'lar soni kamayib boradi. Ma'lum temperaturada bu bog'lar hosil qilgan fazoviy tuzilish yo'qolsa, iviq buziladi va polimerning qovushoq eritmasiga aylanadi. Bu hodisa iviqning suyuqlanishidan iborat bo'lib, odatda juda kichik temperatura intervalida sodir bo'ladi.

Iviqning o'ziga xos xususiyatlaridan biri erituvchi chiqarib yuborilganda ham o'zining ichki tuzilishini saqlab qolishidir. Masalan, bir-biridan faqat turli miqdorda erituvchi tutishi bilan farqlanuvchi ikki iviq pasttemperaturada quritilsa va so'ng bu ikki iviq erituvchida bo'ktirilsa, o'zining avvalgi shakliga qaytib keladi.

Ba'zi iviqlar o'ziga xos xususiyatlarga ega, masalan, molekulyar to'r bo'shliqlaridagi suyuqlik ikkinchi suyuqlik bilan siqib chiqariladi. Agar ikkinchi olingan suyuqlik birinchisi bilan aralashadigan bo'lsa, jarayon iviqni ikkinchi suyuqlikka tushirish bilan amalga oshiriladi. Agar suyuqliklar o'zaro aralashmasa, jarayon ikkala suyuqlikni o'zida erita oladigan uchinchi suyuqlik vositasida bajariladi. Masalan, suvli iviqdan suvni spirt bilan siqib chiqarish mumkin, u keyin qandaydir uglevodorod, jumladan, benzol bilan ham almashtirilishi mumkin. Ko'pincha yangi tayyorlangan yuqori molekulyar modda iviq o'tishi bilan tarkibidagi erituvchini chiqarib yuborib, o'z hajmini kamaytiradi. Natijada suyuq va iviqsimon makrofaza hosil bo'ladi. Bu hodisa *sinerezis* deb ataladi. Sinerezis hodisasining sodir bo'lish sabablaridan biri shuki, iviq hosil bo'lishda sistema muvozanatga kelmagan bo'ladi. Ivish hodisasi sekin-asta borganligi uchun iviqning hosil bo'lish vaqti cho'zilib ketishi ham mumkin. Bunda iviqlar uzoq vaqt o'z tuzilishini bog'larni ko'paytirish tomoniga qarab o'zgartiradi va vaqt o'tishi bilan iviqning hajmi kamayadi. Bu esa iviqda ortiqcha erituvchi hosil bo'lishi va uning toza holda ajralib chiqishiga olib keladi. Bunday hodisa polimerlarning kichik konsentratsiyali eritmalaridan iviq tayyorlashda oson sodir bo'ladi. Bu holda polimer molekulasi diffuziyalangan ko'p miqdordagi erituvchini saqlab turadi, go'yo iviq bilan erituvchi o'zaro muvozanatda bo'ladi. Ammo vaqt o'tishi bilan, ya'ni bog'lar sonining ortishi bilan to'r o'zida ortiqcha erituvchini tutib tutolmay qoladi va uni siqib chiqaradi.

Agar yuqori molekulyar modda erituvchida to'la erimasa, iviq soviti-lishi bilan sinerezis hodisasi yuz berishi mumkin. Bundan tashqari iviqda-gi sodir bo'ladigan kimyoviy o'zgarishlar ham sinerezisga olib keladi. Bunga selluloza ksantogenatining suvdagi eritmasi misol bo'ladi. Bunda ksantogenatning parchalanishi natijasida sinerezis sodir bo'ladi.

Sinerezis vaqtida iviq hajmining kamayishi iviqning boshlang'ich konsentratsiyasiga bog'liq. Iviqning boshlang'ich konsentratsiyasi qan-cha kam bo'lsa, sinerezis vaqtida iviq hajmi shuncha ko'p o'zgaradi. Odatda temperaturaning ortishi iviqning cho'kishi uchun zarur bo'lgan molekular qayta joylashishini osonlashtiradi, ya'ni sinerezisning sodir bo'lishiga yordam beradi. Lekin temperaturaning haddan tashqari oshi-rilishi iviqning suyulishiga ham olib keladi. Tashqi bosim tabiiy ravishda sinerezis hodisasining sodir bo'lishiga yordam beradi. Sinerezis hodisa-si biologiya, meditsina, texnika va sut sanoatida, sintetik smolalar ishlab chiqarishda juda muhim ahamiyatga ega.

Nazorat savollari va topshiriqlar:

1. Yuqori molekulyar birikmalar bilan quyi molekulyar birikmalar eritmala-rining farqi nimada?
2. Yuqori molekulyar birikmalar eritmasiga fazalar qoidasi qanday tatbiq eti-ladi?
3. Polimerning biror erituvchidagi eritmasini hosil qilish imkoniyati qanday baholanadi?
4. Nima uchun polimerlar avval bo'kadi, keyin eriydi?
5. Bo'kish darajasi va bo'kish kinetikasi?
6. Polimer eritmalarining osmotik bosimi qanday topiladi?
7. Eruvchalikka polimer va erituvchining tabiati qanday ta'sir ko'rsatadi?
8. Qanday jarayon solvatlanish deyiladi?
9. Qanday jarayon gidratlanish deyiladi?
10. Polimerning suyultirilgan eritmalarining konsentratsiyasi qanday bo'la-di?
11. Nisbiy qovushqoqlik nima va u qanday topiladi?
12. Polimer eritmasi qovushqoqligini kapillyardan o'tuvchi suyuqlik tezligi bilan bog'liqligini ko'rsatuvchi Puayzel tenglamasini izohlang.
13. Polimerlarning erish jarayoniga qanday omillar ta'sir ko'rsatadi?
14. Quyi va yuqori molekulyar birikmalarning eruvchanligi va eritmaları.
15. Polimerlarning konsentrlangan eritmalarining o'ziga xosligi.
16. Iviqlar nima va qanday hosil bo'ladi?
17. Sinerezis hodisasi qachon sodir bo'ladi?

IX BOB.

POLIMERLARNING MOLEKULYAR MASSASI VA POLIDISPERSLIGI

9.1. Polimerning o'rtacha molekulyar massasi

Yuqori molekulyar birikmalar polidispers bo'lgani tufayli ularning molekulyar massasi, yuqorida aytib o'tilganidek o'rtacha qiymatda olinadi. Odatda ikki tipdagi: o'rtacha adadiy M_n va o'rtacha vazniy M_w molekulyar massa aniqlanadi.

Polimerning ma'lum konsentratsiyali eritmasidagi makromolekulalari sonini aniqlash bilan o'rtacha adadiy molekulyar massa topiladi. O'rtacha adadiy molekulyar massa qiymati quyidagicha ifodalanadi:

$$\bar{M}_n = \frac{M_1 \cdot N_1 + M_2 \cdot N_2 + \dots + M_n \cdot N_n}{N_1 + N_2 + \dots + N_n} = \frac{\sum M_i \cdot N_i}{\sum N_i}$$

Bunda \bar{M}_n – o'rtacha adadiy molekulyar massa, M_1, M_2, \dots, M_n – ayrim makro-molekulalarning molekulyar massasi, N_1, N_2, \dots, N_n – masalasi M_i bo'lgan molekulalar soni.

Osmotik bosim va kimyoviy usullar yordamida topilgan molekulyar massa o'rtacha adadiy molekulyar massa bo'ladi. Nur tarqalishi va sedimentatsion muvozanat bo'yicha molekulyar massani aniqlash usullari polimerlarning o'rtacha massaviy molekulyar massasi to'g'risida ma'lumot beradi, chunki bu usullar bilan o'rganiladigan polimerlarning xossalari faqat konsentratsiyaga emas, balki polimer molekulalarining massasiga ham bog'liq. O'rtacha massaviy molekulyar massa quyidagicha ifodalanadi:

$$\bar{M}_w = \frac{M_1 \cdot G_1 + M_2 \cdot G_2 + \dots + M_n \cdot G_n}{G_1 + G_2 + \dots + G_n} = \frac{\sum M_i \cdot G_i}{\sum G_i} = \frac{\sum M_i^2 \cdot N_i}{\sum M_i \cdot N_i}$$

Bunda \bar{M}_w – o'rtacha massaviy molekulyar massasi, M_1, M_2, \dots, M_n – ayrim makro-molekulalarning molekulyar massasi, G_1, G_2, \dots, G_n – shu makromolekulalarning massasi.

O'rtacha vazniy molar massasi umumiy tarzda quyidagicha ifodalaniadi:

$$\bar{M}_z = \frac{\sum M_i^2 \cdot G_i}{\sum M_i \cdot G_i} = \frac{\sum M_i^3 \cdot N_i}{\sum M_i^2 \cdot N_i}$$

Shunday qilib, qo'llanilgan usulga qarab, molekulyar massaning o'rtacha qiymatini ifodalaymiz. Bu o'rtacha qiymatlar monodispers mahsulot uchun o'zaro teng, ya'ni $M_n = M_w$. Ammo polidispers mahsulotlar uchun molekulyar massaning o'rtacha adadiy qiymati o'rtacha massaviy qiymatiga nisbatan doimo kichik bo'ladi, chunki o'rtacha massaviy molekulyar massa polidisperslik ortib borishi bilan ortib boradi.

Alohida fraksiyalarning molekulyar massalari bir-biridan qancha ko'p farq qilsa hamda bu fraksiyalarning o'zaro nisbatlari qancha katta bo'lsa, o'rtacha adadiy va o'rtacha vazniy molekulyar massalar orasidagi farq shuncha katta bo'ladi. Shuning uchun ko'pincha yuqori molekulyar birikmalarning polidispersligini ifodalash uchun M_w/M_n nisbatdan foydalaniladi, bu nisbat polidisperslik ko'rsatkichi yoki polidisperslik koeffitsienti deb ataladi.

O'rtacha adadiy va o'rtacha vazniy molekulyar massalarni solishtirish uchun tekshirilayotgan mahsulotning polidisperslik darajasi haqida fikr yuritiladi. Yuqori molekulyar birikmaning polidispersligi ma'lum bo'lsa, M_w va M_n lar aniqlanadi. M_w va M_n qiymatlar orasidagi farq makromolekulalarning tarmoqlanganligini ko'rsatadi.

Yuqorida ko'rib o'tilgan M_w va M_n lardan tashqari yana o'rtacha viskozimetrik molekulyar massadan ham foydalaniladi:

$$M_v = \left[\frac{\sum w_i M_i^\alpha}{\sum w_i} \right]^{1/\alpha}$$

Bunda α – eritmada molekula shaklini ifodalovchi koeffitsient.

Ideal qayishqoq molekularlar uchun $\alpha = 1/2$, chegarali qayishqoq molekularlar uchun $\alpha > 1/2$. Shuning uchun viskozimetrik usulda topilgan o'rtacha molekulyar massa umumiy holda o'rtacha adadiy va o'rtacha vazniy molekulyar massalarning hech biriga teng bo'lmaydi, lekin $\alpha = 1$ bo'lganda u o'rtacha vazniy molekulyar massaga teng bo'ladi. Ko'pchilik polimerlar uchun α ning qiymati 1 va 1/2 orasida bo'ladi. Shuning uchun

viskozimetrik usulda topilgan o'rtacha molekulyar massa M_w va M_n o'rtasidagi oraliqda bo'lib, M_w ga yaqinroq bo'ladi.

9.2. Polimerlarning molekulyar massasini aniqlash usullari

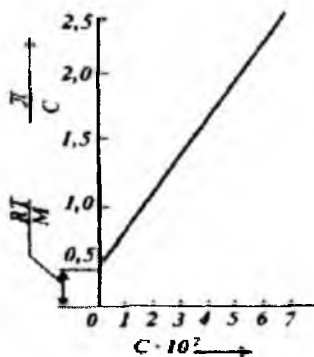
O'rtacha adadiy molekulyar massani aniqlash. Molekulyar massani osmotik bosim orqali aniqlash. Suyultirilgan eritmalarning osmotik bosimini o'lchash polimerlarning o'rtacha son molekulyar massasini aniqlashning keng tarqalgan usullaridan biri hisoblanadi.

Polimer eritmaları osmotik bosimining tenglamasi quyidagicha ifodalanadi:

$$P = \frac{RT}{M} C + bC \quad \text{yoki} \quad \frac{P}{C} = \frac{RT}{M} + b$$

Bunda P —osmotik bosim; C — konsentratsiya; M — erigan modda molekulyar massasi; R — gaz doimiyligi; T — absolyut temperatura; b — erituvchining tabiatiga bog'liq bo'lgan konstanta.

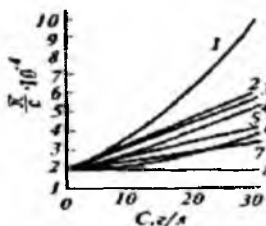
Bu tenglama grafik usulda polimer molekulyar massasini osonlikcha aniqlashga imkon beruvchi to'g'ri chiziq tenglamasidan iboratdir. Polimerning bir necha suyultirilgan eritmasi (masalan, 100 sm³ erituvchidagi 0,5 gramm polimer) uchun osmotik bosim topiladi va olingan natija C ning P/C ga bog'liqligi shaklida grafikka qo'yiladi (9.1- rasm).



9.1-rasm. Yuqori molekulyar modda eritmaları uchun π/C ning C ga bog'liqligi

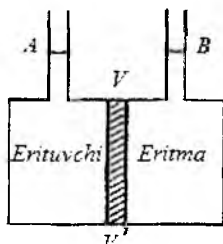
Bu bog'lanish odatda to'g'ri chiziq bilan ifodalanadi va to'g'ri chiziq ordinata o'qi bilan kesishguncha ekstrapolyatsiya qilinadi. Ordinata o'qida kesilgan qism $RT/M\tau$ ta teng. b to'g'ri chiziqning ordinata o'qi bilan kesishishida hosil bo'lgan tangens burchagi bilan aniqlanadi. b ning topilgan qiymati tenglamaga qo'yiladi va molekulyar massa π/C ning $C \rightarrow 0$ ga o'tish qiymatidan hisoblab chiqariladi.

9.2-rasmda polimetilmetakrilatning turli erituvchilardagi eritmalari uchun C ning π/C ga bog'liqligi ko'rsatilgan.



9.2-rasm. Polimetilakrilatning turli erituvchilardagi eritmalari uchun π/C ning C ga bog'liqligi. 1 - xloroformda; 2 - dioksanda; 3 - benzolda; 4 - tetragidrofuranda; 5 - toluolda; 6 - atsetonda; 7 - dietilketonda; 8 - m-ksiloldagi eritmalarda.

Rasmdan ko'rinib turibdiki, erituvchining tabiati C ning π/C ga bog'lanish xarakteriga birmuncha ta'sir etadi, ammo π/C ning so'nggi qiymati, ya'ni $C \rightarrow 0$ bo'lgandagi qiymati barcha erituvchilar uchun bir xil.



9.3-rasm. Osmometr.

Osmotik bosim maxsus adabiyotlarda to'la yozilgan turli osmometrlar yordamida o'lchanadi. Bunday osmometrlardan biri 9.3-rasmda sxematik

tarzda berilgan. Ikki kamera: ularning birida erituvchi, ikkinchisida eritma bor. Ular $V-V'$ yarim o'tkazgich membrana yordamida bir-biridan ajratilgan. A va B nay kameralar bilan birlashtirilgan bo'lib, osmotik bosimni o'lchash uchun xizmat qiladi.

Naylardagi suyuqliklarni bir xil balandlikda saqlash uchun zarur bo'lgan B naydagi suyuqlikka tushayotgan tashqi bosimning qiymati eritmaning osmotik bosimiga teng. Osmotik bosimni o'lchashning bunday usuli odatda 0 dinamik muvozanat usuli 0 deb ataladi. Boshqa bir usulda esa yarim o'tkazgich membrana orqali erituvchining eritmaga o'tishi bilan naylardagi suyuqlik balandliklari o'zgaradi. Bubalandliklar orasidagi farqqa to'g'ri keluvchi gidrostatik bosim eritmaning osmotik bosimiga teng. Osmotik bosimni o'lchashning bu usuli "statistik muvozanat usuli" deb ataladi.

Osmotik bosim kichik (o'rtacha adadiy molekulyar massasi 500000dan kam yoki eritma juda suyultirilgan) bo'lganida suyuqlikning balandligi aniqlanmaydi, balki suyuqlik tortiladi. Bunda balandliklar orasidagi farq aniqroq o'lchanadi va molekulyar massa 1000000 yetganda ham (bu qiymat shu usul uchun eng yuqori chegara) o'lchashni davom ettirish mumkin.

Osmometriyada ishlatiladigan membranalar to'la ma'nodagi yarim o'tkazgich emas. Polimerlarni o'tkazmaydigan, lekin erituvchini kerakli tezlikda o'tkazadigan membranalarni tanlash nihoyatda qiyin. Polimerning membrana orqali diffuziyalanishi osmometriya usulini chegaralab qo'yadi va bu usulni qo'llash mumkin bo'lgan molekulyar massaning quyi chegarasini (30000 atrofida) belgilab beradi.

Shunday qilib, o'rtacha adadiy molekulyar massani topishning osmometrik usuli 40000-1000000 molekulyar massa intervalida qo'llanishi mumkin. Molekulyar massani bu intervalda topish usuli hozirgacha mavjud bo'lgan barcha usullar orasida eng anig'i hisoblanadi.

Qoldiq guruhlarini aniqlash usuli bilan molekulyar massani topish. Agar chiziqsimon polimer zanjiri oxirlarida miqdori kimyoviy usullar yordamida aniqlanishi mumkin bo'lgan guruhlar bo'lsa, kimyoviy tahlil ma'lumotlari asosida polimerning o'rtacha adadiy molekulyar massasini hisoblab chiqarish mumkin:

$$Mn = \frac{Z}{n_2}$$

Bunda Z – har bir makromolekuladagi qoldig‘i; guruhlar soni; $n_2 - 1$ gramm namunadagi qoldiq guruhlarining gramm-ekvivalent soni.

Bu usul yordamida molekulyar massasi 20000 gacha bo‘lgan polimerlarning molekulyar massasini aniqlash mumkin.

Molekulyar massasi juda yuqori bo‘lgan polimerlardagi qoldiq guruhlar konsentratsiyasi shunchalik kamayib ketadiki, uni bu usul yordamida aniq o‘lchab bo‘lmaydi. Bunday kamchilikdan qat‘iy nazar, bu usul kondensatsion usul bilan olingan polimerlarning molekulyar massasini aniqlashda juda muhim rol o‘ynaydi. Kondensatsion usul bilan olingan polimerlar tarkibida ko‘pincha kislotali yoki ishqoriy xarakter hamda kuchli reaksiya qobiliyatga ega funksional guruhlar bo‘ladi. Misol tariqasida poliefirlarning karboksil guruhlarini yoki poliamidlarning amin guruhlarini keltirish mumkin. Bunday guruhlar, ayniqsa, titrlash bilan juda oson aniqlanadi. Chiziqsimon kondensatsion polimerlarning molekulyar massasi odatda 20000 dan kam bo‘ladi. Shuning uchun bunday polimerlarning molekulyar massalarini ushbu usul bilan aniqlash ancha qulaydir. Qoldiq guruhlarini aniqlash usuli bilan faqat molekulyar massalargina aniqlanmay, balki polimerning tarmoqlanganlik darajasi ham aniqlanadi.

Masalan, polimer tarmoqlangan zanjirga ega bo‘lsa, kimyoviy analiz yordamida qoldiq guruhlarining umumiy sonini va osmometriya usulida polimerning o‘rtacha son molekulyar massasini o‘lchash bilan bitta makromolekulaga to‘g‘ri keluvchi qoldiq guruhlar sonini hisoblab chiqarish mumkin. Shunday usul bilan topilgan qoldiq guruhlar soni polimerning tarmoqlanish darajasi o‘lchami bo‘lib hisoblanadi. Juda kam polimerlarninggina molekulyar massasi bu usul bilan aniqlanadi.

Kam qo‘llanilishiga qaramay bu usul qator afzalliklarga ega. Birinchidan, bu usul oddiy bo‘lgani uchun murakkab va qimmatbaho asboblardan talab etilmaydi. Ikkinchidan, bir necha konsentratsiyalardagina o‘lchab olingan qiymatlarni ekstrapolyatsiya qilishning o‘zi kifoya. Cheksiz suyultirishgacha o‘lchashning hojati yo‘q. Uchinchidan, bu usulni molekulyar massasi 20000 dan kam bo‘lgan namunalardan uchun qo‘llash qulay.

O‘rtacha vazniy molekulyar massani aniqlash. Sedimentatsiya yordamida molekulyar massani aniqlash. Ma‘lumki, suspenziyadagi zarrachalar vaqt o‘tishi bilan o‘zining og‘irlik kuchi ta‘sirida cho‘kadi, ya‘ni sedimentatsiya hodisasi yuz beradi. Sedimentatsiya tezligini o‘lchab, suspenziyadagi zarracha massasini hisoblab chiqarish mumkin. Polimer mak-

romolekulasi massasi nisbatan juda kichik bo'ladi. Shuning uchun yerga tortish kuchidan o'n yoki yuz marta ortiq markazdan qochish kuchi maydoni hosil qilingandagina bu zarrachalarning sedimentatsiyasini kuzatish mumkin. Buning uchun "muvozanat" va "tezlik" ultrasentrifugasidan foydalaniladi. Bu ikki ultrasentrifuga orasidagi asosiy farq hosil bo'layotgan markazdan qochuvchi kuchning qiymatidan iborat. Markazdan qochuvchi kuch "muzozanat" ultrasentrifugasida og'irlik kuchidan 20000 marta, "tezlik" ultrasentrifugasida esa bir necha 100 marta ortiq bo'ladi. Molekulyar massani "muvozanat" ultrasentrifuga yordamida aniqlashda polimer eritmasi makromolekulalarining maxsus idishda sedimentatsiyalanish tezligi bilan diffuziyalanish tezligi orasida muvozanat qaror topguncha sentrifuga ishlatiladi. Sedimentatsion muvozanat olingandan so'ng kuzatilayotgan konsentratsiya gradienti (aylanish o'qidan turli masofadagi polimer eritmasi konsentratsiyasining o'zgarishi) monoxromatik nurning absorbiyanish yoki sinish ko'rsatkichining o'zgarishi bilan o'lchanadi. Birinchi usulda konsentratsiya absolyut birliklarda o'lchanadi va molekulyar massa quyidagi tenglamaga binoan hisoblab chiqariladi:

$$M_w = \frac{2RT \ln \frac{c_2}{c_1}}{(1 - \nu p) W^2 (x_2^2 - x_1^2)}$$

Bunda W – sentrifuganing burchak tezligi, radian/sek; ν – erigan moddaning parsial solishtirma hajmi; p – erituvchining zichligi; x_1 va x_2 – aylanish o'qigacha bo'lgan masofa, sm; c_1 va c_2 – x_1 va x_2 nuqtalardagi konsentratsiya.

Muvozanat ultrasentrifugasi yordamida o'lchanadigan molekulyar massalar 5000-100000 intervalda bo'ladi, bunda tekshirilayotgan eritmalarining konsentratsiyasi 0,01 foizdan oshmasligi kerak.

Bu usul bilan sedimentatsion muvozanatni aniqlash uchun juda ko'p vaqt talab etiladi. Masalan, namunaning molekulyar massasi 10^5 dan ko'p bo'lsa, muvozanat qaror topishi uchun bir necha kundan boshlab, bir necha haftagacha vaqt kerak bo'ladi. Shuning uchun molekulyar massasi yuqori bo'lgan polimerlar uchun "tezlik" ultrasentrifugada sedimentatsiya tezligini o'lchash qulay. Bu o'lchashlar faqat bir necha soat vaqtni oladi. Molekulyar massa quyidagi tenglama bilan topiladi:

$$M = \frac{RTS}{(1 - \nu p)D}$$

Bunda T – absolyut temperatura; R – gaz doimiyligi; v – eritilgan modaning porsial solishtirma hajmi; S – sedimentatsiya konstantasi.

Diffuziya konstantasi D bosh asbobda aniqlanadi. Bu tenglamadan foydalanilganda B va O ning konsentratsiyaga bog‘liqligini hisobga olish shart. Shuning uchun bu qiymatlar eritmaning turli konsentratsiyalarida aniqlanadi va qolgan qiymatlari aniqlangan qiymatlarni nol konsentratsiyagacha ekstrapolyatsiya qilib topiladi.

Bu tenglama bo‘yicha hisoblab chiqarilgan molekulyar massa aralashgan o‘rtacha molekulyar massadir, chunki sedimentatsiya va diffuziya doimiyligi alohida-alohida aniqlanadi.

Molekulyar massani nur yoyish usuli bilan aniqlash. Ma’lumki, yorug‘lik nuri tiniq muhitdan o‘tganda qisman tarqaladi. Toza suyuqliklar uchun bu tarqalish suyuqlik zichligining issiqlik fluktuatsiyasi bilan bog‘liq. Polimerlarning suyultirilgan eritmasida nur tarqalishining bu effektlari konsentratsiya fluktuatsiyasi bilan yuzaga keladi, bu esa o‘z navbatida, sinish ko‘rsatkichining o‘zgarishiga olib keladi.

Erituvchi zichligining fluktuatsiyasi ham bo‘ladi, lekin u juda kichikdir. Demak yuqorida aytilganlar va Eynshteyn nazariyasiga asoslanib, tarqalgan nur intensivligining molekula qiymati hamda shakliga bog‘liqligini ko‘rsatdi.

Tushayotgan nurning to‘lqin uzunligi polimer molekulasi o‘lchamidan kichik bo‘lgan holni ko‘raylik. Bu holda erigan modda molekularining nur tarqalishining nuqtaviy markazi deb qarash mumkin, qarash burchagining qandayligidan qat’iy nazar, tarqalgan nur bir xil intensivlikka ega bo‘ladi. Bunda molekulyar massa tarqalgan nurning absolyut intensivligini hisoblab chiqarish bilan topiladi.

Odatda tarqalgan nur intensivligi τ loyqalik qiymati bilan ifodalanadi. Yorug‘lik nuri ma’lum konsentratsiyali eritmadan o‘tayotganda nurning tarqalishi natijasida nur kuchsizlanadi. Nurning kuchsizlanish koeffitsienti loyqalik qiymatiga teng:

$$\tau = \frac{HC}{RT \left(\frac{\partial}{\partial C} \right)}$$

Bunda τ – eritmaning loyqaligi; $\partial/\partial C$ – konsentratsiya o‘zgarishi bilan osmotik bosimning o‘zgarishi; C – konsentratsiya.

$$H = \frac{32\pi^2 n^2}{3N_0 \lambda^4} \left(\frac{\partial \pi}{\partial C} \right)^2$$

bu formuladagi λ — nurning to'liqin uzunligi; N_0 —Avagadro soni; $\partial \pi / \partial C$ — konsentratsiya o'zgarishi bilan eritma sinish ko'rsatkichining o'zgarishi.

Bu tenglamadan τ ning qiymati osmotik bosim va konsentratsiya gradientiga teskari bog'liqligi ko'rinib turibdi.

Polimer eritmasining osmotik bosimini quyidagi tenglama bilan ifodalash mumkinligi ko'rsatib o'tilgan:

$$\pi = \frac{RT}{M} C + BC^2$$

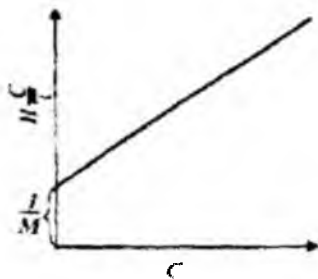
Bundan $\frac{\partial \pi}{\partial C} = \frac{RT}{M} + 2BC$

$\frac{\partial \pi}{\partial C}$ ifodani $\tau = \frac{HC}{\frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \pi}{\partial C} \right)}$ ga qo'ysak,

$$\frac{HC}{\tau} = \frac{1}{M} + \frac{2BC}{RT}$$

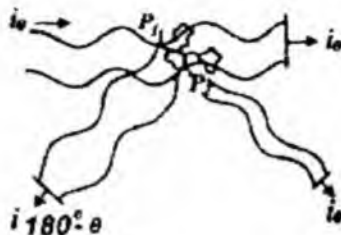
Bu tenglama to'g'ri chiziq tenglamasidan iborat. HC / τ va C ni koordinatalarga qo'ysak, polimerning molekulyar massasini grafik usulda topish mumkin (9.4-rasm).

Rasmda ko'rsatilganidek grafik tuzib, HC / τ ning $C \rightarrow 0$ dagi $1/M$ ga teng bo'lgan qiymati topiladi. Amalda HC / τ ni hisoblab chiqarish uchun τ ning bir necha konsentratsiyadagi qiymati bilan $\partial \pi / \partial C$ ni o'lchash shart. Polimer eritmaları uchun τ (nurning kuchsizlanish koeffitsienti) juda kichik bo'lgani uchun eritmadan o'tayotgan nur intensivligining qancha kamayganligini o'lchash o'rniga, odatda, tushayotgan nurga nisbatan 90° burchak ostida tarqalayotgan nur intensivligi aniqlanadi. Buning uchun fotoko'paytgichli fotometrlar ishlatiladi, $\partial \pi / \partial C$ ning qiymati $n - n_0 / C$ ning qiymati bilan almashtirilishi mumkin, chunki $Cn - n_0$ ayirmaga proporsional.



9.4-rasm. Yuqori modda eritmalarida $\frac{H}{c}$ ning C ga bog'liqligi.

Polimerlarning polimerlanish darajasi 500 dan kichik bo'lgan, ya'ni polimerning har bir molekulasini nur tarqalishining nuqtaviy manbai deb qaralgan taqdirdagina bu usul bilan molekulyar massasini topish mumkin. Agar polimer molekulasining o'lchami bilan tushayotgan nurning to'liq uzunligi teng bo'lsa, birgina makromolekulaning turli nuqtalari turlicha nur tarqatadi. Tarqalgan nurlarning intensivligi interferensiya tufayli kamayadi va makromolekulalarning turli nuqtalarida singandan keyin tarqalayotgan nurlar orasidagi faza farqi ortishi bilan kuzatish burchagi θ ortib boradi.



9.5-rasm. Polimer molekulasining o'lchami bilan nurning to'liq uzunligi teng bo'lgan makromolekulaga tushgan nurning tarqalishi.

9.5-rasmda yorug'lik nuri tushayotgan polimer makromolekulasi ko'rsatilgan; makromolekulaning P_1 va P_2 nuqtalarida nur tarqaladi. $\theta = 0$ bo'lganda polimerga tushayotgan nurning fazasi makromolekulan-

ing qanday nuqtasidan sinib tarqalayotganidan qat'i nazar, qaytayotgan nurlarning fazalari bilan bir xil bo'ladi.

Makromolekulaga tushayotgan nur intensivligi makromolekulada singandan keyin tarqalayotgan nur intensivligidan ortiq bo'ladi. Burchak asimmetriyasini bilish $HC/\tau = 1/M + 2BC/RT$ tenglamaga tuzatishlar kiritish imkonini beradi, bu esa molekulyar massaning aniq qiymatlarini olishga imkon beradi. Bundan tashqari, burchak asimmetriyasi eritmadagi polimer makromolekulasining shakli to'g'risida ham ma'lumotlar beradi.

9.3. Vizkozometrik usul bilan molekulyar massani aniqlash

Suyultirilgan eritmalarda qovushqoqlikni o'lchash orqali polimerlarning molekulyar massasini topish eng oddiy va keng tarqalgan usul hisoblanadi. Shtaudingerning polimer molekulyar massalari bilan suyultirilgan eritma qovushqoqliklari orasidagi bog'lanishni aniqlash ustida olib borgan ishlari bu usuldan foydalanishning boshlanishiga sabab bo'ldi:

$$\frac{\eta_{sol}}{C} = K_m M; \text{ bundan } M = \frac{\eta_{sol}}{K_m C}$$

Bunda $C=100 \text{ sm}^3$ hajmdagi grammda ifodalangan konsentratsiya.

Agar eritmaning ma'lum konsentratsiyadagi solishtirma qovushqoqli-gi eksperimental aniqlangan hamda K_m ma'lum bo'lsa, bu tenglamadan polimerning molekulyar massasi hisoblab chiqariladi.

Molekulyar massani bu tenglamadan aniqlash uchun zarur bo'lgan K_m ning qiymatini qandaydir boshqa usul, masalan, osmometrik yoki qoldiq guruhlarni aniqlash usuli bilan polimer molekulyar massasini o'lchash orqali topish mumkin.

Juda ko'p tekshirishlar Shtaudinger tenglamasi bilan faqat ma'lum chegaradagi molekulyar massalarni (500 dan 100000 gacha) aniqlash mumkinligini ko'rsatdi.

Yaxshi natija olish uchun qovushqoqlik juda suyultirilgan eritmalarda o'lchanishi kerak, ya'ni eritmaning konsentratsiyasi nolga intilishi hamda K_m doimiyli-gi berilgan erituvchi uchun ma'lum bo'lishi kerak. Ammo bu shartlarning bajarilishiga qaramay, real hollarda polimer makromolekulasining tayoqsimon emasligi va uning erituvchi molekulasi bilan ta'sirlashishi natijasida K_m ning qiymati qisman o'zgaradi.

Shtaudinger tenglamasining to'liq tahlili hamda bu tenglamaning salbiy tomonlari tegishli mavzuda berilgan. Bu tenglama faqatgina qattiq tayoqsimon zarrachalar uchun chiqarilganligi uchun ham noto'g'ri natija olinadi. Real polimer molekullari esa o'zining qayishqoqligi tufayli eritmada turli konformatsiyalarda bo'lishi mumkin. Shuning uchun ham tajribadan qoniqarli natijalar olish maqsadida tenglamaga o'zgartirishlar kiritish taklif qilingan. Shtaudinger tenglamasiga doimiy qo'shimcha a'zo kiritiladi va tenglamadagi η_{sol}/C ga xarakteristik qovushqoqlik $[\eta]$ ishlatiladi:

$$[\eta] = K_m M + y$$

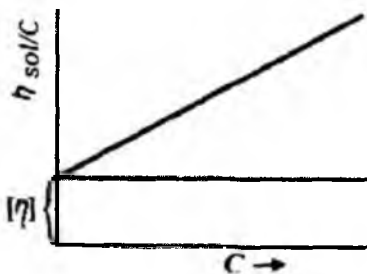
y – erituvchitabiatigabog'liq.

Xarakteristik qovushqoqlik quyidagi formuladan topiladi:

$$[\eta]_{\lim C \rightarrow 0} = \eta_{sol}/C$$

Xarakteristik qovushqoqlikni eksperimental aniqlash uchun η_{sol}/C ning C ga bog'liqlik grafisini chizib η_{sol}/C ning qiymatini $C \rightarrow 0$ gacha ekstrapolyatsiya qilish kerak (9.6-rasm). Bu to'g'ri chiziqning ordinata o'qidan kesgan bo'lagi xarakteristik qovushqoqlikning qiymatidir.

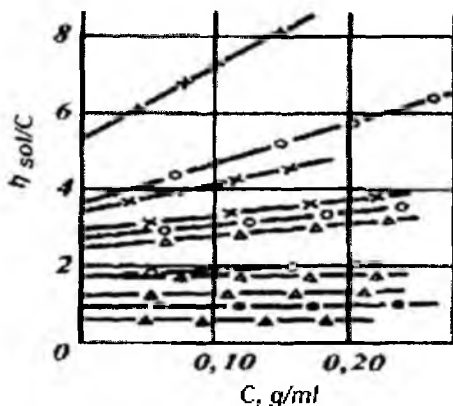
Xarakteristik qovushqoqlik polimer alohida-alohida makromolekulagacha disperslangan cheksiz suyultirilgan eritmaning qovushqoqligini ko'rsatadi. Shuning uchun η ning qiymati alohida makromolekulaning oqimga ko'rsatgan gidrodinamik qarshiligini belgilaydi, deb hisoblash mumkin.



9.6-rasm. Xarakteristik qovushqoqlikni aniqlash grafigi.

Makromolekula qancha uzun bo'lsa, ularning oqimga ko'rsatuvchi gidrodinamik qarshiligi shuncha ko'p bo'ladi. Bundan shu narsa kelib chiqadiki, xarakteristik qovushqoqlik bilan erigan polimer zanjirining uzunligi orasida bog'lanish bo'lishi kerak.

Haqiqatan ham bir xil kimyoviy tuzilishga ega bo'lib, molekulyar massalari farq qiladigan polimer eritmaları uchun xarakteristik qovushqoqlikning qiymati turlicha bo'ladi. Agar polimerning molekulyar massasi katta bo'lsa, qovushqoqlik ham katta bo'ladi. 9.7-rasmda divinil kauchugining benzoldagi turli fraksiyalari eritmalarining qovushqoqligi keltirilgan.



9.7-rasm. Divinil kauchugning benzoldagi eritmaları turli fraksiya qovushqoqligi: x - 20°Cda; o - 40°Cda, Δ -60°Cda polimerlangan namunalar.

Xarakteristik qovushqoqlikka erituvchining tabiati ham katta ta'sir ko'rsatadi. Qovushqoqlikning tabiati haqidagi hozirgi zamon fikrlariga binoan zanjirlar turli erituvchilarda turli konformatsiyaga ega bo'lishi mumkin, mana bu hol turli erituvchilardagi polimer eritmaları qovushqoqligining turlicha bo'lishiga sabab bo'ladi. Agar erigan polimer zanjiri bir erituvchida sharsimon shaklda, ikkinchi erituvchida chiziqsimon shaklda bo'lsa, birinchi holdagi gidrodinamik qarshilik ikkinchi holdagi gidrodinamik qarshilikka nisbatan kam, ya'ni birinchi erituvchidagi polimer eritmasining xarakteristik qovushqoqligi ikkinchi erituvchidagi polimer erituvchisi qovushqoqligiga nisbatan kam bo'ladi.

Bu tenglamadan molekulyar massani aniqlash uchun tenglamadagi K va α konstantalarni topish zarur. 9.1-jadvalda K va α si ma'lum bo'lgan to'g'ri chiziq tenglamalariga misollar keltirilgan.

Qo'shimcha a'zoli to'g'ri chiziq tenglamalari Shtaudinger tenglamasiga qaraganda bir xil molekulyar massa intervalini o'z ichiga olsa ham, birmuncha aniq natijalar beradi. Bunday tenglamalarning eng katta kamchiligidan biri Shtaudinger tenglamasi uchun xarakterli bo'lgan universal doimiylikning yo'qligidir.

Hozirgi vaqtda molekulyar massani topish uchun ko'pchilik hollarda quyidagi umumiy ko'rinishga ega bo'lgan empirik tenglamadan foydalaniladi:

$$[\eta] = K_m M^\alpha$$

Bunda K_m – bir polimergomologik qatordagi polimerlarning ma'lum erituvchidagi eritmasi uchun doimiy koeffitsient;

α – eritmadagi makromolekula shaklini xarakterlovchi qiymat.

Agar $\alpha = 1$ bo'lsa, bu tenglama Shtaudinger tenglamasiga o'xshash tenglamaga o'tadi. Polimerlar molekulyar massasini $[\eta] = K_m M^\alpha$ tenglama yordamida aniqlash uchun polimerning biror erituvchidagi eritmaları uchun K_m va aning qiymatini bilish zarur. To'g'ri chizikli viskozimetrik tenglama tarkibiga kiruvchi bu koeffitsientlarning qiymati ko'pchilik polimerlar uchun ma'lum.

9.1-jadval.

Chiziqsimon polimerlarning viskozimetrik usulda molekulyar massasi topiladigan tenglamalar

Polimer	Erituvchi	Temperatura °C	Tenglama
Sellyuloza	Mis-ammiak eritmasi	25	$[\eta] = 0,85 * 10^{-4} * M^{0.81}$
Atsetil sellyuloza	Atseton	25	$[\eta] = 1,49 * 10^{-4} * M^{0.82}$

Atsetobutirat-sellyuloza	Atseton	25	$[\eta]=1,37 * 10^{-4} * M^{0,83}$
Poliizobutilen	Diizobutilen	20	$[\eta]=3,6 * 10^{-4} * M^{0,64}$
Poliizopren	Toluol	—	$[\eta]=5,02 * 10^{-4} * M^{0,67}$
Butadienstirol sopolimeri	Toluol	30	$[\eta]=5,4 * 10^{-4} * M^{0,66}$
Polistirol	Toluol	30	$[\eta]=1,49 * 10^{-4} * M^{0,62}$
Polimetilmetakrilat	Benzol	25	$[\eta]=1,49 * 10^{-4} * M^{0,76}$
Polivinilatsetat	Atseton	50	$[\eta]=2,8 * 10^{-4} * M^{0,67}$
Polivinil spirt	Suv	50	$[\eta]=5,9 * 10^{-4} * M^{0,67}$
Poli- ϵ -amino-kaprolaktam	40%li H_2SO_4	—	$[\eta]=24 * 10^{-4} * M^{0,54}$
Naylon	Chumoli kislota	—	$[\eta]=11 * 10^{-4} * M^{0,072}$

Tajriba yo'li bilan molekulyar massa quyidagicha topiladi: 0,5; 0,2; 0,1; 0,05 foiz konsentratsiyali polimer eritmaları tayyorlanadi va avvalgi bobga keltirilgan quyidagi formula bo'yicha bu eritmaların nisbiy qovushqoqligi aniqlanadi:

$$\eta_{nisbiy} = \frac{\tau}{\tau_0}$$

Birinchi konsentratsiyadagi eritmaning nisbiy qovushqoqligini katta rezervuarli Ubbeloid viskozimetrida o'lchash qulay. Viskozimetr rezervuari tekshirilayotgan eritmani o'zida turli konsentratsiyalargacha suyultirilishiga xizmat qiladi.

Olingan ma'lumotlar asosida η_{sol} va η_{sol}/C hisoblab chiqariladi. So'ngira η_{sol}/C ning C ga bog'liqlik egri chizig'i chiziladi va u ordinata o'q bilan kesishguncha ekstrapolyatsiya qilinadi. Shunday qilib, topilgan xarakteristik qovushqoqlik qiymatidan molekulyar massa hisoblab chiqariladi.

Molekulyar massani topishdan avval K_m va α konstantalarni bilish kerak. Ammo bir qator hollarda, masalan, chiziqsimon polimerlarni sintez qilishda bu konstantalar noma'lum bo'ladi. Bunday hollarda eng avval K_m va α ni aniqlab olish lozim. Bu konstantalarning qiymatlari polimerni bir necha fraksiyalarga bo'lish va uning ayrim fraksiyalari xarakteristik qovushqoqligi asosida topiladi. Bu fraksiyalarning molekulyar massasi osmotik bosim yoki nur tarqalishi usullari vositasida aniqlanadi.

