

**O‘ZBEKISTON RESPUBLIKASI OLIY TA’LIM, FAN VA  
INNOVATSIYALAR VAZIRLIGI**

**BUXORO DAVLAT UNIVERSITETI**

**SH.SH. XUDOYBERDIYEV, O.I. RADJABOV**

**YUQORI MOLEKULYAR BIRIKMALAR  
FIZIKASI VA KIMYOSI**

**(II qism)**

60710100 – kimyoviy texnologiya ta’lim yo‘nalishi talabalari uchun  
o’quv qo’llanma sifatida tavsiya qilinadi

**“Durdona” nashriyoti  
Buxoro - 2023**

**UO'K 546.171.51:53(075.8)**

**24.7ya73**

X 87

Xudoyberdiyev, Sh.Sh.

Yuqori molekulyar birikmalar fizikasi va kimyosi (II-qism) [Matn] : o'quv qo'llanma / Sh.Sh. Xudoyberdiyev, O.I. Radjabov .-Buxoro: Sadriddin Salim Buxoriy, 2023.-188 b.

**KBK 24.7ya73**

O'quv qo'llanma 60710100 – Kimyoviy texnologiya fani bakalavri ta'lim yo'nalishida ta'lim oladigan talabalar uchun mo'ljallangan. O'quv qo'llanmada yuqori molekulali birikmalar fizikasi va fizik-kimyosi, konfiguratsion va konformatsion izomeriya, polimerlarning ustmolekulyar strukturasi, amorf polimerlarning shishasimon, yuqori elastik va qovushoq-oquvchan holati, oqish mexanizmi, polimerlarni erish jarayoni, polielektrolitlar, polimer kompozitlar va nanotizimlar kabi bo'limlar bayon etilgan.

Учебное пособие 60710100 - Бакалавр химической технологии предназначено для студентов, обучающихся в сфере образования. Учебник охватывает физику и физико-химию высокомолекулярных соединений, конфигурационную и конформационную изомерию, надмолекулярное строение полимеров, стеклообразное, высокоэластичное и вязкотекучее состояние аморфных полимеров, механизм течения, процесс плавления полимеров, полиэлектролиты, полимерные композиты и наносистемы.

Study Guide 60710100 - Bachelor of Chemical Engineering is designed for students studying in the field of education. The textbook covers the physics and physical chemistry of macromolecular compounds, configurational and conformational isomerism, the supramolecular structure of polymers, the glassy, highly elastic and viscous state of amorphous polymers, the flow mechanism, the melting process of polymers, polyelectrolytes, polymer composites and nanosystems.

**Taqrizchilar:**

**H.T. Avezov**, Buxoro davlat universiteti Organik va fizkolloid kimyo kafedrasi dotsenti

**V.N. Axmedov**, Buxoro muhandislik texnologiyalar instituti Kimyo kafedrasi professori

**O'quv qo'llanma Buxoro davlat universitetining 2023-yil 21-oktabrdagi 556-sonli buyrug'I bilan nashr etishga ruxsat berilgan. Ro'yxatga olish raqami 556-35.**

**ISBN 978-9910-04-089-4**

## SO'ZBOSHI

Polimerlarning ko'plab monomer yoki elementar zvenolarni zanjirsimon, tarmoqlangan, to'rsimon shakllarda kimyoviy birikib turli konfiguratsiya, konformatsiya va yuqori massali ulkan makromolekulalar tuzilishida bo'lishi, amorf, kristall, suyuq kristall va gel holatlarni hamda qattiq va suyuq fazalarda o'ziga noyob fizik va relaksatsion jarayonlarni namoyon qiladi.

Fanni o'qitishdan maqsad - talabalarga polimerlar molekulalarning katta o'chami va zanjirsimon tuzilishga egaligi sababli, oddiy quyi molekulyar moddalardan farqlanuvchi o'ziga xos xossalarni tushuntirishdan va bu xossalardan foydalanishda amaliy ko'rsatmalar berishdan iboratdir. Polimer moddalar makromolekulasining xususiyatlari, polimerlarning sintezi va uning muhim qonuniyatlari, fizik-kimyoviy va fizikaviy-mexanik xossalarning asosiy xususiyatlari, polimerlar kimyosida qo'llaniladigan usullar va sanoatda hamda turmushda keng qo'llaniladigan polimerlar haqida yo'nalish profiliga mos ko'nikma va malaka shakllashtirishdir.

Qo'llanma universitet kimyo yo'nalishi talabalari uchun mo'ljallangan bo'lib, 60710100 – kimyoviy texnologiya yo'nalishi uchun tuzilgan dasturga muvofiq yozildi.

Mazkur fanning fundamental qonunlari va prinsiplari amaliy jihatdan polimer eritmalar, aralashmalar, komplekslar, kompozitlar, nanotuzilishlar, ular asosida tolalar, plyonkalar, sorbentlar, termoplastlar kabi turli xil materiallar shakllanishida hamda tuzilishi va xossalarni aniqlashda keng qo'llanadi. Shu tufayli polimerlar fizikasini o'rganish fizik materialshunos mutaxassislarni tayyorlashda muhim ahamiyat kasb etadi.

## I BOB. MAKROMOLEKULANING FIZIK XUSUSIYATLARI

Polimerlarning turli xil zvenolarni turli tartibda kovalent bog‘lar hosil qilib birikishi natijasida chiziqli, tarmoqlangan, to‘rsimon kabi turli xil ko‘rinishlarda shakllanishi makromolekulalarni murakkab tuzilishlarda bo‘lishlariga olib keladi. Bunday murakkab birikmalarning xususiyatlari aniqlash uchun ularni faqat elementar tarkibini bilish etarli bo‘lmaydi, balki buning uchun makromolekulalarning konfiguratsiyasi, konformatsiyasi va molekulyar massaviy tavsiflarini o‘rganish zarur bo‘ladi. Shu bois ushbu bobda makromolekulalarning tuzilishi va fizik xususiyatlariga oid asosiy ma’lumotlar tahliliy bayon etiladi.

### 1.1. Makromolekulyar tuzilish va konfiguratsion ma’lumot

**Tayanch iboralar:** *konfiguratsiya, konformatsiya, zveno, boshga-bosh, boshga-dum, dumga-dum, izotaktik, sindiotaktik, ataktik.*

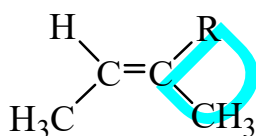
Polimer fanlari asoschilaridan biri V.A. Kargin polimer tizimlarning real namoyon bo‘ladigan xossalari, ular tarkibidagi makromolekulalarning tuzilishida kodlashtirilgan bo‘lib, ustmolekulyar tashkillanish darajasida amalga oshadi, ammo bu xossalar ko‘p jihatdan alohida olingan makromolekulalarning qattiq tizimlar yoki kontsentirlangan eritmalarga kondensatsiyalanishiga bog‘liq bo‘ladi deb e’tirof etgan edi. Bundan makromolekulalar asosida shakllanadigan tizimlarni fizik xossalari polimer zanjirlaridagi elementlarning qanday makromolekulyar tuzilish, ya’ni konfiguratsiya hosil qilganligiga bog‘liqligi anglanadi.

Umumiy holda *konfiguratsiya* tushunchasi molekulani tashkil etadigan atomlarning issiqlik harakati tufayli o‘zgarmaydigan fazoviy joylashish shaklini anglatadi. Bir konfiguratsiyadan ikkinchisiga o‘tish faqat kimyoviy bog‘larni uzish orqali amalga oshishi mumkin.

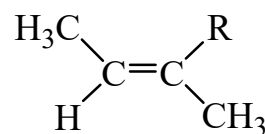
Atomlarning zanjirda joylashishiga bog‘liq tarzda ma’lum bir xossa va energetik faollik namoyon qilish xususiyati makromolekulaning konfiguratsion tuzilishi yuzasidan ma’lumotdir. Bunday makromolekula bo‘yicha *konfiguratsion ma’lumot* tushunchasi S.Ya. Frenkel tomonidan kiritilgan bo‘lib, u polimerning molekulyar tuzilishidan fizik xossalarni anglashda o‘ziga xos “*ko‘prik*” vazifasini o‘taydi.

Polimer tarkibi takrorlanib keladigan zvenolardan iborat bo'lganligi tufayli bir nechta konfiguratsion sathlar mavjud: *zveno* konfiguratsiyasi; *zvenolar birikishi* konfiguratsiyasi (yaqin konfiguratsion tartib); *bloklar birikishi* konfiguratsiyasi (uzoq konfiguratsion tartib); *zanjir* konfiguratsiyasi. Yaqin tartib deyilgan qo'shni elementlar zvenolar nazarda tutiladi, uzoq tartib deyilganda zvenolar o'lchamidan ancha marta katta masofalarda konfiguratsion effektlar saqlanishi nazarda tutiladi.

*Zveno* konfiguratsiyasi tavsiflashda organik kimyodagi ayrim tushuncha va ta'riflarga tayaniladi. Polimerlar sintezida, masalan, uglerovodrodlarni qo'sh bog' bilan tutashib molekulyar zvenolar hosil qilishida ikki xil izomerlar shakllardagi konfiguratsiyalar kuzatiladi:

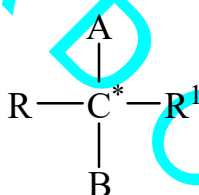


*sis-izomeriya*



*trans-izomeriya*

Boshqa konfiguratsiya turi zvenolar tuzulishining *l*, *d*-izomeriyasidir:

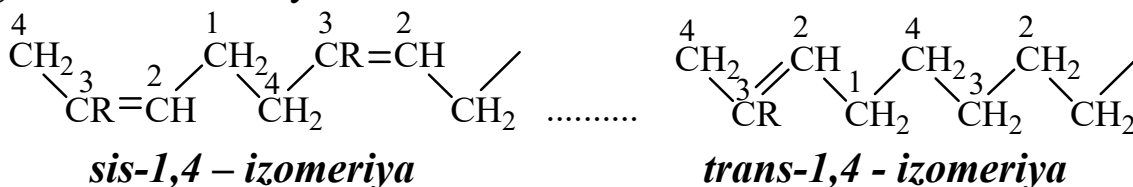


bu yerda R, R<sup>1</sup> – uglerod atomini asimmetrikligini ifodalovchi turli tuzilishga ega o'rin almashuvchilardir. R - ixtiyoriy radikal ham bo'lishi mumkin. Unda *l* – chapga aylanuvchi va *d* – o'ngga aylanuvchi ikki izomerlar ko'rinishidagi zvenolar konfiguratsiyasi shakllanadi.

*Zvenolar birikishi* konfiguratsiyasini ikki jihatdan kuzatish mumkin: zvenolarni zanjir bo'ylab birikishi (*tuzulish izomeriyasi*); takrorlanadigan tarkibiy zvenoni fazoviy tartibi (*fazoviy izomeriya*).

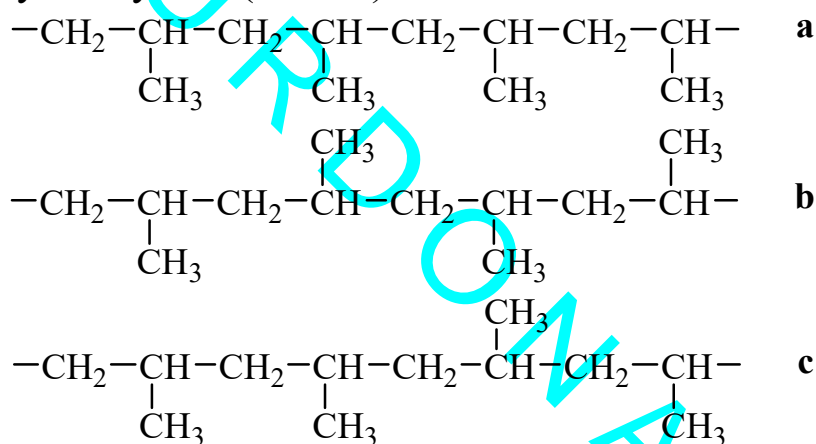
*Tuzulish izomeriyasi.* Zanjirli shakllanishida bir zveno oxiriga ikkinchi zvenoning boshi to'g'ri kelishi “*boshga dum*” regulyar, shuningdek, birikishning boshqa “*boshga bosh*” yoki “*dumga dum*” kabi noregulyar variantlari kuzatiladi. Sopolimerlarda turli zvenolarning qatnashishi, ularning regulyarlik va noregulyarligidan kelib chiqqan holda statistik yoki tartiblangan tuzilish izomeriyalari ko'rinishida bo'lishi mumkin.

**Fazoviy izomeriya.** Polimerning fazoviy regulyar (steroregulyar) bo'lishi uchun keyingi birikadigan zvenoning izomeriyasi dastlabki birikkan zvenoning izomeriyasi bilan bir xil bo'lishi kerak. Takrorlanuvchi zvenosi  $\sim\text{CH}_2 - \text{CR} = \text{CH} - \text{CH}_2 \sim$  tipda bo'lgan polimerlar uchun quyidagi holatlarda birikkan zvenolardan tashkil topgan stereoizomeriyalar tavsiflidir:



Bir tipdagi stereoizomerlar (*l* yoki *d*) bir tekislik bo'ylab biriksa yaqin tartibli *izotaktik* konfiguratsiya, agar ular ketma-ket takrorlansa – *sindotaktik* konfiguratsiya hosil bo'ladi. Agarda tekislikning ikkala tomonida ham zvenolar

takrorlanishi tartibsiz bo'lsa, hosil bo'lgan polimer *ataktik* konfiguratsiyali deyiladi (1-rasm).



1-rasm. Polimer molekularining turli konfiguratsiyalari:

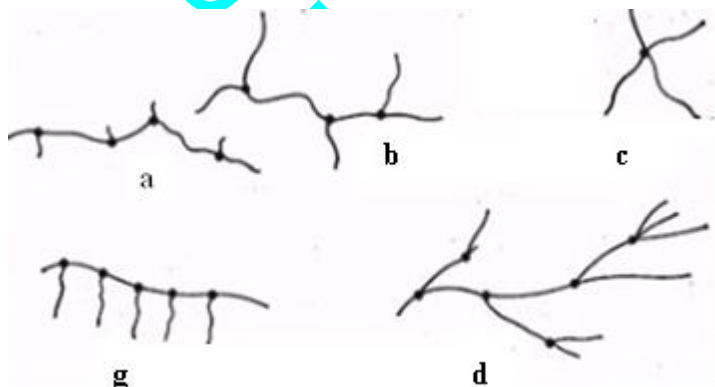
***a* – izotaktik; *b* – sindotaktik; *c* – ataktik**

Bunday polimerlar uchun stereoizomeriya tekisligi asimmetrik uglerod atomidan tuzilgan asosiy zanjir tekisligi hisoblanadi. Steroregulyarlik yoki taktikliklar ustmolekulyar tuzilishda muhim rol o'ynaydi, masalan, amorf va kristall-amorf tuzilishli shakllanishlar uchun bunday konfiguratsiya zarur bo'ladi.

**Bloklar birikishi** konfiguratsiyasi (uzoq konfiguratsion tartib). Odatda gomopolimerlarda uzoq konfiguratsion tartib regulyarlikni belgilaydi. Agar yaqin konfiguratsion tartib butun makromolekula bo'ylab tarqalgan bo'lsa, zanjir holati usha tartib bo'yicha tuzilishi regulyar yoki steroregulyar deyiladi. Zanjirda ma'lum tuzilishli konfiguratsiyalar miqdori steroregulyarlik o'lchami hisoblanadi.

Shuningdek, agarda boshqa xildagi konfiguratsiyalar miqdori bir necha foizdan oshmasa va makromolekulaning asosiy xossalariga ta'sir etmasa polimer stereoregulyar deyiladi. Agar makromolekulada *sis*- va *trans*- izomerlar miqdorlari bir biriga yaqin bo'lsa, polimer stereoregulyar bo'lmaydi. Agar zanjirning konfiguratsion ketma-ketligi yetarlicha darajada uzun bo'lsa, ya'ni uzoq konfiguratsion tartib mavjud bo'lsa va ular o'lchami biri biriga yaqin bo'lsa payvandlangan yoki blok-sopolimerlar hosil bo'ladi.

*Zanjir* konfiguratsiyasi zvenolar yoki bloklarning ketma-ket birikib uzoq konfiguratsion tartib hosil qilishidir. Bunday birikishda ko'proq chiziqli polimerlar hosil bo'ladi, ammo ularning soni kamroq. Chunki, ko'pchilik polimerlarga chiziqli tuzilishda turli tuman *tarmoqlanish* kuzatiladi. Asosiy zanjir uzunligi ( $L$ ) va yon tarmoq shoxchasi uzunligi ( $l_b$ ) ga bog'liq makromolekulalar regulyar (yulduzsimon, taroqsimon) va statistik (daraxtsimon) deb yuritiladi (2 - rasm):



2-rasm.

Tarmoqlangan konfiguratsiya chizmalari: **a–qisqa yon zanjirli; b–uzun yon zanjirli; c–yulduzsimon; g–taroqsimon; d – statistik.**

Tarmoqlanish zanjirning konfiguratsiyasi tavsiflari quyidagi ko'rsatgichlar bilan baholanishi mumkin:

- tarmoqlanish funksionalligi  $f_b$  – tarmoqlanishda har bir tugunga kiradigan shoxchalar soni, agar  $f_b = 1$  bo'lsa, zanjir chiziqlidir;
- tarmoqlanish zichligi  $\rho_b$  – tarmoqlangan zanjirlar sonini ( $n_b$ ) zanjirlarning umumiy soniga ( $n$ ) nisbati bilan ifodaladi:  $\rho_b = n_b/n$ .
- makromolekuladagi shoxchalarning o'rtacha soni  $l_b$ ;
- tarmoqlanish faktori  $g_r$ .

Ushbu ko'rsatgichlar bir biri bilan quyidagicha bog'langandir:

$$l_b = (f_b - 1)n_b + 1 - (f_b - 1)\rho_b n_b \quad (1.1)$$

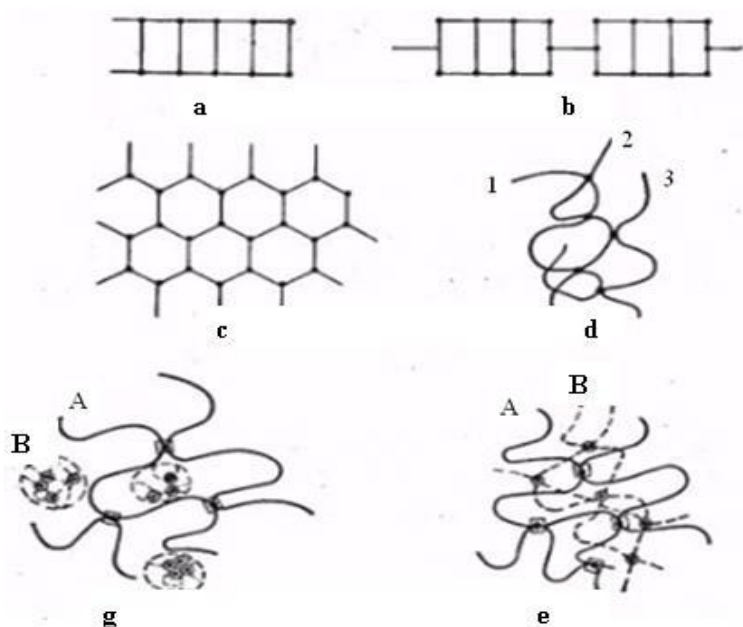
Monodispers polimerlar uchun



$$\begin{aligned} f_b = 3 \text{ bo'lganda } g_r &= (1 + n_b/T)^{1/2} + 4 n_b/9\pi \\ f_b = 4 \text{ bo'lganda } g_r &= (1 + n_b/T)^{1/2} + 4 n_b/3\pi \end{aligned} \quad (1.2)$$

Bir qator holatlarda polimerlarning tarmoqlanish zichligi ma'lum bir kritik miqdorga  $(g_r)_{kr}$  erishadi va natijada tizimda zanjirlarning *tikilishi* ro'y beradi. Tikilish yassi sirtli (ikki o'lchamli) yoki fazoviy (uch o'lchamli) bo'lishi mumkin, unda ikki va undan ortiq makromolekulalar kimyoviy bog'lar orqali birikib yagona monolit tuzilish hosil qiladi hamda tikilish bog'lari regulyar yoki statistik bo'ladi. Agar makromolekulalar tikilishi ikki o'lchamli to'rlar hosil qilsa, bunday polimerlar *yassi to'rlar* deyiladi. Masalan, grafit bunga misol bo'ladi (3-rasm). Uch o'lchamli to'rsimon polimerlarda makromolekulalar uchala yo'nalish bo'yicha regulyar yoki statistik tartibda joylashgan bo'lishi mumkin. Bunga uglerod atomlari asosida fazoviy to'rsimon tuzilgan polimer - olmos misol bo'ladi.

Statistik to'rlarning ko'p tarqalganlariga misol tariqasida gellarni ta'kidlash mumkin. Bu kabi tuzulmalar chiziqli yoki tarmoqlangan polimerlar asosida sintez qilinadi. Bunga misol sifatida tabiiy kauchukni keltirish mumkin, uning makromolekulalari vodorod pereoksidi bilan tikilgan bo'ladi.



3-rasm. To'rsimon polimerlar chizmalari:

- a - narvonsimon;**
- b - yarimnarvonsimon;**
- b - yarimnarvonsimon;**
- c - yassi to'rsimon;**
- d - fazaviy to'rsimon**
- (1, 2, 3 zanjirlar va qora nuqtalar tugunlar);**
- g, e – fazaviy-to'rsimon**
- A (uzluksiz chiziqli) va**
- B (uzlukli chiziqli)**

Bunday konfiguratsiyali polimerlarni tavsiflash uchun ko'p hollarda quyidagi parametrlardan foydalaniladi:

- tugunlar funksionalligi  $f_y$ , ya'ni tugunga kirgan zanjirlar soni;
- tugunlar orasidagi zanjir qismining molekulyar massasi  $M_s$ ;
- hajm birligida tugunlar orasidagi zanjirlar soni  $N_c$ ;



- tugunlar orasiga kiritilgan zanjirlar mol soni  $n_c$ ;
- tikilish ko'rsatgichi  $\gamma_c$  - makromolekuladagi ko'ndalang bog'lar soni;
- hajm birligidagi tugunlar soni  $v_s$ ;
- tikilish darajasi  $\beta_s$  - makromolekuladagi tikilgan zvenolar soni.

Odatda tikilish choklari statistik tasqimlangan bo'ladi va barcha zikr etilgan ko'rsatgichlar o'rtacha miqdorlarga ega bo'lib, bir biri bilan quyidagicha bog'lanadi:

$$\langle n_c \rangle = \rho / \langle M_s \rangle = \langle N_c \rangle / N_A \quad \langle v_s \rangle = (\langle N_c \rangle \langle f_y \rangle) / 2 = (N_A \rho f_y) / 2 \langle M_c \rangle$$

$$\langle \gamma_c \rangle = \langle M_n \rangle / \langle M_c \rangle \quad \beta_s = M_{zv} / \langle M_c \rangle \quad \gamma_c = \beta_s n \quad (1.3)$$

bu yerda  $\rho$  - polimer zichligi;  $N_A$  - Avogadro soni;  $\langle M_n \rangle$  - polimerning o'rtacha molekulyar massasi;  $M_{zv}$  - monomer zveno molekulyar massasi;  $n$  - polimerlanish darajasi. Monodispers molekulalar to'r (gel) hosil qilish nuqtasi  $\gamma_c = 1$  va  $\beta_s = 1/n$ . Tikuluvchanlik qobiliyatiga ega zvenolar ulushi ( $c$ ) inobatga olinsa  $\beta_s = (1/n)c$ .

Real to'rlarda polimerning eruvchan qismlari, zol-fraksiyalar, tikilmagan molekulalar va quyi molekulyar fraksiyalar mavjudligi to'rning nuqsonlari sifatida qaraladi va to'rning faol ulushi ( $V_a$ ) parametri bilan e'tirof etiladi:

$$V_a = 1 - 2(\langle M_c \rangle / \langle M_n \rangle) \quad (1.4)$$

Bunda tugunlarning haqiqiy soni (tugunlarning effektiv soni  $v_{ef}$ )

$$v_{ef} = v_c [1 - 2(\langle M_c \rangle / \langle M_n \rangle)] \quad (1.5)$$

Tikilish zichligi oshib borishi bilan to'rning nuqsonligi pasayadi va natijada  $\langle M_c \rangle \rightarrow 0,5 \langle M_n \rangle$  intilganda  $\rho \rightarrow 1$  ga yaqinlashadi. To'rning zichligiga bog'liq tarzda ular siyrak va quyuq tiplarga ajratiladi. Agar hajm birligidagi tugunlar soni  $v_c < 10^{29} m^{-3}$  bo'lsa, to'r siyrak va undan katta bo'lsa quyuq (zich) bo'ladi.

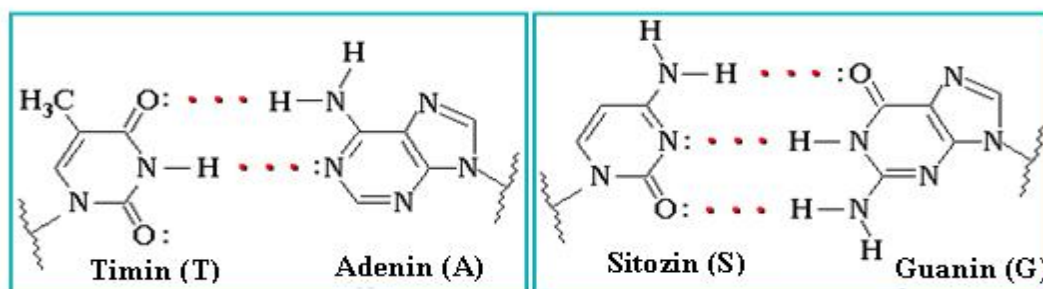
Tabiiy polimerlar – polisaxaridlar, oqsillar, DNK va RNK elementar zvenolari murakkab molekulyar tuzilishli bo'lib, ularning konfiguratsiyasi organizmda ma'lum funksional vazifani bajarishga mo'ljallangan bo'ladi.

Polisaxaridlar tipik vakillari kraxmal va sellyulozaning elementar zvenolari tarkibi bir xil, ammo ularni birikishida konfiguratsion farq vujudga keladi. Masalan, sellyuloza zvenolarining birikishi “kreslo” ko'rinishida bo'ladi. Sellyulozadan farqli kraxmalning

konformatsiyasi uni suvda eruvchan xossaga ega bo'lishini ta'minlaydi.

Oqsillar zanjirini 20 xildagi aminokislotalar polikondensatsiya reaksiyasi bo'yicha turli tartibda peptid bog'lari hosil qilib tashkil etgan bo'ladi. Unda ikkita aminokislota birikish reaksiyasida bitta suv molekulasini ajralib chiqadi va zanjirda aminokislotalar qoldig'i qoladi. Bunday zanjirlar poli- $\alpha$ -aminokislotalar ham deb yuritiladi. Zanjirdagi barcha -  $\alpha$  -aminokislotalar bir xil konfiguratsiyaga ega bo'lsa, zvenolarda o'rin almashuvchi elementlar bo'ladi. Aynan  $\alpha$  -aminokislotali zvenolarni markaziy uglerod atomi  $\sim\text{NH}-\text{CHR}-\text{CO}\sim$  to'rta turli o'rin almashuvchilar (NH, H, R, CO, bunda R – metil yoki shunga o'xshash guruhlar) bilan o'ralgan bo'ladi. Ushbu to'rt o'rin almashuvchilar uch o'lchamli fazoda gipotetik tetraedr burchaklarida joylashgan konfiguratsiya tashkil etadi. Agar to'rt o'rin almashuvchilar har xil bo'lsa, ular asosida ikkita mumkin bo'lgan joylashish varianti amalga oshadi. Birinchi variantda NH, CO, SH<sub>2</sub> o'rin almashuvchilar N o'rin almashuvchiga nisbatan ketma-ket joylashib, soat strelkasi bo'yicha o'ng tomonga yo'nalgan o'ram hosil qiladi. Bunday holatda joylashish  $\alpha$  -aminokislota bo'yicha qaralib, konfiguratsiya D-alanin deyiladi (*Dexter* lotincha o'ng). Joylashish soat strelkasiga teskari bo'lsa, L-alanin deyiladi (*Laevo* – chap). D-alanin va L-alaninlar bir birini aksi bo'lib, xiral tuzilma ham deb yuritiladi. Barcha aminokislotalar poli-L- $\alpha$ -aminokislota zanjirida bir biriga nisbatan bir xil holatlarda joylashgan bo'ladi va zanjir izotaktik deyiladi. Sintetik izotaktik polipropilendan farqli izotaktik poli- $\alpha$ -aminokislotalarning markaziy uglerodi to'rta turli xil o'rin almashuvchilar bilan o'ralgan bo'ladi. Odatda, poli-L- $\alpha$ -aminokislota zanjiri o'ng spiral va poli-D- $\alpha$ -aminokislota zanjiri chap spiral hosil qiladi. Tabiat bu ikki tipdagi konfiguratsiyali zanjirdan termodinamik kamroq barqaroridan voz kechgan va shu bois tabiatda faqat poli-L- $\alpha$ -aminokislota zanjirli konfiguratsiya uchraydi. Ikki spiralli DNK o'ziga afzal tomonga burilgan barqaror konfiguratsiya namoyon qiladi. Bunday fazoviy konfiguratsion tuzilish spirallari ichiga tomon yo'naltirilgan azot asoslari orqali vodorod bog'lari yordamida shakllanadi. Vodorod bog'lari bir zanjirning purin asoslari va ikkinchi zanjirning pirimidin asoslari orasida vujudga keladi. Bu asoslar komplementar juftliklarni tashkil etadi, ya'ni pirimidin asoslari purin

asoslariga komplementar bo‘ladi.



Ikki spiralli tuzilishda asoslarning boshqa kombinatsiyalarda juftliklar hosil qilishi uchun vodorod bog‘lari imkon bermaydi. Shunday qilib DNK molekulasida asoslar komplementarligi zanjirlarning komplementarligini belgilaydi.

Polinukleotid zanjirlar komplementarligi DNK ning kimyoviy asosini, ya’ni irsiy belgi va ma’lumotlarni saqlovchi eng muhim funksiyasini bajaradi. DNK ning genetik ma’lumotlarini qo‘llashi uning quyidagi xossalriga bog‘liqdir:

- DNK ikki alohida zanjirlarga (replikatsiya) ajralish qobiliyatiga ega bo‘lib, o‘ziga o‘xshagan boshqa zanjirning sintez bo‘lishi uchun imkoniyat yaratadi;
- DNK organizmning o‘ziga xosligini inobatga olgan holda mutloq aniq va belgilangan tarzda oqsillarni sintez qilish uchun ma’lumotlarni yetkazib beradi.

RNK ikkilamchi tuzilishi bitta polinukleotid zanjir fazoviy shaklidan iborat bo‘ladi va biologik funksiyasini ifodalaydi. RNK undagi konfiguratsion ma’lumot bilan bevosita oqsil sintezida ishtirok etishidir. Hujayrada RNK ning uchta turi mavjud bo‘lib, ular joylashish o‘rni, tarkibi, o‘lchami va xossalari hamda oqsilni sintez bo‘lishida o‘ziga xos roli bilan bir biridan farqlanadi.

-ma’lumotli (matritsa) m-RNK molekulasi DNK da kodlangan oqsil haqidagi ma’lumotni hujayra yadrosidan ribosomaga yetkazib beradi va u yerda oqsil sintezi amalga oshishida ishtirok etadi;

-transport t-RNK hujayra sitoplazmasida aminokislotalarni yig‘adi va ribosomaga olib o‘tadi. Ushbu t-RNK qaysi turdagi aminokislotalar va tripletlar oqsil sintezi uchun kerak bo‘lishini ma’lumotli m-RNK dan oladi va unga etkazib beradi;

-ribosoma-RNK molekulalari ma’lumotli (matritsa) m-RNK dan ma’lumot bo‘yicha oqsil sintezi amalga oshishini ta’minlaydi.

Shunday qilib, konfiguratsion ma'lumotlar polimerlarning sintez bo'lishi va ularning ma'lum bir shakllarni egallashlarida, eng asosiysi makromolekulyar zanjirlarning turli xil funksional xususiyatlarga ega bo'lishlari va namoyon qilishlarida muhim ahamiyat kasb etadi.

## 1.2. Konformatsiya va makromolekulyar shakllar tavsiflari

Polimer tarkibidagi ko'plab atom va zvenolarning turlicha valentli bog'lar orqali birikishi va uzunligini qalinligiga ( $0,2 \div 2,0 \text{ nm}$ ) nisbatan bir necha o'n tartibda ( $10^3 \text{ nm}$ ) katta bo'lishi muhitda o'ziga energetik qulay makromolekulyar shakllarni, ya'ni konformatsiyalarni egallashishiga imkon beradi.

*Konformatsiya* – bu makromolekulaning issiqlik harakati va tashqi kuchlar ta'sirida egallagan aniq o'lchamli shaklidir. Makromolekulaning bir konformatsiyadan ikkinchisiga o'tishi asosiy zanjir bog'lari atrofida oddiy buralishi (egilish) natijasida amalga oshadi. Issiqlik harakat jadalligiga bog'liq tarzda turli xil konformatsiyalar namoyon bo'lishi mumkin: statistik g'ujanak; spiral; globula; tayoqcha; buklama; zigzak; pog'anasimon, tirsakli va sh.k. Makromolekula konformatsiyalari tashqi faktorlar, jumladan, issiqlik, mexanik ta'sir, gidrodinamik, reologik, elektrik va magnit maydonlari ta'siri ostida o'zgarishi mumkin.

*Statistik g'ujanak* shaklini makromolekulalar ichki issiqlik harakati jadalligi tashqi faktorlar ta'siridan yuqoriroq bo'lganda egallaydi. Bunday statistik g'ujanak shaklidagi konformatsiya polietilen, polistirol, polibutadiyen, poliakrilonitril kabi bir qator sintetik polimerlarda yaqqol namoyon bo'ladi. Ayrim tabiiy polimerlarda bunday konformatsiya kuzatiladi. Ba'zi bir murakkab tuzilishli makromolekular, jumladan, ayrim blok-sopolimerlar va spirallashtirilgan oqsillar “kvaziideal g'ujanaklar” shaklida bo'lishi mumkin (4-rasm).



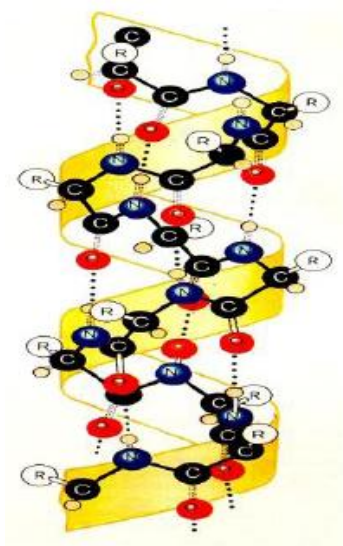
***Statistik g'ujanak***



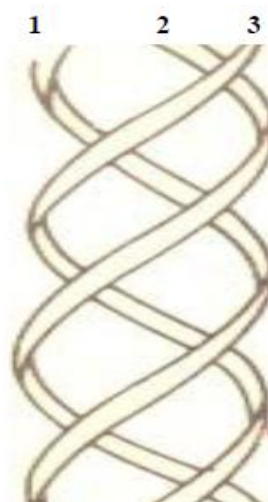
***Kvaziideal g'ujanak***

4-rasm. Makromolekulaning g'ujanak konformatsiyalari

*Spiral* konformatsiyasi oqsillar, DNK, RNK kabi tabiiy va poli-L-benzil- $\gamma$ -glutamat kabi sintetik polimerlarda kuzatiladi (5-rasm). Oqsilning polipeptid zanjirini tartibli spiral bo‘lib o‘ralishi cho‘zilgan prujina ko‘rinishida bo‘ladi va *ikkilamchi tuzilish (struktura)* deb yuritiladi.



*Oqsil  $\alpha$ -spirali*  
*oqsillar*



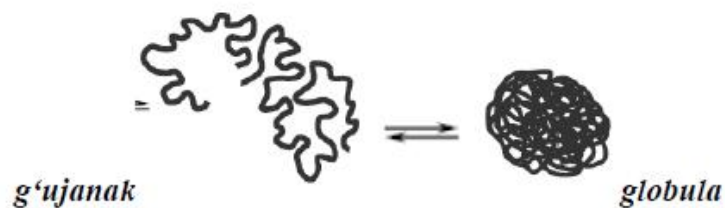
*Kollagen spirali: 1, 2, 3 –*

5-rasm. Oqsil molekularining spiralsimon konformatsiyalari

Spiral o‘rami karboksil va amin guruhlari o‘rtasida vujudga keladigan vodorod bog‘lari bilan mustahkamlanadi. Vodorod bog‘lari peptid bog‘laridan ancha kuchsiz, ammo ko‘p martalab takrorlanib kelganligi tufayli spiral konformatsiyasi yetarli darajada mustahkamlikka va qattiqlikka ega bo‘lishini ta‘minlaydi. Bunday ikkilamchi tuzilishlar oqsillardan ipak fibroini, jun keratini, teri kollagenlarida kuzatiladi.

*Globula* konformatsiyasi tabiiy ipak serisini va politetraforetilen kabi sintetik polimerlarga xosdir. Odatda makromolekula globula shakliga g‘ujanak shakli orqali o‘tadi (6-rasm). Bunga erituvchi termodinamik sifatini yomonlashishi yoki muhitning o‘zgarishi sabab bo‘lishi mumkin.



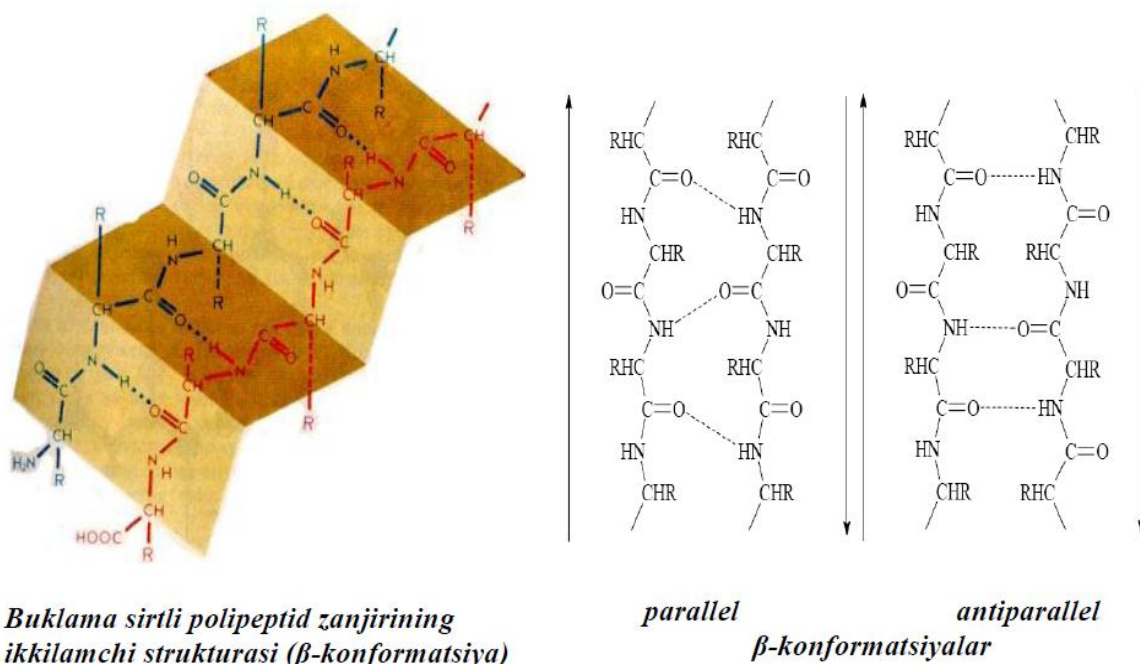


6-rasm. Makromolekulaning “g'ujanak – globula” konformatsion o'tishi

Oqsillar glubulyar konformatsiyasi bitta makromolekula darajasidagi *uchlamchi tuzilish*) ham deb yuritiladi va bunday tuzilish vodorod, ion, disulfid bog'lar hamda aminokislota qoldiqlari radikallari o'rtasida gidrofob ta'sirlashishlar vujudga kelishi tufayli shakllanadi. *Uchlamchi tuzilish* vujudga kelishida gidrofob ta'sirlashishlar asosiy rol o'ynaydi. Suvli eritmalarda gidrofob radikallar suvdan qochib makromolekulaning ichiga intiladi va uning globula shaklini olishiga undaydi, ayni paytda gidrofil radikallar suv bilan yaxshi ta'sirlashishi natijasida globulani sirtida joylashishga intiladi. Ayrim oqsillarda, jumladan, jun keratinida uchlamchi tuzilish kovalent disulfid bog'lar bilan barqarorlashgan bo'ladi.

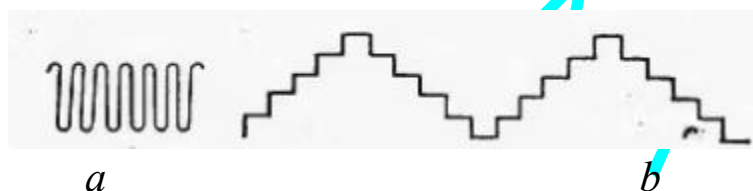
*Tayoqcha* konformatsiyasini bir qator alkilpoliizotsianatlar, kichik molekulyar massali polisaxaridlar namoyon qiladi. Bunday makromolekula zanjirlaridagi atomlar va zvenolar ikki va undan ko'p valent bog'lar bilan birikkan bo'lib, ular zanjirni buralishiga imkon bermaydi. Bu holat zanjirni tayoqchasimon shaklda bo'lishi va uni barqarorligini issiqlik harakati tufayli o'zgarmasligini ta'minlaydi.

*Buklama* shakldagi konformatsiya zanjirlari o'ta egiluvchan bo'lgan kristallanuvchan polimerlar, masalan,  $\beta$ -konformatsiyalilarga xosdir (7-rasm). Bunday  $\beta$ -konformatsiyalar oqsil molekulalarini parallel yoki antiparallel tarzda vodorod bog'lari orqali birikkan *uchlamchi tuzilishlari* hisoblanadi. Oqsil tolalar asosi  $\beta$ -konformatsiyali fibrillalar tashkil etadi.



7-rasm. Makromolekulalarning bukrama shakldagi konformatsiyalari

*Tirsakli* konformatsiya makromolekulaning noyob shakli bo'lib, u hosil bo'lishi uchun elementar zvenolar yoki zanjirning qismlari aniq bir o'lcham va tartib yoki ketma-ketlikda hamda  $90^\circ$  burchak ostida birikkan bo'lishi kerak (8-rasm). Demak, bunday shakl ayrim polimerlargagina xos bo'ladi, jumladan, poli-n-benzamid kabi sintetik polimerlarda kuzatiladi.



8-rasm. Qatma-qat buralma (*a*) va tirsakli (*b*) konformatsiyalar

Makromolekulyar diametriga nisbatan uzunligi juda katta farqli qilishi, ya'ni ipsimon uzun zanjir kabi bo'lganligi hamda unda ko'plab atom va zvenolarni bir valentli bog'lar bilan birikkanligi va buraluvchanlikka katta imkoniyatlar berishi konformatsiyasini issiqlik harakati va tashqi faktorlar ta'sirlariga nihoyatda sezgir bo'lishiga sabab bo'ladi. Bunday ta'sirlardan xoli bo'lish va konformatsion shaklni aniq baholash uchun makromolekula gaz fazada bo'lsa ideal sharoit yaratilgan bo'lar edi. Ammo polimerlarni gaz fazaga o'tkazib bo'lmaydi, shu bois bunday sharoitni suyultirilgan eritmalarda hosil qilish mumkin, chunki, polimerlarning molekulyar massasi erituvchi



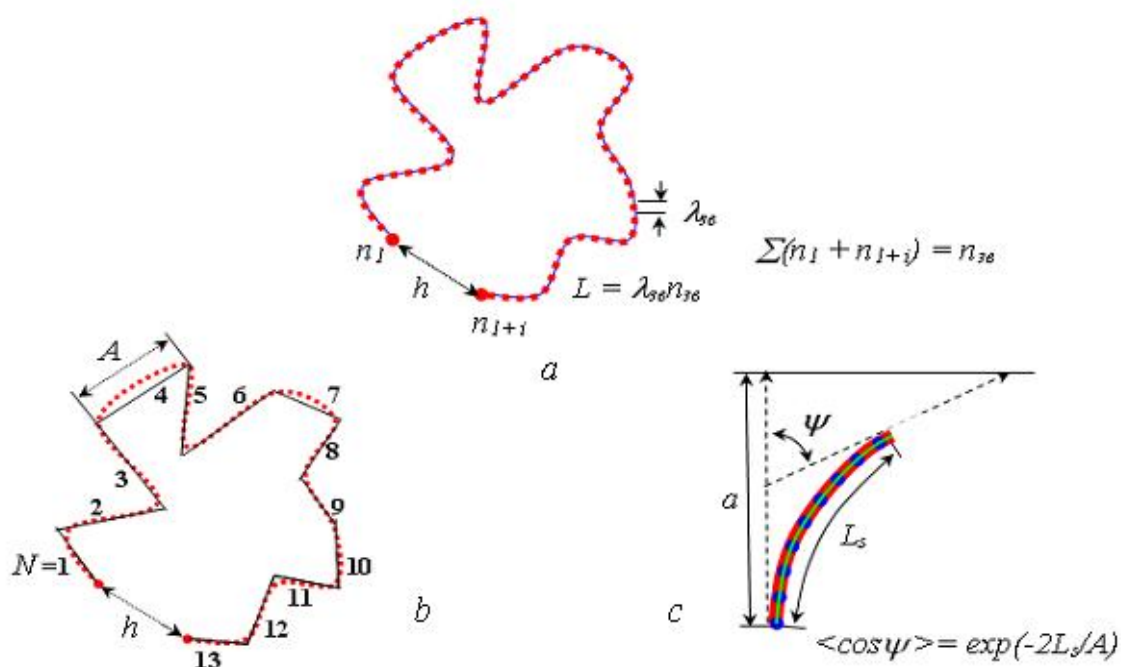
molekulyar massasidan ming barobardan kattaroq bo'lganligi uchun uning ta'sirini inobatga olmasa bo'ladi. Biroq erituvchi bilan polimer o'rtasida ham o'zaro ta'sirlashishlar turlicha bo'lishi mumkin, shu tufayli konformatsiyani baholash uchun  $\theta$ -erituvchini tanlash muhim hisoblanadi.  $\theta$ -erituvchida polimer molekulalarining o'zaro ta'sirlashishi ( $P_1-P_2$ ) va erituvchi molekulasi ( $E$ ) bilan ta'sirlashishi bir biriga teng, ya'ni  $P_1 - P_2 = P_1 - E = P_2 - E$  bo'ladi. Natijada makromolekulani suyultirilgan eritmada minimal energetik ta'sir ostida g'alayonlanmagan holatda bo'lishi ta'minlanadi.

Barcha konformatsiyalar uchun tavsifli parametr etib makromolekulani uchlari orasidagi masofa  $h$  hisoblanadi. Ammo  $h$  makromolekula tuzilishiga tegishli boshqa parametrlariga, jumladan: elementar zvenolar soni ( $n_{zv}$ ) va uzunligi ( $\lambda_z$ ), zanjirning kontur (gidrodinamik) uzunligi ( $L$ ), zanjirdagi segmentlar soni ( $N$ ) va uzunligiga ( $A$ ) bog'liqdir. Makromolekula o'lchamini aniqlash bo'yicha nazariy hisoblashlar dastlab *erkin ulangan zanjir* modeli asosida olib borilgan, ammo, real zanjir tuzilishlarini murakkabligi yanada universal bo'lgan *mustaqil segmentlar zanjiri* va *chuvalchangsimon (persistent)* zanjir modellarini yaratilishini taqozo etgan (9-rasm). Ushbu zanjirlarda atomlar va zvenolar valentli bog'lar orqali birikkan bo'lib, valent burchaklari qat'iy bir miqdorga ega bo'lmaydi. Shu bois atom va zvenolar bir valentni bog'lar atrofida erkin buralish imkoniyatiga ega va qo'sh valentli bog'lar atrofida buralish deyarli cheklangan bo'ladi. Agar molekulyar zanjir to'liq rostlansa  $h=L$  va maksimal zichlashib o'ralsa  $h \rightarrow 0$  shart bajariladi. Bundan zanjirlarning oraliq konformatsiyalari uchun  $0 < h < L$  shart o'rinlidir. Shuningdek, konformatsiyani  $L$  va  $h$  parametrlar orqali ifodalanadigan boshqa ko'rsatgichlari ham mavjud, masalan,  $h/L = \beta$  – zanjirning *yoyilganlik* yoki *rostlanganlik darajasi* deb yuritiladi.

Erkin ulangan zanjir modelini qo'llashda suyultirilgan eritmada makromolekulaning fizik holati va shaklini inobatga olish zarur:

- agar molekulyar zanjir geometrik va fizik-kimyoviy jihatdan bir tipdagi zvenolardan tashkil topgan bo'lsa, makromolekulada harakatlanishi bir biriga bog'liq bo'lmagan mustaqil qismlar, ya'ni *segmentlar* namoyon bo'ladi va ular asosida konformatsion shakl baholanadi (9, b-rasm);

- agar zanjir tuzilishi murakkab, ya'ni asosiy zanjir diametri kontur uzunligi bo'ylab bir tekis bo'lmasa, yon guruhlar mavjud bo'lsa, shuningdek, ionogen tabiatni namoyon qilsa, ideal g'ujanak hosil qila olmasa bunday makromolekulalar mustaqil harakatlanuvchan segmentlar hosil qilmaydi. Ammo, bunday zanjirni tahlil etishda chuvalchangsimon (persistent) zanjir modeli qo'llanadi hamda konformatsion shakl zanjirning *persistent uzunligi* bo'yicha baholanadi (9, c-rasm). Barcha konformatsiyalar uchun  $h$  ni o'rtacha miqdori nolga teng, chunki barcha yo'nalishlarda  $h$  ning o'zgarish ehtimoliyati bir xil. Shu bois, zanjirlar uchlari orasidagi masofaning ( $h$ ) o'rniga masofani o'rtacha kvadrati  $\langle h^2 \rangle$  yoki masofaning o'rtacha kvadratik miqdori  $\langle h^2 \rangle^{1/2}$  qo'llaniladi.



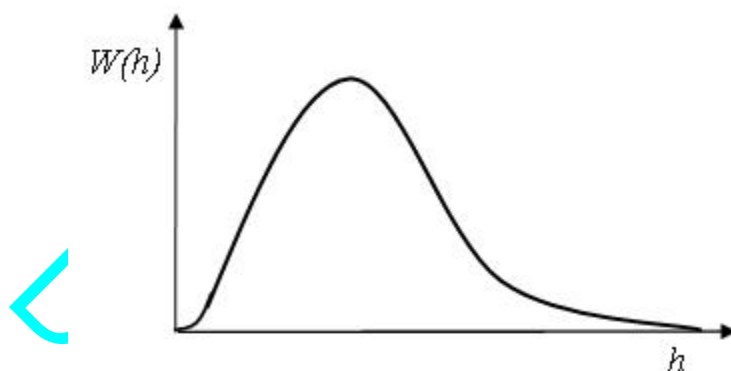
9-rasm. Erkin ulangan zanjir (a), mustaqil segmentlardan iborat zanjir (b) va chuvalchangsimon (persistent) zanjir (c) chizmalari

a) *Erkin ulangan zanjir* modeli asosida polimerlar statistikasining rivojlanishi makromolekulaning konformatsion tuzilishini baholashning muhim qonuniyatini yaratilishiga, ya'ni uzunliklari  $L$  bo'lgan zanjirli molekulalar ansamblida  $h$  masofalarni *Gauss taqsimosti* bo'yicha ifodalanishiga olib keldi. Ushbu taqsimotga bo'ysunadigan polimerlar uchun *gauss zanjiri*, *gauss xossasi*, *gauss g'ujanagi* kabi atamalar qo'llanadi. Gauss taqsimoti zanjirlarning

ma'lum bir konformatsiyasining mavjudligi termodinamik ehtimolligi  $W(h)$  tenglamasi yordamida ifodalanadi:

$$W(h) = (4\lambda_{zv}^3/\pi^{0.5})\langle h^2 \rangle_{zv} \exp(-\lambda_{zv}^2 \langle h^2 \rangle_{zv}) \quad (2.1)$$

Ushbu tenglamada  $\lambda_{zv}^2 = 3/2 n_{zv}L^2$ , unga binoan taqsimotning zvenolar soni ( $n_{zv}$ ) va uzunligi ( $\lambda_{zv}$ ) bo'yicha ifodalanishi 10-rasmda keltirilgan.



10-rasm. Makromolekula uchlari orasidagi masofaning taqsimlanishi

Ushbu taqsimotga binoan, agar  $h \rightarrow 0$  va  $h \rightarrow \infty$  bo'lganda  $W(h) \rightarrow 0$  va bu holatni kuzatilish ehtimoliyati nihoyatda kichik. Zanjir mavjudligining termodinamik ehtimolligining maksimal miqdori  $W(h)_{maks}$  quyidagi shartdan hisoblanishi mumkin:

$$h_{zv, maks.}^2 = 3/2 n_{zv} l_{zv}^2 = l_{zv}^2 (2M/M_o)^{0.5} \quad (2.2)$$

bu yerda  $l_{zv}$  – bog' uzunligi;  $n_{zv} = M/M_o$  – polimerlanish darajasi ( $M$  va  $M_o$  – polimer va zvenoning molekulyar massasi).

Erkin ulangan zanjir modeli bo'yicha makromolekulaning *o'ralganlik darajasi* ( $Q$ ) uning kontur uzunligi ( $L$ ) va uchlari orasidagi masofa  $\langle h^2 \rangle^{1/2}$  ga nisbatan ifodalanadi:

$$Q = L/\langle h^2 \rangle^{1/2} \quad (2.3)$$

Makromolekula o'lchami inersiyaning o'rtacha radiusi yoki aylanish radiusi  $\langle R^2 \rangle$  bilan tavsiflanadi. Gauss g'ujanagi uchun  $\langle R^2 \rangle$  quyidagicha topiladi

$$\langle R^2 \rangle^{0.5} = 1/6 \langle h^2 \rangle_{zv}^{1/2} \quad (2.4)$$

Makromolekulalarning konformatsion xossalarini ifodalash uchun Kun va Mark tomonidan tavsiya etilgan erkin ulangan zanjir modeli varianti eng optimal hisoblanadi. Ushbu model bo'yicha real polimer zanjiri uzunligi  $A$  bo'lgan  $N$  ta yo'nalishi bir biriga bog'liq bo'lmagan *mustaqil segmentlar* birikmasidan iborat (9, b-rasmga qarang). Unga

binoan  $A$  – *termodinamik segment* yoki *Kun segmenti* deb yuritiladi va uning uchun quyidagi bog‘lanishlar o‘rinlidir:

$$L = NA \quad \text{yoki} \quad \langle h^2 \rangle = NA^2 \quad (2.5)$$

Segmentlarni qo‘llash makromolekulalar egiluvchanligi va o‘lchamini aniqlash bilan bog‘liq hisoblashlarni soddalashtiradi. Segment tarkibiga kiradigan zvenolar soniga binoan *egiluvchanlik o‘lchami* hisoblanishi mumkin. Real zanjir uchun segmentlar uzunligi  $\lambda_{zv}^2 = 3/2 NA^2$  va soni inobatga olinsa, uning uchlari orasidagi masofaning termodinamik ehtimolligi  $W(h)$  gauss taqsimoti bo‘yicha

$$W(h) = (4\lambda_{zv}^3/\pi^{0.5}) \langle h^2 \rangle_{zv} \exp(-\lambda_{zv} \langle h^2 \rangle_{zv}) \quad (2.6)$$

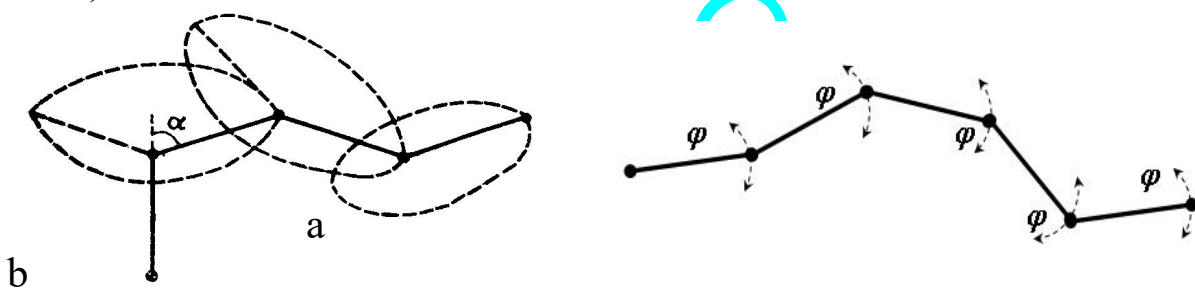
$$\text{yoki} \quad W(h)dh = (4/\pi^{0.5})(3/2NA^2)^{3/2} \exp(-3h^2/2NA^2)h^2dh \quad (2.7)$$

bunda  $W(h)dh$  – ehtimollik bo‘lib, zanjir uchlari orasidagi masofa  $h$  dan  $dh$  gacha oraliqda bo‘lishini ko‘rsatadi.

Ushbu (2.6) tenglama bo‘yicha taqsimot grafigidan maksimal nuqtada g‘ujanakning o‘lchamini eng ehtimolli miqdori quyidagicha topiladi:

$$h^2 = 3/2NA^2 = n_{zv}l_{zv}^2 [(1 + \cos\alpha)/(1 - \cos\alpha)][(1 + \cos\varphi)/(1 - \cos\varphi)] \quad (2.8)$$

bu yerda  $\alpha$  va  $\varphi$  segmentlarni egilish va aylanish burchaklari (11-rasm).



11-rasm. Zanjir segmentlarining bir biriga nisbatan egilish (a) va aylanish (b) burchaklarini ifodalovchi chizmalar.

Bunda keskin o‘zgarishlar uchun quyidagi ifoda o‘rinli bo‘ladi:

$$\langle h^2 \rangle = nb^2(1 + \cos\alpha)/(1 - \cos\alpha)[1 + \xi]/(1 - \xi) \quad (2.9)$$

bu yerda  $\varphi$  burchak ichki aylanishining o‘rtacha konusi  $\xi$  bilan ifodalangan.

Barcha tormozlangan aylanishlar ( $0 < \cos\varphi < 2\pi$ ) uchun tegishli  $\cos\varphi$  miqdori ushbu munosabat orqali ifodalanadi:

$$\cos\varphi = \int_0^{2\pi} \exp(-U_o/kT) \cos\varphi d\varphi / \int_0^{2\pi} \exp(-U_o/kT) d\varphi \quad (2.10)$$

bu yerda  $U_o$  - aylanishning potentsial to'sig'i;  $k$  – Bolsman doimiysi. Ikki chegaraviy holatni e'tirof etish mumkin:

- 1)  $U_o(\varphi) \ll kT$  sharti bo'yicha aylanish amaliy jihatdan to'xtatilgan bo'ladi, makromolekula tengsiz ko'p konformatsiyalarni egallashi mumkin.
- 2)  $U_o(\varphi) \gg kT$  sharti bo'yicha bir konformatsiyadan ikkinchisiga o'tish uchun energiya yetarli bo'lmaydi, makromolekula faqat bitta rostlangan zanjir ko'rinishida bo'la oladi.

Shuningdek (2.7) formula bo'yicha  $W(h)$  funksiyaning maksimumiga  $h_{maks}$  ning eng ehtimolli miqdori quyidagicha topiladi

$$h_{maks} = (2NA^2/3)^{1/2} \quad (2.11)$$

Bundan tashqari (2.7) formuladan  $W(h)$  taqsimotning ixtiyoriy momenti quyidagi ifodadan aniqlanishi mumkin

$$\langle h^k \rangle = \frac{\int_0^\infty W(h) h^k dh}{\int_0^\infty W(h) dh} \quad (2.12)$$

bunda  $k=2$  bo'lsa,  $h$  ning o'rtacha kvadratik miqdori  $\langle h^2 \rangle = NA^2$  bo'ladi.

agar  $k=4$  bo'lsa,

$$\langle h^4 \rangle = 5(NA^2)^{2/3} = 5 \langle h^2 \rangle^{2/3} / 3 \quad (2.13)$$

agar  $k=6$  bo'lsa,

$$\langle h^6 \rangle = 35(NA^2)^{2/3} = 35 \langle h^2 \rangle^{2/3} / 9 \quad (2.14)$$

Shuningdek (2.5) formuladan gauss zanjirining uchlari orasidagi masofani o'rtacha kvadrati  $\langle h^2 \rangle$  zanjir kontur uzunligiga ( $L$ ) proporsional

$$\langle h^2 \rangle = LA \quad (2.15)$$

Bu formula gauss zanjiri uchun asosiy hisoblanadi va u zanjir segmentlari taqsimotini, ularning massa markazlariga nisbatan qaralganda ham saqlanadi va namoyon bo'ladi. Bunga binoan inersiya radiusining o'rtacha kvadrati  $\langle R^2 \rangle$  miqdori

$$\langle R^2 \rangle = \langle h^2 \rangle / 6 = LA / 6 \quad (2.16)$$

Aslida (2.15) tenglikdan tayinli kontur uzunligiga ( $L$ ) ega va  $\langle h^2 \rangle^{1/2}$  miqdori bilan tavsiflanadigan gauss zanjirining chiziqli statistik o'lchami Kun segmenti ( $A$ ) kvadrat ildiziga proporsionaldir. Bunga asosan gauss g'ujanagining o'ralganlik darajasi

$$Q_{o'd} = L / \langle h^2 \rangle^{1/2} = (L/A)^{0.5} \quad (2.17)$$

bo'lib, uning miqdori segment uzunligi qisqarishi bilan ortib boradi. Shu bois Kun segmenti ( $A$ ) uzunligi polimer zanjirining *muvozanatli (statistik) qattqlik o'lchovi* sifatida qo'llaniladi.

Polimer molekulalari konformatsiyasini zanjirlar uchlari orasidagi masofadan tashqari, uning o'lchami haqida so'z borganda makromolekulaning diametrini ( $d$ ) aniqlash muhim hisoblanadi. Bunda asosiy makromolekulyar zanjirning diametridan tashqari, uning yon guruhlari, tarmoqlanganligi va boshqa xil konfiguratsion tavsiflari ham inobatga olinadi. Boshqa tarafdin polimer molekulasini konfiguratsiyasiga bog'liq tarzda, uning egiluvchanligi baholanadi. Bu jihatlarni inobatga olgan holda zanjirning konformatsion xossalari baholashda Kratki–Poroda tavsiya etgan chuvalchang (persistent) modeli samaralidir. Chuvalchang modeli Kunning erkin ulangan zanjir modelidan zanjirlarni tashkil etadigan elementlarning orientatsion yaqin tartibligi hisobga olinadi. Kun modeli kabi Poroda modelining asosini tarkibida  $L_s$  uzunlikka ega to'g'richizikli  $n_s$  ta elementlar birikkan va kontur uzunligi ( $L$ ) bo'lgan zanjir tashkil etadi, ya'ni  $L = n_s L_s$ . Chuvalchang modelida elementlar qismlar Kun erkin zanjir modelidagi segmentlar kabi to'liq mustaqil bo'lmaydi va qo'shni orientatsiyasi bilan farqlanadigan elementar qismlar orasidagi burchak  $\langle \cos \Delta \psi \rangle \cong k$ , bunda  $\Delta \psi \neq 0$  va barcha elementlar uchun bir xil. Shunday qilib,  $L_s$  va  $k$  parametrlar orientatsion yaqin tartiblilik, ya'ni zanjirning persistentlik ko'rsatgichi yoki o'lchami hisoblanadi. Elementlar orasidagi burchak  $\psi$  quyidagi ifoda yordamida aniqlanadi

$$\langle \cos \psi \rangle = \langle \cos \Delta \psi \rangle^{n-1} = \exp[(n-1) \ln \langle \cos \Delta \psi \rangle] = \exp(-L/a) \exp(-\ln \langle \cos \Delta \psi \rangle) \quad (2.18)$$

bu yerda  $a = -L_s / \ln \langle \cos \Delta \psi \rangle$  *persistent uzunlik* deyiladi va boshqacha ko'rinishda tavsiya etilishi ham mumkin

$$\langle \cos \psi \rangle = \exp(-L_s/a) \quad (2.19)$$

Bunga muvofiq chuvalchangsimon zanjirni doimiy og'ishga ega fazoviy chiziq deb qaraladi. Bunday zanjirning uchlari orasidagi masofaning o'rtacha kvadratik miqdorini aniqlash uchun Poroda formulasi tavsiya etiladi

$$\langle h^2 \rangle / 2aL_s = 1 - [1 - \exp(-x)]/x \quad (2.20)$$



bu yerda  $x = L_s/a$  – zanjirning keltirilgan uzunligidir. Buni inobatga olsak chuvalchangsimon zanjirning radius enersiyasini  $\langle R^2 \rangle$  quyidagi ifoda yordamida hisoblash mumkin, ya'ni

$$\langle R^2 \rangle = \{1 - 3[1 - 2x - 1 + 2x - 2(1 - \exp(-x))]\} x a L_s / 3 \quad (2.21)$$

Ushbu 2.20 va 2.21 formulalarga binoan  $x \rightarrow 0$  (qisqa zanjirlar) ga intiladi hamda  $\langle h^2 \rangle = L_s^2$  va  $\langle R^2 \rangle = (1/12)L_s$  o'rinli bo'lib, bu ifodalar konformatsiyasi to'g'ri chiziqli tayoqchasimon bo'lgan zanjirlarga xosdir. Boshqa cheklanma holatda agar  $x \rightarrow \infty$  bo'lsa, (2.20) va (2.21) formulalardan  $\langle h^2 \rangle_\infty = 2aL_s$  va undan

$$\langle R^2 \rangle_\infty = aK_s/3 \quad (2.22)$$

Ushbu (2.22) formula (2.15) va (2.16) formulalarga ekvivalent bo'ladi, agarda *persistent uzunlik* ( $a$ ) va *Kun segmenti* ( $A$ ) uchun quyidagi shart bajarilsa

$$a = A/2 \quad (2.23)$$

Bunga binoan  $L_s$  ning katta miqdorlarida chuvalchangsimon zanjir Kun segmentiga ega bo'lgan gauss zanjiriga aylanadi. Kun segmenti uzunligi esa ikkilangan persistent uzunligiga tenglashadi, ya'ni  $A = 2a$ . Bunda, agar  $L_s$  ning miqdori 0 dan  $\infty$  gacha kattalashib borsa, chuvalchangsimon zanjir konformatsiyasi tayoqchasimon ko'rinishdan gauss zanjiri ko'rinishigacha o'zgaradi.

Makromolekulyar zanjir chuvalchang modeli real zanjirli molekulaning konformatsion xossalarini yetarli darajada yaxshi ifodalaydi. Bu holat ham gauss zanjiri, ham uzun zanjirli molekulaning to'g'ri chiziqli tayoqchasimon shaklidan gauss g'ujanagigacha o'zgaradigan soha uchun o'rinlidir. Ushbu sohada molekulyar zanjir o'zini “*yarim qattiq*” zanjir sifatida namoyon qiladi. Bunday soha barcha real zanjirlar uchun xos bo'lib, uning namoyon bo'lishi polimer zanjirining *muvozanatli qattiqligi* (ya'ni  $A$ ) dan yuqoriroq miqdorlarida kuzatiladi. Oddiy egiluvchan zanjirli polimerlar uchun *qattiqlik*, ya'ni Kun segmenti  $A \approx 15 \div 30 \text{ \AA}$  atrofida bo'lib, ularning gauss xossalaridan og'ishi molekulyar massasi  $M < 10^4$  bo'lganda, ya'ni oligomerlar kabi kontur uzunliklarga ega bo'lganida kuzatiladi. Aksincha, zanjirli molekula uchun  $A > 100 \text{ \AA}$  bo'lganda gauss g'ujanagi xossasidan og'ish molekulyar massani  $M = 10^5 \text{ g/mol}$  dan kichik sohalarida kuzatila boshlaydi. Bu holat polimerlarni *egiluvchan zanjirli* va *qattiq zanjirli* turlarga ajratishga imkon beradi, bunga asosan molekulyar massasi  $M > 10^4 \text{ g/mol}$  bo'lgan *qattiq*



zanjirli polimerlar eritmalarda o'zlarini *yarimqattiq* zanjirlar kabi namoyon qiladi.

### 1.3. Makromolekulyar egiluvchanlik va tartiblanish

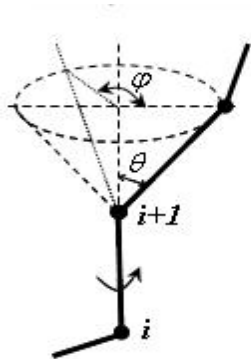
Makromolekulalarning quyi molekulyar birikmalardan prinsipial ajratib turadigan muhim xususiyatlaridan biri "*egiluvchanlik*" dir. Makromolekulyar egiluvchanlik - bu polimer zanjirlarining konfiguratsiya va konformatsiyalari, ya'ni shakllarini o'zgartirish qobiliyatidir. Polimer zanjirlar uchun termodinamik va kinetik egiluvchanliklar e'tirof etiladi.

*Termodinamik egiluvchanlik* - bu zanjirlarning issiqlik harakati tufayli egilishidir. U ikki holatning potensial energiyalari farqi ( $\Delta E$ ) bilan aniqlanadi. *Kinetik egiluvchanlik* esa zanjirni bir energetik holatdan boshqa energetik holatga o'tish tezligini ifodalaydi va potensial to'siq ( $E_o$ ) miqdori bilan aniqlanadi.

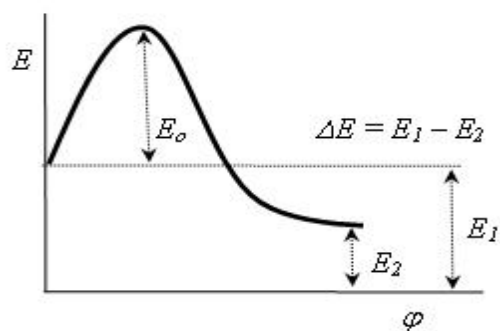
Umumiy holda egiluvchanlik makromolekulaning asosiy zanjirini tashkil etuvchi bog'lar atrofida buralishi (aylanishi) imkoniyati hisobiga amalga oshadi. Ammo bunday buralish ko'p hollarda erkin bo'lmaydi va zanjirning yon tomonidan buraladigan atomlariga ulangan elementlar va guruhlar ta'sirlashishi tufayli tormozlanadi yoki to'xtatiladi. Masalan, tuzilishi oddiy polietilen molekulasida C - C bog'lar qat'ian burchak  $109^{\circ}28'$  ostida birikkan bo'lsada, ushbu molekula nihoyatda yuqori darajada egiluvchanlik namoyon qiladi. Bunga sabab uglerod atomlarining ketma-ketligini oddiy  $\sigma$ -bog'lar bilan birikishini  $sp^3$  - gibrid elektronlar juftligi asosida amalga oshganligidir. Oddiy  $\sigma$ -bog'lar energiyasi elektron tumanlarning bir birini qoplash jadalligi bilan aniqlanadi, ammo  $\sigma$ -bog' o'z o'qi atrofida birikkan atomlarning erkin aylanishiga imkon beradi. Buning natijasida elektron tumanlarning bir birini qoplash jadalligi saqlanadi, buning asnosida bog'lanish energiyasi o'zgarmaydi.

Uglerod atomlarini orasidagi  $i$  va  $i+1$  bog'lar atrofida aylanishi asosida karbozanjirli polimer makromolekulasining shaklini o'zgarishini ifodalovchi chizma 12-rasmida keltirilgan. Bunda buralish burchagi qancha katta bo'lsa, makromolekulaning shaklini o'zgartirishi shuncha katta bo'ladi. Uning bir qismini ikkinchi qismiga nisbatan buralishidagi potensial energiyasi ( $E$ ) yaqin va uzoq tartibli molekulyar ichki ta'sirlashishlar natijasida o'zgaradi (13-rasm).

Odatda bog‘lanish grafigi bir nechta turli balandliklarga ega maksimumlarga ega bo‘ladi. Agar zveno bir holatda  $E_1$  energiyaga ega bo‘lsa, bog‘lanish o‘qi atrofida buralishi natijasida  $E_2$  energiyaga ega bo‘ladi. Unda bir holatdan ikkinchi holatga o‘tish energiyasi  $\Delta E = E_1 - E_2$  bo‘ladi va zanjirning termodinamik muvozanat holatidagi egiluvchanligini ifodalaydi hamda *termodinamik egiluvchanlik* deb yuritiladi.



12-rasm. Uglerod atomlari orasidagi  $i$  va  $i+1$  bog‘lar atrofida aylannishda makromolekulaning shakli o‘zgarishi



13-rasm. Polimer zanjirini potensial energiyasining ( $E$ ) zvenoni buralish burchagiga ( $\varphi$ ) bog‘liq o‘zgarishi

Shuni ta’kidlash joizki, termodinamik egiluvchanlik odatda polimer zanjirning konformatsion o‘zgarishlarga qobiliyati va bu o‘zgarishni amalga oshirish imkoniyati haqidagi ma’lumotlarni beradi. Aslida, konformatsion o‘zgarishlar amalga oshishi uchun  $\Delta E$  energiya emas, balki  $E_0$  ga teng energiya talab etiladi.  $E_0$  energiya ichki aylanishning potensial to‘siq‘i bo‘lib, konformatsion o‘zgarishlarning tezligini aniqlaydi yoki belgilaydi. Konformatsion o‘zgarish tezligi  $E_0$  va tashqi ta’sir energiyasi (issiqlik harakati, mexanik yoki boshqa kuch ta’sirlari) nisbatiga bog‘liq bo‘ladi.  $E_0$  miqdori qanchalik katta bo‘lsa, zvenolar buralishi shunchalik sekin amalga oshadi, natijada makromolekula egiluvchanligi shunchalik kam namoyon bo‘ladi. Ichki aylanish (buralish) potensial to‘siq miqdori bilan aniqlanadigan zanjir egiluvchanligi *kinetik egiluvchanlik* deyiladi.

Zanjir elementlari bog‘lari atrofida aylanish va konformatsion o‘zgarishlar faqat yetarli energetik zahira mavjud bo‘lgandagina amalga oshishi mumkin. Agar makromolekulaning bunday zahira energiyasi bo‘lmasa, konformatsion o‘zgarishlar minimal energiyaga

ega bo'lgan bog'lar atrofida buralma tebranish hisobiga amalga oshishi mumkin. Buralma tebranish oqibatida 12-rasmdagi  $i$  va  $i+1$  kabi C – C bog'lar atrofida uglerod atomi fazoda kattagina sohada siljiydi va energetik zahira oshishi kuzatiladi. Bunda buralma tebranish qanchalik tez va katta bo'lsa, zanjir shunchalik egiluvchan bo'ladi. Bunga binoan termodinamik egiluvchanlik bir qator ko'rsatgichlar bilan tavsiflanadi:  $\delta$  - qattiqlik parametri;  $A$  - termodinamik segment uzunligi;  $f_0$  - Flori egiluvchanlik parametri. Bunda qattiqlik parametri  $\delta$  quyidagi formula bilan aniqlanadi:

$$\delta = \langle h^2 \rangle^{1/2} / \langle h_{zv}^2 \rangle^{1/2} \quad (3.1)$$

bu yerda  $\langle h^2 \rangle^{1/2}$  va  $\langle h_{zv}^2 \rangle^{1/2}$  - real va erkin ulangan zanjirlar uchlari orasidagi o'rtacha kvadratik masofa.

Bunga muvofiq  $\delta$  ning miqdori qancha katta bo'lsa, zanjirning muvozanatli qattiqligi shuncha katta yoki egiluvchanligi shunchalik kichik bo'ladi. Bunda  $\delta$  parametrni egiluvchanlik ko'rsatgichi sifatida qo'llash uchun zvenolarni valent bog'lar atrofida aylanishida valent burchaklar deformatsiyalanmaslik sharti bajarilishi lozim. Demak  $\delta$  parametr zanjirining muvozanatli qattiqligini (egiluvchanligi) miqdoriy o'lchovi hisoblanadi.

Odatda  $\delta$  miqdorini hisoblash uchun zanjir uchlari orasidagi masofani eksperimental tarzda aniqlanadi. Buning uchun o'ta suyultirilgan eritmada, makromolekulaning konformatsiyasiga ta'sir etmaydigan  $\theta$  -erituvchida olib boriladi va  $\langle h^2 \rangle^{1/2}$  ni ushbu erituvchidagi miqdori  $\langle h_\theta^2 \rangle^{1/2}$  bo'ladi.

$$\delta = \langle h_\theta^2 \rangle^{1/2} / \langle h_{zv}^2 \rangle^{1/2} \quad (3.2)$$

bu yerda  $\langle h_{zv}^2 \rangle^{1/2}$  miqdori nazariy hisoblanadi.

Shuningdek, 3.2 formula orqali aniqlangan natijalarni tahlil qilishda Kun segmenti va undagi zvenolar soning inobatga olish muhim bo'lib, bu holat birqator polimerlar 1.1-jadvalda ko'rsatib berilgan. Zanjirning kinetik egiluvchanligi *kinetik segment* miqdori bilan baholanadi. Shuni ta'kidlash joizki, kinetik egiluvchanlik bilan polimerlarning *shishalanish* harorati to'g'ridan to'g'ri bog'langandir. Quyi haroratda, ya'ni xona sharoitida shishalanish namoyon qiladigan, masalan, kauchuksimon polimerlar yuqori kinetik egiluvchanlikka ega bo'ladi. Ko'pchilik polimerlar o'rtacha kinetik egiluvchanlikka ega bo'lib, ularning shishalanish harorati  $80 \div 100^\circ\text{C}$  bo'ladi. Qattiq zanjirli polimerlarning shishalanish harorati  $200^\circ\text{C}$  dan yuqoridir.

Odatda, eng egiluvchan polimerlarda termodinamik va kinetik segmentlar o'lchami kichikroq bo'ladi. Polimerlarning g'ujanik holatini Kun segmenti e'tirof etiladigan makromolekula modeli bilan ifodalanishida segmentlar  $N \geq 10$  bo'lsa, u gauss zanjiri talablarini bajaradi.

1.1-jadval.

Ayrim polimerlarning muvozanatli egiluvchanligi (qattiqligi)

Polimer	$\frac{\langle h^2 \rangle^{1/2}}{\langle h_{zv}^2 \rangle^{1/2}}$	Kun segmenti, nm	Segmentdagi zvenolar soni
Polidimetilsiloksan	1,5	1,4	4,9
Poliamid-66	2,1	1,66	6,6
Polimetilmetakrilat	2,2	1,51	6,0
Poliizobutilen	2,2	1,83	7,3
Polistirol	2,2-2,4	2,00	7,9
Polietilen	2,3-2,4	2,08	8,3
Polipropilen	2,4	2,17	8,6
Poliakrilonitril	2,6-3,2	2,40	9,4
Polivinilxlorid	2,8	2,98	11,7
Sellyuloza va hosilalari	4,0-4,5	10-30	20,0
Poli- $\gamma$ -benzamid	-	210,0	320,0
Biopolimerlar	-	240,0	-

Bunda makromolekula konformatsion holatini ifodalovchi  $\beta = h/L = h/AN$  parametrning eng ehtimolli miqdori segmentlar soni  $N$  ga bog'liqligidan

$$\langle \beta \rangle = (3/2N)^{-1/2} \quad (3.3)$$

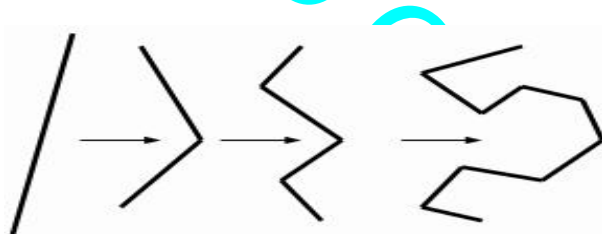
Bu bog'lanishda  $\langle \beta \rangle$  fundamental ma'noga ega bo'lib, uning kritik miqdori  $\beta = \beta^*$  segmentlar soni  $N \approx 13$  ga erishganda to'g'ri keladi va unga muvofiq

$$\beta^* \approx 0,25 \quad (3.4)$$

Ushbu shart bajarilganda makromolekula uchun ko'pgina strukturaviy, termodinamik va kinetik xossalari keskin o'zgaradi. Ammo,  $\beta$  konformatsion parametr bo'lib, u to'g'ridan to'g'ri egiluvchanlik bilan bog'lanmagan, chunki uning o'zgarishida tashqi maydon ta'siri sezilarlidir. Agar  $\beta = \beta^*$  holga tashqi ta'sir natijasida erishilsa, makromolekulaning g'ujanaksimon o'ralgan konformatsion holati termodinamik nobarqaror vaziyatga o'tadi va uning keyingi

evolyutsion o'zgarishi bifurkatsion tavsifli bo'lib, gujanaksimon holatidan yoyilib rostlangan holatga o'tishi juda kam tashqi energiya sarfi bilan amalga oshadi. Ayrim polimerlar uchun hatto tashqi energiya sarf etilmaydi ham va bunday evolyusion o'zgarishlar makromolekulalarni termodinamik jihatdan qulay bo'lgan holatga keskin intilishi hisobiga amalga oshadi. Masalan,  $\beta = \beta^*$  shart g'ujanaksimon zanjir uchun bo'ylama gidrodinamik maydonda ro'y bersa, makromolekula nomuvozanat holatga o'tadi va keskin tarzda "g'ujanak – rostlangan zanjir" dinamik fazaviy o'tishi ro'y beradi. Makromolekuladagi segmentlar soniga qarab ushbu dinamik fazaviy o'tish I tur yoki II tur bo'lishi mumkin.

Egiluvchan zanjirli va qattiq zanjirli polimerlar o'rtasida chegarani mutloq darajada aniqlashga imkon beradigan yana bir *kriterial parametr* Flori tomonidan 1956 yil tavsiya etilgan. Bu  $f$  deb ifodalangan parametr zanjirdagi egiluvchan bog'lar ulushini tavsiflaydi va uni 14-rasmdagi kabi konformatsiyasini tashqi ta'sir ostida ketma-ket o'zgarishini chizmalar orqali ifodalash mumkin. Sinish nuqtalari egiluvchan bog'lar bo'lib, ularning soni ko'payishi bilan tirsaklar, ya'ni makromolekulyar segmentlar soni ham ko'payib boradi.



14-rasm. Tayoqchasimon zanjirning ketma-ket sinishi natijasida

Kun g'ujanagiga o'zgarishini tasvirllovchi chizma

Flori e'tirof etganidek *panjara modeli* bo'yicha bitta samarali sinish energiyasi ( $\varepsilon$ ) va panjara koordinatsion sonini ( $z$ ) inobatga olsak,  $f$  miqdori

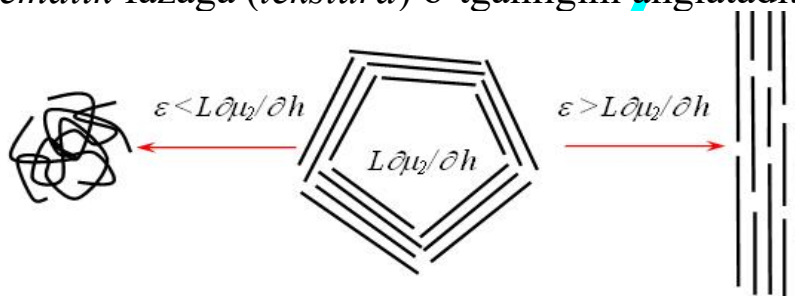
$$f \approx f_o \approx (z - 2) \exp(-\varepsilon/kT) / [1 + (z - 2) \exp(-\varepsilon/kT)] \quad (3.5)$$

Indeks "o" bunda  $f$  ni faqat makromolekula ichki energiyasiga bog'liqligini va tashqi maydon paydo bo'lishi bilan o'zgarishi mumkinligini anglatadi. Bundan Flori polimerlar kristallanishida zanjirlar to'liq rostlangan bo'ladi va bu hol kristall va suyuq kristall holatlar uchun bir xil hamda ularda makromolekulalar *tartiblangan* holatda bo'ladi deb e'tirof etgan.

Zanjirlarning *egiluvchanlik* xususiyatiga bog'liq tarzda *tartiblanish* imkoniyati *osmotik qopqon* modeli asosida yaqqol tasvirlanadi (15-rasm). Bunga muvofiq erituvchi hajmi qattiq zanjirli rostlangan polimer molekulalari bilan to'ldirib boriladi. Hajmda polimerning ulushi ( $\varphi_2^*$ ) ma'lum miqdorga erishganda makromolekula bilan to'ldirilmagan sohaga, yani qopqonga nisbatan polimerning kimyoviy potensialini ( $L \partial \mu_2 / \partial h$ ) kritik o'zgarishi ro'y beradi. Egilmas zanjirlarning bir biriga halaqit berishi tufayli bo'sh sohani yangi qo'shilayotgan makromolekulalar egallay olmaydi. Natijada termodinamik nomuvozanatlik vujudga keladi va barqarorlikka erishish uchun faqat ikki yo'l bilan mumkin bo'ladi:

- vujudga kelgan kimyoviy potensial natijasida osmotik energiya zanjir ichki energiyasidan ustun keladi va natijada sinish energiyasi uchun  $\varepsilon < L \partial \mu_2 / \partial h$  shart bajariladi hamda egilmas makromolekulalar xuddi 1.15-rasmdagidek sinishni boshlaydi va g'ujanaksimon holatga o'tib erituvchi hajmini bir tekisda to'ldiradi. Makromolekulalar bu jarayonda *izotrop* holatga o'tgan bo'lib, amorfligini  $\varphi_2^* = 1$  gacha, ya'ni tizim quruq polimerdan iborat bo'lguncha saqlaydi;

- agar sinish energiyasi  $\varepsilon$  etarli darajada katta bo'lsa, zanjir ichki energiyasi osmotik energiyaga qarshi turishi, unda tizim erishilgan nomuvozatlikdan muvozanat holatga kelishi uchun *entropiya* ( $\Delta S$ ) dan voz kechadi va *Gibbs ozod energiyasi* ( $\Delta G$ ) minimal miqdori zanjirlarni parallel (yoki antiparallel) tarzda taxlanishiga mos keladi. Eritmada bu kabi jarayon makromolekulalarni suyuq kristall holatiga, jumladan, *nematik* fazaga (*tekstura*) o'tganligini anglatadi.



15-rasm. "Osmotik qopqon" ning ikki o'lchamli shartli chizmasi

Flori qattiq zanjirli makromolekulalarni *tartiblanishi*, ya'ni *muvozanatli anizotropik* fazaga o'tishi uchun polimer ulushi ( $\varphi_2^*$ ) quyidagi formula orqali aniqlanishi mumkinligini ko'rsatib bergan:

$$\varphi_2^* = (8/p)[1 - (2/p)] \quad (3.6)$$



bu yerda  $p = L/d$  - makromolekulalar o'qlari nisbati;  $d$  - zanjir diametri.

Ushbu formula  $f = 0$  (mutloq qattiq zanjir) yoki  $\varepsilon \rightarrow \infty$  shartlarda o'rinlidir. Bundan shunday xulosa qilish mumkinki,  $f_0 = 0$  bo'lganda tizimda hech qanday tanlash imkoniyati qolmaydi, u majburan tartiblangan holatga, ya'ni nematik fazaga o'tadi.  $f_0$  yetarli darajada katta miqdorlarga erishganda va nisbatan kichik  $\varepsilon$  bo'lganda tizimda yana hech qanday tashlash bo'lmaydi, undagi makromolekulalar sinishi yuqori miqdorlarda amalga oshadi va hech qanday molekulyar tartiblanish ro'y bermaydi. Ammo, tizimda tanlov imkoniyatini beruvchi  $f_0 = f_0^*$  chegara mavjudligi shubhasiz bo'lib, unga bog'liq tarzda muvozanatli tartiblanish, ya'ni anizotropik faza o'tish vaziyatlari kuzatiladi. Flori bunday kritik vaziyat uchun  $f_0^* \approx 0,63$  ekanligini aniqlagan. Bunga muvofiq zanjirdagi har 1,5-bog' egiluvchan bo'lishi shart yoki lozim.

Barcha polimerlar  $f_0 > f_0^*$  bo'lganda hech qanday konsentratsiyada ( $\varphi_2^*$ ) keskin tarzda anizotropik faza hosil qila olmaydi, ammo  $f_0 < f_0^*$  bo'lganda, tegishli konsentratsiya ( $\varphi_2^*$ ) mavjud bo'lib, unda polimer anizotropik fazaga o'tadi, ya'ni tartiblanadi. Shu kabi  $f_0 = f_0^*$  bo'lganda ham anizotropik faza o'tish mumkin, agar  $\varphi_2^* = 1$  bo'lsa. Shuningdek quyidagi ifoda muhim ahamiyat kasb etadi:

$$f_0 = 0,63(1 - 1/e) \quad (3.7)$$

bunga binoan  $f_0 \geq 0,63$  bo'lsa polimer egiluvchan zanjirli,  $f_0 < 0,63$  bo'lsa yarimqattiq zanjirlidir va faqat  $f_0 = 0$  bo'lganda qattiq zanjirlidir.

Demak, makromolekulalarning termodinamik egiluvchanligi zanjirda takrorlanib keluvchi zvenolarni kimyoviy tuzilishi va konfiguratsiyasi bilan belgilanadi. Kinetik egiluvchanlikni baholashda izolyasiyalangan makromolekula segmenti miqdori qismi asos qilib olinadi. Kinetik egiluvchanlik tashqi ta'sir tezligi va haroratga bog'liq tarzda o'zgaradi. Zanjirlarning muvozanatli qattiqligi yoki egiluvchanligi kritik  $f_0$  va  $\varphi_2^*$  parametrlar orqali makromolekulalar tartiblanishiga ta'sir ko'rsatadi.

### Nazorat savollari

1. Konfiguratsiya, konformatsiya, zanjir egiluvchanligi nima?
2. Polimerning *sis*- va *trans*- izomeriyalari qanday farqlanadi?



3. Tarmoqlangan polimerlarning qanday turlarini bilasiz?
4. Konformatsiyaning qanday shakllari mavjud?
5. Makromolekulyar zanjirlarning “g’uzanak” va “globula” shakllari nima?
6. Oqsillarda parallel va antiparallel konformatsiyalar nima?
7. Erkin ulangan zanjir modeli nima uchun kerak?
8. Zanjirning kontur uzunligi, uchlari orasidagi masofa va segmenti nima?
9. Gauss taqsimoti asosida polimerning qanday tavsifi ifodalanadi?
10. Zanjir uchlari orasidagi masofaning taqsimlanishi nimani anglatadi?
11. Makromolekulaning o’ralganlik darajasi nima?
12. Termodinamik va kinetik segmentlar qanday farqlanadi?
13. Zanjir qattiqligi yoki egiluvchanligi nima?
14. Flori tavsiya etgan egiluvchanlikning kriterial parametri nima?
15. Osmotik qopqon nimani ifodalash uchun kerak?

## II BOB. POLIMERLARNING MOLEKULAR MASSASI HAQIDA TUSHUNCHA

*Molekula* - bu atomlarning kimyoviy birikishi natijasida hosil bo'lgan moddaning eng kichik zarrasi bo'lib, uning massasi tarkibidagi atomlar massasining yig'indisiga teng. Aynan atomlarning miqdoriga qarab moddalar shartli ravishda quyi molekulyar birikmalar va yuqori molekulyar birikmalar, ya'ni polimerlarga ajratiladi. Molekulyar massasi quyi molekulyar birikmalarnikidan kamida ming marta katta bo'lishi, hatto birgina polimer namunasining tarkibi turli xil molekulyar massali makromolekulalardan iborat bo'lishi, ularning o'rtacha miqdori, molekulyar-massaviy taqsimoti va polidispersligi alohida tahlil etishni taqazo etadi va mazkur bobda ushbu tavsiflar yuzasidan so'z yuritiladi.

### 2.1. Polimerlar molekulyar massasi va uning turlari

**Tayanch iboralar:** *molekulyar massa, mutloq (absolyut) va nisbiy molekulyar massa, o'rtacha, raqamli va vazniy molekulyar massa, polidisperslik darajasi.*

Polimerlar ham barcha elementlar va birikmalar kabi *molyar massa, mutloq (absolyut) va nisbiy molekulyar massalar* bilan tavsiflanadi. Odatda mutloq molekulyar massa *kg* va molyar massa *kg/mol* birliklarida ifodalanadi. Nisbiy molekulyar massa birliksiz bo'lib, uning son miqdori molyar massanikiga to'g'ri kelishi mumkin, agarda molyar massa *g/mol* bo'lsa. Mutloq molekulyar massa miqdori juda kichik bo'lishi va amaliy jihatdan qo'llanishi noqulay bo'lganligi tufayli IUPAK (1979) uning o'rniga molyar massa va nisbiy massalardan foydalanishni tavsiya etgan.

a) *Molyar massa.* Polimer tarkibida takrorlanuvchi zvenolar atomlardan tashkil topgan bo'lib, ularning molyar massasini davriy sistema yordamida hisoblash mumkin. Masalan, polistirol (PS) zvenosi  $C_6H_6$  ning molyar massasi  $M_0 = 104 \text{ g/mol}$ . Agar zvenolar soni  $n_{zv} = 1000$  ta bo'lsa, unda polistirolning molyar massasi  $(M_0)_{PS} = n_{zv} M_0 = 104000 \text{ g/mol}$ , shuningdek, nisbiy molekulyar massasi  $(M_n)_{PS} = n_{zv} M_0 = 104000$  bo'ladi.

Demak, polimerlarni aniq molyar massaga ( $M_0$ ) ega ( $n_{zv}$ ) ta zvenolardan tashkil topganligi, ularni ushbu parametrlar asosida

molyar va nisbiy molekulyar massalarini aniqlashga imkon beradi.

b) *Mutloq (absolyut) molekulyar massa.* Makromolekulalar tarkibini ko'p sonli atomlar tashkil etadi va shu bois mutloq massani atomlar asosida tahlil etish o'rinli. Ma'lumki, atomlar proton ( $r$ ), neytron ( $n$ ) va elektron ( $e$ ) kabi elementar zarralardan tashkil topgan bo'lib va mutloq massalari  $m_p=1,673\cdot10^{-24}$  g,  $m_n=1,675\cdot10^{-24}$  g va  $m_e=9,11\cdot10^{-28}$  g. Molekulyar massalarni aniqlashda asos qilib olinadigan uglerod izotopini  $^{12}\text{C}$  olsak, undagi 6 proton, 6 neytron va 6 elektronlar mutloq massalari yig'indisi  $M_a \approx 20,088\cdot10^{-24}$  g va uning  $1/12$  qismi, ya'ni  $k \approx 1,674\cdot10^{-24}$  g muhim koeffitsient hisoblanadi. Ushbu koeffitsient yordamida nisbiy molekulyar massasi ( $M_{nis}$ ) ma'lum bo'lgan moddalarning mutloq molekulyar massalari hisoblanishi mumkin:

$$M_a \approx kM_n \approx 1,674\cdot10^{-24} M_n, \text{ g} \quad (2.1)$$

Shuningdek, ma'lumki 12 gramm  $^{12}\text{C}$  da  $6,02\cdot10^{23}$  ta uglerod atomi bor. Bu miqdor muhim fizik parametr bo'lib, bir mol dagi zarrachalar sonini, ya'ni Avogadro soni  $N_A = 6,02\cdot10^{23} \text{ mol}^{-1}$  ni ifodalaydi. Agar molyar massa ( $M_o$ ) miqdori ma'lum bo'lsa, unda  $M_a$  quyidagicha topiladi:

$$M_a \approx M_o/N_A \approx M_o/6,02\cdot10^{23}, \text{ g} \quad (2.2)$$

Har ikkala holatda ham  $M_a$  ni aniqlash uchun molekulaning nisbiy yoki molyar massasi miqdorlari kerak bo'ladi va  $M_a$  ning miqdori o'ta kichik tartiblarda (g) bo'lib, undan amaliy foydalanish ancha mushkil. Ammo, zvenolarning molyar massasi va o'lchamlariga bog'liq, ularning molekulyar massalari bilan bir qatorda zanjirining uzunligini aniqlash mumkin (2.1-jadval). Bunda molekulyar massalarni aniqlash uchun suyultirilgan eritmalarda makromolekular bir biridan izollayatsiyalangan holat o'tkaziladi hamda bir qator termodinamik va gidrodinamik usullar qo'llaniladi.

2.1-jadval. Turli xil polimerlarning molekulyar massalari, zanjir uzunligi va diametrlari

Makromolekula	Molyar massasi, g/mol	Mutloq massasi, g	Zanjir uzunligi, mm	Diametri, nm
Har xil manbadan olingan DNK:				

- baliq pufagi	$69 \cdot 10^{12}$	$1,15 \cdot 10^{-10}$	34700	2,0
- bakteriya	$25 \cdot 10^8$	$4,15 \cdot 10^{-15}$	1,3	2,0
- poliomielit virusi	$3 \cdot 10^6$	$4,98 \cdot 10^{-17}$	0,0015	2,0
Kraxmal:				
- amilopektin	$25 \cdot 10^7$	$4,15 \cdot 10^{-16}$	129	0,74
- amiloza	$2 \cdot 10^6$	$3,32 \cdot 10^{-17}$	1,0	0.74
Polietilen:				
- ultra yuqori molekuli	$3 \cdot 10^6$ $1 \cdot 10^5$	$4,98 \cdot 10^{-17}$ $1,66 \cdot 10^{-18}$	0.027 0,00091	0,49 0,49
- odatiy				

v) *Nisbiy molekulyar massa ( $M_n$ )*. Odatda polimerlarning massalari *nisbiy* molekulyar massalar orqali ifodalanadi. Bunga asosiy sabab:

- *birinchidan*, polimerlarning mutloq molekulyar massasi miqdorlari  $10^{-18}$  kg dan  $10^{-26}$  kg gacha bo'lgan oraliqda, va nisbiy molekulyar massalari esa  $10^4$  dan  $10^7$  gacha oraliqdagi tartiblarda bo'ladi. Amaliy hisoblashlar olib borishda massaning mutloq miqdoridan foydalanish nisbiy miqdorga qaraganda bir muncha noqulayroqdir;

- *ikkinchidan*, molekulyar massalarni aniqlashning chiziqli polimerlar uchun prinsiplarini chizig'li bo'lmagan to'rsimon polimerlar uchun joriy qilish noo'rindir. Bunday polimerlar ustmolekulyar tuzilishga ega bo'lib, ularni parchalamasdan molekulyar massasini aniqlashning iloji bo'lmaydi;

- *uchinchidan*, polimerning sintezi amalga oshiralayotgan muhitda, o'ziga xos termodinamik va kinetik to'sqinliklar vujudga keladi hamda ular bir molekulyar massali namunalar olish imkoniyatini bermaydi. Faqat ayrim biosintez jarayonlarida, ya'ni genetik kod asosida sintez amalga oshganda *monodispers* makromolekulalar hosil bo'lishi kuzatiladi.

g) *O'rtacha molekulyar massalar*. Umuman olganda nisbiy molekulyar massalari 10000 dan 70000000 gacha diapazonda bo'lgan birikmalar polimerlardir. Ko'plab zvenolarni birikib polimer hosil bo'lishida termodinamik imkoniyatlar cheklanganligi tufayli turli molekulyar massaga ega makromolekulalar sintez bo'ladi. Shu bois polimerlarning molekulyar massasini baholashda *o'rtacha molekulyar*

massa miqdorlarini qo'llash o'rinli hisoblanadi. Ular shartli ravishda uch turga, ya'ni *o'rtacha sonli molekulyar massa*, *o'rtacha massali molekulyar massa* va *o'rtacha molekulyar massalarga* bo'linadi.

*O'rtacha sonli molekulyar massa* ( $M_n$ ) polimerning umumiy massasini ( $\sum M_i N_i$ ) makromolekulalarning umumiy soniga ( $\sum N_i$ ) nisbati bilan aniqlanadi:

$$M_n = \sum M_i N_i / \sum N_i \quad (2.3)$$

bu yerda  $N_i$  - massasi  $M_i$  bo'lgan makromolekulalar soni. Bunga binoan (2.3) formulani quyidagicha ifodalash mumkin:

$$M_n = 1 / \sum f_i / M_i \quad (2.4)$$

bu yerda  $f_i$  - massasi  $M_i$  bo'lgan makromolekulalardan iborat fraksiyaning massaviy ulushidir:

$$f_i = M_i N_i / \sum M_i N_i \quad (2.5)$$

Demak, polimerning *o'rtacha sonli molekulyar massasi* ma'lum massaga ega makromolekulalar soni orqali ifodalanadi.  $M_n$  ni aniqlashda tugal guruhlar usuli va termodinamik (*ebulioskopiya*, *krioskopiya*, *osmometriya*) usullardan foydalanadi.

*O'rta massali molekulyar massa* ( $M_w$ ) polimerning umumiy molekulyar massasida ma'lum molekulyar massali ( $M_i$ ) fraksiyalarning massaviy ulushini inobatga olgan holda aniqlanadi:

$$M_w = \sum M_i^2 N_i / \sum M_i N_i \quad \text{yoki} \quad M_w = \sum M_i f_i \quad (2.6)$$

Demak, polimerning *o'rtacha massali molekulyar massasi* ma'lum massaga ega makromolekulalar massalari orqali ifodalanadi.  $M_w$  miqdorini aniqlashda *yorug'likning sochilishi* va *tezlik sedimentatsiya* usullaridan foydalanadi.

*O'rtacha molekulyar massa* ( $M_z$ ) quyidagi formula orqali ifodalanadi:

$$M_z = \sum M_i^3 N_i / \sum M_i^2 N_i \quad (2.7)$$

Polimerning *o'rtacha molekulyar massasi* ( $M_z$ ) bevosita tajribada, jumladan, *muvozanatli sedimentatsiya* usuli yordamida olingan natijalar asosida hisoblanadi.

Shuningdek, polimerlar molekulyar massalarini tavsiflashda *o'rtacha gidrodinamik molekulyar massalar* ham qo'llanadi. Ular gidrodinamik usullar yordamida aniqlanadi, jumladan, tavsifli qovushoqlik  $[\eta]$  yordamida aniqlangan bo'lsa ( $M_\eta$ ), tezlik sedimentatsiyasi doimiysi ( $S_o$ ) asosida topilsa ( $M_s$ ) va ilgarilanma diffuziya doimiysi ( $D$ ) bo'yicha hisoblangan bo'lsa ( $M_D$ ) deb

belgilanadi va quyidagi formulalar bilan ifodalanadi:

$$M_{\eta} = \{\sum N_i M_i^a / \sum N_i M_i\}^{1/a} \quad (2.8)$$

$$M_s = \{\sum N_i M_i^{(1-b)} / \sum N_i M_i\}^{1/(1-b)} \quad (2.9)$$

$$M_D = \{\sum N_i M_i^{-b} / \sum N_i M_i\}^{1/b} \quad (2.10)$$

bu yerda  $a$  va  $b$  - polimer-erituvchi tizim doimiysi.

Polimerlarning o'rtacha molekulyar massalari va makromolekulyar o'lchamlarini aniqlashning eng oddiy gidrodinamik usullaridan biri viskozimetriya bo'lib, uning yordamida o'rtacha molekulyar massani hisoblash uchun qo'llanadigan tavsifli qovushoqlik  $[\eta]$  o'lchanadi. Molekulyar darajada  $[\eta]$  miqdori suspenziya zarrachalari uchun Eynshteyn formulasini Flori tomonidan o'zgartirilgan ko'rinishida ifodalanadi:

$$[\eta] \approx F \alpha^3 [\langle h^2 \rangle^{3/2} / M] \quad (2.11)$$

bu yerda  $\langle h^2 \rangle$  - polimer g'ujanaksimon zanjirining uchlari orasidagi masofani  $\theta$  -erituvchidagi miqdori;  $\alpha$  - bo'kish parametri bo'lib, u polimer g'ujanagining yaxshi erituvchida chiziqli o'lchamini ortishini ifodalaydi;  $F$  - Flori parametri, uni  $\theta$ - erituvchidagi miqdori  $2,84 \cdot 10^{21}$ , agar  $[\eta]$  miqdori  $dl/g$  larda o'lchansa.

Bo'kishni molekulyar massaga bog'liqligi umumiy tarzda  $\alpha \sim M^{\varepsilon}$  kabi ifodalanadi: - yaxshi erituvchi va molekulyar massa katta bo'lgan holatda  $\varepsilon = 1$ ;  $\theta$ -erituvchida kichik diapazonli molekulyar massalarda  $\varepsilon < 1$ ; polielektrolit va qattiq zanjirli makromolekulalar uchun  $\varepsilon > 1$  dir.

Shuningdek,  $\alpha$  polimer eritmalar osmotik bosimini ( $\pi$ ) ifodalovchi Vant-Goff tenglamasidagi ikkinchi virial koeffitsient  $A_2$  bilan bog'langandir.

$$\pi/C = RT/M_n + A_2 C + A_3 C^2 \quad (2.12)$$

Bunda  $\pi/C$  nisbat keltirilgan osmotik bosim;  $A_2$  va  $A_3$  virial koeffitsientlar.  $\pi/C$  konsentratsiyaga ( $C$ ) bog'lik grafigidan  $M_n$  va  $A_2$  miqdorlari topiladi.  $A_2$  - miqdori polimerning molekulyar massasi va tuzilishiga bog'liqdir.

Bularni e'tiborga olsak va (2.11) formuladagi barcha doimiy koeffitsientlar  $K_{\eta}$  bilan belgilasak Mark-Kun-Xauvink tenglamasiga ega bo'lamiz:

$$[\eta] \approx K_{\eta} M^a \quad (2.13)$$

bu yerda  $a = 3/2 + 3\varepsilon - 1$  - tenglama koeffitsienti.



Shu kabi analogik tarzda qovushoqligi  $\eta_o$  muhitda sharchani harakatini ifodalovchi Stoks tenglamasidan foydalanilgan holda, (2.11) formuladan ilgarilanma ishqalanish koeffitsientini ( $f$ ) aniqlash tenglamasini hosil qilish mumkin va uning yordamida molekulay massalarni aniqlash uchun zarur bo'lgan sedimentatsiya va diffuziya koeffitsientlarini topish mumkin.

$$f = \eta_o P < h^2 >^{3/2} \alpha \quad (2.14)$$

bu yerda  $P \approx 5,11$  bo'lgan Florining boshqa bir parametri.

Bunda ham (2.13) formuladagi kabi o'zgartirish asosida  $K_f$  – koeffitsient va Mark-Kun-Xauvink tenglamasi ko'rinishidagi ifodaga ega bo'lamiz:

$$f = K_f M^b \quad (2.15)$$

bu yerda  $b = 1/2 + \epsilon$  – tenglama koeffitsienti.

Ushbu (2.15) ifodadagi  $f$  miqdori bevosita o'lchanmaydi, balki uni diffuziya koeffitsienti  $D = k \tau / f$  va sedimentatsiya doimiysi  $s_o = M(1 - \nu \rho) / N_A f$  ni eksperimental aniqlash orvali topish mumkin. Bunda  $\nu$  – polimerning parsial solishtirma hajmi va  $\rho$  – zichligidir;  $k$  – Bolsman doimiysi. Boshqacha aytganda  $D \sim M^b$  va  $s \sim M^{b-1}$ .

Shuni ta'kidlash joizki, o'rtacha molekulay massalarni aniqlashda asosan nisbiy molekulay massalar qo'llaniladi. Ammo molyar massalar va mutloq molekulay massalarni qo'llanishi cheklanmagan. O'rtacha molekulay massalar polimerning konfiguratsiyasi va konformatsiyalari singari muhim parametri hisoblanadi hamda uni batafsil aniqlash uchun makromolekulay fraksiyalar va molekulay massaviy taqsimotlarni o'rganishni talab etadi.

## 2.2. Makromolekulay fraksiyalar

Polimerda bir xil molekulay massali makromolekulalar to'plami *fraksiya* tashkil etadi va bunday fraksiyalar soni o'nlab bo'lishi mumkin. Ayrim tabiiy polimerlanish reaksiyalarini hisobga olmasak, odatda, barcha chizig'iy polimerlarni sintezi paytida massalari bir xil bo'lgan makromolekulalar bilan bir qatorda, massalari turlicha bo'lgan makromolekulalar ham hosil bo'ladi. Sintez mahsulidan yakka polimer molekulasini ajratib olish amaliy jihatdan cheklangan bo'lib, hozirda bunga erishilmagan. Ammo, bir xil massali



makromolekulalar to'plamini ajratish mumkin. Bunday makromolekulalar to'plamini ajratib olish polimerni *fraksiyalash* deyiladi. Sintez mahsuli *fraksiyalanmagan* polimer hisoblanadi va uni 10 - 15, ayrim hollarda bundan ham ko'proq fraksiyalarga ajratish mumkin bo'ladi. Bu fraksiyalar bir biridan o'zining hajmiy yoki massaviy ulushi, hamda makromolekularining ma'lum massa miqdoriga ega bo'lishi bilan farq qiladi. Ayni paytda fraksiyalar molekulyar massalarini nisbiy farqi polimer molekulalarining polidispersligini belgilaydi. Bu esa polimer molekulalarining massasini o'rtacha qiymatini aniqlashga va uni polimerning molekulyar massasi deb amaliyotga qo'llashga imkon beradi. Polimerlar fizik xossalari ularning molekulyar massalariga, ya'ni fraksiyon tarkibiga bog'liq bo'ladi. Preparativ fraksiyalashning ko'pgina usullari mavjud bo'lib, ular ichida eng ko'p joriy etilgani bu turli molekulyar massali polimerlarni eruvchanligi bo'yicha farqi orqali fraksiyalarga ajratishdir. Polimerlarning eruvchanligini o'zgarishiga erituvchining sifatini o'zgartirish orqali erishish mumkin. Buning uchun yaxshi erituvchiga yomon erituvchi qo'shish yoki haroratni o'zgartirish usulini qo'llanadi. Umuman olganda fraksiyalashning asosiy uch usuli mavjud: *fraksiyalarga bo'lib cho'ktirish*, *fraksiyalab eritish* va *haroratni o'zgartirish bilan fraksiyalash*. Bundan tashqari fraksiyalashni tezkor usuli *xromatografiya* keng qo'llanilmoqda.

a) *Fraksiyalarga bo'lib cho'ktirish*. Buning uchun odatda polimerning to'liq yaxshi erigan 1 % shaffof eritmasi tayyorlanadi. Eritmaga oz-ozdan cho'ktiruvchi qo'shib jadal tarzda aralashtirib boriladi va bu jarayon eritma xira tusga kirguncha davom ettiriladi. Bu hol eng yuqori molekulyar massali fraksiyani erigan holatidan erimagan, ya'ni cho'kma holatiga o'tayotganidan dalolat beradi. Eritma barqaror xira tusga kirgach, aralashtirish to'xtatiladi va doimiy haroratda ushlab turiladi. Eritma shaffof va cho'kma fazalarga ajraladi hamda cho'kma ajratib olinadi va u eritmadagi polimer molekulalarning yuqori massali fraksiyasi hisoblanadi. Qolgan shaffof eritmaga yana echo'ktiruvchi qo'shib boriladi va keyingi esa yuqoridagi singari fraksiya ajratib olinadi. Bu jarayon ko'plab marta takrorlanib, fraksiyalar olinadi. Odatda 30 tagacha fraksiyalar olinadi. Fraksiyalarni massalari va o'rtacha molekulyar massalari aniqlanadi hamda molekulyar-massali taqsimoti tuziladi.

b) *Fraksiyalab eritish.* Tarkibi har xil molekulyar massali, polimolekulyar polimer ketma-ket tarzda erituvchi va cho'ktiruvchidan iborat binar suyuqlikda bo'ktiriladi hamda polimerni nisbatan kichikroq molekulyar massali fraksiyasini erishi amalga oshiriladi. Ergan fraksiya binar suyuqlik tarkibidan cho'ktirib ajratib olinadi. Shu tariqa keyingi molekulyar massasi yuqoriroq bo'lgan fraksiyalarni ajratib olish uchun binar suyuqlikdagi cho'ktiruvchi miqdori kamaytirib boriladi. Buning natijasida erituvchining termodinamik sifati yaxshilanib boriladi va borgan sari yuqori molekulyar massali fraksiyalarni erishiga va ajratib olinishiga erishiladi. Ayrim hollarda bunday fraksiyalab eritish maxsus Sokslet apparatida, ya'ni polimerni ketma-ket yuvish orqali amalga oshirilishi mumkin. Shuningdek, fraksiyalab eritishning yana bir yo'li, ya'ni erituvchining termodinamik sifatini yaxshilash haroratni oshirish orqali amalga oshirilishi mumkin.

c) *Haroratni o'zgartirish bilan fraksiyalash.* Mazkur usul haroratni pasayib borishi bilan polimerning eruvchanligi yomonlashishi va ketma-ket ravishda cho'kmaga tusha boshlashiga asoslangandir. Uning boshqa usullarga nisbatan ma'lum afzalliklari va jiddiy talablari bor. Bunda birgina erituvchi asosida tayyorlagan polimerning 1 % li eritmasi qo'llaniladi. Eritmadan muayyon bir haroratini 1 – 10 °C atrofida o'zgartirish, ya'ni termodinamik sifatini ketma-ket yomonlashtirish orqali fraksiyalar ajratib olinadi.

d) *Analitik usullari sirasiga xromatografik fraksiyalash, gel-kiruvchan xromatografiya, ultratsentrafuga, turbidimetrik titrlash* kabilar kiradi. *Xromatografik fraksiyalash* usulida fraksiyalanadigan polimer bilan qoplangan shisha sharchalar (40÷70 mkm) bilan to'ldirilgan maxsus xromatografik kolonkalardan elyuent katta bosim ostida oqadi va o'z yo'lida polimerni yuvib o'tadi hamda uni turli fraksiyalarga ajratadi. Bunday yo'l bilan 10 dan 25 taga fraksiyalar olish mumkin bo'ladi.

Shuningdek, *gel-kiruvchan xromatografiya* usuli mavjud bo'lib, unda kolonkadan oqib o'tadigan elyuentda mikrosorbentlar bo'kib gelsimon to'r hosil qiladi. Ushbu to'rsimon geldan elyuent polimer eritmani oqizib o'tishida makromolekulalar hajmiy o'lchamiga qarab tutib qolinadi va fraksiyalarga ajratiladi. Molekulyar massasi kattaroq makromolekulyar fraksiyalar kolonkadan tezroq chiqadi, kichik molekulyar massali fraksiyalar esa gel-struktura g'ovaklariga kirib,

tutib qolinishi hisobiga kolonkadan kechikibroq chiqadi. *Ultratsentrifuga* usulida katta chastotali aylanish tezligi ostida hosil qilingan markazdan qochirma kuch ta'sirida makromolekulalar fraksion tarzda cho'ktiriladi. *Turbidimetrik* usulda esa eritmani titrlash orqali polimer fraksiyalarga ajratiladi.

### 2.3. Molekulyar massaviy taqsimot va polidisperslik

Fraksiyalar soni, ulushi, ulardagi makromolekulalar massasiga qarab polimerning *molekulyar massaviy taqsimoti* va *polimolekulyarligi*, ya'ni *polidispersligi* baholanadi. Molekulalari turli xil massaga ega polimer uchun o'rtacha molekulyar massalar  $M_z$ ;  $M_w > M_\eta > M_n$  kabi ketma-ketlikka ega bo'lib,  $M_w/M_n$  nisbat *polidisperslik* deyiladi. Agar tanlangan polimer monodispers bo'lsa, unda  $M_w = M_\eta = M_n$  shart bajariladi.

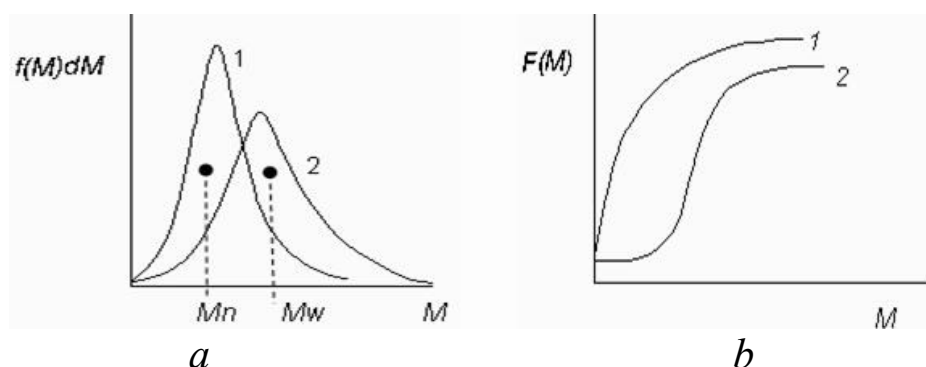
Polimerlar polidispersligi sintez jarayonida turli massali makromolekulalarni hosil bo'lishi natijasi bo'lsada, uni keyingi kimyoviy yoki fizikaviy ta'sirlar, ya'ni destruksiya va tikilishlar orqali o'zgartirish mumkin. Bunday hollarda ham polidisperslik  $M_w/M_n$  nisbat yordamida ifodalanadi. Ammo  $M_w/M_n$  nisbatning birgina qiymatiga polimerning har xil *molekulyar massaviy taqsimoti* (MMT) to'g'ri keladi va uning ko'pgina xossalari shu taqsimotga bog'liq bo'ladi.

Polimer polidispersligini baholashda uning MMT funksiyasini tajriba yoki hisoblash orqali aniqlanadi. MMT differensial va integral funksiyalar bo'lib, makromolekulalarni miqdoriy va massaviy taqsimotini ifodalaydi. Massaviy differensial funksiya taqsimoti  $f_w(M)dM$  va sonli differensial funksiya taqsimoti  $f_n(M)dM$  bo'lib, ular  $M_i$  dan  $M_i + dM$  gacha bo'lgan intervaldagi molekulalarning o'rtacha massaviy va sonli ulushini ifodalaydi. Ushbu funksiyalar asosida tuzilgan MMT oddiy differensial grafiklari 16-rasmda keltirilgan. Maksimumlar soniga qarab uni-, bi-, tri- va multimodal taqsimlanish egri chiziqlariga ajratiladi.

Integral taqsimot funksiyasi umumiy holda quyidagi ko'rinishga ega bo'ladi:

$$F(M) = \int_{M_l}^{M_i} f(M)dM \quad (3.1)$$

va u ham  $M_l$  dan  $M_i$  gacha intervaldagi makromolekulalarning massaviy  $F_w(M)$  yoki miqdoriy  $F_n(M)$  ulushini ko'rsatadi.



16-rasm. Polimerning molekulyar massasi bo'yicha miqdoriy (1) va massaviy (2) taqsimot grafiklari: *a* - differensial; *b* - integral taqsimotlar

Amaliyotda molekulyar massaviy taqsimot *MMT* tuzish uchun polimerlarni turli usullar bilan fraksiyalarga ajratiladi. Jumladan, eritmada polimerlarni massalari farqi bo'yicha ketma-ket cho'ktirish orqali fraksiyalash, tezlik sedimentatsiyasi usulida markazdan qochma kuch ta'siri ostida molekulyar massalar bo'yicha taqsimotga erishish va xromatografik usullarda massalar bo'yicha fraksiyalarga ajratish mumkin.

Molekulyar massaviy taqsimot grafini tuzishda qo'llanilgan molekulyar massalar ( $M_i$ ) asosida o'rtacha masasli molekular massa ( $M_w$ ) miqdori va o'rtacha sonli molekulyar massa ( $M_n$ ) quyidagi formulalar bo'yicha hisoblanadi

$$M_w = 0,1 \sum_{i=1}^{10} M_i \quad (3.2)$$

$$M_n = 1 / \sum_{i=1}^{10} (1/M_i) \quad (3.3)$$

Bular asosida  $M_w/M_n$  nisbatga binoan *polidesperslik* aniqlanadi.

Ushbu formula asosida hisoblashlar natijasida ko'pchilik polimerlarning polidespersliklari aniqlangan. Masalan, xitozan polisaxaridi uchun  $M_w/M_n \approx 1,15$  va uni tor polidespers ekanligi, ipak fibroini oqsil molekulasida uchun  $M_w/M_n \approx 1,5$  va uni o'rtacha polidispers ekanligi hamda sintetik polistirol uchun  $M_w/M_n \approx 6,5$  va uni keng polidispers ekanligi aniqlangan.