9.4. Polimerlarning polidispersligi va molekulyar massaviy taqsimlanishi

Yuqori molekulyar birikmalarning past molekulyar moddalardan farq qiluvchi asosiy xususiyatlaridan biri ularning katta molekulyar massaga ega bo'lishidir. Molekulyar massa polimerlar uchun eng muhim konstanta bo'lib, har bir yuqori molekulyar birikmaga to'la ta'rif berish uchun zarurdir.

Polimerlarni qayta ishlash va ularni ekspluatatsiya qilish jarayoni vaqtida sodir bo'luvchi o'zgarishlarni molekulyar massa orqali aniqlash mumkin. Molekulyar massa moddaning oquvchanlik temperaturasi chegarasi – bo'kish va eruvchanlik kabi xossalarni belgilaydi. Molekulyar massasining qiymati polimerlarning mexanik xossalari, jumladan, pishiqligi, deformatsiyalanishi va elastikligiga katta ta'sir ko'rsatadi.

Past molekulyar birikmalarning molekulyar massasi haqidagi oddiy va aniq tushunchalar yuqori molekulyar birikmalarda murakkablashadi. Chunki bu sinf moddalari o'ziga xos xossalarga, jumladan, polidisperslikka ega.

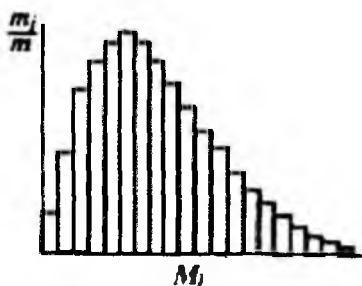
Polidisperslikni o'rganish katta nazariy va amaliy ahamiyatga ega. Polidisperslik polimerlanish yoki polikondensatlanish reaksiyalari mexanizmiga, uning tugallanishiga, polimerning qayta ishlanish usuliga, uning destruksiyasiga va eskirishiga bog'liq.

Tajribalarda polidisperslik polimerni fraksiyalarga ajratish yo'li bilan aniqlanadi. Fraksiyalarga ajratish ikki tipga bo'linadi: preparativ fraksiyalash, bunda fraksiyalar ajratib olinib, ularning xossalari tekshiriladi; analitik fraksiyalash, bunda alohida fraksiyalar ajratib olinmay turib taqsimlanish egri chizig'i olinadi.

Fraksiyalab cho'ktirish, fraksiyalab eritish, fraksiyalab taqsimlash va boshqalar preparativ fraksiyalash deyiladi. Turbudimetrik titrlash, ul-

trasentrifugalash sedimentatsion muvozanatni aniqlash, nur tarqalishini o'rganish kabilar analitik fraksiyalashning eng muhim usullari hisoblanadi.

Yuqorida aytilgan usullarning deyarli barchasi polimerlarning eruvchanligiga asoslangandir. Ma'lumki, polimerga ma'lum miqdorda erituvchi quyilsa, past molekulyar massaga ega bo'lgan polimer gomologlari birinchi navbatda eritmaga o'tadi. Agar polimer eritmasiga cho'ktiruvchi qo'shilsa, yuqori molekulyar massaga ega bo'lgan fraksiyalar avval cho'kadi. Fraksiyalar sonining ortishi bilan polimerni ajratish aniqligi ortadi. Odatda polimerlar yigirma-o'ttiz fraksiyaga bo'linadi. Shuni esda tutish kerakki, eritib hamda cho'ktirib fraksiyalarga ajratish orqali tarkibida bir xil uzunlikka ega bo'lgan molekulalar bor fraksiyalarni ajratib olish mumkin emas, chunki zanjir uzunliklari orasidagi farqning kamayishi bilan eruvchanlik orasidagi farq juda kamayib ketadi.



9.8-rasm. Polimerning molekulyar massa jihatidan taqsimlanishi.

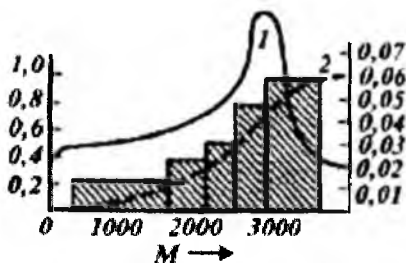
Polimerning polidispersligi odatda grafik shaklda beriladi, chunki bu usul fraksiyalash natijalarini juda yaxshi ko'rsatadi (9.8-rasm).

Fraksiyalashda olingan ma'lumotlar bo'yicha molekulyar massaning taqsimlanish egri chizig'ini chizish uchun ordinata o'qiga har bir fraksiya og'irligining polimer og'irligiga nisbati m_i/m , absissa o'qiga shu fraksiyaning molekulyar massasi M_i qo'yiladi.

Bunda har bir fraksiyaga to'rt burchak to'g'ri keladi. U M_{i-1} dan M_i gacha molekulyar massaga ega bo'lgan makromolekulalarning nisbiy massa qismini bildiradi.

9.9-rasmdako'rsatilgan integral taqsimlanish egri chizig'i deb ataladigan egri chiziq shu polimer gomologlarining og'irlik qismlarini nisbiy

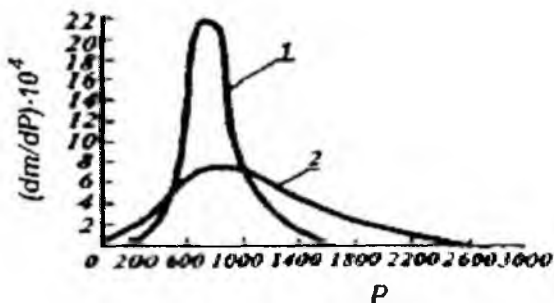
taqsimlanishini ko'rsatadi. Integral taqsimlanish egri chizig'i differensiallanadi va bu differensial bilan $M, 1/m, dmi/dM$ koordinatalar yordamida differensial taqsimlanish egri chizig'i chiziladi. Eksperimental ma'lumotlarga asoslanib tuzilgan differensial taqsimlanish egri chizig'i integral egri chiziq kabi polimerning molekulyar massasi jihatidan taqsimlanishini juda yaxshi ko'rsatadi.



9.9-rasm. Fraksiyalanishning grafik orqali ifodalanishi. 1. Taqsimlanishning differensial egri chizig'i; 2. Taqsimlanishning integral egri chizig'i.

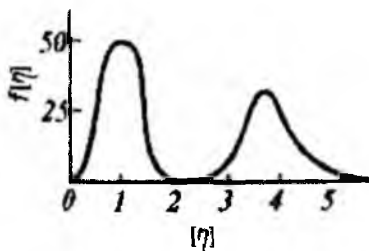
Bu misolda o'rtacha polimerlanish darajasi 800 ga teng.

9.10-rasmda turli polimerlar uchun differensial taqsimlanish egri chiziqlari berilgan. Odatda taqsimlanish egri chizig'i bitta maksimumga ega, ammo ikkita maksimumga ega bo'lgan hollar ham ma'lum. Masalan, ma'lum sharoitda olingan politsiklogeksilmetakrilatning taqsimlanish egri chizig'i ikkita maksimumga ega (9.11-rasm).



9.10-rasm. Nitrosellyuloza va polistirolning molekulyar massa jihatidan taqsimlanishi:

1. Nitrosellyuloza; 2. Polistirol.



9.11-rasm. Polisiklogeksilmetakrilatning taqsimlanish egri chizig'i.

Nazorat savollari va topshiriqlar:

1. Polimerlarning molekulyar massalarini boshqa moddalarnikidan qanday farqlash mumkin?
2. Polimerlarda turli xil molekulyar massalarning bo'lishi va ularning bir-biridan farqlanishi nimaga bog'liq?
3. Polimerlarning qovushqoqligi asosida qaysi molekulyar massani aniqlash mumkin bo'ladi?
4. Polimerlarning molekulyar massalari va molekulyar-massaviy taqsimlanishining ahamiyati nimalardan iborat?
5. Polimerlar dispersligi nima? Polidisperslik polimerlarning fizik-mexanik xossalriga qanday ta'sir ko'rsatadi?
6. O'rtacha adadiy, o'rtacha massaviy va o'rtacha vazniy molekulyar massalar nima?
7. Nima uchun polimerlarning molekulyar massasi o'rtacha qiymatda olinadi?
8. O'rtacha adadiy va o'rtacha massaviy molekulyar massa qiymati qanday usullar yordamida aniqlanadi?
9. O'rtacha vazniy molekulyar massani qanday usullar yordamida aniqlanadi?
11. Osmometriya usulining mohiyati qanday?
12. Molekulyar massani turli usulda aniqlashning chegarasi qanaqa?
13. Viskoziometrik usul bilan molekulyar massa qanday aniqlanadi?
14. Sedimentatsiya hodisasi nima?
15. Molekulyar massani aniqlashning turli usullarini afzalliklari va kamchiliklari nimadan iborat?

X BOB. POLIMERLARNING MUHIM TURLARI

10.1. Sellyuloza va uning hosilalari

Sellyuloza tabiatda eng ko'p tarqalgan tabiiy polimerdir. U barcha o'simliklar hujayralarining asosiy qismini tashkil qiladi. Daraxt va o'simliklar og'irligining 60% i sellyulozadan iborat. Paxta, zig'ir, kanop tolalari esa asosan sellyulozadan iborat bo'ladi (ularning tarkibida 10 foiz va hatto bundan ham kam boshqa moddalar bo'ladi). Sanoatda sellyuloza asosan daraxtdan olinadi va u yog'och sellyulozasi deb ataladi.

Olingan sellyuloza sulfit sellyuloza deb ataladi. Uning tozaligi 94-98% atrofida bo'ladi. Eng toza sellyuloza sanoatda paxta lintidan olinadi. Lint tarkibida 96 foizgacha sellyuloza bo'ladi. Lintdan toza sellyuloza olish uchun u ishqorning 1.5 foizli eritmasida 3-10 atmosfera bosimi ostida 3-6 soat qaynatiladi va gipoxlorit eritmasi yoki vodorod peroksid bilan oqartiriladi. Bunday usul bilan tozalangan paxta linti tarkibida 98-99% sellyuloza bo'ladi. U tozalash jarayonidan keyin ham o'zining dastlabki tola shaklini saqlaydi. Sanoatda qayta ishlash uchun zarur bo'lgan sellyulozaning tozaligi 94% dan yuqori bo'lishi shart. Sellyulozaning barcha xossalari polimerlanish darajasi va makromolekulalarining o'zaro joylashishiga bog'liq.

Sellyuloza oddiy sharoitda shishasimon holatda bo'lib, uning yuqori elastik holatga o'tish temperaturasi parchalanish temperaturasidan baland. Shuning uchun qizdirilganda 200° C atrofida yumshashga ulgurmay parchalanib ketadi. Sellyuloza organik erituvchilarning hech birida erimay, faqat mis-ammiak eritmasi va to'rtlamchi ammoniy gidroksidlarda qisman eriydi. Sellyuloza mineral kislotalar va rux vismut, surma, titan, simob va qo'rg'oshin xloridlarning to'yingan eritmalarida ham eriydi. Lekin bu erituvchilar ta'sirida makromolekulalar destruksiyanib, sellyulozaning molekulyar massasi ancha kamayib ketadi.

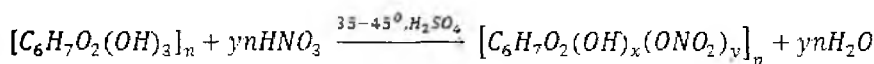
Yog'och va paxta lintidan ajratib olingan sellyulozadan sanoatda har xil yangi polimerlar sintez qilinadi. Masalan, sellyulozani ishqor eritmasida eritib, undan ishqoriy sellyuloza olinadi. Unga uglerod sulfid ta'sir ettirilsa, sellyuloza ksantogenati hosil bo'ladi. Sellyuloza ksantogenati sun'iy tola va tiniq parda olish uchun ishlatiladi. Yog'och sellyulozasidan

olingan bu tolalar gidrat selluloza tolasi yoki viskoza deb yuritiladi. Bu sellulozadan tayyorlangan pardalar esa sellofan deyiladi.

Agar sellulozani rux xlorid eritmasi bilan aralastirib, yuqori bosimda presslansa, u fibraga aylanadi. Bu fibralar pishiq va mustahkam bo'lib, suvda yomon bo'kishi tufayli ulardan turli buyumlar tayyorlanadi.

Bulardan tashqari sellulozaga turli kislotalar ta'sir ettirib, murakkab va oddiy efirlar olinadi. Masalan, sellulozaga nitrat kislota ta'sir ettirilib, nitrosellyuloza, sirka anhidrid ta'sir ettirilib esa atsetatsellyuloza olinadi. Bu efirlar asosida sanoatda sintetik tolalar, pardalar va plastmassalar olinib, ulardan turli gazlamalar to'qiladi va buyumlar tayyorlanadi.

Nitrosellyuloza. Nitrosellyuloza sellulozaning nitrat kislota bilan hosil qilgan murakkab efiri bo'lib, eng birinchi plastmassadir. Sellulozani nitratlashdan oldin aktivlash lozim. Aktivlash tolalardagi chigallarni yozish va sellulozaning tarkibida atigi 1,5% nam qolguncha quritishdan iborat. Odatda tolaning chigali turli mashinalarda yoziladi. Nitrolash uchun boshlang'ich xomashyo sifatida paxta linti olinadi. Unga nitrolovchi aralashma, ya'ni nitrat kislota, azot oksidlari va sulfat kislota aralashmasi ta'sir ettiriladi. Reagentlarning o'zaro nisbati olinadigan nitrosellyuloza oldiga qo'yiladigan talabga muvofiq bo'ladi. Agar nitrosellyuloza plastmassa (sellyuloid) tayyorlash uchun mo'ljallangan bo'lsa, aralashma quyidagi nisbatda tayyorlanadi: nitrat kislota 18-21%, azot oksidlari 5% dan kamroq, sulfat kislota 55-60% atrofida va suv 16,5-20,0%. Tutunsiz porox olishda ishlatiladigan nitrosellyulozani hosil qilish uchun ishlatiladigan aralashmaning tarkibi: 20-30% nitrat kislota, 60-70% sulfat kislota va 5-10% suvdan iborat. Bunday tarkibdagi aralashmadan oldin reaktorga 1 qism sellulozaga 13-16 qism nitrolovchi aralashma to'g'ri keladigan qilib, faqat nitrolovchi aralashma quyiladi va 35-45°C da yaxshilab qoriladi. So'ngra har 1 qism aktivlashtirilgan sellulozaga 27-34 qism nitrolovchi aralashma hamda selluloza reaktorga birdaniga solinadi va 25 minut qoriladi. So'ngra nitrolangan selluloza sentrifuga yordamida nitrolovchi suyuqlikdan ajratib olinadi. Odatda reaksiya natijasida sellulozaning sulfoefirlari ham hosil bo'ladi, biroq bunday efirlar beqarorligi tufayli parchalanib ketadi, natijada sulfat kislota hosil bo'ladi. Sulfat kislota selluloza va uning efirlarini destruksiyaga uchratadi. Shuning uchun ham olingan nitrosellyuloza stabillash maqsadida oldin qaynoq suv bilan yuviladi, bunda sulfoefirlar parchalanib ketadi. Endi u nitrolovchi suyuqliklardan sovuq suv bilan yaxshilab yuvib tashlanadi. Nitrosellyulozaning hosil bo'lish reaksiyasi quyidagicha ifodalanadi:



Bunda $x + y = 3$ bo'lib, uning qiymati nitrolovchi aralashmadagi nitrat kislotaning miqdoriga bog'liq. Nitrosellyuloza nam holda saqlanadi va uzoq masofalarga jo'natiladi. Undagi namlik 30% gacha bo'ladir. Uning tarkibidagi suv halaqit bergan vaqtda darhol spirt bilan yuvib tashlanadi. Quruq nitrosellyuloza shiddatli yonish va portlash xususiyatiga ega bo'lib, uni saqlash va ishlatish qiyin. Shuning uchun uni saqlash va ishlatishda xavfsizlik texnikasi tadbirlariga rioya qilish talab qilinadi.

Sanoatning turli tarmoqlarida ishlatiladigan nitrosellyuloza azot miqdori va efirlanish darajasiga qarab, bir necha xilga bo'linadi. Masalan, tutunsiz porox olish uchun efirlanish darajasi (γ) 250-270 va tarkibida 11,5-14,5% azot bo'lgan nitrosellyuloza, sun'iy tola va kinolenta tayyorlash uchun efirlanish darajasi 200-240 va tarkibida 11,0-12,3 % azot bo'lgan nitrosellyuloza, plastmassalar (sellyuloid) tayyorlash uchun esa efirlanish darajasi 180-200 va tarkibida 10,5-11,0% azot bo'lgan nitrosellyuloza ishlatiladi.

Nitrosellyuloza oq tolasimon yengil polimer bo'lib, atseton, spirt, etilatsetat kabi suyuqliklarda yaxshi eriydi. U mexanik xossalari hamda suvni shimmasligi jihatidan sellyulozaning boshqa efirlaridan ancha ustun turaadi. Lekin nitrosellyulozaning asosiy kamchiligi uning yonuvchanligidir. Keyingi vaqtlarda nitrosellyuloza qo'llaniladigan ko'pgina sohalarda, jumladan, kinolenta, tola, lak tayyorlashda sellyulozaning boshqa efirlari ishlatilmoqda.

Hozirgi vaqtda nitrosellyulozadan asosan tutunsiz porox va plastmassalar tayyorlanadi. Sellyuloid boshqa plastmassalarga nisbatan ancha arzon va tashqi ko'rinishi jihatidan ham chiroyli. Sellyuloiddan turli shakl va hajmdagi listlar, turli diametr va uzunlikdagi trubalar, o'lchov asboblari ishlatiladigan sinmaydigan oynalar, hisoblash mashinalarining mexanizmlari, shkalalar, o'yinchoqlar, galantereya buyumlari va musiqa asboblari qismlari tayyorlanadi.

Nitrosellyulozadan a'lo sifatli laklar ham tayyorlanadi. Uning ba'zi muhim xossalari 10.1-jadvalda keltirilgan.

Izotrop nitrosellyuloza (sellyuloid)ning fizik-kimyoviy, mexanik va elektrik xossalari.

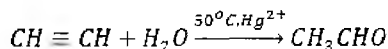
O'rtacha molekulyar massasi	150000-200000
Yonuvchanligi	juda tez yonadi
Solishtirma og'irligi, g/sm ³	1,40-1,60
Tarkibidagi azot miqdori, %	10,8-11,2
Efirlanish darajasi, γ	180-200
Issiqqa chidamliligi, Martens bo'yicha, °C	50
Cho'zilishga mustahkamligi, kg/sm ²	500-800
Nisbiy cho'ziluvchanligi, %	20-30
Qoldiq cho'ziluvchanligi, %	10-15
Elastiklik moduli, kg/sm ²	10000-12000
Qattiqligi, Brinel bo'yicha, kg/sm ²	6-10
Dielektrik doimiysi	5,5-6,0
Dielektrik isroflar burchak tangensi	0,025-0,5

Atsetilsellyuloza $[C_6H_7O_2(OH)_x(OCOCH_3)_y]_n$; $x + y = 3$ yoki $x=0$ va $y=3$.
Atsetilsellyuloza sellulozaning sirka kislota bilan hosil qilgan murakkab efiridir. Sanoatda sellulozani atsetillash uchun zarur bo'lgan sirka kislota yoki uning angidridi quyidagi usullar bilan olinadi:

a) suyultirilgan etil spirt eritmasini turli bakteriyalar ta'sirida achitish natijasida sirka kislota eritmasi hosil bo'ladi;

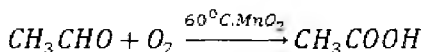
b) yog'ochni quruq haydash natijasida 10% sirka kislota hosil bo'ladi;

c) sirka kislota sanoatda asetilendan olinadi. Buning uchun oldin asetilenga Kucherov reaksiyasiga muvofiq suv ta'sir ettirib, sirka aldegid olinadi:

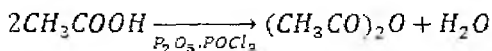


Bu reaksiya simob tuzlari katalizatorligida sodir bo'ladi. Agar asetilen 50°C da simob oksid eritilgan sulfat kislota orqali o'tkazilsa, sirka aldegid hosil bo'ladi. So'ngra sirka aldegid turli metall (marganes, temir, kumush,

vanadiy va boshqalar) oksidlari katalizatorligida 60°C da havo kislorodi bilan oksidlansa, sirka kislota hosil bo'ladi:



Sirka kislotaga suvni o'ziga tortuvchi turli moddalar, jumladan, fosfor oksidlari ta'sir ettirilsa, sirka anhidrid hosil bo'ladi:



Sellyulozani sirka anhidrid bilan atsetillashdan oldin aktivlashga to'g'ri keladi. Buninguchun selluloza alohida-alohida tolalargacha titiladi. So'ngra uning ustiga 40-50°C li sirka kislota quyiladi.

Atsetillash gomogen va geterogen sharoitda olib boriladi. Atsetil sellulozani gomogen sharoitda sintez qilish uchun 1 g sellulozani aktivlashga 40—50°C temperaturali sirka kislotadan 1ml sarf bo'ladi. Agar atsetillash metilencilorid ishtirokida olib borilsa, har 1 g sellulozani aktivlash uchun 0,4 ml sirka kislota sarf bo'ladi.

Atsetil sellulozani geterogen usul bilan sintez qilishda har 1 g sellulozani aktivlash uchun 45-50 °C temperaturadagi sirka kislotadan 13 ml sarf bo'ladi. Lekin aktivlash uchun olingan sirka kislotaning deyarli hammasi sentrifuga yordamida ajratib olinadi va qaytadan aktivlash jarayonida ishlatiladi. Gomogen usulda olingan atsetilsellyuloza atsetillovchi aralashmada reaksiyaning oxirigacha erigan holda bo'ladi, u turli moddalar ta'sirida cho'ktirib ajratib olinadi.

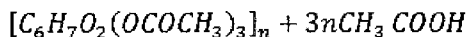
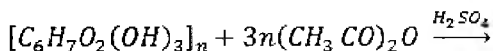
Geterogen usulda hosil bo'lgan atsetilsellyuloza reaksiya muhitda erimay, o'zining dastlabki tola shaklini saqlab qoladi. Sirka kislota ishtirokida selluloza quyidagicha atsetillanadi. Aktivlangan selluloza atsetilyatonga solinadi va ustiga atsetillovchi aralashma qo'shiladi hamda yaxshilab aralashtiriladi. Atsetillovchi aralashmaning tarkibi: 3 qism sirka anhidrid, 4 yoki 6 qism sirka kislota va 0,01 qism sulfat kislota. Sellyuloza bilan atsetillovchi aralashma o'zaro 1:10 nisbatda bo'lib, atsetillash jarayoni 35-40°C da 47 soat davom etadi. Reaksiya oxirida triatsetilsellyuloza hosil bo'ladi. Triatsetilsellyuloza aralashmada eriydi va aralashma quyuq qiyomsimon holatga o'tadi. Hosil bo'lgan qiyomsimon eritma 8-10% li sirka kislotaga quyilsa, triatsetilsellyuloza cho'kmaga tushadi va u filtrlash yo'li bilan ajratib olinadi. Uni yuvib, sirka va sulfat kislota qoldiqlari tozalanadi.

Odatda triatsetilsellyulozani qisman gidrolizlab, ikkilamchi atsetilsellyulozaga aylantiriladi. Buning uchun reaksiya oxirida olingan triatsetilsellyulozaning qiyomsimon eritmasiga suv va sulfat kislotaga qo'shiladi. Suvni shu miqdorda qo'shish kerakki, natijada eritmadagi sirka kislotaga konsentratsiyasi 92-95% gacha kamaysin. Sulfat kislotaga esa dastlabki sellyulozaga nisbatan 15% miqdorda qo'shiladi. Hosil bo'lgan reaksiya aralashma 40-45°C atrofida 12-14 soat saqlanadi, bunda triatsetilsellyuloza tarkibidagi atsetilguruhlarning bir qismi gidrolizlanib, ikkilamchi atsetilsellyuloza hosil bo'ladi.

Hosil bo'lgan ikkilamchi atsetil sellyuloza ham reaksiya muhitida erigan holda bo'lib, unga 8-15 % li sirka kislotaga eritmasi quyilsa, u cho'kma holda ajralib chiqadi.

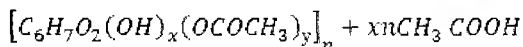
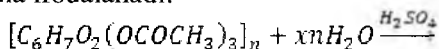
Atsetillashda erituvchi sifatida metilenxlorid ishlatilsa, 100 g sellyulozaga 300 ml sirka ангидрид, 500-600 ml metilenxlorid va 1 g sulfat kislotadan iborat aralashma qo'shiladi. Bu reaksiya ham po'lat reaktorda 40-50°C temperaturada 5-6 soat davom etadi. Bu xildagi atsetillashda sirka ангидрид va metilenxlorid aralashmasi uch qismga bo'linadi hamda sellyuloza bilan birin-ketin aralashtiriladi. Bu usulda hosil bo'lgan triatsetilsellyuloza ham reaksiya oxirida qiyomsimon holatga o'tadi. Undan ikkilamchi atsetilsellyuloza olish uchun sirka kislotaning konsentratsiyasi 87 foizga kelguncha suv quyiladi va sulfat kislotaga ishtirokida 0,5-0,7 atm bosimi ostida 57- 58°C da qizdiriladi. Oradan 3-5 soat o'tgach eritma sovutiladi va sirka kislotaning konsentratsiyasi 82 foizgacha kamaytiriladi. So'ngra eritma atmosfera bosimida 50°C da yana 6-7 soat qizdiriladi, natijada ikkilamchi atsetilsellyuloza hosil bo'ladi. Hosil bo'lgan ikkilamchi atsetilsellyulozani ajratib olish maqsadida metilenxlorid bug'latiladi va yig'ib olinadi, qolgan eritma sirka kislotaning 10-12 foizli eritmasiga quyiladi. Hosil bo'lgan cho'kma ikkilamchi atsetilsellyuloza suv bilan yaxshilab yuviladi va quritiladi.

Ikkala usul bilan sellyulozani atsetillash reaksiyasi quyidagicha ifodalanadi:



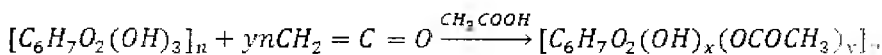
Hosil bo'lgan atsetilsellyulozada $\gamma = 300$ bo'ladi.

Triatsetillyulozaning gidrolizlanib, ikkilamchi atsetil sellyulozaga aylanishi quyidagicha ifodalanadi:



Formulada $x + y = 3$ bo'lib, sanoatda ishlab chiqariladigan ikkilamchi atsetilsellyuloza uchun $x = 0,6-0,4$ va $y = 2,4-2,6$ ga teng, ya'ni bu efirda $\gamma = 240-260$.

Oxirgi vaqtda sellyulozani keten bilan atsetillash usuli ham kashf etildi. Bu usulga muvofiq sirka kislotasi bilan aktivlangan sellyulozaga keten ta'sir ettirilsa, sellyuloza efiri hosil bo'ladi.



Bunda keten sirka kislotasi bilan birikib, sirka angidridga aylanadi. Hosil bo'lgan sirka angidrid sellyulozani atsetillaydi. Triatsetilsellyuloza va ikkilamchi atsetilsellyulozaning muhim xossalari 10.2-jadvalda keltirilgan.

10.2-jadval.

Izotrop atsetilsellyulozaning fizik-kimyoviy, mexanik va elektrik xossalari.

O'rtacha molekulyar massasi	Triatsetilsellyuloza	Ikkilamchi atsetilsellyuloza
		200000-400000
Kristallarning suyuqlanish temperaturasi, °C	200	-
Solishtirma og'irligi, g/sm ³	1,29-1,30	1,35-1,38
Suyuqlanish temperaturasi, °C	270-290	230-240
Parchalanish temperaturasi, °C	250	250
Issiqqa chidamliligi, °C	200	200
Cho'zilishga mustahkamligi, kg/sm ²	500-7004	00-500
Nisbiy cho'ziluvchanligi, %	15-25	40-50

Elastiklik moduli, kg/sm ²	15000-200001	0000-15000
Qattiqligi, Brinel bo'yicha, kg/sm ²	20-30	10-15
Dielektrik doimiysi	2,1-2,5	3,5-7,5
Dielektrik isroflar burchak tangensi	0,002-0,003	0,02-0,06
Efirlanish darajasi, γ	300	240-260
Bog'langan sirka kislotasi miqdori, %	62,5	54-56

Triatsetilsellyuloza fizik-mexanik xossalari jihatidan ikkilamchi atsetilsellyulozadan ancha yuqori turadi. Triatsetilsellyuloza suvga chidamli hamda yaxshi dielektrik xossalarga ega. Shuning uchun ham u elektrotexnika sanoatida keng ishlatiladi.

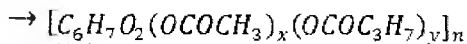
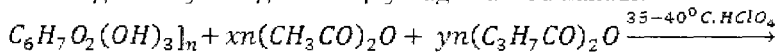
Odatda tola olishda $\gamma=240-260$, plastmassalar olishda $\gamma=220-250$ va kinoplyonkalar olishda $\gamma=250-270$ bo'lgan atsetilsellyuloza efirlari ishlatiladi. Shuni ham aytish kerakki, atsetilsellyulozaning ko'p xossalari uning olinish usuliga ham bog'liq. Triatsetilsellyulozani gidrolizlab olingan ikkilamchi atsetilsellyuloza ($\gamma=220-250$) atsetonda yaxshi eriydi. Lekin sellyulozani geterogen usulda atsetillab olingan atsetilsellyuloza ($\gamma=220-250$) atsetonda aslo erimaydi. Gomogen usulda olingan ikkilamchi atsetilsellyulozaning makromolekulasi tarkibida atsetil guruhlarning taqsimlanishi va joylashishi bir tekisda bo'lsa, geterogen usulda olingan efirda atsetil guruhlarning polimer zanjiri bo'ylab taqsimlanishi butunlay boshqacha bo'ladi, ya'ni makromolekulaning ba'zi qismlaridagi gidroksil guruhlarning hammasi atsetil guruhlarga o'rin almashgan, ba'zi qismlaridagi gidroksil guruhlari esa deyarli almashmay qolgan bo'ladi. Shu sababli bunday efirlar atsetonda erimaydi.

Atsetobutirosellyuloza. $[C_6H_7O_2(OH)_x(OCOCH_3)_y(OCOC_3H_7)_z]_n$; $z+y+x=3$

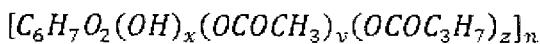
Atsetobutirosellyuloza sellyulozaning sirka va yog' (butil) kislotalar bilan hosil qilgan aralash efiridir. Butil kislotasi kraxmal, qand, glitserinlarning turli bakteriyalar ta'sirida achishidan hosil bo'ladi. Butil kislotasi angidridi ham sirka kislotasi angidridi kabi kislotaga turli suv yutuvchi birikmalar ta'sir ettirib olinadi.

Atsetobutiroseilyuloza olishda ham metilenzlorid erituvchi sifatida ishlatiladi. Lekin bu reaksiya muhitda ikki organik kislotaga ishtirok qilgani uchun reaksiya sharoiti atsetillash sharoitidan farq qiladi.

Sellyuloza efirlash oldidan sirka kislotaga bilan aktivlanadi. Buning uchun 1 g sellyulozaga 0,5 g sirka kislotaga qo'shib, 40-50°C da 2 soat aralashiriladi. Atsetobutiroseilyuloza uch bosqichda olinadi. Oldin reaktorga aktivlangan sellyuloza solinadi va uning ustiga metilen xlorid, butil angidrid va perxlorat kislotadan iborat 15°C temperaturadagi aralashma qo'shiladi. Aralashmaning tarkibida 275 qism metilen xlorid, 145 qism butilangidrid va 0,15 qism perxlorat kislotaga (katalizator) bo'ladi. 100 qism sellyulozaga bu aralashmadan 167 qism qo'shiladi. Aralashma 15-17°C da 2 soat qorishtiriladi. So'ngra unga tarkibida 100 qism metilenzlorid, 175 qism butil angidrid va 0,15 qism perxlorat kislotaga bo'lgan aralashmadan yana 183 qism qo'shiladi va qorish davom ettiriladi, 3 soat o'tgach, reaksiya aralashma 5-8°C gacha sovitiladi va 105 qism yangi aralashma (aralashmaning tarkibi: 100 qism metilenzlorid, 50 qism butil angidrid, 0,23 qism perxlorat kislotaga va 75 qism sirka angidrid) qo'shiladi. So'ngra reaksiya aralashma 35-40°C gacha qizdiriladi va sellyuloza tolalari erib, qiyomsimon aralashma hosil bo'lguncha qorishtirish davom ettiriladi. Odatda, reaksiyaning uchala bosqichi 10-11 soat davom etadi. Bu xil atsetillashning reaksiya tenglamasi quyidagicha ifodalanadi:



Hosil bo'lgan triefirning xossalarini yaxshilash maqsadida qisman gidrolizlanadi. Bu jarayon 60 % li sirka kislotaga ishtirokida 20-25°C da olib boriladi. Gidroliz tamomlangandan keyin eritmadagi metilenzlorid bug'latiladi va sovuq suv qo'shish bilan atsetobutiroseilyuloza cho'ktiriladi. Hosil bo'lgan tola holiday efir suv bilan yaxshilab yuvilib quritiladi. Qisman gidrolizlangan atsetobutiroseilyulozaning formulasini quyidagicha ifodalash mumkin:



Pardalar tayyorlash uchun ishlatiladigan atsetobutiroseilyulozada y = 1,64; x = 0,53; z = 0,83 bo'lsa, plastmassalarga ishlatiladigan efrida y = 0,81; z = 0,55; x = 0,64 bo'ladi. Atsetobutiroseilyulozaning muhim xossalari 10.3-jadvalda keltirilgan.

Izotrop atsetobutirosellyulozaning fizik-kimyoviy, mexanik va elektrik xossalari.

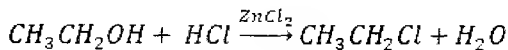
O'rtacha molekulyar massasi	150000-250000
Sotishtirma og'irligi, g/sm ¹	1,20-1,30
Suyuqlanish temperaturasi, °C	160-200
Issiqqa chidamliligi, Martens bo'yicha, °C	40-50
Cho'zilishga mustahkamligi, kg/sm ²	600-700
Nisbiy cho'ziluvchanligi, %	40-50
Qoldiq cho'ziluvchanligi, %	10-15
Elastiklik moduli, kg/sm ²	2000-3000
Qattiqligi, Brinel bo'yicha, kg/sm ²	7-10
Dielektrik doimiysi	2,5-3,0
Dielektrik isroflar burchak tangensi	0,002-0,003
Suvni shimishi, %	1,0-2,5
Bo'g'langan sirka kislota miqdori, %	40-42
Bo'g'langan butil kislota miqdori, %	25-26
Sirka kislota bo'yicha efirlanish darajasi, %	160-165
Butil kislota bo'yicha efirlanish darajasi, %	50-55
Parchalanish temperaturasi, °C	200-230

Atsetobutirosellyuloza o'zining qator xossalari jihatidan atsetatsellyulozadan ancha farq qiladi. U suvni kam shimadi, plastik turli materiallar sirtiga yaxshi yopishadi va plastifikatorlar bilan yaxshi aralashadi. Shuning uchun undan tayyorlangan pardalar elektroizolyator sifatida ishlatiladi. Undan olingan plastmassalardan ham turli elektroizolyatorlar tayyorlanadi. Bundan tashqari, atsetobutirosellyulozadan turli laklar ham tayyorlanadi. Bu laklar suv ta'siriga yaxshi bardosh berishi, metall sirtlariga yaxshi yopishishi tufayli sanoatning turli tarmoqlarida ishlatilmoqda.

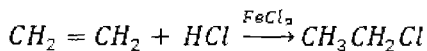
Etilsellyuloza. $[C_6H_7O_2(OH)_x(OC_2H_5)_y]_n$; $y+x=3$.

Etilsellyuloza sellulozaning oddiy efirlaridan bo'lib, ishqoriy selluloza bilan etilxloridning o'zaro ta'sirlanishi natijasida hosil bo'ladi. Etilxlorid quyidagi usullar bilan olinadi.

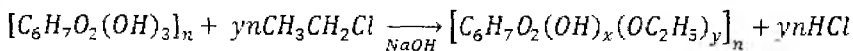
a) etil spirt dan etilxlorid olish. Bu usulga muvofiq etil spirt oldin gaz holdagi vodorod xlorid bilan to'yintiriladi va avtoklavga solib, rux xlorid ishtirokida qizdiriladi. Natijada etilxlorid hosil bo'ladi. Uning hosil bo'lish reaksiyasi quyidagicha ifodalanadi:



b) etilendan etilxlorid olish. Sanoatda etilxlorid etilenga vodorod xlorid birlashtirish bilan olinadi. Reaksiya 150-200°C da temir xlorid ishtirokida sodir bo'ladi:



Etilsellyuloza odatda yog'och selliyulozasidan olinadi. U paxta selliyulozasiga nisbatan g'ovak bo'lib, kichikroq molekulyar massaga ega. Shuning uchun reaksiya tezroq va bir tartibda sodir bo'ladi. Sanoatda etilsellyuloza selliyuloza va etilxloriddan quyidagicha olinadi. Oldin selliyulozani meriserizatsiyalab, ishqoriy selliyuloza olinadi. Buning uchun tarkibida 8-10 % namlik bo'lgan selliyulozaga natriy gidroksidning 50% li eritmasidan solib, Verner qorg'ichida aralashiriladi. Odatda 1 g selliyulozaga 3 g ishqor eritmasi olinadi. Hosil bo'lgan ishqoriy selliyulozani avtoklavga solib, ustiga efirlovchi aralashma quyiladi. Bu aralashma 49-50% etilxlorid va 44-51% benzoldan iborat. Efirlash reaksiyasi ekzotermik reaksiya bo'lib 80-130°C temperatura va 14-16 atm bosimda 10-12 soat davom etadi:



Hosil bo'lgan etilsellyulozaning efirlanish darajasi $\gamma = 270-260$. Bu reaksiyada selliyulozaning bir elementar bo'g'iniga 11-15 mol etilxlorid olish kerak. Chunki selliyuloza efirining hosil bo'lish reaksiyasi bilan bir qatorda qo'shimcha reaksiyalar ham sodir bo'ladi. Etillxloridning ishqor bilan gidrolizlanib, etil spirt hosil qilishi va etil spirtning etil efirga aylanishi shunday reaksiyalar jumlasidandir.

Hosil bo'lgan laksimon eritma (etilsellyulozaning organik suyuqlikdagi eritmasi) 80-100°C temperaturali suvga ohista quyiladi. 1 l etilsellyuloza eritmasiga 20 l issiq suv to'g'ri kelishi zarur. Cho'kmaga tushgan

etilsellyuloza ishqor va natriy xloriddan tozalab yuviladi va vakuum ostida 105°Cda quritiladi.

Etilsellyuloza oq yoki sarg'ish rangli qattiq polimer bo'lib, ko'p xossalari efirlanish darajasi va molekulyar massasiga bog'liq. Uning efirlanish darajasi ortgan sari erish qobiliyati ortadi, yumshash temperaturasi esa kamayadi. U sellyulozaning boshqa efitrlariga nisbatan elektr tokini kam o'tkazadi, sovuqqa va issiqqa yaxshi bardosh beradi, ishqor va kislotalar ta'siriga barqaror va metall, yog'och hamda gazlamalarga yaxshi yopishadi. Bundan tashqari, etilsellyuloza ko'p plastifikatorlar bilan yaxshi aralashadi. Etilsellyulozaping xossalari 10.4-jadvalda keltirilgan.

10.4-jadval.

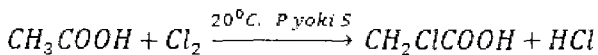
Izotrop etilsellyulozaning fizik-kimyoviy, mexanik va elektrik xossalari.

O'rtacha molekulyar massasi	150000-200000
Solishtirma og'irligi, g/sm ³	1,13-1,15
Suyuqlanish temperaturasi, °C	160-170
Shishalanish temperaturasi, °C	0-20
Parchalanish temperaturasi, °C	170-180
Mo'rtlanish temperaturasi, °C	-10-30
Issiqqa chidamliligi, Martens bo'yicha, °C	60-80
Nisbiy issiqlik sig'imi, kal/grad/gramm	0,4-0,6
Cho'zilishga mustahkamligi, kg/sm ²	550-700
Nisbiy cho'ziluvchanligi, %	20-30
Elastiklik moduli, kg/sm ²	2000-2500
Qattiqligi, Brinel bo'yicha, kg/sm ²	8-10
Dielektrik doimiysi	1,5-2,0
Dielektrik isroflar burchak tangensi	0,005-0,02
Efirlanish darajasi, %	240-260
Etoksil guruh miqdori, %	29,5-41,0

Etil sellyuloza sanoatning turli tarmoqlarida ishlatiladi. U yaxshi dielektrik hamda suvga chidamli bo'lganidan undan turli xil radiodetallar va kondensatorlar yasaladi; sovuqqa chidamliligi, elastikligi, mustahkamligi tufayli plastmassalar o'rnida ishlatiladi; eruvchanligi va metall, yog'och hamda gazlamalarga yaxshi yopishadigan bo'lgani uchun undan lok va emallar olinadi.

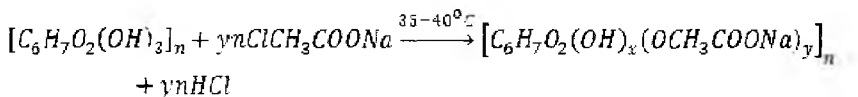
Karboksimetilsellyuloza. $[C_6H_7O_2(OH)_x(OCH_2COOH)_y]_n$; $x+y=3$.

Karboksimetilsellyuloza ishqoriy sellyulozaga monoxlorsirka kislotani ta'sir ettirib olinadi. Xlorsirka kislotani sanoatda toza sirka kislotani xlorlab olinadi:



Karboksimetilsellyuloza olish uchun xlorsirka kislotaning natriyli tuzi va sulfat sellyuloza ishlatiladi. Sanoatda karboksimetilsellyuloza olish uchun oldin sellyuloza 20 foizli ishqor eritmasida odatdagi temperaturada merserizatsiyalanadi va maydalanadi, tolalarga ajratiladi. Keyin unga 35-40°C temperaturada xlorsirka kislotaning natriyli tuzi ta'sir ettirilsa, karboksimetilsellyuloza hosil bo'ladi. Reaksiya vaqtida reaksiyon aralashma doimo qorishtirib turiladi.