### Nazorat savollari

1. Polimerlar qanday molekulyar massalar bilan e'tirof etiladi?
2. Polimerlarning mutloq, nisbiy va molyar massalari nimalarni anglatadi?
3. Nima uchun polimerlarda o'rtacha molekulyar massalar qo'llanadi?
4. Tavsifli qovushoqlik va osmotik bosimlar bilan qanday bog'langan?
5. Mark-Kun-Xauvink tenglamasi asosida nima aniqlanadi?
6. Polimerlar molekulyar fraksiyalari nimani ifodalaydi?
7. Molekulyar massaviy taqsimoti va polidisperslik nima?
8. Polimerlarni molekulyar massasi diapazoni qanday?
9. Polimerlar molekulyar massi turlicha bo'lishiga sabab nima?
10. Polimerlar uchun qanday molekulyar modellar keng qo'llanadi?
11. Polimerlar molekulyar massalari qanday usullar yordamida aniqlanadi?
12. Polimerlarni quyi molekulyar birikmalardan nimasi bilan farqlanadi?
13. Flori formulasiga ko'ra polimer molekulyar massasi va kontur uzunligi bilan qanday bog'lanishga ega?
14. Polimerlar absolyut va nisbiy molekulyar massalari qanday aniqlanadi?
15. Integral va differensial molekulyar massaviy taqsimotlar qanday tuziladi?

## III BOB. POLIMERLARNING USTMOLEKULYAR STRUKTURASI

### 3.1. Polimerlarning ustmolekulyar tuzilishi shakllari

Polimerlar turli xil ustmolekulyar (amorf, amorf-kristall, kristall) tuzilishlarga ega bo'lib, ularning eng ko'p tarqalgan shakllari polimer tolalar, plyonkalar, plastiklar, sorbentlar, gellar, zollar va bu shakllar tarkibida makromolekulalar o'zaro kimyoviy yoki fizikaviy bog'lar hosil qilgan holda jipslashgan bo'ladi. Bunda makromolekulalarning izotropik yoki anizotropik (tartibsiz yoki orientatsiyalangan) bo'lishi polimer materialning ma'lum shaklni egallashiga imkon beradi va deyarli barcha fizikaviy, fizik-mexanik xossalarini belgilaydi.

Fizikaviy shakli bo'yicha barcha polimer materiallar shartli ravishda uch guruhga ajratiladi: *hajmiy, yassi va tolasimon*.

*Hajmiy*, ya'ni o'lchamlarini uchchala yo'nalishlarida (uch o'qli koordinata bo'yicha) taqqoslab olinadigan polimer materiallar. Turli shakldagi monolit (mono quyma) mahsulotlarni ishlab chiqarishda, masalan, mashinalar detallari, konstruksion jihozlar va moslamalar yasashda qo'llaniladi. Ular odatda barcha yo'nalishlar bo'yicha fizik xossalarining bir jinsligi (izotropligi) bilan tavsiflanadi.

*Yassi*-yaproqsimon va plyonkasimon materiallarni shartli ravishda ikki o'lchamli, ya'ni bo'yi va eni bo'yicha taqqoslab bo'ladigan, ammo qalinligi nisbatan ancha kichik bo'lgan materiallar deb ajratiladi. Plyonkalar qalinligi 50 mkm gacha bo'ladi va ular anizotropik xossalarga ham ega bo'lishi mumkin.

*Tolalar* - bu yuqori molekulyar birikmalar ustmolekulyar tuzilishining o'ziga xos turi bo'lib, uni shartli ravishda bir o'lchamli material deb qaraladi. Chunki, uning uzunligi qolgan ikki o'lchamiga nisbatan taqqoslab bo'lmas darajada kattadir. Odatda, tolalar dumaloq kesimli va samaraviy diametrlari 10-50 nm atrofida, uzunligi hatto bir necha kilometrlargacha (masalan, tabiiy ipak tolas) yetadi. Makromolekulalar deyarli barcha tolalarning uzunligi bo'ylab parallel jipslashgan, orientirlangan bo'lib, amorf-kristall tuzilishda bo'ladi. Bu esa ularning yorqin ifodalangan anizotropik fizik va mexanik xossalarga ega bo'lishini ta'minlaydi. Tolali materiallar quyidagi guruhlarga ajratiladi:

- tartiblanmagan tola materiallar (momiqlar, jipslashtiruvchilar);



- tolalardan noto‘qima, qatlamli materiallar (izolyatorlar, filtrlovchi qatlamlar, tikuvchi noto‘qima iplar, qog‘ozlar);
- buralma mahsulotlar (arqonlar, kanoplar, shnurlar, buralma iplar);
- kompozitsion materiallar (ma’lum bir yo‘nalishli, armaturalangan plastiklar, tekstolitlar, plastmassalar, qisqa armaturalangan tolalar);
- rezinali texnik mahsulotlar (shinalar, konveyer tasmlari, shlanglar, kamarlar, tolali gazmolsimonlar).

Xullas polimerlar o‘ziga xos ustmolekulyar tuzilishga ega bo‘lib, ularning shakllanishi bir qator fizik jarayonlarning amalga oshishi bilan bog‘liqdir.

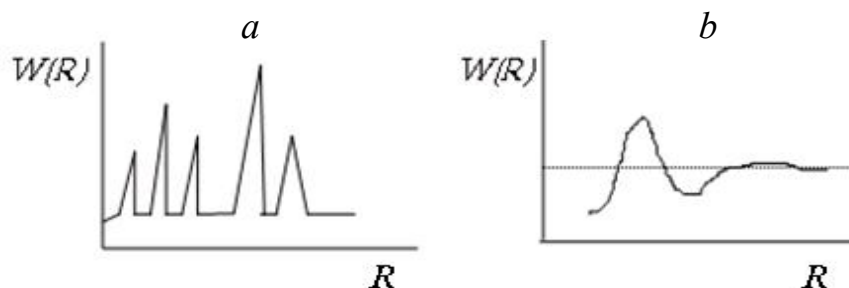
### 3.2. Polimerlar amorf holatining umumiy tavsiflari

**Tayanch iboralar:** *amorf va kristall polimerlar, relaksatsion hodisa, shishasimon, yuqori elastik va qovushoq-oquvchan holatlar.*

Polimerlar uchun hatto ideal darajada tartiblangan holatdan uzluksiz tarzda mutloq tartibsiz holatga o‘tish tavsiflidir. Bunday tartibsizlanish darajasini makromolekulalar o‘lchamiga bog‘liqligi bir qator tajribalar orqali tasdiqlangan. Ko‘pgina bunday polimerlarda kristall panjaralarni mavjudligi ifodalovchi reflekslar kuzatilmaydi. Masalan, issiqlik yoki erituvchi ta’sirida kristall panjara parchalanishi tufayli polimer suyuq fazaga o‘tsganda, ya’ni suyultma holatida bo‘lganda reflekslar namoyon bo‘lmaydi. Shuningdek, kristallanuvchi polimer suyultmasi keskin sovitilsa, uning amorf holati saqlanib qoladi. Bu yo‘l bilan polimerlarni to‘liq amorf yoki amorf-kristall holatlariga erishish mumkin.

Polimerlarning amorf holatini miqdoriy ifodalanishi atomlararo masofalarni  $W(R)$  radial taqsimlanish funksiyasi yordamida amalga oshirilishi mumkin. Bunda  $W$  qo‘shni atomlarni belgilangan atomdan  $R$  masofada mavjud bo‘lishi nisbiy ehtimolligidir. 17,*a*-rasmdan ko‘rinib turibdiki, reflekslar aniq bir shaklga ega va deyarli bir xil masofada namoyon bo‘lgan. Bu hol qo‘shni atomlar orasidagi masofalar doimiyligidan, uzoq tartib mavjudligidan, ya’ni polimer kristall holatda ekanligidan dalolat beradi. 17,*b*-rasmda radial funksiya taqsimoti uzluksiz bo‘lib, unda reflekslar turlicha va ular orasidagi masofalar ham har xil hamda borgan sari kichrayib ketgan. Bu hol yaqin tartib mavjudligidan, ya’ni polimer amorf holatda ekanligidan dalolat beradi. Ammo amorf holatda makromolekularni to‘liq

tartibsizlangan deb bo'lmaydi, chunki amorf holat doirasida zanjirlarning lokal tartiblangan qismlarini kuzatish mumkin.



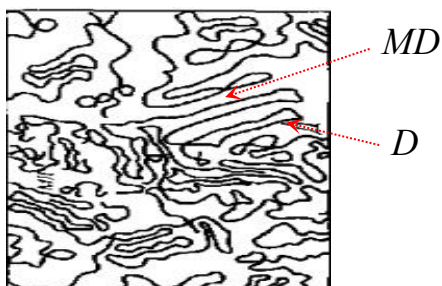
17-rasm. Kristall (a) va amorf (b) holatdagi polimerlar uchun  $W(R)$  taqsimotining ko'rinishi

Polimerning amorf va kristall holatlardagi zichliklari bir biriga juda yaqin bo'ladi. Masalan, polietilenni ideal tarzda kristallangan holatidagi zichligi  $1 \text{ g/sm}^3$  va amorf holatidagi zichligi  $0,8 \text{ g/sm}^3$  ga tengdir. Bu hol amorf va kristall holatlarda makromolekulalarning joylashishini tavsiflari jiddiy farq qilmasligini ko'rsatadi.

Polimerlarning amorf holatida makromolekulalararo yaqin tartib vujudga kelishi uzunligi  $3-10 \text{ nm}$  bo'lgan domenlar asosida amalga oshadi. Bunda domenlar parallel joylashgan bo'lishi, kristall tuzilishdagi regulyar zanjirlarni joylashishiga o'xshash. Ammo, domenlar bir biri bilan o'zaro vodород bog'lari bilan emas, balki polimerning tartiblanmagan *o'tuvchi zanjir* qismlari bilan uzluksiz bog'langandir. Bundan tashqari kristallanmagan polimer haqiqiy tartibsiz qismlar mavjud bo'lib, bunday qismlarni asosan quyi molekulyar fraksiyalar vujudga keltiradi.

Shunday qilib, kristallanmagan amorf polimerlarda uchta muhim jihat, ya'ni domenlar, o'tuvchi zanjirlar va tartibsiz qismlar mavjud bo'lishi mumkin. Buni tassovur qilish uchun Yeya taklif etgan polimerning amorf holati modelini e'tirof etish joizdir (18-rasm). Shuningdek, bir qator boshqa modellar ham tavsiya etilgan. Jumladan, Matveev-Askadskiy modelida amorf polimerlar shishasimon holat bo'lganda, ularda globulyar elementar qismlar mavjud bo'lishi ta'kidlanadi. Kristallanmaydigan egiluvchan polimerlar suyultma holatiga o'tkazilganda, ularni ideal zanjirlar singari to'liq tartibsiz bo'lishi va gauss statistikasiga bo'ysinishi aniqlangan. Ammo, egiluvchan polimerlarning tipik vakili bo'lgan polietilenni suyultma holatiga xos yana bir xislat kuzatilgan, ya'ni ularda suyuqlanish

haroratidan yuqorida tartiblangan domenlar mavjud bo'lishi aniqlangan.



18-rasm. Polimerlarning avorf holatini Yeya modeli:

*MD* – domenlararo soha;

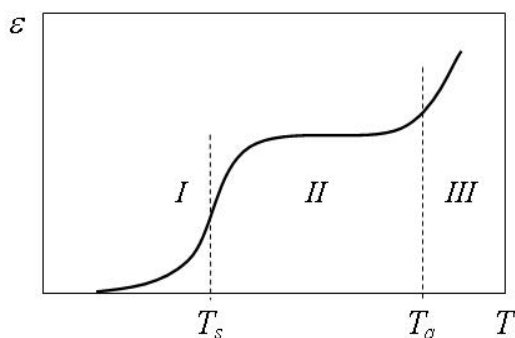
*D* – tartiblangan soha.

Bunday tartibni vujudga kelishi polimerning mexanik, termik, optik, gidro- va termodinamik xossalari, eruvchanligi kabi ko'rsatgichlarini o'zgarishiga sabab bo'ladi. Lekin, tartiblangan domenlarni harorat pasayganda kristallanishga olib kelishi mumkinligi hozircha aniq ko'rsatib berilmagan. Bunga sabab amorf holatni nomuvozanatligi bo'lib, bunday sharoitda turli xil morfologiyalarga ega elementlarni shakllanishi va ularni ham kristall holatidagi kabi xossalarni namoyon qilishidir. Bu bilan kristallanmaydigan polimerlarning xossalarini vaqt mobaynida o'zgarishi tushuntiriladi, masalan, polimerlarni issiqlik ta'sirida yumshatilishi. Bunday jarayonda amorf polimer yanada muvozanatliroq holatga o'tishga intiladi va makroskopik xossalari o'zgaradi.

Kristallanmaydigan amorf polimerlarni mikroskopik tavsiflarini aniqlash, ularda o'lchami nafaqat bir necha o'n angstrom, balki o'lchamlari anchagina yirik bo'lgan elementlar shakllangan bo'lishini ko'rsatdi. Bunday farqlar bo'lishida tarkibda mikroqo'shimchalar mavjudligi muhim ahamiyat kasb etadi. Tajribalarda mikroqo'shimchalar samaradorligi, ularning miqdori foizning bir necha ulushi darajasida bo'lganda va mikroo'lchamli elementlarni harakatlanishiga ta'sir etishi imkoniyati yuqori bo'lganda yaqqol namoyon bo'ladi. Bunday hollarda domenlar yanada kattaroq elementlar ko'rinishida shakllanadi. Bu kabi polimer elementlarining shakllanishlari kristallanish jarayonidagi plastinasimon va fibrillyar tuzilmalarni sferolitlarga o'zgarishida kuzatilishi mumkin. Polimerlarning amorf holatida ham kristall holatidagi kabi elementlar orasida agregatsiyalar vujudga keladi va natijasida domenlar birlashib "ustdomen" tuzilmalar shakllanadi. Demak, polimerni amorf holatida yuqori darajada shakllangan tuzilmasi "superdomenlar" ko'rinishidagi bloklar hisoblanadi. Masalan, bunday holat polistirol bloki (A) va

polibutadien zanjiri (B) dan tuzilgan A-B-A tipidagi blok-sopolimyerda kuzatiladi. Bunday blok-sopolimyerda A-bloklar yuqori aniqlikda domenlar ko'rinishida shakllangan va ular orasidagi masofa B-zanjirlar bilan aniq bir o'lchamlarda bo'ladi. Bunday elementar tuzilish kvazikristall superpanjaraga o'xshash bo'lib, uning o'lchami  $1\text{ mkm}$  gacha yetadi.

Shunday bo'lsada, polimerlarning amorf holatidagi tartiblanishi ushbu holat doirasiga bo'lib, uzoq tartiblanish talablarini bajarmaydi. Ammo, kristall holatdan farqli harorat ta'sirida shishalanish, yuqori elastiklik va qovushoq oquvchanlik kabi fizik holatlarni namoyon qiladi. *Shishalanish* – bu xossasi bo'yicha mexanik qattiq, ammo tuzilishi suyuqlikka xos bo'lgan holatdir. *Yuqori elastiklik* holat ulkan qaytar deformatsion o'zgarishlarni namoyon qilishi bilan tavsiflanadi, bunda zanjirlarni yoyilishi, rostlanishi va qaytadang'ujanaksimon tarzda o'ralib zichlashishi, ularning bir biridan siljib o'tib ketishi bilan amalga oshmaydi. *Qovushoq-oquvchanlik* holati esa mexanik xossasi va tuzilish bo'yicha suyuqliklarga xos bo'lib, unda makromolekulalar butunligicha bir biriga nisbatan to'liq siljiy oladi, ya'ni qaytmas oqish jarayonini namoyon qila oladi. Bu fizik holatlarni bir biriga bog'liqligi, odatda, termomexanik, ya'ni nisbiy deformatsiyani ( $\varepsilon$ ) haroratga ( $T$ ) bog'lanish grafigi bilan ifodalanadi (19-rasm).



19-rasm. Amorf polimerning termomexanik bog'lanish grafigi va undagi holatlar sohalari:  
I – shishasimon;

Bunda shishalanish sohasi (1-soha) va qovushoq-oquvchanlik sohasi (3-soha) orasida yuqori elastiklik sohasi (2-soha) joylashgan bo'ladi. Grafikda  $T_s$  - shishalanish va  $T_q$  - qovushoq-oquvchanlik holatlariga yuqori elastik holatidan o'tish haroratlaridir.

Ularning ichida yuqori elastiklik holati o'ta e'tirofli bo'lib, bu holatda juda kichik ta'sir ostida ulkan qaytar deformatsion o'zgarishlar kuzatiladi. Bunda egiluvchanlik (elastiklik) moduli miqdori ( $E = \sigma / \varepsilon$ )

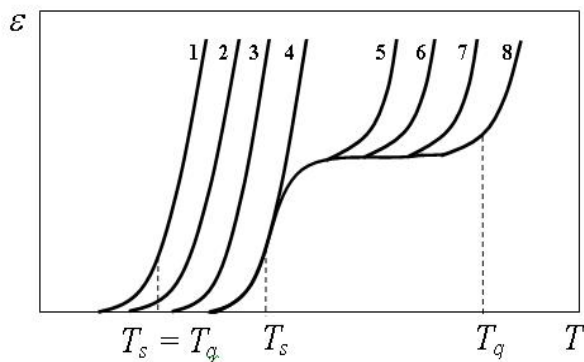
juda kichik bo'lib, oddiy materiallarnikidan  $10^4 \div 10^5$  marta kamroq bo'ladi. Umuman olganda yuqori elastiklik holati uzun zanjirli molekulalarga xos bo'lib, bunday elastiklikni amalga oshishi zanjirli molekulaning egiluvchanlikni namoyon qilishi bilan bog'liqdir.

Makromolekulalarning turli harorat sohalaridagi issiqlik harakati tavsiflari bir xil emas, har xildir. Shishasimon holatining harorat sohasida makromolekulalarni bir biriga nisbatan siljishi uchun issiqlik harakati energiyasi yetarli bo'lmaydi. Shu tufayli makromolekulalar shakli va ularni o'zaro joylashishi vaqt davomida deyarli o'zgarmaydi. Agar shishasimon holatda polimerga kichik kuchlanish (yuklanish) ta'sir etsa, zanjirlarda faqat qaytar deformatsiyagina kuzatiladi xalos. Shishalanish sohasida (*I-soha*) harorat oshib ( $T_s$ ) ketsa, makromolekulalarning harakatchanligi jiddiy tarzda oshadi. Shuning tufayli kuchlanish ta'siri etish vaqtida zanjirning alohida qismlarini siljishi va makromolekulaning shaklini o'zgarishi sezilarli bo'ladi. Tashqi kuchlanish bunday o'zgarishlarga yo'nalish beradi va shu orqali ma'lum darajada tartibli polimerni deformatsion o'zgarishlariga sababchi bo'ladi.

Shuningdek, kuchlanish ta'sir etish vaqtida harorat yanada oshirilsa, nafaqat polimer molekulasini shakli va ayrim qismlari o'zgarishi, balki ularning butunligicha biri biriga nisbatan deformatsion siljishi amalga oshadi. Natijada polimerning qaytmas deformatsiyalanishi, ya'ni oqishi kuzatiladi. Demak, qaytar deformatsion yuqori elastiklik jarayoni bilan bir qatorda sezilarli darajada qaytmas deformatsion o'zgarishlar amalga oshadigan haroratga erishiladi va uning miqdori 19-rasmdagi grafikda ifodalangan oquvchanlik harorati ( $T_q$ ) kabi aniqlanadi.

Termomexanik bog'lanish grafigining yana bir muhim jihati mavjud bo'lib, u polimerning fraksiyalariga, ya'ni molekulyar massalariga bog'liq turli ko'rinishga ega bo'ladi. Bunday holatda polimergomologik qatordagi quyi molekulyar massali ( $M \leq 50000$ ) fraksiyalarning tavsifli  $T_s$  va  $T_q$  haroratlari yuqori molekulyar massali ( $M \geq 1000000$ ) fraksiyalarnikidan jiddiy tarzda farq qiladi. Ushbu farqni vujudga kelishi 20-rasmda ifodalangan.





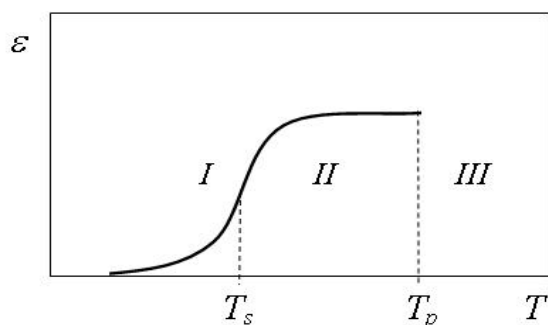
20-rasm. Amorf polimer uchun termomexanik bog'lanish grafiklari: 1 - 8 raqamlar molekulyar massani oshib borishini ifodalaydi

Bunda, quyi molekulyar massali fraksiyalar (1 - 4 namunalar) faqat ikki fizik holatni, ya'ni shishalanish va qovushoq oquvchanlikni namoyon qiladi va ularning tavsifli haroratlari bir biriga mos keladi:  $T_s \approx T_q$ . Molekulyar massani oshib borishi (5 - 8 namunalar) bilan  $T_s$  va  $T_q$  lar orasida farqlar vujudga keladi va bu farqlar kattalashib boradi. Bu hodisa shishalanish va qovushoq-oquvchanlik holatlari orasida yuqori elastik holati vujudga kelganligidan dalolat beradi hamda termomexanik bog'lanish grafigi uchta fizik holatlar shishalanish, yuqori elastiklik va qovushoq oquvchanlik bilan tavsiflanadi. Grafiklarda  $T_s$  va  $T_q$  lar orasidagi farqlar kanchalik katta bo'lsa, yuqori elastiklik sohasining chegarasi shunchalik keng bo'ladi. Ammo, molekulyar massaning oshishi ma'lum bir kritik miqdorga etganda  $T_s$  ni miqdori o'zgarmay qoladi, lekin  $T_q$  ning miqdorini oshishi davom etadi.  $T_s$  ning oshishini to'xtashi polimerologik qatorda yuqori elastiklikni makromolekulaning molekulyar massasiga emas, balki egiluvchanligini, ya'ni segmentlarning harakatchanligini yetarli darajada oshganligini ko'rsatadi. Bunda segmental egiluvchanlik yuqori elastiklikning funksiyasiga aylanadi va u molekulyar massaga bog'liq bo'lib qolmaydi. Ammo qovushoq-oquvchanlik holatiga o'tishda, ya'ni makromolekulalarni biri biriga nisbatan siljishini segmental egiluvchanligining issiqlik harakatiga bog'liqligini inobatga olish muhimdir. Bunda zanjirlar qanchalik uzun bo'lsa, issiqlik harakati ham shunchalik samarador bo'lishi lozim bo'ladi. Shu tufayli  $T_q$  ning miqdori doimiy ravishda oshib boradi.

Tikilgan amorf polimerlar ham termomexanik bog'lanish grafigi bilan e'tirof etiladi. Agar, makromolekulalararo ko'ndalang tikilishlar siyrakroq bo'lsa, to'rsimon polimer vujudga keladi va uning termomexanik bog'lanish grafigi 21- rasmdagi ko'rinishga ega bo'lishi mumkin. Bunda to'rsimon tuzilish "tugunlari" polimer zanjir



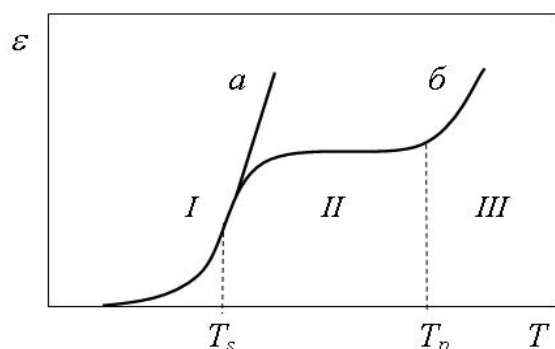
qismlarini o‘zaro nisbatan siljishlariga to‘sqinlik qiladi. Shu tufayli hatto yuqori haroratlarda ham qovushoq oquvchanlik namoyon bo‘lmaydi. Ammo yuqori elastikning sohasini harorat bo‘yicha chegarasi kengayadi, uning yuqori chegarasi polimerning kimyoviy parchalanish harorati ( $T_p$ ) deb yuritiladi.



21-rasm. Tikilgan amorf polimerni termomexanik bog‘lanish grafiği va undagi holatlar sohalari:

*I* – shishasimon;  
*II* – yuqori elastiklik;  
*III* – parchalanish.

Agar regulyar polimer amorf holatda bo‘lsa, u molekulyar zanjirlarini yetarli darajada tartiblanishi va o‘zaro bog‘lar hosil qilishi natijasida kristall holatga o‘tishi mumkin. Bunda polimerning amorf holatiga xos yuqori elastiklikligi yo‘qoladi. Bunday o‘zgarishning termomexanik bog‘lanish grafiği 22-rasmda ifodalangan.



22-rasm. Kristallangan polimerni termomexanik bog‘lanish grafiği va undagi holatlar:

a)  $T_s < T_{sq}$  – polimer suyuqlanishi;  
 b)  $T_s > T_{sq}$  – polimer suyuqlanishi;  
*I* – shishasimon;  
*II* – yuqori elastiklik;  
*III* – qovushoq-oquvchanlik.

Kristall holatning asosiy parametrlaridan biri suyuqlanish harorati  $T_{sq}$  dan pastda tashqi kuchlar ta’siri ostida deformatsion o‘zgarishlar juda kichik bo‘ladi. Shuningdek, kristallik darajasi yuqori bo‘lgan polimerlarda shishasimon holatdan yuqori elastiklik holatiga o‘tish sezilarli darajada mexanik xossalarini o‘zgarishiga olib kelmaydi. Jiddiy o‘zgarishlar esa suyuqlanish harorati sohasida kuzatiladi. Chunki, suyuqlanish haroratiga etganda kristall faza parchalanadi va keskin tarzda polimerning deformatsiyalanish imkoniyati oshadi. Agar polimerning molekulyar massasi nisbatan kichik bo‘lsa, uning oquvchanlik harorati ( $T_s$ ) suyuqlanish haroratidan ( $T_{sq}$ ) kichik bo‘ladi va suyuqlanganda darhol qovushoq-oquvchan holatga o‘tadi (22-rasm, *a* chiziq). Agar polimerning molekulyar massasi nisbatan katta bo‘lsa,  $T_s$  ning miqdori  $T_{sq}$  dan katta bo‘ladi. Bunda termomexanik grafiğining

$T_s$  va  $T_{sq}$  oralig'ida yuqori elastiklik holatini ifodalovchi plato vujudga keladi (22-rasm,  $b$  chiziq).

Yuqori ta'kidlab o'tilgan fazaviy va fizik holatlarning harorat intervallari polimerning amorf holatidagi kompleks mexanik xossalarini va ularni qo'llanish sohalarini aniqlashda muhim o'rin egallaydi. Masalan, xona haroratida polimerlar kristall (fazaviy) va amorf shishasimon (fizik) holatlarda bo'lsa, ularni plastik va tola hosil qiluvchi materiallar sifatida qo'llash mumkin. Agar amorf polimer yuqori elastik (fizik) holatda bo'lsa, undan kauchuk xom-ashyo sifatida rezina mahsulotlari ishlab chiqarishda foydalanish mumkin. Shuningdek, qovushoq-oquvchan (fizik) holatda bo'lsa, polimerlarni qayta ishlash va shakllantirish orqali turli mahsulot va buyumlar ishlab chiqarishda qo'llash mumkin bo'ladi.

#### **Nazorat savollari.**

1. Fizikaviy shakli bo'yicha barcha polimer materiallar shartli ravishda necha guruhga ajratiladi?
2. Kristall va amorf polimerlarning bir-biridan farqini izohlang?
3. Yeya modelini tushuntiring.
4. Kristallangan polimerni termomexanik bog'lanish grafigini tushuntiring.

## IV BOB. POLIMERLAR FIZIK HOLATLARI

### 4.1. Amorf polimer shishalanishi

**Tayanch iboralar:** *amorf polimer, shishalanish, yuqori elastik holat, qovushqoq-oquvchan holat, relaksatsiya.*

Shishalanish haroratidan past harorat sohalarida polimer o'zini qattiq jismdek tutadi, uning elastiklik moduli polimerni yuqori elastik holatidagi elastiklik modulidan 3 - 5 tartibga katta bo'ladi. Makromolekulalarning harakatchanligini yo'qotishi deformatsiya tavsifining o'zgarishi bilan bog'liqdir. Polimerning shishasimon holatidagi elastik deformatsiyalanishi bir necha foizni tashkil etadi va bu jarayon asosan ichki energiyaning o'zgarishi bilan amalga oshadi.

Polimerlar shishasimon holatda, ya'ni polimer shishalar quyi molekulyar birikmalar shishalaridan keskin farq qiladi va bu farq jiddiy tarzda mexanik xossalarida namoyon bo'ladi. Quyi molekulyar birikmalarda shishalanish deyarli barcha molekulalarning harakatchanligini yo'qotish orqali amalga oshadi. Polimerlarda esa shishalanish makromolekulalar zvenolarni bir qismi harakatchanligini yo'qotishi tufayli ruy beradi. Agar alohida olingan harakatchanligini yo'qotgan zvenolar zanjirlari bir biriga yaqin joylashgan bo'lsa, unda ularning egiluvchanligi deyarli konformatsion o'zgarishlar namoyon qila olmaydi va polimer qattiq, ya'ni shishasimon bo'lib qoladi. Ammo bunda bir qism zvenolar hali o'zining potensial harakatchanligini saqlab qolgan va bu harakatchanlik cheklangan bo'ladi. Makromolekula egiluvchanligini bu tariqa cheklanishi va shishalanish holatiga o'tishda ichki zvenolarni aylanishi yoki buralishining to'xtatilishi natijasida alohida zvenolarning joylashishida qo'shimcha "g'ovaklar" vujudga keladi. "G'ovaklar" polimerlarda alohida qismlarini cheklanma haraktlanishiga imkon beradi. Shu bois quyi molekulyar birikmalarga, hatto metallarga qaraganda polimerlarning shishasimon holatida *mexanik yo'qotish* ko'rsatgichi sezilarli katta bo'ladi. Shu sababli ham polimerlar shishasimon holatda zarbali ta'sirlarga ham sezilarli darajada yuqori chidamlikka egadir.

Yuqorida ta'kidlanganidek, polimerlarning shishasimon holatdagi yuqori elastik relaksatsiya vaqti juda katta bo'ladi. Shu tufayli shishasimon polimerlarga nisbatan kichikroq deformatsion ta'sir

ko'rsatilganda yuqori elastiklik mexanizmi bo'yicha deformatsion o'zgarish namoyon qila olmaydi. Shuni ta'kidlash joizki, relaksatsiya vaqti nafaqat haroratning, balki kuchlanishning ham funksiyasi bo'lib, u katta kuchlanishlar ta'siri ostida sezilarli darajada kichiklashadi.

Makromolekula qismlarini deformatsion qayta guruhlanish tezligini tavsiflovchi relaksatsiya vaqti quyidagi ifoda yordamida aniqlanadi:

$$\tau = \tau_0 \exp (U/kT) \quad (4.1)$$

bu yerda  $U$  - aktivatsion to'siq bo'lib, u molekulalararo ta'sirlashish energiyasiga bog'liqdir;  $\tau_0$  – kinetik birlikning (segment) xususiy tebranish davri bo'lib, muvozanatli tebranishga qarab aniqlanadi;  $T$  – mutloq harorat.

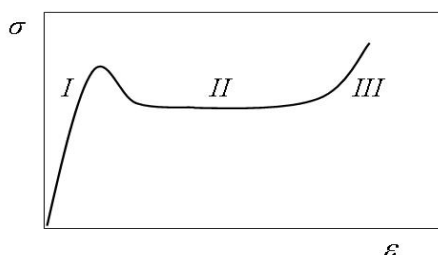
Kuchlanishning ( $\sigma$ ) relaksatsiya vaqtiga ta'siri molekulyar qayta guruhlanish aktivatsion energiyasini effektiv ravishda kamayishiga olib keladi va birinchi yaqinlashishda quyidagi tenglama bilan ifodalanadi:

$$\tau = \tau_0 \exp (U - a\sigma)/kT \quad (4.2)$$

bu yerda  $a$  – konstanta bo'lib, hajmiy o'lchamga egadir.

Yuqori kuchlanishlar ta'siri ostida shishasimon polimerda vujudga keladigan deformatsion o'zgarishlar *majburiy elastik* deyiladi. Majburiy elastik deformatsiya paytida makromolekulalar og'irlik markazlarini bir biriga nisbatan siljishi ro'y bermaydi. Xuddi yuqori elastik holatidagi kabi namunaning shaklining o'zgarishi konformatsion o'zgarishlar hisobiga amalga oshadi. Ammo, yuqori elastik holatdan farqli shishasimon holatda deformatsiya deyarli qaytmas jarayondir.

Shishasimon polimer uchun odatiy cho'zish jarayoni ifodalovchi grafigi kuchlanish – deformatsiya bog'lanishi ko'rinishida bo'lib, uning tipik shakli 23-rasmida keltirilgan. U shartli ravishda bir necha qismlarga bo'lingan.



23-rasm. Shishasimon polimer uchun deformatsion cho'zilishni ifodalovchi grafik

Grafikning boshlang'ich qismida (*I qism*) deformatsion

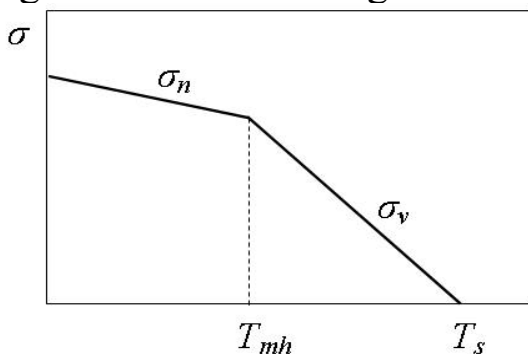
cho‘zilishni Guk qonuni (kuchlanishni deformatsion uzayishga proporsionalligi) bo‘yicha amalga oshadi. Deformatsiyalanishda elastik kuchlarni vujudga kelishi xuddi qattiq jismlardagidek ichki energiyaning o‘zgarishi hisobiga ro‘y beradi. Deformatsiya *I* qismda unchalik katta emas, shunday bo‘lsada odatiy qattiq jismlarnikiga qaraganda bir tartibga yuqoridir. Bu hol asosan valent burchaklar va molekulalararo masofalar o‘zgarishi bilan izohlanadi.

Namunani cho‘zish davom ettirilishida  $\sigma \approx f(\varepsilon)$  bog‘lanish chizig‘ini og‘ishini pasayishi majburiy-elastiklikni boshlanishi bilan bog‘liqdir. Bunda kuchlanishni oshishi bilan majburiy-elastiklik deformatsiyasi tezkor tarzda ortadi.  $\sigma = f(\varepsilon)$  bog‘lanish grafigining maksimum nuqtasida majburiy-elastik deformatsiya tezligi cho‘zish tezligiga tenglashadi. Bu hodisa kuzatilgan kuchlanish *majburiy-elastiklik chegarasi* ( $\sigma_v$ ) deyiladi. Odatda  $\sigma_v$  ga erishilganda namunaning keskin ingichkalanishi, ya‘ni *bo‘yinch*a hosil bo‘lishi kuzatiladi. Bo‘yinchaning yo‘nalishi bo‘ylab makromolekulalar majburiy orientirlanadi va bu holat shishasimon holatda ruy bersa yuqori elastik moduliga va majburiy-elastiklik chegarasiga ega bo‘ladi. Bo‘yinch hosil bo‘lganda  $\sigma_v$  sezilarli darajada oshishini ta‘minlovchi cho‘zilish darajasiga erishiladi va bo‘yinchada majburiy-elastik deformatsiyaning rivojlanishi keskin sekinlashadi. Deformatsiya jarayoni bo‘yinch chegarasida davom etadi. Buning natijasida kuchlanish uzayishda deyarli o‘zgarmay qoladi va bog‘lanish grafigida dastlab nishoblanib, so‘ng deformatsiya o‘qiga deyarli parallel tarzda davom etgan soha (*II qism*) ko‘rinishida ifodalanadi. Bunda bo‘yinchaning ko‘ngdalang kesimi kam o‘zgaradi, namunaning uzayishi asosan majburiy-elastik deformatsiya hisobiga ro‘y beradi va bo‘yinchaning uzunligi ortib boradi.

Bo‘yinchani chegarasi kengayib namunaning uchlariga yetganda polimer yana dastlabki qismdagidek bir xil tarzda deformatsiyalanadi va uzayishini kattalashib borishi bilan yana kuchlanishning ortishi kuzatiladi (*III qism*). Bog‘lanish grafigining *II* qismida vujudga keladigan uzayish kuchlanish olib tashlangandan keyin bilinar-bilinmas darajada kamayadi. Chunki shishasimon polimerda issiqlik harakati uning dastlabki holatini tiklashga, ya‘ni berilgan kuchlanishni to‘g‘ridan to‘g‘ri hosil qilishga yetarli bo‘lmaydi. Ammo, namunani shishalanish haroratidan ( $T_s$ ) sal yuqoriroq qizdirilsa, zanjirlarning

harakatchanligi namoyon bo'la boshlaydi va natijada majburiy elastik deformatsiya to'liqligicha relaksatsiyon o'zgarmaydi.

*Mo'rtlik harorati.* Deformatsiyaning doimiy tezligida majburiy-elastiklik chegarasini ( $\sigma_v$ ) haroratga bog'liqligini tahlil qilish namunaning haroratga chidamliligini, ya'ni mo'rtlik haroratini aniqlashda muhim ahamiyat kasb etadi. Namunaning bunday xususiyatlarini ifodalovchi kuchlanishning haroratga bog'lanish grafigi 24-rasmda keltirilgan.



24-rasm. Amorf polimerni cho'zishda ( $\sigma_n$ ) va majburiy elastiklik chegarasida ( $\sigma_v$ ) parchalovchi kuchlanishni haroratga ( $T$ ) bog'liqligi

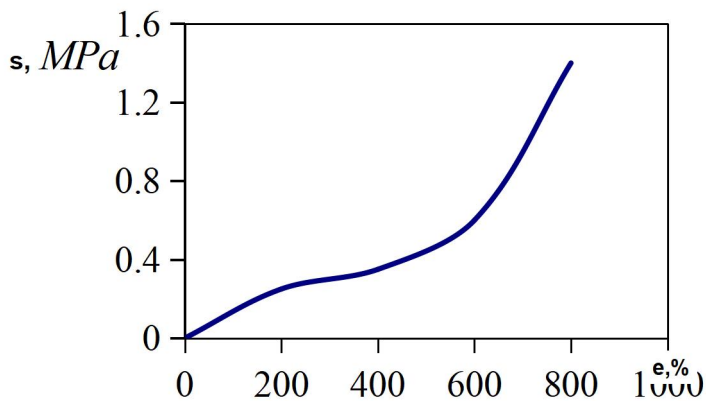
Bunda  $\sigma_v = f(T)$  bog'lanish funksiyasi bo'yicha to'g'ri chiziq absissa o'qida ifodalangan shishalanish haroratini ( $T_s$ ) kesib o'tadi. Shishalanish haroratida  $\sigma_v \rightarrow 0$  namunaga kichik kuchlanish ta'sir etganda ham yuqori elastik deformatsiya namoyon bo'laveradi. Haroratning pasayishi bilan  $\sigma_v$  oshib boradi, chunki zanjirning qismlarini qayta guruhlash uchun yanada ko'proq kuchlanish talab etiladi va buning oqibatida kuchlanish sinalayotgan polimer mustahkamligidan ( $\sigma_n$ ) yuqori bo'lishiga erishiladi. Boshqacha so'z bilan aytganda, yetarli darajadagi past haroratlarda berilgan kuch ta'sirida materialning butunligini buzilishi, uni alohida qismlarga bulaklanguncha amalga oshadi. Bunday harorat *polimerning mo'rtlik harorati* ( $T_{mh}$ ) deyiladi. Haroratning keyingi pasayishlari namunani parchalash uchun kuchlanishni ( $\sigma_n$ ) bir necha marta oshirishni taqozo etadi. Bunday parchalanishda materialning jiddiy sezilarli majburiy-elastik deformatsiyasi kuzatilmaydi.

Mo'rtlik harorati  $\sigma_n$  va  $\sigma_v$  haroratli bog'lanishlarni kesib o'tgan nuqtasiga to'g'ri keladi. Mo'rtlik haroratidan past sohada  $\sigma_n < \sigma_v$  shart bajariladi va namuna  $\sigma_v$  miqdorga etguncha mo'rt ravishda parchalanadi.



## 4.2. Amorf polimer yuqori elastikligi

a) *Yuqori elastik deformatsiyaning termodinamikasi.* Polimerlarning ulkan darajali qaytar yuqori elastik deformatsiyalarni namoyon qilish imkoniyatlari ular asosidagi materiallarning noyob xossalari hisoblanadi. Bu xossa *deformatsion-mustahkamlik* yoki *cho'zish grafigi* deb yuritiladigan nisbiy deformatsiyani ( $\varepsilon$ ) ni beriladigan kuchlanishga ( $\sigma$ ) bog'lanish grafigi asosida ifodalanadi (25-rasm). Yuqori molekulyar birikmalar, masalan, kauchukni qaytar deformatsion maksimal uzayishi ming va undan ortiq foizlar bo'lishi mumkin. Kauchukning elastiklik moduli  $\sigma/\varepsilon$  Guk qonuni amal qiladigan kichik deformatsiyalar sohasida  $1 \text{ MPa}$  ni tashkil etadi. Ularni qaytar deformatsiyasi kamdan kam holda  $1\%$  dan oshadi.



25-rasm. Natural kauchukni cho'zishda kuchlanishni ( $\sigma$ ) nisbiy deformatsiyaga ( $\varepsilon$ ) bog'lanish grafigi

Yuqori elastiklik tabiatini anglash uchun, dastlab termodinamik funksiyalarining holatini tahlil qilish muhimdir. Buning uchun umumiy yondashilgan holda, namuna uzunligi ( $l$ ), elastiklik kuchi ( $f$ ) va haroratni ( $T$ ), hamda uning ichki energiyasi ( $U$ ) va entropiyasi ( $S$ ) o'zgarishini inobatga oladigan bog'liqlik funksiyasi tuzish mumkin. Termodinamikaning birinchi qonuniga muvofiq tizimning ichki energiyani o'zgarishi ( $dU$ ) unga tashqaridan berilgan issiqlik miqdori ( $dQ$ ) va tizimda bajarilgan ( $dA$ ) miqdori yig'indisidan iborat bo'ladi:

$$dU = dQ + dA \quad (4.3)$$

Termodinamikaning ikkinchi qonuniga muvofiq qaytar jarayonlar uchun

$$dQ = T dS \quad (4.4)$$

bu yerda  $T$  - tizimni mutloq harorati va  $dS$  – entropiyaning, ya'ni tartibsizlik darajasining o'zgarishidir.

Namunani  $dl$  miqdorda choʻzish uchun bajarilgan ish ( $dA$ ) umumiy holda quyidagiga teng boʻladi:

$$dA = f dl - p dV \quad (4.5)$$

bu yerda  $dV$  - choʻzishda hajm oʻzgarishi;  $p$  - tashqi bosim

Tadqiqotlardan shu narsa maʼlumki, yuqori elastiklik sharoitida hajmni oʻzgarishi sezilarli darajada emas va atmosfera bosimiga teng tashqi taʼsir ostida  $p dV$  miqdori  $f dl$  dan  $10^3$ - $10^4$  martagacha kichikdir. Shuning uchun ham bu hadlarning ulushini inobatga olmasa boʻladi. Yuqorida keltirilgan (4.1)-(4.4) formulalardan quyidagi bogʻlanishga oʻtamiz:

$$f dl = dU - T dS = (dF)_T \quad (4.6)$$

bu yerda  $(dF)_T$  - izotermik sharoitda Gelmgols energiyasi oʻzgarishi. Bundan

$$f = (dU/dl)_T - T(dS/dl)_T = (dF/dl)_T \quad (4.7)$$

Shunday qilib, namunada yuzaga keladigan elastiklik kuchi umumiy holda uning ozod energiyasini oʻzgarishi bilan bogʻliqdir.

Polimerlarni yuqori elastik deformatsiyalanishida vujudga keladigan elastiklik kuchining energetik va entropiyaviy ulushini eksperimental tarzda baholash uchun (4.6) tenglamani termodinamik nisbatlar asosida qulay koʻrinishga keltirish mumkin. Buning uchun Gelmgols energiyasini toʻliq oʻzgarishini ifodalovchi formuladan foydalanamiz:

$$dF = dU - T dS - S dT \quad (4.8)$$

va unga (4.5) tenglamani qoʻyib, quyidagini hosil qilamiz:

$$dF = f dl - S dT \quad (4.9)$$

bunda  $F$  tizimning holat funksiyasi boʻlib, toʻliq differensial koʻrinishi:

$$dF = (\partial F / \partial T)_l dT + (\partial F / \partial l)_T dl \quad (4.10)$$

Buni (4.8) tenglama bilan taqqoslasak quyidagiga ega boʻlamiz:

$$(\partial F / \partial l)_T = f \quad \text{va} \quad (\partial F / \partial T)_l = -S \quad (4.11)$$

Toʻliq differensial funksiyadan xususiy hosilalar olish usulidan foydalansak, unda

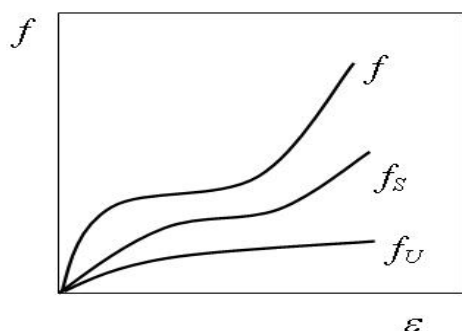
$$\partial / \partial l (\partial F / \partial T)_l = \partial / \partial T (\partial F / \partial l)_T \quad \text{ya'ni} \quad (\partial F / \partial T)_l = -(\partial S / \partial l)_T \quad (4.12)$$

(4.11) ifodani (4.6) qoʻysak, quyidagi tenglama hosil boʻladi:

$$f = (\partial U / \partial l)_T + T(\partial F / \partial T)_l \quad (4.13)$$

(4.12) tenglamaga binoan, namunani deformatsion choʻzishda erishilgan doimiy uzunligida taʼsir etuvchi kuchning muvozzantli miqdorini haroratga bogʻliq tarzda oʻlchab, elastiklik kuchining

tegishli haroratlardagi energetik  $f_U = (\partial U / \partial l)_T$  va entropiyaviy  $f_S = -T(\partial S / \partial l)_T$  ulushlarini baholash mumkin bo'ladi. Bunday natijalar kuchsiz tikilgan natural kauchuk uchun 26-rasmda keltirilgan.



26-rasm. Natural kauchukni cho'zish darajasiga bo'g'liq elastiklik kuchi  $f$  va uning energetik  $f_U$  va entropiyaviy  $f_S$  tashkil etuvchilarining o'zgarish grafigi

Namunani nisbiy cho'zishda elastiklik kuchini muvozanatli o'zgarishi egri chiziqli bo'lib, unga asosiy ulushni entropiyaviy  $f_S$  tashkil etuvchisi qo'shadi, energetik tashkil etuvchisining  $f_U$  ulushi esa juda kichik bo'lib, u nisbatan katta uzayishlar amalga oshmaguncha deyarli o'zgarmaydi. Bunday xususiyatlar quyi molekulyar birikmalardan keskin farqlashga imkon beradi, chunki ularning deformatsion jarayonlari ichki energiyasini o'zgarishi bilan amalga oshadi.

b) *Yuqori elastik deformatsiyaning statistikasi.* Polimerlarni yuqori elastiklik tabiatini molekulyar-kinetik darajada tahlil qilish statistik termodinamika doirasida amalga oshiriladi. Oddiy statistik nazariya bo'yicha polimer molekulasi tarkibida xaotik issiqlik harakat qiladigan elementar zvenolar bo'lgan erkin birikkan zanjir ko'rinishida modellashtiriladi. Zanjirli molekulaning uchlari orasidagi masofani ( $h$ ) elementar hajmdagi ( $d\Omega$ ) statistik ehtimoliyatini Gauss taqsimosti

$$W(h)d\Omega = A \exp(-b^2 h^2) d\Omega \quad (4.14)$$

bu yerda  $b$  va  $A$  parametrlar makromolekulani tavsiflaydi:

$$b = (3/2 n_{zv} \lambda_{zv}^2)^{1/2} \quad A = (3/2 \pi n_{zv} \lambda_{zv}^2)^{3/2} 4\pi \quad (4.15)$$

bu yerda  $n_{zv}$  - zvenolar soni,  $\lambda_{zv}^2$  - zveno uzunligi (26-rasmga qarang).

Gauss taqsimotiga binoan  $W(h)d\Omega$  miqdori zanjirning termodinamik ehtimoliyatiga, ya'ni makromolekula uchlari orasidagi masofa  $h$  bo'lgandagi mumkin bo'lgan konformatsiyalari soniga proporsionaldir. Ushbu Gauss (4.14) ifodasini Bolsmanning ehtimollik formulasiga qo'yib, makromolekulani entropiyasi ( $S$ ) ifodalovchi bog'lanishga ega bo'lamiz:

$$S = k \ln W(h) = k \ln A - kb^2 h^2 \quad (4.16)$$

bu yerda  $k$  – Bolsman doimiysi.

Erkin birikkan zanjir modeli bo'yicha konformatsiyani o'zgarishi ichki energiyani o'zgarishisiz amalga oshtiradi. Shu tufayli zanjirni deformatsion o'zgarishi, masalan, makromolekulaning cho'zishdagi o'zgarishlari, uning entropiyasini to'liq o'zgarishi bilan e'tirof etiladi. Bularni inobatga olgan holda, yuqoridagi (4.11) formula bo'yicha makromolekulaga ta'sir etuvchi kuch bilan uning uzayishi orasidagi bog'lanishni topish mumkin:

$$f = (\partial F / \partial l)_T = - T (\partial S / \partial h)_T = 2kTb^2 h \quad (4.17)$$

Shunday qilib, amorf polimerni deformatsion cho'zishdagi elastikligi (egiluvchanligi) zanjirni mumkin bo'lgan konformatsion o'zgarishlari sonini kamayishi (entropiyani kamayishi) bilan bog'langan bo'ladi.

Polimer materiallarni yuqori elastik holatda ekspluatatsiya qilishda, ular o'zlarini uzluksiz tutashgan o'zaro ta'sirlashishga ega yoki to'rsimon tarzda tikilgan holdagidek tutadi. Bularni inobatga olgan holda to'rsimon zanjir uchun muvozanatli kuchlanishni ( $\sigma$ ) nisbiy deformatsiya ( $\varepsilon$ ) bog'lovchi tenglama quyidagicha ifodalanadi:

$$\sigma = RT(\varepsilon - 1/\varepsilon^2)\rho/M \quad (4.18)$$

bu yerda  $\rho$  - polimer zichligi;  $M$  – ikki qo'shni tugunlar orasida zanjir qismini molekulyar massasi.

Kichik nisbiy deformatsiyalarda (4.18) tenglama quyidagicha bo'ladi:

$$\sigma/\varepsilon = E = 3RT\rho/M \quad (4.19)$$

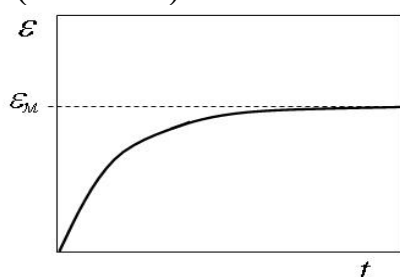
bu yerda  $E$  – muvozanatli elastiklik moduli.

Shunday qilib, yuqori elastiklikning kinetik nazariyasi polimerning mexanik xususiyatlarini prinsipial jihatlarini ifodalaydi.

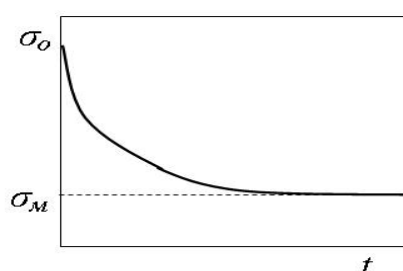
c) *Yuqori elastik holatdagi amorf polimerning relaksatsion xossasi.* Termodinamikaning qonunlariga muvofiq turli tizimlarda o'z-o'zidan yuz beradigan barcha jarayonlar oxir oqibatda muvozanat holatiga yaqinlashadi. Agar muvozanat holatga o'tish aniq tezlikka ega bo'lsa, unda o'tish jarayonida bir qator oraliq nomuvozanat holatlarni qayd etish mumkin. Tizimni nomuvozanat holatdan muvozanat holatiga o'tishi *relaksatsion jarayon* deb yuritiladi. Barcha real tizimlarning mexanik xossalari relaksatsion tavsifga ega bo'ladi va polimerlar yuqori elastik holatda bir qator relaksatsion xossalarni namoyon qiladi:

1. Polimerga doimiy kuchlanish ( $\sigma_o$ ) berilsa-yu, unda oqish jarayoni kuzatilmasa, bunday kuchlanish ma'lum muvozanatli yuqori elastik deformatsiyaga ( $\varepsilon_m$ ) mos keladi. Ammo, tizim doimiy kuchlanishga ( $\sigma_o$ ) mos keladigan muvozanatli yuqori elastik deformatsiyaga darhol erishmaydi. 27-rasmga binoan muvozanatli deformatsiya yuqori chegara bo'lib, unga real deformatsion jarayon vaqt davomida intiladi.

2. Polimerga juda katta tezlikda deformatsiyalansa va shu holatda ushlab turilsa, unda kuchlanish ( $\sigma_o$ ) vujudga keladi va uning boshlang'ich miqdori muvozanatli kuchlanish ( $\sigma_m$ ) dan ancha yuqori bo'ladi (28-rasm).



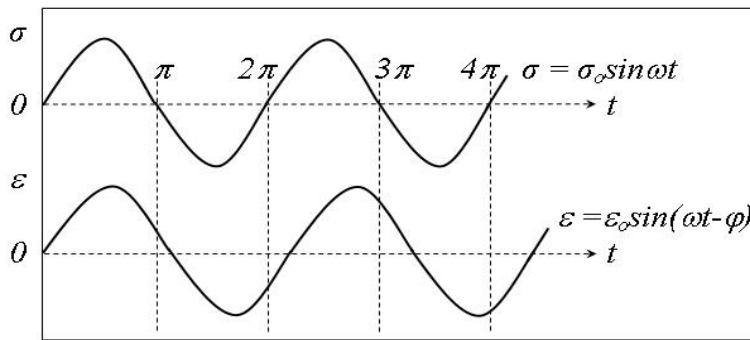
27-rasm. Doimiy kuchlanish ostida polimer deformatsion o'zgarishini vaqtga bog'liqligi



28-rasm. Amorf polimer uchun kuchlanish bo'yicha relaksatsiyasi grafigi

Vaqt o'tishi bilan guruhlarini qayta joylashishi va zanjirlarni konformatsion o'zgarishi tufayli namunadagi kuchlanish pasayib boradi. Bu jarayon *kuchlanish relaksatsiyasi* deyiladi.

3. Polimer namunaga o'zgaruvchan kuchlanish, masalan, sinusoidal qonun bo'yicha  $\sigma \approx \sigma_o \sin \omega t$  ta'sir etsa, unda ta'sir etuvchi kuchlanish ( $\sigma$ ) ikki miqdor, ya'ni amplituda ( $\sigma_o$ ) va chastota ( $\omega$ ) bilan tavsiflanadi. Shuningdek, chastota o'rniga tebranish davri ( $T=2\pi/\omega$ ) qo'llanishi mumkin. Kuchlanishni davriy ravishda ta'sir etishi natijasida namuna davriy deformatsiyalanadi va uning o'zgarishi sinusoidal qonun  $\varepsilon \approx \varepsilon_o \sin(\omega t - \varphi)$  bo'yicha ifodalanadi. Ammo, deformatsiya sinusoidasi fazasi bo'yicha kuchlanishi sinusoidasiga nisbatan siljigan bo'ladi (29-rasm). Kuchlanish bilan deformatsiya o'rtasida bunday farqni vujudga kelishi *relaksatsion hodisa* bo'lib, uning namoyon bo'lishi kuchlanishni davriy o'zgarishlarida deformatsiyani tegishli davriy o'zgarishlarini kichigishi sabablidir.



29-rasm. Polimerga davriy kuchlanish ta'sir etganda unda kuclanish va fazalar o'rtasida fazalar siljishining vujudga kelishi

Oddiy relaksatsiyalanuvchi tizimlarda o'lchanadigan parametrlarning miqdorlarini ularning muvozanatli miqdorlariga nisbatan vaqt davomida kamayishi eksponensial qonun bo'yicha ifodalanadi:

$$\Delta x = \Delta x_0 \exp(-t/\tau) \quad (4.20)$$

bu yerda  $\Delta x_0$  va  $\Delta x$  - o'lchanadigan miqdorlarni muvozanatli miqdorlaridan og'ishi bo'lib, ular mos ravishda boshlang'ich va kuzatuv vaqtidagi miqdorlar;  $t$  - o'lchash vaqti;  $\tau$  - tizim doimiysi bo'lib, *relaksatsiya vaqti* deyiladi.

Relaksatsiya vaqti tizimni muvozanat holatiga o'tish tezligini tavsiflaydi. Tizimga doimiy kuchlanish berilganda, deformatsion o'zgarishni vaqtga bog'liqligi 28-rasmga binoan, shuningdek, kuchlanishni relaksatsiya jarayoni 29-rasmga binoan quyidagi tenglamalar bilan ifodalanishi mumkin:

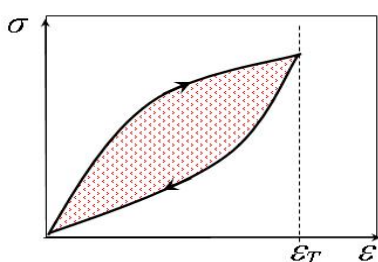
$$\varepsilon = \varepsilon_m [1 - \exp(-t/\tau)] \quad \text{va} \quad \sigma - \sigma_m = (\sigma_0 - \sigma_m) \exp(-t/\tau) \quad (4.21)$$

Odatda turli tizimlarda muvozanat holatga erish vaqti turlicha bo'ladi. Masalan, suyuqliklarda relaksatsion jarayonlar tezligi xuddi ularning qovushoqligi kabi molekulalararo ta'sirlashish energiyasi va issiqlik harakati nisbatiga bog'liqdir. Qovushoqlik qancha katta bo'lsa, relaksatsiya jarayoni shunchalik sekin amalga oshadi, ya'ni relaksatsiya vaqti shunchalik katta bo'ladi. Xona haroratida odatiy quyi molekulyar suyuqliklar relaksatsiya vaqtlari kichik bo'lib,  $\tau \approx 10^{-5} \div 10^{-10}$  s tashkil etadi. Harorat oshirilsa, relaksatsiya vaqti ham kamayadi va aksincha, harorat pasayishi bilan, masalan, kristallanmaydigan suyuqliklar shishalanish holatiga o'tishni boshlaydi va bunda relaksatsiya vaqti keskin oshib ketadi.

Relaksatsiya jarayoni deformatsiyaning kuchlanishga bog'lanishini  $\varepsilon = f(\sigma)$  ifodalashida, kuchlanish oshib borishda olingan bog'lanish grafigi kuchlanish kamayib borishda olingan grafik bilan ustma-ust tushmasligi kuzatilishi mumkin. Bunday farqlanish



*gisterezis effekti* deyiladi. Bu hol polimerlarda quyidagicha amalga oshadi. Polimerga kuchlanish berilsa, uning ta'sir etish vaqtida deformatsiya to'liq amalga oshishga ulgurmaydi va oqibatda deformatsiya miqdori muvozanatli miqdoridan kichik bo'ladi. Shuningdek, polimiyerdan kuchlanish olinsa, vaqt cheklanganligi tufayli deformatsion qayta tiklanish to'liq amalga oshishga o'lgurmaydi va har bir vaqt momentida deformatsiya miqdori muvozanatli miqdoridan katta bo'ladi. Natijada, nomuvozanatli deformatsion o'zgarishlarda kuchlanish – cho'zilish bog'lanish grafiklari bir biriga mos kelmaydi (30-rasm). Bunday bog'lanish halqa hosil qiladi va u gisterezis halqasi deyiladi.



30-rasm. Gisterezis hodisasi grafigi (strelkalar deformatsiya yo'nalshini ko'rsatadi)

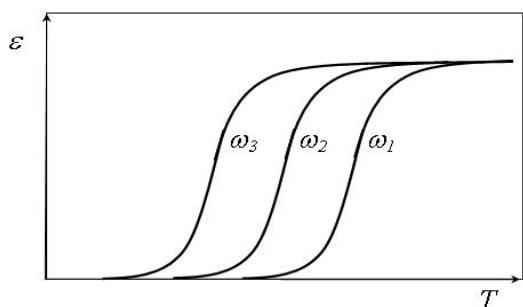
Gisterezis halqasining yuzasi ikki integral yig'indisi ko'rinishida ifodalanishi mumkin.

$$S_n = \int_0^{\epsilon} \sigma d\epsilon + \int_{\epsilon}^0 \sigma d\epsilon \quad (4.22)$$

Gisterezis halqasi yuzasi – o'namunaga kuchlanish ta'sir etganda va kuchlanish olib tashlanganda bajarilgan solishtirma ishlar orasidagi farqdir. Halqasi qancha katta bo'lsa, shunchalik ko'p mexanik energiya sarflanadi. Bu energiya issiqlikka aylanadi va hatto kimyoviy jarayonlarni qisman faollashtirishi ham mumkin.

Kuchlanish o'zgaruvchan bo'lganda, ya'ni u sinusoidal qonun bo'yicha ifodalansa, bir marta deformatsion o'zgarishda bajarilgan solishtirma ish miqdori  $A = \pi \sigma_o \epsilon_o \sin \varphi$  formula orqali aniqlanadi. Agar  $A$  ning miqdori qancha kattalik bo'lsa, kuchlanish va deformatsiya o'rtasidagi farq shunchalik katta bo'ladi. Bunday jarayonlar yuqori elastik polimer materiallarda, masalan, avtomobil shinalarida kuzatilishi mumkin. Bunday holatlarda ham mexanik o'zgarishlar issiqlikka aylanadi. Shu bois deformatsion jarayonni va relaksatsion holatni haroratga bog'liqligini tahlil qilish muhimdir. Buning uchun 31-rasmda kuchlanishning turli chastotalarida deformatsion o'zgarish amplitudasini haroratga bog'liqlik grafiklari keltirilgan. Past haroratlarda, ya'ni shishalanish holatida deformatsiya amplitudasi juda kichik bo'lib, u amaliy jihatdan ta'sir etuvchi kuch

chastotasiga bog'liq bo'lmaydi. Bunda relaksatsiya vaqti deformatsiya vaqtidan ancha katta bo'ladi.



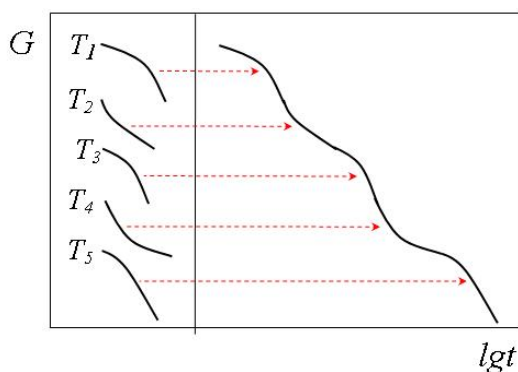
31-rasm. Ta'sir etuvchi kuchning turli chastotalarida ( $\omega$ ) polimerning deformatsion o'zgarish ( $\varepsilon$ ) amplitudasini haroratga ( $T$ ) bo'g'liqlik grafiklari ( $\omega_1 > \omega_2 > \omega_3$ ).

Haroratni oshishi bilan relaksatsiya vaqti kamayib boradi, ya'ni issiqlik harakati tufayli makromolekulyar zvenolarning harakatlanish imkoniyati oshadi. Yuqori haroratlar sohasida, ya'ni yuqori elastiklik holatida zvenolarning relaksatsiya vaqti juda kichik bo'ladi va namunalarga kuch ta'sir etish vaqtida yuqori elastik deformatsiya miqdori muvozanat holatdagi miqdoriga erishishga deyarli ulguradi. Shu tufayli haroratning bu sohasida ham deformatsiya amplitudasi ta'sir etuvchi kuchning chastotasiga bog'liq bo'lmaydi. Ammo har bir polimer uchun shunday harorat sohasi mavjudki, unda relaksatsiya vaqti va deformatsiyani rivojlanish vaqti bir biriga yaqqol bog'liq bo'ladi. Bunday oraliq harorat sohasida, odatda shishasimon holatdan yuqori elastik holatga o'tish ro'y beradigan sohada deformatsiya amplitudasi ta'sir etuvchi kuch chastotasiga ( $\omega_3$ ) keskin bog'langanligi kuzatiladi. Agar kuchni ta'sir etish vaqti relaksatsiya vaqtidan katta bo'lsa, deformatsiya o'zgarish rivojlanishga ulguradi. Agar kuchni ta'sir etish vaqti relaksatsiya vaqtidan kichik bo'lsa, yuqori elastik deformatsiya rivojlanishga ulgurmaydi. Shu bois, ma'lum harorat va ta'sir etuvchi kuch chastotasida ( $\omega_2$ ) polimyerda deformatsiya miqdori uning muvozanatli miqdoriga yaqin bo'ladi. Shu haroratni o'zida va ta'sir etuvchi kuch chastotasi ( $\omega_1$ ) bo'lganda, deformatsiya amplitudasi kichik bo'lib, polimer o'zini shishasimon material kabi tutadi.

g) *Harorat-vaqt superpozitsiya prinsipi.* Yuqoridagi 31-rasmdagi bog'lanish grafiklaridan shuni ta'kidlash mumkinki, chastotani oshishi va haroratni pasayishi bir xilda deformatsiyaga ta'sir etadi. Deformatsiyani hoxlangan bir miqdoriga ham chastotani, ham haroratni o'zgartirish orqali erishish mumkin. Bu ma'lum ma'noda harorat va ta'sir etish vaqtini ekvivalent ekanligidan dalolat beradi. Bu hol *harorat-vaqt superpozitsiya* prinsipini qo'llanishiga asos bo'lgan.

Buning asosida polimerning mexanik xossasini ta'sir etuvchi kuchning juda keng diapazondagi chastotalari doirasida, hatto laboratoriya sharoitida o'lchab bo'lmaydigan chastotalarda ham aniqlash mumkin bo'ladi. Bunga erishish uchun turli haroratlarda chastotalarni nisbatan tor diapazonlarida deformatsion o'zgarishlarni aniqlash bo'yicha tadqiqotlar o'tkaziladi. So'ngra chastota va haroratni ta'sir etishining ekvivalentlik printsipiga asosan berilgan harorat miqdorlari qamrab olgan ta'sir etuvchi chastotalarning keng sohasida ifodalovchi umumlashtirilgan bog'lanish grafigini tuziladi.

Bunga misol qilib, 32-rasmdagi polimerning kuchlanish relaksatsiya uchun harorat-vaqt superpozitsiya prinsipini grafigini keltiramiz. Bunda kuchlanish relaksatsiya grafiklari turli haroratlarda ( $T_1 < T_2 < T_3 < T_4 < T_5$ ) aniqlangan (*chapda*). Har bir haroratga to'g'ri keladigan grafik bo'lagi yoki qismi *siljish faktori* yoki *keltirish parametri* ( $a_T$ ) deb yuritiladi.



32-rasm. Polimerning kuchlanish relaksatsiyasini umumlashtirilgan grafigi:

- chapda, turli haroratlarda polimerning kuchlanish relaksatsiyasi grafigi;
- o'ngda, umumlashgan grafik.

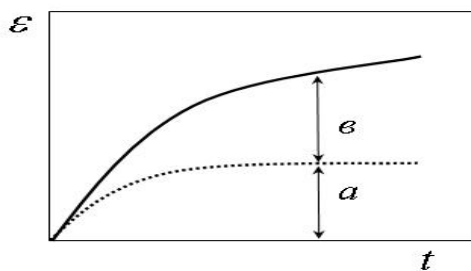
Harorat-vaqt superpozitsiya prinsipiga binoan kuchlanish relaksatsiya grafiklari  $lgt$  bo'ylab surilib, uchma-uch va ketm-ket ulanib umumlashtirilgan yagona grafikka aylantiriladi (*o'ngda*). Bunda siljish faktori  $a_T$  birlamchi yaqinlashishda  $T$  haroratdagi polimerning relaksatsiya vaqtini, uning  $T_o$  vaqtdagi relaksatsiya vaqtiga nisbati bilan aniqlanadi:

$$lga_T = lg(\tau_T/\tau_{T_o}) \quad (4.23)$$

Shunday qilib, keltirish parametrini haroratga bog'liqligi polimerning relaksatsiya vaqtini haroratga bog'liqligini ifodalaydi. Xullas harorat-vaqt superpozitsiya prinsipi katta amaliy ahamiyatga ega bo'lib, u polimerlarning mexanik xossalari haqida ma'lumot beradi. Ushbu prinsip asosida polimer materiallarning kelgusi 50 yillik davomida mexanik xossalari qanchalik o'zgarib borishini tahlil qilinish mumkin. Masalan, polietilen quvurlarning uzoq mustahkamligi shu prinsip boyicha aniqlanadi.

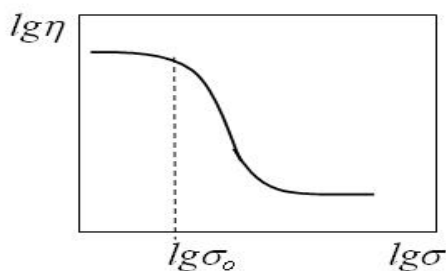
### 4.3. Amorf polimer qovushoq-oquvchanligi

Qovushoq-oquvchanlik holatida polimerlar tashqi kuchlar ta'sirida qaytmas deformatsion o'zgarishlar namoyon qiladi. Shu bilan bir qatorda qovushoq oqimda hamma vaqt qaytar deformatsiyalar ruy beradi va buning vujudga kelishiga asosiy sabab oqish jarayonida makromolekulalarning konformatsion o'zgarishlarini muvozanatli holatidan og'ishidir. Masalan, polimerning qovushoq-oquvchanlik holatida doimiy kuchlanish ta'sir etayotgan bo'lsa, dastlab uning deformatsiyalanish tezligi nobarqaror, keyin esa deformatsiya vaqtga bog'liq bo'lmay qoladi (33-rasm).



Barqarorlikka erishish yuqori elastik deformatsiya rivojlanishini relaksatsion jarayoni tugaganligini anglatadi. Deformatsiyaning keyingi bosqichda rivojlanishi faqat qovushoq-oquvchanlik bilan bog'liq bo'ladi. Polimerlarni qovushoq-oquvchanlik holatida eng muhim tavsiflari ularni siljishdagi xususiyatlaridir. Oddiy siljishda qovushoq oqim tezligi (tezlik gradienti)  $\dot{\gamma}$  va siljish kuchlanishi  $\sigma$  orasidagi bog'lanish Nyuton qonuni  $\sigma = \eta \dot{\gamma}$  bo'yicha aniqlanadi, bunda  $\eta$  - proporsionallik koeffitsienti bo'lib, *qovushoqlik* deyiladi. Doimiy haroratda qovushoqlik deformatsiyalanish rejimiga bog'liq bo'lmasligi mumkin. Bu sharoitni qoniqtiruvchi oqim rejimlarini namoyon qiluvchi tizimlar ichida Nyuton suyuqliklari ham bo'lib, ular asosan quyi molekulyar birikmalardir. Bunday tizimlarda issiqlik harakati tufayli uzluksiz ravishda qayta tiklanish shunchalik tez amalga oshadiki, tashqi kuchlar yetarli darajada o'zgarishlarga sodir bo'lishiga ta'sir qilishga ulgurmaydi. Ammo, issiqlik harakati suyuqlikning strukturasi o'zgarishiga siljish maydonichalik ta'sir ko'rsatishi mumkin. Bunda kuchlanishni siljish tezligiga nisbati *effektiv qovushoqlik* bo'lib, u deformatsiyalanish rejimiga bog'liq bo'ladi. Bunday deformatsion rejimlarda qovushoqlikning siljish kuchlanishi va siljish tezligiga bog'liqligi *qovushoqlik anomaliyasi* deyiladi.

Polimerlarning oqish tezligini ( $\gamma$ ) kuchlanishga ( $\sigma$ ) bog'liqligi o'lchash polimer tizim uchun qovushoqlik anomaliya effekti tavsifli ekanligini ko'rsatadi, ya'ni bunda kuchlanish ortib borishi bilan qovushoqlikni egri chiziqli tarzda kamayishi amalga oshadi (34-rasm). Deformatsiya tezligini kichik miqdorlarida polimerning qovushoqligi asimptotik tarzda cheklanma miqdoriga yaqinlashadi va *eng katta (boshlang'ich) nyuton qovushoqligi* ( $\sigma_0$ ) deyiladi.



34-rasm. Polimerning qovushoqligini ( $lg \eta$ ) siljish kuchlanishiga ( $lg \sigma$ ) bog'liqlik grafigi

Qovushoqlikni anomaliya effekti deformatsiyalanish jarayonida ruy beradigan kompleks strukturaviy o'zgarishlar bilan bog'liqdir. Bu kabi deformatsion o'zgarishlarga, avvalom bor, makromolekulalararo bog'lar asosida shakllangan fazoviy to'rsimon tuzilishni parchalanishi kiradi.

Polimerlarning qovushoqligi haroratga kuchli bog'liq bo'ladi. Yuqori haroratlarda, ya'ni polimerning shishalanish haroratidan ancha yuqorida qovushoqlikni haroratga bog'liqligi eksponensial qonun bo'yicha va jarayon qovushoq oqimning faollik energiyasi bilan tavsiflanadi.

Polimerning molekulyar massasi oshishi bilan, ya'ni ma'lum bir kritik molekulyar massaga erishilganda qovushoq oqimning faollik energiyasi molekulyar massadan bog'liq bo'lmay qolish hollari kuzatiladi. Bu hol oqimda makromolekulaning harakatlari alohida olingan qismlarining diffuziyasi tufayli ruy beradi. Bunda chiziqli polimerning qovushoq oqim faollik energiyasi elementar zvenolarning kimyoviy tuzilishiga bog'liq bo'ladi va zanjirning qattiqligi oshgan sayin faollik energiyasi ham oshadi.

Nazariy hisoblashlar va eksperimental natijalar asosida olib borilgan tahlillar polimerlarning qovushoqligini molekulyar massaga bog'liqligi ikki qismdan iborat bo'lishi ko'rsatgan. Molekulyar massasi kichik bo'lgan polimerlar uchun  $\eta \sim M$  shart bajariladi. Ammo molekulyar massaning oshishi ma'lum kritik miqdordan oshganda, molekulyar massa uzluksiz tarzda qovushoqlikka ta'sir etadi. Bu sohada quyidagi shart bajariladi:  $\eta \sim M^{3,5}$ . Zanjir uzunligi

qancha katta bo'lsa, shunchalik ko'p molekulalararo siljish bo'yicha o'zaro muvofiqlashishi talab etiladi.

Polimerlarning shishalanishi, xuddi quyi molekulyar moddalardagidek zvenolarni o'zaro ta'sirlashish energiyasi (ichki- va molekulalararo) va issiqlik harakati energiyasi orasidagi munosabatga bog'liqdir. Tizimda haroratning pasayishi bilan issiqlik harakati energiyasi ( $kT$ ) ham kamayib boradi va ma'lum bir miqdorgacha kamayganda ichki va molekulalararo ta'sirlashishlarni yengib o'tishga yetarli bo'lmay qoladi. Bunday hol shishalanish holatiga tavsiflidir.

### Nazorat savollari

1. Polimerlarning amorf holati qanday ifodalanadi?
2. Nima uchun polimerlar gaz holatida bo'la olmaydi?
3. Suyuq va qattiq holatlarda molekulalarning zichligi bir xil bo'ladimi?
4. Fazaviy-agregat, fizik va relaksatsion holatlar bir biri bilan qanday bog'langan?
5. Amorf holatda yaqin tartib vujudga kelishida domen funksiyasi nimadan iborat?
6. Polimerlarning amorf holatining Yeya modeli nimani anglatadi?
7. Polimerlarda shishalanish holati qanday amalga oshadi?
8. Amorf polimerlarning termomexanik grafigi nima?
9. Polimerlarning shishalanish, yuqori elastiklik va qovushoq-oquvchanlik holatlari bir biri bilan qanday bo'g'langan?
10. Tikilgan amorf polimerlar uchun termomexanik bog'lanish grafigi qanday ko'rinishga ega?
11. Qovushoq-egiluvchanlik va qovushoq-oquvchanlik qanday farqlanadi?
12. Polimerlarni uzoq muddatliligi nima?
13. Harorat – vaqt superpozitsiya prinsipi nimani ifodalaydi?
14. Amorf polimerlar qanday fizik holatlarni namoyon qiladi?
15. Gisterezis effekti nima va u qanday namayon bo'ladi?



## V BOB. POLIMERLANISH TERMODINAMIKASI

### 5.1. Polimerlanish jarayonida entalpiya va entropiya o'zgarishi

**Tayanch iboralar:** *entalpiya, entropiya, termodinamika, ichki energiya, konversiya.*

Monomerlarning reaksiya qobiliyatini baholashda termodinamik yoki kinetik usullardan foydalanish mumkin. Bunda  $\Delta G, \Delta H, \Delta S$  kabi termodinamik xarakteristikalar katta ahamiyatga ega. Vinil monomerlarning polimerlanishi ekzotermik jarayon bo'lib, monomer  $\pi$ -bog'larning polimer  $\sigma$ -bog'lariga aylanishi issiqlik ajralib chiqishi bilan sodir bo'ladi. Ideal holatda bu issiqlik 94 kDj/molga teng. Ko'pchilik monomerlarning polimerlanish issiqligi bu qiymatdan kam bo'ladi.

Bunga monomerdan polimerga o'tishda elektron bulutlarining tutashuv energiyasining yo'qolishi va monomerdagi o'rindoshlar (yondosh guruhlar)ning sterik (fazoviy) effekti sabab bo'lishi mumkin. Demak, umumiy holda

$$-\Delta H = 94 \cdot Q_{\text{tutash}} - Q_{\text{sterik}} \quad (5.1)$$

yozish o'rinli bo'ladi.

Ba'zi hollarda sterik effektini yengish uchun energiya qiymati shu qadar katta bo'ladiki, oqibatda polimerlanish termodinamik jihatdan mumkin bo'lmay qoladi. Umuman termodinamika asoslariga binoan to'yinmagan birikmalarning polimerlanishi energetik jihatdan afzal jarayon hisoblanadi.

Termodinamika nuqtai nazaridan polimerlanishda sistemaning erkin energiyasi  $\Delta F$  ning qiymati qancha kichik bo'lsa, monomer shunchalik reaksiya faol bo'ladi.

$$\Delta F = \Delta H - T \Delta S \quad (5.2)$$

tenglamadan aniqlanadigan  $\Delta F$  qiymati polimerlanishda issiqlik effekti  $\Delta H$  qancha katta va entropiya ortsa, shuncha yuqori bo'ladi, chunki monomer molekulalarining makromolekulaga birikishi ular tomonidan ba'zi erkinlik darajalarining yo'qolishiga olib keladi, polimerlanish sistema entropiyasining kamayishi bilan sodir bo'ladi. Boshqacha qilib aytganda, (5.2) formula bilan aniqlanadigan erkin energiyaning o'zgarishi polimerlanishda manfiy qiymatga ega, chunki  $T\Delta S$  hadining manfiy qiymati  $\Delta H$  ning manfiy qiymatidan kichikdir.

Ko'pchilik polimerlanish reaksiyalari ma'lum bir haroratda qaytar bo'lib qoladi. Demak, polimerlanish va depolimerlanish jarayonlariga quyidagi muvozanat sxemasini yozish mumkin:



bu yerda  $k_p$  - zanjir rivojlanish reaksiyasining tezlik konstantasi;  $k_{dep}$  - teskari reaksiyaning tezlik konstantasi.

Harorat ko'tarilishi bilan depolimerlanish tezligi ortadi va ma'lum bir haroratda ( $T_{yuk}$ ) polimerlanish va depolimerlanish tezliklari teng bo'lib qoladi. Polimerlanish–depolimerlanish muvozanati quyidagi izoterma bilan xarakterlanadi:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln K \quad (5.4)$$

$\Delta G^0$  - standart holatdagi monomer va polimerning erkin energiyasi. Muvozanat holatida  $\Delta G = 0$  bo'lgani uchun

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0 = -RT \ln K \quad (5.5)$$

Muvozanat konstantasi  $k_p / k_{den}$  sifatida quyidagi tenglama bilan aniqlanadi:

$$K = \frac{[M_{n+1}^-]}{[M_n^-][M]} = \frac{1}{[M]} \quad (5.6)$$

(5.5) va (5.6) tenglamalardan foydalanib quyidagilarni hosil qilish mumkin:

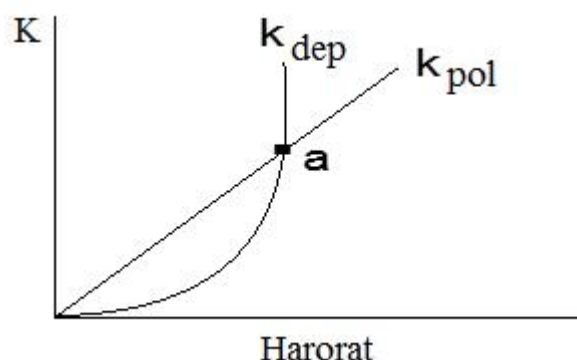
$$T_{yuk} = \frac{\Delta H^0}{\Delta S^0 + R \ln [M]_k} \quad (5.7)$$

$$\lg [M]_k = \frac{\Delta H^0}{RT_{yuk}} - \frac{\Delta S^0}{R} \quad (5.8)$$

bundan

(5.7) va (5.8) tenglamalar polimerlanishning eng yuqori haroratini ( $T_{yuk}$ ) muvozanat holatidagi monomer konsentratsiyasiga ( $[M]_k$ ) ta'sirini ifodalaydi.  $\Delta H^0$  manfiy bo'lganligi uchun haroratning ko'tarilishi polimer bilan muvozanatda turgan monomer konsentratsiyasining ortishiga sabab bo'ladi.

Agar  $\Delta H < 0$  va  $\Delta S < 0$  bo'lsa,  $T_{yuk}$  dan yuqori haroratlarda polimerlanish amalda bormaydi. Bunday holda  $T_{yuk}$  yuqori harorat deyiladi.



35-rasm. Muvozanat konstantasining haroratga bog'liqligi.

Shunday qilib muvozanat vaqtidagi harorat (35-rasmida a nuqta) yuksak harorat deb ataladi. Yuksak haroratda  $\Delta Z$  nulgga teng bo'lgani uchun

$$T_{\text{yok}} = \frac{\Delta H}{\Delta S} \quad (5.9)$$

$\Delta H$  va  $\Delta S$  kattaliklar tajribadan topilishi mumkin. Ko'pchilik monomerlar uchun yuksak harorat  $200^{\circ}\text{C}$  dan yuqori. Masalan, stiro'l uchun yuksak harorat  $300^{\circ}\text{C}$  atrofida bo'lsa, metilmetakrilat uchun  $220^{\circ}\text{C}$ ,  $\alpha$  - metilstiro'l uchun esa  $61^{\circ}\text{C}$ . Bu monomerlar ko'rsatilgan haroratlardan yuqorida polimer hosil qilmaydi.

## 5.2. Monomer tuzilishining polimerlanishga ta'siri

To'yinmagan birikmalarning polimerlanish qobiliyati qo'shbog'larning joylanishi, o'rindoshlarning tabiati va soniga bog'liq. Bunday birikmalar polimerlanishining umumiy qonuniyatlari birinchi marta S.V. Lebedev tomonidan ko'rsatib berildi.

Termodinamik jihatdan monomerning polimerlanishi erkin energiyaning kamayishi bilan boradi:

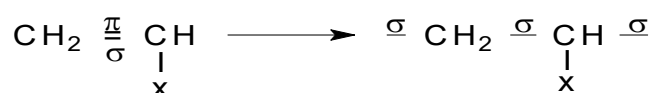
$$\Delta F = \Delta H - T\Delta S \quad (5.10)$$

bu yerda  $\Delta F$  -sistema erkin energiya'sining o'zgarishi;  $\Delta H$  -sistema entalpiyasining o'zgarishi, u reaksiya issiqlik effektining teskari belgisi bilan olingan qiymatiga teng ( $\Delta H = -Q$ );  $\Delta S$  -sistema entropiyasining o'zgarishi.

Yuqorida ta'kidlanganidek polimerlanish jarayoni sistema entropiyasining kamayishi bilan boradi;  $+27^{\circ}\text{C}$  haroratda entropiya qiymati 7,5–10 kkal/molni tashkil qiladi. Bunga binoan polimerlanish jarayoni reaksiyaning issiqlik effekti 7,5 – 10 kkal/mol dan yuqori qiymatlardagina boradi.

To'yinmagan uglevodorodlar polimerlanganida bitta qo'shbog'

uzilib ikkita oddiy C – C bog' hosil bo'ladi va issiqlik ajralib chiqadi.



$\pi$  - bog'ning uzilishi hisobiga ikkita  $\sigma$  - bog' hosil bo'ladi.

C=C bog' energiyasi 145,5 kkal/mol va C–C bog' energiyasi esa 84,2 kkal/mol bo'lgani uchun ularning farqi reaksiyaning issiqlik effekti qiymatini belgilaydi:

$$84,2 - 145,2 = 22,5 \text{ kkal/mol}$$

Ko'pchilik monomerlarning polimerlanish issiqligi bu qiymatdan kichik (4-jadval).

4-jadval

#### Ba'zi monomerlarning polimerlanish issiqliklari

Monomer	Formula	Polimerlanish issiqligi, kkal/mol
Izobutilen	$\text{H}_2\text{C}=\text{C} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	12,8
Metilmetakrilat	$\text{H}_2\text{C}=\text{C} \begin{matrix} \text{COOCH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	13,0
Vinilidenxlorid	$\text{CH}_2=\text{CCl}_2$	14,4
Metakril kislota	$\text{H}_2\text{C}=\text{C} \begin{matrix} \text{COOH} \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	15,8
Vinilxlorid	$\text{CH}_2=\text{CHCl}$	16-17
Stirol	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$	16,5
Akilonitril	$\text{CH}_2=\text{CH-CN}$	17,3
Butadiyen-1,3	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	17,3
Izopren	$\text{CH}_2=\text{C} \begin{matrix} \text{CH}=\text{CH}_2 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	17,9
Akril kislota	$\text{CH}_2=\text{CH-COOH}$	18,5
Metilakrilat	$\text{CH}_2=\text{CH-COOCH}_3$	18,7

4-jadvaldan ko'rinib turibdiki, monomerlarning polimerlanish issiqligi uning tarkibida funksional guruh tabiatiga bog'liq. Masalan, stirol molekulasida qo'shbog'idagi  $\pi$  - elektronlar benzol halqasidagi

$\pi$  - elektronlar bilan tutash holatda bo'lgani sababli 3,2 kkal/mol, taxminan shuncha energiya sterik omilni yengish uchun energiya yo'qoladi. Izobutilenning polimerlanishida tutashish energiyasi faqat 1 kkal/molni tashkil qilsa, sterik effekt uchun 9 kkal/mol energiya yo'qotiladi. Ba'zi monomerlarda sterik effektga nihoyatda katta energiya sarflanishi sababli, ularning polimerlanishi termodinamika nuqtai nazaridan iloji bo'lmay qoladi.  $(C_6H_5)_2C=CH_2$   $\alpha,\alpha$ -difeniletilen,  $CH_2=CBr_2$ , vinilidenbromid,  $CH_2=CCl_2$  vinilidenyodid kabi etilenning  $\alpha$ -o'rindosh hosilalari polimerlanmasligini sterik effekt bilan tushuntirish mumkin. Monomerlarning polimerlanish kinetikasi ular molekulasining tuzilishiga bog'liq. Olefinlar va diolefinlarning zanjirli polimerlanish tezligi ularning qutblanish darajasi yoki monomer molekulasida elektron zichligining osonlik bilan siljishi (molekuladagi qo'shbog'ning qutblanuvchanligi)ga bog'liq. Molekulaning qutblanish darajasi uning dipol momenti bilan tavsiflanadi (5-jadval).

5-jadval

**Ba'zi to'yinmagan birikmalarning dipol momenti**

Monomer	Formula	Dipol momenti
Etilen	$CH_2=CH_2$	0
Dimetiletilen	$CH_3-CH=CH-CH_3$	0
Propilen	$CH_2=CH-CH_3$	0,35
Stirol	$CH_2=CH-C_6H_5$	0,37
Izobutilen	$\begin{array}{c} H_2C=C-CH_3 \\   \\ CH_3 \end{array}$	0,49
Butadiyen-1,3	$CH_2=CH-CH=CH_2$	0
Izopren	$\begin{array}{c} CH_2=C-CH=CH_2 \\   \\ CH_3 \end{array}$	0,38
Xloropren	$\begin{array}{c} CH_2=C-CH=CH_2 \\   \\ Cl \end{array}$	1,42
Vinilxlorid	$CH_2=CH-Cl$	1,44
Akrilnitril	$CH_2=CH-CN$	3,88

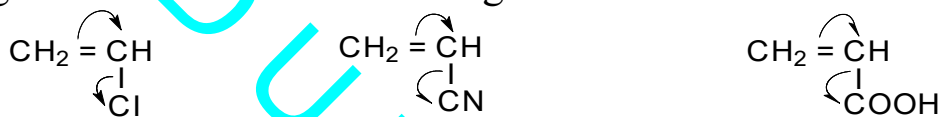
Etilenning qo'shbog'i qutblanmaganligi sababli uning dipol momenti nul bo'ladi. O'rindoshning nosimmetrik ravishda kiritilishi qo'shbog'dagi elektron buluti zichligini o'zgartiradi, bu esa molekulaning qutblanishiga sabab bo'ladi. Masalan, propilen va izobutilendagi metil guruhi elektrondonor o'rindosh bo'lgani uchun elektronlarni metilen guruhning o'rindoshi bo'lmagan uglerod atomi tomon yo'naltirishi oqibatida qo'shbog' qutblanadi:



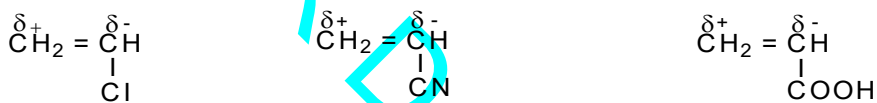
Qutblanish oqibatida o'rindoshli etilen molekulasida bitta uglerod atomi elektron bulutining yuqori zichligiga, ikkinchisi esa past zichlikka ega bo'ladi:



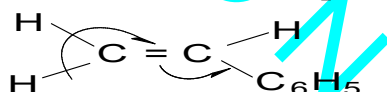
Etilen yoki butadiyen molekulasiga galoid, nitril yoki karboksil kabi qutbli guruhlar kiritilishi ulardagi qo'shbog'ning qutblanganlik darajasini kuchaytiradi. Bu guruhlar elektron aktseptor o'rindoshlar bo'lgani uchun elektronlarni o'ziga tomon tortadi:



Natijada elektronlar zichligi o'rindoshli uglerod atomi tomon siljiydi:



Stirol molekulasi qo'shbog'dagi  $\pi$ -elektronlarning benzol halqasidagi  $\pi$ -elektronlar bilan tutashishi oqibatida qutblangan:



Etilen va butadiyen molekulari qutblanmagan, ammo ular qutbli moddalar ta'sirida oson qutblanadi:



yoki

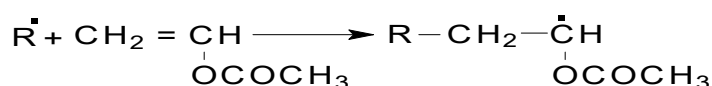


Polimerlanishning initsirlash reaksiyasi tezligi monomerning reaksiyon qobiliyatiga bog'liq. Monomerning qutblanish darajasi ortishi bilan uning reaksiyon qobiliyati va polimerlanishni initsirlash tezligi kuchayadi.

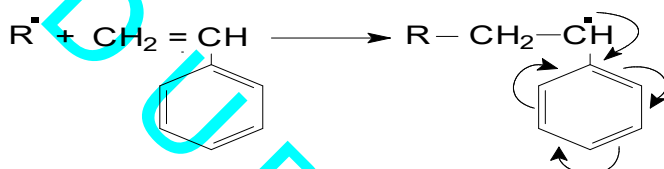
Zanjir rivojlanish reaksiyasi tezligi monomerning reaksiyon qobiliyati va erkin radikal faolligiga bog'liq. Qutblangan monomer molekulasi erkin radikal bilan oson ta'sirlashadi. Shu bilan bir qatorda



tutashish natijasida qutblangan monomerlardan hosil bo'lgan erkin radikallar doimo past faollikni namoyon qiladilar. Bu erkin radikalning faolligi juftlanmagan elektronning mavjudligi bilan tushuntiriladi. Juftlanmagan elektronning boshqa bog'lar bilan tutashishi elektron bulutining yemirilishiga olib keladi, bu esa o'z navbatida radikal faolligini susaytiradi. Shuning uchun yuqori faollikka ega erkin radikallar tutashishdan faollanmagan monomerlardan hosil bo'ladi. Tutashish effekti nulgga yaqin bo'lgan past faol vinilatsetat juda faol erkin radikal hosil qiladi:



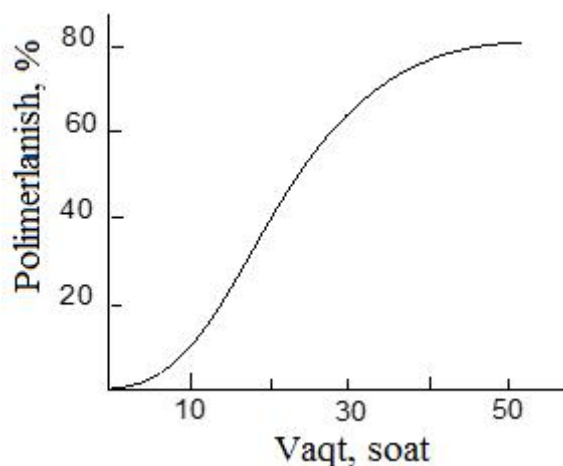
Faol monomer stirol, aksincha, faolmas erkin radikal hosil qiladi:



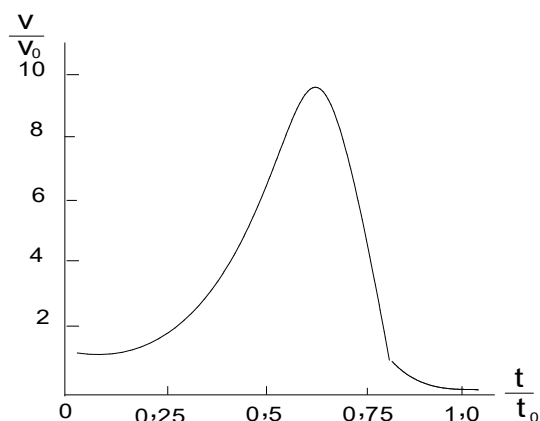
Tutashish effekti monomerning reaksiya qobiliyatiga qaraganda radikal faolligiga ko'proq ta'sir qiladi. Stirol monomeri uchun tutashish termokimyoviy effekti 3,2 kkal/mol, undan hosil bo'lgan radikal 22 kkal/mol. Shu sababli radikal polimerlanishning zanjir rivojlanish reaksiyasi tezligi asosan radikal faolligiga bog'liq.

### 5.3. Chuqur darajali o'zgarishlardagi polimerlanish

Yuqorida ko'rsatib o'tilganidek, agar reaksiya davomida initsiator kontsentratsiyasi o'zgarmasa va uning samaradorligi monomer kontsentratsiyasiga bog'liq bo'lmasa, reaksiya tezligi monomer kontsentratsiyasining birinchi darajasiga mutanosib bo'ladi; ammo ko'pchilik hollarda polimerlanish "massa"da olib borilganda reaksiya tezligining ortib ketishi kuzatiladi, ya'ni reaksiya kinetikasi birinchi tartiblilikdan chetlashadi. O'z-o'zicha bunday tezlashish polimer molekulyar massasining ortishi bilan boradi. O'z-o'zicha tezlashish jarayoni har xil monomerlar uchun turli darajada kuzatiladi. Bu ayniqsa, metilmetakrilatni "massa"da polimerlaganda yaqqol namoyon bo'ladi va reaksiya unumi 50% ga yaqinlashganda reaksiya tezligi dastlabki tezlikka qaraganda 10-15 marta ortib ketadi (36-rasm). Keyingi 37-rasm jarayon davomida reaksiya tezligining nisbiy ortishini yaqqol ko'rsatib turibdi.



36-rasm. Metilmetakrilatning benzoil peroksidi ishtirokida 40°C da polimerlanish kinetikasi



37-rasm. Metilmetakrilatning benzoil peroksidi ishtirokida 60°C da polimerlanish nisbiy tezligining nisbiy davom etish vaqtiga bog'liqligi

Reaksiya unumining ma'lum qiymatlarida polimerlanish tezligining keskin o'zgarishi yoki "gel-effekt" deb nomlanuvchi hodisa  $k_p$  ning ortib ketishi yoki  $k_{uz}$  ning kamayishi bilan bog'liq. Shul'ts<sup>1</sup>, Medvedev, Norrish<sup>2</sup> bilan va Tromsdorfning fikricha bunday tezlashish polimerlanish jarayonida sistema qovushqoqligining ortib ketishi bilan bog'liq. Qovushqoqlik ortishi bilan polimer radikallari diffuziyasi tezligining kamayishi natijasida zarrachalar to'qnashish ehtimolligi kamayadi. Sinchkovlik bilan o'tkazilgan tajribalarning ko'rsatishicha, haqiqatdan ham yuqori unumlarda erkin radikallarning faollik vaqti ortadi va natijada  $k_{uz}$  kamayadi:  $k_p$  kattalik o'z qiymatini deyarli o'zgartirmay saqlaydi. Aniqroq aytiladigan bo'lsa, sistemaning qovushqoqligi oshganda zanjirning uzilish tezligi boshqa elementar reaksiyalar tezligining o'zgarishiga qaraganda birmuncha muhim (3-jadval).

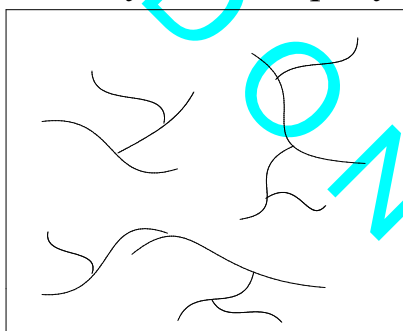
O'z-o'zidan tezlashish stirol, vinilatsetat, metilakrilat polimerlanishida ham kuzatiladi, ammo metilmetakrilatga qaraganda ancha past darajada boradi.

Stirolni "massada" polimerlaganda 20 - 30% dan yuqori unumlarda  $\frac{k_p}{k_{y3}^{0,5}}$  nisbat 3 – 5 marta yuqori bo'ladi.

**Polimerlanish unumi bilan  $k_p$  va  $k_{uz}$  qiymatlarining  
o'zgarishi**

Monomer	Harorat, °C	$\frac{k_r(35\%)}{k_r(0\%)}$	$\frac{k_{uz}(35\%)}{k_{uz}(0\%)}$	Tezlanish kuzatilgandagi unum, %
Metilmetakrilat	30	1,12	0,007	15-25
Stirol	50	0,67	0,075	~30
Butilakrilat	25	0,20	0,04	-
Vinilatsetat	25	1,2	0,45	40-50

Polimer miqdori ortishi bilan polimer molekulasi orqali zanjir uzatilish reaksiyasining nisbiy qiymati ortadi va bu tarmoqdangan makromolekulalar hosil bo'lishiga olib keladi (38-rasm). Polimer molekulasi orqali zanjir uzatilish reaksiyasi ba'zan o'rtacha massaviy va o'rtacha raqamiy molekulyar massalarni taqqoslash asosida isbotlanishi mumkin, chunki ularning nisbati polimer molekulalarining tarmoqlanganligini xarakterlaydi. Zanjir uzatilish reaksiyasini aniqlashda polimer molekulyar massasi va tarmoqlanganligi aytarli yuqori bo'lmaganida makromolekula uchlaridagi guruhlar tahlilidan foydalanish qulay.



38-rasm. Tarmoqlangan polimer strukturasi.

Polimer molekulasi orqali zanjir uzatilish jarayonlaridan foydalanib blok-sopolimerlar olish mumkin. Bunday usul bilan blok-sopolimerlar olish mumkinligini Karlin hamda Shekspir polimetilmetakrilat ishtirokida p – xlorstirolni polimerlash misolida isbotlab berganlar.

**Nazorat savollari**

1. Polimerlanish jarayonida entalpiya qanday o'zgaradi?
2. Polimerlanish jarayonida entropiya qanday o'zgaradi?
3. Monomer tuzilishi polimerlanish jarayonida qanday ta'sirlashadi?
4. Yuqori jarayonda polimerlanish jarayonini izohlang.

## VI BOB. YUQORI MOLEKULALI BIRIKMALARNING KRISTALL HOLATI

Polimerlar ustmolekulyar tuzilishining shartli ravishda amorf va amorf-kristall tuzilishlarga ajratilishi yuqorida ta'kidlangan edi. Ularning turli xil, jumladan, monokristall, lamella, sferolit, fibrilla kabi shakllari mavjuddir. Orientirlangan polimerlar tizimlari asosan fibrillyar ustmolekulyar tuzilishga ega bo'ladi. Kristall holatda polimerlar *uzoq tartibli* tuzilishga ega bo'ladi, ya'ni bir necha o'nlab, yuzlab zvenolar bir xil geometrik holatda joylashib, o'zaro bir xil kuchlar bilan ta'sirlashib ustmolekulyar tuzilish hosil qiladi. Kristall qismlarning o'lchami polimerning kontur uzunligidan bir necha marta kichik va elementar zvenolar o'lchamidan bir necha yuz yoki ming marta katta bo'ladi. Shuning uchun ham bitta polimer molekulasini bir necha kristall yacheykalar tarkibida bo'lishi mumkin. Kristall tuzilish ichida makromolekulyar zanjirlar konformatsiyasining o'zgarishi cheklangan bo'ladi.

### 6.1. Polimerlar kristallanishining umumiy shartlari

**Tayanch iboralar:** *kristall va amorf polimerlar, oriyentatsiya, suyuqlanish, kristallik darajasi.*

Umuman olganda, polimerlar kristallanishi uchun kamida quyidagi shartlarning bajarilishi talab etiladi:

- birinchisi va asosiysi polimer regulyar tuzilishga, ya'ni zanjirdagi barcha zvenolar va yon qo'shimcha birikmalar (atomlar, guruhlar) aniq bir tartibda joylashgan bo'lishi kerak. Aynan ushbu joylashish tartibi uzoq tartibli ustmolekulyar tuzilishga olib keladi;

- ikkinchi muhim zaruriy shart makromolekulalararo ko'ndalang bog'lar hosil qilish uchun ular bir-biriga etarli darajada *orientatsion* zich joylashish imkoniyatiga ega bo'lishi lozim. Makromolekulalar sharsimon shaklda bo'lsa, ular osongina eng yuqori darajada zichlashib geksagonal joylashadi va o'zaro bog'lanish imkoniyati oltiga teng bo'ladi. Yirik yon bog'lar yoki tarmoqlar bo'lsa, ularning kesimi kuchli asimmetrik bo'ladi. Bunday makromolekulalarni zich joylashtirish ancha murakkab bo'lib, kristallanishi qiyin amalga oshadi;

- uchinchisi, polimerlarning kristallanishi uchun o'ziga xos talab

bo'lib, unga muvofiq makromolekula kristall yacheykasiga kirishi yoki bunday yacheykani hosil qilishi uchun ma'lum egiluvchanlikka ega bo'lishi lozim. Egiluvchanligi nisbatan yuqori bo'lgan polimerlar osongina kristallanadi. Egiluvchanlikning oshishiga issiqlik harakati, ionlashish, konformatsion o'zgaruvchanlik kabi omilar kuchli ta'sir ko'rsatadi. Bu ayniqsa, qattiq tuzilishga ega makromolekulalarni egiluvchan holatga o'tkazib kristallanish jarayonini amalga oshirish muhim ahamiyatga ega bo'ladi;

- to'rtinchisi, makromolekulalararo bog'larning hosil bo'lishi uchun elementar zvenolarda tegishli va zaruriy atom yoki elementar guruhlar yetarli darajada mavjud bo'lishi lozim. Bunday bo'lsa, makromolekulalar orientirlanib jipslashganda kristall yacheyka va panjaralarni hosil qiladi.

Odatda, makromolekulalar to'liq kristallanmaydi, chunki, ularni parallel tarzda orientatsiyalangan holatga o'tkazish va regulyar qismlarini bir-biriga ideal holda zich joylashtirib kristallanish jarayonini olib borish nihoyatda murakkabdir. Shu tufayli polimerlar ustmolekulyar tuzilishining ma'lum bir qismi amorf (*shaklsiz*), ya'ni kristallanmagan holatda bo'ladi.

## 6.2. Polimerlar kristallanishining termodinamik asoslari

Umumiy termodinamik kriteriyalarga muvofiq o'z-o'zidan boradigan jarayonlarda, jumladan kristallanishda ikkita *termodinamik shart* bajariladi:  $\Delta H < 0$  va  $\Delta T > 0$ . Bunda  $\Delta H < 0$  shartning amalga oshishi polimer tuzilishiga bog'liq ikki shartning bajarilishini talab qiladi. Birinchidan, polimer zanjirining *muntazam tuzilishi* bo'lib, u uch o'lchamli ketma-ketlikga ega kristall panjara hosil qilishga imkon bermaydi. Ikkinchidan, kristall panjara *makromolekulalarning zich jipslashishidir*. Bu makromolekulalarning uzunligi bo'ylab energetik jihatdan cheklanmagan, bir o'lchamli ketma-ketlikdagi konformatsiyaga ega bo'lishi bilan bog'liq bo'lib, molekulyar zvenolarning kristall panjarada zich joylashishini ta'minlaydi. Ko'pchilik kristallanuvchi polimerlar uchun molekulyar jipslashish koeffitsienti (yacheykadagi makromolekulyar zvenolarining xususiy hajmining yacheyka hajmiga nisbati)  $0,62 \div 0,67$  atrofida bo'ladi.

Polimerlarning o'ziga xos jihatlardan biri ularni yuqori elastik holatida cho'zilganda va orientirlanganda kristallanishi mumkinligidir.

Bunday jarayonni amalga oshishi izotrop holatdagi makromolekulalar uchun termodinamik jihatdan kristallanishni ta'qiqlanganlini anizotrop, ya'ni orientatsion tartiblangan holatida imkoniyati vijudga kelishi va qulay bo'lishidir. Yuqori elastik deformatsion cho'zishda makromolekulyar zanjirlar yoyilib rostlanadi va konformatsion rostlangan to'plami makromolekulalararo bog'lar hosil qilib birikadi. Natijada amorf fazaning entropiyasi kamayadi, va aksincha, kristallanish entropiyasi oshadi.

Ma'lum haroratda orientirlanmagan amorf polimer uchun kristallanish jarayoni amalga oshirilsa Gibbs energiyasining o'zgarishi quyidagicha ifodalanadi:

$$\Delta G_{kr} = \Delta H_{kr} - T\Delta S_{kr} \quad (6.1)$$

Entropiya hadi  $T\Delta S_{kr}$  ning orientatsiya tufayli oshishi  $\Delta G$  ishorasining o'zgarishiga olib keladi va bu kristallanishning termodinamik jihatdan qulay bo'lishiga sabab bo'ladi. Orientirlovchi ta'sirning olinishi hosil bo'lgan kristallning suyuqlanishini va yuqori qayishoq deformatsion relaksatsiyani vujudga keltiradi.

Real kristall fazaning Gibbs energiyasi  $\Delta G_{kr}$  quyidagicha baholanadi:

$$\Delta G_{kr} = (G^\infty)_{kr} + \sigma s + \gamma \quad (6.2)$$

bu yerda  $(G^\infty)_{kr}$  - ideal kristall fazaning Gibbs energiyasi;  $\sigma$  - sirti taranglik energiyasi;  $s$  - kristall sirti;  $\gamma$  - tuzilishning hajmiy nuqsonlarini inobatga oladigan qo'shimcha.

Kristall fazaning mavjud bo'lishi, uni hosil qiluvchilarining solishtirma sirti kichikroq bo'lganda termodinamik jihatdan qulay ekanligi (6.2) tenglamadan ko'rinib turibdi. Ideal hollarda bu monokristallning hosil bo'lishiga olib keladi. Quyi molekulyar birikmalarda monokristallar o'lchami bir necha millimetrlargacha yetishi mumkin. Ammo polimerlarda bunday o'lchamli monokristallar hosil bo'lishiga, ularni uzun zanjir tuzilishi, ya'ni qatlangan zanjirlar kristallanishini amalga oshishi to'sqinlik qiladi. Zanjirning qatlanishi natijasida hosil bo'lgan monokristallar o'lchami odatda  $10 \text{ nm}$  dan oshmaydi. Bu holat termodinamik va kinetik nazariyalar asosida tushuntiriladi.

Termodinamik nazariyaga muvofiq kristall panjaraga kirgan polimer zvenolarning ko'ndalang tebranish amplitudasi oshadi, natijada molekulalararo ta'sirlanish susayadi va zanjir bo'yicha



kristallanishning davom etishi termodinamik noqulay bo‘ladi. Bunda kristallanish uchun haroratini pasaytirishni talab etadi. Oqibatda suyuqlanish harorati ( $T_{sq}$ ) va kristallanish haroratlari ( $T_{kr}$ ) o‘rtasidagi farq kattalashadi.

Kinetik nazariya kristallitlarning erishgan o‘lchamini ularning kurtaklari o‘lchamiga nisbatan baholashga asoslangandir. Kristallanish ma’lum haroratda amalga oshganligi uchun muvozanat holatda real kristall suyuqlanishining Gibbs energiyasi  $(G^\infty)_{kr} = 0$  bo‘ladi. Bunga muvofiq

$$\Delta H_{sq}^\infty - T_{sq} \Delta S_{sq}^\infty = \sigma s - \gamma \quad (6.3)$$

ya’ni

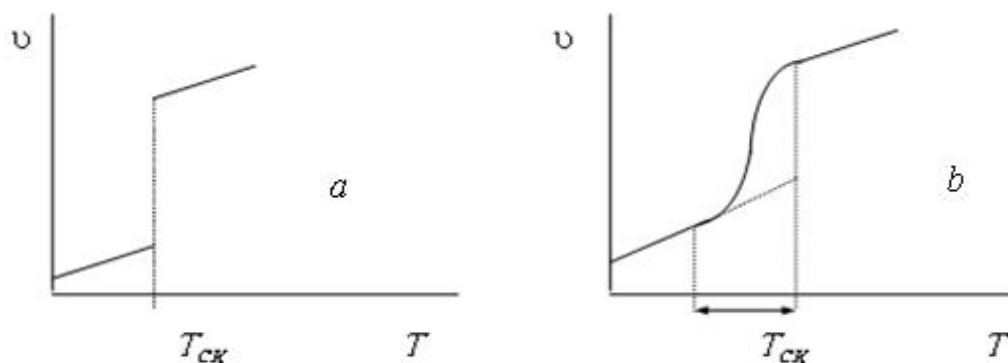
$$T_{sq} = (\Delta H_{sq}^\infty - \sigma s - \gamma) / \Delta S_{sq}^\infty \quad (6.4)$$

bu yerda  $\Delta H_{sq}^\infty$  va  $\Delta S_{sq}^\infty$  ideal muvozzantli kristallning entalpiya va entropiyasi;  $T_{sq}^\infty = \Delta H_{sq}^\infty / \Delta S_{sq}^\infty$  - muvozzantli suyuqlanish harorati. Bularga asosan (5.2.4) formuladan quyidagini hosil qilishimiz mumkin:

$$T_{sq} = T_{sq}^\infty (1 - 2\sigma_l / \Delta H_{sq}^\infty L \rho) \quad (6.5)$$

bu yerda  $L$  - kristall qalinligi va  $\rho$  - kristall zichligi.

Polimerlar uchun  $\sigma$ ,  $s$ ,  $\gamma$  parametrlar miqdorlari ancha kichik va muvozzant holatidagi suyuqlik jarayonida ularni inobatga olmaslik ham mumkin. Ammo bu parametrlar past molekulyar birikmalar va polimerlarni fazaviy o‘tishlarida solishtirma hajmining turlicha bo‘lishiga olib keladi, ya’ni polimerlarda  $T_{sq}$  ma’lum soha bilan ifodalanadi (39-rasmga qarang). Polimerlarda fazaviy o‘tishlar kinetik asosga ega, ya’ni kristallanish jarayoni ma’lum vaqt davomida amalga oshadi. Bu polimerlarning *kristallanish kinetikasi* deb yuritiladi va ikki bosqichni, ya’ni *kristallanish kurtagina* hosil bo‘lishi (dastlabki faza ichida yangi fazani vujudga kelishi) va *kristallning o‘sishini* o‘z ichiga oladi.



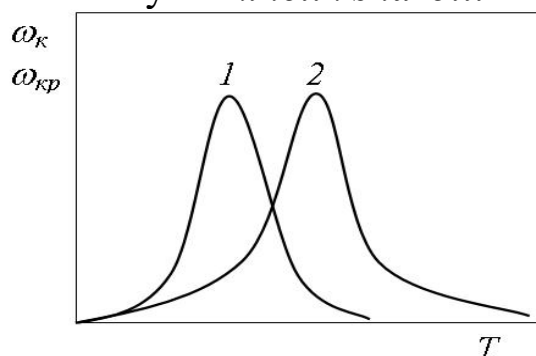
39-rasm. Solishtirma hajmning haroratga bog'liqligi:

*a* - quyi molekulyar birikma; *b* - yuqori molekulyar birikma.

Polimerlar uchun gomogen va geterogen kurtaklarning hosil bo'lishi mavjuddir. Birinchi holda suyultma yoki eritmada statistik fluktuatsion zichlik bilan jadallashtiriladi. Ikkinchi holda esa har xil qo'shimcha yoki initsiatorlar yordamida kristallanish amalga oshiriladi.

### 6.3. Polimerlar kristallanishining kinetikasi

Kristallanish kurtagining hosil bo'lish tezligi ( $\omega_k$ ) maksimum miqdori suyuqlanish va shishalanish haroratlari o'rtasiga mos keladi (40-rasm). Shuningdek, kristallanishning o'sish tezligi ( $\omega_{kr}$ ) ham shu harorati oralig'ida eng yuqori miqdorlarga erishadi, ammo ozgina yuqori harorat tomon siljigan bo'ladi. Kristallanishning kinetikasini baholashda bu ikki tezlik umumiy bir tezlik sifatida olinadi va uning maksimum miqdori  $T^{\infty}_{sq} = (0,8 \div 0,87)T_{kr}$  ga to'g'ri keladi. Bu kristalizatsiyani *kinetik sharoiti* deyiladi va  $T \leq T^{\infty}_{sq}$  da amal qiladi.



40rasm. Kristallanish kurtagining hosil bo'lishi (1) va kristallning o'sishi (2) tezliklarini haroratga bog'liqligi

Polimerlar kristallanishining izotermik kinetikasi umumiy holda Kolmogorov-Avrami tenglamasi bilan ifodalanadi:

$$\theta = 1 - \exp(-kt^n) \quad (6.6)$$

bu yerda  $\theta$  - kristall fazaning  $t$  vaqtdagi hajmiy ulushi;  $k$  - kristallanish

tezligining samarali doimiysi;  $n$  - o'sayotgan kristall zarrachaning shakli va hosil bo'lish usulini ifodalovchi parametr.

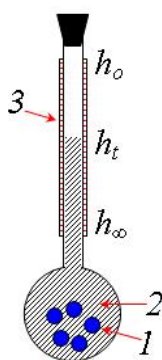
Tajribalar asosida kristallanish kinetikasini o'rganishda dilatometriya usuli keng qo'llaniladi. 41-rasmda dilatometr chizmasi keltirilgan. Ushbu jihozda polimerning kristallanishi uchun termodinamik sharoit yaratilgandan so'ng vaqt ( $t$ ) davomida yangi shakllanadigan kristall fazaning ( $1$ ) hajmi nazorat qilinadi. Buning uchun inert muhit simob ( $2$ ) hajmining o'zgarishi (odatda kichrayishi) maxsus shkala ( $3$ ) orqali qayd etiladi, ya'ni simobni naychadagi dastlabki ( $h_0$ ), oxirgi ( $h_\infty$ ) va ixtiyoriy  $t$  vaqtdagi ( $h_t$ ) sathlari o'lchab boriladi. Natijalar Avramining quyidagi ko'rinishga keltirilgan formulasi orqali hisoblanadi:

$$(h_t - h_\infty)/(h_0 - h_\infty) = \exp(-kt^n) \quad (6.7)$$

Agar naychani diametri  $d$  ma'lum bo'lsa, undagi simob hajmi  $V = \pi(d^2/4)h$  ekanligidan  $h$  ni  $V$  ga almashtirish va quyidagiga ifodaga ega bo'lish mumkin:

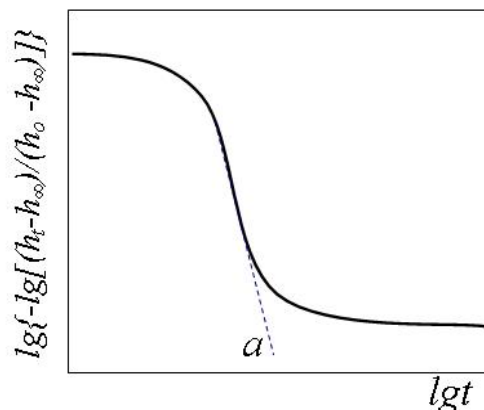
$$(V_t - V_\infty)/(V_0 - V_\infty) = \exp(-kt^n) \quad (6.8)$$

Vaqt davomida dilatometrda o'lchangan natijalarni (41) formula boyicha qayta ishlab va ikki karra logariflab, 42-rasmdagi kabi bog'lanish izotermasi tuziladi. Odatda, izotermaning ordinatasini kesib o'tgan nuqtasidan kristallanish tezligining doimiysi ( $k$ ) va grafikka urinma ( $a$ ) o'tkazish orqali og'ish burchagi tangensidan kristallanish kinetikasining tavsifli parametri ( $n$ ) miqdorini aniqlanadi.



41-rasm. Shisha dilatometr:

1 - polimer eritma  
shakllanayotgan kristall faza; 2 -  
simob; 3 - shkala.



42-rasm. Kristallanish

kinetikasi izotermasi:  $a$  -  
og'ish burchagi urinma  
chizig'i.

Polimerlarning kristallanish mexanizmlarini ifodalovchi  $n$  parametr

miqdorlari va ularga mos keladigan shakllari haqidagi ma'lumotlar 5.1-jadvalda keltirilgan.

5.1-jadval.

Kristallanish kinetikasi parametri  $n$  ning miqdorlari

Strukturaning o'sish xarakteri	Kurtakning hosil bo'lish mexanizmi	
	gomogenli	geterogenli
<i>Uch o'lchamli (shar)</i>	$n = 4$	$3 \leq n \leq 4$
<i>Ikki o'lchamli (halqa)</i>	$n = 3$	$2 \leq n \leq 3$
<i>Bir o'lchamli (tayoqcha)</i>	$n = 2$	$1 \leq n \leq 2$

Kristallanish mexanizmini  $n$  miqdori bilan aniqlash ko'pgina tajribalar orqali isbotlangan. Masalan, tajribaviy ravishda kristallanish mexanizmini, hamda kinetikasini o'rganishda hosil bo'layotgan kristall faza hajmining oshib borishini nazorat qilish muhim amaliy ahamiyatga egadir.

Ustmolekulyar tuzilishga ega bo'lgan polimerlarning kristall va amorf qismlarining mavjudligi hamda ular tuzilishlaridagi farqlar ko'pincha rentgenostrukturaviy tahlil usuli yordamida o'rganiladi. Kristallangan polimerning rentgenogrammasi markazi bir nuqtada bo'lgan va diametrlari har xil hamda bir-biridan aniq va yorqin ajralib turadigan halqalar ko'rinishida bo'ladi. Amorf polimerning rentgenogrammasi bitta yoki ikkita bir-biriga diffuziyalangan, ya'ni aniq ajralmagan va qo'shib ketgan halqalarni ifodalaydi.