Karboksimetilsellyulozaning hosil bo'lish reaksiyasini quyidagicha ifodalash mumkin:



Formulada $x+y=3$ bo'lib, sanoatda ishlatiladigan efitra $y=0,5-1,2$, ya'ni $\gamma=50-120$ bo'ladi. Odatda karboksimetilsellyulozaning natriyli tuzi sintez qilinadi, u oq yoki sarg'ish rangli qattiq moddadir. Karboksimetilsellyuloza sellyulozaga nisbatan gigroskopik bo'lib, oddiy sharoitda 12% gacha suv shimadi. Umuman, karboksimetilsellyulozaning barcha xossalari uning efitrlanish darajasiga bog'liq. Masalan, efitrlanish darajasi 50 va undan ortiq bo'lgan karboksimetilsellyuloza ishqorlarning suyultirilgan eritmasida eriydi.

Karboksimetilsellyuloza neft quduqlarini qazishda ishlatiladigan eritmalar uchun stabilizator sifatida ishlatiladi. Bu efitring tuzi suvda eruvchan bo'lganligi uchun kraxmalning o'rnida ham ishlatilmoqda. Bu efitr tuzining eritmaları to'qimachilik sanoatida yigirilgan iplarni oxorlashda, qimmatbaho rudalarni metallar bilan boyitishda, yelimlar ishlab chiqarishda juda keng ishlatilmoqda.

10.2. Tabiiy ipak, jun, charm: tarkibi, tuzilishi, xossalari

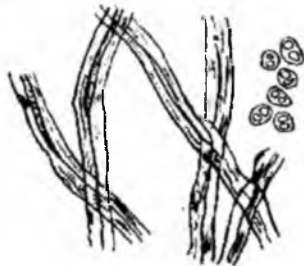
Tabiiy polimerlar o‘simliklar va hayvonlar organizmida hosil bo‘ladi. O‘simliklarda polisaxaridlar – selluloza va kraxmal hosil bo‘lsa, hayvonlarda asosan turli xildagi oqsillar hosil bo‘ladi. Jumladan, tabiiy ipak, jun va charmning asosiy tarkibiy qismi oqsildir.

Tabiiy ipakni ipakqurti hosil qilishligi ham magama’lum (10.1-rasm).

Pilla iplari – ikki, bir-biriga parallel joylashgan elementar iplardan tashkil topgan. Elementar iplar (fibroindan tashkil topgan) seritsin qatlami bilan bir-biriga yelimlangan (10.2-rasm).



10.1-rasm. Tabiiy ipak hosil qiluvchilar.



10.2-rasm. Ipak tolasi.

Pilla ipining ko‘ndalang kesimi ikkita aylanma burchakli uchburchak va ularni qoplagan seritsin qatlamidan tashkil topgan. Pillalarni chuvatganda, bir nechta pilla iplari yelimlanib, bitta ip hosil qiladilar. Bu ipni – xom ipak deydilar. Seritsin iplarga qattqlikni beradi, shu sababdan keyin maxsus ishlov berib, seritsinni ajratadilar.

Pilla ipining xossalari. Ipak – pillani chuvatish natijasida olinadigan iplar. Pilla ipining uzunligi 1500 m ga etadi. Pillaning ustki va ichki qatlamlari tortilmaydi, shuning uchun tortilgan ipning o‘rtacha uzunligi 600-900 m. Pilla ipining uzish yuki 10 kN, nisbiy uzish yuki 27-31,5 kN/teks. Ipakning uzilishdagi uzayishi 22% ga etadi. To‘liq uzayishining taxminan 60% ini yo‘qoluvchi deformatsiya tashkil qiladi. Shuning uchun tabiiy ipakdan to‘qilgan gazlamalar uncha g‘ijimlanmaydi.

Normal sharoitda tolalarning gigroskopikligi 11%. Qaynatilgan pilla iplari oq, bir oz sarg‘ishroq rangda bo‘ladi. Kimyoviy turg‘unligi jihatidan tabiiy ipak jundan afzal turadi. Kiyimlarni kimyoviy tozalashda ishlatiladigan suyultirilgan kislota va ishqorlar, organik erituvchilar tabiiy ipakka ta’sir qilmaydi.

Tabiiy ipak faqat konsentrlangan ishqorlarda qaynatilganda eriydi. Fibroin seritsinga qaraganda ancha turg'un oqsil: sovun-sodali eritmalar-da qaynatilganda seritsin eriydi, fibroin esa erimaydi. Bo'yalgan tabiiy ipak tolalariga suv uzoq ta'sir etib turganda, ularda oqish dog' paydo bo'lib, buyumlarning ko'rkamligini buzadi. Ho'l holatda tabiiy ipakning pishiqligi 5-15% pasayadi.

Tabiiy ipak tolalari 110°C dan yuqori temperaturada pishiqligini yo'qotadi. To'g'ri tushayotgan quyosh nurlari ta'sirida ipak boshqa tabiiy tolalarga qaraganda tezroq yemiriladi. Quyosh nurlari 200 soat mobaynida tushib turganda ipakning pishiqligi 50% pasayadi.

Tabiiy ipak xuddi junga o'xshab yonadi, yovvoyi ipak qurti (eman qurti) ipagining tolasi tut qurti ipagining tolasidan ancha dag'al bo'ladi. Uning pillalari deyarli tortilmaydi, shuning uchun faqat kalava ip olishda ishlatiladi.

Tabiiy jun. Har qanday junning asosiy tarkibiy qismi keratin oqsilidir. *Keratin* – α -spiral yoki β -struktura konformasiyasiga ega bo'lgan parallel polipeptid zanjirlaridan tuzilgan fibrillar oqsildir. Keratin suvda, ishqor va kislotalarning suvli eritmasida erimaydi, fermentlar ta'siri va gidroliz-ga chidamli. Keratin tarkibida barcha aminokislotalar uchraydi, boshqa fibrillar tuzilishli oqsillardan sistein qoldiqlarining ko'pligi bilan ajralib turadi.

Keratin polipeptid zanjirining birlamchi strukturasi molekulalar massasi 10000-50000 bo'lib, unda davriylik kuzatilmaydi. Sut emizuvchilar keratinning asosiy struktur elementlari chetlarida nospiral bo'lakchalari bo'lgan uchta tikilgan α -spiral polipeptid bo'laklaridan iborat. Suvda erimasligi, elastikligi va boshqa fizik-mexanik xossalari ko'plab disulfid bog'larining mavjudligi bilan izohlanadi. Eng mustahkam va qattiq keratin tarkibida 18% gacha sistein mavjud bo'ladi.

Jun tolasi – yo'g'onligi va tuzilishiga qarab quyidagi tiplarga bo'linadi: momiq, oraliq tola, dag'al to'q va o'lik tola.

Momiq – eng ingichka buramdor (jingalak) tola bo'lib, ko'ndalang kesimi doira shakliga ega. Momiq ikki qatlamdan: tashqi – tangachali va ichki qobiq qatlamlaridan tashkil topgan. Tangachali qoplam bir-birining orasiga o'rnatilgan, chetlari notekis bo'lgan halqachalar (tangachalar)dan tashkil topgan. Qobiq qatlam – duksimon.

Oraliq tolada– tangachali va qobiq qatlamdan tashqari, yana uchinchi qatlami bor – o'zak. Bu qatlam tolasining o'rtasida bo'lib, uzuq-uzuq joylashadi. Bo'sh o'zak qatlami–kirib qolgan plastinkali hujayralardan

tashkil topgan. Hujayralar oralig'i havo, moy va boshqa moddalar bilan to'ldirilgan.

Dag'al tuk– momiqsimon, ancha dag'al va yo'g'onroq bo'lib, deyarli buramdor (jingalak) bo'lmaydi. U uch qatlamdan: plastinasimon tangachali qatlam, qobiq va yaxlit, yaxshi rivojlangan o'zak qatlamidan tashkil topgan.

O'lik tola – eng dag'al, yo'g'on va buramlari (jingalak) bo'lmagan tola. Uni tangachali qatlami katta-katta plastinkalaridan tashkil topgan. Qobiq qatlami tor doirasimon, o'zak esa juda rivojlangan bo'ladi.

Dag'al tuk va o'lik tolaning ko'ndalang kesimi noto'g'ri oval shaklida bo'ladi.

Junni yigirish jarayoni uchun jun tolalarining uzunligi va buramdorligi katta rol o'ynaydi.

Jun tolasining xossalari. Jun tolalarining uzunligi 20 dan 450 mm gacha. Uzunligi jihatidan bir jinsli jun qisqa tolali (55 mm gacha) va uzun tolali (55 mm dan uzun) xillarga bo'linadi. Junning buramdorligi (jingalakligi) 1 sm tolaga to'g'ri keladigan buramlar soni bilan ifodalanadi. Tola qancha ingichka bo'lsa, 1 sm tolaga shuncha ko'p buram to'g'ri keladi. Buramning balandligiga qarab, jun normal, yuqori va qiya buramli xillarga bo'linadi.

Yuqori buramli kalta tolali jun yo'g'on va tukli apparat tizimida olingan ipi (movut ip) tayyorlash uchun ishlatiladi. Qiya buramli uzun tolali jundan ingichka va silliq taralgan ip tayyorlashda foydalaniladi. Junning yo'g'onligi (ingichkaligi) tolaning tipiga bog'liq bo'ladi hamda kalava ip va gazlamalarning xossalari katta ta'sir qiladi. Momiqning ingichkaligi 30 mkm gacha, dag'al tolaniki – 50-90 mkm, o'lik tolaniki – 50-100 mkm va bundan ingichka bo'ladi.

Jun tolalarining pishiqligi ularning yo'g'onligi va tuzilishiga bog'liq. Masalan, o'lik tola yo'g'on, lekin bo'sh bo'ladi. Ingichkaligi 20 mkm bo'lgan momiq tolalarning uzish yuki 7 kN, ingichkaligi 50 mkm bo'lgan dag'al tolalarniki esa 30 kN gacha. Tolalarning nisbiy uzish yuki 10,8-13,5 kN/teks. Ingichka jun dag'al jundan pishiqroq bo'ladi. Bunga sabab shuki, dag'al tolalarning o'zak qatlami asosan havo bilan to'lgan bo'ladi. Natijada tolalarning yo'g'onligi ortadi, lekin pishiqligi oshmaydi.

Quruq-tolalar uzilish paytida 40% uzayadi. To'liq uzayishining ancha (7% gacha) ulushini qayishqoq va yuqori elastik deformatsiyalar tashkil qiladi, shuning uchun jun buyumlar uncha g'ijimlanmaydi va ko'rinishini

yaxshi saqlaydi. Mayin junli qo'y juni oq, bir oz sarg'ish, dag'al va yarim dag'al jun kulrang, malla, qora rangda bo'lishi mumkin.

Junning tovlanuvchanligi tangachalarning o'lchami va shakliga bog'liq bo'ladi. Zich yotgan yirik tangachalar junni ancha tovlantiradi. Mayda va tolalardan ko'chgan tangachalar uni xiralashtiradi.

Bosiluvchanlik – bosish jarayonida junning kigizsimon to'shama hosil qilish xususiyati. Ingichka, qayishqoq, serburam junning bosiluvchanligi yuqori bo'ladi.

Normal sharoitda mayin junning namligi 18%, dag'al junniki – 15%. Boshqa tolalarga nisbatan junning gigroskopikligi yuqori: u namni sekin shimib, sekin ketkazadi. Issiqlik va namlik ta'sirida tola 60% gacha va undan ham ko'p uzayadigan bo'lib qoladi. Ho'llab dazmollaganda cho'ziluvchanligi o'zgartirish va kirishish xususiyatiga ega bo'lgani uchun junni dazmolab qisqartirish, cho'zish, dekatirovka qilish mumkin.

Kiyimni kimyoviy tozalashda qo'llaniladigan barcha organik erituvchilar ta'siriga jun yaxshi chidaydi. Jun amfoter xossalriga ega, ya'ni kislotalar bilan ham, ishqorlar bilan ham ta'sirlashishi mumkin.

Qaynatilganda jun o'yuvchi natriyning 2% li eritmasida erishi mumkin. Suyultirilgan (10% gacha) kislotalar ta'sirida junning pishiqligi bir-muncha oshadi. Kontsentrlangan nitrat kislota ta'sirida jun sarg'ayadi, kontsentrlangan sulfat kislota ta'sirida ko'mirga aylanadi.

Quruq jun tolalari 110°C va undan yuqori haroratda pishiqligini yo'qotadi.

Junning yorug'likka chidamligi o'simlik tolalarinikiga qaraganda yuqori. Quyosh nurlari 1120 soat mobaynida to'g'ri tushib turganda jun tolalarining pishiqligi 50% pasayadi.

Jun yondirilganda tolalar bir-biriga yopishib qoladi, alangadan chiqarilganda yonishdan to'xtaydi, tolalarning uchlari dumaloqlanib, qorayib qoladi, kuygan pat hidi keladi.

Tabiiy charm. Tabiiy charmning asosiy tarkibiy qismi kollagen oqsilidir. *Kollagen* fibrillar oqsil bo'lib, hayvonot dunyosida eng ko'p tarqalgan, barcha oqsillar massasining deyarli 30% ni tashkil etadi. Kollagen molekulasining uzunligi 300 nm, qalinligi 1,5 nm bo'lib, har birining molekulyar massasi taxminan 100000 ga teng bo'lgan uchta α -zanjirdan iborat. Har bir α -zanlir glisinning miqdori ko'pligi bilan va oltingugurt tutgan aminokislotalarning kamligi bilan xarakterlanadi. Boshqa oqsillardan farqli ravishda 3- va 4-gidroksiprolin hamda 5-gidroksilizinnig miqdori ham ko'p. Yana bir o'ziga hosligi – α -spiralning konformatsion

asosini tashkil etuvchi glisin-X-Y (X va Y glisidan boshqa aminokislotalar) aminokislotalar uchligining mavjudligidir. Bu uchlik butun zanjirning taxminan 90% ni tashkil etadi va zanjir o'rtasida joylashgan.

Tabiiy charm qo'y, echki, cho'chqa, buzoq, bug'u, los va boshqa hayvonlar terisiga maxsus ishlov berish yo'li bilan olinadi. Bunday ishlov turli tuman fizik va kimyoviy jarayonlarni o'z ichiga oladi. Ular teriga mayinlik, qayishqoqlik, elastiklik, nam ta'siriga chidamlilik xossalari beradi.

Ishlovdagi asosiy jarayon terini oshlash hisoblanadi. Ishlatiladigan oshlash moddalarining xiliga qarab oshlashning ushbu asosiy usullari bo'ladi: xrom bilan (xrom tuzlarining suvdagi eritmaları bilan) oshlash; alyuminiy bilan (alyuminiy tuzlari eritmaları bilan) oshlash; qizil ya'ni tannin bilan (lub po'stloqlari ekstraktlari bilan) oshlash; yog' bilan (to'yinmagan alifatik kislotali yog'lar bilan) oshlash. Sintetik oshlash moddalari (sintanlar) dan va bir nechta oshlash moddalarning aralashmasidan ham foydalanish mumkin. Xrom bilan oshlangan charmning qirqilgan joyi zangori-yashil rangda, tannin bilan oshlanganligi qo'ng'ir qizg'ish rangda bo'ladi. Yog' bilan oshlanganda hamma yo'nalishda yaxshi cho'ziladigan mayin charm hosil bo'ladi. Masalan, qo'lqop tikiladigan eng yupqa, mayin va cho'ziluvchan charm – layka terini yog' bilan oshlab olinadi.

Tabiiy charmning o'ng va teskari qatlamlari bo'ladi. Charm o'ngidagi tabiiy naqsh meriya deb ataladi. Mutaxassislar ana shu meriya xarakteriga qarab charmning qanday hayvon terisidan olinganligini aniqlashadi. Pardoqlash usuliga va hosil bo'lgan sirtga qarab tabiiy charmlar ushbu xillarga bo'linadi: silliq charmlar-tabiiy meriyali charmlar; qirqma charmlar – qirqma meriyali (charmning o'ngiga maxsus qizdirilgan plita yordamida tushiriladigan meriyalar) charmlar; bosma charmlar-badiiy relefli bosma naqshli charmlar; tukli charmlar-sirti tukli charmlar (velyur, zamsha). Tannin bilan oshlab olingan charmlarda eng chuqur va turg'un bosma naqsh hosil qilish mumkin.

Palto, kalta palto, kurtka, pidjak, bosh kiyimi tikish uchun asosan qo'y, cho'chqa, buzoq terisini xrom bilan oshlab olingan charm hamda los, bug'u, cho'chqa terisini yog' bilan oshlab olingan zamsha ishlatiladi.

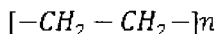
Charmni turlari. Kiyimlik tabiiy charm assortimenti quyidagilarni o'z ichiga oladi. Kiyimlik shevret – cho'ziladigan g'ovak charm; qo'y terisini xrom bilan oshlab olinadi. Meriyasi voronkasimon relefli bejirim naqshdan iborat. Opoyoq (buzoq terisi) – mayda meriyali, silliq, mayin, elastik, bejirim charm. Yosh buzoqlar terisini xrom bilan oshlab olinadi. Yuzi taxminan 70 dm.

Yupqa buzoq terisi – buzoq terisini xrom bilan oshlab olinadigan charm. Opoyoqda meriyasining yirikligi, qalinroqligi va yuzi kattaligi (120-130 dm) bilan farq qiladi. Velyur – sirti tukli zich charm. Buzoq, cho‘chqa terisini xrom bilan oshlab olinadi. Buzoq terisi sirtida tuk hosil qilish uchun terining teskari tomoni silliqanadi, o‘ngida nuqsonlari ko‘p bo‘lgan cho‘chqa terisining esa o‘ngi silliqanadi. Velyur sirtida kollagen (tabiiy oqsil) tolalardan iborat bo‘lgan quyuuq, zich, yaxshi bo‘yalgan tuklar bo‘ladi.

Spilk – zich, dag‘al, tukli (velyur tipidagi) charm; qalin cho‘chqa terisi va qoramol terisini bir-biriga yopishtirib va silliqlab olinadi. Zamsha – mayin, elastik, cho‘ziluvchan charm. Yog‘ bilan oshlab olinadi; sirtida yaltiroq, kalta, quyuuq tuklar bo‘ladi. Zamshani los, bug‘i, echki terisidan olishda o‘ng qatlami sidirib tashlanadi, qo‘y terisidan olishda esa teskari qatlamiga ishlov beriladi. Zamsha havoni yaxshi o‘tkazadi, namlik ta’siriga yaxshi chidaydi, uni issiq (60°C gacha) suvda sovunlab yuvish mumkin.

10.3. To‘yingan va to‘yinmagan poliuglevodorodlar, galogenli, kislorodli polimerlar

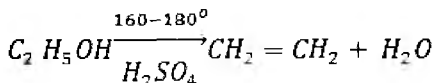
Polietilen



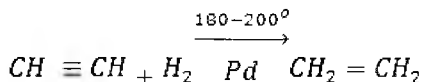
Etilenni polimerlash yo‘li bilan olinadi. Etilenning o‘zi esa quyidagi usullar bo‘yicha olinadi:

1) Etilenning tabiiy gaz, neft va uning tarkibidagi gazlardan olinishi. Neftni qayta ishlash natijasida olinadigan birikmalar va bunda chiqadigan gazlar etilen va uning hosilalarini hosil qilishda eng arzon xomashyo hisoblanadi. Shuning uchun ham sanoatda etilen, asosan, ana shu usul bilan olinadi.

2) Etilenning etil spirtidan olinishi. Bu usul klassik usullardan biri bo‘lib, etil spirtni alyuminiy oksidi bilan sulfat kislota ishtirokida 160-180°Cda katalitik degidratlab olinadi.



3) Etilenni asetilendan olish. Asetilenni palladiy katalizatori ishtiroki-da 180-200°C da katalitik gidrogenlab, etilen hosil qilinadi:



Etilenni polimerlash sharoiti: 100 MPa bosimda, 100-300°C temperaturoda, kislorod (0,05÷0,1%) katalizatorligida. Polietilen sintezi quyi, yuqori va o'rtacha bosimda olib boriladi. 10.5-jadvalda turli usulda olingan polietilennig xossalari keltirilgan.

10.5-jadval.

Turli usulda olingan polietilennig xossalari.

Sintez rejimlari	Suyuqlanish temperaturasi, (T_{suyuq} , C)	Zichligi ,g/ sm ²
Yuqori bosimda	110÷125	920 · 10 ³ ÷950 · 10 ³
Sigler usulida	135÷141	953 · 10 ³ ÷957 · 10 ³
Filips usulida	142÷144	960 · 10 ³ ÷966 · 10 ³

Yuqori bosimdagi polietilen (YBPE) ning zichligi 916-930 kg/m³ ga teng bo'lib, u quyi zichlikdagi polietilen (QZPE) deb ataladi.

Quyi bosimdagi polietilen (QBPE)ning zichligi 0,94-0,95 g/sm³, u yuqorizichlikdagi polietilen (YZPE) deb ataladi.

UB nurlar va quyosh radiatsiyasi to'g'ridan-to'g'ri ta'sir qilganda destruksiyaga uchraydi. Polietilen kislotaga va ishqor eritmalariga, suvga, spirtga, benzina, moyga, erituvchilar ta'siriga chidamli. Polietilennig o'zidan atrof-muhitga insonlar hayoti uchun xavfli moddalar ajralmaydi. Havo kislorodi, quyosh nuri ta'sirida, qizdirilganda oksidlanadi (termooksidlanish destruksiyasi).

Normal yoki quyi bosimda olingan polietilen molekulyar massasi va zichligining kattaligi hamda kristallik darajasining yuqoriligi, mustahkamligi, erituvchilar ta'siriga barqarorligi jihatidan o'rtacha olingan polietilendan ancha ustun turadi. Polietilen suv o'tkazmaslik xususiyati jihatidan guttaperchadan qolishmaydi. Shuning uchun undan suv ostida ishlatiladigan maxsus kabellar yasashda foydalaniladi. Polietilennig ajoyib xususiyatlaridan biri uning yaxshi dielektrikligidir. Shu sababli u

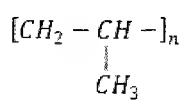
elektrotexnikada ishlatiladi. Polietilen ishlatiladigan asosiy sohalardan yana biri undan xilma-xil diametrli trubalar ishlab chiqarishdir. Ulardan suv va erituvchilarni uzoq masofalarga oqizish maqsadlarida foydalanish yaxshi natijalar bermoqda. Polietilen trubalar metall trubalarga nisbatan 6-8 marta yengil. Soʻnggi yillarda polietilendan sintetik tola olish usullari ham ishlab chiqildi. Bunday tolalar oʻziga namlikni deyarli yutmaydi, shuning uchun faqat texnika maqsadlarida ishlatiladi. Kimyoviy barqarorligi, fizik-mexanik, va dielektrik xossalari polietilenni sanoatning koʻp sohalarida ishlatilishiga asos boʻlmoqda. Polietilen polimer pardalar (qishloq xoʻjaligi, qadoqlash buyumlari), kabellar tayyorlashda, radiotexnikada, kimyoviy va yengil sanoatda, tibbiyotda va boshqa sohalarda ishlatiladi (10.3-rasm).



10.3-rasm. Polietilenning ishlatilishi.

Polietilen bezarar polimer boʻlsa ham, undan tayyorlangan buyumlarining qadoqlash, oziq-ovqat va boshqa mayda narsalar joylashtirish va tashish uchun haddan ziyod koʻp ishlatilishi ekologik muammolrni keltirib chiqarmoqda. Buning sababi polietilindan tayyorlangan buyum va materillar chiqindilarining yer yuzida toʻplanib qolayotganligidir. Natijada koʻplab mamlakatlarda polietilen idishlarning ishlatilishida cheklovlar qoʻyilmoqda.

Polipropilen



Poli- α -olefin guruhga kiruvchi karbozanjirli polimerlar (polibutilen, poliizobutilen, poli-4-metilpenten)ning birinchi vakilidir. Propilen polimerlanish xususiyati jihatidan etilendan farq qiladi. U initsiatorlar

ishtirokida yaxshi polimerlanmay, faqat dimer, trimer, tetramer kabi moy-simon moddalar hosil qiladi.

Sanoatda polipropilenni Sigler-Natta $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl} + \text{TiCl}_4$ katalizatorlari ishtirokida eritmada 1-3 MPa bosim ostida 70-90°Cda uzluksiz polimerlab olinadi.

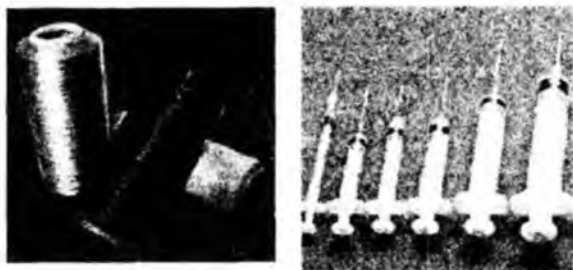
Polipropilen - yengil, qattiq, shaffof polimer, yaltiroqlik va yuqori mexanik xossalarga ega (egilishga mustahkamligi bo'yicha termoplastlar ichida eng yaxshisi).

Normal haroratda polipropilen aromatik va xlordan uglevodorodlarda bo'kadi, 80 °C dan yuqori haroratda, ularda eriydi. Polipropilen suv, tuz, kislota va ishqor eritmaları ta'siriga chidamligi bo'yicha polietilenga o'xshaydi. 70°C dan yuqori haroratda 98% H_2SO_4 va 50% HNO_3 lar ta'sirida parchalanadi. Polipropilendan olingan buyumlar tashqi mexanik ta'sir bo'lmaganda, 150°C gacha o'z shaklini saqlab qoladi. Ular qaynoq suvga chidamli va 120-135°C da sterilizatsiya qilish mumkin.

Elektr xossalari polietilenga o'xshash. Plyonka gaz va bug'larni o'tkazuvchanligi kam. Yuqori kuchlanishli kondensatorlarning dielektrligi yuqori kuchlanishli kabellarni izolatsiya qilish uchun ishlatiladi.

Polipropilenni polietilenga qaraganda ikkita kamchiligi bor: yuqori haroratlarda oson oksidlanishi va sovuqqa chidamliligi past.

Polipropilen polietilen ishlatiladigan barcha sohalarda ishlatilishi mumkin. U asosan, har xil qalinlikdagi pardalar ishlab chiqarish uchun sarflanadi. Ulardan elektrotexnika va radiotexnikada keng foydalaniladi. Bunday mahsulotlar uchun zarur polipropilenni daplen va xostalen kabi nomlari ham bor. Polipropilendan pishiq tola olish uchun uning molekulyar massasi 40000-50000 va kristallik darajasi 80-90% atrofida bo'lishi shart.

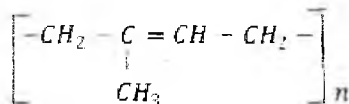


10.4 -rasm. Polipropilenning ishlatilishi.

Polipropilen qadoqlashda – polipropilenli plyonkalar (dunyoda eng ko‘p tarqalgan qadoqlash usuli) sifatida ishlatiladi. Polipropilen tolalarda – yuqori mustahkamlik va ajoyib elastik xossalariga egaligi uchun tola olishda ishlatiladi (10.4-rasm). Polipropilen mashinasozlikda - yuqori mustahkamlikka ega(undan muzlatkichlar, chang yutgichlar, ventilyatorlar, amortizatorlar, deraza, o‘rindiqliq, bamber qismlari va avtomobil ku-zovlarining qismlari ishlab chiqariladi va b.).

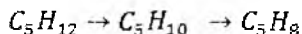
Polipropilen elektronika va elektrotexnikada – yuqori elektroizol-yatsiya xossalariga ega (lampochkaning patroni, o‘chirgich qismlari, tele-vizor korpusi, telefon apparatlari). Polipropilentibbiyotda – issiqqa chi-damli, turli sharoitlarda qaynoq sterilizatsiya (ingolyatorlar, bir martalik shpripslar va b.) qilish mumkin.

Poliizopren

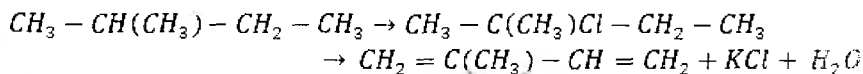


Poliizopren 2-metil-1,3-butadien (izopren) ni polimerlanish natijasida hosil bo‘ladi. Shuni aytib o‘tish kerakki, tabiiy kauchuk va guttaperchalar ham izoprenning polimerlaridir. Izopren $CH_2 = C(CH_3) - CH = CH_2$ to‘yinmagan C_nH_{2n-2} qatordagi uglevodorod, diyen birikma. Izopren dastlab 1860-yilda tabiiy kauchukni parchalash natijasida olingan. Hozir-gi vaqtda izopren quyidagi yo‘llar bilan olinadi:

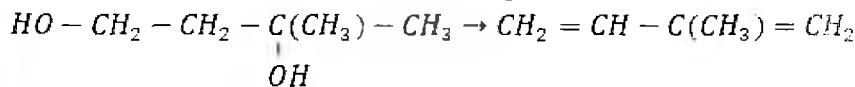
1) Sanoatda izopren izopentan-amilen aralashmasini oksidli katali-zatorlar, ko‘pincha, xrom (III)-oksid ishtirokida degidrogenlab olinadi:



2) Izopentan yoki izopentenni xlorlab, dastlab 2-xlor-2-metilbutan ho-sil qilinadi, so‘ngra ulardan vodorod xlorid ajratilib, izopren olinadi:



3) Diollarni degidratlashdan ham izopren olish mumkin:

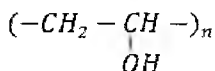


Qo'shbog'ning mavjudligi va holati, yon guruhlarning tabiati va joylashuvi, asosiy zanjirdagi bog'larning mustahkamligi va yon guruhlarning turi sintetik kauchuklarning kimyoviy xossalarini belgilaydi. To'yinmagan sintetik kauchuklar vodorod galogen, karbon kislotalar, nitrobirikmalarni biriktiradi, kislotalar ta'sirida sikllanadi, oltingugurt, peroksid, malein anhidrid, dinitrobirikmalar bilan tikiladi.

O₂ va O₃ ta'siri ostida oksidlanishi yorug'lik va qizdirish natijasida tezlashadi va destruksiya uchrasini va tikilishi mumkin.

Polizopren sanoatning barcha tarmoqlarida ishlatiladi. Undan 50000 ga yaqin turli buyumlar yasalanadi. Ulardan eng ahamiyatli havo va yer transportlarining shinalaridir. Kauchuklardan turli uy-ro'zg'or buyumlari, oyoq kiyimlari, transportyor lentalar, har xil hajmdagi idishlar yasalanadi. Kauchuk turli agressiv muhit ta'siriga barqaror bo'lgani tufayli, undan yasalgan asboblarning kimyo sanoatida ahamiyati katta. Hozirgi zamon sanoatining o'sishi, iqtisodiyotning rivojlanishi va turmush farovonligi mamlakatda ishlab chiqariladigan kauchukning miqdoriga ham bog'liq.

Polivinil spirt



Polivinil spirt vinil spirtning polimeri bo'lsa ham, u vinilasetatdan olinadi, chunki vinil spirt o'ta beqaror modda bo'lgani uchun oddiy sharoitda uchramaydi. Shu sababli polivinil spirt sintez qilish uchun avval vinilasetatni polimerlab, so'ngra gidrolizlanadi.

Polivinilasetat gidrolizi uchun turli aromatik va alifatik sulfokislotalar, shuningdek, metall oksidlari ishlatish mumkin.

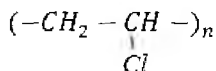
Polivinil spirt mustahkam, kislota va ishqorlar ta'siriga chidamli, turli bakteriya va mikroblar ta'sirida parchalanmaydigan bo'lgani tufayli sanoatning ko'p tarmoqlarida keng ko'lamda ishlatilmoqda. Undan sintetik tolalar ham olinadi. Bunday tolalar jun tolalardan 10-20 marta, paxta tolasidan 4-5 marta pishiq. Polivinil spirt tolalarni suvda erimaydigan qilish uchun tayyor tolalarni 230-240°C da oz vaqt qizdiriladi. Natijada makromolekula zanjiridagi guruhlarning kislordan ishtirokida oksidlanib, polimer to'rsimon holatga o'tadi. Bunday sintetik tolalar karolon, kanibion, kursmana nomlari bilan dunyoga ma'lum. Polivinil spirt to'qimachilik

sanoatida ham katta ahamiyatga ega. U turli tabiiy tolalar va tayyor gazlamalarni oxorlashda ko'p ishlatiladi.

Polivinil spirt eritmasi yuqori adgeziyaga (yopishqoqlikka) ega bo'lgani uchun uning asosida tayyorlangan yelimlar turli materiallarni o'zaro yopishtirib, ularni suv, organik asosda olingan loklar, bo'yoqlar ham sanoat ahamiyatiga ega. Hozir polivinil spirtidan suyuqliklar va kislotalar ta'siriga chidamliligini oshiradigan har xil buyumlar, pardalar, naylar tayyorlanmoqda. U turli kimyoviy reaksiyalar uchun emulgator sifatida ham ishlatiladi.

Vinol polivinilspirtidan olinadi. Bu tola barcha sintetik tolalar ichida eng arzoni hisoblanadi. Yorug'lik ta'siriga yaxshi chidaydi, ishqalanishga chidamliligi jihatidan paxtadan ikki barobar ustun turadi. Vinol alangaga tutilganda issiqdan kirishadi, suyuqlanadi va sariq alanga berib ohista yonadi. Sanoatimiz suvda eriydigan tola –vinol ham ishlab chiqaradi. Vinol sof holda ham, paxta, jun, viskoza, shtapel tolalarga aralashtirilgan holda ham maishiy gazlamalar tayyorlash uchun ishlatiladi. Savdo nomlari: vinol, mtilan, vinilon, kuralon, vinalon, mevlon.

Polivinilxlorid



Polivinilxloridni vestolit, djeon, nippion, lukovil, korvik, sikron, xostalit, xelvik, norvik va b. nomlari ham mavjud. Polivinilxlorid vinilxloridni organik erituvchilarda yoki suspenziyada, emulsiyada, massada radikal initsiatorlar ishtirokida polimerlab olinadi.

Polivinilxlorid sanoat miqyosida birinchi marta 1935-yilda Germaniyada ishlab chiqilgan. O'tgan davr ichida dunyoda ishlab chiqariladigan polimerlar salmog'ining 25% ni polivinilxlorid tashkil qiladi.

Polivinilxlorid quyidagi usullar bilan olinadi:

Vinilxloridradikalinitsiatorlar (peroksidlar, azodinitril) ishtirokida 30-70°Cda avtoklavda polimerlanadi.

Suspenziyada radikal initsiatorlar ishtirokida 30-70 °C va 0,4-1,2 Mn/m² hajmi 10-25m³ bo'lgan reaktorlarda vinilxlorid polimerlanadi.

Emulsiyada vinilxlorid radikal initsiatorlar ishtirokida 40-60°C va 0,5-0,8 Mn/m² 2-5 soat vaqt oralig'ida polimerlanadi.

Polivinilxlorid chiziqli tuzilishga ega, oq qattiq modda. Texnik polivinilxloridning molekulyar massasi 16000-30000, zichligi 1350-1460 kg/m³, shishalanish temperaturasi 87-95°C, 150°C da parchalanadi. Polivinilxlorid yetarlicha mustahkam, yaxshi dielektrik xossalarga ega. Ketonlarda, murakkab efilarda, xlorlangan uglevodorodlarda eriydi, namlikka, kislotaga, ishqor, tuz eritmalariga, sanoat gazlari (masalan, NO_2 , Cl_2 , O_3 , HF), benzin, kerosin, yog'lar, spirtlar ta'siriga yaxshi bardosh beradi; oksidlanishga bardoshli, yonmaydi.

Polivinilxloridning issiqqa chidamliligi yuqori emas (50-80 °C); qizdirilganda 100°C dan yuqorida HCl ajratib parchalanadi. O_3 , HCl , ba'zi tuzlar, UB-, β - yoki γ -nurlanishda, kuchli mexanik ta'sirlar natijasida parchalanishi tezlashadi. Issiqqa chidamliligini oshirish uchun maxsus termostabilizatorlar qo'shiladi (Pb , $CavaZn$ asosidagi birikmalar). Polivinilxlorid – plastiklar ichida eng ko'p tarqalgandir.

Polivinilxlorid iqtisodiyotning turli tarmoqlarida juda ko'p miqdorda ishlatiladi (10.5-rasm). Sun'iy chirm, qurilish materiallari (lenoleum) har xil apparatlarning ehtiyot qismlari, naychalar, ma'lum miqdorda tola ham olinadi. Polivinilxlorid turli maqsadlarda ishlatish uchun quvurlar, nasoslar uchun ehtiyot qismlar va yuqori harorat sharoitida ishlatish uchun chidamli bo'lgan buyumlar tayyorlashda ishlatiladi. Polivinilxlorid asosida tayyorlangan plastmassalar – plyonkalar, tolalar, plastifikatlar, sun'iy chirm mahsulotlari vinilplastlar xalq xo'jaligining hamma tarmoqlarida keng ishlatilmoqda.

Ular yuqori kimyoviy turg'un, elektr o'tkazuvchanligi quyi va issiqlikka chidamliligi juda quyi. Ishqalanganda, tolalar yuqori elektrostatik zaryadga ega bo'lib, bu xususiyat davolovchi matolar ishlab chiqarish uchun ishlatiladi. Mikroorganizmlar ta'siriga chidamli, yonmaydi.

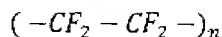


10.5-rasm. Polivinilxloridning turli sohalarda ishlatilishi.

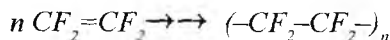
Polivinilxloriddan tibbiyotda: ichki a'zolar va qon uchun konteynerlar, kateterlar, ovqatlantirish trubkalari, jarrohlik qo'ldoplar va maskalar kabi tibbiyot mahsulotlari; transportda va qurilishda: qoplamalar, trubalar, kabel izolyatsiyasida, qotiruvchi materiallar, salon uchun bezaklar, asboblar va eshiklar uchun panellar maishiy buyumlarda: o'yinchoqlar, mebel, pol uchun qoplamalar (egiluvchan PVX), oyoq kiyimlar, kredit kartochkalar, sport va yoritgich uskunalari, koptoklar, kiyimlar, sumkalar va ryukzaklar va tish pastasi uchun tyubiklar olinadi.

Past haroratlarda ishlatiladigan filtr va issiq izolyatsion materiallarni ishlab chiqarishda qo'llaniladi. Boshqa tolalar bilan aralashmada yuqori zichlikka ega bo'lgan matolar ishlab chiqarishda, sun'iy teri, gilam va shu kabilar tayyorlash uchun ishlatiladi. Savdo nomlari: xlorin, saran, vin'on, rovil, teviron.

Politetraftoretilen



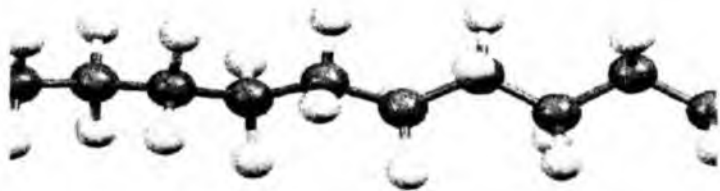
Politetraftoretilen yoki teflon tetraftoretilenni yuqori bosimda va turli sharoitda polimerlash natijasida hosil bo'ladi. Tetraftoretilen radikal hosil qiluvchi initsiatorlar ishtirokida radikal mexanizm bo'yicha oson polimerlanadi. Polimerlanishni suspenziyada ham, emulsiyada ham 40-80°C temperaturada olib borish mumkin:



Teflon juda kichik sirt tarangligiga ega, suvda, yog'larda va ko'pchilik organik erituvchilarda ho'llanmaydi. Ishqor, kislota va hattoki, nitrat va xlorid kislota aralashmasi (zar suvi), xlor va ko'pchilik oksidlovchilar ta'sirida parchalanmaydi. Uncha yuqori bo'lmagan haroratda ishqoriy metallar ham teflon bilan ta'sirlashmaydi. Teflon bilan faqat erkin holdagi fluor F_2 va xlor (III)-ftorid ClF_3 ta'sirlashadi. Kimyoviy barqarorligi teflonning tuzilishi bilan tushuntirish mumkin:

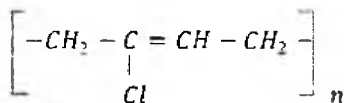
Zanjirdagi uglerod fluor atomlari bilan o'rab olingan, ular mumkin bo'lgan oksidlovchi moddalarga kirishni ta'qiqlaydi.

Teflondan kimyo sanoati uchun turli asboblar (stanok, reaktor, jo'mrak, membrana, nasos va b), elastik naylar, turli diametrdagi trubalar yasaladi. Teflondan turli poroplastlar ham tayyorlash mumkin.

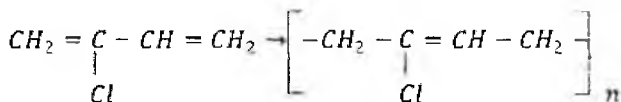


Poroplastdan yasalgan filtrlar agressiv suyuqliklarni tozalashda katta ahamiyatga ega. Poroplastlarni istalgan materialning sirtiga yopishtirish mumkin. Teflonning inertligidan foydalanib, oziq-ovqat sanoati uchun zarur turli asbob-uskunalar yasalmoqda. Undan yasalgan idishlar va pardalar dorishunoslik sanoatida ham ishlatiladi. Teflondan yasalgan turli sun'iy a'zolar kishi organizmining qismlari o'rnida ishlatilishi mumkin. Teflonni kamchiliklari: teflonni yopishtirish qiyin; termik parchalanish natijasida hosil bo'lgan mahsulotlar sog'liq uchun xavfli; shularning ichida eng xavflisi perftorizobutilen (oktaftorizobuten) – juda zaharli gaz, foshandan 10 marta zaharliroq. Teflonning har xil markalari uchun destruksiyaning boshlanish temperaturasi 260°C dan 327°C gacha; 450°C dan yuqori temperaturada teflondan ko'p miqdorda toksik moddalarning ajralishi boshlanadi.

Polixloropren



2-xlor-1,3-butadien (xloropren) uning polimerlanishi natijasida polixloropren hosil bo'ladi:



U to'yinmagan poliuglevodorodlarning galogenli hosilalaridan biridir. Reaksiya sharoitiga va usuliga qarab 4 xil polixloropren olinadi:

1) α -polixloropren, xloroprenning benzoldagi eritmasi oddiy sharoitda 35-40% gacha polimerlanganda hosil bo'ladi. Polimer chiziqsimon organik erituvchilarda eriydi;

2) ω -polixloropren, β -polixloroprenni polimerlash davom ettirilganda hosil bo'ladi. Polimer donador, elastikmas. Uning makromolekulalari juda tarmoqlangan, erituvchilarda erimaydi. Polimerlarning ω -holatga o'tishi uchun uni sanoatda qayta ishlashda ko'p qiyinchiliklar tug'diradi;

3) β - polixloropren xloroprenni 60° C da havosiz joyda polimerlanganda elastik, hech qanday erituvchida erimaydigan polimer holida hosil bo'ladi;

4) μ -polixloropren, xloroprenni 25° C da uzoq vaqt davomida polimerlanganda elastik, hech qanday erituvchida erimaydigan polimer holida hosil bo'ladi.

Bu to'rttala xloroprenning hosil bo'lish reaksiyasini quyidagi umumiy tenglama bilan ifodalash mumkin. Sanoatda olinadigan polixloroprenni tashqi ko'rinishi jihatidan kauchukka o'xshaydi. Molekulyar massasi 100000-300000 atrofida bo'lib, xlorlangan uglevodorodlarda bir oz eriydi.

Polixloropren yuqori temperaturada barqaror va ishqalanish vaqtida oz yemiriladi. Shuning uchun undan transportyor lentalari, tasmalar tayyorlanadi. U alanga ta'sirida yonmaydi va shu sababli elektr kablarni qoplash uchun ko'p miqdorda sarflanadi. Polixloropren gazlarini o'tkazmaydigan, agressiv muhit ta'siriga chidamli bo'lgani uchun u kimyo sanoati uchun turli apparatlar, rezina shimdirilgan brezent va boshqa materiallar yasashda ham ishlatiladi. Polixloroprendan avtomashina, samolyot va qishloq xo'jalik mashinalarining g'ildiraklari uchun shinalar ham tayyorlanadi.

10.4. Fenolformaldegid va karbamid smolalar

Fenolformaldegid smolalar fenol va formaldegidni kondensatlash natijasida hosil bo'ladi (10.6-rasm). Sanoatda fenol olish uchun izopropilbenzol kislorod bilan oksidlanadi va bunda hosil bo'lgan gidroperoksid parchalansa, fenol hosil bo'ladi. Reaksiyada katalizator sifatida sulfat kislota ishlatiladi. Reaksiya natijasida fenol bilan bir qatorda aseton ham hosil bo'ladi.



10.6-rasm. Fenolformaldegid smola.

Fenol oddiy sharoitda och binafsha rangli kristall boʻlib, 43°C da suyuqlanadi va 183°C da qaynaydi. Kondensatlash uchun olingan fenol va formaldegidning miqdoriy nisbatlariga hamda reaksiya sharoitiga qarab, fenol-formaldegid smolalar ikki guruhga boʻlinadi:

1. *Termoplastik smolalar*: Bular uzoq vaqt saqlanganda ham, 250°C gacha qizdirilganda hamerish va suyuqlanish qobiliyatini yoʻqotmaydi. Bu guruhga kiruvchi smolartexnikada novolak smolalar deb ham ataladi.

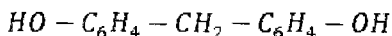
Novolak smolalarga formaldegid yoki geksametilentetraamin aralastirib qizdirilsa qotib, suyuqlanmaydigan holga oʻtadi.

2. *Termoreaktiv smolalar*: Bu guruhga kiruvchi smolalar uzoq saqlansa, ozgina qizdirilsa yoki ularga kislota va ishqorlar taʼsir ettirilsa, suyuqlanmaydigan va erimaydigan boʻlib qoladi. Bu smolalar texnikada rezol smolalar deb ham ataladi. Rezol smolalar ham oʻz navbatida, yana uch turga boʻlinadi. Birinchi bosqich (A bosqich) da olingan smolaning molekulyar massasi ancha kichik (200 dan 13000 gacha) boʻlib, aseton, spirt va ishqor eritmalarida qizdirilganda yaxshi eriydi. Bu smolalar rezollar deyiladi. Ikkinchi bosqich (B bosqich) da olingan smolalar rezitollar deb ataladi. Ular rezollarni uzoq saqlash yoki ozgina isitish natijasida hosil boʻladi. Rezitollar spirt va asetonida yaxshi boʻkadi, lekin oz eriydi. Ular $100\text{--}170^{\circ}\text{C}$ gacha qizdirilsa, choʻziluvchan elastik holatga oʻtadi.

Ammo sovigandan soʻng moʻrtlanib, maydalanib ketadi. Rezitollar erimaydigan va suyuqlanmaydigan yuqori molekulyar smolalar bilan rezollarning aralashmasidan iboratdir. Ularning tarkibida ozgina fenol va oksibenzil spirt boʻladi. Uchinchi bosqich (C bosqich) da olingan smola tiniq, hech qanday suyuqlikda erimaydigan boʻlib, mexanik xossalari yaxshiligi tufayli sanoat ahamiyatiga ega. Ular rezitlar deb ataladi. Bu

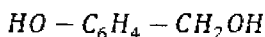
smolalar kislota va ishqor eritmalari, turli organik suyuqliklar va issiqlik ta'siriga yaxshi bardosh beradi. Fenol molekulasida vodorod atomlarining uchtasi o'rin almashinish reaksiyasiga kirisha oladi. Shuning uchun reaksiyaga olingan moddalarning nisbiy miqdoriga qarab turli birikmalar hosil bo'ladi.

Reaksiyaga 2 mol fenol va 1 mol formaldegid olinsa oldin dioksidifenilmetanning quyidagi uchta izomeri hosil bo'ladi:

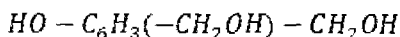


2,2-dioksifenilmetan; 2,4-dioksifenilmetan; 4,4-dioksifenilmetan.

Agar reaksiya paytida formaldegid miqdori fenolga nisbatan ko'proq yoki teng bo'lsa, quyidagi fenol spirtlar hosil bo'ladi:



o-oksibenzil spirt; p-oksibenzil spirt;

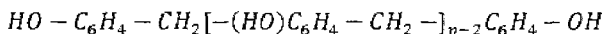


2,4-dimetilolfenol.

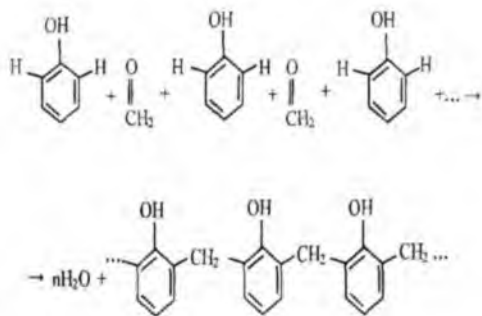
Fenol formaldegid smolalar yuqorida keltirilgan birikmalarni o'zaro polikondensatlash orqali hosil bo'ladi.

Novolak smolalar: Polikondensatlashda formaldegidga nisbatan fenol mo'lroq olinsa, novolak smola hosil bo'ladi. Reaksiya formaldegidning suvdagi eritmasida va kislotalar ishtirokida boradi. Bu smolalar tuzilishi jihatidan dioksidifenilga o'xshaydi.

Smolaning umumiy sxematik formulasi quyidagicha ifodalanadi:



Smola molekulasida metilen bog'lari bilan bir qatorda dimetilen efiri bog'lari ham uchraydi. Smolaning molekulyar massasi 200 dan 1300 gacha bo'ladi. Ularning eruvchanligi har xilligidan foydalanib, fraksiyalarga ajratish mumkin. Novolak smola olishda odatda 7 qism fenolga 6 qism formaldegid aralashtiriladi. Smolaning molekulyar massasi va fraksion tarkibi fenol va formaldegidning miqdoriy nisbatiga bog'liqdir. Fenol bilan formaldegid 7 : 6 nisbatda olinsa, smolaning molekulyar massasi 500-700, 2:1 nisbatda olinganda esa 230-250 bo'ladi. Novolak smolalardan asosan turli yelimlar tayyorlanadi.

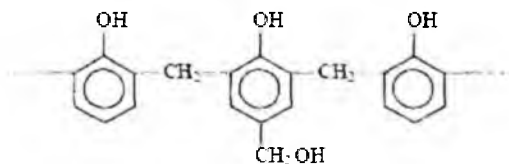


Novolak smolalar spirt, dioksan, benzol va boshqa organik erituvchilarda eriydi. Ular 70-80°C da suyuqlanadi.

Agar novolak smolaga formaldegid qo‘shib qizdirilsa, u rezol smolaga aylanadi.

Rezol smolalar. Polikondensatlash uchun fenolga qaraganda formaldegid mo‘lroq olinsa, rezol smola hosil bo‘ladi. Reaksiya fenol va formaldegidning suvdagi eritmasini ishqor yoki kislotalar ishtirokida isitilganda sodir bo‘ladi. Hosil bo‘lgan smola suvda erimasligi tufayli tez ajralib chiqadi. Odatda, polikondensatlanishga 7 mol formaldegid va 6 mol fenol, katalizator sifatida esa ammiak olinadi. Agar katalizator sifatida o‘yuvchi natriy yoki o‘yuvchi kaliy olinsa va reaksiya 55-65°C da olib borilsa, smola tarkibida formaldegid ko‘proq bo‘ladi.

Polikondensatlanishning natijasida quyidagi birikma hosil bo‘ladi:

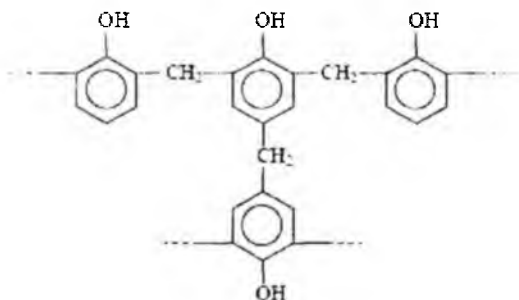


Rezol smola tarkibida metilen boshqalar bilan bir qatorda dimetilene-fir bog‘lari, erkin fenol, gidroksil va metilol guruhlar ham bo‘ladi.

Rezitol smolalar. Rezol smola uy temperaturasida qanchalik uzoq saqlanmasin, uning eruvchanligi, ya‘ni undagi metilol guruhlarining miqdori deyarli o‘zgarmaydi. Agar smola qizdirilsa, metilol guruhlar fenol yadrosidagi vodorod atomlari bilan o‘zaro ta‘sir etib, rezol rezitolga aylanadi. Rezitol yarim tiniq, rangli, qovushqoq modda bo‘lib, issiq holda

tolaga o'xshab cho'ziladi. Sovigan rezitol juda mo'rt bo'lib, osonlik bilan maydalanib ketadi.

Rezit smolalar. Rezol yoki rezitol smolalar 180-200°C da qizdirilsa, ular suyuqlanish va erish qobiliyatini yo'qotib, qotib qoladi. Bunda smola tarkibidan ancha suv ajralib chiqadi va metilol guruhlarning miqdori kamayadi, rezit tarkibida oddiy efir bog'lari rezitoldagiga nisbatan ko'proq bo'ladi. Rezit formulasi quyidagicha ifodalanadi:



Rezit smola ham reaksiyaga olingan fenol va formaldegidning nisbiy miqdori, katalizatorning tabiati va qotish sharoitiga qarab turlicha bo'ladi. Bosim fenol va 7 qism formaldegiddan 1 foiz ammiak katalizatorligida hosil qilingan rezit bakelit deb ataladi.

Karbolit deb ataluvchi rezit shunday tayyorlanadi: oldin 7 mol fenol va 6 mol formaldegid 0,5 foiz rux asetat ishtirokida isitiladi. So'ngra unga bakelitdagi miqdorga yetguncha yana formaldegid qo'shiladi va sulfo-kislotalar ta'sirida rezitga aylantiriladi. Karbolit sariq bo'lib, bakelitdan yengilroq va ishqor ta'sirida tezroq o'zgaradi.

10.6-jadval.

Izotrop holdagi rezit smolaning fizik-kimyoviy, mexanik va elektrik xossalari

O'rtacha molekulyar massasi, birinchi bosqichda	1500
Zichligi, g/sm ³	1,25-1,30
Shishalanish temperaturasi, °C	40-50
Parchalanish temperaturasi, °C	<200
Mo'rtlanish temperaturasi, °C	20
Issiqbardoshligi, Martens bo'yicha, °C	110-120

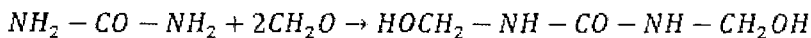
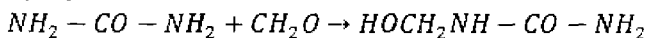
Cho'zilishga mustahkamligi, kg/sm ²	500-600
Nisbiy cho'ziluvchanligi, %	10-20
Qoldiq cho'ziluvchanligi, %	5-10
Elastiklik moduli, kg/sm ²	5000-6000
Qattiqligi, Brinel bo'yicha, kg/sm ²	45-50
Dielektrik doimiysi	4,5-5,5
Dielektrik isroflar burchak tengensi	0,06-0,1

Rezitlardan asosan plastmassalar olinib, ulardan sanoatda va turmushda turli buyumlar yasaladi. Rezitlardan mashinalarning turli qismlari, idishlar, elektr asboblari ham yasaladi, chunki rezitlar qattiq va mustahkam bo'lib, elektr tokini yomon o'tkazadi.

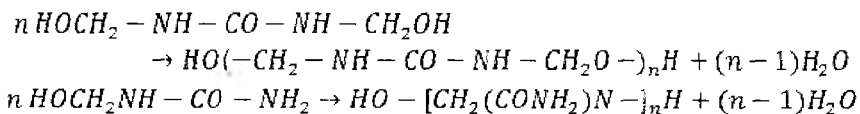
Karbamid (mochevinaformaldegid) smolasi. Karbamid smolasi formaldegid bilan karbamid (mochevina)ning suvdagi aralashmalarini kislotali yoki ishqoriy muhitda kondensatlanishi natijasida hosil bo'ladi.

Sanoatda mochevina asosan ammiakka karbonat angidrid birlashtirish bilan olinadi. Reaksiya avtoklavda 130°C da bosim ostida olib boriladi. Mochevina karbonat kislotaning diamididir. U oddiy sharoitda rangsiz kristall bo'lib, 133°C da suyuqlanadi. Smolaning ikkinchi komponenti – formaldegid oddiy temperaturada gaz bo'lib, -20°C da suyuqlanadi va 92°C da kristallanadi. Hosil bo'lgan smolaning tarkibi va xossalari reaksiya uchun olingan formaldegid va mochevinaning miqdoriy nisbatiga hamda kondensatlanish sharoitiga bog'liq.

Odatda smola uch bosqichda hosil bo'ladi. Kondensatlanish neytral yoki kuchsiz ishqoriy sharoitda 40°C da boshlanib, birinchi bosqichda suv va spirtida eriydigan kristall mono- va dimetilolmochevina hosil bo'ladi:



Bu reaksiyada 1 mol mochevinaga 2 mol formaldegid olinadi. Reaksiyaning ikkinchi bosqichida pH=5.5 bo'lib, temperatura 75-80°C dan past bo'lmasligi shart. Bunday sharoitda birinchi bosqichda hosil bo'lgan mono- va dimetilolmochevina o'zaro kondensatlanib, suvda eriydigan termoreaktiv smola hosil bo'ladi:



Amalda reaksiya natijasida molekulyar massasi 1000 dan kam bo'lgan juda ko'p birikmalar ham hosil bo'ladi. Ammo hozirgacha kondensatlashda qaysi birikmadan qancha hosil bo'lishi aniqlangan emas. Reaksiyaning bu bosqichida hosil bo'lgan smola suvda, spirtida yaxshi eriydi. Tegishli sharoitda u to'rsimon holatga o'tib, suyuqlanmaydigan va erimaydigan bo'lib qoladi.

Mochevinaformaldegid smolasining tiniq va yaxshi sifatli bo'lishi uchun asosan metilolmochevina hosil bo'lishi shart. Reaksiyaning ikkinchi bosqichida hosil bo'lgan termoreaktiv smola suv yoki spirt ishtirokida to'rsimon holatga o'tadi. Agar suv yoki spirt ishtirok etmasa, metilenmochevina hosil bo'ladi. Bu smolaning sifatini yomonlashtiradi. Kondensatlanishning oxirgi bosqichida smola turli katalizatorlar (ammoniy xlorid, oksalat kislotasi, ammiak va hokazolar) ishtirokida sovuqda suyuqlanmaydigan va erimaydigan qattiq holatga o'tkaziladi.

Mochevinaformaldegid smolasining ba'zi xossalari 10.6-jadvalda keltirilgan.

10.6-jadval.

Izotrop mochevinaformaldegid smolasining fizik-kimyoviy, mexanik va elektrik xossalari.

O'rtacha molekulyar massasi birinchi bosqichda	1000-1500
Zichligi, g/sm ³	1,5
Shishalanish temperaturasi, °C	0-20
Parchalanish temperaturasi, °C	<200
Mo'rtlanish temperaturasi, °C	-30
Issiqbardoshligi, Martens bo'yicha, °C	100
Cho'zilishga mustahkamligi, kg/sm ²	600-800
Nisbiy cho'ziluvchanligi, %	40-50
Qoldiq cho'ziluvchanligi, %	0-5
Elastiklik moduli, kg/sm ²	5000-6000

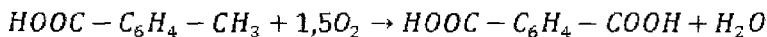
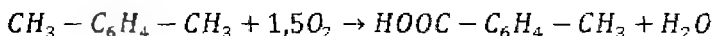
Qattiqligi, Brinel buyicha, kg/sm ²	35-40
Dielektrik doimiysi	7,0-8,0
Dielektrik isroflar burchak tangensi	0,03-0,1

Mochevinaformaldegid smolasi tiniq bo'lib, ultrabinafsha nurlarini yaxshi o'tkazadi. Lekin u quyosh nuri, kislorod va suv bug'i ta'siriga barqaror emas. Yuqori temperatura (130-150°C) va yuqori bosimda (300-400 atm) olingan smolada bunday kamchiliklar bo'lmaydi. Hozir mochevinaformaldegid smolasidan asosan turli yelimlar tayyorlanadi. U qipiq va payraxalarga aralastirib, yog'och plastiklari olishda ham ko'p ishlatilmoqda.

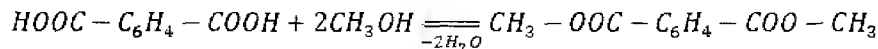
10.5. Poliefirlar va poliamidlar

Polietilentereftalat $HO(-CH_2 - CH_2 - O - OC - C_6H_4 - CO - O -)_nH$

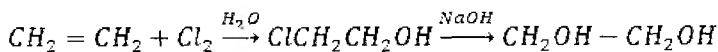
Polietilentereftalat tereftal kislotaning dimetil efirini etilenglikol bilan qayta efirlab olinadi. Tereftal kislota va etilenglikollar quyidagi usullardan biri bo'yicha sintez qilinadi. Tereftal kislotani alkilbenzollardan olish mumkin. Reaksiyaning birinchi bosqichida *p*-toluol kislota, so'ngra esa tereftal kislota hosil bo'ladi:



Polietilentereftalatni sintez qilishda tereftal kislotaning dimetil efiri ishlatiladi. Tereftal kislota olish paytidagi birinchi bosqichda, ya'ni *p*-toluol kislota hosil bo'lgandan so'ng reaksiyon aralashmaga metil spirt qo'shilsa, tereftal kislotaning dimetil efiri hosil bo'ladi:

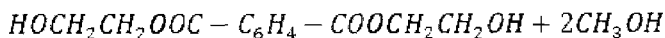
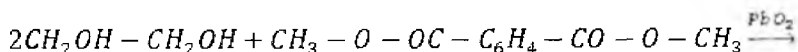


Tereftal kislotaning dimetil efiri oq kristall modda bo'lib, 141°C da suyuqlanadi. Sanoatda etilenglikol asosan, etilendan sintez qilinadi. Buning uchun oldin etilenni xlorli suv bilan qizdirib, etilenxlorgidrin olinadi. So'ngra u suyultirilgan ishqor eritmasida isitilsa, etilenglikol hosil bo'ladi:

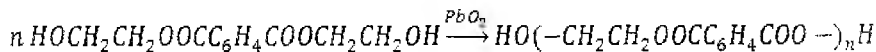


Etilenni katalizator ishtirokida oksidlab, etilen oksidga aylantirish va unga suv biriktirib ham etilenglikol olish mumkin. Bu reaksiya yuqori temperatura va bosim ostida boradi. Etilenglikol rangsiz suyuqlik bo'lib, 197°C da qaynaydi, -150°C da esa qotadi. Tereftal kislotada dimetil efirining etilenglikol bilan polikondensatlanishi ikki bosqichda ketadi.

Birinchi bosqichda tereftal kislotaning dietilol hosilasi olinadi. Bu reaksiya 200°C ga yaqin temperaturada sodir bo'ladi va katalizator sifatida qo'rg'oshin oksid, natriy alkogolyat kabi birikmalar ishlatiladi:



Jarayonning ikkinchi bosqichida birinchi bosqichda hosil bo'lgan birikma polikondensatlanadi. Bu jarayon yuqori temperaturada vakuumda metall oksidlari katalizatorligida sodir bo'ladi. Natijada molekulyar massasi katta polietilentereftal hosil bo'ladi:



Polikondensatlanishning har ikkala bosqichi ham quyidagicha olib boriladi. Reaktorga katalizator, dimetilerteflat va undan ikki hissa ortiq etilenglikol solinadi. Oldin aralashmani 195°C da bir necha soat davomida qorishtiriladi. Bu vaqtda hosil bo'lgan metil spirt aralashmadan ajratib olinadi, so'ngra temperaturani 280°C gacha ko'tarib, reaktorda vakuum hosil qilinadi. Bunda reaksiyaga kirishmay qolgan etilenglikol ajralib chiqadi va reaktorda yuqori molekulyar polietilentereftal qoladi.

Reaktordagi poliefir suyuq holda bo'lib, tiniq va sarg'ish bo'ladi. Suyuqlangan polietilentereftal sekin-asta sovutilsa, u kristallanadi. Uning ba'zi xossalari 10.7-jadvalda keltirilgan.

Polietilentereftal asosan tola shaklida ishlatiladi. Polietilentereftal pardalar boshqa pardalarga nisbatan 7-8 marta mustahkam va yuqori temperatura hamda quyosh nuri ta'siriga chidamli, elektr tokini juda yomon o'tkazishi tufayli turli xil lentalar, kondensatorlar, fotoplyonkalar va boshqa buyumlar tayyorlashda ko'p ishlatiladi.

Izotrop holdagi polietilentereftalatning fizik-kimyoviy, mexanik va elektrik xossalari.

O'rtacha molekulyar massasi	20000-50000
Kristallarning suyuqlanish temperaturasi, °C	95-100
Zichligi, g/sm ²	1,39
Suyuqlanish temperaturasi, °C	260-270
Shishalanish temperaturasi, °C	100-110
Parchalanish temperaturasi, °C	<300
Mo'rtlanish temperaturasi, °C	-60
Issiqbardoshligi, Maptens bo'yicha, °C	250
Cho'zilishga mustahkamligi, kg/sm ²	1750
Nisbiy cho'ziluvchanligi, %	50-70
Elastiklik moduli, kg/sm ²	30000-35000
Qattiqligi, Brinel bo'yicha, kg/sm ²	40-50
Dielektrik doimiysi	3,1-3,2
Dielektrik isroflar burchak tangensi	0,003

Poliamid polimerlar. Poligeksametilenadipinamid geksametilendiamin bilan adipin kislotaning o'zaro ta'siridan olinadi. Uni birinchi marta 1936-yilda Karozers olgan. Geksametilendiamin amalda quyidagi usullar bilan olinadi:

a) oldin adipin kislota dinitrili olinadi, so'ngra u qaytarilsa, geksametilendiamin hosil bo'ladi.

b) furfuroldan tetragidrofuran olinadi va u xlorlansa, 1,4-dixlorbutan hosil bo'ladi. 1,4-dixlorbutan yuqoridagi usullar bilan adipin kislota dinitriliga va so'ngra geksametilendiaminga aylantiriladi.

Geksametilendiamin oddiy sharoitda och binafsha rangli kristall, 40°C da suyuqlanadi va 205°C da qaynaydi. Adipin kislota quyidagi usullar bilan sintez qilinadi:

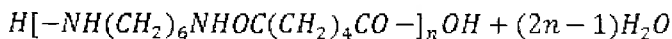
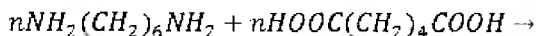
a) fenololdin siklogeksanolgacha qaytariladi, keyin kislorod vositasida siklogeksanongacha, so'ngra esa nitratkislota vositasida adipin kislota oksidlanadi.

b) tetragidrofuranga ikki molekula uglerod (IV)-oksid biriktirilsa ham adipin kislota hosil bo'ladi.

Geksametilendiamin bilan adipin kislotaning o'zaro polikondensatlanishi natijasida poligeksametilenadipinamid hosil bo'ladi. Buning uchun oldin kislota va diamindan tuz olinadi. Bu tuz AG tuzi ham deyiladi. AG tuzi adipin kislota va geksametilendiaminning ekvimolekulyar nisbatdagi aralashmasini metil spirtida qaynatish bilan hosil qilinadi. AG tuzi asosida polimer olish uchun oldin uning suvdagi 50-60 foizli eritmasi tayyorlanadi. Eritmaga stabilizator sifatida 0,2-0,5 foiz sirka kislota yoki adipin kislota ham qo'shish zarur.

Bu aralashma bosim ostida 260-280°C gacha qizdiriladi, reaksiya vaqtida hosil bo'lgan suv bug'lari haydab turiladi. Suv bug'lari tamom bo'lgach, sistema oldin oddiy bosimda, so'ngra esa vakuumda qizdiriladi.

Reaksiyaning birinchi bosqichida AG tuzining polikondensatlanishi natijasida quyi molekulyar poliamid hosil bo'ladi. U vakuumda qizdirilganda esa yuqori molekulyar massaga ega bo'lgan polimer hosil bo'ladi:



Poligeksametilenadipinamid rangsiz tiniq modda bo'lib, ko'p organik erituvchilar va ishqor eritmasi ta'siriga yaxshi bardosh beradi. Ammo kuchli kislotalarda oddiy temperaturada erib, temperatura ortishi bilan gidrolizga uchraydi. Poligeksametilenadipinamid juda pishiq bo'lib, dielektrik xossaga ega. U oson kristallanishi, issiqqa chidamliligi va suyuqlanish temperaturasi jihatidan boshqa poliamidlarga nisbatan ancha yuqori turadi.

Poligeksametilenadipinamidning ba'zi xossalari 10.8-jadvalda keltirilgan.

10.8-jadval.

Izotrop poligeksametilenadipinamidning fizik-kimyoviy, mexanik va elektrik xossalari.

O'rtacha molekulyar massasi	15000-25000
Kristallarining suyuqlanish temperaturasi, °C	260-265
Zichligi, g/sm ³	1,14
Suyuqlanish temperaturasi, °C	260-270
Shishalanish temperaturasi, °C	30

Parchalanish temperaturasi, °C	<300
Mo'rtlanish temperaturasi, °C	-30
Issiqbardoshligi, Martens bo'yicha, °C	55-60
Cho'zilishga mustahkamligi, kg/sm ²	800
Nisbiy cho'ziluvchanligi, %	800-100
Qoldiq cho'ziluvchanligi, %	40-60
Elastiklik moduli, kg/sm ²	30000
Qattiqligi, Brinel bo'yicha, kg/sm ²	670-700
Dielektrik doimiysi	4,6
Dielektrik isroflar burchak tangensi	0,04

Bu xossalardan tashqari poligeksametilenadipinamid ishqalanishga, chirituvchi bakteriyalar va kuya ta'siriga barqaror bo'lib, o'zining pishiqligini suv ta'sirida yo'qotmaydi. Poligeksametilenadipinamidning bu xossalari undan sintetik tola olish imkoniyatini beradi. Shuning uchun poligeksametilenadipinamid sanoatda asosan tola olinadi. Undan olingan tola turli mamlakatlarda turlicha ataladi, masalan, naylon 66, naylon 10, anid, perlon, igamid A.

Poligeksametilenadipinamid har xil qalinlikdagi pardalar ham olinadi. Bu pardalar ultrabinafsha nurlarni yaxshi o'tkazganliklari tufayli parniklarda oyna sifatida hamda sun'iy charm, kinolentalar sifatida ishlatilmoqda.

Poligeksametilenadipinamid olingan lak, yelim va pardalar metallarga yaxshi yopishadi va turli mikroblar ta'siriga barqaror bo'ladi. Shuning uchun ulardan elektrsimlar, kabellar, sun'iy teri va quvurlarni chirishdan saqlashda foydalaniladi.

Poligeksametilenadipinamid mashinalarning turli detallari, meditsina asboblari, samolyot va avtomashinalarning ba'zi qismlari kabi texnikada zarur buyumlar ham tayyorlanadi.

Poli-ε-kaprolaktam $H[-NH(CH_2)_5CO-]_nOH$ Poli-ε-kaprolaktamni birinchi marta 1889-yilda Gabriel va Meos ε-aminokapron kislotadan sintez qildi. Bu poliamidning monomeri ε-kaprolaktam amalda quyidagi usullar bilan olinadi. Fenolni gidridlab siklogeksanolga aylantiriladi. Siklogeksanolni esa oksidlab, siklogeksanon olinadi va unga gidrosilamin birlashtiriladi. Bunda siklogeksanonoksim hosil bo'ladi. Siklogeksanonoksim esa sulfat kislotaga ta'sirida ε-kaprolaktamga aylanadi.

Bu poliamid tiniq, rangsiz granula yoki lenta shaklida bo'ladi. Poli-ε-kaprolaktamning ba'zi xossalari 10.9.-jadvalda keltirilgan.

10.9-jadval.

Izotrop polikaprolaktamning fizik-kimyoviy, mexanik va elektrik xossalari.

O'rtacha molekulyar massasi	15000-25000
Kristallarining suyuqlanish temperaturasi, °C	220-225
Zichligi, g/sm ³	1,13
Suyuqlanish temperaturasi, °C	230-250
Shishalanish temperaturasi, °C	10
Parchalanish temperaturasi, °C	<250
Mo'rtlanish temperaturasi, °C	-20
Issiqbardoshligi, Martens bo'yicha, °C	40-50
Cho'zilishga mustahkamligi, kg/sm ²	150-400
Nisbiy cho'ziluvchanligi, %	100-300
Qoldiq cho'ziluvchanligi, %	5000-8000
Elastiklik moduli, kg/sm ²	300-320
Qattiqligi, Brinel bo'yicha, kg/sm ²	3.6
Dielektrik doimiysi	0,02-0,03

Poli-ε-kaprolaktamning mexanik xossalari yuqorida ko'rib o'tilgan boshqa poliamidlarning xossalariga o'xshaydi. U ham ko'pchilik organik moddalarda, ishqor eritmalarida erimaydi.

Poli-ε-kaprolaktam ham asosan tola sifatida ishlatiladi. Bundan tashqari poliamid parda, yelim va laklar tayyorlashda, mashinasozlik sanoatida metallar o'rnida, radio-texnikada, tibbiyot va jarroxlikda, samolyot va avtomashina sanoatida va kundalik turmushimizda juda ko'p ishlatilmoqda.

Nazorat savollari va topshiriqlar:

1. Tabiiy charm nimalardan olinadi?
2. Charmga maxsus ishlov berganda teriga qanaqa xususiyatlar beradi?
3. Qanaqa terilar bilan teri oshlanadi?

4. Mereya deb nimaga aytiladi?
5. Pardoqlash usuliga va hosil bo'lgan sirtga qarab charmlar necha xillarga bo'linadi?
6. Kiyimlik tabiiy charm assortimenti nimalarni o'z ichiga oladi?
7. Tabiiy mo'yna nima?
8. Teri tuzilishi nimalardan iborat?
9. Tuk qatlami necha tipdagi tuklardan iborat?
10. Teri to'qimasi nimadan iborat?
11. Jun qatlamining asosiy sifat ko'rsatkichlari nimalardan iborat?
12. Mo'ynaning xossalari birmabir ta'riflang?
13. Oshlangan terilarga qo'yiladigan asosiy talablar nimalardan iborat?
14. Momiq mo'yna terilar assortimentiga nimalar kiradi?
15. Poliakrilonitrilni sintez qilish maqsadida qaysi moddalardan foydalaniladi?
16. Yuqori, o'rtacha va quyi bosim ostida sintez qilingan polietilen polimerlari bir-biridan qanday farqlanadi?
17. Poliakrilonitril qanday fizik va mexanik xossalarga ega bo'ladi?
18. Polietilendan olinadigan mahsulotlar qanday yuqori afzalliklarga ega bo'ladi?
19. Poliefirlar va poliamidlarning xossalari asosan ularning qaysi xususiyatiga bog'liq bo'ladi?
20. Amid guruhidagi vodorod atomlarini sekin-asta alkil radikallarga almashtirish bilan ularni qanday holatga o'tkazish mumkin bo'ladi?
21. Vinilxlorid asosan qaysi usullar bilan olinadi?
22. Polimerlash uchun ishlatiladigan vinilxloridni qanday holatda saqlash kerak?
23. Polivinilxlorid qanday fizik va mexanik xossalarga ega bo'ladi?
24. Polivinilxloriddan sanoatda qo'llaniladigan qanday mahsulotlar ishlab chiqariladi?

XI BOB.

POLIMERLARNI QAYTA ISHLASH. PLASTMASSALAR

11.1. Plastmassalar haqida tushuncha. Plastmassalarning tarkibi va turlari

Plastik massalar yoki plastmassalar tarkibida asosiy bog'lovchi modasi biror polimer hamda qo'shimchalardan iborat aralashmadir. Qo'shimchalar sifatida to'ldiruvchilar, barqarorlashtiruvchilar, plastifikatorlar, bo'yoqlar va boshqa moddalar bo'lishi mumkin. Plastmassa termini XIX asrning oxirlarida paydo bo'ldi. Odatdagi sharoitda qattiq shishasimon yoki kristall holatda bo'ladi.

Polimer komponentning turi, olish va qayta ishlash vaqtida sodir bo'ladigan fizik-kimyoviy jarayonlarning xarakteriga ko'ra plastmassalar prinsipial farqlanuvchi ikki xil turga bo'linadi: termoplastik plastmassalar yoki termoplastlar va termoreaktiv plastmassalar yoki reaktoplastlar. Plastmassalar orasida termoplastlarning salmog'i ko'proq. Termoplastlar chiziqli va tarmoqlangan polimerlar, sopolimerlar va ularning aralashmalari asosida tayyorlanadi, isitilganda suyuqlanadi, sovutilganda yana qattiq holatga o'tadi. Ularni ko'p marta qayta ishlash mumkin. Termoplastlar tayyorlash uchun eng ko'p qayishqoq zanjirli polimerlar, sopolimerlar qo'llaniladi – polietilen, polipropilen, polivinilxlorid, polistirol, polimetilmetakrilat, politetraforetilen, polivinilasetallar, chiziqli poliamidlar va poliefirlar. Termoplastlarni qayta ishlash oson, suyuqlanish va yumshash temperaturasi past, fizik-kimyoviy va mexanik xossalari keng miqyosda o'zgaradi. Sintez qilish sharoitlari, tarkibi, kimyoviy va fazoviy tuzilishi, kristallik darajasi va sopolimerlarining tarkibini boshqarib, zichligi va suyuqlanish temperaturai, pishiqligi, qattiqligi, elastikligi, issiqbardoshligi, termobarqarorligi, elektr qarshiligi va boshqa xossalari har xil bo'lgan granulasimon yoki kukunsimon termoplastlar olish mumkin.

Reaktoplastlar to'rsimon tuzilishga o'ta oladigan suyuq yoki isitilganda qovushqoq oquvchan holatga o'tuvchi polimerlar va oligomerlar asosida tayyorlanadi. Ular dastlab chiziqli yoki tarmoqlangan tuzilishga ega bo'ladi, yuqori temperaturada qayta ishlash vaqtida o'zaro yoki qotiruvchi modda vositasida makromolekulalararo reaksiyalar natijasida to'rsimon qattiq polimerga aylanadi. Reaktoplastlarni bir marta qayta ishlash mumkin, shundan so'ng ular suyuqlanmaydi va erimaydi. Reaktoplastlar tayyorlash uchun eng ko'p qo'llaniladigan polimerlar – fenolformaldegid smolasi yoki fenoplast, mochevinoformaldegid smolasi yoki aminoplast,

tereftal smolasi, poliimid smolasi, poliuretanlar. Ishlab chiqarish hajmiga ko‘ra fenolformaldegid smolasi asosida tayyorlanadigan fenoplastlar termoreaktiv plastmassalar ichida yetakchi o‘rinni egallaydi. Fenoplastlarning quyidagi turlari ishlab chiqariladi. Tekstolit – fenolformaldegid smolasi shimdirilgan va yuqori temperaturada presslangan ip gazlama. Voloknit – fenolformaldegid smolasi shimdirilgan paxta va gazlama chiqindilari. Getinaks – fenolformaldegid smolasi shimdirib presslangan qog‘oz. Shishaplast – fenolformaldegid smolasi shimdirib presslangan shisha tola yoki shisha mato. Karbolit – fenolformaldegid smolasi shimdirib presslangan yog‘och qipig‘i. Fenoplastlar mexanik jihatdan pishiq, korroziyaga chidamli, yaxshi elektroizolyator.

Reaktoplastlarning termoplastlarga nisbatan afzalligi – bog‘lovchining qovushqoqligi, ho‘llanish va shimdirilish xossasini kengroq boshqarish imkoniyati, issiqbardoshligi, termobarqarorligi va mexanik mustahkamligining yuqoriroqligi; kamchiligi esa – yuqori temperaturada qotirish jarayonida ekzotermik effektlar, uchuvchan moddalarning ajralib chiqishi natijasida hajmiy torayishning sodir bo‘lishi, buyum shaklining o‘zgarishi va ularning mo‘rtligidir. Yana reaktoplastlardan buyum tayyorlash vaqti va mehnati ko‘proq, qotirishning so‘nggi bosqichlarida qayta shakl berish imkoniyati yo‘q. So‘nggi yillarda tarkibida termoplastik va reaktoplastik yoki elastoplastik polimerlar bo‘g‘inlarini saqlagan termoreaktoplastlar, termoelastoplastlar ishlab chiqarish rivojlanmoqda.

11.2. Plastmassalar tarkibiy qismlarining vazifalari

Plastmassalar tarkibiga kiruvchi va uning asosiy qismini tashkil etuvchi modda polimerdir. Polimer bog‘lovchi, konstruksiya yoki asos hosil qiluvchi, plastmassaning ekspluatatsion xossasini belgilovchi moddadir.

Plastmassalarning ikkinchi komponenti kukunsimon, tolali, pardali yoki to‘qimadan iborat to‘ldiruvchidir. To‘ldiruvchining vazifasi – plastmassa tannarxini kamaytirish va mexanik pishiqligni oshirishdan iborat. To‘ldiruvchi sifatida bor, koalin, kvars, aerosil, tola, ip, gazlama, qog‘oz, yog‘och qipig‘i va boshqa materiallar qo‘llaniladi. Mustahkamlovchi element sifatida gazlama, to‘rsimon mato va trikotajning qo‘llanilishi plastmassaning mustahkamligini ko‘p marta oshiradi. To‘ldiruvchi sifatida gazlarning, masalan havoning qo‘llanilishi yengil va yumshoq fenoplastlarning olinishiga imkon beradi.

Plastifikatorlar va elastiklik beruvchi qo‘shimchalar (suyuq kauçuklar, oddiy oligoefirlar) plastmassa buyumlarining elastikligini (qa-

yishqoqligini) oshirish uchun qoʻshiladi. Plastifikator polimerda erishi natijasida gomogen aralashma hosil qilishi va ekspluatatsiya jarayonida ajralib chiqmasligi kerak. Masalan, qoplama materiallar tayyorlash uchun moʻljallangan PVX-kompozitsiyalarga plastifikator sifatida dibutilftalat yoki dioktiftalat koʻshiladi. Qotiruvchi moddalar reaktoplastlar tarkibiga qoʻshiladi va ularning makromolekulalari bilan reaksiyaga kirishib, choklanish sodir boʻladi, toʻrsimon tuzilish hosil boʻladi va plastmassa qotadi. Masalan, aminoplastlarga qotiruvchi sifatida urotropin, epoksid smolalariga esa di- va poliaminlar qoʻshiladi.

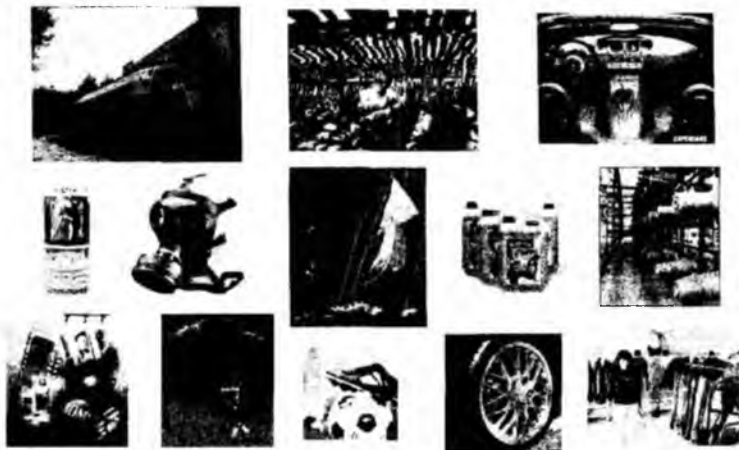
Rangli plastmassa tayyorlash uchun tarkibiga boʻyovchi moddalar qoʻshiladi. Reaktoplastlarni texnologik xossalari boshqarish uchun suyuqlantiruvchi yoki quyruqlantiruvchi va moylovchi moddalar qoʻshiladi.

11.3. Platsmassalarning xossalari va qoʻllanilishi

Termoplast va reaktoplastlarning fizik-mexanik va ekspluatatsion xossalari polimer, toʻldiruvchi va modifikatsiyalovchi qoʻshimchalarning turi va miqdoriga koʻra juda keng chegarada oʻzgarishi mumkin. Toʻldirilmagan plastmassalarning qisqa vaqtli qayishqoqlik moduli shishasi-mon amorf namunalar uchun 4 GPa dan shishalanish temperaturasi past boʻlgan kristall namunalar uchun 0,015 GPa gacha oʻzgarishi mumkin, choʻzilishdagi mustahkamligi esa mos ravishda 150-200 MPa dan 10 MPa gacha oʻzgaradi. Toʻldirilmagan plastmassalarning zichligi 0,85-1,50 g/sm³ oraligʻida boʻladi, faqat ftoroplastlar uchun bu qiymat 2,3 g/sm³ gacha yetishi mumkin. Plastmassalarning dielektrik va issiqlik-fizik xossalari ham keng miqyosda oʻzgaradi. Plastmassalarga toʻldiruvchi qoʻshilganda ularning xossalari keskin oʻzgaradi. Yengil va yumshoq fenoplastlardan mustahkamlik xossalari boʻyicha konstruksion metallardan ham ustun boʻladigan bor, shisha, organoplastiklargacha olish mumkin.