#### 6.4. Polimerlar kristall tuzilishining turlari

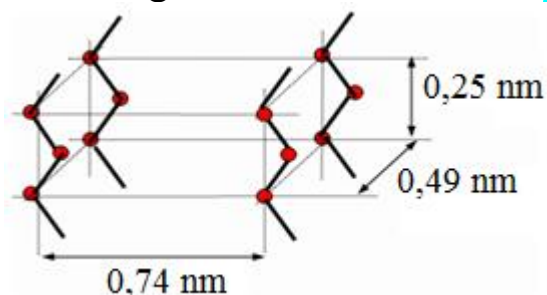
Polimer kristallar panjara va yacheykalarga ega bo'lib, ularning tuzilishini *monorristall*, *parakristall*, *lamella*, *sferolit* va *fibrillalar* kabi turlari mavjuddir.

a) *Kristall panjara va yacheyka*. Makromolekulaning kristallangan qismi *kristall panjara* hosil qiladi. Ushbu panjara paralleliped shaklida bo'lib, unda makromolekulalarning ma'lum bir ketma-ketlikda konformatsion o'zgarishini o'z ichiga olgan qismi *elementar yacheyka* deyiladi. Kristallning elementar yacheykasi **a**, **b**, **c** vektorlar va ular orasidagi  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  burchaklar bilan ifodalanadi. Vektorlar va burchaklar orasidagi munosabatga muvofiq elementar yacheykalar tetragonal, geksagonal, romboedrik, romb, uch qirrali va ko'p qirrali shakllarda bo'ladi. Bu shakllar singoniyalar deyiladi.

Hozircha polimerlar uchun kub shaklidagi singoniya mavjudligi haqida ma'lumot yo'q.

Kristall tuzilishning  $a$ ,  $b$ ,  $c$  vektorlari koordinatalar sifatida ifodalangan panjaraning ixtiyoriy nuqtasi *panjaraning tuguni* hisoblanadi. Panjaraning hech bo'lmaganda uchta tugunidan o'tgan yoki ularni birlashtirgan tekislik *panjara tekisligi* deyiladi. Bu parametr polimerlar uchun juda muhimdir, chunki makromolekulaning uzunligi, uni bir paytning o'zida bir nechta yacheykada bo'lishini ta'minlaydi. Odatda makromolekula yo'nalishi  $s$  vektor yo'nalishi bilan muvofiq keladi deb tanlab olinadi. Buni 43-rasmda keltirilgan polietilen molekulasi uchun ifodalangan elementar yacheyka chizmasida ko'rish mumkin.

Polimer kristallarida makromolekulaning ketma-ketligi ikkita xususiyatga ega bo'ladi. Birinchisi, polimerning ketma-ket takrorlanib keladigan, ma'lum bir konformatsion qismini ifodalaydi. Ikkinchisi esa, monomer zvenoning ketma-ket takrorlanishini belgilaydi. Birinchi va ikkinchi ketma-ketliklar yo'nalishlari bir-biriga mos kelmasligi mumkin.



43-rasm. Polietilen kristalli elementar yacheykasining chizmasi

Quyi molekulyar birikmalar kristallariga qaraganda, polimer kristallarda yuqori darajada hajmiy nuqsonlar ko'proq mavjud bo'ladi va bu hol kristall qismlarni mukammal bo'lmasligi bilan tavsiflanadi. Bunga sabab, birinchidan, makromolekulaning bir xil o'lchamli muntazam qismlarga ega bo'lmasligi va ikkinchidan, kristallanishda zanjirsimon molekulalar bir-biriga yetarli darajada yaqin va qulay joylashishi uchun to'sqinlik qiladigan sterik (geometrik, shakliy, fazoviy) qiyinchiliklar mavjud bo'lishidir. Shuningdek, polimer kristallarning sirti ham nihoyatda nuqsonli va notekisdir. Polimer kristallarining nuqsonlari, undagi o'ziga xos tuzilishlar B. Xozeman modeli asosida atroflicha ifodalangan.

*b) Mono- va parakristallar.* Polimerlarning nuqsonsiz, ya'ni eng yuqori darajada takomil topgan - ideal kristalli *monokristall* deyiladi.

Monokristall yagona kristall panjaradan iborat bo'lib, uning uch o'lchamli yacheykasining faqat bir o'qi yo'nalishi bo'yicha makromolekulalar bir xil parallel joylashadi. Tugunlar orasidagi masofa o'zgarmasdan ular o'rtasidagi burchak o'zgarsa, bunday fazoviy tuzilishga ega bo'lgan polimer tuzilish *parakristall* deyiladi. Polimer kristallaridagi nuqsonlar termodinamik o'tishlar va fazaviy almashishlar sodir bo'ladigan harorat sohasining kengayishiga va mexanik xossalarning o'zgarishiga olib keladi.

*Monokristallar*, odatda, suyultirilgan eritmalar ( $C < 1\%$ ) sekin sovutish yoki muvozanatli erish haroratidan past ma'lum bir izotermik haroratda shakllanadi. Monokristall tashqi ko'rinishi (o'lchami, shakli, tuzilishini muntazamligi) polimerning kimyoviy tuzilishi va kristallanish sharoitiga (harorati, konsentratsiyasi, erituvchining tabiati, sovutish tezligi va sh.k.) bog'liqdir.

c) *Lamella va kristallitlar*. Monokristall, romb shaklidagi ko'p qatlamli sodda plastinka ko'rinishida bo'ladi. Uni odatda *lamella* ham deyishadi. Masalan, polietilenni  $C = 0,01\%$  ksiloldagi eritmasini  $80^\circ\text{C}$  dan asta sekin sovutish orqali monokristalli plastigi shakllantiriladi. Plastikning qalinligi  $10-15\text{ nm}$ , uzunligi esa  $1\text{ mkm}$  dan oshmaydi. Bunda *a* va *b* kristall yacheyka o'qlari rombning uzun va qisqa diagonallariga mos keladi hamda makromolekulalar *c* o'q bo'yicha yo'nalgan bo'lib, ular kristall tekisligiga tik joylashgan bo'ladi.

g) *Sferolit va fibrillalar*. Sferolit deb markazdan radial tarqaluvchi nurlardan tuzilgan sferik simmetrik ravishda tashkil topgan fazoviy tuzilishga aytiladi. Sferolitlar polimerlarning suyultirma va yuqori konsentratsiyali eritmalaridan kristallanishi tufayli hosil bo'ladi. Sferolitlar o'lchami nihoyatda keng masshtabda bo'lib, u bir necha *mikron* dan *millimetr* gacha, ayrim hollarda *santimetr* gacha yetadi. Kristallanishning bu turi polimerlar uchun nisbatan ko'proq tavsiflidir.

Sferolitlar ko'plab fibrillyar yoki plastinkasimon kristallardan tuzilgan bo'lib, ular radial yo'nalishda, bir biriga nisbatan ma'lum tartibda, umumiy markazdan boshlab o'sadi. Makromolekulalar sferolitlarning radiusiga nisbatan tik yoki  $60^\circ$  dan kam bo'lmagan burchak hosil qilgan holda joylashgan bo'ladi. Sferolitlar deyarli barcha kristallanuvchi polimerlarga xos strukturadir. Ular plenklar, plastinka, tolalar, konstruksion polimer materiallar tarkibida uchraydi.

Radial simmetriyaning mavjudligi sferolitlarga anizotropik xossa beradi. Buni yupqa polimer plenklar polyarizatsion nurlar orqali

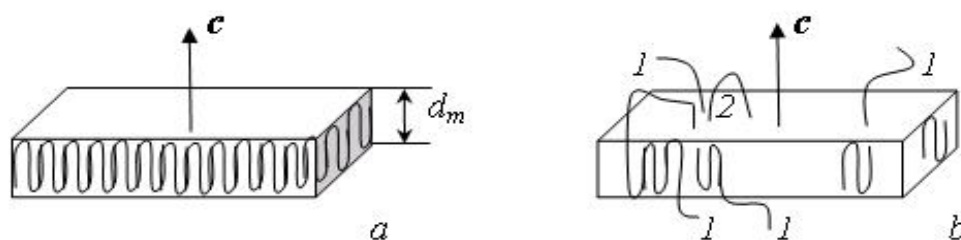


kuzatilganda ko‘rish mumkin. Ularni optik-anizotropik shakliga qarab radial yoki halqasimon sferolitlarga ajratiladi. Optik anizotropiyasi multiya krestiga o‘xshagan namunalar radial sferolit va rang-barang halqalar mavjud bo‘lsa *halqasimon* sferolitlar deyiladi.

*Fibrillalar* - ko‘ndalang o‘lchami nisbatan cheklangan, mikro- va nanometrlarda bo‘lgan, bo‘ylama uzunligi deyarli cheklanmagan va makromolekulalari orientirlangan tartibda joylashgan ustmolekulyar, ya’ni kristall tuzilishdir. Fibrilla yorqin anizotropik xossaga ega bo‘ladi.

### 6.5. Qatlangan va rostlangan zanjirlar kristallanishi

Hattoki, makromolekulaning uzunligi  $1000\text{ nm}$  dan ortiq bo‘lganda ham monokristall qalinligi  $d_m \approx 20\text{ nm}$  dan oshmaydi. Bunday ustmolekulyar tuzilishda polimer zanjiri kristall tekisligiga tiklikni saqlab qolgan holda  $180^\circ$  ga ketma-ket ravishda burilib, qatma-qat taxlanadi. Bunda muntazam qatlamli va nomuntazam qatlamli monokristall plastinkalar hosil bo‘lishi kuzatiladi (44-rasmga qarang).



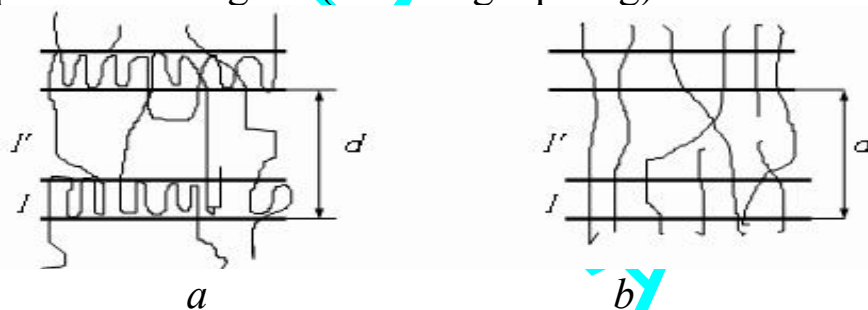
44-rasm. QZK tipidagi plastinka monokristallar ko‘rinishi: *a* - muntazam qatlamli (nuqtalar bilan zanjirning bukilgan joylari ko‘rsatilgan); *b* - nomuntazam qatlamli (plastinka sirtida zanjirning uchlari (1) va qismlari sirtmoq (2) ko‘rinishida ifodalangan); *c* - zanjirning yo‘nalishi;  $d_m$  - monokristall qalinligi.

Ularning hosil bo‘lish jarayoni *qatlangan zanjirlarning kristallanishi* (QZK) deb yuritiladi. Masalan,  $12\text{ nm}$  qalinlikdagi monokristall tarkibida taxminan 100 ta uglerod atomi joylashadi va buning asosidagi, massasi  $10^5$  bo‘lgan makromolekula 70 martacha qatlanadi. Plastinkaning sirtidan uning ichiga makromolekula qaytishi bir xil masofa va tartibli, ya’ni muntazam ravishda bo‘lsa, unda yuqori darajadagi QZK amalga oshadi. Agar makromolekulaning qaytishi har xil masofada va tartibsiz bo‘lsa, unda nomuntazam QZK natijasida monokristall plastinka yuzasida sirtmoq hosil bo‘ladi. Makromolekula

doimo bir plastinkaning ichida bo'lmagan, ya'ni uning sirtidan chiqib boshqa plastinkalarning tarkibida bo'lishi va ulardan qaytgan bo'lishi ham mumkin. Bunday hollarda plastinka *kristallit* deb yuritiladi. Plastinkalarni tutashtirib turadigan makromolekula qismi *o'tuvchi zanjir* deyiladi. O'tuvchi zanjir qismi, odatda, amorf tuzilishga ega bo'ladi (44, *a* - rasm).

Shuningdek, ma'lum bir kristallanish sharoitida (muvozanatli suyuqlanish haroratiga yaqin sohada) qattiq molekulali polimerlarning kristallanishida zanjirlar konformatsiyasi *yoyilgan* va *rostlangan* bo'lsa o'ta mukammal monokristallar olish mumkin (44, *b*-rasm). Shu kabi *rostlangan zanjirlarning kristallanishi* (RZK) tufayli olingan kristallarning *c* o'qi bo'ylab makromolekulalarning yo'nalishi mos keladi va ularning qalinligi  $200\text{ nm}$  dan oshmaydi. Bu jarayon kristallanishning termodinamik qulay va muvozanatli shakli bo'lib, ular yuqori bosim ostida ( $10^7 \div 10^8\text{ Pa}$ ), polimerlar suyuqlanganda, eritmalar oqayotganda va boshqa shu kabi holatlarda amalga oshadi.

Umuman olganda polimer kristallarning oddiy kristallografik parametrlari bir-biriga mos keladi. Monokristall tuzilishning asosiy tavsifi - bu uning plastinkasini qalinligi bo'yicha makromolekulaning qatlangan qismini uzunligidir (45-rasmga qarang).



45-rasm. Qatlangan zanjirlar kristallanishi (*a*) va rostlangan zanjirlar kristallanishida (*b*) katta davrlarning (*d*) hosil bo'lish chizmasi. Plastinka qalinligi (*l*) va o'tuvchi qismi uzunligi (*l'*) ning yig'indisi  $d = l + l'$  butun polimer material uchun doimiy bo'lib, u *katta davr* deyiladi. Aslida  $l/l'$  nisbat orqali polimerni kristallanish darajasini baholash mumkin.

## 6.6. Polimerlarning oriyentatsion kristallanishi

Odatda makromolekulalar kristall tuzilishda ma'lum bir tartibda joylashadi. Oriyentirlangan makromolekulalar deyarli barcha tolalar asosini tashkil etadi va ular fibrillyar kristall tuzilishida bo'ladi.

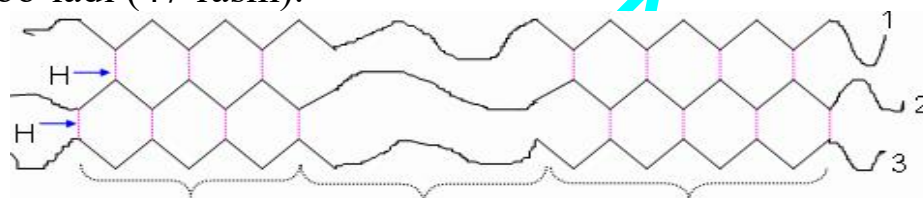
Ammo kristall strukturaning hosil bo'lishining sabablari, ayniqsa, tolalarda fibrillalararo qatlamlarni vujudga kelishi to'liq o'rganilmagan (46-rasm).



46-rasm. Polivinil spirt tolasining fibrillyar tuzilishining elektron-mikroskopik tasviri

Oriyentirlangan amorf-kristall polimerlar asosidagi fibrillalar bo'ylama yo'nalish bo'yicha yuqori tartibga ega kristall sohalar kam tartiblangan amorf sohalar bilan ketma-ket joylashgan. Ushbu sohalarining ko'ngdalang va bo'ylama o'lchamlari bir necha nanometrlardan to o'nlab nanometrlargacha bo'ladi.

Amorf polimerlardan tuzilgan fibrillalarda, makromolekulalar orientirlangan bo'lsada, ularda uzoq tartibli bog'lanish bo'lmaydi, ya'ni amorflik xossasi saqlanadi. Kristallanuvchi polimerlar asosidagi fibrillalarda kristall sohalar makromolekulalarning uch o'lchamli uzoq tartibli joylashishi bilan tavsiflanadi. Kristall sohalarining fibrillalari bo'ylama yo'nalishi bo'yicha o'lchami 10-50 nm gacha va ko'ngdalang yo'nalishi bo'yicha o'lchami esa fibrillaning hosil bo'lish sharoitiga bog'liq bo'lib, turli xil miqdorlarda bo'lishi mumkin. Fibrillalarda bitta makromolekula bir nechta kristall va amorf sohalarida bo'ladi (47-rasm).



***β-struktura  
kristall soha***

***o'tuvchi zanjir  
amorf soha***

***β-struktura  
kristall soha***

47-rasm. Fibrillada makromolekulaning kristall va amorf sohalarida joylashishi: H- vodorod bog'lar; 1, 2, 3 - makromolekulalar.

Agar makromolekulalar yuqori egiluvchanlikka ega bo'lsa, ular kristall sohada ustma-ust qatlanishi va natijada, uning kattagina qismi kristall sohalariga kirishi mumkin. Egiluvchanligi cheklanganda yoki qattiq zanjirli polimerlar fibrillalarida kristall sohada qatlanishi deyarli bo'lmasligi mumkin

Fibrillyar ustmolekulyar tuzilishda fibrillalararo ma'lum oraliq bo'shliq qatlamlar mavjud bo'ladi va ular nisbatan kamroq bo'lsada

kristall tuzilishga ega bo'ladi. Hozirda kristallanuvchi polimerlar elementlarining murakkablashib, o'lchamining oshib borishi bo'yicha ketma-ketlik tavsiya etilgan (5.1-jadval).

5.1-jadval. Kristall tuzilish elementlari va o'lchamlari orasidagi bo'liqlik

Element	O'lchami, nm	
	quyi	yuqori
Makromolekula	0,2-0,5	$10^2$ - $10^4$
Kristall yacheyka	0,3-0,5	2,5-3,0
Kristallit	2,0-10	10-50
Monokristall	10	$10^2$ - $10^3$
Sferolit	$10^4$ - $10^6$	-
Fibrilla	10-50	50-100

Kristall elementlar nanoo'lchamli bo'lib, tarkibida makromolekulyar zanjirlarni joylashishi nafaqat elementlarning shaklini (*morfologiyasi*) turlicha bo'lishiga, balki fizik xossalarini turlicha bo'lishiga olib keladi.

## 6.7. Polimerlarning kristallanish darajasi

Kristall va amorf qismlar miqdorlarini taqqoslash polimer molekulalarining ustmolekulyar tuzilishda o'zaro tartibli joylashganligi baholanadi. Bunda miqdoriy tavsif sifatida polimer molekulalarining *kristallanish darajasi* ( $C_{kr}$ ) qo'llanadi. Kristallanish darajasi umumiy holda quyidagicha ifodalanadi:

$$C_{kr} = x \cdot 100 = 100(S_x - S_a) / (S_k - S_a) \quad (6.9)$$

bu yerda  $x$  - kristall soha ulushi;  $S_x$  - polimer materialning aniqlanadigan biror bir xossasi ko'rsatgichi;  $S_a$  va  $S_k$  lar mos ravishda gipotetik (taxminiy) materialning to'liq amorf va to'liq kristallanish ko'rsatgichi.

Odatda  $S_x$  parametr polimer materialning zichligi, spektral chiziqlar va rentgenogramma reflekslarining jadalligi, shaffofligi, issiqlik va boshqa turli xil xossalarining ko'rsatgichi bo'lib, rentgen difraksiyasi, IQ-spektroskopiya, termik tahlil, gaz xromotografiyasi, namuna zichligini aniqlash kabi fizik va fizik-kimyoviy usullar yordamida aniqlanadi.

Umuman olganda, polimerlarning kristallanish darajasini uch

guruhga ajratish mumkin: *hajmiy, massaviy, energetik*.

*Hajmiy*, ya'ni geometrik kristallanish darajasi o'lchami kristall qism egallagan ulush bo'lib, rentgen difraksiyasi usuli bilan aniqlanadi. Bunday usul, odatda, fibrillyar tuzilishga ega bo'lgan namunalarni fibrillalar uzunligi bo'yicha tahlil qilishda keng qo'llaniladi. Fibrillyar ustmolekulyar tuzilishli, orientirlangan makromolekulalar asosida hosil bo'lgan polimer materiallar, polimer tolalar yoki plenkalarning kristallanish darajasi 40-75 % oralig'ida bo'ladi.

*Massaviy*, ya'ni massa miqdori asosida aniqlanadigan kristallanish darajasi molekulyar guruhlarning o'zaro birikishini, bevosita ularning massa miqdoriga bog'lagan holda ustmolekulyar tuzilish shakllanganligini ifodalaydi. Bu ko'pchilik hollarda IQ-spektroskopiya yordamida aniqlanadi.

*Energetik*, ya'ni kristallanish ma'lum miqdorda energiya ajralishi, asosan, issiqlik chiqarilishi bilan amalga oshadigan ustmolekulyar tuzilish shakllanadigan jarayon hisoblanadi. Bunday hollarda termokimyoviy usullar bilan namunaning energetik kristallanish darajasi aniqlanadi. Bunda entalpiya parametrini aniqlash samaralidir.

Kristallanish darajasi, ko'pchilik orientirlangan makromolekulalar, jumladan, polimer tolalar uchun 5.2-jadvalda keltirilgan.

5.2-jadval. Ayrim polimer tolalarni kristallanish darajasi va zichligi

Polimerlar	Kristallanish darajasi, %	Zichligi, g/sm <sup>3</sup>		
		kristall	amorf	tola
Polietilen	80-90	1,00-1,02	0,83-0,85	0,95-0,96
Polipropilen	70-85	0,93-0,94	0,85	0,91-0,92
Polistirol	70-80	1,11-1,12	1,04-1,07	1,08-1,10
Polivinilxlorid	past	1,44-1,52	1,39	1,39-1,40
Politetraftoretlen	70-95	2,31-2,40	2,20	2,29-2,30
Poliakrilonitril	past	-	-	1,17-1,18
Polivinil spirt	65-75	1,35-1,36	1,27-1,29	1,30-1,32
Polikaproamid	50-70	1,21-1,23	1,10	1,14-1,15
Polietilentereftalat	60-65	1,46-1,47	1,33-1,34	1,38-1,39
Sellyuloza	60-80	1,56-1,64	1,50	1,52-1,54
Gidrat selluloza	40-60	1,59-1,61	-	-
Triatsetat	15-20	-	-	1,32

sellyuloza				
Ipak fibroini	40-70	1,32-1,34	-	1,33
Jun keratini		1,30-1,32	-	1,33
Grafit	-	2,27	-	1,60-2,10

Ayrim polimerlar (polivinilxlorid, poliakrilonitril) uchun kristallanish darajasi kichikroq, ammo yuqori zichlikka ega polietilen va polietilentereftalatlarda bu ko'rsatgich 95 % gacha etadi. Kristallanish darajasining yuqori bo'lishi polimerning tuzilishiga va orientatsion jipslashishiga, kristallizatsiya jarayonining termik-fluktatsion, termodinamik va kinetik xarakterlariga bog'liq bo'ladi. Bu ko'rsatgichlar o'rtacha miqdorlar bo'lib, ularni aniqlashda foydanilgan usullarning imkoniyatlari hisobga olingan.

### Nazorat savollari

1. Polimer ustmolekulyar tuzilishi deganda nimani tushinasiz?
2. Kristallanish termodinamikasi asoslari nimadan iborat?
3. Polimer amorf tuzilishi va fizik holatlari haqida ma'lumot bering?
4. Kristallanish shartlari nimadan iborat?
5. Polimerlar orientatsion kristallanishi qanday ro'y beradi?
6. Kristallanish kinetikasi tenglamasi qanday ifodalanadi?
7. Polimerlar regulyarligi va noregulyarligi nima?
8. Lamella, fibrilla va sferik kristallanishlar qanday farqlanadi?
9. Kristalizatsiyani kinetik sharoiti nimadan iborat?
10. Qatlangan va rostlangan zanjirlar kristallanishi qanday farqlanadi?
11. Orientatsion kristallanish amaliy qanday tizimlarda qo'llanadi?
12. Kristallanish darajasi nima?
13. Polimerlarning kristallanganligini aniqlashda qaysi usullaridan foydalaniladi?
14. Kristallanish va suyuqlanish bir biri bilan qanday bog'langan?
15. Polimerlarda yaqin va uzoq tartib nima?
16. Polimerlarni suyuqlanishi va parchalanishi qanday farqlanadi?



## VII BOB. POLIMERLARNING MUSTAHKAMLIGI

### 7.1. Polimer mustahkamligi va ekspluatatsion xossalari. Plastifikatsiya mexanizmi. Kargin va Jurkov qoidalari

Ma'lum kompleks xossali polimer materiallarni olish nafaqat turli kimyoviy tuzilishga ega polimerlar sintezi va ularni kimyoviy modifikatsiyalash bilan, balki mazkur xossalarni ta'minlovchi strukturalar hosil qilish bilan ham bog'liq. Polimerlarni strukturaviy modifikatsiyalashning muhim usullaridan biri materialning elastiklik va sovuqqa chidamliligini yaxshilovchi hamda ularni qayta ishlashni yengillashtiruvchi plastifikatsiyalashdir, ya'ni polimerlarga turli xil suyuqlik va qattiq jismlarni (plastifikatorlar) kiritishning amaliy variantidir. Plastifikatsiyaning fizik-kimyoviy mohiyati sistema qovushqoqligining o'zgarishi, molekulalar bukiluvchanligining ortishi va ustmolekulyar strukturalarning harakatchanligidan iborat, bu esa shishalanish va oquvchanlik haroratlarining ortishiga, hamda materiallarning mutahkamlik, dielektrik yo'qotish, mo'rtlik va shunga o'xshash barcha xossalarining o'zgarishiga olib keladi. Plastifikatorlar polimerni sintez qilishdan avval monomer aralashmasiga yoki dispers holatdagi (latekslar) tayyor polimerga eritma yoki suyuqlamaga kiritiladi. Ko'pchilik hollarda plastifikator tanlashdagi asosiy talablardan biri uning polimer bilan termodinamik moyilligi hisoblanadi, lekin ba'zi hollarda samarali plastifikatorlar bo'lib polimerga past termodinamik moyillikka ega yoki u bilan amalda moyillikka ega bo'lmagan moddalar ham chiqib qoladi. Birinchi holatda plastifikatsiyalash molekulyar, ikkinchi holatda esa – ustmolekulyar (strukturali) darajada amalga oshadi.

Plastifikatsiyalashning molekulyar mexanizmi haqida mavjud tasavvurlar polimerlarning qovushqoq-oquvchan va shishalanish nazariyalari bilan chambarchas bog'langan. Jurkov fikricha, qutbli polimerlarni plastifikatsiyalash mexanizmi makromolekulalar qutbli funksional guruhlarining plastifikator molekulalari tomonidan to'silishidan iborat, bu fazoviy to'rlar tugunlari hosil bo'lishining oldini oladi.

Jurkov fikricha plastifikatsiya polimerning shishalanish mexanizmi bilan bog'liq va qutbli polimerning shishalanish harorati qo'shni zanjirning qutbli guruhlarini ta'siri bilan belgilanadi. Bunday

polimer uchun qutbli suyuqlik plastifikator bo'laoladi. Polimerning qutbli guruhleri plastifikator qutbli guruhleri bilan sol'vatlanadi, bunda zanjirning har bir qutbli guruhi plastifikatorning 1 – 2 ta molekulasini mustahkam bog'laydi. Plastifikator molekulalari bilan to'silgan qo'shni zanjirning qutbli guruhleri o'zaro ta'sirlasha olmaydi; polimer zanjirida erkin qutbli guruhlar soni kamayadi, shuning uchun shishalanish mexanizmiga muvofiq polimer ancha past haroratda shishalanadi yoki qotadi.

Agar plastifikatorlar molekulalari o'lchami bo'yicha bir-biridan katta farqlanmasa va turli qutbli guruhlar ( va h.k.) tutsa va ularning har biri polimer zanjirining bitta qutbli guruhini sol'vatlay olsa, ularning ta'sirlashishiga yo'l bermaydigan guruhlar soni ham shuncha bo'ladi. Bu holda shishalanish harorati ning pasayishi kiritilgan plastifikator mollar soni (mol.%)ga mutanosib bo'lishi lozim. Shu nazariyaga ko'ra:

$$\Delta T_{sh} = K \cdot n \quad (7.1)$$

bu yerda  $\Delta T_{sh}$  - shishalanish haroratining pasayishi;  $n$  – plastifikatorning mollar soni;  $K$  – plastifikator tabiatiga bog'liq bo'lmagan koeffitsient (teng mol ulushlar qoidasi).

Kargin va Malinskiy fikricha qutbsiz polimerlar uchun plastifikatorning roli fazoviy qiyinchiliklarning kamayishi hisobiga segmentlar harakatchanligining ortishidir. Bu holda:

$$\Delta T_{sh} = K \cdot \varphi \quad (7.2)$$

bunda  $\varphi$  – plastifikatorning hajmiy ulushi;  $K$  – plastifikator tabiatiga bog'liq bo'lmagan koeffitsient (teng hajmlar qoidasi). Teng hajmlar qoidasi nisbatan tor doiradagi kontsentratsiyalar uchun bajariladi.

Polimerda erkin hajm roli haqidagi tasavvurlarga asoslangan nazariy holatlar ancha umumiy xarakterga ega. Bu tasavvurlarga ko'ra, plastifikatorning kiritilishi polimerning erkin hajmini oshiradi, bu esa segmentlar harakatchanligini tezlatadi va bu shishalanish hamda oquvchanlik qiymatlarining kamayishiga olib keladi.

Plastifikatorlar kiritilishi bilan yechiladigan asosiy vazifalardan biri polimerni qayta ishlashni yaxshilashdan iborat. Shuning uchun plastifikatorning polimer qovushqoqligiga ta'siri katta amaliy qiziqish uyg'otadi. Shu vaqtgacha bu sohaning umumiy nazariyasi yaratilmagan. Biki fikricha:

$$\eta \sim \varphi^4 f(V_{\Sigma.X.}) \quad (7.3)$$

bunda  $\varphi$  – polimerning hajmiy ulushi;  $f(V_{\text{э.х.}})$  - plastifikatsiyalangan polimer erkin hajmining murakkab funktsiyasi. Krausu va Guver fikricha:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \varphi^{3,4} \frac{\mu}{\mu_0} \frac{(S^2)}{(S_0^2)} \quad (7.4)$$

bu yerda  $\eta$  va  $\eta_0$  – plastifikatsiyalangan va plastifikatsiyalanmagan polimerlarning berilgan haroratdagi qovushqoqligi;  $\varphi$  – polimerning hajmiy ulushi;  $\mu$  va  $\mu_0$  – ishqalanishning segmental koeffitsientlari;  $(S)$  va  $(S_0)$  – plastifikatsiyalangan va plastifikatsiyalanmagan polimerlarning o'rtacha kvadratik inertsia radiusi.

(7.4) tenglamadan ko'rinib turibdiki, yomon erituvchi (plastifikator) qovushqoqlikni yomon erituvchiga nisbatan kuchliroq kamaytiradi, chunki yaxshi erituvchida makromolekulyar o'ralmaning o'lchami  $(S)$  katta bo'ladi. Plastifikator samaradorligi mezoni sifatida shishalanish xaroratining pasayishi (depressiya) -  $\Delta T_{\text{sh}}$  qiymati eng ko'p ishlatiladi: depressiya qancha katta bo'lsa, plastifikatsiyalash samaradorligi shuncha yuqori bo'ladi. Polimer depressiyasi  $\Delta T_{\text{sh}} = K \cdot n$  ni polimerning shishalanish harorati  $T_{\text{sh}}$  ni va plastifikatorni bog'lovchi qator empirik formulalar taklif qilingan. Bulardan biri Yenkel formulasi:

$$\frac{1}{T} = S_p \frac{1}{T_{\text{sh}}} + S_{pl} \frac{1}{T_{pl}} \quad (7.5)$$

bu yerda  $T$ ,  $T_{\text{sh}}$  va  $T_{\text{pl}}$  - plastifikatsiyalangan polimer, toza polimer va plastifikatorning shishalanish haroratlari;  $S_p$  va  $S_{pl}$  - toza polimer va plastifikatorning massaviy konsentratsiyalari.

Plastifikatorlar orasida aromatik dikarbon kislotalar (ko'proq ftal kislota) va alifatik spirtlarning, alifatik kislotalar va alifatik spirtlarning murakkab efirlari, glikollar efirlari, fosfat kislota efirlari, poliefirlar (molekulyar massasi 800 dan 30 000 gacha bo'lgan), o'simlik moylari, shu jumladan epoksidirlanganlari, neftni qayta ishlash mahsulotlari – naften va aromatik neft yog'lari, parafinlar va xlordan parafinlar juda keng tarqalgan.

Plastifikatorlarning asosiy "iste'molchisi" (sanoatda ishlab chiqariladigan umumiy mahsulot hajmining 70% igacha) plastifikatsiyalamay amalda ishlatish mumkin bo'lmagan polivinilxlorid hisoblanadi. Undan tashqari, polivinilxloridli kompozitsiyalar tarkibida plastifikator tabiati va miqdori ular asosida

ishlab chiqariladigan mahsulotlarning haddan tashqari keng assortimentini belgilaydi; bularga kabel plastikati, sun'iy charm, parda ashyolari, pol qoplamalari, tibbiyot anjomlari, yarim o'tkazgich membranalarni kiritish mumkin.

Plastifikatsiyalashning strukturalararo mexanizmi bo'yicha polimer bilan moyillikka ega bo'lmagan plastifikator ustmolekulyar strukturalar ichiga kirolmay, ular sirtida taqsimlanib mikrobo'shliqlarni to'ldiradi. Bunday plastifikatorlarning xarakterli ahamiyati juda kichik miqdorda ishlatilganda ham ularning yuqori samaradorligidadir. Masalan, sellyuloza nitratiga 0,05% miqdorida kastor yog'i qo'shilganda uning shishalanish haroratini 80<sup>0</sup>S ga pasaytiradi. Qator olimlarning fikricha, strukturalararo plastifikatsiyalanganda plastifikator surkov moyi sifatida ishlab, strukturaviy hosilalar harakatini yengillashtiradi va ishqalanuvchi sirlarni moylagandagi qonuniyatlarga to'liq bo'ysinadi. Masalan, xususan ishqalanish kuchlari surkov moddasining qovushqoqligi qancha katta bo'lsa, shuncha kichik bo'ladi.

Har qanday plastifikator xilini tanlashdagi asosiy shart, polimerning kimyoviy barqarorligidan qolishmaydigan, tanlangan moddaning juda past uchuvchanligi va kimyoviy barqarorligini ta'minlaydigan uzoq ta'sirga egaligi hisoblanadi. Bulardan tashqari, plastifikator "terlashi", ya'ni polimerdan chiqib ketishi, yog'lar, erituvchilar va sovunlar ta'sirida polimerdan ekstraktsiyalanib yuvilib ketishi kerak emas.

## 7.2. Polimerni 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 polimerda erish jarayonining xususiy holidan biri deb qarash mumkin. Shuning uchun ham plastifikator polimerga mos kelishi shart, chunki moddalar 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 viriklashadi: viriklashishning davom etishidan tomchilar

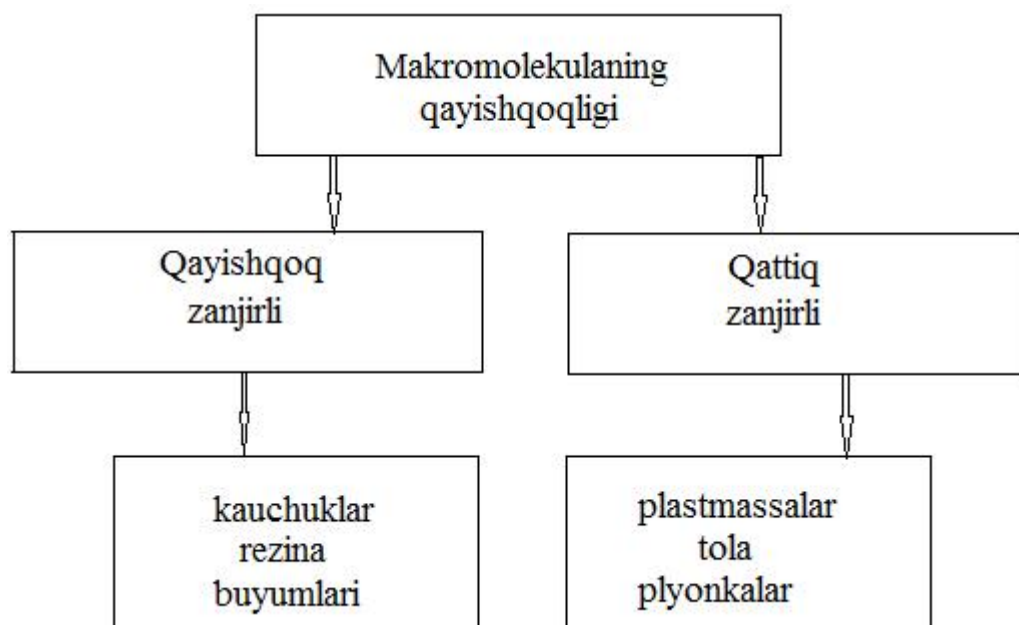
hosil bo'ladi va nihoyat polimer sirtiga ajralib chiqadi. Plastifikator qo'shiiganda agar polimer mana shunday bir jinssiz sistema hosil qilsa, uning mexanik, elektrik va shu kabi bir qator xususiyatlari vomonlashadi. Aytilganlardan plastifikatorning polimerga mos kelishi juda katta ahamiyatga ega ekanligi ko'rinib turibdi.

Plastifikatorning yuqori molekulyar birikmaga mos kelishi natijasida 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 sebatinat 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 sovutilganda 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 boiadi. 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 boiadi. Masalan, kauchuklar 50-60°C bilan 140-150°C orasida, polistirol yoki polimetilmetakrilat

80-90°C bilan 180-190°C orasida yuqori elastik holatda boiadi. Lekin hamma polimerlar ham yuqori elastik holatda bo'la bermaydi. Shishalanish temperaturasi ( $T_h$ ) va oquvchanlik (suyuqlanish) temperaturasi ( $T$ ) yuqori bo'lgan polimerlar qizdirish bilan parchalanib ketadi. Masalan, sellyuloza va uning ba'zi efirlari faqatgina shishasimon holatda mavjud bo'lib, qizdirilganda yuqori elastik holatga o'tmasdanoq parchalanib ketadi, polivinilxlorid esa qovushqoq oquvchan holatga o'tguncha parchalanadi. Shuning uchun bunday polimerlarning  $T_{sh}$  va  $T$  larini, istagan tomonga siljita olish kerak.

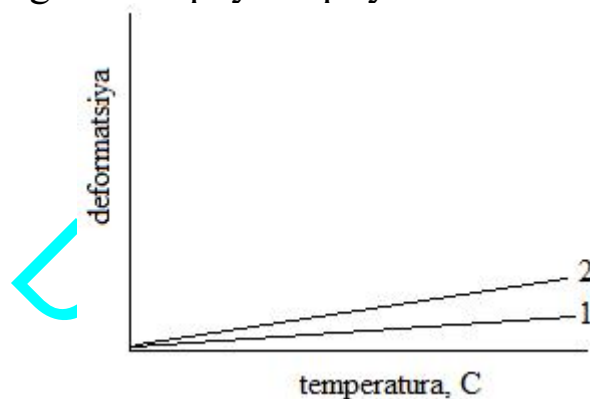


Buning uchun polimerga quyi molekulyar modda - plastifikator qo'shiladi. Plastifikator yuqoriroq temperaturada polimerni yumshatish uchun qo'shilmay, hatto yuqori elastiklik temperaturasi pasaytirish maqsadida ham qo'shiladi. Masalan, polimerning sovuqqa chidamliligini oshirish uchun, ya'ni yuqori elastiklik temperaturasi past temperaturaga surish maqsadida polimerga plastifikator qo'shiladi. Shuni ham e'tiborga olish kerakki, oquvchanlik temperaturasi pasaytirilgandagi temperatura plastifikatlangan polimerning ekspluatatsiya temperaturasidan yuqori boiishi kerak. Bu holda plastifikator polimerning  $T_{sh}$  sini pasaytiribgina qolmay, balki uning past temperaturaga (sovuqqa) chidamliligini oshiradi.

Ba'zi hollarda polimerlarni, masalan, polietilenni plastifikatlamasdan ham ishlatsa bo'ladi. Bunday polimerlar qizdirish bilan qovushqoq-oquvchan holatga o'tkaziladi. Ammo bu yo'l bilan polimerni hamma vaqt qovushqoq oquvchan holatga oikazib



bo'lmaydi. Bunday hollarda polimerning qovushqoq-oquvchanlikka o'tish temperaturasi 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 ozgina bo'lsa ham paydo bo'lishiga mutlaqo yo'l qo'ymaslik kerak.



48-rasm. Polimer deformatsiyasiga plastifikatorning ta'siri: 1-plastifikatlanmagan polimer; 2-plastifikatlangan polimer.

Tajribalarning ko'rsatishicha, shishasimon holatdagi toza polimerlarni ishlatish ko'pincha ko'ngilsiz oqibatlarga olib keladi, chunki bunday holatda polimer mo'rt bo'ladi. Shuning uchun ham polimer plastifikatlanadi. Bunda polimerga qo'shiladigan plastifikatorning miqdori shunday bo'lish kerakki, plastifikatlangan polimer qizdirilganda plastifikator faqat shishasimon holatda bo'lsin. Bunday polimerlarning mo'rtligi kamayib, elastikligi oshadi. Buni 48-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.

### Nazorat savollari

1. Makromolekula qayishqoqligi deb nimaga aytiladi?
2. Makromolekula qayishqoqligiga ta'sir etuvchi omillar.
3. Polimerlarni plastifikatsiyalash qanday jarayon?
4. Amorf va kristall polimerlarga qaysi polimerlar misol bo'ladi?

## VIII BOB. POLIMER ERITMALAR NAZARIYASI

### 8.1. Polimer eritmalar nazariyasining rivojlanish tarixi

**Tayanch iboralar:** *polimer eritmalar, so'lvatlanish, eritma tayyorlash, eritmalarini tozalash, eruvchanlik, termodinamik mezon, termodinamik muvozanat, fraksiyalash.*

Ma'lumki, Shtaudinger yuqori molekulyar birikmalar eritmasi nazariyasini yaratdi. Bu nazariyaga binoan polimerning suyultirilgan 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 mikrobrun 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 o'z-o'zidan sodir bo'ladigan jarayon bo'lib, ko'pincha issiqlik ajralib chiqadi. Jelatinani suvga, kauchukni benzolga solinganda tashqaridan hech qanday energiya berilmasa ham polimer eritmaları hosil bo'laveradi. Yuqori molekulyar birikmalar eriyotganda stabilizator kerak emas (liofob eritma tayyorlashda stabilizator qo'shiladi).

Polimer moddalar eritmasi termodinamik barqaror sistemadir. Bu eritmalar istalgan muddatgacha o'z 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 bo'lish yo'liga bog'liq emas. Shuning uchun ham chin eritmalarning muvozanat holati tenglamasini, Gibbsning fazalar qoidasini yuqori molekulyar birikma eritmalariga ham qo'llash mumkin.

*Yuqori molekulyar birikmalar eritmasiga fazalar qoidasining tatbiq etilishi.* Yuqori molekulyar birikmalar eritmasiga fazalar qoidasini qo'llash uchun avvalo ularning chin eritmalariga xos bo'lgan qaytar xususiyatga ega ekanligini isbotlash kerak.

Fazalar qoidasiga binoan chin eritmalaridagi muvozanat holat sistemaning faza va komponentlar soni hamda erkinlik darajalarini bog'aydigan 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 potensialga ega bo'lgan moddalar komponenti faza deyiladi.

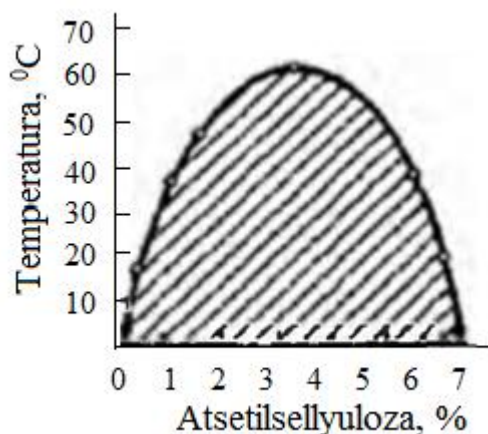
Undan tashqari, faza molekula o'lchamiga nisbatan kattaroq bo'lishi kerak. O'shandagina fazaga ta'sir etayotgan bosim,

temperatura haqida fikr yuritish mumkin bo'ladi. Sistemaning muvozanat holatiga xalal bermay turib, o'zgartirilishi mumkin bo'lgan parametrlar (temperatura, bosim, konsentratsiya) soni sistemaning erkinlik darajasi deyiladi.

Sistema komponentlari sistemadagi ma'lum tarkibli moddalardir. Faraz qilaylik tekshirilayotgan sistema quyi molekulyar birikmalardan iborat bo'lib, komponentlar soni 2 ga teng bo'lsin. 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 qoilanilishi 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'lindi. Metilsellyulozaning xloroform, dixloretan, metil spirt va boshqa erituvchilardagi eritmasi xossasini batafsil o'rganish muhim ishlardan biri bo'lib qoldi.

Atsetilsellyuloza-xloroform sistemasining holat diagrammasi 49-rasmda keltirilgan.



49-rasm. Atsetilsellyuloza-xloroform sistemasining holat diagrammasi

Suyuqianish (kristallanish) temperaturasi  $T$  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'shib, assotsilanmaydi degan xulosa kelib chiqmaydi. Polimer eritmalarida ham quyi molekulyar moddalar eritmasidagi kabi makromolekulalar qo'shib assotsilanadi. Assotsiatsiyalangan makromolekulalami 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'shib 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 molekulari ham assotsiatsiyalangan holda bo'ladi. Molekulalar vodород bog' hosil bo'lishi yoki molekulalararo elektrostatik kuch ta'sirida assotsiatsiyalanadi.

Eritma konsentratsiyasining ortishi bilan molekulalarning 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 molekulalararo ta'sir kuchdan oshgach, assotsiatsiyalangan makromolekula parchalanib ketadi. Temperaturaning pasayishi, aksincha, molekulalarning assotsiatsiyalanishiga olib keladi.

Quyida molekulyar birikmalar eritmalaridagi assotsiatsiyalangan molekulalarning o'rtacha yashash davri juda kichik u taxminan  $10^{10}$  sek ga teng. Assotsiatsiyalangan polimer makromolekulasining yashash davri esa anchagina ko'p. Bu hol polimer molekulasini o'lchamining kattaligi bilan bog'liq. Molekula qancha kichik bo'lsa uning bir assotsiatsiyalangan molekuladan ajralib chiqib, ikkinchisiga birikishi uchun shuncha oz vaqt kerak bo'ladi, molekula qancha katta bo'lsa, shuncha ko'p vaqt kerak bo'ladi. Assotsiatsiyalangan molekulalarning temperatura yoki konsentratsiya o'zgarishi bilan buzilishi va qaytadan tuzilishi qaytar jarayondir. Boshqacha qilib aytganda ma'lum sharoitda yuqori molekulyar moddalar eritmasidagi assotsiatsiyalangan molekulalarning o'rtacha statistik o'lchami aniq bir qiymatga ega bo'ladi. Ammo makromolekulaning o'lchami katta bo'lganligidan assotsiatsiya juda uzoq vaqt davomida muvozanatga keladi.

Makromolekulaning o'lchami katta bo'lganligidan 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 o'tadi.

Yuqori molekulyar birikmalarning eritmaları yuqorida qayd qilingan chin eritma xossalariidan tashqari yana kolloid sistemalariga xos bo'lgan xususiyatlarga ham egadir. Polimer moddani u erimaydigan erituvchida kolloid holatgacha disperslash (maydalash) yoki polimer eritmasida erituvchini almashtirish bilan assotsiatsiyalangan makromolekulani kolloid zarracha o'lchamiga



kondensirlash (yiriklashtirish) orqali kolloid eritma olinadi. Olingan dispers barqaror bo'lishi uchun sistemaga stabilizator (emulgator) qo'shiladi. Bunday sistemalarga sintetik latekslar misol bo'la oladi.

## 8.2. Polimer eritmalarini tayyorlash va ularni tozalash

Polimer eritmalarini tayyorlash masalalari ular erish jarayonlarining o'ziga xosligi bilan bog'liq. Masalan, erituvchining hammasini birdaniga quyish mumkin emas, chunki polimer bo'laklari atrofida bo'kkan qobiq hosil bo'ladi va u erituvchining polimer ichiga kirib borishiga halal beradi. Makromolekulalarning bo'kkan bu qobiqdan erituvchiga o'tishi sekin sodir bo'ladi va umuman gomogen eritmaning hosil bo'lish jarayoni juda sekinlashadi. Shuning uchun erituvchining dastlabki ulushini polimer sirtini yupqa qavat bilan qoplaydigan darajada quyish tavsiya qilinadi. Bunda erish jarayoniga qaraganda bo'kish tez bo'lishi natijasida butunlay tiniq qavat hosil qiladi. Shundan so'ng aralashtirib turgan holda erituvchining qolgan qismi ham qo'shib, eritma berilgan konsentratsiyagacha yetkaziladi; bu vaqtda bo'kish o'z-o'zicha eritmaga o'tadi. Ba'zan polimer to'liq erimaganligi uchun erituvchi sifatida ishlatilayotgan suyuqlikda bo'kkan to'rsimon polimerning uncha katta bo'lmagan bo'lakchalari – “gelchalar” bo'lishi mumkin. Ko'pincha ular erituvchining sindirish ko'rsatkichiga yaqin bo'ladi va shuning uchun ularni vizual ko'rish qiyin. Shuni hisobga olib erishning to'liq amalga oshganini tekshirish uchun eritma yorug'likka tutiladi. Aniqlangan “gelchalarni” zich shisha fil'trlar orqali fil'trlab yoki sentrifugalab ajratiladi.

Erimagan zarrachalarning mavjudligi qator hollarda namunaning ma'lum qismi erimay qolganligidan dalolat bermaydi. Bu erish jarayonining sekinligi oqibati bo'lishi mumkin. Agar polimerning eruvchanligi harorat ko'tarilishi bilan yaxshilansa, eritmani kuchsiz isitish ham bu zarrachalarning yo'qolishini tezlashtiradi, lekin eritmani isitishda ehtiyotkorlik lozim, chunki bu qator polimerlarda qo'shimcha strukturalanishga sabab bo'ladi, ya'ni fazoviy to'r hosil bo'lishiga olib keladi. Bundan tashqari erigan polimerlar oksidlanishga va destruktseyaga moyil ekanligini nazardan qochirmaslik kerak. Bu eritma xossalarini butunlay o'zgartirib yuborishi mumkin. Shuning uchun polimer eritmasini ishlatishdan avval uzoq saqlash mumkin emas: ba'zan ularni erkin radikallar

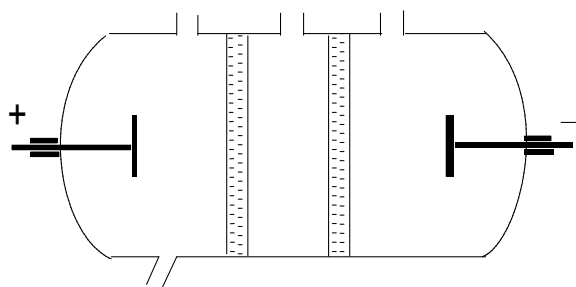
reaktsiyasini ingibirlovchi maxsus moddalar bilan stabillash lozim bo'ladi.

Bo'kish makromolekula zanjirlarining surilishi yoki ancha murakkab ustmolekulyar strukturalar bilan bog'liq bo'lganligi uchun molekulalararo aloqalar buziladi va polimer zanjirida kimyoviy bog'larning uzilishi sodir bo'lmaydi, ammo ba'zan bo'kkan polimerda polimer destrukttsiyasini vujudga keltiruvchi, ya'ni kimyoviy bog'larning uzilishiga sabab bo'luvchi juda katta kuchlar rivojlanadi.

Polimer eritmalarida muvozanat holatga yetish vaqtiga elektrolit aralashmalar, masalan, ko'pincha polimerlar tarkibida bo'ladigan mineral tuzlar katta ta'sir o'tkazadi. Suvli eritmalarda tuzlar dissotsilanadi va hosil bo'lgan ionlar polimer zanjiri qutbli guruhlarini zanjirlar o'rtasida ko'ndalang molekulalararo bog'lar hosil qilib tortadi. Bunday bog'lar relaksatsiya vaqtining ortishiga olib kelib, zanjirlar harakatchanligini qiyinlashtiradi va muvozanat qaror topishini sekinlashtiradi. Agar bu bog'lar juda ham mustahkam bo'lmasa, polimer eriydi; ba'zan ular juda mustahkam bo'lib, polimerning cheksiz erishiga halal beradi. Shuning uchun mineral aralashmalar tutgan polimerlarni sinchiklab tozalash kerak. Buning uchun dializ va elektrodializ ishlatiladi.

*Dializ* - bu yarimo'tkazgich pardadan kichik molekulalarning o'tib, katta zarrachalar yoki katta molekulalar o'ta olmaydigan jarayon. Agar polimer suvda erimasa, uni ko'p marta bidistillangan suv bilan yuvib begona ionlarni chiqarib tashlash mumkin. Suvda yaxshi eriydigan polimerlar uchun ionlarni o'tkazuvchi va polimer molekulalarini ushlab qoluvchi yarimo'tkazgich to'siqlar ishlatiladi, ya'ni dializdan foydalaniladi. Eng oddiy dializator yarimo'tkazgich material (masalan, sellofan)dan yasalgan halta bo'lib, unga polimer eritmasi yoki uning suspenziyasi solinadi. Eritmali haltani bidistillangan suvli idishga solinadi. Yarimo'tkazgich to'siqning ikki tomonidagi ionlar kontsentratsiyasi har xil bo'lgani uchun ionlar yarimo'tkazgich to'siq orqali ularning kontsentratsiyasi tenglashguncha diffuzlanadi. Bidistillat suvni ko'p marta almashtirib polimerdan ionlarni to'liq chiqarib tashlash mumkin.

Dializ jarayoni juda sekin boradi, shuning uchun ko'proq *elektrodializ* ishlatiladi. Elektrodializatorning (50-rasm) o'rta qismiga polimer eritmasi yoki suspenziyasi, elektrodlar joylashtirilgan chekka qismlariga esa suv quyiladi.



50-rasm. Elektrodializator.

Ionlar yarimo'tkazgich membranalar orqali o'rta qismdan qarama-qarshi zaryadli elektrod(lar)ga diffuzlanadi. Elektrodializda 300 dan 10000 V gacha kuchlanishli elektr toki ishlatiladi. Yuqori kuchlanishlarda suv juda isib ketadi, shuning uchun chekka qismlar sovutish moslamalari bilan ta'minlanadi. Dializ jarayonida dializatorning chekka qismlarida ionlar kontsentratsiyasi asta-sekin ortib borib muvozanat holatiga yetadi, shu tufayli suv vaqti-vaqti bilan almashtirib turiladi.

### 8.3. Polimerlar eruvchanligining termodinamik mezonlari

Polimerning biror erituvchidagi eritmasini hosil qilish imkoniyati o'zgarmas bosimda izobar-izotermik potensial ( $\Delta G$ ) yoki Gibbs energiyasining qiymati bilan, o'zgarmas hajmda izoxor-izotermik potensial ( $\Delta F$ ) yoki Gelmgols energiyasining qiymati bilan aniqlanadi. Gibbs energiyasi quyidagi tenglama bilan aniqlanadi:

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

Bu yerda:  $\Delta G$  - izobar-izotermik potensial yoki Gibbs energiyasi;  $\Delta H$ -jarayonnig issiqlik effekti;  $T$ -absolyut temperatura;  $\Delta S$ -sistema entropiyasining o'zgarishi.

Entropiya - sistema tartibsizligining mezonidir. Sistemada zarrachalar soni ortganda entropiya qiymati ortadi. Polimerning erish jarayonida ham zarrachalar soni ortadi. Bunda entropiya musbat qiymatga ega bo'ladi, ya'ni  $\Delta S > 0$ .

Har qanday fizik-kimyoviy jarayonlar kabi polimerning erish jarayoni ham sistema energiyasining kamayishi bilan sodir bo'ladi. Agar  $\Delta G < 0$  bo'lsa, erish jarayoni energiyaning kamayishi bilan sodir bo'ladi va berilgan polimer berilgan erituvchida erishi mumkin. Agar  $\Delta G > 0$  bo'lsa, jarayonning o'z-o'zidan sodir bo'lishi mumkin emas, ya'ni berilgan polimer berilgan erituvchida erimaydi  $\Delta G > 0$ .

$\Delta H$  bir necha yuzlab kJ/mol qiymatlarida o'zgaradi,  $\Delta S$  esa bir necha J/mol qiymatlarida o'zgaradi. Shuning uchun erish jarayonining sodir bo'lishiga issiqlik effekti ko'proq ta'sir ko'rsatadi.

Biror qattiq moddani suyuqlikda eritilganda, avvalambor, shu moddaning amorf yoki kristall panjarasi buziladi. Bu jarayonda energiya sarflanadi. Polimer namunasidan ajralib chiqqan zarrachalar erituvchi molekulalari bilan ta'sirlashadi, polimerning har bir molekulasini erituvchi molekulalari o'rab oladi. Bu jarayon *solvatlanish* deyiladi. Solvatlanish va gidratlanish jarayonida energiya ajralib chiqadi. Kristall yoki amorf panjarani buzish uchun sarflangan energiya solvatlanish energiyasidan katta bo'lsa, erish jarayoni issiqlik yutilishi bilan sodir bo'ladi, ya'ni *endotermik* bo'ladi. Kristall yoki amorf panjarani buzish uchun sarflangan energiya solvatlanish energiyasidan kichik bo'lsa, erish jarayoni issiqlik chiqishi bilan sodir bo'ladi, ya'ni *ekzotermik* bo'ladi.

Ekzotermik jarayonlarda issiqlik effektining qiymati manfiy bo'ladi  $\Delta H < 0$ . Shuning uchun Gibbs energiyasining qiymati ham manfiy bo'ladi  $\Delta G < 0$ . Bunda polimerning erish jarayoni sodir bo'ladi.

Endotermik jarayonlarda issiqlik effektining qiymati musbat bo'ladi  $\Delta H > 0$ , Gibbs energiyasining qiymati ham musbat bo'ladi  $\Delta G > 0$ . Bunda polimerning erish jarayoni sodir bo'lmaydi.

Yuqori temperaturalarda,  $T\Delta S$  ko'paymasining qiymati  $\Delta H$  ga nisbatan kattaroq bo'lganda  $\Delta G < 0$  bo'lib qoladi va polimerning erish imkoniyati vujudga keladi. Shuning uchun polimerlarning erishi yuqori temperaturalarda sodir bo'ladi.

#### 8.4. 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 molekulalarining kimyoviy tuzilishi hamda ularning qutbliligi, polimerlarning bo'kishi va erishini belgilovchi asosiy omillardir. Polimer zanjiri bo'g'inlarining va erituvchi molekulalarining qutbiiligi yaqin bo'lsa solvatlanish energiyasining qiymati katta bo'ladi, polimerning eruvchanligi ortadi. Agar polimer

va erituvchi tabiati, ya'ni qutbliligi kata farq qilsa, ular deyarli ta'sirlashmaydi, bo'kish va erish kuzatilmaydi.

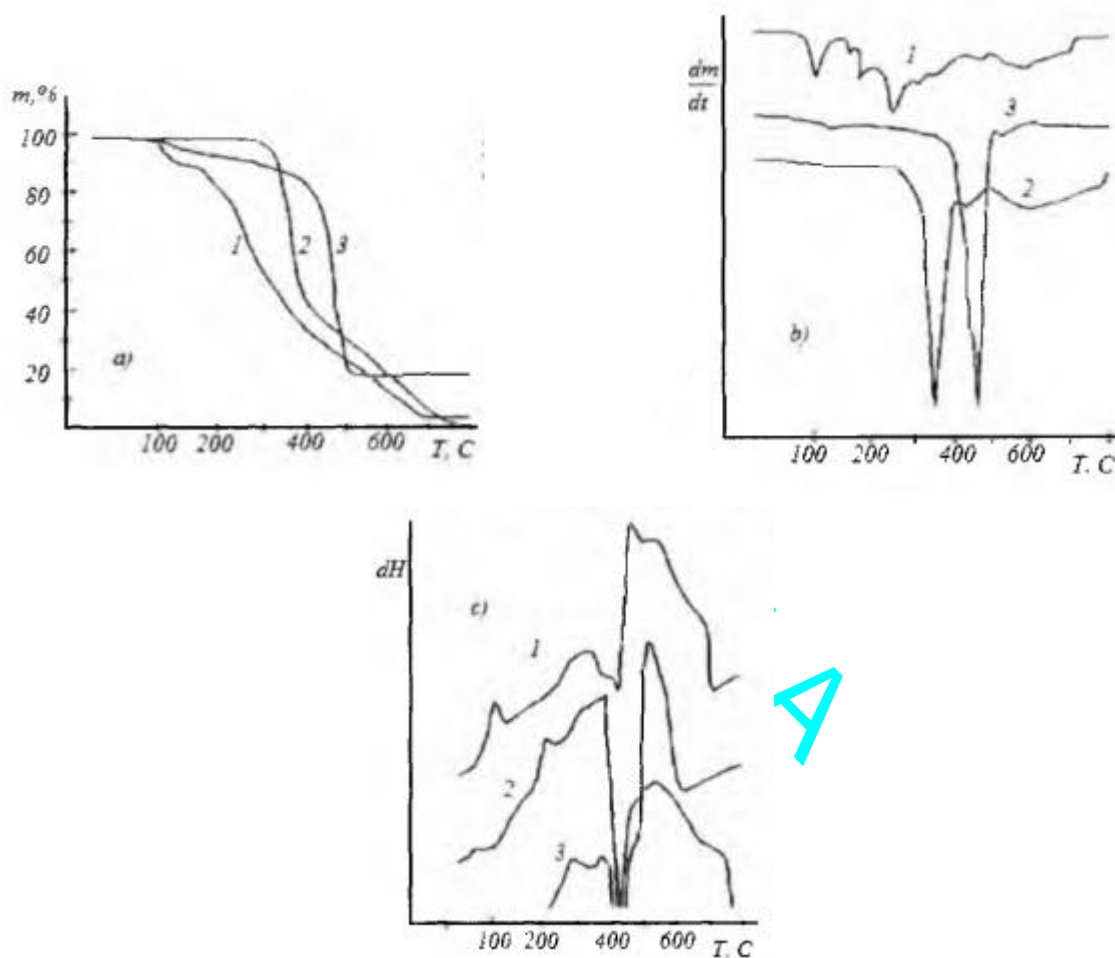
Polietilen, polipropilen, poliizopren, polibutadien va boshqa qutblanmagan polimerlar to'yingan va aromatik uglevodorodlar bilan cheksiz miqdorda aralashadi, ularda erish imkoniyati mavjud bo'ladi. Masalan, polietilen ksilolda yaxshi eriydi. Qutblangan erituvchilar (suv, spirt va boshqalar) bilan umuman ta'sirlashmaydi va erimaydi. Poliakril kislota, 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 molekulalari orasidagi munosabatning makromolekula qayishqoqligiga ta'siri eng muhim ahamiyatli jarayonlardan biridir. Zanjirsimon makromolekula qayishqoqligi erkin ichki aylanma harakatga, ya'ni molekulalararo ta'sirga bog'liq bo'lganligi uchun polimerning erish jarayonida makromolekula bilan erituvchi molekulalari 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 butunlay erimasligi, yoki chekli eriydigan bo'lishi mumkin. Bu hol makromolekulalarning o'rinish 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 polimerning eruvchanligi kamayadi; molekulyar massasi juda katta bo‘lgan polimerlar molekulyar massasi kichikroq bo‘lgan polimerlarga nisbatan qiyin eriydi.



51-rasm. Polimerlarning termogravimetrik (a), differensial termogravimetrik (b) va differensial termik analiz egrilari (c). 1-butimetakrilat-akrilonitril; 2-polietilen-vinilatsetat (30:70); 3-polietilen-vinilatsetat (70:30)

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, moiekulaning 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) eritmalarangina 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. Diffuziylanmagan makromolekulalar eritmaga o'tmaydi. Makromolekulalar diffuziyasini ta'minlash uchun mexanik aralashtirish talab etiladi.

## 8.5. Polimer eritmalaridagi fazaviy muvozanatlar

Polimer eritmalaridan materiallar olishda, ularning fazaviy holatiga doir ikki muhim xossasi inobatga olish zarur:

- polimer eritma tayyorlashda shunday erituvchi tanlanishi kerakki, uning yordamida ishlab chiqarishda ham gomogen eritma olish imkoni

bo'lsin;

- ustmolekulyar tuzilishlar shakllanishida erituvchini ma'lum qismi chiqarib yuborilishi yoki cho'ktiruvchi kiritilganda tizim shunday holatda bo'lishi kerakki, unda polimer erituvchiga nisbatan nihoyatda past moyillikka ega bo'lishi kerak.

O'z-o'zidan hosil bo'lgan polimer eritma ma'lum harorat diapazonida muvozanat holatida bir fazali tizimni namoyon qiladi. Bunda polimer va erituvchi to'liq aralashadi, ammo bunday harorat sohasi odatda tor bo'ladi (7.1-jadval).

7.1-jadval. Ustmolekulyar tuzilishlar hosil qiluvchi polimerlar uchun qo'llaniladigan ba'zi bir erituvchilar

Polimerlar	Erituvchilar	Erituvchi-ning qaynash harorati, °C	Erishning minimal harorati, °C
Polivinil spirt	Suv	100	60-80
Poliakrilonit ril	Dimetilformamid	153	20
	Dimetilatsetamid	165	75
	Dimetilsulfoksid	189	-
	Natriy rodanidning suvli eritmasi (48-55 %)	-	< 20
Polivinil xlorid	Atseton +serouglerod (50 %)	-	60
	Dimetilformamid	153	60-150
	Dimetilatsetoamid	165	110-130
Sellyuloza	Sink xloridning suvli eritmasi (67-71%)	-	20
	Sulfat kislota (63-67 %)	-	-
	Misli-ammiak eritma	-	10-15
Ksantogenat sellyuloza	NaOH suvli eritmasi (5-10 %)	-	< 15-20
Atsetat sellyuloza	Atseton (96 %)+suv (4 %)	-	40-45
	Atseton (82 %)+etil spirti (14 %) +suv(4%)	-	40-45

Eritmaning harorati pasayganda polimerlar eruvchanligi cheklanadi va to'liq aralashish amalga oshmaydi. Oqibatda, eritmada ikki fazaga

ajralish ro'yi beradi. Hosil bo'lgan muvozanatli fazalardan biri polimerning erituvchida va ikkinchisi esa erituvchining polimerdagi to'yingan tizimi sifatida namoyon bo'ladi.

Ustmolekulyar tuzilish hosil bo'lish jarayonini boshqarish polimer-erituvchi tizimining fazaviy muvozanat sharoitini aniqlashga nihoyatda bog'liqdir. Polimer-erituvchi fazaviy muvozanati uch xil bo'ladi:

- *amorf (suyuq va qattiq fazali) muvozanat* - bu ma'lum bir yuqori yoki past haroratlarda tizimning ikkita muvozanatli (izotrop xossali), polimer miqdori bilan farqlanadigan fazalarga ajralishidir;

- *kristall (qattiq fazali) muvozanat* - bu polimerning ma'lum morfologiyali kristall faza ko'rinishida ajralishidir;

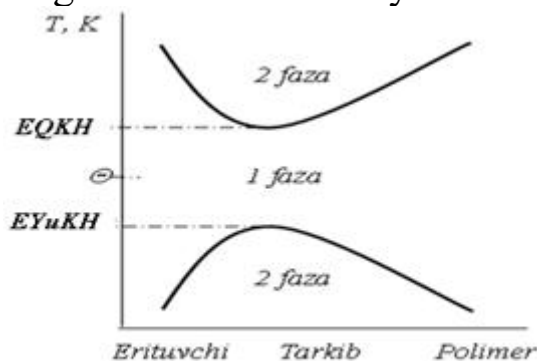
- *suyuq kristall (suyuq fazali) muvozanat* - harorat va tarkibning ma'lum sohasida bir fazali (izotrop) tizimni o'z-o'zidan ikki fazali (izotrop va anizotrop) eritmalarga va keyin esa to'liq bir fazali suyuq kristall holatga o'tishidir.

Ushbu fazalardagi tashkil etuvchilarning kimyoviy potentsiallari tengligidan, ularning fazalarini tarkibi aniqlanadi:

$$\Delta\mu_1^I \approx \Delta\mu_1^{II} \quad \Delta\mu_2^I \approx \Delta\mu_2^{II} \quad (8.1)$$

bu yerda pastki indekslar tashkil etuvchilar va yuqorilari esa fazalarni anglatadi.

Ikkinchi tomondan (8.1) tengliklar erituvchi va polimerning 1 va 2 fazalardagi kimyoviy potentsiallarining o'zgarishini ko'rsatadi. Ikki fazaning birgalikda mavjud bo'lish sharti binodal tenglamasidan harorat va tarkib koordinatalarining bog'lanishi orqali ifodalanuvchi fazaviy muvozanat diagrammasidagi chegaraviy egri chiziq orqali aniqlanadi. Fazaviy muvozanat diagrammasi, holat diagrammasi, erish diagrammasi va faza diagrammasi deb ham yuritiladi (51-rasm).



51-rasm. Polimer-erituvchi tizimining umumiy fazaviy diagrammasi

Binodal qubbasidan tashqaridagi barcha nuqtalarda tashkil etuvchilarning to'liq aralashuvi amalga oshadi - polimer to'liq eriydi. Binodal kupolasi ostida geterofazali fluktuatsiya amalga oshadi, ya'ni yangi faza kurtagi hosil bo'ladi. Shuni ta'kidlash joizki, polimerning molekulyar massasi oshib borishi bilan kritik harorat nuqtasi, umuman binodal, yuqori harorat va kichik konsentratsiya sohasiga siljiydi.

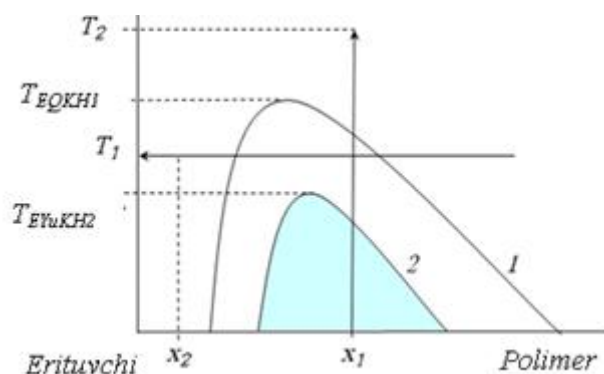
Polimer eritmalarida fazaviy bo'linishlar nafaqat harorat pasayganda, balki oshganda ham ro'y beradi. Haroratning oshishi bilan tashkil etuvchilar moyilligi ortsa va ma'lum bir tavsifli haroratda cheklanmagan darajada aralashsa, bunday ( $T_k^v$ ) nuqta *erishning yuqori kritik haroratli (EYuKH)* deyiladi (51-rasm). Bunga teskari tizimlar ham mavjud bo'ladi va ular uchun bunday ( $T_k^q$ ) nuqta *erishning quyi kritik haroratli (EQKH)* tizim deb yuritiladi. Nazariy jihatdan ixtiyoriy polimer-erituvchi tizim sovutilganda EYuKH va qizdirilgan EQKH nuqtalar kuzatilishi lozim. Ularning binodallari bir-biriga teskari to'ntarilgan kupolalar kabi bo'ladi va orasida  $\theta$  - haroratdan boshlanuvchi to'g'ri chiziq ham mavjud bo'ladi.

Polimerni erishi uch yo'l bilan amalga oshishi mumkin (52-rasm):

- *birinchi yo'l* - doimiy haroratli polimer-erituvchi tizimda konsentratsiyani o'zgartirish orqali yangi tarkibga to'g'ri keladigan nuqtani ( $x_2T_1$ ) nomoyillik ( $x_1T_1$ ) nuqtasidan chaproqqa siljitishga asoslangandir. Ammo, bunda eruvchanlik asta-sekin amalga oshadi va konsentratsiya ham kichik bo'ladi hamda ustmolekulyar tuzilish hosil qiluvchi tizim yaratish uchun bu yo'l samarasiz hisoblanadi;

- *ikkinchi yo'l* - tizim haroratni fazaviy muvozanat grafidan (binodaldan) yuqoriga, to uning qaynash darajasiga tomon ko'tarilishiga asoslangandir. Bunda ( $x_1T_1$ ) nuqta ( $x_1T_2$ ) ga siljiydi va erish tezlashadi;

- *uchinchi yo'l* - erituvchi tarkibini o'zgartirish orqali  $T_k^v$  pasaytirishga, ya'ni binodalni 1-kubbadan 2-kubba holatiga qisqartishga asoslangandir.



52-rasm. Polimerlarni erigan holatda o'tkazish diagrammalari

Amaliyotda har uchala uslub qo'llaniladi. Ammo har uchala uslub qo'llanilganda ham polimerning erish jarayoni ma'lum vaqtni talab qiladi. Bu holatni polimer va erituvchi molekulalarining o'zaro aralashishining kinetik qonuniyati sifatida o'rganiladi.

## 8.6. Polimerlarni fraksiyalash

Yuqorida aytib o'tilganidek, polimerlarning ko'pchiligi polimolekulyar, ya'ni ular polimergomologlar aralashmasidan iborat. Bunday aralashmalarni molekulyar massa bo'yicha bir jinsli bo'laklarga – fraktsiyalarga ajratish lozim bo'ladi. Polimerlarni fraktsiyalarga ajratish *fraksiyalash* yoki preparativ fraksiyalash deyiladi. Bundan tashqari, polimerni fraktsiyalarga ajratmay turib uning fraksion tarkibi haqida tasavvur beruvchi analitik fraksiyalash deb ataluvchi usul ham bor.

Preparativ fraksiyalashning ko'plab usullari ma'lum bo'lib, ulardan turlicha molekulyar massali polimerlarning har xil eruvchanligiga asoslangan usullar keng tarqalgan. Polimer eruvchanligining o'zgarishiga erituvchining eritish qobiliyatini o'zgartirish orqali erishish mumkin. Bunga yaxshi erituvchiga yomon erituvchini qo'shish yoki haroratni o'zgartirib erishiladi. Bu usulning uch turi mavjud: bo'laklab cho'ktirish orqali fraksiyalash, eritib fraksiyalash va haroratni o'zgartirib fraksiyalash. Bundan tashqari, polimerlarni fraksiyalashda xromatografik usul ham keng ishlatiladi. Fraksiyalashning asosiy shartlari quyidagilardan iborat:

- 1) fraksiyalash jarayonida eng kam polimer yo'qotish;
  - 2) fraksiya ichida eng tor taqsimlangan fraksiyalar olish.
- 7.2-jadvalda polimerlarni fraksiyalash usullarining umumiy tavsifi keltirilgan.

**Polimerlarni fraksiyalashni asosiy usullari**

<b>Fraksiyalash usullari</b>	<b>Fraksiyaga ajralish sabablari</b>
Bo'laklab cho'ktirish a) cho'ktiruvchi qo'shish b) erituvchini bu'glatish c) haroratni pasaytirish	Molekulyar massa ortishi bilan eruvchanlik pasayadi
Fraksiyali eritish (ekstraksiya) a) haroratning o'zgarishi b) diffuziya tezligi bo'yicha	Molekulyar massa ortishi bilan eruvchanlik va diffuziya tezligi kamayadi
Xromatografik adsorbsiya	Kata molekulalar yaxshi adsorbilanadi
Ultrasentrifugada sedimentatsiya	Molekulyar massa ortishi bilan sedimentatsiya tezligi ortadi
Turbidimetrik titrlash	Cho'kish ostonasi molekulyar massa va konsentratsiyaga bog'liq

**Bo'laklab yoki ketma-ket cho'ktirish.** Polimer namunasi unga mos erituvchida tiniq eritma hosil bo'lguncha eritiladi. Nazariy jihatdan mushohada qilinsa, fraksiyalash samaradorligi cho'ktirish uchun olingan eritma konsentratsiyasining kamayishi bilan ortadi. Shuning uchun odatda 1% li yoki undan past konsentratsiyali eritma ishlatiladi. Eritmaga o'zgarmas haroratda aralashtirgan holda asta-sekin cho'ktiruvchi qo'shiladi. Cho'ktiruvchining ma'lum miqdori qo'shilgach, uning keyingi bir tomchisi ham aralashtirganda yo'qolib ketadigan loyqa hosil qiladi. Bu eng yuqori molekulyar, ya'ni eng kam eriydigan fraktsiyaning eritmadan cho'kmaga tushishining boshlanishiga to'g'ri keladi. Barqaror loyqa hosil bo'lgach aralashtirish to'xtatilib eritmani o'zgarmas haroratda ushlab turiladi, so'ngra cho'kkan polimer ajratib olinadi.

Boshqa fraktsiyalarni o'zida tutgan qolgan eritma xuddi shu usul bilan unga navbatdagi fraktsiya cho'kmaga tushguncha cho'ktiruvchi qo'shib ishlanadi. Shunday qilib so'nggisi eng quyi molekulyar bo'lgan polimerning ko'p fraktsiyasini olish mumkin. Turli xil fraktsiyalardan iborat cho'kkan fazani uncha ko'p bo'lmagan erituvchida eritiladi va aralashtirib turgan holda katta miqdordagi cho'ktiruvchiga quyiladi. Bunda qattiq holdagi fraktsiyalangan



polimer namunasi hosil bo'ladi, uni filtrlab mos haroratda vakuumda massasi o'zgarmay qolguncha quritiladi.

**Ketma-ket eritib fraksiyalash.** Polidispers polimer namunasi birin-ketin cho'ktiruvchi miqdori kamayib boradigan suyuqliklar binar aralashmasi bilan ishlanadi, ya'ni navbatdagi har bir ishlovda muhitning eritish qobiliyati ortib boradi. Shu sababli eng birinchi eriyotgan fraktsiya kichik molekulyar massaga ega bo'lib, so'nggisi – eng yuqori molekulyar massali bo'ladi. Yuqoridagi usuldagidek, polimerning turli fraktsiyalaridan iborat eritma katta miqdordagi cho'ktiruvchiga quyiladi, hosil bo'lgan cho'kmani ajratib olib quritiladi. Ba'zan bevosita ekstraksiyalash usuli qo'llaniladi, ya'ni maydalangan polimer kolbada yoki Sokslet apparatida mos haroratda ekstraksiya qilinadi, bundan tashqari polimerni qaynab turgan erituvchi bilan ham ishlanadi.

**Haroratni pasaytirib fraksiyalash.** Bu usul polimer eruvchanligi harorat pasayganda yomonlashgan hollarda ishlatilishi mumkin. Buning afzalligi shundaki, jarayon faqat bitta erituvchi muhitida borib, sistemaning hajmi amalda o'zgarmaydi, ammo harorat pasayganda fraksiyalarga ajralish sodir bo'ladigan erituvchi yoki xatto erituvchi-cho'ktiruvchi aralashmasini tanlash ancha qiyin bo'ladi.

**Minorali xromatografiya usuli bilan fraksiyalash.** Minora fraktsiyanuvchi polimer qavat bilan qoplangan inert material (nasadka) bilan to'ldirilgan bo'lib, undan erituvchi-noerituvchi binar aralashma o'tkaziladi (elyuirlovchi aralashma).

Inert material yetarli katta yuzaga ega bo'lishi lozim. Buning uchun, odatda o'lchami 40 dan 70 mkm gacha bo'lgan shisha sharchalar ishlatiladi. Bu sharchalar turli balandlikda minoralarga joylashtiriladi, bu balandliklarda elyuirlovchi aralashma kontsentratsiyasi gradienti va harorat gradienti hosil qilinadi. Natijada polimer fraktsiyalarga ajraladi, bunda avvalo birinchi bo'lib molekulyar massasi eng kichik fraktsiya elyuirlanadi. Eritmadan hammasi bo'lib turli usullarda ajratib olinadigan 10 tadan 25 tagacha fraktsiya olish mumkin.

**Gel'-xromatografiya.** Bu minorada fraksiyalash usullaridan biri bo'lib, ma'lum o'lchamdagi adsorbent g'ovaklariga molekulalarning kirish qobiliyatiga asoslangan molekulyar g'alvir usuli bo'yicha fraktsiyalarga ajratiladi. Adsorbent sifatida zaryadsiz va ionogen guruhsiz aniq o'lchamdagi g'ovaklarga ega materiallar ishlatiladi. Bu talablarga maxsus tayyorlangan, bo'kkanda iviq (gel) hosil qiluvchi

stirol bilan divinilbenzol sopolimeri to'liq javob beradi. Usulning nomi ham shundan kelib chiqqan. Bundan tashqari dekstran gellari (sefadeks), turli xil silikagellar (sferosil) va boshqalar ishlatiladi.

Minora o'lchami uncha katta bo'lmagan gelsimon zarrachalar bilan to'ldiriladi. Odatda iloji boricha har xil polimerlarni erita oladigan, masalan tetragidrofuran, bitta erituvchi ishlatiladi. Polimerning tetragidrofurandagi eritmasi gel bilan to'ldirilgan minoradan o'tkaziladi. Yuqori molekulyar fraktsiyalar donador iviq g'ovaklaridan o'tolmay, faqat zarrachalar orasidan o'tadi. Kichikroq makromolekulalar iviqning o'z o'lchamlariga mos g'ovaklaridan o'tadi. Shu tariqa polimerning fraktsiyalarga ajralishi sodir bo'ladi.

Iviq g'ovaklaridan o'tolmagan yuqori molekulyar fraktsiyalar zarrachalar orasida qoladi, shuning uchun yirik molekulalar minora bo'ylab katta tezlikda harakatlanadi va birinchi bo'lib polimerning yuqori molekulyar fraktsiyasi elyuiranib, so'ngra molekulyar massaning kamayishi tartibida fraktsiyalanadi.

Har bir iviq g'ovakligiga qarab fraktsiyalarga ajrata oladigan molekulyar massa bo'yicha o'z sohasiga ega bo'ladi. Shuning uchun har xil o'lchamli g'ovaklarga ega iviqlar bilan to'ldirilgan bir nechta minora o'rnatiladi.

Gel'-xromatografiya fraksiyalashning boshqa usullariga qaraganda afzalliklarga ega, chunki bunda faqat molekulyar massalar bo'yicha bo'linish sodir bo'ladi; polimer eruvchanligiga asoslangan boshqa usullarda esa bo'linish bir yo'la kimyoviy tarkib bo'yicha ham (agar polimer kimyoviy tarkibi bo'yicha birjinsli bo'lmasa) amalga oshadi. Bu usul oligomerlarni fraksiyalashda yuqori samaraga ega. Uning yordamida dimer, trimer, tetramer va h.k.larni bir-biridan ajratish mumkin.

### **Nazorat savollari**

1. Polimer chin eritmaları belgilarini sanang.
2. Polimerlar erish termodinamikasining o'ziga xos qanday tomonlari bor?
3. Polimer eritmalarining qanday amaliy ahamiyati bor, polimerlar sintezi va ularni qayta ishlash texnologik jarayonlarida eritmalar qanday ahamiyat kasb etadi?
4. Eritmada makromolekula qanday konformatsion holatlarda bo'ladi?
5. Polimerlarni fraksiyalash usullari.

## IX BOB. POLIMERLARNI ERISH JARAYONI

### 9.1. Polimerlarning bo'kishi

**Tayanch iboralar:** *bo'kish, bo'kish kinetikasi, assotsilanish, solvatlanish, komponent, termodinamika, osmotik bosim, teta erituvchilar.*

Makromolekulaning zanjirsimon tuzilishi polimer erish jarayonining o'ziga xos bo'lgan xususiyatlarini vujudga keltiradi. Chiziqli polimer quyi molekulyar moddalarning erishiga qarama-qarshi o'laroq, erishdan avval bo'kadi. Bo'kish jarayonida polimer erituvchini o'ziga vutadi, 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 molekularlarning faqatgina makromolekular orasiga kirishi, ya'ni diffuziyanishi ro'y beradi, natijada, polimer namunasi bo'kadi. Quyi molekulyar birikmalarning polimerga diffuziyanishi 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 makromolekularlarning o'zaro uzoqlashishiga, yangi g'ovaklarning hosil bo'lishiga olib keladi. Hosil bo'lgan g'ovaklar; erituvchi molekulari kelib to'ldiradi. Natijada namunaning hajmi kattalashadi. 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 kinetic 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'zgaras 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' molekulalarning bir-biridan ajralishiga va eritmaga o'tishiga to'sqinlik qiladi. Ammo makromolekulaning "ko'prik" lar orasidagi qismlari o'zaro uzoqlashishi, egilishi mumkin. Natijada erituvchi molekulalari 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'rtining pishiqligidan, ya'ni makromolekulalararo bog'ning

ko'pligidan erituvchi molekullari polimer namunasi ichiga kirmaydi (diffuziyalanmaydi). Bo'kish miqdorini aniqlash maqsadida polimerning bo'kish darajasi degan tushunchadan foydalaniladi.

B o'kish darajasi:

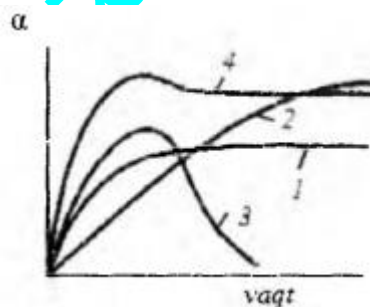
$$\alpha = \frac{m_1 - m_0}{m_0} \quad \text{yoki} \quad \alpha = \frac{v_1 - v_0}{v_0}$$

formula orqali aniqlanadi. Bunda:  $m_0$  va  $V_0$  - polimerning bo'kishgacha bo'lgan massasi va hajmi;  $m_1$  va  $V_1$  - polimerning bo'kishdan keying massasi.

Shunday qilib, polimerning bo'kish darajasi  $\alpha$  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.

53-rasmda bo'kish jarayonining kinetikasini ifodalovchi tipik egri chiziqlar keltirilgan.



53-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 turibdi, ba'zi polimerlarda  $\alpha_{\max}$  tez (1-egri chiziq), boshqalarida esa sekin (2-egri chiziq) hosil bo'ladi. Masalan, bir suyuqlikda ikki polimer bo'kadi deylik.  $\tau$  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  $\alpha$  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.

## 9.2. Bo'kish darajasi va kinetikasi

Kserogelni bo'ktirish uchun uning bir bo'lagini suyuqlik bug'iga tutish yoki suyuqlikka botirib qo'yish kerak. Har bir kserogel turli erituvchilarda turlicha bo'kadi. Masalan, jelatina suvda yaxshi bo'kkani holda, organik erituvchilarda sira bo'kmaydi. Kauchuk esa efir, benzol va xloroformda yaxshi bo'kadi, ammo suv va spirtida bo'kmaydi. Bo'kish jarayonining intensivligi haqida fikr yuritish uchun kserogelning massasi yoki hajmi o'lchanadi.

Bo'kish vaqtda kserogel massasining ortishidan foydalanib 1g kserogel bo'kkanda qancha suyuqlik shimilganligini topish mumkin. 1g kserogel bo'kkanda shimiladigan suyuqlik miqdori *bo'kish darajasi* (bo'kish koeffitsiyenti) deyiladi va  $i$  harfi bilan belgilanadi:

$$i = \frac{\text{shimilgan suyuqlik miqdori (g)}}{\text{quruq suyuqlik miqdori (g)}}$$

Agar polimerning bo'kishga qadar (ya'ni quruq modda) massasini  $m_0$  bilan, bo'kkandan keying massasini  $m$  bilan belgilasak, bo'kish darajasi  $i = \frac{m-m_0}{m_0}$  bo'ladi.

Kauchukning turli organik suyuqliklarda bo'kish quyidagi jadvalda ko'rsatilgan.

8.1-jadval

1g kauchukning turli organik erituvchilarda bo'kishi

Suyuqlik	Kauchukning massasi		
	1 soatdan keyin	2 soatdan keyin	3 soatdan keyin
Xloroform	4,217	5,556	6,48
Toluol	2,637	3,432	3,936
Etil efir	1,189	2,118	2,284
Etil spirt (96% li)	1,00	1,000	1,000



Kserogelning bo'kishini hajmiy usul bilan aniqlash uchun bo'kishdan avval ham, bo'kishdan keyin ham gelning hajmi o'lchanadi. Buning uchun 1949 yilda K.S. Axmedov va S.N. Nabixo'jayev juda qulay asbob taklif qildilar (54-rasm).



54-rasm. Bo'kishni o'lchash uchun ishlatiladigan asbob

Bu asbob ikki nay orqali bir-biri bilan ulangan ikki qismdan iborat. Qismlarni birlashtiruvchi shisha naylar darajalarga bo'lingan. Bo'kadigan moddaning hajmini o'lchash uchun asbobga shu kserogelni bo'ktira olmaydigan suyuqlik solinib, asbob tik holatga keltiriladi va suyuqlik hajmi o'lchanadi; so'ngra uning ustiga ma'lum miqdorda kserogel solinadida, hajmning qancha ortganligiga qarab, bu moddaning hajmi topiladi. Shundan keyin suyuqlik to'kib tashlanadi va uning o'rniga bo'ktiradigan suyuqlik solinib, kserogelning bo'kish darajasi aniqlanadi:

$$i = \frac{V - V_0}{V_0} \cdot 100\%$$

bu yerda  $V_0$  va  $V$  YuMB hajmlari.

Bo'kish jarayoni ko'pincha, ekzotermik jarayon bo'lib, bu jarayon vaqtida issiqlik chiqadi. Masalan, 1g jelatina bo'ktirilsa, 23,85 joul, 1g kraxmal bo'ktirilsa, 27,61 joul issiqlik chiqadi.

Bo'kish issiqligi, birinchidan, moddaning solvatatsiya issiqlik effektiga va, ikkinchidan, qattiq modda strukturalarining parchalanish issiqlik effektiga bog'liqdir:

$$Q = q + (-q_1)$$

bu yerda  $Q$  – bo'kish issiqligi,  $q$  – solvatatsiya issiqligi,  $-q_1$  – qattiq jism strukturalarining parchalanish issiqligi (bu jarayon vaqtida issiqlik yutilgani uchun  $q_1$  ning oldiga minus ishorasi qo'yilgan).

Polimerning bo'kish jarayoni umuman ikki bosqich bilan boradi. Birinchi bosqichda ozgina suyuqlik yutilib, issiqlik chiqadi. Bo'kkan polimerning hajmi o'zining avvalgi hajmi bilan yutilgan erituvchi hajmi yig'indisidan kichik bo'ladi. Bo'kish vaqtida qattiq modda va suyuqlik umumiy hajmining kamayish hodisasi *kontraksiya* yoki *kirishim* deyiladi. Kirishim jarayoni faqat bo'kishning birinchi bosqichidagina yuz beradi.

Bo'kishning birinchi bosqichida yutilgan suyuqlik polimerdagi qutbli gruppalarining solvatlanishi uchun sarf bo'ladi. Ilmiy tadqiqotlar shuni ko'rsatdiki, polimer bilan energetik jihatdan mahkam birikadigan erituvchi miqdori u qadar katta emas: polimerdagi 1 mol qutbli gruppaga 1 mol erituvchi to'g'ri keladi. Binobarin, eritmada polimerlarning makromolekulalari sirtidagi solvat qavatning qalinligi erituvchining bir molekulasini kattaligi bilan o'lchanadi, ya'ni solvat qavat monomolekulyardir. Shuni ham aytib o'tish kerakki, polimerlarning solvatlanishi haqida uzoq vaqt yagona fikrga kelinmagan edi. Ilgari noto'g'ri qilingan tajribalarning natijalarini noto'g'ri talqin qilib YuMB juda ko'p miqdordagi erituvchi bilan solvatlanadi, ya'ni YuMB zarrachasi atrofida bir necha molekulyar qavatlardan iborat solvat qobiqlar hosil bo'ladi deb noto'g'ri xulosa chiqarilgan edi. Endilikda esa polimerning solvat qavati monomolekulyar qavatdir, degan xulosaga kelindi.

Bo'kishning ikkinchi bosqichida issiqlik chiqmaydi, juda ko'p erituvchi yutiladi. Lekin yutilgan suyuqlik polimerning makromolekulalari bilan birikmaydi, faqat chigallangan makromolekulalar o'rtasidagi bo'sh joylariga shimiladi, xolos.

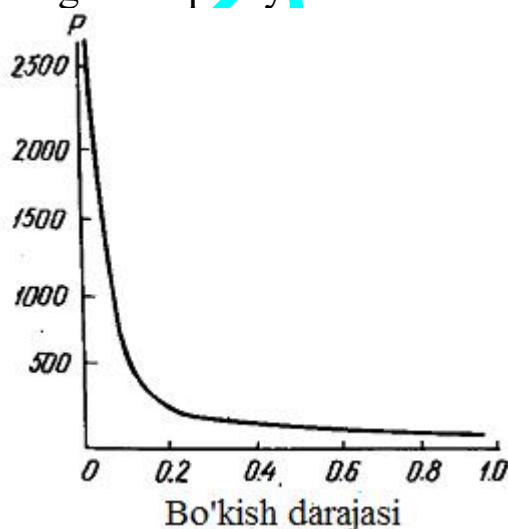
Bo'kayotgan modda o'z hajmining ortishiga xalal beruvchi jismga qarshi katta bosim ko'rsatadi. Masalan, bir idishga no'xat solinib, uning ustiga suv quyilgandan keyin idishning og'zi mahkam bekitib qo'yilsa, bo'kayotgan no'xat idishni yorib yuborishi ham mumkin. Bo'kayotgan gelning gel bilan suyuqlik chegarasiga qo'yilgan g'ovak pardaga ko'rsatgan bosim bo'kish bosimi deyiladi.

Kserogelda nam qanchalik kam bo'lsa, uning bo'kish bosimi shunchalik katta bo'ladi. Bo'kish bosimi bo'kishning dastlabki bosqichida juda katta bo'ladi, so'ngra gel suyuqlikni shimgani sari tez pasayib ketadi. Bo'kishning dastlabki bosqichidagi bosimni o'lchash metodi hozircha topilgan emas. Shuning uchun olimlar bo'kishning

dastlabki bosqichidagi bosimni empirik formulalar yordami bilan yoki bilvosita usullar bilan hisoblab topishadi.

Masalan, Kats gel ustidagi bug' bosimi bilan gelning bo'kish bosimi o'rtasidagi bog'lanishdan foydalanib, kazeinning bo'kish bosimini hisoblab chiqargan va bu bosim bo'kishning dastlabki bosqichida 1000 atmdan ortiq ekanligini hisoblab topilgan. 55-rasmda bo'kish bosimi bilan bo'kish darajasi o'rtasidagi bog'lanishni ko'rsatadigan diagramma berilgan (absissalar o'qiga bo'kish darajasi, ordinatalar o'qiga esa bo'kish bosimi qo'yilgan).

Bo'kish bosimi bilan osmotik bosim o'rtasida ma'lum darajada o'xshashlik bor. Xuddi osmotik bosim kabi bo'kish bosimi ham temperaturaning ko'tarilishi bilan ortadi. Bo'kish darajasiga bir qancha faktorlar ta'sir etadi. Masalan, oqsil moddalarning bo'kish darajasiga suyuqlikdagi vodorod ionlarining konsentratsiyasi, suyuqlikda har xil tuzlarning bor-yo'qligi ham katta ta'sir etadi. Jelatinaning bo'kish darajasi eng past bo'ladigan pH qiymati 4,7ga teng, chunki pH qiymati bo'lganda jelatina izoelektrik holatda turadi. pH ma'lum bir qiymatga ega bo'lganda jelatinaning bo'kish darajasi maksimumga yetadi, so'ngra esa pasayad.



55-rasm. Bo'kish bosimi bilan bo'kish darajasi orasidagi bog'lanish

YuMBning suvda bo'kishiga neytral tuzlar katta ta'sir ko'rsatadi. Bu yerda ham xuddi "tuzlanish" hodisasidagi kabi anionlar katta rol o'ynaydi. Yuqorida aytilgan liotrop qator bu yerda teskari tartibda yoziladi:



Bu qatorda xlor ionidan chapda turgan ionlar bo'kish darajasini toza suvdagiga qaraganda ancha kuchaytiradi. Xlor ionining o'ng tomonida turgan anionlar esa, aksincha, bo'kish darajasini pasaytiradi. Ionlarning bo'kish darajasiga bu xilda ta'sir etishi har qaysi ionning gidratlanish xususiyati turlicha bo'lganidan kelib chiqadi.

**Bo'kish kinetikasi.** YuMB ning bo'kish darajasi  $i = \frac{m-m_0}{m_0}$  formula bilan ifodalanishini yuqorida ko'rib o'tdik. Endi bo'kish kinetikasini ko'rib chiqamiz.

Bo'kkan modda massasi  $m$  ikki massa yig'indisiga teng; biri quruq modda massasi  $m_0$  va ikkinchisi bo'kish vaqtida polimer yutgan suyuqlik massasi  $q$  dir:

$$m = m_0 + q$$

$q$  esa o'z navbatida

$$q = v \cdot d \quad \text{ga teng}$$

(bu yerda  $v$  – suyuqlik hajmi,  $d$  – uning zichligi). Endi bo'kish darajasi uchun quyidagi formulaga ega bo'lamiz:

$$i = \frac{m_0 + v \cdot d - m_0}{m_0} = \frac{v \cdot d}{m_0}$$

Polimerning bo'kish jarayoni ma'lum vaqt ichida sodir bo'ladi. Bo'kish tezligi  $\frac{di}{dt}$  uchun quyidagi tenglamani yozish mumkin:

$$\frac{di}{dt} = k(i_{\max} - i)$$

bu yerda  $i_{\max}$  – maksimal bo'kish darajasi  $i$  – ayni vaqtdagi bo'kish darajasi. Bu tenglama integrallanganida quyidagi ifoda kelib chiqadi:

$$-\lg(i_{\max} - i) = kt + \text{const}$$

yoki

$$-\lg(i_{\max} - i) = \frac{k}{2,303} \cdot t + \text{const}$$

$t=0$  bo'lganda  $i=0$ . Binobarin,  $-\lg i_{\max} = \text{const}$ ,

$$\text{yoki } -\lg(i_{\max} - i) = -\lg i_{\max} + \frac{k}{2,303} \cdot t$$

$$\text{yoxud } \lg \frac{i_{\max}}{i_{\max} - i} = \frac{k}{2,303} \cdot t$$

Bu tenglama to'g'ri chiziq tenglamasidan iborat. Tajribada  $t$  o'zgarishi bilan  $\lg \frac{i_{\max}}{i_{\max-i}}$  ning o'zgarishidan foydalanib, diagramma tuziladi. Hosil qilingan diagrammada to'g'ri chiziqning og'ish burchagi tangensi  $\frac{k}{2,303}$  ga teng bo'ladi. Bundan foydalanib, bo'kish jarayonining tezlik konstasi  $k$  ni hisoblab topish mumkin.

### 9.3. Polimer eritmalarida assostilanish va solvatlanish

Alohida izolirlangan makromolekulalar faqat juda suyultirilgan eritmalarida mavjud bo'la olishi mumkin. Konsentratsiyalar fluktuatsiyasi va o'zaro ta'sirlar natijasida konsentratsiya oshganida makromolekulalar «to'plami» yoki assotsiatlar hosil boiadi, bunday strukturaviy tuzilmalarning hosil bo'lish jarayoni esa assotsiatsiya (multimerizatsiya) deyiladi.

Assotsiatsiya - qaytar jarayon bo'lib, agregatlar assotsiatlardan farq qilib, qayta hosil bo'luvchi va parchalanuvchi statistik fluktuatsion tuzilmalar hisoblanadi. Polimerning assotsilanishga moyilligi, assotsilanish darajasi va assotsiatlarning mavjudlik vaqti qator omillarga bog'liq.

Polimerning kimyoviy tuzilishi, dipol-dipol o'zaro ta'sirlashishiga yoki vodorod bog'lar hosil qilishga moyil funksional guruhlar hamda bu guruhlarining qulayligi; makromolekulalarning stereotartiblilik; erituvchining tabiati; polimerning eritmadagi konsentratsiyasi; polimerning molekulyar massasi; harorat va boshqa omillar ta'siri o'zaro bog'liq va bir-birini taqozo qiladi.

Odatda, vodorod bog'lar hosil qilaoluvchi guruhlar yoki qutbli guruhlar o'zaro ta'siri natijasida assotsiatsiya sodir bo'ladi, deb qabul qilingan. Darhaqiqat, qutbli polimer qutbsiz erituvchida erigan bo'lsa, bu to'g'ri bo'ladi. Vodorod bog'lar hosil qilaoladigan guruhlar tutgan polimerlar, qutbli erituvchilarda, hatto suvda ham assotsilanishi mumkin. Masalan, polivinil spirti, polietilenoksid, polipropilenoksid suvli eritmalarida assotsilanadi, ammo qutbli guruhi bo'lmagan polimer qutbli erituvchilar muhitida turgan bo'lsa ham assotsiatsiya kuzatiladi. Bu holda assotsilanishda makromolekulalar orasida dispersion kuchlar ta'sir qiladi. Bunga misol sifatida polietilenning  $\alpha$ -xlornaftalinda, polipropilenning turli erituvchilarda assotsiatsiyasini keltirish mumkin. Agar polimerning qutbli guruhleri alkil radikallari

bilan to'silgan bo'lsa va o'zaro ta'sir uchun noqulay bo'lsa, assotsilanish kamayadi.

Assotsilanish darajasiga erituvchining tabiati, ayni polimerga nisbatan uning termodinamik sifati katta ta'sir o'tkazadi. Ancha mustahkam va uzoq mavjud bo'laoladigan assotsiatlar, polimer erituvchi aloqasiga qaraganda polimer-polimer aloqasi ustun kelganda termodinamik yomon erituvchilarda hosil bo'ladi, ammo assotsiatsiya yaxshi erituvchilar muhitida, ya'ni ikkinchi virial koeffitsient musbat bo'lganda ham bo'lishi mumkin. Erituvchi tabiatining ta'sirini quyidagi misollarda ko'rsatish mumkin. Masalan, polivinilxloridning tetragidrofuran va siklogeksanondagi assotsilanish darajasi taxminan 0%, butilatsetatda - 15-20%, amilatsetatda - 40%, dixlorbenzolda - 50%. Polipropilenning benzoldagi assotsilanish konstantasining qiymati benzolda - 82000, toluolda - 10600, uglerod to'rtxloridida - 800 va trixloretilenda - 230 shartli birlikka ega. Shunday qilib, erituvchining sifati yomonlashishi bilan assotsilanish darajasi ortadi va juda yomon erituvchilar muhitida qaytmas geterofazali agregatlar hosil bo'ladi.

Polimer eritmasi konsentratsiyasi va molekulyar massasining ortishi bilan assotsilanish darajasi ortadi. Molekulyar massa qancha katta bo'lsa assotsiatlar hosil bo'ladigan konsentratsiya shuncha kichik bo'ladi.

Assotsilanish darajasiga harorat juda katta ta'sir ko'rsatadi. Harorat o'zgarishi va fazaviy ajralish haroratlariga, ya'ni bimodal yoki likvidus egrisiga yaqinlashishi bilan assotsilanish darajasi doimo ortadi.

Kristallanuvchi polimerlar eritmasini sovutganda assotsiatlarning yangi kristall fazaning geterogen murtagidan iborat ancha yirik zarrachalarga aylanishi kuzatiladi. Bu, avvalo, polietilenning ksiloldagi va dekalindagi eritmalarida aniqlangan edi. Masalan, 70°C da to'liq kristallangan polietilenning kristall suspenziyasini 90°C gacha qizdirganda eritma loyqaligi yo'qoladi, ammo 105°C gacha bo'lgan haroratda ham polimer to'liq erimaydi. Taxminlarga ko'ra, eritmada qayta sovutishlarda kristallanish markazlari bo'lgan yashovchan erimagan zarrachalar qoladi. Shuning uchun polietilen eritmalarining 90°C da izotermik kristallanish tezligi oldindan eritish harorati  $T_s$  ga bog'liq.  $T_s$  qancha katta bo'lsa, kristallanish tezligi shuncha kichik bo'ladi. Bu geterogen zarrachalar eritmada asta-sekin



o'sadi, shuning uchun kristallanuvchi polimerlar eritmalarining fazaviy muvozanatini o'rganishda muvozanatli likvidus egrilarini hosil qilish juda mushkul.

**Polimer eritmalaridagi solvatlanish.** Polimerga bog'langan erituvchi miqdorini bog'larning mustahkamligi yoki molekulalar harakatchanligi haqida ma'lumot beruvchi qator usullar yordamida baholash mumkin. Bularga termokimyo (erish issiqligi va issiqlik sig'imini o'lchash) usullari, suyuqlik siqilishi va dielektrik relaksatsiyani o'rganish, yadromagnit rezonansi va h.k. ni kiritish mumkin.

*Eritmalarni siqish usuli.* Suyuqliklar va suyuq eritmalar uncha katta bo'lmagan siqilishga ega va u bosimga nomutanosib. Qator suyuqliklar uchun 1200 MPa bosimda izotermik siqilish koeffitsienti  $\beta_T$  atmosfera bosimidagi siqilish koeffitsientining 6-7% ini tashkil qiladi.

Ionlar va hatto dipollar juda yuqori bosimga ekvivalent bo'lgan katta kuchlanishdagi elektr maydon hosil qiladi va u quyidagi tenglama vositasida hisoblanadi:

$$P_{dip} = \frac{\epsilon^1 - 4}{4\pi\epsilon^2} \cdot \frac{\mu^2}{r^6} \quad (9.1)$$

bu yerda,  $\mu$ -dipol momenti;  $\epsilon$ -muhitning dielektrik o'tkazuvchanligi;  $r$  - dipoldan boshlangan masofa.

(8.1) tenglamadan ko'rinib turibdiki,  $r$  ning ortishi bilan  $P_{dip}$  keskin kamayadi:

$r, \text{ \AA}$	1	3	5	10
$P_{dip}, \text{ MPa}$	7900	97,5	12,5	0,8

Dipolga bevosita juda yaqin joyda elektr maydon bosimi juda katta, shuning uchun dipolga yopishgan suyuqlik qavati kuchli siqiladi. Bu qavatning siqilish koeffitsienti  $\beta_T$  toza suyuqlikning siqilish koeffitsienti  $\beta_0$ , dan ancha kichik bo'ladi. Dipoldan uzoqlashgan sari maydonning bosimi kamayadi va  $\beta_T$  ning qiymati ortishi kerak.  $P=f(r)$  bog'lanishdagi egri chiziqning tikligi tufayli o'zgaruvchan siqilish koeffitsientni real solvat sohani taxminan bevosita dipolga yaqin turgan effektiv *siqiluvchan solvat hajm* bilan almashtirish mumkin va shu hajmdan tashqaridagi suyuqlikning \* siqilish koeffitsienti  $\beta_0$ , normal qiymatga ega bo'ladi.

Agar  $\alpha$ -siqilmaydigan solvat qavatdagi erituvchi ulushi bo'lsa,  $(1-\alpha)$  - qolgan («erkin») erituvchi ulushi bo'ladi. U holda  $\beta_T = \beta_0(1-\alpha)$  va

$$\alpha = \left(1 - \frac{\beta_r}{\beta_0}\right) \quad (9.2)$$

Agar 100 g eritmada  $m$  g erigan polimer va  $(100-m)$  g erituvchi bo'lsa, siqilmaydigan erituvchi miqdori  $(100-m)(1-\beta_r/\beta_0)$  ko'paytma bilan ifodalanadi. Bundan 1 g erigan modda bog'lab olgan erituvchi miqdori (grammlarda) quyidagicha bo'ladi:

$$h = \frac{\left(1 - \frac{\beta_r}{\beta_0}\right) \cdot (100 - m)}{m} \quad (9.3)$$

Cheksiz suyultirishgacha ekstrapolyatsiya qilingan va 1 g/mol moddaga hisoblangan  $h$  kattalik solvatlanish soni  $S$  deb aytiladi. Sellyuloza efirlari uchun  $S$  birdan biroz ortiq; erituvchi molekullari va polimer guruhlar ( $\text{OH}$ ,  $\text{COOH}$ ,  $\text{CO}$  va boshqalar) orasida vodorod bog'lari hosil bo'lishi mumkin bo'lgan sistemalar uchun  $S=2-4$ ;  $\text{CCl}_4$  dagi eritmalar uchun  $S=0$  bo'ladi.

*Dielektrik relaksatsiya (DR) usuli.* Solvat qavatlar qalinligini aniqlash uchun bog'langan molekullar harakatchanligi va erkin erituvchi farq qilishi lozim degan oddiy taxmindan kelib chiqadi. Agar erituvchi dipollari solvat qavatda mustahkam ushlanib tursa, ular bog'langan va kam harakatchan hisoblanadi. Shuning uchun eritmaning dielektrik o'tkazuvchanligi toza erituvchinikidan kam bo'ladi.

1ml eritmaning umumiy solishtirma qutblanishi  $P_{1,2,3}$  uch qo'shiluvchining additive yig'indisi bilan ifodalanishi mumkin:

$$P_{1,2,3} = p_1 n_1 + p_2 n_2 + p_3 n_3 \quad (9.4)$$

bunda,  $n_1$  va  $n_2$  – erkin va bog'langan erituvchining grammlar soni;  $n_3$  – 1ml eritmada polimerning grammlar soni;  $r_1$ ,  $r_2$  va  $r_3$  – ularning solishtirma qutblanishi bo'lib, quyidagi tenglama bilan hisoblanadi:

$$p = \frac{\epsilon' - 1}{\epsilon' + 2} \cdot \frac{1}{d} \quad (9.5)$$

$d$ -komponentning zichligi.

1ml eritmaning qutblanishi quyidagiga teng:

$$P_{1,2,3} = \frac{\epsilon' - 1}{\epsilon' + 2} \quad (9.6)$$

$\epsilon'$ -eritmaning dielektrik o'tkazuvchanligi.

Agar 1ml eritmadagi erituvchining umumiy miqdori  $s=n_1+n_2$  bo'lsa, u holda:

$$p_1(s-n_2) + p_2n_2 + p_3n_3 = \frac{\epsilon'-1}{\epsilon'+2} \quad (9.7)$$

Bundan 1g polimerga bog'langan erituvchining grammlar soni (h):

$$h = \frac{n_2}{n_3} = \frac{p_1s + p_2n_2 + \frac{\epsilon'-1}{\epsilon'+2}}{n_3(p_1 - p_2)} \quad (9.8)$$

#### 9.4. Polimer eritmalar termodinamikasining Flori-Xaggins tenglamasi.

Bunday tizimlarni hosil qilish uchun polimer-erituvchining ta'sirlanishi termodinamik jihatdan quyidagicha ifodalanadi:

$$\Delta G = \Delta H_{ar} - T\Delta S_{ar} = x_p\Delta H_{pp} + x_r\Delta H_{rr} - \Delta H_{pr} - x_pT\Delta S_{pp} - x_rT\Delta S_{rr} + T\Delta S_{pr} \quad (9.9)$$

bu yerda  $x_p$  va  $x_r$  - polimer va erituvchi *molyar* ulushi; *ar* - aralashish (erish); *pp* - polimer-polimer; *pr* - polimer-erituvchisi ta'sirlashish indeksleri.

Erishda  $\Delta G \approx 0$  shart bajariladi, bunda tizimni tashkil etuvchilarning tabiatiga bog'liq holda entalpiya ( $\Delta H_{ar}$ ) oshishi yoki kamayishi mumkin. Umumiy holda termodinamik parametrlarning o'zgarishiga muvofiq erish jarayoni ikki xil bo'ladi:

- *entalpiyaviy erish* - entalpiyaning o'zgarishi entropiyani juda kichik o'zgarishlarida ( $\Delta H \ll 0$ ,  $\Delta S \geq 0$ ) amalga oshishini tavsiflaydi. Bu qutblangan polimerlarning (qattiq zanjirli) qutblangan erituvchilarda erishi;

- *entropiyaviy erish* - entropiyaning keskin o'zgarishi va entalpiyaning deyarli o'zgarmasligi ( $\Delta H \leq 0$ ,  $\Delta S \gg 0$ ) bilan amalga oshishi mumkin. Bu hol asosan qutblanmagan polimerlarni (egiluvchan zanjirli) qutblanmagan erituvchilarda erishida kuzatiladi.

Odatda polimerlarning erishi, ularning erituvchilarda kuchli bo'kishi bilan boshlanadi. Bo'kish va erish jarayonlarining samaradorligi, polimerlar molekulyar tuzilishiga, tarkibiga, zanjirlar bo'ylab funksional guruhlarining joylashishiga, egiluvchanligiga,

tarmoqlanganligiga, ustmolekulyar tuzilishi shakliga, molekulyar orientatsiyasiga, shuningdek, erituvchining kimyoviy tuzilishi va xossalriga bog'liq bo'ladi.

Amorf polimerlar odatda amorf-kristall polimerlarga qaraganda tezroq bo'kadi va eriydi. Amorf-kristall polimerlarning to'liq erishi uchun ularning kristall tuzilishini mukammal tutib turgan bog'larni uzish - parchalash, ya'ni suyuqlantirish lozim bo'ladi va bu odatda xona haroratida amalga oshmaydi. Umuman olganda kristall polimerlarning erishi yuqori haroratlarda bo'kishi, kristall sohalarni suyuqlanishi va molekulalarni erituvchi muhitida taqsimlanishi bilan amalga oshadi. Bunda polimerni erituvchi bilan mexanik ravishda samarali aralashtirib turish va erituvchini tanlash ham muhimdir.

Ustmolekulyar tuzilish hosil qiluvchi polimer eritmalar-tizimlarni tayyorlash uchun erituvchilarni tanlash uchun bir qator talablar qo'yiladi:

- erituvchi yaxshi eritish qobiliyatiga ega bo'lib, kichik qovushqoqlik va yuqori konsentratsiyali eritma hosil qilish imkonini berishi lozim;
- erituvchining qaynash harorati past bo'lmasligi lozim, odatda, bunday eritmalarining qaynash harorati  $50 \div 160^{\circ}\text{C}$  oralig'ida bo'ladi;
- erituvchi termik va kimyoviy jihatdan yetarli darajada barqaror bo'lishi va regeneratsiyasi, ya'ni eritmadan ajralishi murakkab bo'lmasligi lozim;
- erituvchi zaharsiz va jihozlarga nisbatan kimyoviy inert bo'lishi kerak;
- erituvchi polimerni parchalamasligi, ya'ni destruksiyaga uchratmasligi va molekulyar tuzilishda qo'shimcha o'zgarishlarga olib kelmasligi lozim.

Muayyan polimer uchun tanlangan erituvchining erituvchanlik qobiliyatini baholashda bir qator mezonlar mavjuddir. Ularning ichida eng qat'iylari bu *termodinamik* va *amaliy* baholashlardir.

*Termodinamik kriteriya* erituvchining sifatini inobatga olishga, ya'ni ozod energiyani (izobar-izotermik potensialni) o'zgarishiga qarab erituvchi termodinamik *yaxshi* va *yomon* deb baholashga asoslangandir. Buning uchun odatda Flori-Xaggins nazariyasiga muvofiq polimer-erituvchining o'zaro ta'sirlanish parametri ( $\chi_{12}$ ) topiladi:

$$\chi_{12} = (\mu_i - \mu^o_1)/RTV_2^2 - [\ln(1-V_2) + (1-1/x)V_2]/V_2 \quad (9.10)$$

bu yerda  $\mu_i$  va  $\mu^o_1$  erituvchini eritmadagi va xususiy kimyoviy potentsiallari farqi;  $V_2$ - polimerning hajmiy ulushi;  $x$  - polimerning samarali qismi (termodinamik segment) bo'lib, erituvchi o'lchami bilan bir tartibdadir.

Parametr  $\chi_{12}$  o'lchamsiz kattalik bo'lib, polimer va erituvchining o'zaro ta'sirlashish energiyalari nisbatini tavsiflaydi va uning miqdori ( $kT$ ) issiqlik harakati energiyasiga yaqindir. Uning kritik miqdorlari mavjuddir:

- agar  $\chi_{12} < 0,5$  bo'lsa, erituvchi termodinamik *yaxshi*;
- agar  $\chi_{12} > 0,5$  bo'lsa, erituvchi termodinamik *yomon*;
- agar  $\chi_{12} > 1$  bo'lsa, erituvchi *cho'ktiruvchi* hisoblanadi;
- agar  $\chi_{12} = 0,5$  bo'lsa Flori ta'biricha  $\theta$ -*erituvchi*, ya'ni polimer-polimer va polimer-erituvchi ta'sirlanishlari bir xil bo'ladi. Bunga mos keluvchi harorat  $\theta$ -*harorat* ( $\theta$ -*nuqta*) deyiladi va  $\theta = \Delta H/\Delta S$  kabi aniqlanadi. Sharoit esa  $\theta$ -*sharoit* deb ham yuritiladi va uning uchun  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 0$  shart bajariladi.

*Termodinamik kriteriyaga* muvofiq erkin energiya miqdori qanchalik ko'p pasaysa, erituvchi shunchalik *yaxshi* bo'ladi. Ammo erituvchi sifatini baholashda termodinamik va amaliy kriteriyalar jiddiy farqlanadi. Shu bois, erituvchini tanlashda har ikkala kriteriyani xususiyatlariga e'tibor berish lozim.

*Amaliy kriteriya* - polimerning eruvchanligiga va eritmaning xossasiga nisbatan baholashga asoslangandir. Bunda ekvikonsentirlangan eritmaning qovushoqligi qancha kichik yoki ekviquovushoq eritmaning konsentratsiyasi qancha katta bo'lsa, erituvchi shuncha yaxshi hisoblanadi. Bu, odatda, kichikroq tuzilishlar hosil qilish qobiliyatiga ega eritmaga mos keladi.

Polimerlarga erituvchi tanlash ular o'rtasida umumiylik bo'lishiga bog'liqdir, ya'ni o'xshash atomlar, atom guruhlari, zvenolar, elementlar. Ko'pchilik, hollarda erituvchi tarkibida ma'lum miqdorlarda tuzlar, ishqorlar va kislotalarning bo'lishi eruvchanlikni oshiradi. Bunday polimerlar uchun qo'llaniladigan turli xil eritmalar hamda ularning qaynash va eritish haroratlari adabiyotlarda berilgan.

Bu erituvchilar polimerlar uchun keng qo'llanadi va ular vositasida turli tuzilishli va tarkibli polimer tizimlar va materiallar olinadi.

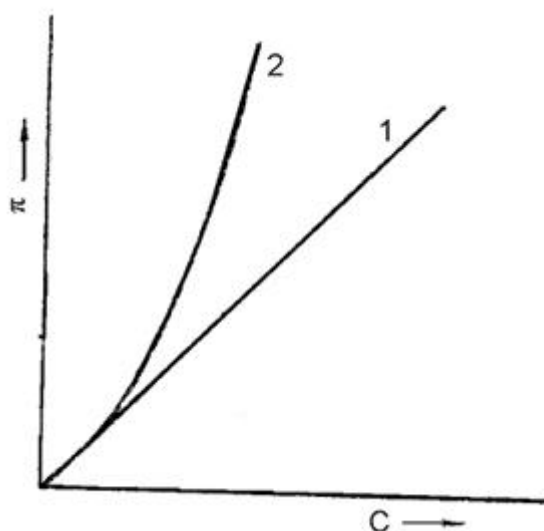
## 9.5. YuMB eritmalari osmotik bosimi

Vant–Goffning klassik qonuniga binoan suyultirilgan ideal eritmaning osmotik bosimi quyidagi tenglama bilan ifodalanadi:

$$\pi = \frac{CRT}{M}$$

C–konsentratsiya; R–universal gaz doimiysi; T–temperatura; M–molyar massa.

Polimer eritmalari uchun Vant–Goff qonuni bu ko‘rinishda qo‘llanila olmaydi. Chunki, birinchidan yuqori molekulyar birikmalar eritmalari uchun osmotik bosim Vant–Goff tenglamasi bo‘yicha hisoblab topilganidan biroz yuqori bo‘ladi. Bu hol polimer makromolekulasining eruvchanligi tufayli eritmada o‘zini qisqa molekula kabi tushishi ya‘ni kinetik birlik rolini yaxlit molekula emas, balki uning sigmenti o‘ynashi bilan tushuntiriladi. Ikkinchidan konsentratsiyaning ortishi bilan eritmaning osmotik bosimi to‘g‘ri chiziq bo‘ylab ko‘tarilmaydi.



56-rasm. Eritma konsentratsiyasining ortishi bilan osmotik bosimning o‘zgarishi: 1-quyi molekulyar birikma; 2. yuqori molekulyar birikma.

Rasmdan ko‘rinib turibdiki, quyi molekulyar birikmalar eritmalarida osmotik bosimning ortishi konsentratsiyaga to‘g‘ri proporsional, YuMB larda esa osmotik bosim konsentratsiyaga nisbatan tezroq ortadi. Bu hol polimer makromolekulalarining solvatlanishi bilan tushuntiriladi. Shuning uchun Vant–Goff tenglamasining yechimida sistemaning butun hajmi emas, balki effektiv hajmi ishtirok etadi; u eritmaning umumiy hajmidan



makromolekula va u bilan solvatlangan erituvchining hajmi yig'indisini olib tashlanganiga teng. U holda yuqoridagi tenglama quyidagi shaklga keladi:

$$\pi(V-b) = nRT \text{ yoki } \pi = \frac{g}{M} \frac{RT}{V-b}$$

g–erigan polimerning og'irligi;

b–makromolekula va u bilan bog'langan erituvchining hajmi.