Plastmassalarning asosiy afzalliklari – xomashyoning yetarli miqdordagi borligi, oson, yuqori samarador, kam energiya sarflovchi, chiqindisiz usullar bilan qayta ishlash mumkinligi, murakkab shaklli va hajmdor tayyor va yarim mahsulotlar ishlab chiqarish mumkinligi, zichligi kichikligi, agressiv muhit, vibrasiya va zarba taʼsiri, radiatsion nurlanish va atmosfera taʼsiriga chidamliligi, yuqori optik va dielektrik xossalari, rang berishning osonligi. Plastmassalarning kamchiliklari – destruksiya moyilligi, yonuvchanligi, katta kengayish koeffisienti, issiqbardoshligi va termobarqarorligining pastligi, kuch taʼsirida siljish, relaksatsiyaga moyilligi va yorilishi.

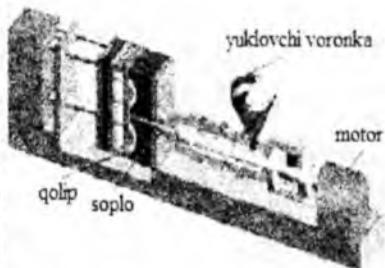
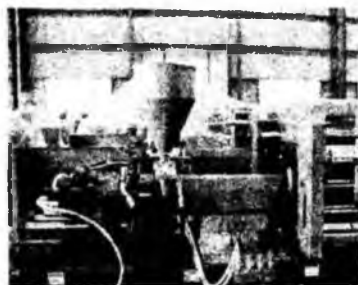
Plastmassalarni konstruksion, himoyalovchi, elektrotexnik, dekorativ, friksion va antifriksion maqsadlarda sanoat, qurilish va qishloq xo'jaligining barcha sohalarida qo'llaniladi (11.1-rasm). Plastmassalar ishlab chiqaruvchi zamonaviy sanoat turli xildagi bog'lovchi va to'ldiruvchilar kiritilgan materiallarning keng assortimentiga ega. Hozirgi kunda dunyo bo'yicha plastmassalar ishlab chiqarish sur'atlari metallar ishlab chiqarishdan yuqoridir.



11.1-rasm. Plasrmassalarning turli sohalarida ishlatilishi.

11.4. Termoplastik plastmassalarni qayta ishlash usullari

Hozirgi vaqtda plastmassa buyumlar turli-tuman usullar bilan ishlab chiqarilmoqda. Bunda mahsulotlar ishlab chiqarish usuli polimerning turi, uning dastlabki holati hamda buyumning konfiguratsiyasi va o'lchamlari bilan belgilanadi. Termoplastik plastmassalar quyidagi usullar bilan qayta ishlanadi: bosim ostida quyish, ekstrudirlash, kalandrlash, vakuumda va pnevmo qoliplash, puvlash, purkash va boshqalar. Bosim ostida quyish termoplast avtomatlarda amalga oshiriladi (11.2-rasm). Granulasimon yoki kukunsimon xomashyo agregatning bunkerini orqali qizdiriluvchi ishchi silindrga tushib suyuqlanadi, puansonning aylanma va ilgariylanma harakati tufayli quyish kanaliga yetkaziladi, suyuqlanma bosim bilan pressformaga to'ldiriladi va sovuqda qotib, buyum sifatida shakllanadi, pressformadan chiqarib olinadi.

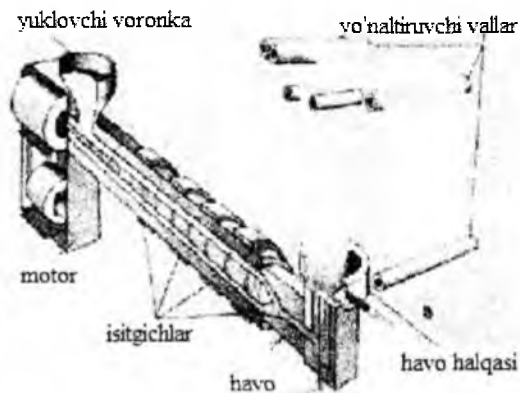


11.2-rasm. Plastmassalarni bosim ostida quyishqurilmalari.

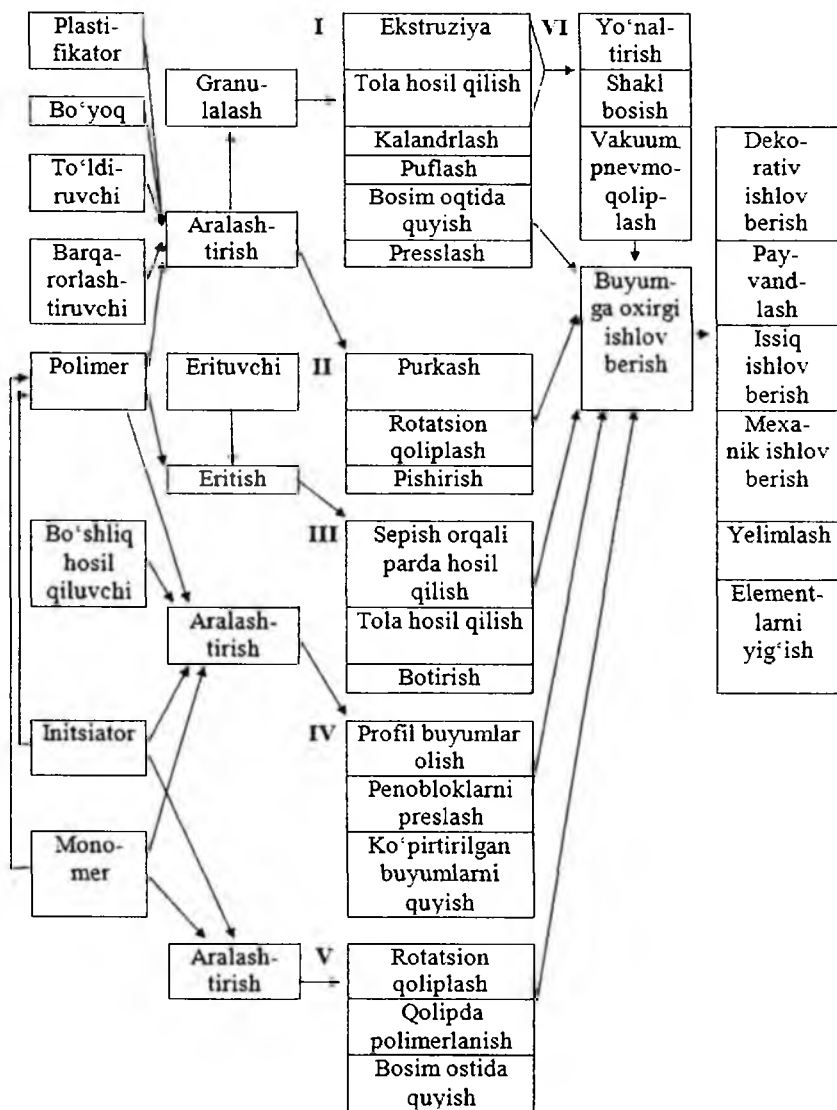
Ekstrudirlash usuli bilan polimer pardalar, quvurlar ishlab chiqariladi. Termoplast suyuqlanmasi ekstruderning tirqishidan uzluksiz siqib chiqariladi, mahsulot havoda yoki suvda sovitiladi va kerakli uzunlikda kesib olinadi (11.3-rasm).

Kalandrlash usulida yuqori elastik holatdagi polimer gorizontal yoki vertikal joylashgan bir nechta vallar orasidan tortib o'tkaziladi, qalin parda yoki qatlamli material shakllantiriladi va rulonlarga o'raladi.

Shisha plastiklardan katta o'lchamli buyumlar kontakt shakllantirish usuli bilan, kichik o'lchamli buyumlar esa presslash usuli bilan tayyorlanadi. Vakuum va pnevmoqoliplash usullari bilan tekis yarimmahsulotdan relyefli va devorlari uncha qalin bo'lmagan buyumlar tayyorlanadi. Hajmli buyumlar (suyuqlik idishlari) polimerning naysimon suyuqlanmasini puflash usuli bilan ishlab chiqariladi.



11.3-rasm.
Ekstrudirlash usuli
bilan polietilen
parda (plyonka) olish.



11.4-rasm. Termoplastik polimerlardan buyum tayyorlash usullari klassifikatsiyasi.

Plastmassalarni qayta ishlash usullarining ko'pligi qandaydir sinflashni taqozo etadi. Turli usullarni guruhlarga birlashtirishning to'g'ri yo'lini Mak-Kelvi taklif etgan. Unga ko'ra qayta ishlash jarayonida faqat fizik hodisalar ro'y beradigan usullar birinchi guruhga, kimyoviy reaksiyalar natijasida mahsulot shakllanadigan usullar ikkinchi guruhga, jarayonda ham fizik, ham kimyoviy o'zgarishlar sodir bo'ladigan usullar uchinchi guruhga birlashtirilgan. Tahminan shunday yondashuv bilan sinflanishni Van-Krevelen taklif etgan, u qo'shimcha ravishda polimerning dastlabki holatini (eritma, suyuqlanma yoki qattiq modda) hisobga olgan. Lekin Van-Krevelen taklif etgan sinflash usuli fenoplastlar, mustahkamlangan kompozitsion polimer materiallar va reaktoplastlar ishlab chiqarishning o'ziga xos xususiyatlarini hisobga olmagan (11.4-rasm).

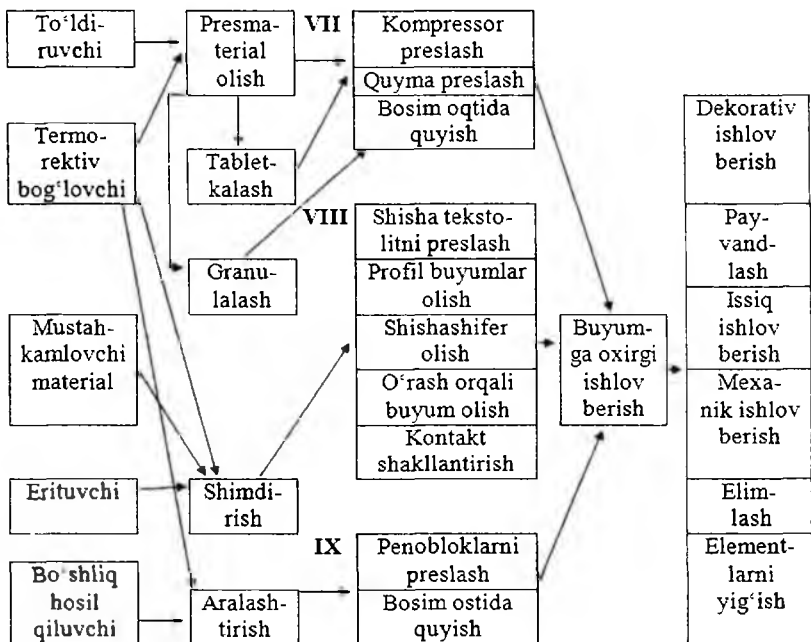
Mak-Kelvining texnologik jarayonlarni guruhlash prinsipidan foydalanib, Van-Krevelen sxemasi bilan kengaytirib, mavjud barcha usullarni dastlabki polimerning holati, tarkibi, buyum shakllanishida sodir bo'ladigan fizik-kimyoviy jarayonlarni hisobga olib sinflash mumkin (11.4-rasm).

11.5. Termoreaktiv plastmassalarni qayta ishlash usullari

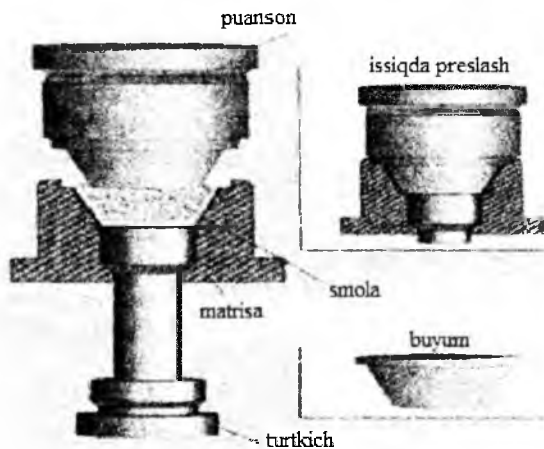
Reaktoplastlar asosan issiqda presslash usuli bilan qayta ishlanadi. Ma'lum hisoblangan massadagi xomashyo issiq qolipga joylashtiriladi va bosim ostida birnecha daqiqa ushlab turiladi, to'liq qotgandan so'ng qolipdan chiqarib olinadi. Termoreaktiv materiallar bosim ostida qoliplash, kontakt shakllantirish, bosim ostida qatlamli presslash usullari bilan ham ishlab chiqariladi. Termoreaktiv materiallarni qayta ishlash usullari ham shu tarzda sinflarga ajratilishi mumkin (11.5-rasm).

Reaktoplastlarni qayta ishlashda ko'proq qaynoq preslash usuli qo'llaniladi (11.6-rasm).

Qaynoq preslash qurilmasining matrisasi harakatlanmaydi. Puanson esa gidravlik bosim bilan pastga harakatlanadi. Har ikkalasi yuqori temperaturaga ega. Ular orasida joylashgan termoreaktiv plastmassa yuqori temperaturada 2-4 minut ichida avval suyuqlanadi, so'ngra qotadi.



11.5-rasm. Termoreaktiv polimerlardan buyum tayyorlash usullari klassifikatsiyasi.



11.6-rasm. Reaktoplastdan qaynoq preslash usuli bilan buyum tayyorlash.

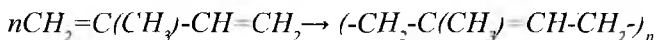
Nazorat savollari va topshiriqlar.

1. Plastmassalarning turlari va ularning farqlanuvchi jihatlari.
2. Penoplastlarning qanday turlarini bilasiz?
3. Termoplastlar qanday polimerlar asosida tayyorlanadi?
4. Reaktolastlar qanday polimerlar asosida tayyorlanadi?
5. Reaktoplastlarning termoplastlarga nisbatan afzalligi va kamchiligi.
6. Plastmassa tarikibiga kiruvchi polimer, to'ldiruvchi, barqarorlashtiruvchi va plastifikatorning vazifasi.
7. Havo plastmassalarning to'ldiruvchisi sifatida bo'lishi mumkinmi? Qanday hollarda?
8. Termoplastik va termoreaktiv plastmassalarni qayta ishlashning qanday usullarini bilasiz?
9. Bosim ostida quyish usulining mohiyati va qurilmaning ishlash prinsipi qanday?
10. Ekstruderlash usulining mohiyati va qurilmaning ishlash prinsipi qanday?
11. Kalandrlash usulining mohiyati va qurilmaning ishlash prinsipi qanday?
12. Pnevmo va vakuum qoliplash usulining mohiyati va qurilmaning ishlash prinsipi qanday?
13. Qaynoq preslash usulining mohiyati va qurilmaning ishlash prinsipi qanday?
14. Plastmassalarni qayta ishlash usullarini sinflashning Mak-Kelvi va Van-Krevelen sxemasi izohlang.
15. To'qimachilik va qog'oz texnologiyalarida polimerlarning ahamiyati.

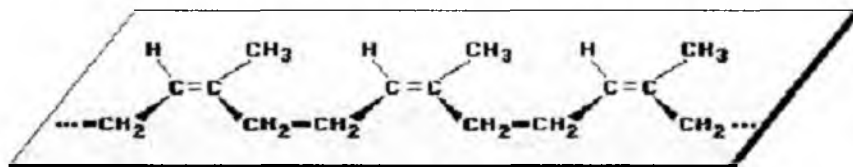
12.1. Tabiiy kauchukning tarkibi va tuzilishi, xossalari

Tabiiy kauchukning kimyoviy tuzilishini, asosan, Garriyes o‘rgangan bo‘lib, izopren molekularidan tashkil topganligi aniqlangan. Buning uchun kauchuk ozonlash reaksiyasiga uchratilgan, so‘ngra hosil bo‘lgan modda parchalanganda izopren oksidlanishi natijasida hosil bo‘ladigan levulin aldegidi olingan.

Tabiiy kauchuk izopren polimeri hisoblanadi. Kauchuk molekulasini hosil bo‘lishida izopren quyidagicha tuzilgan polimer zanjiriga birikadi:



Kauchuk molekulasini chiziqli tuzilishga ega. Tabiiy kauchukdagi metilen guruhlari-CH₂-qo‘shbog‘dan bir tarafda joylashib, sis-holatdagi stereoregular tuzilishdagi molekularlar hosil qiladi:



Kauchuk molekulari kuchli darajada egilgan, buralgan holda bo‘ladi, kauchuk cho‘zilganda molekularlar to‘g‘rilanadi va kauchuk namunasi uzunlashadi. Molekulaga ta‘sir to‘xtatilsa, ichki issiqlik harakati natijasida bo‘g‘inlar dastlabki buklama holatiga qaytadi, kauchuk o‘lchamlari qisqaradi.

Tabiiy kauchuk tropik mamlakatlarda o‘sadigan ba‘zi daraxtlarning sutsimon shirasi *lateksdan* olinadi. Masalan, Janubiy Amerikada o‘sadigan geveya (12.1-rasm), gvaula daraxtlari va Markaziy Osiyoda o‘sadigan ko‘k sag‘iz, tog‘ sag‘izi o‘simliklari ana shunday daraxtlar jumlasiga kiradi. Janubiy amerikaliklar geveya daraxtining shirasini – “kaocho” daraxtning “ko‘z yoshi” deganlar, shundan kauchuk nomi kelib chiqqan.

Lateks – kauchukning suvdagi kolloid eritmasi. Qizdirilganda yoki kislotalar ta‘sir ettirilganda lateks koagullashadi, uni suyuqlikdan ajratiladi va quritiladi. Kauchuk uglerod (IV)-sulfidida, benzin, benzolda eriydi. Kauchukning muhim xususiyati uning elastikligi va suv o‘tkazmasligida.



12.1-rasm. Gevea daraxtidan kauchuk olish.

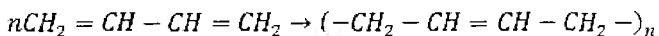
Olingan lateks qayta ishlanib, xom – texnik kauchuk hosil qilinadi. Uning tarkibida 93-94% kauchuk, 2,4-2,9% oqsil, 0,3% kul, 0,3% qand moddalari va 2,5-3% smola bor. Toza tabiiy kauchuk yuqori molekullali to‘yinmagan uglevodorod, tarkibi $(C_5H_8)_n$ molekulyar massasi 150 mingdan 500 minggacha boradi, zanjirining uzunligi 10000-40000 A, ko‘ndalang kesimi 1,5-3 A gacha. Tabiiy kauchuk molekulasining bu kataligi va shakli uning eng muhim xususiyati elastikligini ko‘rsatadi. Tabiiy kauchuk yog‘ va aromatik uglevodorodlarda va ularning hosilalarida, masalan, benzin, benzol, xloroformlarda erib, yopishqoq eritma yelim hosil qiladi.

Tabiiy kauchuk to‘yinmagan birikma bo‘lgani uchun vodorod, galogenlar, oltingugurt va kislorod bilan reaksiyaga kirishadi. Natijada uning eruvchanligi, mustahkamligi, elastikligi va boshqa fizik, mexanik xossalari o‘zgaradi. Xom kauchuk oltingugurt bilan reaksiyaga kirishib yuqori sifatli rezinaga aylanadi. Tabiiy kauchuk, odatda, amorf holatda bo‘ladi, lekin vaqt o‘tishi bilan kristallanishi mumkin. Yuqori elastikligi, suv va gaz o‘tkazmasligi, elektroizolyatsion xususiyati va yemiruvchi muhitlarga chidamliligi tufayli kauchuk texnika va turmushda ko‘p ishlatiladi. Indoneziya, Malayziya, Tailand, Hindiston, Xitoy, Shri Lanka va Vyetnamda tabiiy kauchuk ko‘p ishlab chiqariladi.

12.2. Sintetik kauchuklarining kimyoviy tarkibi, tuzilishi, olinishi va xossalari

Sintetik kauchuklarning kimyoviy tarkibi, tuzilishi, fizik-kimyoviy xossalari tabiiy kauchuknikidan tubdan farqlanishi mumkin. Shuning uchun ham ba'zi sintetik kauchuklarning xossalari tabiiy kauchuknikidan afzaldir. Masalan, kauchuk sintez qilinganda uni sovuqqa chidamli, gaz o'tkazmaydigan, benzin hamda yog' ta'siriga chidamli qilish mumkin.

Sanoat miqyosida sintetik kauchuk dastlab 1923-yilda S.V. Lebedev usuli bilan olingan. U divinilni polimerlab olinadi. Katalizator (natriy metali) ishtirokida boradigan polimerlanish jarayonini ushbu sxema bilan ifodalash mumkin.



butadien 1,3 sintetik butadien kauchuk
(polibutadien)

Dunyo miqyosida ishlab chiqariladigan sintetik kauchuklar va ular asosidagi rezinaning 50% dan ortig'i shina ishlab chiqarishga sarflanadi. Rezina keng temperatura oralig'ida elastikligi, amortizatsiya xususiyati, ishqalanishga chidamliligi, suv va gazni kam o'tkazishi va boshqa xossalari ko'ra konstruksion material sifatida turli sohalarda keng qo'llaniladi. Tabiiy va sintetik xillarga bo'linadi.

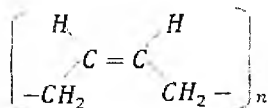
Sintetik kauchuk – sun'iy yo'l bilan rezina olinadigan yuqori polimer material (elastomer). Sintetik kauchuk turli birikmalarni polimerlab va sopolimerlab olinadi. Suyuq kauchuklar, ularning suvdagi dispersiyasi (sintetik latekslar), shuningdek, polimerlanish jarayonida yog', qorakuya va b. to'ldiruvchilar qo'llab olinadigan kauchuk ham sintetik kauchukdir. Ba'zi sintetik kauchuklarni olishda uglevodorodlarning bifunksional hosilalarini polikondensatlash usuli qo'llaniladi.

Sintetik kauchuk olish 2 asosiy jarayon: monomer (kauchogen)lar tayyorlash va ularni polimerlash yoki polikondensatlashdan iborat. Butadien, stiro, izopren, xloropren, izobutilen, akrilonitril (vinil sianid) va boshqa kauchogenlar sifatida ishlatiladi. Kauchogenlarning o'zi esa neft krekingi gazi, tabiiy va yo'lakay gazlar, etil spirtidan olinadi. Kauchogenlarni polimerlash jarayonida monomerlar katalizator (masalan, natriy metali) ishtirokida (monomerning o'zi yoki eritmasi, suvli emulsiyasi) qizdiriladi. Polimerlashda emulsiya polimer suspenziyaga, ya'ni sintetik lateksga aylangach, koagulyatsiyalanadi. Ajralib chiqqan kauchuk yuvib

quritiladi. Hozirda sintetik kauchukning 20 ga yaqin turi ishlab chiqariladi. Bulardan butadien kauchuk, butadien-nitril-akril kauchuk, butil kauchukning sanoatdagi ahamiyati katta. Sintetik kauchukning ko'p turlari tabiiy kauchuk singari vulkanizatsiyalanib, yuqori elastik yoki qattiq materialga aylanadi. Asosi kremniy, uglerod, kislorod atomlari zanjiridan iborat. Kauchukka o'xshash elastik materiallar (issiqqa chidamli silikon kauchuk) yoki uglerod va oltingugurt atomlaridan iborat polisulfid kauchuk, polifosfonitrilxlorid, polidixlorfosfezen va ayrim polixlorvinil smolalar ham sintetik kauchukka kiradi. Sintetik kauchuk yog' va b. organik moddalarga (masalan, butadien - nitril kauchuklar), issiq va sovuqqa (masalan, kremniy organik kauchuklar) chidamli bo'lishi kerak.

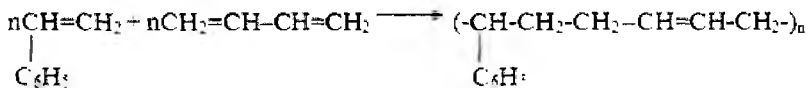
Ba'zi sintetik kauchuklar texnik xossalari (masalan, issiqqa, erituvchilarga, yemiruvchi muhitlarga va ishqalanishga, yorug'lik va ozon ta'siriga chidamliligi, gaz o'tkazmasligi va b.)ga ko'ra, tabiiy kauchukdan afzal. Sintetik kauchuklardan 50 mingga yaqin nomda mahsulotlar ishlab chiqariladi. Birinchi sintetik kauchukni 1879-yil G.Busharda (Fransiya) olgan; sanoat miqyosida ishlab chiqarishni S.V.Lebedev (Rossiya) 1932-yilda yo'lga qo'ydi. Sintetik kauchuk olish iqlim va geografik sharoitlarga bog'liq bo'lmaganligi, mehnat unumdorligining yuqoriligi va arzon xomashyo bazasining mavjudligi tufayli katta iqtisodiy foyda beradi. Kauchuk shina, amortizatorlar, yelimlar, sanitariya-gigiyena mahsulotlari va b. ishlab chiqarishda qo'llaniladi. Jahon miqyosida har yili 16,5 mln.tonna kauchuk (4,5 mln.tonna tabiiy va 12 mln.tonna sintetik kauchuk) ishlab chiqariladi. Kauchuk xalq xo'jaligida katta ahamiyatga ega, uni avtomobil, aviatsiya, elektrotexnika sanoatida, tibbiyotda keng qo'llaniladi.

Butadien kauchugining tuzilishi stereonoizchil bo'lganligi, tarkibida 1-4 birikish bilan bir qatorda 1-2 birikish ham uchrashligi tufayli uning xossalari tabiiy kauchuknikidan yomonroq. Keyinchalik Sigler-Natta katalizatorlari yordamida sintez qilingan divinil kauchugi stereoischil tuzilishli, faqat sis-izomerlardan iborat:



Divinil kauchukning xossalari, masalan, yedirilishga chidamliligi, elastikligi, tabiiy kauchuknikidan ham yaxshi.

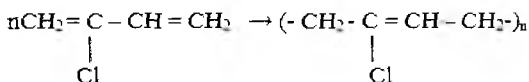
Butadien- stiroil kauchuk – butadien-1,3 ni stiroil bilan emulsion polimerlanish orqali olinadi.



Bu kauchuk yuqori mustahkamligi, gaz o'tkazmasligi bilan ajralib turadi. Avtomobil shinalari uchun protektorlar, kabellar ishlab chiqarishda va oyoq kiyim sanoatida ham ishlatiladi. Undan sanitariya va gigiena predmetlari olinadi. Kamchiligi yog'larga va organik erituvchilarga chidamsiz.

Butadien-nitril kauchugi butadien-1.3 va akrilonitrilning polimerlanish reaksiyasi orqali olinadi. U yog'ga, benzina va yuqori temperaturaga chidamliligi bilan ajralib turadi. Lateks ko'rinishda qog'oz ishlab chiqarishda ishlatiladi.

Xloropren kauchuk – xloroprenni emulsion polimerlanishi orqali olinadi.



Xloropren kauchugi yuqori temperaturaga, benzin va yog'ta'siriga chidamli. U kabel ishlab chiqarishda, benzin va neftni haydovchi trubalar olishda ishlatiladi.

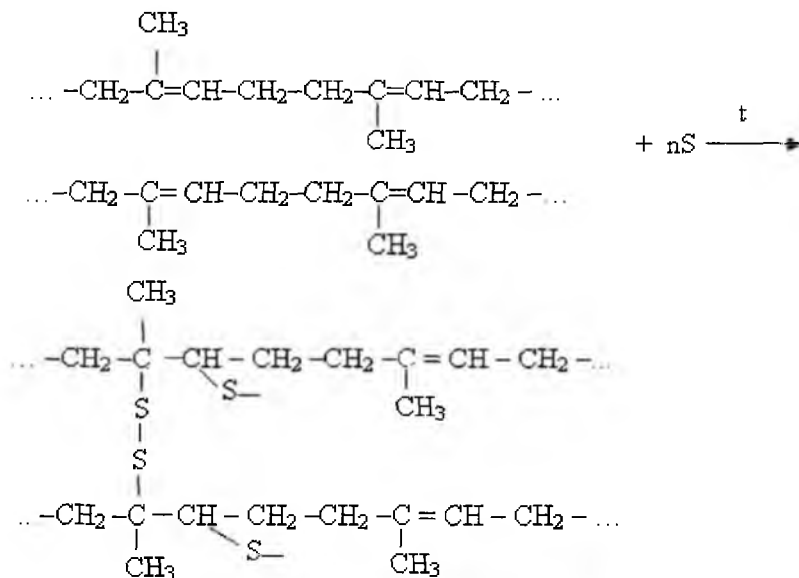
Kauchuk – plastik material. Kauchuk – yuqori elastik mahsulot, juda kichik kuch ta'sirida qaytar deformatsiyaga uchrab, 100 % cho'zilishi mumkin. Sintetik kauchuklar – amorf yoki kuchsiz kristallanishi mumkin bo'lgan. Yuqori qayishqoqlik va zanjirning nisbatan kichik molekulalararo ta'sirlashishi keng temperatura oralig'ida ularning yuqori konformatsion harakatchanligini izohlaydi. Uning asosiy kamchiligi qizdirilganda yumshaydi va elastikligini yoqotadi. Sovutilganda mo'rtlashadi va shaklini yoqotadi, juda past temperaturada elastikligini yo'qotadi. Kauchuk rezina ishlab chiqarish uchun xomashyo bo'ladi.

12.3. Rezina aralashmasi va uni qayta ishlash

Kauchukka qotiruvchi (oltingugurt) qo'shilganda qattiq holga o'tishi, ya'ni vulkanlanishi chiziqsimon tuzilishdagi polimerning to'rsimon tuzilishga aylanganligini ko'rsatadi. To'rsimon tuzilishli polimerlar erituvchilarda erimaydi, qizdirilganda suyuqlanmaydi.

Vulkanlash – kauchukni oltingugurt bilan qo'shib qizdirib rezinaga aylantirish jarayoni. Oltingugurt polimerdagi qo'shbog'larga birikib,

kauchuk molekularini «tikib qo'yadi». Natijada rezina-to'ldirgichli fazoviy tuzilishga ega polimer hosil bo'ladi. Rezina xom kauchukka nisbatan yanada elastik va temperatura, erituvchilar ta'siriga chidamli (benzinda erimaydi). Bu rezinadagi chiziqli makromolekulalar orasida molekulararo kuchlardan tashqari kimyoviy bog' kuchlari ham mavjudligi bilan izohlanadi (12.2-rasm). Kauchukni vulkanlashda tarkibida 32% gacha oltingugurt tutgan mahsulot *ebonit* deb ataladi. Ebonit-qattiq, izolatorlik xususiyatiga ega modda. Ebonit elektrotexnikada izolator sifatida ishlatiladi. Uning organik erituvchilarda eruvchanligi chiziqsimon tuzilgan yuqori molekulyar birikma ekanligidan dalolat beradi. Kauchukning vulkanlanish reaksiyasi:



12.2-rasm. Kauchukning (a) va rezinannig (b) tuzilishi.

Rezina quyidagi asosiy guruhlarga bo'linadi:

umumiy maqsadlarda ishlatiladigan rezina. Bunday rezina (shina, oyoq kiyimi, pol qoplamalari, transportyor tasmalari, qayish, qistirma, zichlagich, amortizator, maishiy buyumlar va h.k.);

– 50 dan +150°C gacha temperaturada ishlatishga mo'ljallangan rezina;

– 150°C dan yuqori temperaturada uzoq vaqt ishlatishga (mashina, elektr dvigatel, samolyot detallariga mo'ljallangan) issiqqa chidamli rezina;

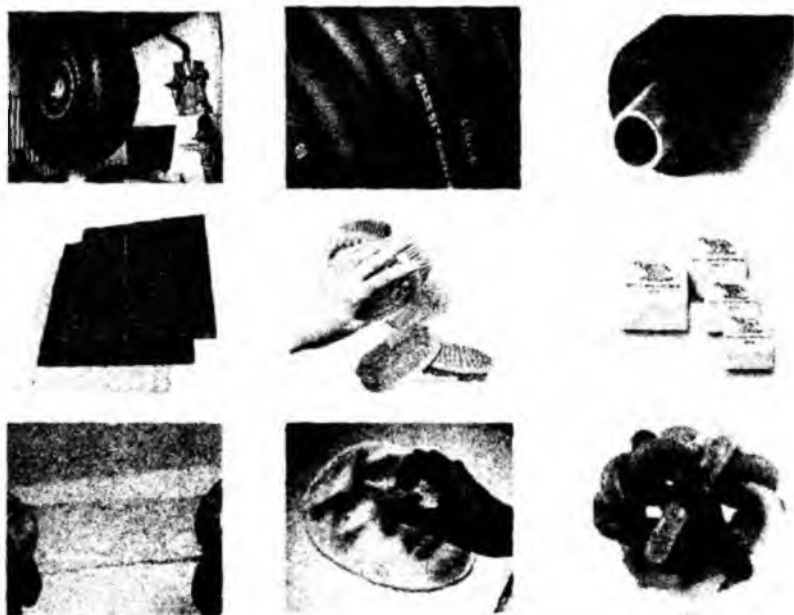
– 50°C dan past temperaturada ishlatishga mo'ljallangan sovuqqa chidamli rezina, benzin, kerosin, neft, moy, turli uglevodorodlar uchun uzoq vaqt ishlatishga mo'ljallangan (shlang, zichlagich, turli idishlar va h.k.) moy-benzinga chidamli rezina;

turli yemiruvchi muhitlar ta'siriga chidamli rezina. Bunday rezinadan ishlangan buyumlar kislota, ishqor, tuzlar, bug', ozon, erituvchilar, suv va h.k. uchun mo'ljallanadi; gaz to'ldirilgan (g'ovak) rezina radiatsiya ta'siriga chidamli rezina rentgen apparati detallari, radioaktiv izotoplar bilan ishlaydiganlarning himoya kiyimlarini tayyorlashda qo'llaniladi; dielektrik rezinaning dielektrikligi kichik, elektr qarshiligi katta, asosan, turli kabellar tayyorlashda ishlatiladi.

Rezining xossasini belgilovchi asosiy material kauchukdir. Kauchuk rezining 10-98% ini tashkil etadi. 150-180° da ishlatiladigan buyumlar butil kauchukli yoki etilen sopolimerli rezinadan tayyorlanadi. Bunday rezina ozonga va yemiruvchi muhit ta'siriga chidamlidir. Molekulalararo ta'sirlashish kuchi kichik, molekulyar zanjirchasi egiluvchan kauchuklardan sovuqqa chidamli rezina ishlanadi. 300°C va undan yuqori temperaturali ishlarda elementorganik kauchuklar (kremniy organik va alyuminiy organik) asosida tayyorlangan rezina qo'llaniladi. Mineral to'ldirgichli rezina yaxshi dielektrik hisoblanadi. Kauchukka asetilen tipidagi yuqori strukturali qurum qo'shib elektr o'tkazuvchi rezina hosil qilish mumkin. Nurdan saqlovchi rezina olish uchun ko'pincha ftorli va butadiene-nitrilli kauchuklar ishlatiladi.

Kauchuklarni vulkanizatsiyalash maqsadida oltingugurt, organik peroksidlar (masalan, benzoil peroksid, dikumal peroksid), alkilfenol-formaldegid va epoksid smolalari, diazobirikmalar, diaminlar va boshqa bifunksional birikmalar ishlatiladi. Radiatsion vulkanizatsiya ham qo'llanmoqda. Vulkanizatsiyani tezlashtirish maqsadida rezina tarkibiga maxsus tezlatgichlar va ularning faollashtiruvchilari qo'shiladi. Oltingugurt bilan vulkanizatsiyalashda tezlatgich sifatida sulfenamidlar, dikarbamidlar,

difenilguanidin kabi birikmalardan foydalaniladi. Qurum, kolloid silikat kislota, bor, kaolin, metall oksidlari, silikatlar, baritlar rezina to'ldirgichlar sifatida ko'plab ishlatiladi. To'ldirgichlar rezinaning bikirligini oshiradi. Bugungi kunda rezina turli sohalarda qo'llaniladigan konstruksion materialdir (12.3-rasm).



12.3-rasm. Rezinani sanoatda qo'llanilishi.

Nazorat savollari va topshiriqlar:

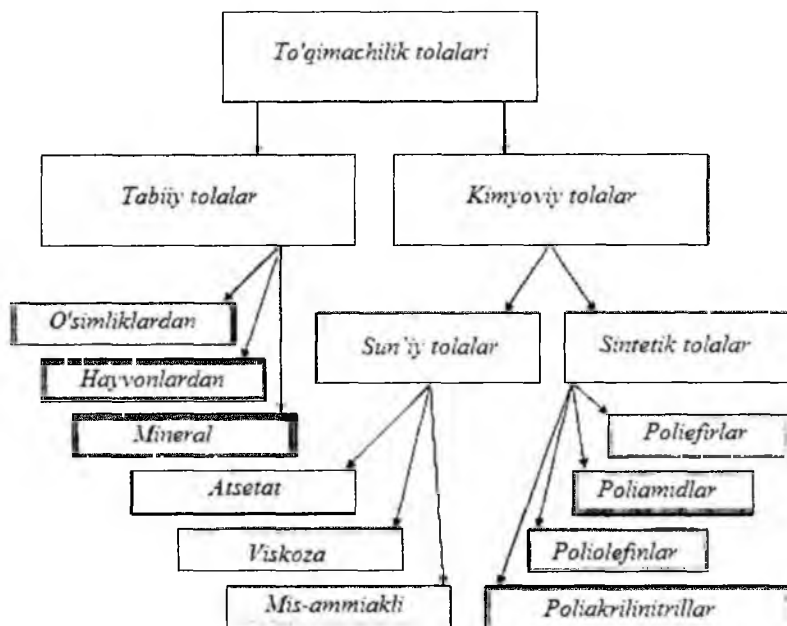
1. Tabiiy kauchukning tarkibi va tuzilishi qanday?
2. Sanoat miqyosida sintetik kauchuk ishlab chiqarish qachondan boshlangan?
3. Nima uchun butadien va divinil kauchukning tarkibi bir xil, lekin xossalari turlicha? Ularni tabiiy kauchuk bilan solishtiring.
4. Qanday kauchuklar sopolimerlanish reaksiyalari asosida olinadi?
5. Turli sintetik kauchuklarning o'ziga xos xossalari.
6. Rezina qanday tayyorlanadi va qayta ishlanadi?
7. Vultanlanish reaksiyasining mohiyati nimada?
8. Kauchuk va rezinaning tuzilishi va xossalarini solishtiring.
9. Nima uchun rezina ba'zi sohalarda almashtirib bo'lmaydigan material?

XIII BOB. KIMYOVIY TOLALAR

13.1. Tolalarning sinflanishi

Ba'zi yuqori molekulyar birikmalar kimyoviy tolalar olish uchun qo'llaniladi.

Barcha tolalar ikki sinfga bo'linadi: tabiiy va kimyoviy (13.1-rasm). Tabiiy tolalar tabiiy sharoitda hosil bo'ladi. Kimyoviy tolalar o'z navbatida ikkita turga bo'linadi: sun'iy va sintetik. Sun'iy tolalar tabiiy tolalarni, asosan paxta sellulozasini, kimyoviy qayta ishlab hosil qilinadi. Sintetik tolalar sintetik polimerlardan hosil qilinadi.



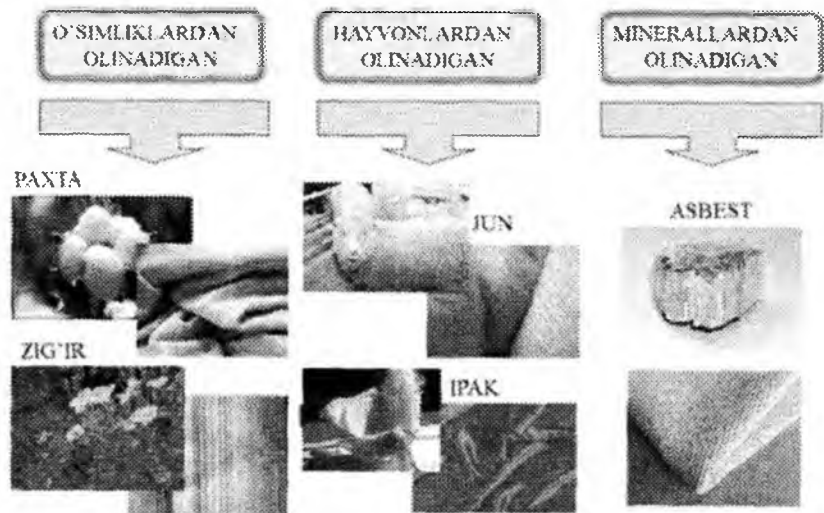
13.1-rasm. To'qimachilik tolalarining sinflanishi.

Tabiiy tolalarning manbalari 13.2-rasmda keltirilgan.

Paxta – bir yillik g'ozga o'simligidan olinadigan tola. G'ozga o'simligi ko'plab namlikni talab qiluvchi, issiqlikni sevuvchi o'simlik hisoblanadi (13.3-rasm). Issiq joylarda o'sadi. Ushbu o'simlikning ko'pgina turlari

ma'lum, lekin ikkita turi sanoat ahamiyatiga ega: o'rta tolali va ingichka tolali. Paxta tolasiga ishlov berib ip olinadi. Ipdan matolar tayyorlanadi (batist, markizet, surup, bo'z, satin), shuningdek trikotaj, tikuv iplari va boshqalar.

Zig'ir janubiy Rossiyada qadimdan o'stiriladi. Zig'ir tolasini olish uchun - zig'ir o'simligidan foydalaniladi (13.4-rasm).



13.2-rasm. Tabiiy tolalarning manbalari.



13.3-rasm. Paxta.



13.4-rasm. Zig'irning ba'zi navlari.

Zig'ir iplari uzunligi 4 sm bo'lgan o'simlikning poyasidan olinadigan mustahkam tolalardan iborat. Bu tolalar lub tolalar ichida o'zining yuqori pishiqligi, moslashuvchanlik va sorbsion xususiyatlariga egaligi bilan ajralib turadi.