Tenglamadan ko'rinib turibdiki, polimer konsentratsiyasi g funksiyaning ortishi bilan sistemaning effektiv hajmi (V–b) kamayadi. Bunda osmotik bosim konsentratsiyaga nisbatan tezroq ortadi.

$$\pi = \frac{g}{M} \frac{RT}{V-b}$$

tenglama qator globulyar oqsillar misolida osmotik bosimning konsentratsiyaga bog'liqligini juda yaxshi ifodalasa ham YuMB eritmaları uchun unchalik qo'l kelmaydi.

YuMB larning juda suyultirilgan eritmalarida kinetik birlik rolini yaxlit molekulaning o'zi, konsentrlangan eritmasida esa uning ayrim bir bo'lagi–segmenti bajaradi. Osmotik bosim faqat eritmadagi zarracha (segment) soniga bog'liq bo'lgani uchun konsentratsiya ortishi bilan eritmaning osmotik bosimi konsentratsiyaga nisbatan tezroq ortadi. Shularga asoslanib, *Flori va Xaggins* polimerlarning suyultirilgan eritmasi konsentratsiyasi bilan uning osmotik bosimi o'rtasidagi quyidagi nazariy bog'liqlikni aniqladilar:

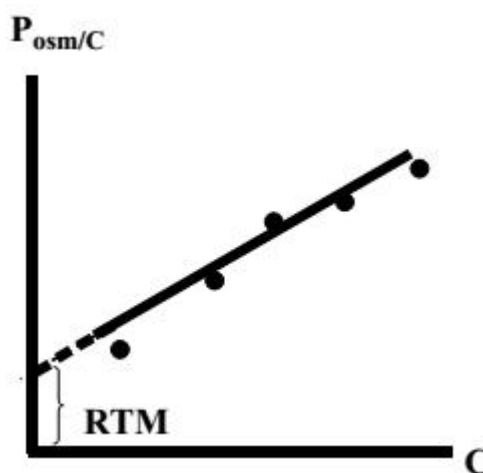
$$\pi = \frac{RT}{M} \cdot C + \beta C^2 + \beta C^3 + \dots$$

Bu tenglamadagi C ning kub (C<sup>3</sup>) va undan yuqori darajadagi qiymatlarini e'tiborga olmasak, quyidagi tenglamaga ega bo'lamiz (Galler tenglamasi):

$$\pi = \frac{RT}{M} C + \beta C^2$$

β–erituvchining tabiatiga bog'liq bo'lib, erigan moddaning molyar massasiga bog'liq emas.

Biologik sistemalar–tarkibida noelektrolitlar, elektrolitlar va oqsillarni saqlovchi murakkab sistemalaridir. Ushbu barcha komponentlar umumiy osmotik bosimga o'zining hissasini (ulushini) qo'shadi. Qonning umumiy osmotik bosimi 7,7–8,1 atm.ga yetadi. YuMB eritmalarida osmotik bosim sezilarli darajada harorat va pH ga bog'liq bo'ladi.



57-rasm. Eritmadagi YuMB konsentratsiyasi bilan  $P_{\text{osm}}/C$  orasidagi bog'liqlik  
**Nazorat savollari**

1. Polimerlarning suyuq fazali tizimlari deganda nimani tushunasiz?
2. Polimer suyultmalar qanday hosil qilinadi?
3. Polimer eritmalar qanday hosil qilinadi?
4. Polimer erishishining termodinamik asoslari nimadan iborat?
5. Flori-Xaggins polimer-erituvchining o'zaro ta'sirlanishining termonamik parametri ( $\chi_{12}$ ) qanday aniqlanadi?
6. Polimer-erituvchi fazaviy diagrammasi qanday ko'rinishda bo'ladi?
9. Poliamfolit xossa qanday namoyon bo'ladi?
10. Izoelektrik nuqta nimani tavsiflaydi?
11. Izoion nuqta nimani tavsiflaydi?
12. Termotrop, liotrop suyuq kristallar va teksturalar qanday shakllanadi?
- 13 Polimerlarda liotrop va termotrop suyuq kristallar qanday farqlanadi?
14. Qanday tizim polimer gel deyiladi?
15. Polimer gellarga fazali tizim deb qaraladimi?
16. Polimer tizimlarda fazaviy o'tish diagrammalari qanday ifolanadi?
17. Aralashmada turli polimerlarni qo'shiluvchanligi (moyilligi) nima?
19. Polimer-polimer komplekslar nima?
20. Eritmada polimer ionogen guruhlar nimani namoyon qiladi?

## X BOB. POLIMER ERITMALARINING GIDRODINAMIK XOSSALARI

Suyuq fazali polimerlar (suyultma, eritma, aralashma, gel, suyuq kristallar, suspenziya, emulsiya kabi) tizimlarda makromolekulyar birikmalar o'ziga xos noyob xususiyatlar namoyon qiladi. Bunday xususiyatlar tizimlarni tarkibi va makromolekulalarning qanday holatda ekanligiga bog'liq tarzda polimerlar fizikasining gidrodinamikasi va reologiyasi doirasida tadqiq qilinadi: - *gidrodinamika (suyuqlik dinamikasi)* – polimerlarning individual tavsiflarini aniqlashga asoslangan bo'lib, tadqiqotlar odatda suyultirilgan, ya'ni makromolekulalar bir biridan izolyatsiyalangan eritmalarda olib boriladi. Gidrodinamik tadqiqotlar polimerlarning o'lchamlari, molekulyar massaviy va konformatsiyon tavsiflarini hamda ularning molekulyar tuzilishiga xos bo'lgan noyob xususiyatlarini aniqlashga imkon beradi; - *reologiya* ( $\rho\epsilon\omega$  – *oqish*) polimerlarning eritma va suyultmalardagi oquvchanligi bilan bog'liq deformatsion tavsiflarini va makromolekulalararo o'zaro ta'sirlashish prinsip va qonuniyatlarini o'rganishga asoslangandir. Reologik tadqiqotlar polimerlarga xos oriyentatsion va deformatsion tartiblanish hamda maxsus tuzulishga ega tizimlar tashkil etishda va qayta ishlash prinsiplarini aniqlashda muhim ahamiyat kasb etadi.

### 10.1. Polimer eritmalarining qovushqoqligi

**Tayanch iboralar:** *qovushqoqlik, nisbiy, solishtirma, keltirilgan va xarakteristik qovushqoqliklar, molekulyar massa, reologiya.*

Yuqorida ta'kidlanganidek, suyultirilgan eritmalarda erigan modda molekulalari bir-biri bilan ta'sirlashmaydi. Agar polimer makromolekulasining nihoyatda katta o'lchamli ekanini hisobga olsak, molekulyar massaning ortishi bilan eritma konsentratsiyasi pasayib ketishi aniq ko'rinadi.

Molekulyar massani aniqlash uchun ko'pincha viskozimetrik usul qo'llaniladi. Viskozimetrik usul murakkab asbob-uskuna talab qilmaydigan eng ko'p ishlatiladigan usul bo'lib, shu bilan bir vaqtda makromolekulaning molekulyar massasi, o'lchami, bo'kish koeffitsiyenti, polimolekulyarlik darajasi va boshqa muhim tavsiflari haqida ham ma'lumot olish imkonini beradi.

Qovushqoqlik yoki suyuqlikning ichki ishqalanishi suyuqlik molekulalarining o‘zaro ta’siri bilan bog‘liq. Suyuqlik qovushqoqligi uning oqish jarayonida namoyon bo‘ladi.

Suyuqlikning  $x$  diametri kapillyardagi oqishi tezlik gradienti ( $dv/dx$ ) hosil bo‘lishi bilan tavsiflanadi. Buning sababi shundaki, kapillyar devoriga bevosita tegib turgan suyuqlik qavat harakatsiz qoladi, kapillyar markazidagi qavat esa maksimal tezlik bilan harakatlanadi. Bunday laminar oqim, ya’ni suyuqlikning qavatlanib harakatlanishi Nyuton qonuni bilan ifodalanadi. Bu qonunga muvofiq suyuqlikning oqishini vujudga keltiruvchi surilish kuchlanishi ( $\tau$ ) suyuqlikning oqish tezligi gradientiga mutanosib:

$$\tau = \eta \cdot \frac{dv}{dx} \quad (10.1)$$

Mutanosiblik koeffitsienti ( $\tau$ ) qovushqoqlik koeffitsienti yoki to‘g‘ridan-to‘g‘ri qovushqoqlik deyiladi. Qovushqoqlik birligi sifatida *puaz* (P) olingan:  $1 \text{ puaz} = 1 \text{ dina} \cdot \text{sek} \cdot \text{sm}^2$ . Masalan, suvning qovushqoqligi  $20^\circ$  da 0,01 P yoki 1 *santipuz* (SP) ni; benzol, atseton va h.k. 0,6-0,7 SP; polimerlarning suyuqlanmalari  $10^{11}$ -  $10^{12}$  P: polimer eritmaları quyi molekulyar suyuqliklarga nisbatan ancha yuqori qovushqoqlikka ega bo‘ladi. Bu bir tarafdin, oqish vaqtida polimer-polimer va polimer-erituvchi o‘zaro ta’sir kuchlarini yengish uchun katta energiya sarflash bo‘lsa, boshqa tarafdin erituvchining laminar oqimiga makromolekulaning har xil bo‘laklari bilan tushib qolishidandir (58-rasm). Buning natijasida molekula uni oqimda aylanishga majbur qiluvchi kuch momenti ta’sirida bo‘ladi, bu yana qo‘shimcha energiya talab qiladi. Polimer konsentratsiyasi lg/100 ml dan ortiq bo‘lmagan eritmalar suyultirilgan eritmalar deyilishi yuqorida aytib o‘tilgan edi. Bunday eritmalarining qovushqoqligi ko‘pincha kapillyar viskozimetrlarda o‘lchanadi va u Nyuton qonunidan keltirib chiqarilgan Puazeyl tenglamasiga asoslangan:-



58-rasm. Laminar oqimdagi makromolekula

$$\eta = \frac{\pi \cdot \Delta P \cdot R^4}{8L \cdot I} \cdot t \quad (10.2)$$

bu yerda,  $\Delta P$  - kapillyarning yuqori va quyi uchlaridagi bosimlar farqi;  $v$ -viskozimetr sharining hajmi;

$l$  -kapillyar uzunligi;  $R$ -kapillyar radiusi;  $r$ -suyuqlikning kapillyardan oqib o'tish vaqti, bu tajribadan topiladi.

Agar suyuqlik kapillyarda o'z og'irlik kuchi ta'sirida oqib tushayotgan bo'lsa

$$\Delta P = g \cdot H \cdot d \quad (10.3)$$

bu yerda,  $g$  –og'irlik kuchi tezlanishi;  $H$  -viskozimetrdagi suyuqlik ustunining balandligi;  $d$  - suyuqlik zichligi.  $\Delta P$  ning qiymatini (10.2) tenglamaga qo'ysak:

$$\eta = \frac{\pi \cdot g \cdot H \cdot R^4}{8L \cdot V} \cdot t \quad (10.4)$$

kelib chiqadi. Bu tenglamaga hamma qiymatlar qo'yib chiqilsa, eritmaning yoki suyuqlikning qovushqoqlik koeffitsienti mutloq qiymati hosil bo'ladi.

$$\text{Agar,} \quad K = \frac{\pi \cdot H \cdot R^4 \cdot g}{8L \cdot V} \quad (10.5)$$

$$\text{deb olsak, u holda} \quad \eta = K \cdot d \cdot t \quad (10.6)$$

$K$  - viskozimetr doimiysi deyiladi va u shu viskozimetrdan qovushqoqligi ma'lum bo'lgan suyuqlikning oqib o'tgan vaqtdan hisoblanadi:

$$K = \frac{\eta_0}{d_0 \cdot t_0} \quad (10.7)$$

bu yerda,  $d_0$ , va  $\eta_0$  -darajalovchi (kalibrovkalovchi) suyuqlikning qovushqoqlik koeffisienti, zichligi va oqish vaqti.

Chiziqsimon makromolekulalar eritmalarida xuddi qattiq tayoqchalardek harakatlanadi, deb taxmin qilib Shtaudinger molekulyar massani aniqlash uchun quyidagi tenglamani taklif qilgan:

$$\eta_{sol} = K_M \cdot c \cdot M \quad (10.8)$$

bu yerda,  $\eta_{sol} \sim$  solishtirma qovushqoqlik;  $K_M$  - o'zgarmas son;  $c$ -polimerning eritmadagi konsentratsiyasi.

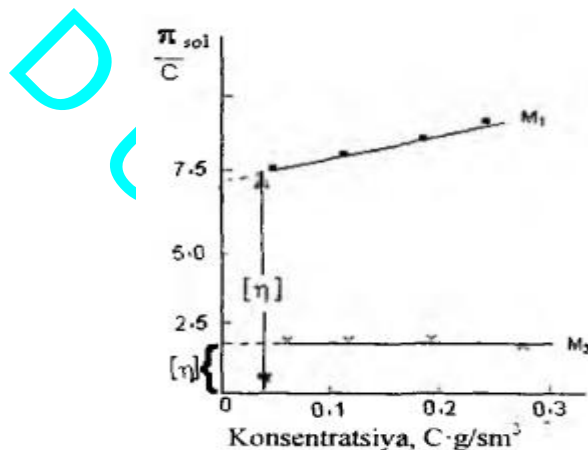
(9.8) tenglamadan ko'rinib turibdiki, solishtirma qovushqoqlik polimer konsentratsiyasi va molekulyar massasiga mutanosib va  $\frac{\eta_{sol}}{c} = K_M \cdot M$  (10.9)

Demak,  $\frac{\eta_{sol}}{c}$  konsentratsiya ortishi bilan o'zgarmay qolishi va  $\frac{\eta_{sol}}{c}$  ni  $C$  bilan bog'lanish chizmasi  $C$  o'qiga parallel bo'lgan to'g'ri chiziqdan iborat, lekin  $\frac{\eta_{sol}}{c}$  (keltirilgan qovushqoqlik) konsentratsiyaga bog'liq bo'ladi va juda kichik molekulyar massalar uchun (8.8)

tenglama bajariladi (65-rasm). Shuning uchun amalda bir necha konsentratsiyalardagi qovushqoqlik aniqlanadi va  $c \rightarrow 0$  gacha ekstrapolyatsiya qilinib «qovushqoqlik hadi» topiladi:

$$[\eta] = \frac{\eta_{sol}}{c \rightarrow 0} = K_M \cdot M \quad [10.10]$$

va undan molekulyar massani aniqlash uchun foydalaniladi. Qattiq zanjirli polimer molekulalari bukilmas tayoqchalar sifatida harakat qiladi, degan Shtaudinger taxmini ma'lum darajada to'g'ri bo'lsa ham, ammo bukiluvchan makromolekulalar uchun bu taxmin butunlay noto'g'ri bo'ladi, chunki ular juda suyultirilgan eritmalarda o'ralma shaklini qabul qilishga intiladi. Shuni ta'kidlash joizki, ichki ishqalanish nafaqat molekula o'lchamiga, balki uning shakliga ham bog'liq.



58-rasm. Keltirilgan qovushqoqlikning konsentratsiyaga bog'liqligi ( $M_1 \gg M_2$ )

Shuning uchun Shtaudinger tenglamasida solishtirma qovushqoqlikning qovushqoqlik hadiga almashtirilishi (ya'ni, juda ham suyultirilgan, umuman makromolekulalar orasida ta'sirlanish bo'lmagan eritmalarga o'tish) har qanday polimerning molekulyar massasini hisoblashga kerak bo'lgan aniq tenglamaga olib kelmaydi. Undan tashqari,  $[\eta]$  qiymat erituvchining sifatiga, ya'ni «yaxshi» yoki «yomon»ligiga ham bog'liq. M. Xaggins qovushqoqlikning konsentratsiyaga bog'liqligi ni ko'rsatuvchi aniqroq tenglama taklif qildi:

$$\frac{\eta_{sol}}{c} = [\eta] + K[\eta]^2 \cdot c \quad (10.111)$$

bu yerda,  $K$  - Xaggins doimiysi bo'lib, u polimer va erituvchi orasidagi ta'sirlanishni ifodalaydi va ayni sistema uchun o'zgarmas qiymat bo'ladi. U erituvchi tabiatiga bog'liq bo'lib, molekulyar massaga bog'liq emas. Shuni ham aytib o'tish kerakki, ko'rinishi



bo'yicha Xaggins tenglamasi osmotik bosimning konsentratsiyaga bog'liqligini ifodalovchi tenglamaga o'xshashdir:

$$\frac{\eta_{sol}}{c} = [\eta] + [\eta]^2 \cdot c \quad \frac{P}{C} = \frac{RT}{M_2} + \frac{RT}{M_1} \cdot \frac{\rho_1}{\rho_2} \left( \frac{1}{2} - \chi \right) \cdot c$$

yoki umumiy ko'rinishda

$$\frac{\eta_{sol}}{c} = A + BC \quad \frac{P}{C} = A + B^i c$$

Ikkala holda ham tenglikning o'ng tomonidagi birinchi hadi o'zgarmas qiymat bo'lib, polimerning molekulyar massasi bilan bevosita bog'liq; ikkinchi had esa u yoki bu holda ham eritma konsentratsiyasi va makromolekula bilan erituvchi orasidagi ta'sirni hisobga oluvchi qiymatni o'z ichiga oladi. Juda ham ko'p empirik tenglamalar taklif qilingan, ularning mualliflari Shtaudinger tenglamasi kamchiligini bartaraf qilishga harakat qilishgan.

## 10.2. Xarakteristik qovushqoqlikning molekulyar massa bilan bog'liqligi

$[\eta]$ -xarakteristik qovushqoqlik – polimer eritmasining konsentratsiyasi nolga intilayotgan sharoitdagi *keltirilgan* qovushqoqligi polimer eritmasining *xarakteristik qovushqoqligi* deb ataladi:

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \frac{\eta_{sol}}{C}$$

Polimer eritmasining xarakteristik qovushqoqligi bilan uning molekulyar massasi (M) orasida quyidagi bog'lanish mavjud:

$$[\eta] = K \cdot M^\alpha$$

bu yerda K – ayni polimer – gomologik qatorning hamma a'zolariga xos konstanta: K ni aniqlash uchun ayni gomologik qatorning past molekulyar massaga ega bo'lgan a'zolari eritmalarida olib boriladigan krioskopik o'lchashlardan foydalaniladi.  $\alpha$ -polimer gomologik qatori uchun doimiy konstanta: uning qiymati 0,55-0,85.

Polimer eritmasining xarakteristik qovushqoqligini toppish uchun avvalo eritmaning solishtirma qovushqoqligi  $\eta_{sol}$  topiladi, so'ngra  $\eta_{kel}$  hisoblanadi.

Shuhdan keyin absissalar o'qiga eritma konsentratsiyasini, ordinatalar o'qiga  $\eta_{kel}$  qiymatlarini qo'yib, diagramma hosil qilinadi. Bu diagrammadagi chiziqni  $C=0$  ga qadar ekstrapolyatsiya qilish natijasida  $[\eta]$  topiladi.

Yuqorida keltirilgan  $[\eta]=K \cdot M^\alpha$  tenglama,  $\alpha=1$  bo'lganida Shtaudinger tenglamasiga o'xshash tenglamaga aylanadi:

$$\frac{\eta_{sol}}{c \rightarrow 0} = KM$$

$\alpha=0$  bo'lganida esa Eynshteynning sferik zarrachalaridan iborat sistemalar uchun chiqargan tenglamasiga aylanadi: bunday eritmalar uchun qovushqoqlik zarracha radiusi kattaligiga bog'liq bo'lmaydi.

Quyidagi jadvalda ba'zi polimerlarning eritmaları uchun  $K$  va  $\alpha$  ning 25° C dagi qiymatlari keltirilgan.

9.1-jadval

Ba'zi polimerlarning eritmaları uchun  $K$  va  $\alpha$  qiymatlari (25°C da)

Polimer	Erituvchi	$K \cdot 10^4$	$\alpha$	$[\eta]$ -KM qo'llaniladigan molekulyar massalar sohasi
Sellyuloza	Mis-ammiak erituvchi	0,85	0,81	
Sellyuloza atsetati	Aseton	1,49	0,82	$3 \cdot 10^4 - 3,9 \cdot 10^5$
Polistirol	Benzol	3,7	0,62	$5,5 \cdot 10^5 - 2 \cdot 10^6$
Polivinil spirt	Suv	5,9	0,67	$4,4 \cdot 10^4 - 1,1 \cdot 10^5$
Tabiiy kauchuk	Toluol	5,02	0,67	
Neylon	Chumoli kislota	11	0,72	$5 \cdot 10^3 - 2,5 \cdot 10^4$
Polibutadiyen	Toluol	2,6	0,64	

### Nazorat savollari

1. Polimerlar gidrodinamikasi va reologiyasi nimani anglatadi?
2. Gidrodinamik va reologik jarayonlar qaysi parametrlar bilan ifolanadi?
3. Tashqi kuchlanish ta'sirida qanday deformatsion o'zgarishlar kuzatiladi?
4. Polimerlarni suyuq fazada deformatsiyasini qanday qayd etish mumkin?
5. Polimerlarda qaytar va qatmas deformatsiyalar qanday amalga oshadi?

6. Hidrodinamik va konformatsion xossalar qanday bog'langan?
7. Reologik jarayonda qanaqa deformatsiya va orientatsiya kuzatiladi?
8. Reologik jarayonda tiksotropiya va reopeks effektlari nima?
9. Psevdoplastiklik, dilatantlik va plastiklar deganda nima tushuniladi?
10. Reologiyada siljish kuchlanishi nimani ifodalaydi?
11. Reologiyada tezlik gradienti nimani anglatadi?
12. Oqim uchun Nyuton qonuni qanday ifodalanadi?
13. Nonyuton oqim deganda nimani tushuniladi?
14. Effektiv qovushoqlik qanday aniqlanadi?
15. Qovushoqlikka harorat qanday ta'sir ko'rsatadi?
16. Qovushoqlik va sirt taranglik koeffisientlari qanday bog'liqlikka ega?
17. Reologiyada massa va energiya almashish qanday ro'y beradi?
18. Polimerlar gidrodinamikasi va reologiyasi predmetlari nimadan iborat?

## XI BOB. POLIMERLARNING MOLEKULYAR MASSASINI ANIQLASH USULLARI

Polimerlar molekulyar massalarini tadqiq qilishning muhim usullaridan ba'zilar makromolekulalarning gidrodinamik xossalarini o'rganishga asoslangan. Zarrachaning erituvchida harakatlanganida ishqalanish kuchlari ta'sirini ifodalovchi makromolekulalarning gidrodinamik xossalari polimer zanjirining eritmadagi o'lchami va shakliga juda bog'liq va bundan tashqari, ularni o'lchash nisbatan qulay. Ayniqsa, eritmalarining qovushqoqligi juda oson o'lchanadi. Shtaudinger taklifiga ko'ra, makromolekulalar xossalarini ifodalash uchun polimerlarning o'ta suyultirilgan eritmalarini o'rganish lozim. Faqat shunday eritmalaridagina makromolekulalararo ta'sirlarni nazarga olmaslik mumkin, ya'ni makromolekulani izolirlangan deb hisoblash mumkin. O'ta suyultirilgan eritmalaridagi gidrodinamik xarakteristikalarini aniqlash uchun eritmaning u yoki bu xossasini qandaydir konsentratsiyalar (juda kichik) oralig'ida nol konsentratsiyagacha ekstrapolyatsiyalash kerak.

Quyida polimer makromolekulalarining molekulyar massasini va o'lchamini suyultirilgan eritmalar xossalarini o'rganish orqali aniqlanadigan amaldagi usullarni ko'rib chiqamiz.

### 11.1. Molekulyar massani nur yoyish yordamida aniqlash

**Tayanch iboralar:** *molekulyar massa, nur yoyish usuli, makromolekula o'lchami, makromolekula shakli, fluktuatsiya, diffuziya.*

Yorug'lik nuri yorug'lik to'lqinining 0,1 qismiga teng o'lchamli zarrachalar bilan to'qnashganda nurning qaytishi va difraksion tarqalishi kuzatiladi. Nur yoyishning sababi quyidagicha: yorug'lik to'lqinlarining o'zgaruvchan elektr maydonlari zarrachalarning elektronlari tebranishiga, zaryadlar orasidagi masofaning doim kamayishi yoki ortishiga (induksion qutilarda) olib keladi, bu esa, o'z navbatida har tomonlama tarqaladigan ikkilamchi nurlanishga olib keladi. Zarrachalar qanchalik yirik bo'lsa, ularda shunchalik ko'p induksion qutblar paydo bo'ladi va elektronlar pog'onalarining qutblanishi oson bo'ladi va induksion qutblarning hosil bo'lishini osonlashtiradi.

Suyuqlik yoki qattiq moddalarga o'xshash moddaning zarrachalari (molekulalari) bir-biriga yaqin joylashgan bo'lsa, bir zarrachadan yoyilgan nur boshqa zarrachalardan yoyilgan nurlar bilan interferensiyalanishi mumkin, agar molekulalar tartibli qatorlarga joylashgan bo'lsa, ulardagi interferensiya butunlay nur yoyilishini yo'q qiladi. Polimer eritmalarida tasodifiy molekulalarning bir joyda to'planishi (fluktuatsiya) berilgan juda kichik hajmda uzluksiz konsentratsiyaning o'zgarishi eritmada qanday bo'lsa, shunday qoladi. Bu fluktuatsiyalar interferensiya natijasida nur tarqalishining to'liq o'chishiga xalal beradi va kuzatilayotgan nur yoyilishiga sabab bo'ladi.

Demak, eritmada zichlik va konsentratsiya fluktuatsiyalari yuqori bo'lsa, nur yoyilishi katta bo'ladi. Konsentratsiya o'zgarishi erkin energiyaning o'zgarishi bilan boradi va bu o'zgarishni osmotik bosimning bajargan ishi deb qarash mumkin. Bu esa nur yoyilishining intensivligi osmotik bosimga bog'liqligini ko'rsatadi.

Debay Eynshteynning nur yoyilish fluktuatsion nazariyasiga asoslanib polimerlarning suyultirilgan eritmaları quyidagi munosabatga bo'ysinishini ko'rsatdi:

$$\frac{Hc}{\tau} = \frac{1}{RT} \left( \frac{dp}{dc} \right) \quad (11.1)$$

bu yerda,

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

c-konsentratsiya,  $\tau$ -eritmaning loyqaligi;  $n_0$  va n-erituvchi va eritmaning sindirish ko'rsatkichlari;  $N_A$ -Avogadro soni;  $\lambda$ -yorug'likning to'lqin uzunligi; p-osmotik bosim. Amalda qo'llanilayotgan konsentratsiyalar oralig'ida  $(n-n_0)$  konsentratsiya o'zgarishiga mutanosib bo'lgani uchun gradiyent  $\frac{dn}{dc}$  ni  $\frac{(n-n_0)}{c}$  ishora bilan almashtirish mumkin.

(11.1) tenglamadagi osmotik bosimni ifodalovchi qatorni birinchi ikkita a'zosi bilan cheklanib differensiallasak:

$$\frac{\partial p}{\partial c} = \frac{d \left( \frac{RTc}{\bar{M}} + RTA_2c^2 \right)}{dc} = RT \left( \frac{1}{\bar{M}} + 2A_2c \right)$$

ifoda kelib chiqadi va uni (9.10) ga qo'ysak:

$$\frac{Hc}{\tau} = \frac{1}{RT} RT \left( \frac{1}{\bar{M}} + 2A_2c \right) = \frac{1}{\bar{M}} + 2A_2c \quad (11.2)$$

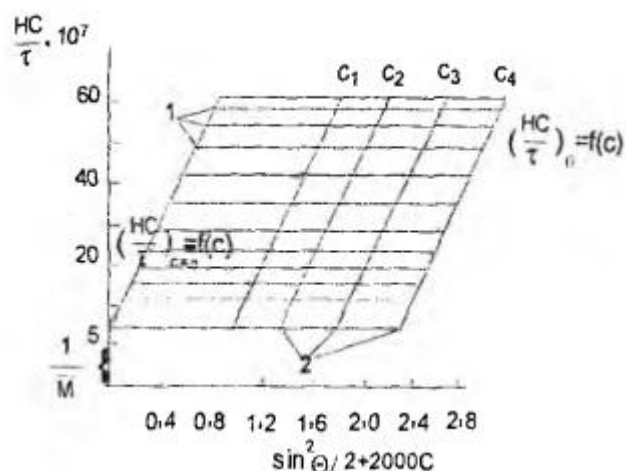
tenglama kelib chiqadi. Amalda molekulyar massani aniqlash uchun  $\frac{Hc}{\tau}$  ni  $C$  ga bog'liq bo'lgan chizmadagi egri chiziqni  $c=0$  gacha ekstrapolyatsiya qilib  $(\frac{Hc}{\tau})_{c \rightarrow 0} = \frac{1}{M}$  topiladi. Afsuski, bu tenglama  $\frac{\lambda}{20}$  dan katta bo'lmagan ( $\lambda$ - tushayotgan nurning to'lqin uzunligi) zarrachalarning molekulyar massasini aniqlash mumkin, chunki ular nurlanishning ikkilamchi markazlari bo'lib, bir xil fazada tebranayotgan to'lqinlarni tarqatadi. Agar makromolekula o'lchamlari  $0,05-0,1 \lambda$  dan yuqori bo'lsa, u bir-biridan salgina uzoqlashgan va har xil fazalarda nur yoyadigan markazlar yig'indisidan iborat bo'ladi. Nur yoyish burchagi  $\Theta$  qancha katta bo'lsa, fazalar farqi ham shuncha katta bo'ladi. Undan tashqari, ichki molekulyar interferensiya natijasida har xil  $\Theta$ -lar uchun yoyilayotgan nurning intensivligi bir xil bo'lmaydi, natijada topilgan  $M$  ning qiymati ham har xil bo'ladi. Bunday molekulyar massaning yoyilish burchagiga bog'liqligini  $P(\Theta)$  funksiya yordamida hisobga olib molekulyar massani quyidagi tenglama orqali aniqlash mumkin:

$$\frac{Hc}{\tau} \cdot P\theta = \frac{1}{M} \quad (11.3)$$

Keltirilgan funksiyaning murakkab ko'rinishda ekanligiga qaramay  $\Theta=0$  da  $P(\Theta)=1$  bo'ladi (chunki birlamchi nurning yo'nalishida fazalar farqi bo'lmaydi va shuning uchun interferensiya ham, nur yoyilishning susayishi ham kuzatilmaydi). Bu esa o'z navbatida  $P(\Theta)$  funksiya ko'rinishini aniqlashdek murakkab masalani chetlab o'tib B. Zimm usuli yordamida, ya'ni  $\frac{Hc}{\tau} \cdot C = 0$  va  $\Theta=0$  gacha ekstrapolyatsiya qilib (qo'sh ekstrapolyatsiya)  $M$  ni aniqlash imkonini beradi. Buning uchun avval  $\frac{Hc}{\tau} = f(c)$  chiziqlar turkumi chiziladi, ularning har biri  $\Theta$  ning bitta doimiy qiymatiga javob beradi, so'ngra  $C=0$  ga teng turli burchakli nuqtalar umumiy  $\frac{Hc}{\tau} = f(0)$  chizig'i bilan tutashtirilib  $\Theta=0$  gacha ekstrapolyatsiya qilinadi (59-rasm). Shunday qilib, ordinata o'qidan ajratilgan kesma bo'yicha  $(\frac{Hc}{\tau})_{c=0} = \frac{1}{M}$  qiymatini va bundan molekulyar massa aniqlanadi. Loyqalanish odatda, fotoelektrik nefelometrda har xil burchak ostida yoyilgan nurning intensivligini o'lchash orqali aniqlanadi. Yorug'lik manbai sifatida



simob spektrining faqat yashil nurlarini o'tkazuvchi yorug'lik filtri bilan jihozlangan simob yoritgichi qo'llaniladi.



59-rasm. Nur yoyish yordamida olingan natijalarni ekstrapolyatsiya qilish uchun qo'llaniladigan B. Zimm diagrammasi. (Sellyuloza nitrating atsetondagi eritmasi)  $c$  ni 2000 marta oshirish chizmani chizishni osonlashtirish uchun qilingan. 1-o'zgarma  $\Theta$  larda  $C=0$  gacha ekstrapolyatsiya qilish natijalari.

Nur yoyish usulining boshqa usullardan farqi shuki, unda o'lchashlar tez amalga oshiriladi.

Bu usul o'rtacha massaviy molekulyar massani beradi, chunki umumiy loyqalanish har bir fraksiyaning loyqalanish yig'indisidan iborat:

$$\tau = \sum_i \tau_i$$

bu yerda,  $\tau = Hc\bar{M}$  va  $\tau_i = Hc_iM_i$  ( $H$ -barcha fraksiyalar uchun bir xil qiymatga ega bo'ladi).  $\tau$  va  $\tau_i$  larning qiymatlarini qo'ysak

$$Hc\bar{M} = H(c_1M_1 + c_2M_2 + \dots + c_iM_i)$$

yoki

$$\bar{M} = \frac{c_1}{c}M_1 + \frac{c_2}{c}M_2 + \dots + \frac{c_i}{c}M_i = f_1M_1 + f_2M_2 + \dots = \sum f_iM_i = \bar{M}_w$$

## 11.2 Molekulyar massani diffuzion usul bilan aniqlash

Makromolekulalarning eritmadagi diffuziyasi ularning o'lchamlari va shakli bilan bevosita bog'liq. Diffuziya koeffitsienti  $D$  va polimer zichligi  $\rho$  yordamida molekulyar massani aniqlash mumkin.

Tajribada  $D$  ni aniqlashda to'siq orqali ikki qismga bo'lingan va o'zgarmas haroratda ishlaydigan maxsus idish (kyuveta)dan foydalaniladi. Aniq vaqtda ajratuvchi to'siq olinadi va eritma bilan erituvchi to'qnashib o'zaro diffuziya boshlanadi.  $D$  ning qiymati quyidagi tenglama orqali topiladi:

$$D = \frac{x_1^2 - x_2^2}{4\tau \ln \frac{c_2}{c_1}} \quad (11.4)$$

bu yerda,  $c_1$  va  $c_2$  lar masofalardagi polimer konsentratsiyalari va  $\tau$ -diffuziya vaqti. Molekulyar massa ( $M$ ) Eynshteyn tenglamasi orqali aniqlanadi:

$$\bar{M} = \frac{K^i \cdot \rho}{D^3 (f/f_0)^3} \quad \text{bunda, } K^i = \frac{R^3 T^3}{16 r \pi^2 \eta^3 N_A^2} \quad (11.5)$$

bu yerda,  $T$ -mutloq harorat;  $\eta$ -muhit qovushqoqligi;  $r$ -diffuzlanayotgan sharsimon zarracha radiusi;  $N_A$ -Avogadro doimiysi;  $f/f_0$ -asimmetriya omili;  $D$ -diffuziya koeffitsiyenti ( $D$ -tekshirilayotgan polimer o'lchamiga ega bo'lgan sharsimon zarrachaning diffuziya koeffitsiyenti),  $u$  asimmetrik zarrachalar suspenziyalarining qovushqoqligi nazariyalari asosida hisoblanadi.

### Nazorat savollari

1. Nima uchun polimerlarning aniqlangan molekulyar massasi o'rtacha qiymatni tashkil qiladi?
2. Polimerlarning polidispersligi nima?
3. O'rtacha arifmetik va o'rtacha massaviy molekulyar massalar o'rtasida qanday farq bor?
4. Polimer eritmalari nima uchun qovushqoqlikka ega?
5. Mark-Kun-Xauvink tenglamasidagi « $K$ » va « $\alpha$ » konstantalarning fizik-ma'nosini tushuntiring.
6. Polimer eritmasining qovushqoqligi bilan erituvchi tabiati orasida qanday bog'lanish bor?
7. O'rtacha arifmetik molekulyar massa qanday usullar bilan aniqlanadi?
8. O'rtacha massaviy molekulyar massa qanday usullar bilan aniqlanadi?
9. O'rtacha qovushqoq molekulyar massa qanday aniqlanadi?
10. Osmometrik usul bilan molekulyar massa qanday aniqlanadi?
11. Krioskopik usul bilan molekulyar massa qanday aniqlanadi?

12. Polimerlarni cho'ktirib va eritib fraksiyalashning eksperimental mohiyatini tushuntiring.
13. Nima uchun polimer eritmalarining osmotik bosimi erituvchi tabiatiga bog'liq bo'ladi?
14. Polimerlar molekulyar massasini aniqlashning diffuziya va sedimentatsiya usullari nimaga asoslangan?
15. Polimerlar molekulyar massasini aniqlashning nur yoyish usuli nimaga asoslangan?
16. Gel-xromatografiya usuli va uning ahamiyati.
17. Polimerlar molekulyar massasini aniqlashning zanjir uchlaridagi funksional guruhlar usuli nimaga asoslangan?
18. Molekulyar-massaviy taqsimotning integral va differensial egri lari qanday tuziladi?

DURDONA

## XII BOB. POLIELEKTROLITLAR

### 12.1. Polielektrolitlar sinflanishi

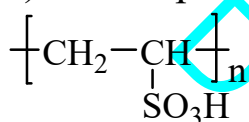
**Tayanch iboralar:** *polielektrolit, polikislota, poliasos, poliamfolit, izoelektrik nuqta.*

Eritmalarda ionlarga ajrala oladigan yuqori molekulyar birikmalarga polielektrolitlar deyiladi. Polielektrolitlar sanoatda keng qo'llaniladi va tabiiy polimerlarning eng ko'p qismini tashkil qiladi.

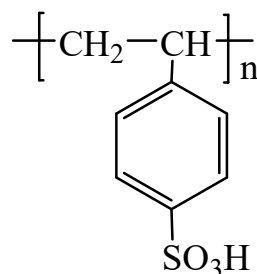
Polielektrolitlar ionlanadigan guruhlarining tabiatiga qarab uch turga bo'linadi:

1. **Polikislotalar** – tarkibida kislotali guruhlar tutgan polimerlar.

a) Kuchli polikislotalar

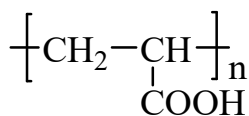


polivinilsulfon  
kislota

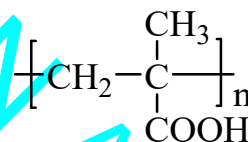


polistirol sulfon  
kislota

b) Kuchsiz polikislotalar



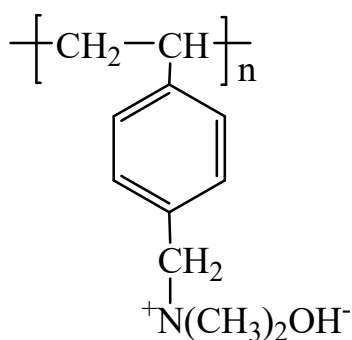
poliakrilkislota



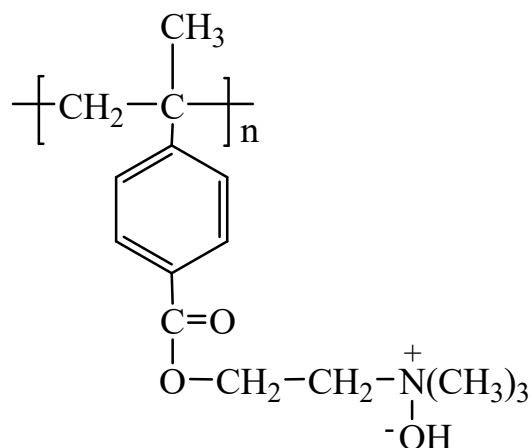
polimetakril kislota

2. **Poliasoslar** - tarkibida asosli guruhlar tutgan polimerlar:

a) Kuchli poliasoslar

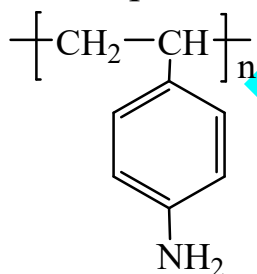


polivinil-p-tolil-N-metilammoniy

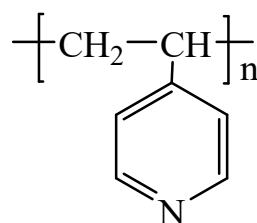


politrimetilammoniy-metakrilat

### b) Kuchsiz poliasoslar



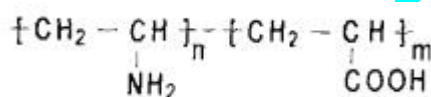
poli-N-aminostirol



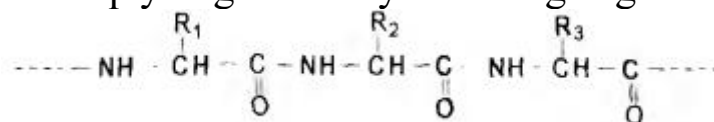
poli-4-vinil piridin

Polikislotalar va poliasoslarning tuzlari kuchli polieiektrolitlar hisoblanadi.

**3. Poliamfolitlar** - tarkibida kislotali va asosli guruhlar tutgan polimerlar. Masalan: vinilamin bilan akril kislotalasining sopolimeri:



Oqsillar turli xil (20 turga yaqin) «--aminokislotalarning sopolimerlari b o' lib quyidagi umumiy formulaga ega:



Bu yerda, R<sub>1</sub> R<sub>2</sub> va R<sub>3</sub> - ba'zilar kislotali, ba'zilar asosli guruhlar tutgan yon o' rindoshlar.

Chiziqsimon tuzilishga ega polieiektrolitlar suvda yaxshi eriydi va sanoatda flokulyant va stabilizatorlar, tibbiyotda dori moddalarga har xil to'ldirgichlar sifatida qo'llanadi. Ba'zi polieiektrolitlar ionitlar sifatida keng ishlatiladi.

Polieiektrolitlar ba'zi xossalari bilan quyimolekulyar

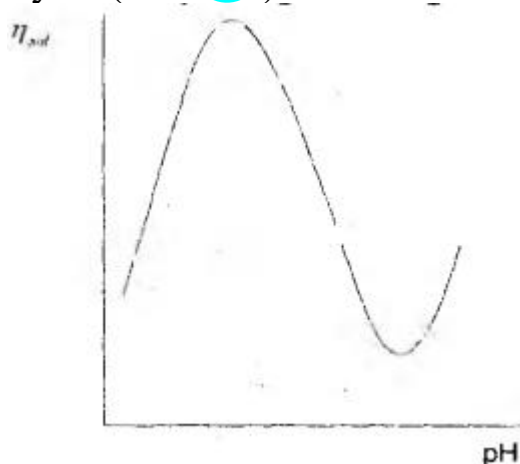
elektrolitlarga o'xshab ketadilar va elektr tokini yaxshi o'tkazadilar, ammo gidrodinamik xossalari bo'yicha elektrolit eritmaları va noelektrolit polimerlar eritmalaridan tubdan farq qiladilar.

Polielektrolitlarning o'ziga xos xususiyatlari ularning makromolekulalarida joylashgan zaryadlarning zichligiga bog'liq bo'ladi va bu xossalari polionlarning tarkibidagi zaiyadlangan guruhlarining o'zaro va qarama-qarshi ionlar bilan ta'sirlanishi orqali aniqlanadi. Shuning uchun polielektrolitlarning suvli eritmalarida bo'ladigan ionlanish muvozanatini o'rganish katta ahamiyatga ega.

### Poliamfolitlar

Poliamfolit makromolekulalari bir vaqtda ham kislotali, ham asosli guruhlariga ega bo'ladi, muhit pH ga qarab ular polikislota yoki poliasos xossasini namoyon qilishi mumkin va bu holatlarda ularga yuqorida bayon etilgan polielektrolitlar xossalarining barchasi xos. Lekin poliamfolitlar har xil tabiatli guruhlar tutganliklari uchun o'ziga xos xususiyatlarga ham ega bo'ladi.

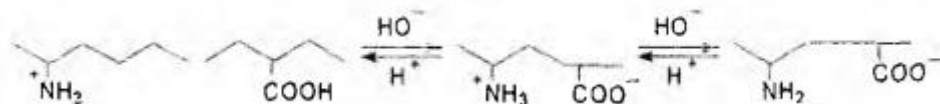
Poliamfolitlarning o'ziga xos xususiyatlarini eritmaları qovushqoqligining pH ga bog'liqligini o'rganishda aniq ko'rish mumkin. Masalan, biror oqsil (jelatin) eritmasi qovushqoqligining pH ga bog'liqligini ko'raylik (60-rasm).



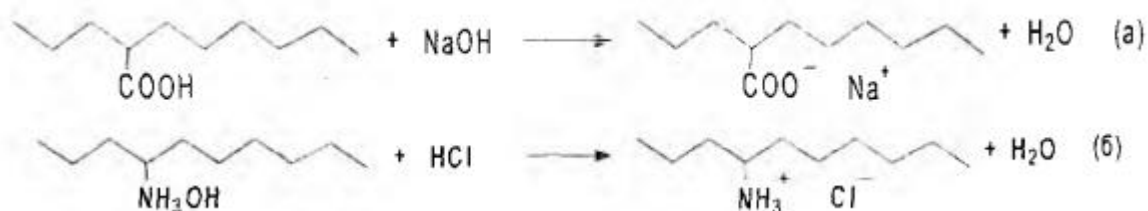
60-rasm. Poliamfolit eritmasi qovushqoqligining pH ga bog'liqligi

Eritmada, vodorod ionlarining ma'lum bir konsentratsiyasida, har qanday amfoter birikmada ionlangan asosli guruhlarining soni ionlangan kislotali guruhlar soniga teng bo'lib qoladi va bunday holat izoelektr holat deb ataladi. Oqsil molekulasi izoelektr holatida ionlangan guruhlariga ega bo'lishiga qaramasdan elektroneytral bo'ladi. Shartli ravishda bu holatni quyidagicha ifodalash mumkin:



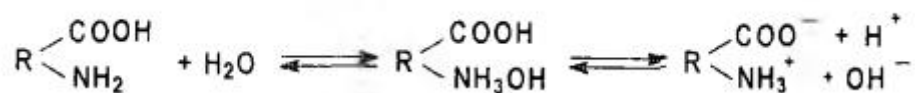


Oqsillarning kislotaliligi asoslilikidan kuchliroq bo'lgani uchun izoelektr nuqta  $\text{pH}=7$  dan pastroq bo'ladi, ya'ni, izoelektr nuqtada oqsil eritmasidagi ortiqcha karboksil guruhlarining ionlanishini bosib turishi uchun ozgina kislota bo'lishi lozim. Izoelektr nuqtada makromolekula butun uzunligi bo'yicha bir xil miqdorda ionlangan asosli va kislotali guruhlar joylashganligi uchun, bukiluvchan makromolekula shakliga o'tadi. Har xil zaryadlangan ionogen guruhlarining tortishishi hisobiga bu kalavaning zichligi maksimal entropiya yoki statistik ehtimollik hisoblariga javob beradigan kalavaga qaraganda zichroq bo'ladi. Shu sababli izoelektr nuqtaga javob beradigan  $\text{pH}=4,7$  da jelatin eritmasi eng kichik qovushqoqlikka ega bo'ladi va bu holatda eritmadagi makromolekulalar qo'zg'olmagan kalava shaklini egallaydi. Ishqor yoki kislota qo'shilishi jelatinning ionlanish darajasini oshiradi va  $\text{pH}$  ning ortishi kislota guruhlarining (a),  $\text{pH}$  ning kamayishi esa asosli guruhlarining dissotsilanishiga olib keladi (b):



Ikkala kuzatilayotgan holatda ham yangi paydo bo'lgan bir xil zaryadlar hisobiga polimer zanjiri yoyiladi va molekulyar kalavaning zichligi bukiluvchan makromolekula hosil qilaoladigan kalavaning zichligiga qaraganda ancha kamayadi va bu eritma qovushqoqligining juda ham ortib ketishiga olib keladi. Kislotali va asosli guruhlarining dissotsilanishi ma'lum bir darajaga yetganda (ko'pincha 80%),  $\text{pH}$  ning o'zgarishi eritma qovushqoqligining kamayishiga olib keladi, chunki endi qo'shilayotgan elektrolitlarning ionlari polimer zanjiri zaryadlarini to'sadi va ularning o'zaro itarilishiga xalal beradi.

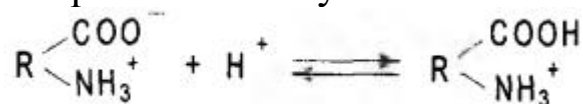
Yuqorida aytilganlarni quyidagicha izohlash mumkin. Oqsillar makromolekulasida turli xil tabiatli guruhlar mavjudligi ularga qator o'ziga xos xususiyatlarni beradi.



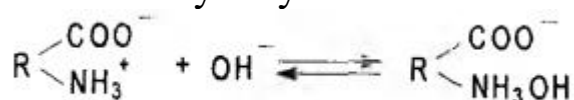
Dipolyar oqsil ionining hosil bo'lishi karboksil guruhdan amin guruhga protonning migratsiyalanishi hisobiga sodir bo'ladi:



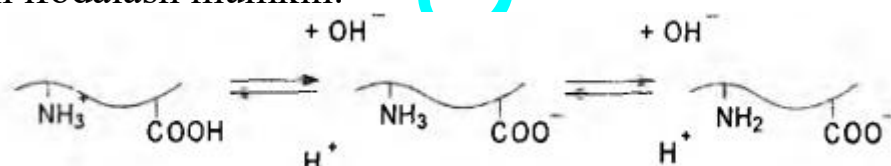
Kislotali muhitda oqsil musbat zaryadlanadi:



Ishqoriy muhitda esa manfiy zaryadlanadi:



Shunday qilib, oqsil zaryadi muhitga, karboksil va aminoguruhlar nisbatiga va ularning dissotsilanish darajasiga bog'liq. Kislotali muhitda kislota guruhlar dissotsilanishi to'siladi, asosli guruhlar dissotsilanishi natijasida makromolekula polikationga aylanadi. Ishqoriy muhitda esa, aksincha, asosan kislota guruhlar dissotsilanadi va makromolekula manfiy zaryadga ega bo'ladi. Oraliq sohada makromolekula dipolyar ionga ega bo'ladi. Bu o'zgarishlarni quyidagi sxema bilan ifodalash mumkin:



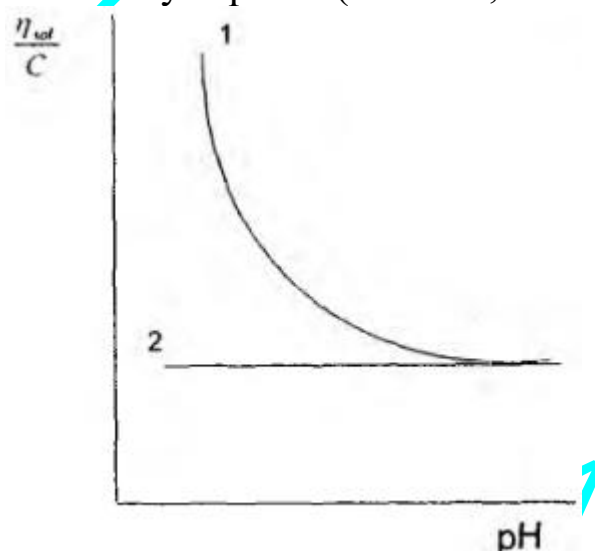
Agar kislotalarni proton beruvchi, asoslarni esa protonni biriktirib oluvchi moddalar desak,  $-\text{NH}_3^+$  va  $-\text{COOH}$  guruhlarini kislotali,  $-\text{NH}_2$  va  $-\text{COO}^-$  larni asosli deb qarash kerak. U holda nordon poliamfolit eritmasini ishqor bilan titrlasak, poliamfolit o'zini ikki asosli kislota sifatida tutadi.

Yuqorida aytib o'tilganidek, musbat va manfiy zaryadlari yig'indisi nulgga teng bo'lgan poliamfolit eritmasining pH qiymati izoelektr nuqta deyiladi.

Poliamfolit suvli eritmasining pH i (begona ionlar bo'lmagan sharoitda) faqat o'z tarkibidagi ionogen guruhlar dissotsilanishi bilan belgilanadi va u izoion nuqta deyiladi.

## 12.2. Polielektrolitlarning gidrodinamik xossalari

Polielektrolit eritmaları qovushqoqligining konsentratsiyaga bog'liqligi elektrolitmas polimerlarnikidan farq qiladi. 61-rasmdan ko'rinib turibdiki, polielektrolit eritmasining suyultirilishi bilan uning keltirilgan qovushqoqligi, elektrolitmas polimerlarnikiga o'xshab kamayishi o'rniga, aksincha, ortib boradi. Bu hodisani quyidagicha tushuntirish mumkin: eritmaning suyultirilishi polielektrolit molekulalaridagi ionogen guruhlarining ko'proq dissotsilanishiga olib keladi, natijada makromolekula ichidagi bir nomli zaryadlar orasida elektrostatik itarilish kuchayadi va u yoyiladi. Yuqorida ko'rsatilgan hodisaga «polielektrolit bo'kish» deyiladi. Bunday «bo'kish»dan elektrolit qo'shish bilan qutilish mumkin, chunki elektrolit tarkibidagi ionlar makromolekulaning zaryadlarini to'sib qo'yadi (ekranlaydi), natijada elektrostatik itarilish yo'qoladi (61-rasm, 2-chiziq).



61-rasm. Polielektrolit eritmasi keltirilgan qovushqoqligining konsentratsiyaga bog'liqligi: 1-poliakrilkislotasining suvdagi eritmasi; 2-poliakrilkislotasining KCl li eritmasi.

Ayniqsa, qovushqoqlikni o'rganishda izoion suyultirish usuli katta ahamiyatga ega. Eritmaning ion kuchini o'zgartirmay turish uchun uning kamayishini quyimolekulyar elektrolit qo'shish yordamida amalga oshirish mumkin. Eritmaning umumiy ion kuchi ( $I$ ) quyimolekulyar elektrolit ( $I_{kme}$ ) va polielektrolitning ( $I_{pe}$ ) ion kuchlarining yig'indisidan iborat:

$$I = I_{kme} + I_{pe}$$

Ion kuchini doimiy ushlab turishning murakkabligi  $I_{pe}$

qiymatining noaniqligidadir. Agar polielektrolit kuchli bo'lsa:  $I_{pe}=C \cdot \varphi$  bu yerda,  $C$ - polielektrolitning konsentratsiyasi, mol/l;  $\varphi$ - bog'lanmagan qarama-qarshi ionlarning ulushi. Ionlarning bir qismi odatda  $\varphi < 1$ , chunki qarama-qarshi  $C_0$  konsentratsiyaga ega bo'lgan polielektrolitning tuzli suvdagi eritmasini  $X$ , doimiy konsentratsiyali neytral quyimolekulyar tuzning eritmasi bilan suyultiriladi. Amalda suyultirishni keltirilgan qovushqoqlikning konsentratsiyaga bog'liqligi to'g'ri chiziq ko'rinishiga kelguncha tuzning har xil konsentratsiyasi eritmaları bilan olib boriladi. Bunda tuz konsentratsiyasi dastlabki polielektrolit eritmasining ion kuchiga teng bo'lib qoladi, ya'ni

$$X_x = c_0 \cdot \varphi \quad (12.1)$$

(12.1) tenglamadan foydalanib bog'lanmagan qarama-qarshi ionlarning va  $(1-\varphi)$  boglangan qarama-qarshi ionlarning ulushini topish mumkin.

Polielektrolit eritmaları qovushqoqligining konsentratsiyaga bog'liqligini ifodalash uchun Fuoss quyidagi empirik tenglamani taklif qilgan:

$$\frac{\eta_{sol}}{c} = \frac{A}{1 + B\sqrt{c}} \quad (12.2)$$

Bu tenglamadan ko'rinishidan, qovushqoqlik  $1/\sqrt{c}$  ga mutanosib. Agar  $c \rightarrow 0$  bo'lsa, tenglama quyidagi ko'rinishga keladi:

$$\frac{c}{\eta_{sol}} = \frac{1}{A} + \frac{B}{A}\sqrt{c} \quad (12.3)$$

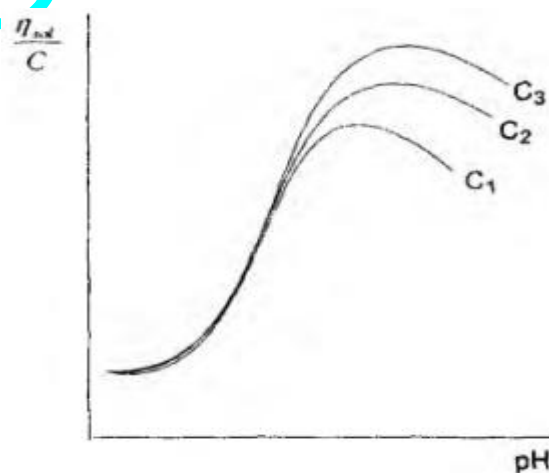
bu yerda,  $A$  - maksimal ionlangan polimer molekulasi hajmini,  $V$ -poliion va unga qarama-qarshi zaryadlangan ionlar orasidagi elektrostatik tortishuv qiymatlarini belgilovchi konstantalar.

Polielektrolit molekulasida har xil tabiatli guruhlar bo'lganligi makromolekula ichida turli xil ta'sirlar (elektrostatik, gidrofob va vodorod bog'lar) paydo bo'lishiga olib keladi va neytral polimerga qaraganda, polielektrolit zanjirlarning harorat, pH va erituvchilar ta'sirida konformatsion o'zgarishlarga moyilligi oshadi. Makromolekula  $[\eta]=K \cdot M^\alpha$  tenglamasidagi  $\alpha$  ning qiymatiga qarab aytib berish mumkin. Ma'lumki,  $\alpha$  makromolekulaning eritmadagi konformatsiyasiga bog'liq bo'lib, makromolekula globula shaklida bo'lganda  $\alpha$  ni qiyamatni va tayoqcha bo'lganda  $2$  qiyamatni qabul qilishi mumkin. Polielektrolit eritmasida ion kuchi ancha katta bo'lgan hollarda  $\alpha=0,5$ , ya'ni zanjir statistik kalava shaklini egallaydi, ion

kuchi kamayishi bilan  $\alpha$  parametring qiymati ortib boradi. Zaryadlangan holdagi kuchsiz polielektrolitlar va  $\alpha$ -spiral holatidagi polipeptidlar uchun  $\alpha=1,5-2$  oralig'ida bo'ladi.

Polielektrolit bo'kish, qovushqoqlikning pH ga yoki ionlanish darajasiga bog'liqligini o'rganilganda ham kuzatiladi. Kuchsiz polikislota qovushqoqlikni oshirganda, suvli eritmada ionlarga to'liq ajraydigan polimer tuz hosil bo'ladi.

Shuning uchun neytrallanish darajasi ortishi bilan zanjirdagi bir xil zaryadlarning miqdori ortib boradi va ular orasida elektrostatik tortishuv kuchlari paydo bo'ladi. Bu esa polielektrolitlar konformatsiyasining yoyilishiga olib keladi. Konformatsiyaning o'zgarishi eritma qovushqoqligining bir necha marta ortishiga sabab bo'ladi (62-rasm). Makromolekulaning maksimal yoyilishi  $\alpha=0,5-0,8$  qiymatlarida kuzatiladi.



62 - rasm. Har xil konsentratsiyali polikislota eritmasi keltirilgan qovushqoqligining muhit pH ga bog'liqligi ( $c_1 > c_2 > c_3$ ).

Dissotsilanish darajasi yuqori bo'lgan nuqtalarda qovushqoqlikning kamayishini ion kuchining oshishi bilan tushuntirish mumkin.

### Nazorat savolari

1. Polielektrolitlar deb qanday polimerlarga aytiladi?
2. Polielektrolitlarning sinflanishi, ularga misollar keltiring.
3. Polielektrolitlarning ionlanishi quyimolekulyar elektrolitlardan qanday farqlanadi?
4. Polielektrolitlar ionlanish darajasining, ortishi nima uchun ionlanish konstantasi qiymatining kamayishiga olib keladi?
5. Polielektrolitlarning ionlanish jarayoniga elektrostatik va konformatsion o'zgarishlarning ta'sirini tushuntiring.

6. Polielektrolit eritmalaridagi Donnan muvozanatiga tushuncha bering.
7. «Polielektrolit bo'kish» nima?
8. Nima sababdan polielektrolitlar suvli eritmalarining xarakteristik qovushqoqligini aniqlashda izoion suyultirish olib boriladi?
9. Polielektrolitlar eritmalarining gidrodinamik xossalari orasida qanday farq bor?
10. Nima uchun polimer konsentratsiyasi kamayishi bilan polielektrolit eritmalarining qovushqoqligi ortadi?
11. Nima sababdan polielektrolit eritmalarining qovushqoqligi pH ga bog'liq?
12. Izoion suyultirish va uning ahamiyati.
13. Poliamfolitlarning izoelektr nuqtasi nima va u qanday aniqlanadi?
14. Poliamfolitlar sinfiga kiruvchi tabiiy polimerlarga misollar keltiring.
18. Poliamfolitlar sinfiga taalluqli tabiiy polimerlarga misollar keltiring.