13.2. Tola hosil qilish texnologiyasi

Sun'iy tola olish mumkinligi haqidagi dastlabki fikrni birinchi bo'lib XVII asrda ingliz olimi R.Guk aytgan, lekin faqat XIX asrdagina sanoatda sun'iy ipak olingan.

Sellyuloza tolalar ichida eng oldin (1890-yilda) nitrat ipak, so'ngra mis ammiak va viskoza ipak olingan. Birinchi Jahon urushi oxirida atsetat ipak olingan. Rossiyada viskoza ipak ishlab chiqaradigan birinchi zavod Mitishchida qurilgan. 1913-yilda bu zavodda 136 t viskoza tola ishlab chiqarilgan. Hozirgi vaqtda kimyoviy tolalar ishlab chiqarish kimyo sanoatining yirik tarmog'iga aylandi. Barcha to'qimachilik tolalarning 30% chasi kimyo zavodlarida sun'iy yo'l bilan olinadi. Kimyoviy tolalar junga qaraganda 3 marta ko'p, tabiiy ipakka qaraganda 100 marta ko'p ishlatiladi. Mamlakatimiz iqtisodiyotini rivojlantirishda kimyoviy tola va iplar aynimaydigan bo'yoq va boshqa kimyoviy materiallardan foydalanishning ahamiyati beqiyosdir. Kimyoviy tolalar sun'iy va sintetik xillarga bo'linadi. Sun'iy tolalar ishlab chiqarishda xomashyo sifatida yog'och selliyulozasi, paxta chiqindilari, shisha, metallar va boshqalar, sintetik tolalar ishlab chiqarishda esa gazlar hamda toshko'mir va neftni qayta ishlash mahsulotlari ishlatiladi. Sun'iy tolalarning kimyoviy tarkibi ular olinadigan dastlabki tabiiy xomashyoning kimyoviy tarkibidan farq qilmaydi. Sintetik tolalar kimyoviy sintez reaksiyalar natijasida, ya'ni quyi molekulyar moddalar molekularni yiriklashtirib, ularni yuqori molekulyar birikmalarga aylantirish natijasida olinadi. Bunday tolalar tabiatda tayyor holda uchramaydi.

Kimyoviy tola olishning usullari. Kimyoviy tola asosan ikki usulda olinadi.

1. Suyuqlanmadan tola olish.
2. Eritmadan tola olish.

Agar polimerning suyuqlanish temperaturasi parchalanish temperaturasidan kichik bo'lsa, bunday polimerlarning suyuqlanmasidan tola olinadi. *Suyuqlanmadan* tola olish uchun quyidagi texnologik o'zgarishlar amalga oshiriladi.

1. Monomerlardan polimerlar hosil qilinadi. Polimerlanish jarayoni 60-70% gacha olib boriladi.

2. Hosil bo'lgan aralashmadan monomer va oligomerlar ajratib olinadi. Buning uchun aralashma issiq suvda yuviladi.

3. Ajratib olingan polimer quritish shkaflarida quritiladi.

4. Quritilgan polimer suyultirish pechiga yuboriladi.

5. Suyultirilgan polimer filtrlanadi.

6. Tayyor bo'lgan suyuqlanma havosizlantiriladi va yigirish mashinasiga uzatiladi.

7. Yigirish mashinasida suyuqlanmay yana filtrlanadan o'tkaziladi va sovitish shaxtasida suyuqlanma sovitilib tola hosil qilinadi.

8. Hosil bo'lgan tola moylanib bobinagao'raladi.

Bu usulda poliefir, poliamid tola olish mumkin.

Eritmadan tola olish ikki usulda amalga oshiriladi:

1) Quruq usulda

2) Ho'l usulda.

Agar polimer eritmasining qaynash temperaturasi kichik bo'lsa, quruq usulda tola olinadi. Buning uchun quyidagi texnologik jarayonlar amalga oshiriladi.

1. Polimerning 20-25% li eritmasi tayyorlanadi.

2. Hosil bo'lgan polimer uch bosqichda fitrlanadi.

3. Filtrlangan polimer havosizlantiriladi.

4. Havosizlantirilgan eritma yigirish mashinasiga uzatiladi. Yigirish mashinasida eritma yana fitrlanib, fil'erdan o'tkaziladi va quritish shaxtasiga yuboriladi.

5. Quritish shaxtasida tola shaklidagi eritmadan erituvchisi bug'lantiriladi.

6. Hosil bo'lgan tola moylanib bobinaga o'raladi.

Bu usulda diatsetat, triatsetat va nitron tolalarini olish mumkin.

Agar polimer eritmasining qaynash temperaturasi yuqori bo'lsa, ho'l usulda tola olinadi.

Buning uchun quyidagi texnologik jarayonlar amalga oshiriladi.

1. Polimerning 10-12% li eritmasi tayyorlanadi.

2. Hosil bo'lgan polimer uch bosqichda fitrlanadi.

3. Filtrlangan polimer havosizlantiriladi.

4. Havosizlantirilgan eritma yigirish mashinasiga uzatilib, fil'erdan o'tkaziladi va cho'ktirish vannasiga tushiriladi.

5. Cho'ktirish vannasida tola shaklidagi eritmadan erituvchisi vanna da erib, polimer cho'kadi va gel hosil qiladi.

6. Choʻktirish vannasidaga gel tola yuvish vannasiga oʻtkaziladi.

7. Yuvilgan tola plastifikatsiya vannasida choʻziladi. Plastifikatsiya vannasidan chiqqan tola quritish pechlarida quritiladi, moylanib botalarga oʻraladi.

Tola olishning asosiy bosqichlari.

Iplarni shakllantirishning zamonaviy usullari, bu – maxsus fil'era teshiklaridan polimer eritmalarini bosim ostidan oʻtkazishdan iboratdir. Turli kimyoviy tolalarni olish usullarida farq boʻlganligiga qaramay, ular-da koʻp oʻxshashlik bor. Uni umumiy sxemasi 5 ta asosiy bosqichlardan iborat:

1. Xomashyo olish va dastlabki ishlov berish.
2. Yigiruv eritma yoki suyuqlanmasini tayyorlash.
3. Iplarni shakllantirish.
4. Pardoqlash.
5. Toʻqimachilik ishlov berish.

I. Xom-ashyo olish va dastlabki ishlov berish. Sunʼiy tola va ip olish uchun xomashyoni kimyoviy sanoat korxonalarida tabiatda hosil boʻladigan moddalarni (yogʻ och, chigit va boshqa) ishlov berib oladilar.

Xomashyoga dastlabki ishlov berish uchun uni tozalashdan yoki kimyoviy ishlov berishdan oʻtkazadilar, yaʼni polimer birikmalarining kimyoviy aylanishidir.

Sintetik tola va iplarni xomashyosini kimyoviy korxonalarda oddiy moddalardan sintez yoʻli bilan oladilar. Xomashyoga dastlabki ishlov berilmaydi.

II. Yigiruv eritmasi va suyuqlanmasini tayyorlash. Iplarni olganda qattiq polimerdan uzun, ingichka iplarni shakllantirish kerak, yaʼni polimer makromolekulalarini tartibli - orientirli joylashtirish kerak. Buning uchun polimerni eritma yoki suyuqlanma holatiga oʻtkazish lozim, natijada molekulalararo aloqalar boʻshashadi va makromolekulalarning harakat imkoniyati oshadi.

Eritma asosan sunʼiy va ayrim sintetik (PAN, PVS, PVX) iplarni olishda qoʻllaniladi. Suyuqlanma esa sintetik (PA, PE va PO) tola va iplarni olishda qoʻllaniladi. Yigiruv eritmasi yoki suyuqlanmasini bir necha bosqichda tayyorlaydilar. Bir tekisdagi iplarni olish uchun turli partiyadagi polimerlarni aralashtiradilar. Polimerlarni aralashtirilishi eritma yoki quruq holatda oʻtkaziladi. Keyin eritma yoki suyuqlanmani turli chiqindilardan tozalash uchun filtratsiya bajariladi, yaʼni eritma

yoki suyuqlanma bir necha bor filtrlardan (zich gazlama, kvars qatlami va boshqa) o'tkaziladi. Eritmadagi havo pufakchalarini yo'qotish uchun uni bir necha soat vakuumda saqlaydilar, chunki havo pufakchalari fil'era teshigiga tushsa, ipni uzilishiga olib kelishi mumkin. Suyuqlanmaga bunaqa ishlov berilmaydi, chunki polimerlarning suyulirilgan massasida havo pufakchalari bo'lmaydi.

III. Iplarni shakllantirish – yigiruv eritmasi yoki suyuqlanmasini fil'era teshikchalaridan o'tkazish, tizilib chiqayotgan oqimni qotirish va shakllanadigan iplarni maxsus naychalarga o'rashdan iborat bo'ladi.

Shakllantirishning bir necha usuli bor:

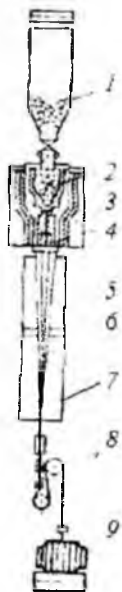
- a) suyuqlanmadan;
- b) eritmadan quruq;
- c) eritmadan ho'l usullar bilan.

Suyuqlanmadan ip shakllantirganda fil'eradan o'tayotgan ip oqimi havo oqimi yoki inert gaz bilan pufalaydigan shaxtada sovutiladi (13.5-rasm). Eritmadan quruq usulda shakllantirishda polimerlar oqimi bilan ishlov beriladi, natijada eritma bug'ga aylanadi, polimer esa qotadi. Eritmadan ho'l usulda shakllantirishda fil'eradan o'tayotgan iplar oqimi cho'ktirish vannasidagi eritmaga tushadi, natijada vannada polimerlarning eritmadan ajralishining fizik-kimyoviy jarayoni sodir bo'ladi (13.6-rasm).

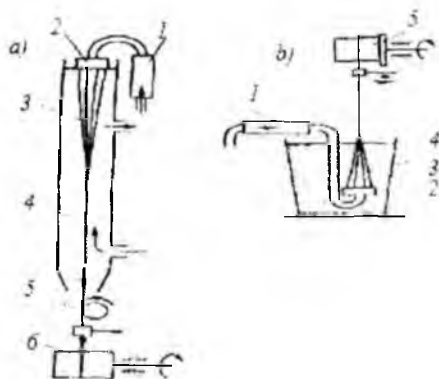
Shakllantirish jarayoni to'qimachilik iplarni ishlab chiqarishda muhim bosqichlaridan hisoblanadi, chunki bunda ipni tuzilish elementlari hosil bo'ladi. Eritmada yoki suyuqlanmada makromolekulalar juda egilgan shaklda bo'ladi. Shakllantirganda ipni tuzilish elementlarini tartiblanish darajasi yuqori bo'lmaydi, shu sababli qo'shimcha ishlov berish kerak. Shakllantirganda bir nechta uzun elementar iplardan tashkil topgan kompleks iplarni yoki tolalarni olish mumkin. Kompleks ip olganda teshiklari ko'p bo'lmagan fil'era qo'llaniladi: 15-100 gacha. Tayyor elementar iplarni tutami bobinaga o'raladi. Tola olganda teshiklari ko'p bo'lgan fil'era (13.7-rasm) qo'llaniladi: 1000-5000, ayrim holda 15000 gacha, oxirgisi har xil usulda shakllantirishda ishlatiladi. Bir nechta fil'eradan chiqadigan elementar iplarni bitta tutamga birlashtiradilar va maxsus mashinalarda alohida kesmalarga kesiladi. Tola uzunligi vazifasiga qarab 50-150 mm bo'ladi.

IV. Pardozlash. Kimyoviy tola va iplar shakllantirgandan keyin to'qimachilik materiallarini ishlab chiqarish uchun to'g'ridan-to'g'ri qo'llanilmaydi. Ularni pardozlash kerak. Viskoza, oqsilli, ayrim sintetik iplar chiqindi va iflosliklardan tozalanadi. Bu operatsiya suvda yoki turli

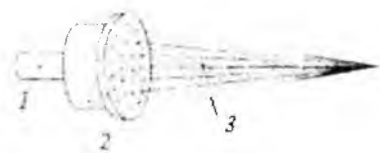
eritmalarda yuvish orqali bajariladi. Keyinchalik to'q va ochiq ranglarga bo'yaladigan tola va iplar oqartirgichlar bilan ishlov berib oqartiriladi.



13.5-rasm. Suyuqlanmadan iplarni shakllantirish: 1-maydalangan polimerlar bunkeri; 2-eritish kamerasi; 3-yigirish golovkasi; 4-fil'era; 5-shamollatish shaxtasi; 6-iplar; 7-yigirish shaxtasi; 8-yigirish diski; 9-qabul qiladigan g'altak.



13.6-rasm. Eritmadan iplarni quruq usulda (a) va ho'l usulda (b) shakllantirish: 1-filtr; 2-fil'era; 3-iplar; 4-bug'lantirish shaxtasi yoki cho'ktirish vannasi; 5-qabul qilish g'altagi.



13.7-rasm. Fil'erada tola shakllanishi: 1-yigiruv eritmasi; 2-fil'era; 3-tola.

Sintetik iplarni dastlabki tuzilishini o'zgartirish uchun cho'zish va termoishlov operatsiyalari bajariladi. Cho'zganda molekulalararo aloqalar sustlashadi, makromolekulalar va ularni agregatlari to'g'rilanadi, orientatsiyasi ip o'qiga qarab o'zgaradi va tartibli tuzilish hosil bo'ladi. Natijada iplar pishiq, ammo kam cho'ziluvchan bo'ladi. Makromolekularga biroz egilgan shaklni berish uchun, cho'ziluvchanlikni oshirish maqsadida, termoishlov bajariladi. Ho'l usul bilan shakllantirgan va suyuqliklar bilan ishlov berilgan iplar quritiladi.

V. To'qimachilik ishlov berish. Bu jarayondan maqsad iplarni birlashtirish, ularni pishiqligini oshirish (pishitish orqali), ip hajmini orttirish (qayta o'rash yordamida), olingan iplarni sifatini baholash (navlash). Kimyoviy tola va iplarni assortimentini kengaytirish va yaxshilashni asosiy yo'nalishi yangi tola va iplar yaratish emas, balki bor bo'lgan tolalarni modifikatsiyalash, ya'ni ularga maxsus xossalar berish.

Modifikatsiyaning usullari ko'p, ammo ularni ikki guruhga bo'lish mumkin: fizik (tuzilish) va kimyo modifikatsiyasi.

Fizik jihatdan modifikatsiya – tola va iplar tuzilishini, kattaligini, ularni ko'ndalang va bo'ylama shakllarini o'zgartirishdan iborat bo'ladi.

Kimyo modifikatsiyasi – tolani tashkil qiladigan polimerlarning kimyoviy tarkibini o'zgartirishdan iborat. Natijada tola xossalarini keskin o'zgartirish mumkin (issiqqa chidamli, suv yutmaydigan, ko'p karrali deformatsiyaga chidaydigan va boshqa).

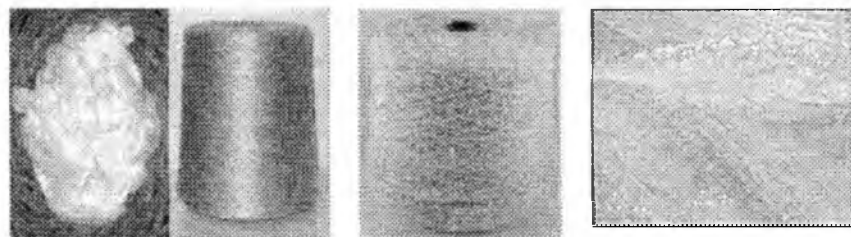
13.3. Sun'iy tolalar va ularning xossalari

Gidratsellyulozali tola va iplar. Ularni ishlab chiqarish uchun xomashyo sifatida turli daraxtlar va paxta lintidan olinadigan selluloza qo'llaniladi. Kimyoviy tarkibi bo'yicha gidratsellyuloza tabiiy sellulozaga o'xshash bo'ladi, ammo fizik tuzilishi bo'yicha jiddiy farq qiladi: polimerlanish darajasi kichik (300-800), makromolekulalar joylashishi va orientatsiyasi bir muncha boshqa. Kristallanish darajasi – 40-50%. Shu sababli xossalari bir muncha boshqa bo'ladi. Gigroskopikligi, ob-havoga chidamliligi, yumshoqligi, yoyilishga chidamliligi yaxshi, ammo pishiqligi ho'l holatda bo'lganda past. Gidratsellyulozadan oddiy viskoza, pishiq viskoza, siblon, mtilon va mis-ammiak tola va iplari olinadi.

Viskoza tolalar. Viskoza tolalar ho'l usulda olinadi. Bunda xomashyo sifatida archa, qarag'ay, oq qarag'ay, qora qayin yog'ochidan olinadigan yog'och sellulozasi ishlatiladi.

Sellyuloza-qog'oz kombinatlarida yog'och 7 mm gacha kattalikdagi payrahalariga maydalanadi va ishqor eritmasida qaynatiladi. Natijada kulrang selluloza massasi hosil bo'ladi. Bu massa oqartiriladi va karton listlari tarzida presslanadi. Karton listlari selluloza-qog'oz kombinatidan kimyoviy tolalar kombinatiga keltiriladi, bu yerda bir soat mobaynida mersezatsiyalanadi, shunda ishqorli selluloza hosil bo'ladi va sellulozasiz birikmalar ajraladi. Sellyuloza massasi olish uchun siqilgandan so'ng listlar maydalanadi va dastlabki yetiltiriladi, ya'ni 12-30 soat mobaynida 20-25°C temperaturada tutib turiladi. Bunda ishqorli selluloza havo kislorodi bilan oksidlanadi, selluloza molekulari kaltalashadi.

Keyin ishqorli selluloza ksantogenlanadi, ya'ni unga uglerod sulfid bilan ishlov beriladi, natijada kuchsiz ishqorda ham eriydigan selluloza ksantogenati hosil bo'ladi. Sellyuloza ksantogenati 4-5% li o'yuvchi natriy eritmasida eritilganda qovushqoq yigiruv eritmasi – viskoza hosil bo'ladi. Yigiruv eritmasi viskoza fil era teshikchalaridan o'tib ip shakllantiriladi va babinalarga o'raladi (13.8-rasm).



13.8-rasm. Viskoza tola va iplar.

Profillangan tolalar gazlama asosli sun'iy mo'yna olish uchun ishlatiladi. Profillangan kesimli to'qimachilik viskoza ipidan olingan sun'iy mo'yna tabiiy mo'ynaga o'xshash ko'rinish beradigan optik effektga ega bo'ladi.

Mtilon – modifikatsiyalangan junga o'xshash viskoza tola bo'lib, gilamlarni tukli qilish uchun ishlatiladi.

Viskoza tolalarni uzunasiga mikroskop ostiga qo'yib qarasak, bo'ylama chiziqlari bo'lgan silindr shaklida ko'rinadi. Bo'ylama chiziqlar yigiruv eritmasi notekis qotganda paydo bo'ladi. Sutrang tolalarda qora nuqtalar bo'ladi, bu nuqtalar titan(IV)-oksid qo'shilgani natijasidir. Tolalarning ko'ndalang kesimi tilingan ko'rinishda bo'ladi. Tolalarning uzunligi har xil bo'lishi mumkin.

Elementar tolalarning chiziqli zichligi 0,27-0,66 teks, ko'ndalang kesimi 25-60 mkm. Viskoza iplarning yo'g'onligi ularni hosil qiladigan elementar tolalarning yo'g'onligi va soniga bog'liq bo'ladi.

Tolalarning pishiqligi sellyuloza molekularining joylashuviga bog'liq bo'ladi. Normal viskoza tolalarning pishiqligi tabiiy ipaknikidan quyi, juda pishiq viskoza tolalarniki esa ancha yuqori. Oddiy tolalarning nisbiy uzish yuki 19,8 kN/teks; juda pishiq tolalarniki 45 kN/teksgacha. Ho'l holatda pishiqligi 50-60% gacha pasayadi.

Normal tolalarning uzishdagi uzayishi 22% ga, juda pishiq tolalarniki 6-10% ga yetadi. To'liq uzayishning anchagina (70%) gacha ulushini qoldiq deformatsiya tashkil qiladi. Shuning uchun viskoza tolalardan tayyorlangan buyumlar ancha g'ijimlanuvchan bo'ladi. Viskoza tolalar keskin tovlanib turadi, sutrang tolalar esa tovlanmaydi.

Normal sharoitda tolalar tarkibida 11% nam bo'ladi. Viskoza tolalarning kimyoviy tarkibi va yonishi paxtaga o'xshaydi, lekin kislotalar, ishqorlar ta'siriga sezgirroq bo'ladi va tezroq yonadi. Normal namlikdagi tolalar 120°C gacha isitilganda ham xossalari o'zgarmaydi.

Polinoz tola viskoza shtapel tolaning bir xili bo'lib, xossalari jihatidan uzun tolali paxta tolalarining xossalariга yaqin turadi. Polinoz tolalar ishlab chiqarish jarayoni oddiy viskoza tolalar olish jarayoniga o'xshaydi. Polinoz tolalar ko'ndalang kesimi bo'yicha strukturasi bir tekisligi jihatidan boshqa tolalardan farq qiladi. Polinoz tolalar oddiy viskoza shtapel tolalarga qaraganda cho'zilishga pishiqroq bo'ladi, kamroq uzayadi (cho'ziluvchanligi kam), qayishqoqligi katta, ho'l holatda pishiqligini kamroq yo'qotadi, ishqorlar ta'siriga yaxshiroq chidaydi.

Polinoz tolalarning asosiy ko'rsatkichlari: chiziqli zichligi 0,166-0,126 teks, uzishdagi uzayishi 12-14%, ho'l holatda pishiqligini yo'qotishi 20-25%. Polinoz tolalarning qimmatli xossalari ularni uzun tolali a'lo navli paxta o'rniga ishlatishga va viskoza tolalardan tayyorlanadigan buyumlar ishlab chiqarishga imkon beradi.

Ko'ylaklik va plashlik gazlamalar, mayin trikotaj polotnolar, g'altak iplar ishlab chiqarishda polinoz tolalardan sof holda ham, paxta bilan aralashtirib ham foydalanish mumkin. Kirishmaydigan va kam kirishadigan gazlamalar ishlab chiqarishda uzun tolali paxta o'rniga polinoz tolalarni ishlatish mumkin. Bunday tolalardan tayyorlangan buyumlar kirishmaydi, ko'rkam, shoyiga o'xshab tovlanib turadi.

Mis-ammiak tola. Bunday tola paxta sellyulozasidan tayyorlanadi. Paxta momig'ini mis-ammiak reaktivida eritish yo'li bilan yigiruv eritma-

si olinadi. Bunday tola ho‘l usulda olinadi: cho‘ktirish vannasiga suv yoki kuchsiz ishqor solinadi.

Mis-ammiak tolaning ko‘ndalang kesimi deyarli dumaloq, bo‘ylama ko‘rinishi silindr shaklida. Viskoza tolalarga qaraganda ingichkaroq, mayinroq, kamroq tovlanadi va ho‘l holatda pishiqligini kamroq (40-50%) yo‘qotadi. Mis-ammiak tolalarning kimyoviy xossalari va yonishi viskoza tolalarnikiga o‘xshaydi.

Mis-ammiak tolalar uncha ko‘p ishlatilmaydi, chunki viskoza tola-larni ishab chiqarishga qaraganda ularni ishlab chiqarishga ko‘proq mablag‘ sarflanadi.

Atsetilsellyuloza tola va iplar. Bularni olish uchun asosan paxta chiqindilari qo‘llaniladi. Tri- va diatsetat selluloza olish uchun tabiiy selluloza sirka angidridi, sirka kislotasi va sulfat kislota bilan ishlov beriladi. Atsetat va uchatsetat iplari polimer eritmalaridan quruq usul yordamida shakllantiriladi. Bu tolalarni gigroskopikligi past, pishiqligi katta emas, issiqqa chidamsiz (atsetat 140-150 °C, uchatsetat 180-190°C yumshaydi). Qayishqoqligi yuqori bo‘lsa, berilgan shaklni saqlaydi, yuv-ganda kam kirishadi, mikroorganizmlar ta‘siriga, quyosh nuriga chidamli bo‘ladi.

Atsetat tola. Atsetat tola olishda xomashyo sifatida paxta chiqin-dilari ishlatiladi. Paxta chiqindilari muzlatilgan sirka kislota muhitida atsetat angidrid bilan ishlanadi. Bunday reaksiya atsetillash deb atala-di. Suv yoki suyultirilgan sirka kislota qo‘shish natijasida oq cho‘kin-di hosil bo‘ladi. Bu cho‘kindi yuviladi, spirt va atseton aralashmasida eritiladi. Hosil bo‘lgan yigiruv eritmasidan quruq usulda tolalar shakl-lantiriladi.

Atsetat tolaning tuzilishi viskoza tolaning tuzilishiga o‘xshaydi, le-kin unda chuqurroq yo‘llar bo‘ladi. Atsetat tolaninig kimyoviy tarkibi kimyoviy bog‘langan sellulozadan iborat, shuning uchun ularning xos-salari viskoza va mis-ammiak tolalarning xossalariidan farq qiladi (13.9-rasm).

Normal atsetat tolaning pishiqligi viskoza tolaning pishiqligidan bir oz pastroq. Normal atsetat tolaning nisbiy uzish yuki $R = 10,8-13,5$ kN/teks. Ho‘l holatda 3% gacha pishiqligini yo‘qotadi. Uzishdagi uzayishi 22-30% gacha yetadi. Atsetat tolaning qayishqoqligi viskoza va mis-ammiak tolanikidan ancha katta. Shuning uchun atsetat gazlamalar kamroq g‘ijimlanadi.



13.9-rasm. Atsetat toladan tayyorlangan gazlama va atsetat ip.

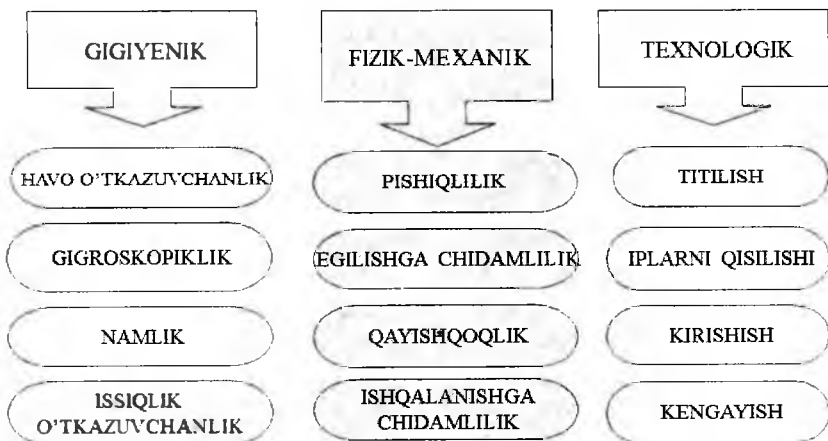
Atsetat tolalarning gigroskopikligi 6-8%. Ular spirt va atsetonda eriydi, 140 °C gacha qizdirilganda suyuqlanadi (boshqa barcha o'simlik tolalari kuchli qizdirilganda ko'mirga aylanadi). Tolalar sariq alanga chiqarib sekin yonadi. Natijada tolaning uchi dumaloqlanib qotib qoladi. Atsetat tolalarning o'ziga xos xususiyatlaridan biri shuki, ular ultrabinafsharang nurlarni o'tkazadi.

Uchatsetat tola. Uchatsetat tola butunlay atsetillangan sellyulozadan ishlab chiqarilishi bilan atsetat toladan farq qiladi. Juda qayishqoqligi, pishiqligi ($R = 11-12$ kN/teks), atsetonga chidamliligi bilan atsetat toladan ustun turadi. Uchatsetat tolalarning gigroskopikligi pastroq (32%), ho'l holatda pishiqligini kamroq (17-20%) yo'qotadi. Bunday tolalar 170°C gacha qizdirishga chidaydi. Uchatsetat va atsetat tolalar gazlamalar va trikotaj buyumlar tayyorlashda keng ishlatiladi.

13.4. Sintetik tolalar va ularning xossalari

Tolalarning xossalari kompleks baholanganda, odatda, gigienik, fizik-mexanik va texnologik xossalari hisobga olinadi (13.10-rasm).

Poliamid tola va iplar. Poliamidlar – keng tarqalgan geterozanjirli polimerlar (neft va ko'mirdan olinadi). Makromolekulalari ($-CONH-$) guruhi bilan bog'langan bir necha $(-CH_2-)_n$ guruhlaridan tashkil topgan. Poliamidlarni polimerlanish darajasi katta emas (150-200). Kristallanish darajasi 40-60% bo'ladi.



13.10-rasm. Tolalar xossalariining sinflanishi.

Poliamiddan tola olish uchun oldin u yuqori temperaturada suyuqlantiriladi va bosim ostida turli diametrli fil'eralardan o'tkaziladi. Hosil bo'lgan tola izotrop holda bo'ladi, cho'zish natijasida esa anizotrop holatga o'tadi. Bunda makromolekulalar tartiblanib, tolaning pishiqligi ortadi. Bu tolalar sanoat tarmoqlarida, texnikada va turmushda ko'p ishlatiladi (13.11-rasm).



13.11-rasm. Poliamid tolalar, iplar va undan tayyorlangan gazlama.

Eng keng tarqalgan geterozanjirli poliamid tola –kapronyiki poli-ε-kaprolaktam tolalari. Bu tipdagi tola Germaniyada dederon, perlon, Chexiyada silon, Polshada stilon, AQSh da neylon-6, Italiyada lilion deb

ataladi. Kapron olishdagi dastlabki xomashyo – benzol va fenol (toshko‘mirni qayta ishlab olinadigan mahsulotlar)ni kimyo zavodlarida qayta ishlab kaprolaktam olinadi.

Sintetik tolalar zavodida kaprolaktamdan kapron smolasi olinadi, u suyuqlangan holatda fil’eraga kirib, undan ingichka oqimlar tarzida chiqadi va havoda qotadi. Endigina qotgan tolalar cho‘ziladi, buraladi, issiq suv va bug‘da termik ishlanib tuzulishi o‘zgarmaydigan qilinadi. Issiqlikni izolyatsiyalash xossalari yuqori bo‘lgan ichi bo‘sh kapron tola, profilangan va ko‘p kirishadigan (30-35%) tola olish usullari ishlab chiqilgan. Kapron tola va iplar juda pishiq bo‘ladi. nam holatda pishiqligi deyarli o‘zgarmaydi. Cho‘ziluvchanligi yuqori, uning qayishqoq qismi ko‘proq bo‘ladi. Yoyilishga chidamli (paxtadan 10 baravar, jundan – 20, viskozadan 50 baravar ortiq).

Kamchiligi – namni deyarli yutmaydi, gigroskopikligi 3,5-5%, bu materialni gigienik xossalariga ta‘sir etadi. Issiqqa chidamsiz (200°C da eriy boshlaydi), quyoshga ham chidamsiz. Juda silliq tolalar – yigirishga qiyin, boshqa tolalar bilan aralastirilishi yomon, foydalanganda material sirtiga chiqishi mumkin. Shuning uchun shakllantirganda tolaning ko‘ndalang kesimini o‘zgartiradilar. Kapron, anid, enant, shelon, trilobal, kaprilon va boshqa.

Anid (neylon) va *enant* ishlab chiqarish jarayonlari kapron ishlab chiqarish jarayonlaridan uncha farq qilmaydi. Poliamid tolalar silindr shaklida bo‘lib, ularda mikroskop ostida ko‘rinadigan g‘ovak va darzlar bor; ko‘ndalang kesimi dumaloq yoki uch yoqli (profilangan) bo‘lishi mumkin. Poliamid tolalarga xos xossalari: yengil, qayishqoq, uzilishga pishiqligi yuqori, ishqalanish va egilishga chidamli, kimyoviy turg‘un, sovuqqa, mikroorganizmlar ta‘siriga chidamli, mog‘orlamaydi.

Uzilishga pishiqligi jihatidan kapron po‘latdan 2,5 barobar ustun turaadi. Kapron tolalar faqat kontsentrlangan kislotalar va fenolda eriydi. Ular yashil alanga berib yonadi, shunda tolalarning uchi qo‘ng‘ir rangda dumaloqlanadi. Gigroskopikligining pastligi va issiqqa uncha chidamasligi kapron tolalarning kamchiligidir. Anid va enantning xossalari kapron xossalariga o‘xshaydi. Poliamid tolalarning asosiy ko‘rsatkichlari 13.1-jadvalda keltirilgan.

Poliamid tolalarning xossalari.

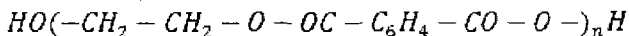
Tola	Nisbiy (uzish) kuchi, κN/reaks	Uzilishdagi uzayishi, %	Gigroskoplighi, %	Yumshash darajasi, °C
Kapron 45-70 20-25			3,5-4	170
Anid	45-70	20-25	3,5-4	235
Enant	40-65	18-23	2-4	200

Kapron kompleks iplar, shtapel tolalar, monotola (yakka tola) tarzi-da ishlab chiqariladi. U paypoq va trikotaj ishlab chiqarishda, tikuvchilik iplari, gazlamalar, paypoqlar, trikotaj, g'altak iplar, yoqalar, arqonlar, baliq ovlash to'rlari va hokazolar tayyorlashda keng ishlatiladi. Anid va enant asosan texnik maqsadlarda qo'llaniladi, lekin keng iste'mol mollari tayyorlashda ham ishlatilishi mumkin. Yengil ko'ylaklik va bluzkabop gazlamalar to'qish uchun modifikatsiyalangan poliamid tola-shelondan foydalaniladi.

PA tolasining ajralib turadigan xususiyatlari ishqalanishga barqaror va o'zining pishiqligini suv ta'sirida yo'qotmaydi. PA tolalar ko'p kimyoviy reagentlar, chirituvchi bakteriyalar va kuya ta'siriga barqaror, ko'p bo'yoqlar bilan bo'yaladi.

Savdo nomi: kapron, anid, naylon, nimeks, perlon, dederon.

Poliefirtola va iplar. Poliefirlar makromolekularini elementar bo'g'inlari ($-COO-$) guruhi yordamida birlashadi. Keng tarqalgan polimer polietilentereftalat yoki lavsindir:



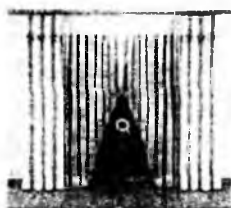
Zvenolar soni 85-120. Polietilentereftalat asosan tola shaklida ishlatiladi. Polietilentereftalat tolalari olish uchun maydalangan quruq poliefir yigirish mashinasi bunkerida qizdiriladi. So'ngra suyuqlangan polimer azot atmosfera bosimi ostida fil'era teshiklaridan o'tkaziladi. Hosil bo'lgan tolalar maydalanadi va qizdirib cho'ziladi. Cho'zish jarayonida tolalarning uzunligi olti hissa uzayadi, natijada makromolekular orientirlanib, polimerning mexanik xossalari yaxshilanadi.

Poliefir tola o'zining ba'zi xossalari va ko'rinishi jihatidan poliamid tolalarga o'xshab ketadi. Lekin uning elastiklik moduli juda kattadir. Shuning uchun bu toladan to'qilgan kiyim-kechaklar g'ijimlanmaydi.

Bundan tashqari, poliefir tolalari quyosh nurlari ta'siriga yaxshi bardosh beradi, yuqori temperaturada ham o'zining mexanik xossalarini saqlaydi. Polietilenterefalatning bu xususiyatidan foydalanib, undan maxsus kiyimlar, baliq ovlashda ishlatiladigan to'r, kord kabi buyumlar tayyorlanadi.

Lavsan juda pishiq, yuqori elastik bo'ladi. Yoyilishga chidamliligi bo'yicha faqatgina poliamidlardan qolishadi, ammo quyosh nuriga juda chidamli, kislota, ishqor va boshqa eritmalarga chidamli. Gigroskopikligi past, shu sababli nam holatda mexanik xossalari o'zgarmaydi. Lavsan tolalari yumshoq, hajmli va issiq bo'ladi (13.12-rasm).

Lavsan neftni qayta ishlash mahsulotlaridan ishlab chiqariladi. Bunday tola AQShda dakron, Germaniyada lanon, Angliya va Kanadada terilen, Polshada elana deb ataladi.



*13.12-rasm.
Poliefir (lavsan)
ip, undan
tayyorlangan
matolar.*

Lavsan tuzilishi va fizik-mexanik xossalari jihatidan kapronga o'xshaydi: nisbiy uzish yuki 40-55 kN/teks, uzilish paytidagi cho'ziluvchanligi 20-25%. U ho'l holatda xossalarini o'zgartirmaydi, yengil, qayishqoq, sovuqqa, kuyaga chidamli, chirimaydi. Kaprondan farqli ravishda lavsan kontsentrlangan kislota va ishqorlar ta'sirida yemiriladi.

Lavsanning gigroskopikligi juda past— 0,4%. Shuning uchun gazlamalar to'qishda shtapel tola tarzidagi lavsanga tabiiy va viskoza shtapel tolalar aralashtiriladi. Ayniqsa, uni junga aralashtirib ishlatish keng rasm bo'lgan.

Sof lavsan g'altak iplar, to'r, texnik gazlamalar, sun'iy mo'yna, gilam va shu kabilar tayyorlash uchun ishlatiladi.

Issiqqa chidamliligi jihatidan lavsan kaprondan ustun turadi: yumshash darajasi 235°C. Lekin maxsus ishlov (termofiksatsiya)dan o'tkazilmagan lavsanli gazlamalar 140°C dan ortiq darajada va juda ho'llab dazmollanganda kirishishi va rangi aynishi, natijada gazlamalarda ketmas dog'lar paydo bo'lishi mumkin.

Alangaga tutilganda lavsan avval suyuqlanadi, so'ngra tutovchi sarg'ish alanga berib ohista yonadi.

PE tolasiyning noyobligi uning ho'l holatdagi fizik-mexanik xususiyatlarining deyarli to'liq o'zgarasligidadir, eng yuqori issiqlikka chidamliligi, biostabilligi, kimyoviy barqarorlik, yorug'likning ta'siriga chidamliligi, mikroorganizmlar, gilam hasharotlari, mog'or ta'siriga barqaror. To'qimachilik PE iplari uy-ro'zg'or uchun ishlatiladigan mato va trikotaj ishlab chiqarish, sintetik mo'ynalar va gilamlar uchun keng qo'llaniladi. Savdo nomi: lavsan, dakron, trevira, poliester.

Poliuretan tolalar: Chiziqli zichligi 2 dan 125 teksgacha bo'lgan kompleks poliuretan iplar – spandeks ishlab chiqariladi. Spandeks tolalari boshqa sintetik tolalarga o'xshaydi, lekin fizik-mexanik xossalari ko'ra elastomerlar jumlasiga kiradi, ya'ni ularning elastik tiklanish ko'rsatkichlari yuqori. Spandeks iplarining nisbiy uzish yuki 6-8 kN/teks (rezina iplaridan ikki marta katta), uzilishdagi uzayishi 600-800%, yoki olingandan keyin darhol elastik tiklanishi 90%, 1 minutdan keyin tiklanishi esa 95%.

Spandeks iplarining gigroskopikligi kichik (1-1,5%), ishqalanishga yaxshi chidaydi, issiqlikka bardosh beradi, yaxshi bo'yaladi. Ular sport buyumlari, korsetlar va elastik davolash buyumlari uchun gazlamalar, trikotaj va lentalar tayyorlashda ishlatiladi.

Barcha poliuretan tolalarning o'ziga xos xususiyati ularning yuqori elastikligiligi hisoblanadi – ularning cho'zilishga mustahkamligi 800%, moslashuvchan va elastik deformatsiyaning ulushi esa 92-98% gacha. Bu xususiyati ulardan foydalanish sohasini belgilaydi. Ushbu tolalarni ishlatish bilan ayollar tualetlari, sport kiyimlari, paypoq mahsulotlari uchun mato va trikotaj mato ishlab chiqariladi.

Poliakrilonitril tola va iplar: O'zbekistonda 93% akrilonitril, 5% metilakrilat va 2% itakon kislota aralashmasidan polimerlanish usuli bilan poliakrilonitril – nitron tolalari ishlab chiqariladi. Polimerlanish darajasi 750-1000. Nitron tolalari pishiq, cho'ziluvchan, quyosh nuriga juda chidamli, issiqqa chidamli (13.13-rasm). Kamchiligi gigroskopikligi past, qattiq, yoyilishga chidamsiz. Junga o'xshash bo'ladi, issiqlikni kam

o'tkazadi, tez kir bo'lmaydi va juda oson tozalanadi. Ko'p holda junni almashtirib ishlatadilar (gilam, sun'iy mo'yna chiqarganda). Modifikatsiyalab bo'yalish qobiliyatini, gidrofilligini, elastikligini, yoyilishga chidamliligini oshiradilar.

Nitron toshko'mir, neft yoki gazni qayta ishlash mahsulotlaridan olinadi. Bunday tolalar Shvetsiya va Shveysariyada akril, Polshada anilana, Yaponiyada beslon, ekslan, kashmilon, bonnel, Germaniyada vetrelon deyiladi. Bunday tolalar kapron va lavsanga qaraganda mayinroq va tovlanuvchanroq. Ishqalanishga chidamliligi jihatidan nitron hatto paxtadan ham past turadi.



13.13-rasm. Poliakrilonitril iplar.

Nitronning uzilishga pishiqligi kapron va lavsannikidan ikki marta kichik, uzilishdagi uzayishi 16-22%, gigroskopikligi juda past - 1,5%. Nitronning ba'zi qimmatli xossalari bor: kiyim tozalashda ishlatiladigan mineral kislotalar, ishqorlar, organik erituvchilar, bakteriyalar, mog'or, kuya ta'siriga chidamli. Issiqni saqlash xossalari jihatidan nitron jundan ustun turadi.

Nitronning yumshash temperaturasi 200-250°C. Nitron alangaga tutilganda suyuqlanadi va sekin sargish alanga berib, chaq nab-chaq nab yonadi. Ustki trikotaj kiyimlar tikishda nitron sof holda, ko'ylaklik va kostyumlik gazlamalar to'qishda jun, paxta va viskoza tolalarga aralashtirib ishlatiladi.

Polivinilxlorid tola va iplar. Yaxshi cho'ziladi (30-40%), pishiqligi yuqori, kimyoviy moddalarga juda chidamli, issiqlikka chidamsiz (90-100°C yumshayadi). Meditsinada, maxsus kiyim va texnik vazifa uchun ishlatiladi. Modifikatsiyasi vinitron va soviden.

Polivinilxlorid tolalar. Xlorin etilen yoki asetilendan ishlab chiqariladi. Polivinilxlorid tolalar Fransiyada rovil, termovil, Germaniyada PTs, Yaponiyada tolon deb ataladi.

Xlorin qayishqoq, suv, kislota va ishqorlar, oksidlovchilar ta'siriga chidamli, chirimaydi, mog'ordan shikastlanmaydi. Issiqni saqlash xossalari jihatidan xlorin jundan qolishmaydi. Uning uzilishdagi uzayishi 18-24%, gigroskopikligi juda past - 0,1%. Xlorin yorug'lik ta'siriga uncha chidamaydi.

Xlorinning asosiy kamchiligi - issiqqa chidamsizligi. Xlorin 60 °C da butunlay kirishadi, 90°C da esa yemiriladi. Xlorin yonmaydi va alangani avj oldirmaydi. U alangaga tutilganda jizg'inak bo'lib kuyadi, dudning hidi anqiydi.

Kiyimni quruq kimyoviy tozalashda xlorin trixloretilen va perxloretilenda erishi mumkin. Ishqalanganda elektr zaryadlarini yig'ish xususiyatiga ega bo'lgani uchun xlorin davolashda ishlatiladigan kiyimlar tikishda qo'llaniladi. Polivinilxlorid tolalar relefli shoyi gazlamalar, gillam, sun'iy mo'yna, texnik gazlamalar tayyorlashda ham ishlatiladi.

Polivinil spirtli tola va iplar. Polimerlanish darajasi 1200-1600. Iplarni ho'l usul bilan shakllantiradilar. Keng tarqalgan - vinol. Pishiqlik, yoyilishga, quyoshga, kimyoviy moddalarga, ko'p karrali deformatsiyaga chidamli. Vinol elastik va issiqqa chidamli bo'ladi. Vinolni o'ziga xos xususiyati gidrofilligi, ya'ni namni yaxshi yutish qobiliyati (paxtaga yaqin) bor (13.14-rasm). Tolalar yaxshi bo'yaladi. Paxta va jun bilan aralashma holda ko'p qo'llaniladi. Polivinil spirtlarni suvda eriydigan turlari - meditsinada (xirurgik choklarni biriktirish uchun), yengil gazlama, gipyur va to'r buyumlarni ishlab chiqarishda qo'llaniladi.

Polivinil spirt tolalar. Polivinil spirt tolalarga: vinol, letilan (Rossiya); vinal, vinolon, vinolan, vulon (Yaponiya); mevlon (AQSh) kiradi. Vinol polivinil spirtidan olinadi. Bu tola barcha sintetik tolalar ichida eng arzon hisoblanadi.

Gigroskopikligi (5-8%) jihatdan vinol paxtaga yaqin turadi. Nisbiy uzish yuki 30-40 kN/teks, uzayishi 30-35%, ho'l holatda pishiqligini 15-25% yo'qotadi. Yumshash darajasi 220-230°C da issiqdan kirisha boshlaydi. Yorug'lik ta'siriga yaxshi chidaydi, ishqalanishga chidamliligi jihatidan paxtadan ikki barobar ustun turadi. Vinol alangaga tutilganda issiqdan kirishadi, suyuqlanadi va sariq alanga berib ohista yonadi. Vinol sof holda ham, paxta, jun, viskoza, shtapel tolalarga aralashirilgan holda ham maishiy gazlamalar tayyorlash uchun ishlatiladi.

Letilan - suvda erimaydigan sariq rangli polivinil spirt tola. Mikroblarga chidamli bo'lgani uchun meditsinada va shaxsiy gigiena buyumlari tayyorlashda ishlatiladi.



13.14-rasm. Polivinil spirtli PVS tolasi.

Poliolefin tola va iplar. Polietilen va polipropilenning polimerlanish darajasi - 1500-5000. Bu tolalarni pishiqligi yuqori va uzayishi ko'p bo'ladi. Kimyoviy moddalarga juda chidamli. Yoyilishga chidamliligi, poliamidlarga qaraganda, pastroq bo'ladi. Issiqlikka chidamsiz (80°C da pishiqlikni ko'p yo'qotadi). Gigroskopikligi nolga teng. Iplari ko'p elektrlanadi, zichligi past, shuning uchun suvda cho'kmaydi. Asosan texnik maqsad uchun qo'llaniladi, aralashma holatda ustki kiyim, poyabzal va bezash gazlamalari ishlab chiqarishda qo'llaniladi.

Poliolefin tolalar. Poliolefin tolalarga polietilen va polipropilendan tayyorlangan tolalar kiradi. Poliolefinlarni sintez qilish uchun dastlabki xomashyo sifatida neftni qayta ishlash mahsulotlari-propilen va etilendan foydalaniladi.

Poliolefin tolalarning issiqlik va yorug'lik ta'siriga chidamliligini oshirish uchun polimerga maxsus moddalar – ingibitorlar qo'shiladi. Polipropilendan kompleks iplar, hajmdor burama iplar, shtapel tolalar, monotolalar ishlab chiqariladi. Polietilendan to'qimachilik iplari va monotolalar olinadi. Poliolefin tolalarning asosiy ko'rsatkichlari 13.2-jadvalda keltirilgan.

Poliolefin tolalarning fizik-mexanik xossalari yaxshi bo'lishi bilan birga kimyoviy turg'unligi va mikroorganizmlarga chidamliligi ham ancha yuqori. Ular gigroskopik emas (0%), boshqa barcha tolalarga qaraganda zichligi juda past. Shuning uchun poliolefin tolalar cho'kmaydigan

va chirimaydigan arqonlar tayyorlashda ishlatiladi. Ulardan plashlik va bezak gazlamalar, gilam tuklari, texnik materiallar ham ishlab chiqariladi.

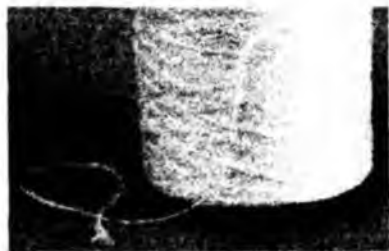
13.2-jadval.

Poliolefin tolalarning xossalari.

Tola	Nisbiy (uzish) kuchi, κN/teks	Uzilishdagi uzayishi, %	Suyuqlanish darajasi, °C.	Zichligi, g/sm ³
Polietilen	60-70	10-12	130-135	0,94 – 0,96
P o i p r o - p i l e n	25-45	15-30	170	0,91

Shisha tola va metall iplar. Shisha tolalar olish uchun silikat shisha parchalari elektr pechlarda 1370°C temperaturada suyuqlantiriladi. Tez aylanib turadigan baraban fil'eradan chiqayotgan suyuq shisha oqimlarini ishlatib ketadi va 30 m/s tezlikda cho'zadi. Havoda soviganda ingichka (1-20 mkm) shisha iplar hosil bo'ladi. Shisha iplar pishiq, egiluvchan, yorug'likni yaxshi o'tkazadi, yorug'lik va olov ta'siriga yaxshi chidaydi, elektr, issiqlik, tovushni izolyatsiyalash xossalari yuqori (13.15-rasm). Bunday tolalar kimyoviy turg'un bo'lib, faqat ftorid kislotada eriydi. Tolalarning gigroskopikligi past – 0,2 %.

Shisha tolalari bo'yash uchun suyuq shisha massasiga xrom, kobalt, marganes, temir, oltin va boshqa birikmalar qo'shiladi. Shisha tolalarning rangi barcha ta'sirlarga yaxshi chidaydi. Shisha tolalar texnik maqsadlarda, bezak gazlamalar olish uchun ishlatiladi.



13.15-rasm. PVX qoplangan shisha tola



13.16-rasm. Kumush tolali elektromagnit mato

Metall iplar misdan yoki mis qotishmalaridan qilingan simni asta-sekin cho'zish yoki yassi alyuminiy lenta (folga)ni qirqish yo'li bilan olinadi. Ip

sirtida turg'un yaltiroqlik hosil qilish uchun unga yupqa oltin yoki kumush qatlami surkaladi (13.16-rasm). Ba'zi metall iplar rangli pigmentlar va yupqa sintetik himoya plenksi bilan qoplanadi. Metall iplarning asosiy xillari: voloka – dumaloq metall ip; lyushchenka – pilta ko'rinishidagi yassi ip; kanitel – spiralsimon voloka yoki plyushchenka; mishua – voloka yoki plyushchenkadan burab tayyorlangan ip; pryadevo – plyushchenka qo'shib pishitilgan paxta yoki ipak ip; alyunit (lyureks) – kumushrang yoki turli rangdagi yelim qoplangan yassi ip. Pishiqligini oshirish uchun alyunitni bir yoki ikkita ingichka sintetik ipga qo'shib pishitish mumkin.

Metall iplar pogonlar, daraja nishonlari, zarhal buyumlar tayyorlash, yaltiroq gazlama – parcha to'qish, shuningdek, gazlamalarni bezash uchun ishlatiladi.

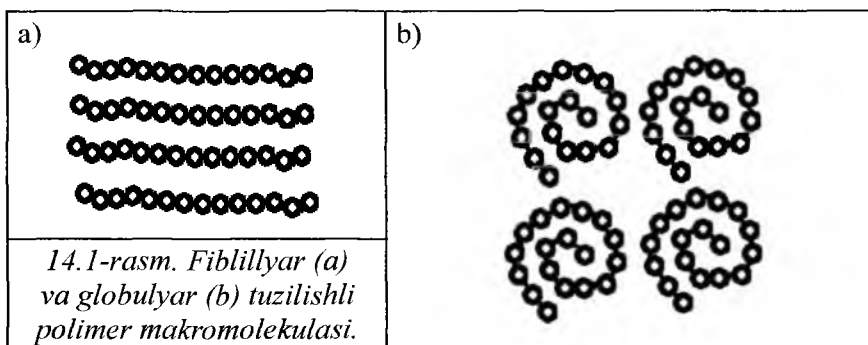
Nazorat savollari va topshiriqlar:

1. Tola olishning umumiy sxemasi necha bosqichdan iborat?
2. Xomashyo olish va dastlabki ishlov berish qanday bajariladi?
3. Yigiruv eritmasi yoki suyuqlanmasi qanday tayyorlanadi?
4. Ip qanday shakllantiriladi?
5. Qanday tolalar suyuqlanmadan olinishi mumkin?
6. Qanday tolalar eritmada olinadi?
7. Eritmada tola olishning "ho'l" va "quruq" usullarining mohiyati nimada va ular qanday holatda qo'llaniladi?
8. Nima uchun tolani cho'ziltirilganda uning mustahkamligi ortadi?
9. Nima sababdan tolalarga buram beriladi?
10. Tolani pardozlashdan maqsad nima?
11. Tolaga ishlov berish bosqichi nima uchun bajariladi?
12. Tolalar nima uchun modifikatsiyalanadi?
13. Fizik modifikatsiyaning mohiyati nimada?
14. Kimyoviy modifikatsiyada nimalar o'zgaradi?
15. Tola, ip va gazlamalarning qanday kompleks xossalari bilasiz?
16. Sun'iy tolalarga nimalar kiradi va ularning xossalari nimalardan iborat?
17. Sintetik tolalar va ularning xossalari nimalardan iborat?
18. Tabiiy va kimyoviy tolalar qanday usullar bilan aralastiriladi?
19. Tabiiy va kimyoviy tolalarning xossalari qiyosiy tahlil qiling.
20. Aralash tolali materiallarning o'ziga xosligi nimalardan iborat?
21. O'zbekistonda qanday kimyoviy tolalar ishlab chiqariladi?

XIV BOB. TO‘QIMACHILIK VA YENGIL SANOAT UCHUN POLIMERLARNING OLINISHI VA XOSSALARI

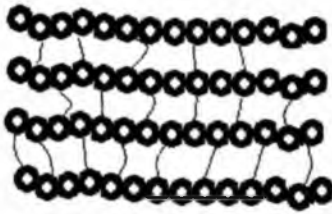
14.1. To‘qimachilik, tikuv, charm va mo‘yna buyumlari ishlab chiqarishda polimerlarning ahamiyati, xossalari

To‘qimachilik, tikuv, charm va mo‘yna buyumlarining asosini tabiiy va kimyoviy polimerlar tashkil etishi avvalgi bo‘limlarda aytib ketildi. Chiziqli polimer makromolekulasining fazoviy tuzilishi ikki xil chegaraviy holatlar oralig‘ida bo‘lishi mumkin. Bu holatlarning biri fibrillyar, ikkinchisi globulyar deb ataladi (14.1-rasm).



Fibrillyar polimerlarda molekulararo bog‘larning energiyasi va ulushi ichki molekulyar bog‘lardan ko‘proq bo‘ladi. Globulyar polimerlarda esa aksincha. Masalan, sellyulozada molekulararo vodorod bog‘larining roli va ahamiyati beqiyosdir. Kovalent bog‘ning energiyasi 200-400 kJ/mol bo‘lsa, vodorod bog‘ning energiyasi 30-35 kJ/mol ekanligi ma‘lum. Lekin, makromolekulalar aro minglab bunday bog‘lar yetarli mustahkamlikni ta‘minlaydi (14.2-rasm).

Real polimerlarning fibrillarlik yoki globulyarlik darajasi turlicha bo‘lishi mumkin. Bir narcha aniqki, to‘qimachilik tolalari fibrillyar polimerlardan hosil bo‘ladi, ip va mato shakllanishini ta‘minlaydi. Molekulararo vodorod bog‘lari ipning yigirilishi va qog‘oz varag‘ining shakllanishiga imkon yaratadi. Lekin ipning yigirilish va undan mato to‘qilish jarayonida mustahkamlik yetarli emas ekan. Shu yerda kimyoning vazifasi boshlanadi.



14.2-rasm. Sellyulozaning molekulararo vodород bog‘lari.

To‘qimachilik texnologiyasi, jumladan, ip yigirish va to‘qish jarayonlarida polimerlarning eritmalari keng qo‘llaniladi. Yigirish jarayonida iplarning uzilishini kamaytirish, jarayon unumdorligini oshirish maqsadida tolalarni polimerning 1-2% li eritmasi bilan boyitiladi. Bunda polietilenglikol, polivinil spirit, natriy karboksimetilsellyuloza kabi suvda eriydigan polimerlardan foydalaniladi.

Polimer eritmasi tolalar yuzasida yupqa parda hosil qilgan holda kalta va shikastlangan tolalarni yelimlaydi, mashina mexanizmlaridan o‘tish jarayonlarini osonlashtiradi. Natijada tolaning uziluvchanligi kamayadi, yigirish unumdorligi ortadi. Tolalar yuzasidagi polimerlar keyingi pardozlash jarayonlarida suvga eritib, chiqarib yuboriladi. Yelimlovchi va yog‘lovchi reagentlar bilan to‘qishga mo‘ljallangan ip oxorlantiriladi. Bu jarayon tolalarni bir-biriga bog‘lanishini ta‘minlanishi bilan bir qatorda ajralib chiqib qolgan tolachalarni umumiy massaga birlashtiradi hamda iplarni mashina mexanizmlaridan uzilmasdan, silliq o‘tishini ta‘minlaydi.

To‘quvchilik texnologiyasining muhim jarayonlardan biri oxorlashdir. Mato to‘qish uchun mo‘ljallangan tabiiy tolaning iplari polimerlarning eritmalari bilan oxorlanadi. *Oxorlashdan maqsad* – iplarga yupqa plyonka qoplash yo‘li bilan ularni silliqqligini va pishiqligini oshirish hamda to‘quvchilik jarayonida ip uzilishlari sonini kamaytirishdir.

Iplarni qoplovchi polimer eritmasi - *oxor* deyiladi. Oxorlangan iplar quyidagi xususiyatlarga ega bo‘ladi:

- Uzilishga qarshiligi yuqori;
- Cho‘zilishi kam;
- Egiluvchanligi yuqori;
- Ishqalanishga chidamligi yuqori;
- Tukdorligi kam;
- Yemirilishga chidamligi yuqori.

Oxorlash jarayonidan keyin iplarni uzilishga bo‘lgan qarshilik kuchi 10-20% ga ortadi, lekin bu omil oxorlashning asosiy maqsadi hisoblanmaydi.

Oxorlash jarayonida quyidagi asosiy ishlar bajariladi:

- Oxor tayyorlash (kimyoviy jarayon).
- Iplarga oxorni singdirish.
- Quritish.
- Qurigan iplarni to‘quv g‘altagiga o‘rash.

Oxorlash jarayoni uchun foydalanilayotgan oxorlash materiallariga bog‘liq holda to‘quvchilik jarayonida tanda ipini muqobil xususiyatini ta‘minlash uchun oxorlanish miqdori asosiy omil hisoblanadi.

Lekin vodorod bog‘lanish muammoni ham keltirib chiqaradi. Paxta matosining oson g‘ijimlanuvchanligi hammamizga ma‘lum. Buning sababi shundaki, mato bukilish deformatsiyasiga uchraganda, vodorod bog‘lari uziladi, tolalar siljiydi, deformatsiya ta‘siri to‘xtaganda, yangi molekulalararo bog‘lar paydo bo‘ladi. Bu yangi bog‘lar tolalarni dastlabki holatiga qaytishiga yo‘l qo‘ymaydi, ya‘ni deformatsiya qaytmas bo‘ladi. Shuning uchun makromolekulalarni ozroq kovalent bog‘lari orqali bog‘lash maqsadida kimyoviy ishlov berishga to‘g‘ri keladi.

Tikuv buyumlarining shakl saqlovchi detallarini tayyorlashda, buyumlarga olovbardosh, gidrofob yoki gidrofil, leofob va boshqa maxsus xossalalar berishda sintetik polimerlarning polimerlarning qo‘llanilishi so‘nggi yillarda kengayib bormoqda. Buni keyingi bo‘limda muhokama qilamiz.

Poyabzal ishlab chiqarishda ham kimyoning ahamiyati beqiyosdir. Poyabzal tagligi asosan sintetik polimerlardan olinayotganligini hisobga olganda yangi polimer materiallarini yaratish, borlarini modifikatsiya qilish bu sohaning eng muhim vazifalaridan biridir. Hozirgi zamon to‘qimachilik va yengil sanoat materiallari tarkibi - turli tolalar, polimerlar, to‘qimalar, modifikatsiyalovchi moddalarni saqlovchi kompozitsiyadan iborat. Quyish usuli bilan hosil qilinuvchi materiallar ichida termoelastoplastlar alohida o‘rin egallaydi. Zamonaviy polimer materiallar ko‘pincha elastomer va termoplastik polimer – termoelastoplastlar (TEP) ishlab chiqarilmoqda. TEP – kauchuklarning elastikligi va termoplastlarning termoplastligi yuqorilashgan alohida guruh sintetik materiallaridir. Yuqori temperaturada qayta ishlangan vaqtida ular termoplastlar kabi oquvchan, ekspluatatsiya jarayonida esa elastoplastlar kabi xossalarni namoyon qiladi.

TEP hosil qiluvchi gomopolimerlar (bloklar) termodinamik moyil emas. Shuning uchun ular ikki fazali sistema hisoblanib, ikki xil shishalanish holatini namoyon qiladi. Kauchuk bloklari uzluksiz elastik fazani tashkil etadi, qattiq termoplast bloklari esa yo‘naltirilgan fazoviy tugunlar

– domenlarni tashkil etadi. Domenlardagi molekulararo bog‘lar hisobiga tikilish yoki vulkanlanishsiz yuqori mustahkamlik vujudga keladi. Yuqori temperaturada makromolekulalarning issiqlik harakati natijasida bog‘lar bo‘shashadi va blok sopolimer oquvchanlik namoyon etadi. TEP ning bosim ostida quyish jarayoni 150÷200°C atrofida sodir bo‘ladi. Ahamiyatlisi, TEP uchun oreintasion effekt amal qiladi. Shuning uchun bosim ostida quyish usuli bilan olingan buyumlarning mustahkamligi presslash usuli bilan olingan buyumlarnikiga nisbatan yuqoriroqdir. Domenlar vulkanlangan rezinadagi oltingugurt ko‘priklariga o‘xshash biriktiruvchi tugunlar vazifasini bajaradi.

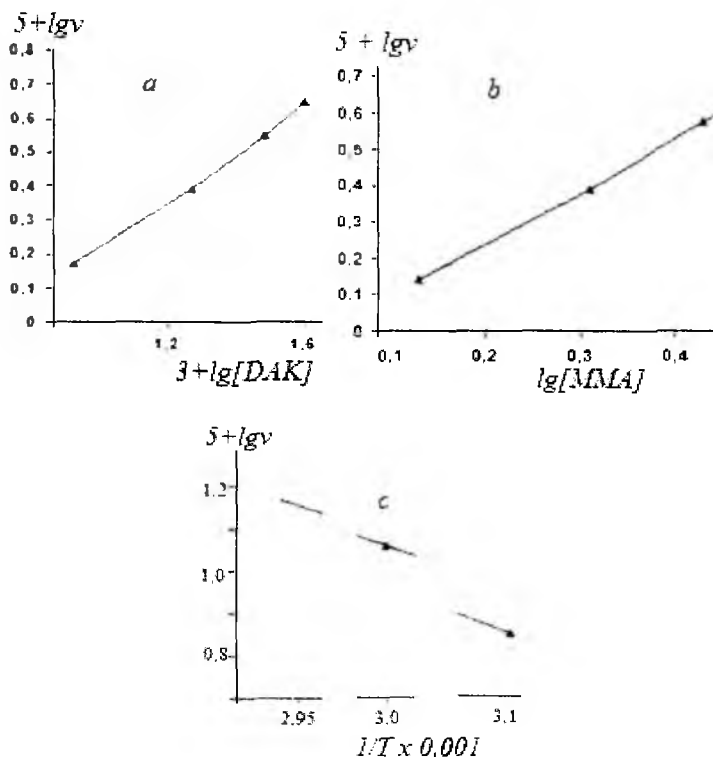
Termoplastlar plastiklik, yuqori mustahkamlik va sovuqbardoshlik ega. Lekin yuqori temperaturalarda yumshashi natijasida deformatsiyaga uchraydi va chidamliligi kamayadi. TEP asosidagi materiallar, masalan poyafzal tagliklari, har qanday ob-havo sharoitida va turli yuzaga nisbatan yuqori ishqalanish koeffitsientiga ega. TEP asosida termoplastlarni qayta ishlashda qo‘llaniladigan bosim ostida quyish, shprishlash, puflash kabi yuqori tezlikdagi usullar bilan buyum ishlab chiqarish mumkin. Bunday polimerlarning yana bir muhim jihatlaridan biri, ishlab chiqarish chiqindilarini ko‘pmarta qayta ishlash imkoniyati borligidir. Boshqacha aytganda TEP asosida buyumlar ishlab chiqarish chiqindisiz. foydalanilgan TEP buyumlari ularni tayyorlash uchun xomashyo bo‘lishi mumkin.

Hozirgi vaqtda TEP olishning bir nechta usullari ma‘lum. Ulardan biri monomerlarni boshqarib turiluvchi sharoitda sopolimerlanish reaksiyalariga asoslangan bo‘lsa, ikkinchisi birinchi polimerga ikkinchi polimer monomerlarini payvand sopolimerlashdan iboratdir.

14.2. Kimyoviy pardoqlash jarayonlarida polimerlarning ahamiyati, xossalari

Matolarni kimyoviy pardoqlash jarayonlarida (yelimsizlantirish, oqartirish, bo‘yashga tayyorlash, bo‘yash, maxsus xossa beruvchi apretlash) turli funksional aktiv moddalar, jumladan, yuqori molekulyar birikmalardan foydalaniladi. Polimerlarning o‘ziga xos xossalariidan unumli foydalanilgan holda kimyoviy ishlov berish jarayonlarini tashkil etish maxsus matolar va buyumlarning (issiqbardosh, olovbardosh, shakl saqlovchi, gidrofob, yog‘-moylarga chidamli va b.) sifatini ortishiga olib keladi. Jumladan, matoning tabiiy polimerlari bilan sintetik polimerlarning payvand sopolimerlarini sintez qilish kimyoviy bog‘langan kompozitsion matoning hosil qilish imkonini beradi. Tadqiqotlarning ko‘rsatishicha, paxta

matosining sellyulozasiga va tabiiy ipakning oqsil makromolekulariga radikal initsiator yordamida vinil va akril polimerlarini payvanlash mumkin ekan. Kaliy persulfatning tabiiy tola makromolekularidagi gidroksil va aminoguruhlar bilan ta'sirlashuvi natijasida aktiv markazlar hosil bo'ladi, ular ishtirokida zanjirning o'sishi sodir bo'ladi.



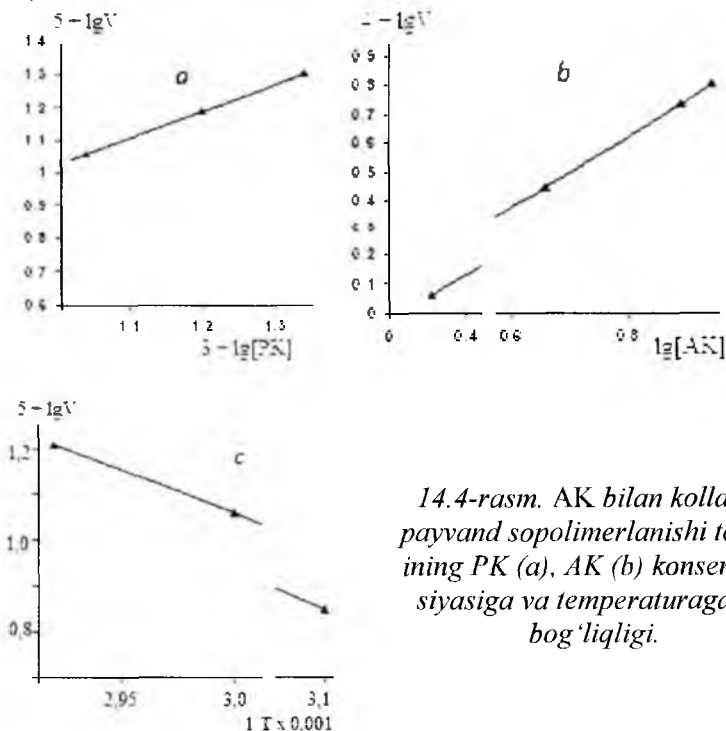
14.3-rasm. MMA bilan kollagen payvand sopolimerlanishi tezligining DAK (a), MMA (b) konsentratsiyasiga va temperaturaga (c) bog'liqligi.

Paxta-kollagen-poliakrilat kompozitsion matosi asosida shaklsaqlovchi tikuv buyumlari, bor, azot, fosfor saqlovchi antipirenlarni akril emulsiyasi vositasida matoga bog'lab olovbardosh materiallar olinan.

Xom teri chiqindilariga ishqor eritmasi bilan ishlov berish natijasida teri tarkibidagi kollagen ajratib olinadi. Ishqor konsentratsiyasi 3% dan

va temperatura 60°C dan yuqori bo'lganda olingan eritma qovushqoqligi kichik bo'lib, kollagen namunasining mustahkamligi past va mo'rt bo'lar ekan. Shu sababli terilardan kollagen eritib olish ishqorning 2-3% li eritmasida, 60°C dan past bo'lgan temperaturada amalga oshirildi. Elektrolitlarni yo'qotish maqsadida kollagen eritmasi sirka kislotasi bilan neytrallangandan so'ng dializ qilindi. Kollagenning akril monomerlari bilan payvand sopolimerlanishi kaliy persulfat (PK) ishtirokida suvda va azoizomoykislotasining dinitril efiri (DAK) ishtirokida organik eritmalarda amalga oshirildi.

Kollagenning payvand sopolimerlanish kinetikasi metilmetakrilat (MMA) va akril kislotasi (AK) misolida o'rganib chiqildi. Sopolimerlanish tezligining monomerlar konsentratsiyasiga va initsiator konsentratsiyasiga bog'liqligi, konversiyaning kichik qiymatlarida, chiziqli xarakterga ega. Bu esa reaksiyalar tartibini aniqlashga imkoniyat yaratadi (14.3 va 14.4-rasmlar).



14.4-rasm. AK bilan kollagen payvand sopolimerlanishi tezligining PK (a), AK (b) konsentratsiyasiga va temperaturaga (c) bog'liqligi.

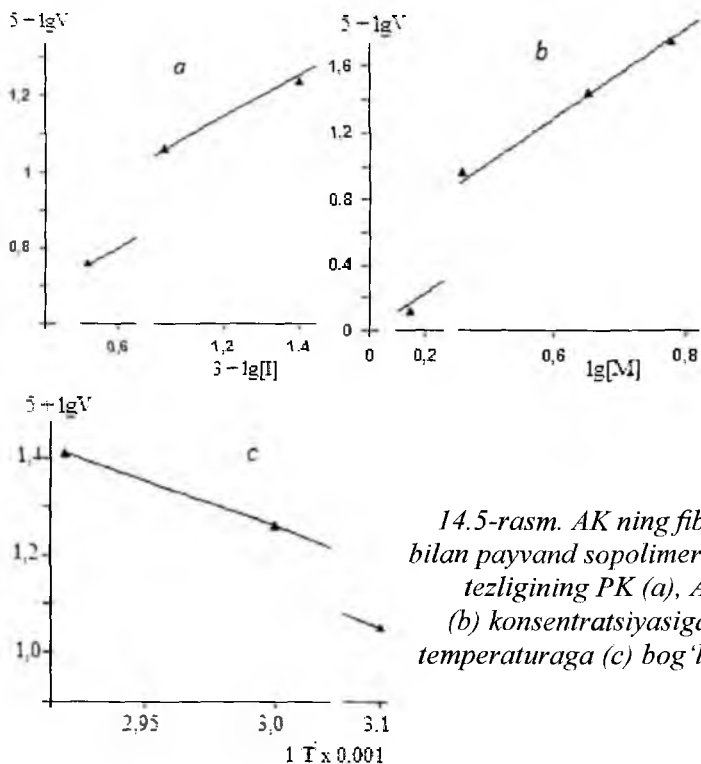
Logarifmik bog‘liqliklar bo‘yicha sopolimerlanish tezligining monomer, initsiator bo‘yicha tartibi va aktivlanish energiyasi hisoblab chiqilgan. Reaksiyalari tartibining olingan qiymatlari DAK bo‘yicha 0.78 va PK bo‘yicha 0,86, polimer zanjirlarning biomolekulyar uzilish holatlari uchun qabul qilingan qiymatdan farq qiladi. Bunday holat payvandlangan initsiatorning bitta molekulasidan yuzaga keluvchi va darhol umumiy makromolekulyar tugun hosil qiluvchi “qardosh” o‘sovchi zanjirlarning uzilishi bilan izohlanadi. Zanjirlarning “qardoshlik” uzilishi reaksiyaning kinetik tartibini initsiatorning konsentratsiyasi bo‘yicha 0,5 emas, 1 bo‘lishini yuzaga keltirishi lozim. Biz ko‘rib chiqayotgan holda, reaksiya tartibi PK va DAK konsentratsiyasi kollagen bilan o‘zaro ta’sirda ishtirok etayotgan initsiatorning ulushi bilan moslashmoqda. Reaksiya tartibi MMA bo‘yicha – 1,4 va AK bo‘yicha – 1,2 radikal polimerlanish jarayonlariga xos bo‘lgan holatdir. Monomerlar bo‘yicha reaksiya tartibining yuqorilashgan qiymatlari monomer molekulalarining kollagen bilan reaksiyalarida, jarayonni inisiirlashda va zanjirning o‘shida ishtirok etayotganligini ko‘rsatadi.

Payvand sopolimerlanish reaksiyasining temperatura koeffitsienti 1,3–1,7 oralig‘ida joylashgan. Jarayonning umumiy aktivlanish energiyasi tezlik konstantasi logarifmining temperatura teskari qiymatiga bog‘liqligi bo‘yicha aniqlangan: $\lg a = E/19,12$. Umumiy aktivlanish energiyasi AK uchun (38,2 kJ/mol) va MMA uchun (45,4 kJ/mol) monomerlarning gomopolimerlanish energiyasiga nisbatan anchagina past. Bu holat shundan dalolat beradiki, payvand sopolimerlanish energetik jihatdan afzalroq sharoitlarda amalga oshar ekan. Umumiy aktivlanish energiyasi qiymatining pastligi initsiatorning kollagen makromolekulasi bilan o‘zaro ta’siri natijasida aktiv markazlar hosil bo‘lishi energiyasining anchagina pastroq ekanligi sabablidir.

Kollagendan farqli ravishda AKning fibroin bilan polimerlanish jarayoni geterogen fazada amalga oshadi. Avvalo, hom ipak seritsindan sovun-sodali eritmada ajratib olinadi. Sopolimerlanish sistemasida fibroin tolalari, AK va PK ning suvdagi eritmasi mavjud. AK ning fibroin bilan payvand sopolimerlanishi tezligining AK, PK konsentratsiyasiga va temperaturaga bog‘liqligi aniqlangan (14.5-rasm).

Reaksiya tartibining olingan AK bo‘yicha – 1,8 va PK bo‘yicha – 0,95 qiymatlari radikal polimerlanishdan farq qiladi. AK ning fibroin bilan payvand sopolimerlanishi reaksiyasi tezligining haroratga bog‘liqligi egri chizig‘iga ko‘ra umumiy aktivlanish energiyasi – 54,5 kJ/mol ni tashkil

etib, u oddiy radikal polimerlanishdagidan past ekan. Bu holda, aktivlanish energiyasining qiymati kollagen bilan payvand sopolimerlanishdagidan yuqori. Demak, akril monomerning kollagenga payvand polimerlanishi, ya'ni gomogen jarayonda, energetik jihatdan afzalroq sharoitlarda amalga oshar ekan.



14.5-rasm. AK ning fibroin bilan payvand sopolimerlanishi tezligining PK (a), AK (b) konsentratsiyasiga va temperaturaga (c) bog'liqligi.

Jarayon initsirlash tezligini aniqlash uchun radikal "tuzoq" usulidan foydalanilgan. Payvand sopolimerlanishning induksion davrini initsiatorning va radikal tuzoqning turli xil konsentratsiyalarida aniqlab ko'ildi. Aktiv markaz hosil bo'lishi tezligi logarifmining PK konsentratsiyasi logarifmiga bog'liqligi chiziqli xarakterga ega va uning qiyalik burchagining tangensi 1 ga teng.

Aktiv markazlar hosil bo'lishi va sopolimerlanish tezliklarini bilgan holda, polimer zanjirlarini o'sish va uzilish tezlik konstantalari nisbatini hisoblab topish mumkin:

$$\frac{K_r}{K_o^{0.5}} = \frac{V_p}{V_{in}^{0.5} \cdot M}$$

Olingan natijalar tekshirilgan sistemalarda jarayonlar bir xilda emasligini ko'rsatdi (14.1-jadval). Kollagenning payvand sopolimeri uchun konstantalar nisbati qiymati yuqoriligining sababi shuki, bu sistemada, jarayon gomogen fazada amalga oshadi. Polimer zanjirlarning o'sish tezligi ularning uzilish tezligidan anchagina yuqori, ayniqsa, jarayonning boshlang'ich bosqichlarida.

14.1-jadval.

Sopolimerlanishda o'sish va uzilish tezlik konstantalarining nisbati $K_r/K_o^{0.5}$. $T = 60^\circ C$, initsiator PK.

Polimer	Monomerlar		
	AK	MMA	AN
Kollagen	0,0196	0,0165	0,0086
Fibroin	0,0091	0,0079	0,0064

Fibroin yuzasida sopolimerlanish jarayonida o'sish va uzilish tezliklari konstantalari nisbatining past bo'lishi, chamasi, K_o qiymatining yuqoriligini ko'rsatadi. Initsiator bo'yicha reaksiya tartibining yuqori, I ga yaqinligi va payvandlangan polimerlar zanjiri molekulyar massasining kichikligi ana shu bilan izohlanadi, bu esa, keyingi bo'limlarning muhokama predmetidir.

Kollagen, tabiiy ipak fibroini, PK, AK, MMA, ANlarning IQ va PMR-spektrlari tahlil qilindi. Monomerlardagi C=C va C=O bog'larning, akrilonitrilning C≡N. efirlarning C-O, polimerlar va monomerlarning C-N, birlamchi va ikkilamchi aminoguruhlarining N-N va O-N bog'larining valent va deformatsion (simmetrik va asimmetrik) tebranishlarining yutilish chiziqlari yuqori aniqlikda topildi.

Kollagenning IQ-spektrlarida 1549 va 1656 sm^{-1} (δ_{N-H}), ikkilamchi aminoguruhlar uchun 1549 sm^{-1} da, birlamchi aminoguruhlar uchun - 1656 sm^{-1} , 2929, 3070 va 3356 sm^{-1} (ν_{N-N} , ν_{O-N} , ν_{-CN_2}) dagi yutilish chiziqlari aniqlangan.

δ_{-CN_2} yutilish chiziqlari 1403 va 1452 sm^{-1} da, ν_{C-N} esa, 1241 va 1082 sm^{-1} da aniqlangan.

Fibroinning IQ-spektrlarida, 2926-3444 sm^{-1} (ν_{N-N} , ν_{O-N}), 1541 va 1640 sm^{-1} (δ_{N-H})da, 1401 sm^{-1} (δ_{-CN_2}), 1229 va 1161 sm^{-1} (ν_{C-N}), 632-697 sm^{-1}

(peptid guruhining skeleti) da yutilish chiziqlari aniqlangan. Tekshiruvdan o'tkazilgan monomerlarda, $1620\text{--}1660\text{ cm}^{-1}$, $1703\text{--}1732\text{ cm}^{-1}$ (C=O AK va MMA) 2240 cm^{-1} (C≡N AN) sohalardagi qo'shbog'larning xarakteristik valent tebranishlari aniqlanadi.

PK spektrlarda 1059 cm^{-1} dagi kuchli yutilishlar chizig'i S=O simmetrik valentli tebranishlarga tegishli bo'ladi. Ehtimol, $2136\text{--}2570\text{ cm}^{-1}$ sohadagi chiziqlar guruhi, kumulirlanmagan qo'shbog'lar O=S=O ga tegishlidir, lekin $558\text{--}690\text{ cm}^{-1}$ sohalarda – SO₄²⁻ ioniga tegishli bo'ladi. $1262\text{--}1295\text{ cm}^{-1}$ dagi duplet, ehtimol, peroksid –O–O– bog'larining tebranishlari natijasida yuzaga keladi.

Kollagenning PK bilan o'zaro ta'sirlashuv mahsulotida, peptid guruhga tegishli (14.2-jadval) yangi signalning paydo bo'lishi kuzatiladi. Kutilganidek, PK O–O bog'lari signalining intensivligi sezilarli kamayadi. Bir vaqtda, kollageni C–N va C–H bog'larining yutilish chiziqlari intensivligi ham kamayadi, peptid guruhning N–H yutilish chizig'i siljiydi.

14.2-jadval.

Kollagenning PK bilan o'zaro ta'siridagi IQ-spektrlar yutilish chiziqlari holati va intensivligining o'zgarishlari.

Yutilish chizig'i, cm^{-1}	Tebranish turi	Atomlar, bog'lar	Aniqlangan o'zgarishlar
524		NCO	Yangi yutilish chizig'ining paydo bo'lishi
1241	valent	C–N	intensivlik kamayishi
1262	valentli	O–O	intensivlik kamayishi
1334	simmetrik deformatsion	CN	intensivlik kamayishi
1567	deformatsiyaon	NH	intensivlik kamayishi, siljish
1637	deformatsion	NH	siljish
2997	valent	NH	siljish

Aniqlangan o'zgarishlar payvand sopolimerlanish aktiv markazlarining hosil bo'lishida peptid guruhining yoki CN guruh protonining ishtirok etayotganligini isbotlaydi.

Bundan tashqari, yutilish chizig'i intensivligining kamayishi va siljishi ko'rinishidagi eng katta o'zgarishlar, birlamchi aminoguruhga emas, balki peptid guruhining azot va vodorod atomlari o'rtasidagi bog'larga tegishlidir.

Bu yerda, shuningdek, PK bog'lari valent tebranishlarining yutilish chiziqlari jadalligi ancha kamayadi. Peroksoguruh bog'lari tebranishlarining yutilish chizig'i yo'qolib ketadi. Intensivlik va yutilish sohasining o'zgarishlari, fibroinning bog'lari uchun ham kuzatiladi. Fibroinning birlamchi aminoguruhi yutilish chiziqlari siljiydi, peptid guruhning tebranishlari esa deyarli o'zgarmaydi. Ehtimol, fibroinning PK bilan o'zaro ta'sirida, asosan fibroin tarkibidagi lizin va argininning birlamchi aminoguruhlarini reaksiyaga kirishishi mumkin.

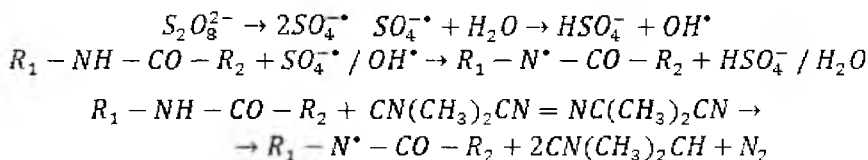
Fibroinning PK bilan o'zaro ta'siri tadqiqotlari natijalari, yuqoridagi tizimning natijalaridan farq qiladi (14.3-jadval).

14.3-jadval.

Fibroinning PK bilan o'zaro ta'siridagi IQ-spektrlar yutilish chiziqlari holati va intensivligining o'zgarishlari.

Yutilish chizig'i, sm^{-1}	Tebranish turi	Atomlar, Bog'lar	Aniqlangan o'zgarishlar
450-707		SO_4^{2-}	chiziqlar sonining ko'payishi
1262	Valent	O-O	intensivlik kamayishi
1350	simmetrik deformasion	CN	intensivlik kamayishi
1563	deformasion	NH_2	siljish

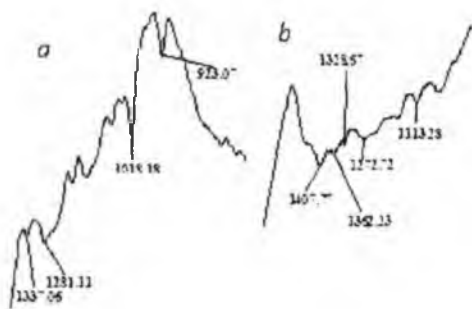
Adabiyot manbalarining tahlili va spektroskopik izlanishlarning natijalari bo'yicha, tabiiy polimerlarning makromolekulalarini radikal initsiatorlar bilan o'zaro ta'siridagi aktiv markazlarning hosil bo'lish reaksiyasini quyidagi sxemalar bilan ifodalash mumkin:



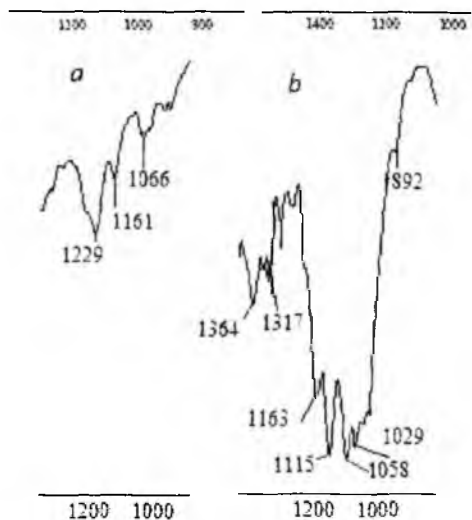
Payvandlangan zanjirlarning aktiv markazlari tabiati va ularning o'sish va uzilish reaksiyalarini aniqlash uchun sopolimerlarning IQ-spektrlari va polimerlar, monomerlar va payvandlangan sopolimerlarning PMR-spektrlari tadqiq qilindi.

Sopolimerlarda, 1113, 1273, 1329, 1362 sm^{-1} (kollagen-AK) va 953, 1019, 1281, 1337 sm^{-1} (kollagen-MM) da, ehtimol yangi $\nu_{\text{S-N}}$ bog'lar-

ning (14.6-rasm) valent tebranishlariga tegishli bo'lgan yangi yutilish chiziqlari paydo bo'ladi. Fibroin sopolimerlarining spektrlarida, yangi yutilish chiziqlari $1720-1731 \text{ sm}^{-1}$ ($\text{C}=\text{O}$) da paydo bo'ladi, $\text{C}-\text{N}$ bog'lar valent tebranishlarining yutilish chiziqlari $1226-1374 \text{ sm}^{-1}$ sohasida paydo bo'ladi (14.7-rasm).

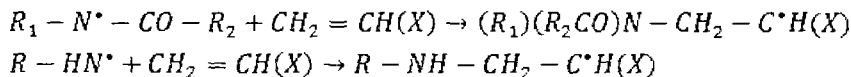


14.6-rasm. Kollagenning MMA (a) va AK (b) bilan IQ-spektridagi $\text{C}-\text{N}$ bog'lar valent tebranishlarining yutilish chiziqlari.

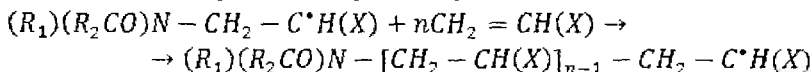


14.7-rasm. Fibroinning MMA (a) va AK (b) bilan IQ-spektridagi $\text{C}-\text{N}$ bog'lar valent tebranishlarining yutilish chiziqlari.

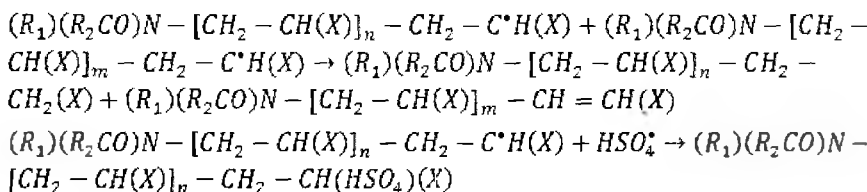
Tadqiqotlar natijalari asosida, funksional-aktiv monomerlarning tabiiy polimerlarga payvand sopolimerlanish reaksiyasini quyidagi sxemalar bilan ifodalash mumkin:



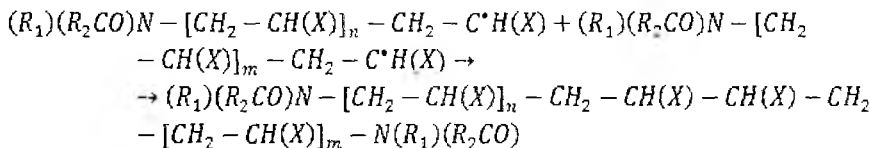
Payvandlangan polimer zanjirlarning o'sishi:



Konversiyaning kichik darajalarida, eruvchi sopolimer hosil bo'ladi. Bu holda, zanjirning uzilishi, disproporsiya mexanizmi yoki zanjirni initsiator radikaliga uzatish mexanizmi bo'yicha sodir bo'ladi:



Konversiyaning yetarlicha chuqur darajadalarida to'rsimon erimaydigan polimerlar hosil bo'ladi. Bu holda, zanjirning uzilishi, rekombinatsiya mexanizmi bo'yicha sodir bo'ladi:



Taqdim etilgan sxemalarda, tabiiy polimerlarga payvand sopolimerlanish jarayonining eng ehtimoliy reaksiyalari tasvirlangan. Kollagen va fibroinning oqsil makromolekulariga, sintetik polimerlar azot atomlari bo'yicha payvandlanadi.

Iniatsiatorning bir xil konsentratsiyasida initsirlash markazlarining soni o'zgarmaydi va monomerlar konsentratsiyasi oshishi bilan, har bir faol markazga birlashuvchi molekulalar soni ortib boradi. Albatta, bu, payvandlangan zanjirlarning polimerlanish darajasi va molekulyar massasining proporsional oshishiga olib keladi. Sopolimerlarning tuzilishi, ko'proq, iniatsiator konsentratsiyasiga bog'liq bo'ladi. Konversiyaning yetarlicha katta darajalarida, iniatsiator konsentratsiyasining oshishi bilan, polimer gel-fraksiyasining ulushi ortib boradi.

Funksional-aktiv monomerlarning to‘qimachilik matolari yuzalarida polimerlashtirilishi, yangi materiallar olish uchun xizmat qiladi. Kollagen-poliakril kompozitsiya asosida shakl saqlovchi to‘qimachilik buyumlari detallarini tayyorlash uchun pardali material olingan. Material bir qator xossalarga ega: shaklning yuqori chidamliligi va mexanik mustahkamligi; kollagen, poliakrilat va asos tolalarining payvandlanishi sababli ho‘l ishlavlarga chidamliligi; komponentlarning plastik massasi tarkibi va ularni qoplash ketma-ketligini o‘zgartirib, materialning elastik-mustahkamlik xususiyatlarini o‘zgartirish imkoniyati; kompozitsiyani tayyorlash sodaligi va lokal qoplash imkoniyati mavjudligi.

14.3. Qog‘oz, matbaa, qadoqlash materiallari texnologiyasi va jarayonlarida polimerlarning ahamiyati va xossalari

Sellyuloza-qog‘oz mahsulotlarini ishlab chiqarish doimiy oshib bormoqda va hozirgi vaqtda dunyo bo‘yicha 403 mln. tonnadan ortiq qog‘oz va karton ishlab chiqariladi. 2025-yilga qadar dunyo bo‘yicha karton-qog‘oz mahsulotlari iste‘molining o‘rtacha o‘sishi 2.1% ni tashkil qiladi, ishlab chiqarish esa 500 mln. tonnagacha o‘sadi. Birinchi navbatda Xitoy, Hindiston, Janubiy Amerika, Sharqiy Evropada qog‘oz, karton, sellyuloza-kompozitsion materiallarni ishlab chiqarish va iste‘mol qilishning eng jadal o‘sishi kuzatilmoqda.

Hozirgi vaqtda O‘zbekistonda qog‘oz va karton mahsulotlariga bo‘lgan ehtiyoj taxminan 120 ming tonnani, sellyulozada 36 ming tonnani tashkil qiladi. Mahalliy bosma bozori har yili taxminan 110 ming tonna qog‘oz sarflaydi. Bunda O‘zbekiston qog‘oz sanoati korxonalarining ulushi faqatgina 10-12% ni tashkil qiladi, qog‘ozning qolgan qismi asosan Rossiyadan import qilinadi.

Bugungi kunda butun dunyoda yog‘och resurslari taqchilligi chuqurlashib bormoqda, sellyuloza massasini mahalliy xomashyodan ishlab chiqarishni ta‘minlash jiddiy muammosi yuzaga keldi. O‘zbekiston paxta, ipak, jun va kimyoviy tolali materiallarning yirik yetkazib beruvchisi hisoblanadi. Paxta sellyulozasi – yuqori sifatli qog‘oz ishlab chiqarishga eng mos keladigan xomashyo hisoblanadi. Paxta sellyulozasidan – yuqori sifatli qog‘oz olinadi. Bu qog‘oz yuqori darajada yuza silliqdigi va shimuvchanlikka ega. Biroq, sanoat ko‘lamida toza paxta sellyulozasidan qog‘oz ishlab chiqarish texnologiyasi iqtisodiy jihatdan maqsadga muvofiq emas. Lekin, qog‘oz massasiga to‘qimachilik va kimyo sanoati chiqindilarini

qo'shish xomashyo resurslaridan samarali va oqilona foydalanish, yuzaga kelgan matbaa materiallari tanqisligini bartaraf qilish, qimmatbaho paxta sellyulozasini tejash, qog'oz tannarxini pasaytirish, tashqaridan qog'oz olib kirishga bo'lgan ehtiyojni sezilarli pasaytirish muammosini hal qilishga imkon beradi.

Muqobil va ikkilamchi xomashyodan qog'oz olish bo'yicha tadqiqotlarni tizimlashtirish, sanoat va maishiy chiqindilardan yangi qog'oz kompozitsiyasini olish asoslarini yaratish, turli tolalarning o'zaro, polimerlar va bo'yoqlar bilan ta'sirlashuvi qonuniyatlarini va nazariy asoslarini belgilash dolzarb ilmiy muammo hisoblanadi. Qimmatbaho paxta xomashyosini tejash maqsadida qog'oz massasi tarkibida korxonalarda yuzaga keladigan tolali chiqindilardan foydalanish, qoniqarli fizik-mexanik xossalarga ega bo'lgan qog'oz ishlab chiqish, bosma-texnik xossalarni aniqlash asosida qog'ozni ofset bosma uchun joriy qilish sellyuloza-qog'oz va matbaachilik sanoatlarida zarur hisoblanadi.

Qog'oz va matbaachilik sanoatlari uchun qog'oz ishlab chiqarishda bir qator istiqbolli yo'nalishlar bo'yicha tadqiqotlar amalga oshirilmoqda, shu jumladan, kimyoviy tola qo'shib qog'oz olish texnologiyasini ishlab chiqish, yangi polimer yelimlovchi moddalar kiritish yo'li bilan tolali chiqindilarga ega bo'lgan qog'ozning sifatini yaxshilash va mustahkamlikni oshirish.

Boshlang'ich tolali suspenziya va tayyor qog'oz mustahkamligining o'zaro bog'liqligi qog'oz varag'ining mexanik xususiyatlarini texnologik prognozlashda katta qiziqish uyg'otadi. Kimyoviy tolalarning tabiati, miqdori, chiziqli zichligi, uzunligi va paxta linti sellyulozasi (PLS) maydalanish darajasining qog'oz xossalari ta'siri tadqiq qilindi.

Fizik-mexanik va mustahkamlik ko'rsatkichlarini baholash qog'oz tarkibiga chiziqli zichligi kamroq bo'lgan sintetik tola chiqindilarini (STCH) qo'shishning maqsadga muvofiqligini ko'rsatadi. Chiziqli zichligi kamroq bo'lgan tolalar sellyuloza makromolekulalari orasida minimal masofali qog'ozning zichroq tuzilmasini hosil qiladi, bu esa kuchliroq mexanik ilakishishga olib keladi va natijada mustahkamlik xossalari eng yaxshi bo'lgan qog'oz olinadi.

Ma'lum uzunlikdagi (2-10 mm) STCH dan foydalanish kerak. Tolalar bir xil uzunlikka ega bo'lishi kerak, chunki tolalar uzunligi bir xilligidan bir oz farqlanish ham dispergirlashda pufak hosil bo'lishiga olib kelishi mumkin. Kaltaroq va uzunligi bo'yicha bir xil bo'lgan tolalardan foydalanishda qog'ozning shakllanish jarayoni yaxshilanadi. Shuning uchun, sifatli qog'oz tayyorlash uchun qog'oz massasi tarkibiga uzunligi bo'yicha bir xil, 12 mm dan uzun bo'lmagan STCH ni tavsiya qilinadi.

Ofset bosma uchun qog'ozlarni tayyorlashda qog'oz massasiga STCH kiritishda PLS ning optimal maydalanishi 60 °SHR ni tashkil qilishi kerak. Ma'lum maydalanish darajasigacha selluloza va STCH asosidagi qog'ozlar mustahkamlik tavsifnomalarining oshishi kuzatiladi, yana maydalanish xossalarning yomonlashuviga olib keladi. Fraksiyalarning maydalanish darajasi chegarasi tolali massaning tabiatiga bog'liq holda belgilanishi kerak.

Tolali massaning ham nam, ham quruq holatda mustahkam ilakishishini ta'minlash uchun qog'oz kompozitsiyasiga MNCH kiritish bo'yicha tadqiqotlar amalga oshirildi. PAN tolalarni modifikatsiyalash tabiiy ipak chiqindilari eritmasi bilan ishlov berish yo'li bilan amalga oshiriladi. Yangi molekulyar bog'larning kompozitsion qog'ozning fizik-mexanik xossalari ta'sirini aniqlash uchun ishlov berilmagan nitron chiqindilari qo'shilgan qog'ozlarning xossalari solishtirma tadqiq qilindi (14.4-jadval).

Xossalarni solishtirish shuni ko'rsatadiki, tadqiq qilinayotgan ko'rsatkichlarning o'zgarish tavsifida sezilarli farqlar mavjud. Sintetiktolaning miqdori oshganda kompozitsion qog'ozning uzilish uzunligi deyarli toza PLS asosida tayyorlangan qog'oz bilan bir xil darajada qoladi. Qog'oz kompozitsiyasiga MNCH 20% gacha qo'shilganda qog'ozning mustahkamlik ko'rsatkichlari bor-yo'g'i ~5% ga pasayadi.

14.4-jadval.

Tajribaviy qog'ozlar fizik-mexanik xossalari kompozitsiya tarkibiga bog'liqligi.

Ko'rsatkichlar	Variantlar								
	Ishlov berilmagan NCH					Modifikatsiyalangan PAN tolalar			
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Qog'oz massasida NCH miqdori, %	0	5	10	15	20	5	10	15	20
Qog'oz massasida PLS miqdori, %	100	95	90	85	80	95	90	85	80
Uzilish uzunligi, m	3682	3585	3471	3314	2949	3634	3626	3678	3506
Uzish kuchlanishi, N	31,0	31,0	32,0	26,0	15,0	31,0	31,8	30,4	30,0
Sinish, i.b.s.	44	48	54	64	66	44	45	42	40
Kullilik, g	4,0	4,3	4,6	4,6	4,9	4,3	4,6	4,7	4,9

PAN tolalarini modifikatsiya qilishda foydalaniladigan tabiiy ipak chiqindilari o'zining tarkibida turli xil qutbli funksional – gidroksil, karboksil, aminoguruhlar va boshqa guruhlariga ega. Tabiiy ipak makromolekulalari vodorod va kovalent bog'lar hisobiga nitron tolalari bilan bog'lanadi. Ular sellyuloza bilan qo'shimcha vodorod va kovalent bog'lar hosil qiladi. Shunday qilib, tabiiy ipakning oqsil makromolekulalari sellyulozani sintetik tolalar bilan bog'lovchi komponent vazifasini bajaradi.

Qog'ozga zaruriy mexanik mustahkamlik berish uchun polimerli yelimlovchi moddalar – akril emulsiyasi, butadien-stirol sopolimeri lateksi va poliakrilamididan foydalanildi. Polimer yelimlashni qo'llash qog'oz g'ovakligining kamayishiga va uning mexanik mustahkamligi ortishiga olib keladi, bu yangi vodorod va kovalent bog'larning hosil bo'lishidan dalolat beradi.

Qog'oz massasiga sintetik polimer kiritish qog'ozda silliqlik ko'rsatkichi yaxshi bo'lgan bir jinsli tarkib olishga imkon berdi. Aniqlandiki, akril emulsiyasidan foydalanib olingan qog'oz yuqori oqligi (6%) va silliqliqligi (21%) bilan farqlanadi. Kristalliligi va bir jinsliligining ortishi bilan qog'ozning fizik-mexanik xossalari (15-20%) yaxshilanadi. Oqlik, silliqlik kabi ko'rsatkichlarning rang tavsifnomalari, nusxaning optik zichligi, bo'yoq qabul qilishga ijobiy ta'sir ko'rsatdi.

Nazorat savollari va topshiriqlar:

1. To'qimachilik sanoatida polimerlar qanday ahamiyatga ega?
2. Oxorlash nima va bunda qanday eritmalar qo'llaniladi?
3. Tikuv buyumlari ishlab chiqarishda polimerlar qanday ahamiyatga ega?
4. Paxta matolarining gijimlanmasligi uchun nima qilish kerak?
5. Charm va mo'yna buyumlari ishlab chiqarishda qaysi polimerlardan foydalaniladi?
6. Matolarni kimyoviy pardoqlash jarayoni qanday amalga oshiriladi?
7. Tolani pardoqlashdan maqsad nima?
8. Qog'oz ishlab chiqarishda sintetik polimerlarning qo'llanilishi.
9. Kaliy persulfatning tabiiy tolaga ta'siri qanday?
10. Nima sababdan matolarga maxsus xossalar berishda payvand sopolimerlanishdan foydalaniladi?
11. Sopolimerlanish tezligining monomerlar konsentratsiyasiga va initsiator konsentratsiyasiga bog'liqligi.

GLOSSARIY

<i>O'zbekcha nomi</i>	<i>Inglizcha nomi</i>	<i>Ruscha nomi</i>	<i>Ma'nosi</i>
<i>Alkogoliz</i>	<i>Alcoholysis</i>	Алькоголиз	Reaksiyaning spirtli muhitda olib borilishi.
<i>Anion</i>	<i>Anion</i>	Анион	Manfiy zaryadlangan ion.
<i>Anionli polimerlanish</i>	<i>Anionic polymerization</i>	Анионная полимеризация	Metallar va ularning amidlari, metall-organik birikmalar, yuqori valentli metall oksidlari va elektronodonor moddalar ishlatiladigan reaksiyalar.
<i>Karbozanjirli polimerlar</i>	<i>Carbo-derived polymers</i>	Карбоцепные полимеры	Asosiy zanjiri faqat uglerod atomidan iborat bolgan polimer.
<i>Blok sopolimer</i>	<i>Block copolymer</i>	Блок-сополимер	Makromolekulaning asosiy zanjirida bir manomerning o'nlab bo'g'inlari, so'ngra ikkinchi manomerning o'nlab bo'g'inlari joylashadi.
<i>Bosiluvchan-lik</i>	<i>Verticality</i>	Прессование	Bosish jarayonida junning kigizsimon to'shama hosil qilish jarayoni.
<i>Bosqichli polimerlanish</i>	<i>Phase polymerization</i>	Ступенчатая полимеризация	Manomer molakulasidagi biror vodorod atomi ikkinchi molekulasiga siljishi natijasida monomer molekulari o'zaro birikib, polimer hosil qilish jarayoni.
<i>Chekli bo'kish</i>	<i>Limited swelling</i>	Ограниченное набухание	To'rsimon polimerlarga tegishli bo'lib, erituvchini cheklangan miqdorda qabul qiladi.
<i>Cheksiz bo'kish</i>	<i>Unlimited swelling</i>	Неограниченное набухание	Chiziqsimon polimerlarga tegishli bo'lib, jarayon to'liq erish bilan yakunlanadi.
<i>Destruksiya</i>	<i>Destruction</i>	Деструкция	Makromolekulardagi kimyoviy bog'larning uzilishi natijasida ularning polimerlanish darajasi yoki molekulyar massasining kamayishi bilan kechadigan jarayon.

<i>Differensialter-mik analiz</i>	<i>The Differentiation and thermal analysis</i>	Дифференциально-термический анализ	Polimerlarning issiqbardoshlik yoki termobarqarorligi differensial-termik analiz orqali aniqlanadi.
<i>Eritma</i>	<i>Solution</i>	Раствор	Ikki yoki bir necha tarkibiy qismlardan tashkil topgan suyuq yoki qattiq homogen sistema
<i>Geterozanjirli polimerlar</i>	<i>Heterocyclic polymers</i>	Гетероциклические полимеры	Polimer molekulasining asosiy zanjirida ugleroddan tashqari boshqa element atomlari ham boladi.
<i>Faza</i>	<i>Phase</i>	Фаза	Sistemaning boshqa qismlaridan chegaralangan hamda mustaqil tarkib va termodinamik potentsialga ega bolgan moddalar.
<i>Fazoviy polikondensatlanish</i>	<i>Spatial polycondensation</i>	Пространственная поликонденсация	Tarkibida uch va undan ortiq funksional guruh bo'lgan moddalar polikondensatlanib fazoviy polimerlar hosil bolishi.
<i>Fizikaviy destruksiya</i>	<i>Physical destruction</i>	Физическая деструкция	Issiqlik, quyosh nuri, yuqori energiyali nurlanishlar va mexanik ta'sirdan boradigan jarayon.
<i>Gomopolikondensatlanish</i>	<i>Homopolitical condensation</i>	Гомополиконденсация	Bir moddaning ikki xil funksional guruhlarini o'zaro reaksiyaga kirishib, polimer hosil qilish jarayoni.
<i>Gomopolimer</i>	<i>Homopolymer</i>	Гомополимер	Bir xil tarkibli monomerlardan hosil bo'ladigan makromolekula.
<i>Ingibitor</i>	<i>Inhibitor</i>	Ингибитор	Reaksiya tezligini pasaytiradigan moddalar yoki manfiy katalizatorlar.
<i>Initsiator</i>	<i>The initiator</i>	Инициатор	Biroz qizdirilganda radikal hosil qiluvchi moddalar. Aktiv markaz hosil qilish uchun ishlatiladi.
<i>Iviqlar</i>	<i>Jells</i>	Студии	Yuqori molekulyar modda molekularlari orasida o'zaro bog'larning yuzaga kelishi natijasida iviq hosil bo'ladi.
<i>Karbo-zanjirli polimerlar</i>	<i>Carbohydrate-derived polymers</i>	Карбоцепные полимеры	Asosiy zanjiri faqat uglerod uglerod atomidan iborat bolgan polimer.
<i>Katalitik polimerlanish</i>	<i>Catalytic polymerization</i>	Каталитическая полимеризация	Ionli polimerlanish reaksiyalarning katalizator ishtirokida borishi.

<i>Katalizator</i>	<i>Accelerator</i>	Катализа- Тор	Reaksiya tezligini o'zgartiradigan, lekin reaksiya natijasida kimyoviy jihatdan o'zgaraydigan moddaga aytiladi.
<i>Kation</i>	<i>Cation</i>	Катион	Musbat zaryadlangan ion.
<i>Kationli polimerlanish</i>	<i>Cationic polymerization</i>	Катионная полимеризация	Kuchli kislotalar va Fridel-krafts katalizatori ishtirokida boradigan reaksiyalar.
<i>Kauchuk</i>	<i>Rubber</i>	Каучук	("Kau" – daraxt va "uchu" – oqmoq) rezina va rezina buyumlari tayyorlashda ishlatiladigan elastik material.
<i>Konformatsiya</i>	<i>Conformation</i>	Конформа- Ция	Polimer zanjirining issiqlik harakati tufayli hosil bo'ladigan izomerleri
<i>Kristallanish</i>	<i>Crystallization</i>	Кристалли- Зация	Suyuqlikni qattiq modda holatiga o'tishi
<i>Lateks</i>	<i>Latex</i>	Латекс	Kauchukning suvdagi kolloid eritmasi.
<i>Makromolekula</i>	<i>Macromolecule</i>	Макромоле- кула	Polimerlar molekulasi juda katta molekulyar massaga ega bo'lgani uchun makromolekula deb ataladi.
<i>Makromolekulararo reaksiyalar</i>	<i>Macromolecular reactions</i>	Макромоле- кулярные реакции	Polimer molekulyar massasining ortishi yoki kamayishiga, ya'ni makromolekulalarning uzayishi yoki qisqarishiga olib keluvchi barcha jarayonlar.
<i>Meriya</i>	<i>Meriya</i>	Мерия	Charm o'ngidagi tabiiy naqsh.
<i>Mexanik-kimyoviy jarayonlar</i>	<i>Mechanical-chemical processes</i>	Механохи- мические процессы	Mexanik kuchlar ta'sirida sodir bo'ladigan jarayonlar.
<i>Monomer</i>	<i>Monomer</i>	Мономер	Polimerlar sintezi uchun olingan dastlabki moddalar.
<i>Oksidlanish destruksiyasi</i>	<i>Oxidation Destruction</i>	Окисли- тельная деструкция	Polimer asosiy zanjirining uzilishi bilan birga funksional guruhlarining o'zgarishi.
<i>Payvand sopolimerlash</i>	<i>Graft copolymerization</i>	Привитая сополиме- ризация	Chiziqsimon polimer makromolekulasining yoniga boshqa chiziqsimon polimer zanjirini ulanishi.
<i>Polikondensatlanish</i>	<i>Policensation</i>	Поликон- Денсация	Molekulasi tarkibida bir necha funksional atomlar guruhi tutgan moddalarning o'zaro bir-biri bilan bosqichma-bosqich birikishi natijasida YuMB va QMB hosil bo'lishi bilan boradigan jarayonlar.

<i>Polimer</i>	<i>Polymer</i>	Полимер	Juda katta molekulyar massaga ega bo'lgan va tarkibida takrorlanib keluvchi ko'plab ayrim bo'lakchalari bo'lgan moddalar.
<i>Polimerning qayishqoqligi</i>	<i>The flexibility of the polymer</i>	Гибкость полимера	Makromolekula zanjirini bo'g'inlarning issiqlik temperaturasi yoki tashqi kuch ta'sirida o'z holatini o'zgartirish qobiliyatidir.
<i>Polimeranalogik o'zgarishlar</i>	<i>The polymeranalogical transformation</i>	Полимераналогичные превращения	Polimer tarkibidagi funksional guruhlarini boshqa guruhlar bilan almash-tirish reaksiyalari.
<i>Polimerlanish</i>	<i>Polymerization</i>	Полимеризация	O'nlab, yuzlab, minglab monomerlarning o'zaro birikish.
<i>Polimerlanish darajasi</i>	<i>The degree of polymerization</i>	Степень полимеризации	Takrorlanadigan oddiy bo'g'inlar sonini ko'rsatadigan kattalik.
<i>Polimerning bo'kishi</i>	<i>Swelling of the polymer</i>	Набухание полимера	Erituvchi molekularini polimerning ichki qatlamlariga singishi natijasida massasi va hajmining ortishiga aytiladi.
<i>Qattiq (modda)</i>	<i>Solid</i>	Твердое (вещество)	Moddaning agregat holati, gaz va suyuqlikdan farq qilib, mexanik mustahkamlikka, aniq hajmiy o'lcham va shaklga ega. Qattiq modda zar-chalari erkin harakat qila olmaydi, faqat tebranma harakat qilishi mumkin. Zich joylashgan qattiq moddaning hajmini o'zgartirish deyarli mumkin emas.
<i>Qaynash</i>	<i>Boiling</i>	Кипение	Suyuqlikni o'zgarmas temperaturada intensiv gaz holatiga o'tishi.
<i>Radiatsion destruksiya</i>	<i>Radiation degradation</i>	Радиационная деструкция	Polimerlarda rentgen va γ -nurlar ish-tirokida boradigan radioliz.
<i>Reaktoplastlar</i>	<i>Reactoplasts</i>	Реактопласты	To'rsimon tuzilishga o'ta oladigan suyuq yoki isitilganda qovushqoq oquvchan holatga o'tuvchi polimerlar va oligomerlar.
<i>Regulyatorlar</i>	<i>Regulators</i>	Регуляторы	Polimerlarning o'rtacha molekulyar massasini nazorat qilib turuvchi moddalar.

<i>Sedimentat-siya hodisasi</i>	<i>Sedimenta-tion</i>	Седимен-тация	Suspenziyadagi zarrachalarning vaqt o'tishi bilan o'zining og'irlik kuchi ta'sirida cho'kishi.
<i>Sinerezis</i>	<i>Sinerezis</i>	Синерезисъ	Iviq vaqt o'tishi bilan tarkibidagi erituvchini chiqarib yuborib, o'z hajmini kamaytiradi. Natijada suyuq va iviqsimon makrofaza hosil bo'lishi.
<i>Sopolimerlanish</i>	<i>Sopolime-ryzation</i>	Сополиме-Ризация	Ikki va undan ortiq tur monomerlarning birgalikda polimerlanish jarayoni.
<i>Statik sopolimerla-nish</i>	<i>Static copoly-me-rization</i>	Статичес-кая сополи-меризация	Sopolimer makromolekulasida bo'g'inlar joylashuvi tartibsiz bo'lsa.
<i>Suyuqlik</i>	<i>Liquid</i>	Жидкость	Moddaning agregat holati, o'z shakliga ega emas, u qanday idishga solinsa, o'sha idish shaklini oladi, idishning butun hajmini egallash uchun suyuqlik gazlar kabi kengaymaydi. Uni siqish amalda qiyin. Zarrachalar orasidagi masofa ularning o'lchamlaridan kichik, lekin zarrachalar orasida ayrim bo'shliqlar mavjud. Shu bo'shliqlar hisobiga suyuq modda zarrachalari bir joydan ikkinchi joyga siljiydi, ya'ni suyuqlik oqish xossasiga ega.
<i>Termik destruksiya</i>	<i>Thermal destruction</i>	Термичес-кая деструкция	Inert atmosfera yoki vakuumda yuqori temperatura ta'sirida polimerlarning parchalanishi.
<i>Termomexa-nik egrisi</i>	<i>Thermome-chanical curve</i>	Термомеха-ническая кривая	Polimer deformatsiyasining temperaturaga bog'liqlik grafigi.
<i>Valentlik</i>	<i>Valensy</i>	Валентность	Biron kimyoviy element atomining muayyan sondagisini birlashtirib oluvchi xususiyati
<i>Vodorod ko'rsatkich</i>	<i>Gidrogen ion exponent</i>	Водород-ный показатель	Eritmadagi vodorod ionlari konsentrat-siyasining manfiy o'nli logarifmi.
<i>Vulqonlash</i>	<i>Vulcaniza-tion</i>	Вулканиза-ция	To'yinmagan polimerlarning reaksi-yalari orasida kauchuk makromoleku-lalarini polifunksional guruhlar yor-damida «tikish».

FOYDALANILGAN ADABIYOTLAR:

1. “2017-2021-yillarda O‘zbekiston Respublikasini rivojlantirishning beshta ustivor yo‘nalishi bo‘yicha Harakatlar strategiyasi”. O‘zbekiston Respublikasi Prezidentining 2017-yil 7-fevraldagi PF-4947-sonli Farmoni.
2. O‘zbekiston Respublikasi Prezidenti Shavkat Miziyoyevning Oliy Majlisga murojaatnomasi. – Toshkent: “O‘zbekiston”. 2018. 80 b.
3. O‘zbekiston Respublikasi Prezidentining “To‘qimachilik va tikuv-trikotaj sanoatini jadal rivojlantirish chora-tadbirlari to‘g‘risida”gi 2017-yil 14-dekabrda PF-5285-sonli Farmoni.
4. O‘zbekiston Respublikasi Prezidentining “Charm-poyabzal va mo‘ynachilik sohaslarini rivojlantirish va eksport salohiyatini oshirishni yanada rag‘batlantirish chora-tadbirlari to‘g‘risida”gi 2018-yil 3-maydagi PQ-3693 sonli Qarori.
5. Charles E. Carraher Jr. Introduction to Polymer Chemistry. CRC press USA, 2003, 2012.
6. John W. Nicolson. The chemistry of polymers. 2006. British library.
7. M.A. Asqarov, M. Yoriev, N. Yodgorov. “Polimerlar fizikasi va kimyosi”. –T.: 1993. 312 b.
8. M.A. Asqarov, I.I. Ismoilov. “Polimerlar fizikasi va kimyosi” – T.: 2004, 416 b.
9. Sh.M.Mirkomilov, N.I.Bozorov, I.I.Ismoilov “Polimerlar kimyosi”. T: 2013. 260 bet.
10. Кулезнев В.Н., Шершнеv В.А. Химия и физика полимеров. Москва: “Высшая школа”, 1988.
11. Т.М.Бабаев. Юкори молекуляр бирикмалар. - Тошкент.: Фан ва технология, 2016. 612 бет.
12. Рашидова С.Ш., Кудышкин В.О. Введение в химию высокомолекулярных соединений. Учебное пособие. – Т.: “Навруз”, 2014, 194 с.
13. Кабанов В.А., Зубов В.П., Семчиков Ю.Д. Комплексно-радикальная полимеризация. – Москва: “Химия”, 1987, 254 с.
14. Исmoilov И.И., Рафиков А.С. Донорно-акцепторный механизм полимеризации. Т.: ТошКТИ, 2003, 232 с.
15. Тагер А.А. Физика-химия полимеров. 2007.
16. Семчиков Ю.Л. Высокомолекулярные соединения. – М.: “Высшая школа”, 2005.
17. <http://www.lex.uz> - Ўзбекистон Республикаси қонун ҳужжатлари маълумотлари миллий базаси.
18. <http://www.gov.uz> - Ўзбекистон Республикаси Ҳукумат портали.
19. <http://www.uza.uz> – Ўзбекистон миллий ахборот агентлиги сайти.
20. <http://www.edu.uz> – Ўзбекистон Республикаси Олий ва ўрта махсус таълим вазирлиги сайти.
21. <http://www.chemport.ru>
22. <http://www.anchem.ru>
23. <http://www.rushim.ru>

MUNDARIJA

SO‘Z BOSHI.....	3
-----------------	---

I BOB. “POLIMERLAR FIZIKASI VA KIMYOSI” FANINING MAZMUNI, PREDMETI, ASOSIY TUSHUNCHALARI

1.1. Polimerlarning tirik tabiatdagi roli va ularning kimyoviy materiallar sifatida ahamiyati.....	6
1.2. Yuqori molekulyar birikmalar kimyosidagi asosiy tushunchalar.....	8
1.3. Polimerlar haqidagi fanning rivojlanish tarixi.....	12
1.4. Polimerlar fizikasi va kimyosi fanini rivojlantirishda O‘zbekiston olimlarining xizmatlari.....	13
1.5. Polimerlarning kelib chiqishi, kimyoviy tarkibi, tuzilishiga qarab sinflanishi.....	15
1.6. Sanoat ahamiyatiga ega bo‘lgan eng muhim polimerlarning kimyoviy tarkibi va tuzilishi.....	20
Nazorat savollari va topshiriqlar.....	23

II BOB. POLIMERLAR SINTEZI. POLIMERLANISH REAKSIYALARI

2.1. Polimerlar sintez qilishning asosiy turlari.....	24
2.2. Radikal polimerlanish. Termik, fotokimyoviy, radiatsion, kompleks-radikal polimerlanish.....	27
2.3. Radikal polimerlanishni initsirlash, initsiatorlar.....	31
2.4. Radikalpolimerlanish reaksiyalarining mexanizmi. Inhibitorlar.....	34
2.5. Ionli polimerlanish: kation va anion polimerlanish. Katalizatorlar.....	38
2.6. Ion-koordinatsion polimerlanish va uning mexanizmi.....	45
2.7. Polimerlanish jarayonining texnologik usullari.....	49
Nazorat savollari va topshiriqlar.....	53

III BOB. POLIMERLANISH KINETIKASI VA TERMODINAMIKASI

3.1. Radikal polimerlanish kinetikasi. Polimerlanish reaksiyalarining monomer va initsiator bo‘yicha tartibi.....	55
3.2. Polimerlanish bosqichlari tezliklarining konstantalari.....	59
3.3. Aktivlanish energiyasi.....	60
3.4. Polimerlanish termodinamikasi.....	65

IV BOB. SOPOLIMERLANISH REAKSIYALARI

4.1. Sopolimerlanish reaksiyalarining ahamiyati va mohiyati.....	71
4.2. Sopolimerlanish reaksiyalarining turlari.....	72
4.3. Sopolimerlanish konstantlari.....	74
4.4. Blok sopolimerlar.....	82
4.6. Tabiiy tolalar va to‘ldiruvchilar yuzasida payvand sopolimerlanish.....	87
Nazorat savollari va topshiriqlar.....	92

V BOB. POLIKONDENSATLANISHREAKSIYALARI

5.1. Polikondensatlanish reaksiyalarining ahamiyati va mohiyati.	
Polikondensatlanish reaksiyalarining turlari.....	93
5.2. Polikondensatlanishning yo'nalishi, polikondensatlanishga temperaturaning ta'siri.....	100
5.3. Polikondensatlanish kinerikasi.....	101
5.4. Polikondensatlanish reaksiyalarining amaliy usullari.....	110
Nazorat savollari va topshiriqlar:.....	113

VI BOB. POLIMERLARNING KIMYOVIY XOSSALARI

6.1. Polimerlar kimyoviy reaksiyalarining turlari. Funktsional guruhlarning kimyoviy xossalari.....	114
6.2. Polimerlarni kimyoviy modifikatsiyalash. Polimeranalogik va ichki molekulyar o'zgarishlar.....	117
6.3. Makromolekulalararo reaksiyalar.....	128
6.4. Polimerlanish darajasining kamayishiga olib keluvchi reaksiyalar. Destruksiya.....	134
6.5. Kimyoviy destruksiya.....	136
6.6. Fizikaviy destruksiya.....	143
6.7. Polimerlarni barqarorlashtirish usullari.....	153
Nazorat savollari va topshiriqlar:.....	155

VII BOB. POLIMERLARNING STRUKTURASI VA FIZIK-MEXANIK XOSSALARI

7.1. Polimerlar fizikaviy xossalarining o'ziga xosligi.....	156
7.2. Polimerlar makromolekulasining qayishqoqligi.....	157
7.3. Amorf polimerlarning uch fizik holatlari.....	163
7.4. Polimerlarning termomexanik analizi.....	165
7.5. Polimerlarni plastifikatsiyalash.....	169
7.6. Polimerlarning kristall holati.....	178
7.7. Polimerlarning mexanik xossalari, issiqbardoshligi va termobarqarorligi.....	193
7.8. Differensial-termik analiz.....	195
Nazorat savollari va topshiriqlar:.....	196

VIII BOB. POLIMERLARNING ERITMALARI

8.1. Polimerlar eritmalari nazariyasi.....	197
8.2. Polimerlar eruvchanligining termodinamik mezonlari.....	201
8.3. Polimerlar eruvchanligiga ta'sir etuvchi omillar.....	203
8.4. Polimerlarning bo'kishi.....	206
8.5. Polimer eritmalarini tayyorlash va tozalash.....	209
8.6. Polimer eritmalarining xossalari.....	210
8.7. Quyi va yuqori molekulyar birikmalar eritmalarning xossalari solishtirish.....	219
8.8. Polimerlarning konsentrlangan eritmalari va iviqlari.....	220
Nazorat savollari va topshiriqlar:.....	225

IX BOB. POLIMERLARNING MOLEKULAR MASSASI VA POLIDISPERSLIGI

9.1. Polimerning o'rtacha molekulyar massasi.....	226
---	-----

9.2. Polimerlarning molekulyar massasini aniqlash usullari	228
9.3. Vizkozometrik usul bilan molekulyar massani aniqlash.....	236
9.4. Polimerlarning polidispersligi va molekulyar massaviy taqsimlanishi	241
Nazorat savollari va topshiriqlar:.....	244

X BOB. POLIMERLARNING MUHIM TURLARI

10.1. Sellyuloza va uning hosilalari.....	245
10.2. Tabiiy ipak, jun. charm: tarkibi, tuzilishi, xossalari.....	258
10.3. To'yingan va to'yinmagan poliuglevodorodlar, galogenli, kislorodli polimerlar.....	263
10.4. Fenolformaldegid va karbamid smolalar	273
10.5. Poliefirlar va poliamidlar	280
Nazorat savollari va topshiriqlar:.....	285

XI BOB. POLIMERLARNI QAYTA ISHLASH. PLASTMASSALAR

11.1. Plastmassalar haqida tushuncha. Plastmassalarning tarkibi va turlari	287
11.2. Plastmassalar tarkibiy qismlarining vazifalari	288
11.3. Plastmassalarning xossalari va qo'llanilishi	289
11.4. Termoplastik plastmassalarni qayta ishlash usullari	290
11.5. Termoreaktiv plastmassalarni qayta ishlash usullari	293
Nazorat savollari va topshiriqlar	295

XII BOB. KAUCHUK VA REZINA

12.1. Tabiiy kauchukning tarkibi va tuzilishi, xossalari	296
12.2. Sintetik kauchuklarining kimyoviy tarkibi, tuzilishi,	298
olinishi va xossalari.....	298
12.3. Rezina aralashmasi va uni qayta ishlash.....	300
Nazorat savollari va topshiriqlar:.....	303

XIII BOB. KIMYOVIY TOLALAR

13.1. Tolalarning sinflanishi.....	304
13.2. To'la hosil qilish texnologiyasi	306
13.3. Sun'iy tolalar va ularning xossalari	311
13.4. Sintetik tolalar va ularning xossalari.....	315
Nazorat savollari va topshiriqlar:.....	325

XIV BOB. TO'QIMACHILIK VA YENGIL SANOAT UCHUN POLIMERLARNING OLINISHI VA XOSSALARI

14.1. To'qimachilik, tikuv, charm va mo'yna buyumlari ishlab chiqarishda polimerlarning ahamiyati, xossalari.....	326
14.2. Kimyoviy pardoqlash jarayonlarida polimerlarning ahamiyati, xossalari.....	329
14.3. Qog'oz, matbaa, qadoqlash materiallari texnologiyasi va jarayonlarida polimerlarning ahamiyati va xossalari	339

GLOSSARIY	343
FOYDALANILGAN ADABIYOTLAR:	348

M.A.Askarov, A.S.Rafikov, D.O.Abdusamatova

POLIMERLAR FIZIKASI VA KIMYOSI

Muharrir Olim Jumaboyev
Musahhah H.Safaraliyev
Dizayner N.Ablayev
Sahifalovchi H.Safaraliyev

2020-yil 25-oktabrda chop etishga ruxsat berildi.
Bichimi 60x84 $\frac{1}{16}$. «Times New Roman» garniturasida.
Bosma tabogʻi 11. Adadi 100 dona. Buyurtma № 8/10.

«Excellent Polygraphy» MChJ bosmaxonasida chop etildi.
100190, Toshkent shahri, Shayxontoxur tumani, Jangox koʻchasi
12 uy, 13 xonadon.

978-9943-6248-1-8



9 789943 624818