## XIII BOB. POLIELEKTROLITLARDAGI ION MUVOZANATI

### 13.1. Polielektrolitlarni potensiometrlik titrlash

**Tayanch iboralar:** *polielektrolit, potensimetriya, ionli muvozanat, interpolimer komplekslar, globula kalava va spiral kalava konformatsiya, gidrofob zarrachalar.*

Polielektrolitlarning suvli eritmalarida bo'ladigan ionlanish muvozanatini potensiometrlik titrlash yordamida o'rganish mumkin. Misol tariqasida polikislotalarni potensiometrlik titrlashni ko'rib chiqamiz.

Polikislotalarni ko'p asosli kislotalar sifatida ko'rish mumkin bo'lganligi uchun ularni potensiometrlik titrlash egri chiziqlarida pH ning keskin o'zgarishi kuzatilmaydi (63-rasmdagi 2-chiziq). Odatda potensiometrlik titrlash egri chiziqlari Genderson-Xasselbax tenglamasi bilan ifodalanadi:

$$pH = pK_{\alpha} \pm \lg \frac{\alpha}{1-\alpha} \quad (13.1)$$

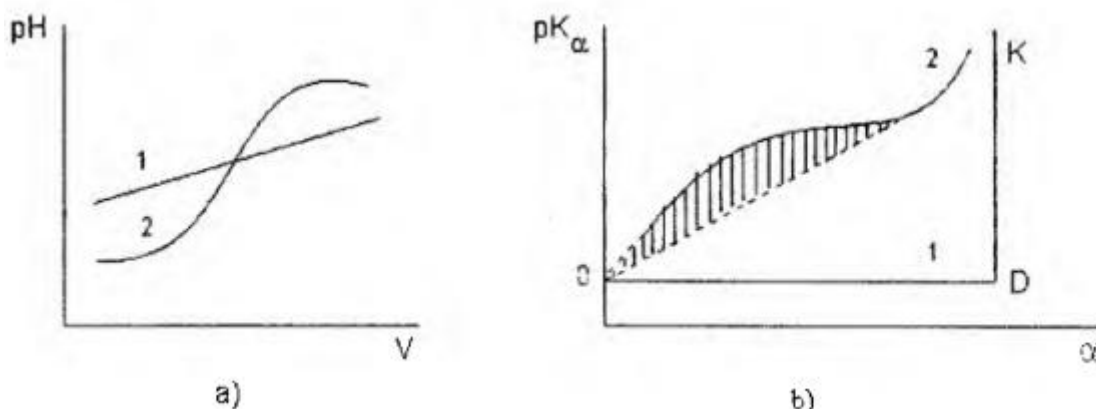
Polielektrolitlarga bu tenglamani qo'llash uchun poliion qarama-qarshi ion orasidagi elektrostatik tortishuv va makromolekulaning konformatsion o'zgarishi energiyalarini hisobga oluvchi a'zo qo'shilishi kerak:

$$pH = pK_{\alpha} \pm \lg \frac{\alpha}{1-\alpha} + \Delta pK_{(\alpha)}$$

$$\Delta pK_{\alpha} = \frac{0,43(\Delta G_{el} + \Delta G_{konf})}{RT} \quad (13.2)$$

Bu yerda,  $\Delta G_{el}$  - protonni poliionning elektrostatik maydonidan chiqarib yuborish uchun kerak bo'lgan energiya miqdori;  $\Delta G_{konf}$  - globula kalava, spiral kalava kabi konformatsion o'zgarishlarni bajarish uchun kerak bo'ladigan energiya miqdori,  $\Delta G_{el}$  va  $\Delta G_{konf}$  qiymatlarini  $pK_0$  qiymat aniq bo'lgan holda, potensiometrlik titrlash yordamida aniqlash mumkin.  $pK_0$  ni aniqlash uchun esa,  $pK_a$  ni a ga bog'liqlik egri chizig'i chiziladi (63-rasm, b) va bu egri chiziq  $\alpha \rightarrow 0$  qiymatgacha ekstrapolyatsiya qilinadi.  $pK_0$  - qiymati shu egri chiziq ordinata o'qidan kesilgan kesmaning o'lchamiga teng bo'ladi.

$\Delta G_{el}$  qiymati 2,3 RT ko'paytirilgan 63-rasm (b) dagi OKD uchburchakning maydoniga,  $\Delta G_{konf}$  qiymati esa 2,3 RT ko'paytirilgan bo'yalgan shaklning maydoniga teng bo'ladi.



63-rasm. Potensiometrik titrlash egri chiziqlari. (a)-pH-V koordinatasida; (b) –  $pK_a$  – koordinatasida, 1-sirka kislotasi; 2-polimetakril kislotasi.

Hisoblashlar shuni ko'rsatadiki, qiymatlari  $\Delta G_{el}$  va  $\Delta G_{konf}$  qiymatlari polimerning molekulyar massasiga bog'liq bo'lmaydi, ammo ularning qiymati makromolekulaning konformatsiyasi, konfiguratsiyasi va eritmadagi quyimolekulyar ionlarning miqdoriga bog'liq bo'ladi. Ko'p hollarda  $pK_a$  ning qiymati  $\frac{lg\alpha}{1-\alpha}$  ning qiymatiga mutanosib bo'ladi va potensiometrik titrlash egri chiziqlarini quyidagi tenglama orqali ifodalash mumkinligini ko'rsatadi:

$$pH = pK_0\alpha + nlg \frac{\alpha}{1-\alpha}$$

bu yerda,  $n>1$  va u elektrostatik tortishuv qiymatini ifodalaydi. Juda qiziq va ahamiyatga ega bo'lgan natijalarni potensiometrik titrlashni har xil haroratda olib borish yo'li orqali aniqlash mumkin. Xususan termodinamikada keng qo'llaniladigan

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (13.3)$$

tenglamadan foydalanib energetik tortishuv va konformatsion o'zgarishlar energiyalarini entropiya va entalpiya tashkil qiluvchi qismlarini aniqlash mumkin. Globula - kalava konformatsion shakllarning o'zgarishi entropiya ortishi bilan, spiral – kalava entropiya kamayishi bilan borishini hisobga olsak, unda bu termodinamik funksiyalarning aniqlanishi, har xil polielektrolitlardagi tartibli joylashgan konformatsion shakllarning barqarorligini ta'minlovchi kuchlarning tabiatini ko'rsatib beradi. Tekshirishlar shuni ko'rsatadiki, polimetakril kislotasining suvdagi eritmasida globula holatidagi tartibli konformatsiyaning barqarorligini metil guruhlarining gidrofob ta'sirlanishi hisobiga ta'minlanadi va ta'sirlarning yo'qolishi sistemada entropiyaning ortishi bilan boradi

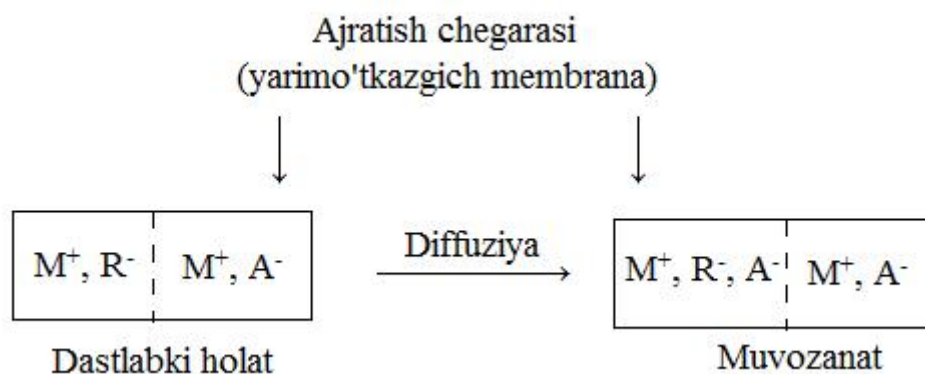
( $\Delta S=1,1\text{e.b.}$ ). Poliglyutamin kislotasi esa (barqarorligi vodorod bog'lari bilan ta'minlangan),  $\alpha$ -spiral ko'rinishidagi konformatsion shaklda bo'ladi va bu bog'larning uzilishi entropiya kamayishiga olib keladi ( $\Delta S=-14,4\text{e.b.}$ ).

Polielektrolit eritmalarining termodinamik xossalari oddiy polimerlar va quyimolekulyar elektrolit moddalarning eritmalarini termodinamik xossalardan farq qiladi. Donnan yoki membrane muvozanati faqat polielektrolit eritmalar uchun mavjud bo'lgan xususiyatdir. Donnan muvozanati chegarasini bilan ajralgan va shu chegarani o'taoladigan va o'taolmaydigan sistemalarda qaror topadi. Chegarasini o'taolmaydigan ionlarga polikationlar yoki katta hajmdagi organik ionlar kiradi. Polikationlar, masalan, polianionlar ishtirokidagi Donnan muvozanati quyidagi ikki xil sistemada paydo bo'lishi mumkin:

a)  $M^+R^-$  polielektrolit eritmasi  $M^+A^-$  quyimolekulyar elektrolit eritmasidan yarimo'tkazgich parda bilan ajratilgan bo'lsa;

b)  $M^+R^-$  chekli bo'lgan va choklangan polielektrolit  $M^+A^-$  quyimolekulyar elektrolitning eritmasiga tushirilganda.

Ikkala holatda ham sistemani quyidagi shartli sxema yordamida ifodalash mumkin:



bu yerda  $R^-$  – birinchi tomondan ikkinchi tomonga o'tolmaydigan polianion;  $M^+$ ,  $A^-$  quyimolekulyar ionlar, ular sirt chegarasidan 1 va 2-tomonlarga o'toladilar. Muvozanat tashkil topgan holatda  $M^+$ ,  $A^-$  - elektrolitning faolligi chegaraning ikkala tomonida ham bir xil bo'ladi, ya'ni:

$$([M^+][A^-] \leftarrow)_1 = ([M^+][\gamma] \leftarrow)_2$$

Ancha past konsentratsiyalarda  $y = t$  deb olish mumkin, unda:

$$([M^+][A^-])_1 = ([M^+][A^-])_2$$

C<sub>1</sub> deb polielektrolitnmg ionogen guruhlarini, C<sub>2</sub> deb

elektrolitning dastlabki molyar konsentratsiyalarini belgilaymiz. Muvozanat tashkil topganda quyimolekulyar elektrolitning bir qismi 1-tomonga o'tadi va uning 2-tomonidagi konsentratsiyasi  $\Delta C$  ga kamayadi. Qabul qilingan qiymatlarni yuqoridagi tenglamaga qo'yamiz:

$$(c_1 - \Delta c) \cdot (\Delta c) = (c_2 - \Delta c)^2$$

$$\text{bundan} \quad c = \frac{c_2^2}{c_1 + 2c_2} \quad (12.4)$$

Yuqorida berilgan ifodadan quyidagi xulosaga kelish mumkin:

$$1) \quad c_1 \gg c_2; \quad c \rightarrow 0 \quad 2) \quad c_1 \ll c_2; \quad c = \frac{c_2}{2} \quad 3) \quad c_1 = c_2; \quad c = \frac{c_2}{3}$$

Shunday qilib, polielektrolitning konsentratsiyasi quyimolekulyar elektrolitning konsentratsiyasiga yaqin bo'lsa, quyimolekulyar elektrolit yarim o'tkazgich membrananing ikkala tomonida bir tekis tarqalmas ekan. Agar polielektrolitning konsentratsiyasi yuqori bo'lsa, u egallagan tomonga tashqarida joylashgan elektrolit o'taolmas ekan. Bunday holat, masalan, biologik sistemalarda kuzatiladi. Biologik hujayralarda nisbatan ko'p miqdorda (10% gacha) amfoter xarakterga ega bo'lgan polielektrolit bo'ladi. Polielektrolit ionogen guruhlarining hujayradagi konsentratsiyasi hujayrani o'rab olgan tashqi muhitdagi ionlarning konsentratsiyasidan bir daraja yuqori bo'ladi. Shuning uchun tashqaridagi ionlar hujayraning ichiga juda oz miqdorda kiradi va bu holat hujayradagi tuzlar tarkibini doimiy ushlab turishga yordam beradi.

Poliionlar bilan ularga qarama-qarshi zaryadlangan ionlarning ta'sirlanishi, quyimolekulyar ionlarning bog'lanishiga olib keladi. Qarama-qarshi ionlarning bog'lanishi esa ularning eritmadagi muvozanat konsentratsiyalarining kamayishiga, makroionni koordinatsion ion atrofida esa ortishiga olib keladi. Ion almashuvchi qatronlarning sig'imi yuqorida aytib o'tilgan hodisalarga ancha bog'liq. Bog'langan ionlarning miqdorini potensiometrlik titrlash yoki elektroforez orqali topish mumkin. Buning uchun dastlabki va ion bog'langan polielektrolitlar boshqa-boshqa titrlanadi va potensiometrlik egri chiziqlaridagi farq yordamida « $\alpha$ » ning har xil qiymatlaridagi bog'langan ionlarning soni topiladi. Elektroforez usulida esa poliion va ionlar bilan bog'langan poliionning elektroforetik harakatchanligi aniqlanadi, birikmalarning zaryadlarini hisoblash orqali bog'langan qarshi ionlar zaryadlarining yig'indisi

topiladi.

Polielektrolitlar yordamida kimyoviy energiyani mexanik energiyaga aylantirish ham mumkin. Polielektrolitlarni kimyoviy mashinaning modeli sifatida qo'Mlash mumkinligini birinchi bo'lib V. Kun ko'rsatib bergan. U glitserin bilan tikilgan vinil spirti va akril kislotasining sopolimeridan suvda bo'kadigan ip yaratdi. pH ga qarab akril kislotasining zvenolari ikki xil: dissotsilangan va dissotsilanmagan ko' rinishda bo'ladi:



«pH»7 bo'lganda akril kislotasining zvenolari to'liq dissotsilangan bo'ladi. Zaiyadlarning itarilishi hisobiga makromolekula yoyiladi va sopolimerdan yasalgan ip eng maksimal uzunlikka ega bo'ladi. Eritmaga kislota qo'shilganda karboksil guruhlar dissotsilanmagan holatga o'tadilar, makromolekulalar o'rala boshlaydi, natijada ip qisqaradi va mexanik ish bajaradi. Ishning qiymati polielektrolitning erkin energiyasi o'zgarishi miqdoriga teng bo'ladi:

$$A = RT \lg K \rightarrow RT \lg K_0$$

bu yerda, K va K<sub>0</sub> cho'zilgan va cho'zilmagan ip tarkibidagi karboksil guruhlarining ionlanish konstantalari.

Yuqorida ko'rsatilgan jarayonlar mushaklarning cho'zilishi va qisqarishining biologik modeli sifatida ko'rilishi mumkin.

### 13.2. Interpolimer komplekslar

Hozirgi vaqtda interpolimer komplekslar (IPK) turli dispers tizimlarni tuproq va chiqindilar, insonni tabiatga ta'siri natijasida yuzaga keladigan kolloid sistemalarni barqarorlashtirgichlar va flokulyantlar, tibbiyotda qo'llashga mo'ljallangan gidrofil polimerlar va boshqalarni strukturalantiruvchi modda sifatida yuqori samaradorlik bilan muvaffaqiyatli qo'llanilmoqda.

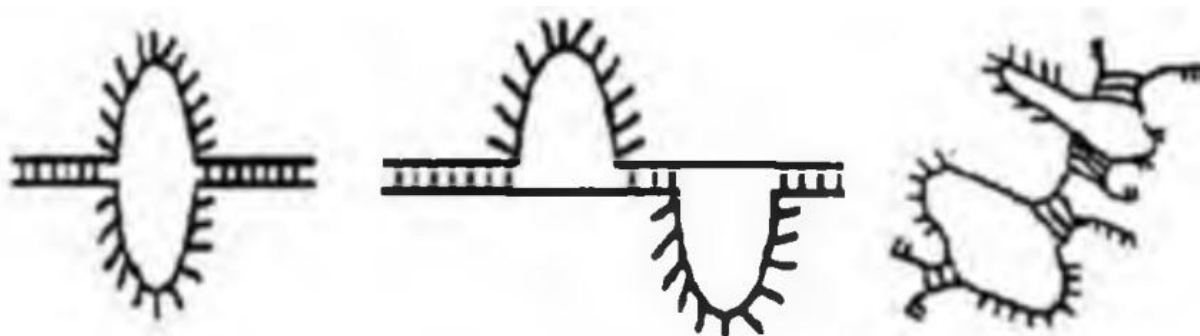
Interpolimer komplekslar va ularni kompozitlari. Polimer materiallarning keyingi yangi avlodi hisoblanadi.

Interpolimerli reaksiyalar o'tkazilishi natijasida yangi makromolekulalararo birikma hosil bo'lib, ularning xossalari reaksiyaga kirishayotgan dastlabki komponentlar xossalaridan farqli

bo'ladi.

Interpolielektrolitli reaksiyalarni o'rganish yangi interpolimer birikmalar polielektrolit komplekslar (PEK) tuzilishi va xossalarini tushunishga imkon beradi.

Interpolimer komplekslarni hosil bo'lish tabiatini tadqiq etish, ular haqida I-chizma ko'rinishidagi kabi o'rmon tuzilishidagi polimer tasavvurini berib, unda bir-biri bilan tuz (PEK) yoki vodorod (PK) bog'lari bilan bog'langan uzun yoki qisqa ketmaketlikdagi juft bo'g'inlar, tarqalgan bo'g'inlar ketma-ketligidan tuzilgan halqa bilan almashinib turadi.



**I chizma**

Tugallangan reaksiya mahsuloti bo'lmish IPK xossalarini o'rganishlar natijasi I-chizmada halqa ko'rinishida tasvirlangan bo'lib, u ko'p miqdordagi defektlardan guvohlik beradi.

Aynan shu tarqalgan gidrofil bo'g'inlarga ega defektlar borligi evaziga ion va vodorod bog'lari bilan barqarorlashgan IPK suvda sezilarli bo'kadi.

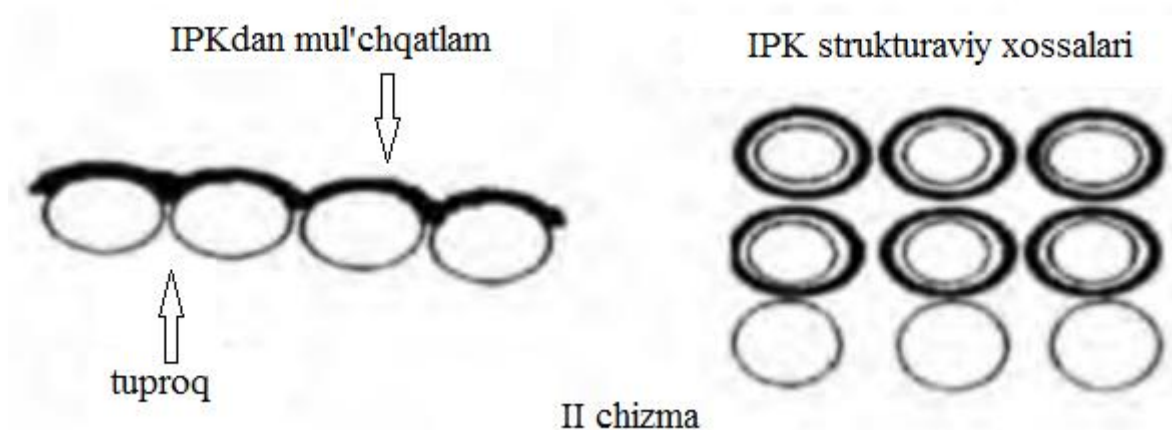
Gidrofobli o'rmonsimon sohalari esa, suvli muhitda IPK bo'kish qobiliyatini cheklaydi.

IPK maxsulotlarida defektlar mavjudligi ularni dispers muhit bilan gidrofil sohalor orqali ta'sirlashishni yuzaga keltiradi.

IPKni bu xususiyatga egaligi dispers zarralami, xususan tuproqni agrofizik xususiyatlarini optimallashtirish imkonini beradi.

Tuproq zarrachasini gidrofob bo'lib qolish sababi shundaki, IPK makromolekulalari tuproq zarralari sirtida asosan gidrofil sohalor bilan yo'nalishga keladi. Gidrofob sohalor esa, termodinamik holati qulay bo'lgani uchun yuqoriga yo'naladi (II-chizmaga qarang).



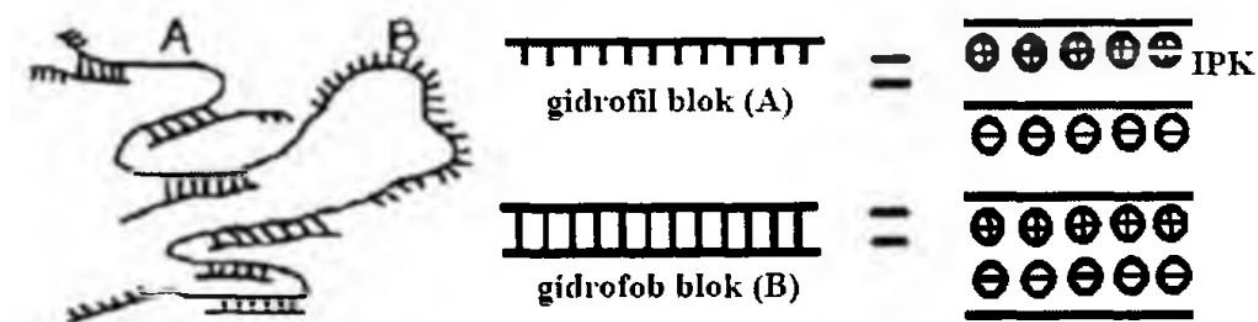


Interpolimer komplekslar va ularning kompozitlari ularning strukturaviy tuzilishini boshqarish imkoniyatlari mavjudligi bilan istiqbolli hisoblanadi, ya'ni ulardagi gidrofob va gidrofil bo'g'inlar miqdori tuproqni strukturalantirishi yoki mul'chmaterial (chirindi material) vazifasini bajarishi mumkin.

IPK zanjirida gidrofilli sohalarni orttirilishi ularni strukturalantiruvchi xususiyatini yaxshilaydi, chunki IPKni tarqalgan bo'g'inlari tuproq zarralariga nisbatan yo'nalish olib, tuproqdagi mavjud anion va kationlar bilan bog'lanadi (III-chizma).

Mustahkam komplementar tuzilmalarda o'zaro ta'sirlashuvchi komponentlar yaxshi sferik moslikda bo'ladi, masalan, chiziqli polietilenimin va ataktik poliakril kislotalami har birini 20 foiz bo'g'ini defekt hosil qiladi.

IPK zanjirida gidrofilli sohalar ulushini orttirish uchun o'zaro ta'sirlashuvchi komponentlardan birini tarkibida ularni orttirilsa, nostexiometrik polielektrolit kompleks (NPEK) olinishiga erishiladi.



III chizma

NPEK muvozanatdagi tuzilma bo'lib, uning qator xossalari elektrostatik komplementar makromolekulalararo reaksiyalar m axsuloti sifatida kelib chiqadi va ularni alohida maxsus suvda eruvchan polimer birikmalar sinfiga kiritishga imkon yaratadi.

IPK olinish tamoyili bo'yicha ikkita farqlanuvchi usulda bo'lishi mumkin. Kimyoviy ta'sirlashuv va makromolekulalarni komplementar strukturalanishi (tayyor holdagi polimerli komponentlar eritmalarini aralashtirish) bilan, yoki matritsa-makromolekulalari reaksiya muhitiga oldindan kiritilgan monomeri polimerizatsiyasi bilan (matrik polireaksiyalash, ya'ni komponentlardan birining boshqa makromolekulalarda bo'ylama zanjir ortishi bilan) polikompleks shakllanadi. Turli jins guruhlari o'zaro ta'sirlari tabiiy polimer-polimer komplekslarda turlicha bo'lishi mumkin: Van-der-Vaal's, elektrostatik, gidrofobli ta'sir, vodorod va koordinatsion bog'lar.

Polielektrolit komplekslar va ular asosidagi kompozit materiallar o'ziga xos fizik va kimyoviy xossalarga ega. Jumladan: ma'lum erituvchilarda erimaslik, qiyin eruvchanlik, suv va elektrolit ta'siri ostida plastiklanish qobiliyati, suvga, shuningdek, ko'plab boshqa suyuqliklarga yuqori maxsuslikda adsorbsiyalanishi, bo'lgan (shishgan) holatda shaffoflik, ion yutilishida tanlashlik va ion almashuv xossalari; dispers zarralarni anion va kation sohaslariga moslashadigan gidrofil va gidrofob xossalarini boshqarish imkoniyatlarini mavjudligi kabilarga ega.

Shu holatlar asosida yangi modifitsirlangan PEK materiallarni qo'llanish sohalari uzluksiz kengaymoqda.

Hozirgi kunda ularni strukturalantirish, flokulyatsiyalash va turli yuqori dispers tizimlarni barqarorlashtirish jarayonlarida yuqori samara berishi yaxshi ma'lum.

So'nggi paytlarda PEK tibbiyotda, qishloq xo'jaligida, tabiat muhofazasi chora-tadbirlar ishlarida tadbiiq etishga kirishilmoqda.

Dializ membranalari, suv bug'lari uchun o'tkazuvchan plastiklar, sun'iy qon tomirlari, kontakt linzalar va shunga o'xshashlarni tayyorlash uchun yangi material sifatida PEKdan foydalanish imkoniyatlari mavjud.

Shunday qilib, hozirda PEK bo'yicha ko'plab nazariy va amaliy izlanishlar bajarilayotgani, bu xildagi makromolekulalarni o'zaro ta'siridan kelib chiqadigan o'ziga xos xususiyatlarga ega maxsulotlarga va ularning texnika, tibbiyot va qishloq xo'jaligini turli sohaslaridagi amaliy tadbiiqot imkoniyatlariga bo'lgan qiziqishni kuchli ekanligiga guvohlik beradi.

Hozirgi kunda biologiya va tibbiyotda qo'llanadigan

mikroelementlarga ega fiziologik faol polimerlarni sintez qilishda metal-komplekslar katta ahamiyat kasb etishi to'la isbotlangan.

Ular tibbiyotda fiziologik faol polimerli dori-darmonlar yaratishda va o'simlikshunoslikda fitofaol moddalar tashuvchi modda sifatida keng foydalaniladi.

Yuqorida aytganimizdek, karboksimetiltseellyulozali (KMS) interpolimer komplekslardan ham boshqa biopolimerlar singari keng foydalaniladi, lekin polielektrolitlardan farqli ravishda ular ko'p tonnali va iqtisodiy yengil, ekologik toza material hisoblanadi.

Barcha adabiyotlarda KMS larni komplekslanishi muhitni -vodorod salmog'i yoki faollik o'lchovi (pH) funksiyasi sifatida o'rganiladi. Chunki, makromolekula konformatsiyasi va tuzilishi, ion kuchlari, karbon (C3) va KMS makromolekulasini erituvchi bilan o'zaro ta'sir uning kattaligiga bog'liq.

pH ning kichik qiymatlarida kislota shaklidagi karboksil guruhlarini ionlashuvi pasaygan bo'ladi. Yuqori qiymatlarda esa, ko'psonli Na ionlari ortishi tufayli itarishish kuchi kamayadi.

### **Nazorat savollari**

1. Polielektrolitlar deb qanday polimerlarga aytiladi?
2. Polielektrolitlarning sinflanishi, ularga misollar keltiring.
3. Polielektrolitlarning ionlanishi quyimolekulyar elektrolitlardan qanday farqlanadi?
4. Polielektrolitlar ionlanish darajasining ortishi nima uchun ionlanish konstantasi qiymatining kamayishiga olib keladi?
5. Polielektrolitlarning ionlanish jarayoniga elektrostatik va konformatsion o'zgarishlarning ta'sirini tushuntiring.
6. Polielektrolit eritmalaridagi Donnan muvozanatiga tushuncha bering.
7. «Polielektrolit bo'kish» nima?
8. Nima sababdan polielektrolitlar suvli eritmalarining xarakteristik qovushqoqligini aniqlashda izoion suyultirish olib boriladi?
9. Polielektrolitlar eritmalarining gidrodinamik xossalari orasida qanday farq bor?
10. Nima uchun polimer konsentratsiyasi kamayishi bilan polielektrolit eritmalarining qovushqoqligi ortadi?
11. Nima sababdan polielektrolit eritmalarining qovushqoqligi pH

ga bog'liq?

12. Izoion suyultirish va uning ahamiyati.

13. Poliamfolitlarning izoelektr nuqtasi nima va u qanday aniqlanadi?

14. Poliamfolitlar sinfiga kiruvchi tabiiy polimerlarga misollar keltiring.

15. Interpolimer reaksiyalarga misollar keltiring.

16. Nima sababdan interpolimer reaksiyalarning tugallanish darajasi pH ga bog'liq bo'lmaydi?

17. Interpolimer reaksiyalarning tirik organizm faoliyatidagi ahamiyati.

DURDONA

## XIV BOB. POLIMER KOMPOZITLAR VA NANOTIZIMLAR

Umuman olganda polimer kompozitlar va nanotizimlar maxsus fizik xossalarga va tavsiflarga ega bo'lgan materiallardir. Ularning xossalarini bevosita materiallarni shakllantirish sharoiti va tarkibini tanlash hamda maxsus fizikaviy modifikatsiyalarni amalga oshirish orqali boshqarish mumkin. Hozirgi zamon texnikasi va materialshunoslik texnologiyalarining istiqbollari ko'p jihatdan polimer materiallarning, ayniqsa, kompozitsion polimer materiallar va nanotuzilishning qay darajada jadal rivojlanishiga bog'liqdir. Bunday tavsifli materiallarning yaratilishi va qo'llanishida polimer kompozitlar va nanotizimlar fizikasini o'rni beqiyos bo'lib, ularni amalga oshirishda bu boradagi umumiy va asosiy qonuniyatlarni o'rganish o'ta muhimdir.

### 14.1. Polimer kompozitlar va ularning fizik xossalari

**Tayanch iboralar:** *matritsiya, kompozitsiya, to'ldiruvchi, plastifikator, armirlash, appetlar, adgeziya, kuchayish koeffitsienti.*

Polimer kompozitlar (*composito* – lotincha tuzish, bog'lanish degan ma'noni anglatadi), ya'ni kompozitsion materiallar asosan kamida ikki komponentli qattiq fazali tizimlar bo'lib, ularda komponentlar biri *matritsiya* deyiladi, qolganlari umumiy holda *to'ldiruvchilar* hisoblanadi. Polimer kompozitlarda hech bo'lmaganda bitta komponent polimer bo'lishi kerak. Agar polimer matritsiya bolsa, u uzluksiz faza hosil qiladi va uning hajmida to'ldiruvchi taqsimlangan bo'ladi. Bunda polimer matritsa va to'ldiruvchi o'rtasida yaqqol fazaviy chegara shakllangan bo'ladi. Odatda, to'ldiruvchilarni quyi molekulyar birikmalar va ular asosidagi turli tuzilish, shakl, o'lshamlar va xossalarga ega bo'lgan elementlarda iborat boladi. To'ldiruvchilar kompozitning xossasini o'zgartirish maqsadlarida qo'shiladi, ko'p hollarda to'ldiruvchilar *plastifikator, armirlovchi, appetlar* kabi bir qator funksiyalarni bajaradi. To'ldiruvchining qattiq fazali bo'lishi shart emas. Polimer matritsiyani gaz yoki suyuqlik bilan to'ldirib kompozitlar hosil qilish mumkin. Masalan, gaz bilan to'ldirish asosida penoplastlar olinadi. Suyuq fazali to'ldiruvchilarni qo'shishda, umuman olganda kompozitsion materiallar olinishida komponentlarni to'liq aralashtirilishi muhim hisoblanadi.

Polimer kompozitlar olinishi aslida 5000 yil oldin qadimgi Vavilonda boshlangan deb e'tirof etiladi. Unda polimer smolaga tolasimon (troctnik) to'ldiruvchilar qo'shib armirlangan qurilish materiallari yaratilgan.

*Armirlash* – yuqori mustahkamlikka ega polimer materiallar olishda muhim boshqich hisoblanadi. Odatda yuqori mustahkamlikka ega materillar anizotropik xossalari bo'ladi va bunday xossalarga erishish uchun polimer matritsiya hajmiga anizotropik “*apmirlovchi*” to'ldiruvchi qo'shiladi. Masalan, biologik ob'ektlarda mexanik ishlarni bajaruvchi barcha to'qimalar (terilar, suyuklar, muskullar va boshqalar) anizotropik armirlangan tizimlar bo'ladi. Boshqa tabiiy armirlangan tizimlarga yog'ochlar misol bo'ladi, ularda tolasimon tuzilmalar anizotropik xossalarni namoyon qiladi. Bir so'z bilan aytganda armirlash kompozitlarni yuqori mexanik xossalarga ega bo'lishini ta'minlaydi. Armirlovchilar sifatida odatda yupqa yoqori mustahkamlikka ega tolalar, jumladan, shisha, bor, grafit tolalar qo'llanadi. Polimer matritsiya bunday kompozitlarda elastiklikni ta'minlaydi.

Bunda ikki jihat muhim:

- polimer hajmida to'ldiruvchi tolalarning joylashishini regulyarligi;
- polimer va tola o'rtasidagi o'zaro ta'sirlashishlar – adgeziya.

Polimer kompozitlarga quyiladigan talablardan biri ularning issiqlikka chidamliligini oshirishdir.

Bunda uchta jihat muhim deb e'tirof etiladi:

- armirlovchi to'ldiruvchining tabiati issiqlikka chidamlilikni oshiradi. Masalan, shisha tolalar  $840\text{ }^{\circ}\text{C}$  gacha, bor tola  $2300\text{ }^{\circ}\text{C}$  gacha oshiradi;
- armirlovchining yuqori issiqlik o'tkazuvchanligi yutilayotgan issiqlikni nisbatan tekis taqsimlanishi va chidamlilikni ta'minlaydi;
- zanjirlararo bog'larni issiqlik ta'sirida qayta tiklanishi va to'ldiruvchi sirtida kimyoviy tikilish issiqlikka chidamlilikni oshiradi.

Kompozitlarga nisbatan yana bir talab, ularning zichligini kichik bo'lishiga erishishdir. Polimer kompozitlar zichlik  $1,2 \div 1,9$  gacha pasayadi va bu hol metal qotishmalarnikiga qaraganda  $1,5 \div 3$  matra kichikdir. Bunga erishish polimer kompozitlarning niyoyatda yengil bo'lishiga va davriy deformatsiyon o'zgarishlarga metallarga nisbatan bir necha bor chidamli bo'lishini ta'minlaydi.



Polimer kompozitlar quyidagi jihatlar bilan boshqa materiallar farqlanadi:

- kichik issiqlik o'tkazuvchanligi;
- issiqlik sig'imini kattaligi;
- siljish kuchlanishining katta miqdorini ushlab turish qobiliyati;
- qizdirilganda gazsimon mahsulotlarni ajralish qobiliyati;
- material sifatida engilligi;
- xom-ashyo resursining boyligi;
- ekologik xavfsizligi;
- turli sohalarida keng qo'llanishi;
- Mustahkamlik va ekspluatatsion tavsiflari bo'yicha boshqa materiallar bilan raqobat qila olishi;
- materialni qisman termik parchalanganda sirtida ko'mirsimon mahsulotni hosil qilish qobiliyati (10.1-jadval).

12.1-jadval. Turli materiallarning issiqlik o'tkazuvchanligi va termik kuchlanishi

Material	Issiqlik o'tkazuvchanlik, kkal/s.m.°C	Termik kuchlanish*
Po'lat	40	210
Alyuminiy	175	130
Titan	17,5	30
Armirlangan plastik	0,21	26

**\*Termik kuchlanish - bu egiluvchanlik modulini chiziqli kengayish koeffitsientiga ko'paytmasi.**

Plastikni armirlash uning massasini kamaytirish, ko'ndalang va bo'ylama yo'nalishlardagi mustahkamligini oshirish imkoniyatini beradi.

Polimer kompozitlar quyidagi asosiy guruhlar bo'linadi:

- *qatlamli plastiklar yoki tekstolitlar.* Bunda I to'ldiruvchi tolasimon to'ldiruvchi sifatida qo'llaniladi;
- *quyma yoki presslangan kompozitlar.* Bunda kompozit qirqilgan tolalar, xom iplar, pishiq iplar bilan to'ldiriladi;
- *orientirlangan armirlangan plastiklar.* Bunda shisha yoki sintetik tolalar, iplar, jgutlar bir biriga parallel joylashtirilib ustiga bog'lamchi qeyiladi;
- *shishaplastiklar.* Bunda kompozit shisha tolalar yoki kanop

tolalar (gazmollar) asosida past haroratlarda presslash orqali shakllantiriladi.

*Polimer kompozitlarning mustahkamligini oshirish yo'llari.* Armirlangan plastiklarda polimerni to'ldiruvchi bilan o'zaro ta'sirlashishi o'ta murakkab bo'lib, uning asil mohiyati oxirigacha aniqlanmagan. Ayrim qarashlar kompozitlarning mustahkamligini oshishini polimer va to'ldiruvchi chegarsida namoyon bo'ladigan fizik kuchlar hisobiga (ishqalanish va bosim) amalga oshadi deb izohlashadi. Boshqa yo'nalish tarafdorlari kompozitlar mustahkamligini oshishi armirlovchi tolalarning orientatsion joylashishidir deb hisoblaydilar. Kompozitlardagi muhim parametr bu *kuchayish koeffitsienti* bo'lib, u to'ldirilgan material mustahkamligini dastlabki polimer mustahkamligiga nisbatan aniqlanadi.

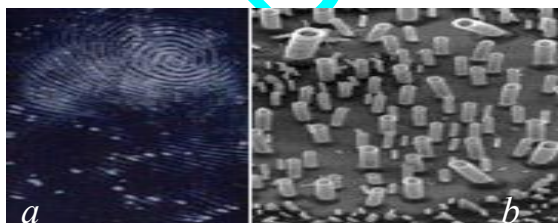
## **14.2. Polimer nanotizimlar va ularning fizik xossalari**

Insoniyat ehtiyojining doimiy tarzda yangi materiallar yaratishga qaratilishi, keyingi yillar davomida dunyoning etakchi mamlakatlari qatorida O'zbekistonda ham nanofanlar va nanotexnologiyalarga asos solinishiga olib keldi. Bu sohada ustivor yo'nalishlaridan biri nanotuzilishli polimer materiallar yaratishning fundamental muammolarni yechish bo'lib, bu borada tabiiy va sintetik polimerlar asosida dastlabki nanomateriallar olishga erishilgan. Jumladan, nanotuzilishli polimer-metall, polimer-polimer komplekslar, nanokompozitlar, nanotolalar shakllantirishgan hamda amaliy qo'llanishi boy'icha tadqiqotlar olib borilgan.

Nanotizimlar, jumladan, nanotolalar diametri o'lchami nanometrlarda va uzunligi esa diametriga nisbatan bir necha tartibga katta bo'lgan tuzilmalardir. Bunday tuzilmalarning mavjudligi va morfologiyasi elektron va ultramikroskopik tadqiqotlar yordamida aniqlanadi. Kompozitlar kabi nanotuzilishli materiallar tabiiy va sintetik polimerlar, oligomerlar, metallar, turli aralashma va birikmalar asosida olinishi mumkin. Shuningdek, kompozitsion materiallar nanotolalar asosida ham olinishi mumkin. Noyob tavsifli hisoblanadigan nanotolalarning olinishi sanoatda ishlab chiqarilayotgan mikrotolalardan farq qiladi, avvalam bor, olinadigan tolaning diametri nanoo'lchamlarda bo'lishi talab etiladi. Shu bois tola shakllantirish jihozlari, jumladan, filera va tola hosil qilish tizimi

hamda rejimi tanlab olinadi. Nanotolalar shakllantirishning bir nechta turlari mavjud bo'lib, ularni shartli ravishda ikki guruhga bo'lish mumkin: *kimyoviy* va *fizikaviy*.

**Kimyoviy usul** – bu kimyoviy sintez natijasida nanotolalar hosil qilish usuli bo'lib, unga misol sifatida Pensilvani unisversiteti (AQSh) tadqiqotchisi Pratik Mankidi tajribasini keltirish mumkin. Bugungi kunda noyob kashfiyot deb qaralayotgan ushbu usul mohiyati maxsus superelimning sirtidan nanotolalar unib chiqishiga asoslangandir (64-rasm). Bunday nanotolalarni sintez bo'lishiga *sianoakrilat* asosidagi elim sirtida barmoq izlarini qoldirilishi (a), aniqrog'i barmoq izlari orasida qoldirilgan tuzlar ta'sirida initsirlanish tufayli polimerlanish jarayonini amalga oshishi sabab bo'lgan. Muhimi, polimerlanish natijasida silindrik ko'rinishga ega bo'lgan nanoo'lchamli tolalar (b) qosil bo'lishidir.

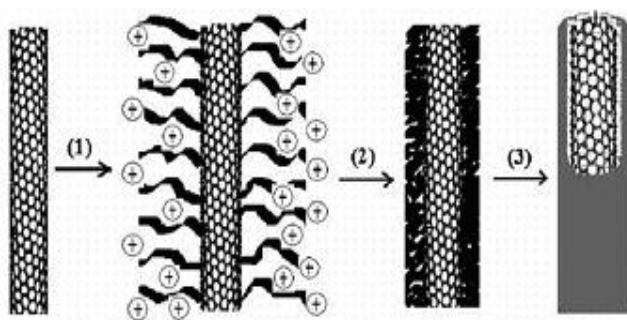


64-rasm. Polimer yelim sirtidagi barmoq izlari mikrofotografiyasi (a) va undan ungan nanotolalar (b)

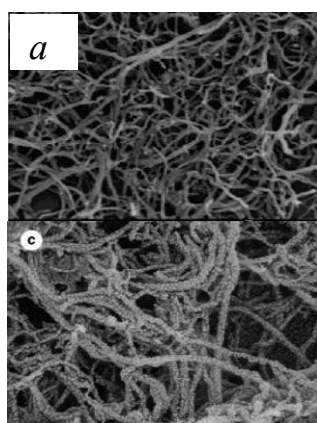
Shuningdek, polimer nanotolalar olishning yana bir kimyoviy texnologiyasi koreyaning Hyosung kompaniyasi tomonidan amalga oshirilgan. Bu antibakterial ip deb yuritiladigan nanotolalar bo'lib, tarkibida kumush bo'lgan poliamid asosida olinadi va Mipan Nano-Magic Silver nomi bilan ishlab chiqariladi.

Bu kabi murakkab tarkibli antibakterial nanotolalar polimer-polimer aralashmalari asosida ishlab chiqarilayapti. Masalan, xitozanni turli tabiiy va sintetik tolalar aralashmalari asosida Crabyon rusumli nanotolalarni Pozzi Electa kompaniyasi va Maytech Chitosante rusumli nanotolalarni BeBe Cotton Knitting Co Ltd kompaniyasi tomonidan ishlab chiqarish yo'lga qo'yilgan.

Xitozan biopolimeri hozirda ko'p qatlamli uglerodli nanonaychalar ishlab chiqarishda ham keng qo'llanilayapti. Bu usul xitoyning Hong Kong Polytechnic University va Shanghai Institute of Materia Medica ilmiy markazlari olimlari tomonidan ishlab chiqilgan bo'lib, uglerodli nanonaychalar sirtiga xitozanni nokovalent tarzda modifikatsiyalashga asoslangandir (65, a, b- rasm).



65, a-rasm. Ko‘p qatlamli nanonaychani xitozan bilan qoplash chizmasi: 1- bosqich; 2- bosqich; 3- bosqich.



b

65, b-rasm. Nanonaychalar (a) va xitozan bilan qoplangan nanonaychalarning (b) elektron mikroskopik tasvirlari

Buni amalga oshirish uchun dastlab birinchi bosqichda nanonaycha sirtiga xitozan sirka kislotasidagi eritmasi bilan dispergiranadi. Natijada xitozan molekulalari nanonaycha sirtida adsorbsiyalanadi va polimer kation sirt-faol modda vujudga keladi. So‘ng, ya‘ni ikkinchi bosqichda suyultirilgan ammiak eritmasi bilan xitozan ionsizlashtiriladi va suvli muhitda erimaydigan shaklga o‘tadi. Keyingi uchinchi bosqichda namuna 60°C gacha qizdiriladi va glutaraldegid ta’sirida xitozanda ko‘ndalang bog‘lar hosil qilingan holda tikiladi hamda nanonaycha sirti polimer bilan qoplanadi.

**Fizik usullar.** Nanotolalar olishning fizik usullari – kuchli elektr maydonida polimer eritma yoki suyultmani bo‘ylama oqimini keskin tortish natijasida makromolekulalarning orientatsiyon kristallanishini amalga oshirishga asoslangan. Bunday yo‘llar bilan Arkanzas universiteti (AQSh) olimlari polimer nanotolalar va ulardan qog‘oz olish usullarni ishlab chiqdilar. Ushbu nanotolali materiallar noyob fizik xossalarga ega bo‘lib, ularni buklash, kesish, undan turli xil jihozlar yasash mumkinligi aniqlangan.

Yana bir fizik usul gidrotermal qizdirishga asoslangan bo‘lib, prof. Rayana Tyanya rahbarligida dioksid titan asosida polimerli nanotola olingan va undan yassi membrana, tarelka, probirka kabi jihozlar yasashgan. Yuqori antibakterial xossaga ega bo‘lgan, tarkibidagi

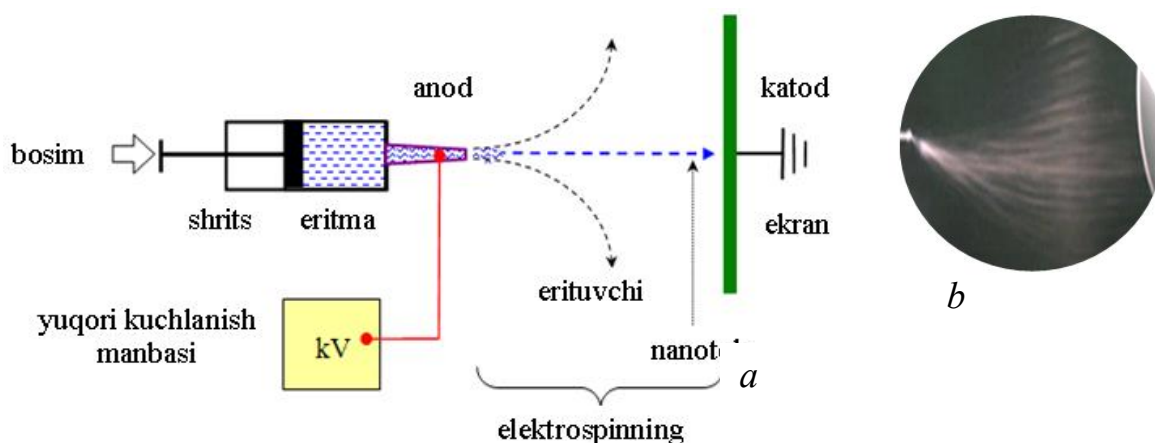
kumush hisobiga teri infeksiyalari va zamburug‘ kasalliklarini 99,9 % samarada davolay oladigan hamda ion aylanishi va metabolizmni yaxshilaydigan tola sintetik polimerpoliamid va kumush ionlari asosida ishlab chiqarilgan. Bu ip-tolaning muhim fizik xossasi infraqizil nurlanish chiqarishidir. Shuningdek, kumush poliamidda mustahkam o‘rnashgan holda bo‘lib, u ip-tola materialni yuvganda chiqib ketmaydi. Shu tufayli ushbu ip-tolani ichki kiyimlar, paypoq va trikotaj materiallari tayyorlashda qo‘llanishi muhim ahamiyat kasb etadi.

### 14.3. Polimer nanotolalar shakllantirishning elektrospinning usuli

Nanotolalar shakllantirishda eng zamonaviy usullardan biri elektrospining bo‘lib, bu usulning prinsipial asosi aslida 1934 yilda tavsiya etilgan. Unda eritma oqimi bo‘ylab yuqori kuchlanishli doimiy elektr maydoni ta’sir ettirilganda, erituvchini bo‘g‘lanishi hamda polimer molekulalari bir biriga orientatsiyon birikib  $10 - 30 \text{ sm}$  masofada tolalar shakllanishi kuzatilgan. Ammo shakllangan tolalar bir-biriga chigallashib ketgan va nobarqaror tuzilishga ega bo‘lgan. Bu kamchiliklarni bartaraf etish, barqaror tolalar, jumladan, nanoo‘lchamli tolalar shakllantirishga 1990 yillarga kelib Berklilik AQSh olimlari jiddiy kirishishgan. Buning uchun yaqin maydonli elektrospining (*near-field electrospinning process*) qo‘llanilgan va uning samaradorligi hozirda jadal rivojlanayotgan polimer nanotolalar olishning yangi davri boshlab bergan.

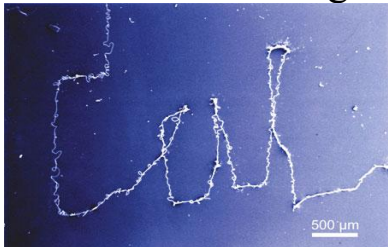
Elektrospinning jarayoni ichgichka ( $0,1 \div 2,0 \text{ mm}$ ) kapillyardan (*anoddan*) chiqayotgan polimer eritma oqimini havoda yuqori kuchlanish ( $0,5 \div 50 \text{ kV}$ ) ta’siri ostida ekranga yoki barabanga (*katodga*) elektrostatik tortish va oqimdan erituvchini jadal bo‘g‘lantirib chiqarib yuborish hamda polimer molekulalarini orientatsion holatga o‘tkazib bir biriga o‘ralgan (*eshilgan*) tarzda nanoo‘lchamli tola ko‘rinishida shakllantirishga asoslangandir. Odatda anod va katod o‘rtasidagi masofaning har bir  $\text{sm}$  ga bir  $\text{kV}$  dan doimiy kuchlanish mo‘ljallab beriladi. Elektrospinning jarayonining prinsipial chizmasi 66-rasmda keltirilgan.





66-rasm. Elektrospinning prinsipial chizmasi (a) va elektr maydonida fileradan chiqayotgan polimer suyuq fazali oqimdan erituvchini choshilishi va makromolekulalarni orientatsion eshilgan holga nanotolalar bo'lib shakllanib ekranga borib tushishining fotosurati (b)

Bunday yo'l bilan, hozirgacha 100 dan ortiq turli xil tabiiy va sintetik polimerlar asosida diametri nano- va mikroo'lchamlarda bo'lgan tolalar olingan. Ammo, tolaning tekis bir xil diametrli bo'lishini ta'minlash muammasi mavjuddir. Masalan, doktor Li va hamkasblari yaqin maydonli elektrospinning yordamida diametri 50 – 500 nm intervalida bo'lgan nanotolalar olishgan (67-rasm).








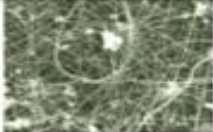
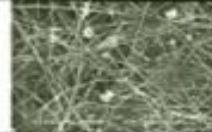
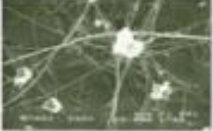
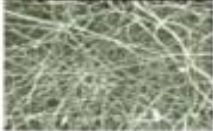
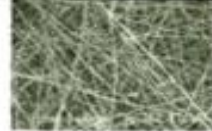

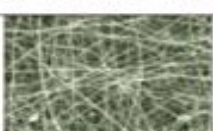
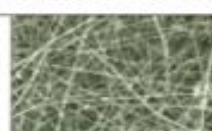





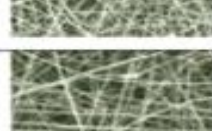


67-rasm. Yaqin maydonli elektrospinning usulida olingan dastlabki polimer nanotolaning elektron mikroskopik tasviri

Bunda tola kollektori va polim 10–30 sm intervaldan 1-3 mm intervalgacha qisqartirilgan. Natijada elektrospinning jarayonida kuzatiladigan nanotolalarni chigallashib qolishidan xolis bo'lishga erishilgan. Shuningdek, odatiy elektrospinning usulida qo'llanadigan 30 kV kuchlanishni yaqin maydonli elektrospinning usuliga o'tish orqali 500 V gacha kamaytirish imkoniyati aniqlangan. Ammo nanotolalar qalinligi, umuman olganda, morfologiyasi ko'p jihatdan elektrospinning jarayoni amalga oshiriladigan polimer eritma konsentratsiyasi va elektr maydon kuchlanishiga bog'liqdir (12.1-jadval).



12.1-jadval. Elektrospinning nanotolalari morfologiyasiga polimer konsentratsiyasi ( $C$ ) va yuqori elektr kuchlanishining ( $U$ ) ta'siri

$C, \%$	$U, kV$		
	15	20	25
0,50			
0,75			
1,00			
1,25			
1,50			
1,75			
2,00			

Kuchlanishni ( $15 \div 25 kV$ ) va konsentratsiyani ( $0,5 \div 2,0 \%$ ) turli miqdorlarida elektrospinning jaroyonini amalga oshirish orqali har xil morfologiyaga ega bo'lgan nanotolalar shakllantirilgan va ularning optimal sharoitlari aniqlangan. Shu bilan birga nanotolalar shakllantirish polimerlarning turlari, konfiguratsiyasi, konformatsiyasi, molekulyar massaviy tavsiflari, polielektrolit xossalarga ham bog'liqdir. Polimer nanotolalarni maxsus xossalarga ega bolishida eritmani tarkibi va aralashmalar tabiati ham muhimdir. Ushbu ta'kidlangan jihatlarni inobatga olgan tarzda nanotolalarni shakllantirish katta amaliy ahamiyat kasb etadi.

Hozirda nanotolalar zamonaviy o'ta mustahkam materiallar o'rnini egallashi mumkin. Masalan, uglerodli nanonaychalar asosida

yaratilgan materiallar o'ta mustahkam tolalar hisoblanadi. Ularning mustahkamligi zamonaviy materiallar mustahkamligidan 500 % dan ortiqdir. Bunday tolalar samolyotsozlik, avtomobilsozlik, sun'iy yo'ldoshlar, sport jihozlari va boshqa yuqori darajada mustahkamlik talab etiladigan materiallar ishlab chiqarishda qo'llanishi mumkin.

Shubhasiz, polimer xom-ashyolar asosidagi nanoo'lchamli tolalar turli xil zamonaviy va kelajak texnologiyalari, jumladan, elektronika, biotibbiyot va boshqa tarmoqlar uchun, masalan, sirtini o'zi tozalovchi shaffof materiallar va jihozlar tayyorlashda o'ta muhim ekanligini ko'rsatdi. Prof. Artur Dj. Epshteyn (Ogayo, AQSh) nanotolalarni ko'pgina sirtlarga joylashtirish mumkinligi ta'kidlab, bunday nanotolali sirtida yog'larni tortib olish va siqib chiqarish qobiliyati mavjudligini ko'rsatib bergan. Shuningdek, nanotolalar orqali materiallarga elektr o'tkazuvchanlik qobiliyatini berish mumkinligi ham qayd etilgan. Yana bir hol, agar nanotolalar bilan shishalar qoplansa, ular suvni siqib chiqarishi bois o'zoq muddat o'zining tozaligini saqlab qolishi mumkin.

Nanotolalar asosida DNK ni boshqa molekulalar bilan ta'sirlashishini o'rganish uchun platformalar yasash va DNK vositasida yangi nanostrukturalar tuzish mumkin. Shuningdek, nanotolalar yordamida mikrosuyuqlikli tizimlarda suv oqimini nazorat qilish bo'yicha asosli natijalar olingan.

Suvda qisman va to'liq parchalanadigan polimer nanotolalar oziq-ovqat sanoatida keng qo'llanilmoqda. Bunday tolalar organizmni turli toksinlar va zararli moddalardan tozalashda samarali bo'lib, modda almashishida yaxshilaydi.

Polimer nanotolalar sun'iy muskul to'qimalari asosi bo'lishi mumkin. Amerikaning Rensseler politexnika instituti (Rensselaer Polytechnic Institute) olimlari uglerodli nanonaychalar asosida sun'iy polimerli to'qimalarni qo'llashni tavsiya etishgan. V. Pashpara rahbarligidagi tadqiqotchilar asosini to'liqligiga polimerli nanotolali sun'iy to'qimalar tashkil etgan materiallarni mexanik xossalarini o'rganib, ularni amaliy jihatdan qo'llanishi isbotlab bergan.

Tarkibida metal ionlari bo'lgan polimerli nanostrukturali materiallar kimyoviy elektr toki manbai bo'lishi mumkin. Rossiya Fanlar akademiyasi A.N. Frumkin nomidagi fizikaviy kimyo va elektrokimyo instituti nanostrukturali tok manbalari hosil qilish borasida tadqiqotlar olib borilib, tarkibida litiy ioni bo'lgan polimer

tizimlar asosida nanostrukturali material olingan va bu materialni kimyoviy elektr manbai sifatida qo'llanishi mumkinligi ko'rsatib berilgan.

Nanoo'tkazuvchan optik tola yaratishdek jiddiy fizik kashfiyot Garvard (AQSh), Zhijiang (Xitoy) va Tohoki (Yaponiya) universiteti olimlari tomonidan amalga oshirilgan. Ular diametri  $50\text{ nm}$  bo'lgan tolani diametri bir necha  $\text{mm}$  bo'lgan kvars sterjendan issiqlik ostida cho'zish orqali tayyorlashgan. Bunday tolani diametri yorug'lik to'lqin uzunligidan kichik bo'lib, unga to'lqin uzunligi  $150\div 600\text{ nm}$  yorug'lik nuri yuborilganda, yorug'lik nanotolani ichidan emas, balki atrofi bo'ylab tarqalashi aniqlandi. Tarqalayotgan yorug'lik, ya'ni elektromagnit to'lqin yo'nalishini esa boshqa nanotolani tegizish orqali o'zgartirilishi mumkin. Bunday xususiyat elektronika va optik texnika katta qiziqish o'yg'otadi.

Eng yupqa nanotolani Gongkong universiteti olimlari yaratishga muvofiq bo'lishdi. Tola diametri  $1\text{ nm}$  bo'lib, u ultrabinafsha sohada ishlaydigan diodlar hamda tranzistor va lazerlarda qo'llanishi mumkin.

#### **14.4. Mahalliy polimerlar asosida nanotolalar shakllantirilishi**

Polimer mahsulotlarga, ayniqsa, tolali materiallarga bo'lgan ehtiyojning kun sayin ortib borishi paxta, ipak, jun, nitron kabi mahalliy xomashyolarni yanada katta miqdorlarda ishlab chiqarilishiga va ularni qayta ishlashning ilg'or texnologiyalarini, jumladan, nanotexnologiyalarni jalb etishga asos bo'lmoqda. Ma'lumki, tolalar mikroo'lchamli ( $>5\text{ mkm}$ ) bo'lib, ular molekulyar tuzilishi nanoo'lchamli (diametri  $0,5\div 2,0\text{ nm}$ , uzunligi  $>100\text{ nm}$ ) bo'lgan polimer zanjirlarning orientatsion kristallanishi asosida shakllangan bo'ladi. Mikroo'lchamlilardan farqli maxsus fizik kimyoviy va ekspluatatsion xossalarga ega bo'lgan biologik faol nanoo'lchamli tolalarni shakllantirish yuqori texnologik yondashishlarni taqoza etadi va bu borada elektrospinning usuliga asoslangan nanotexnologiyalarni yaratish hozirda o'ta dolzarb hisoblanadi.

Elektrospinning nanotolalarni noto'qima materiallar etib shakllantirishda o'ta samarali bo'lib, unda nanotolalarni solishtirma sirtini kattaligi va fizik kimyoviy faolligi, nanog'ovaklar hosil qilishi bunday materiallarni amaliyotda tibbiy-biologik qoplamalar,

nanozarrachali bioelementlarni va dorivor vositalarni tashuvchilar, havo, gazsimon va suyuq moddalarni tozalashda nanofiltrlar, nanosorbentlar sifatida qo'llanishi uchun katta imkoniyatlar ochib beradi.

Uzbekistonda laboratoriya tadqiqotlari o'tkazish uchun yig'ilgan dastlabki elektrospinning qurilmasining fotosurati 68-rasmda keltirilgan. Ushbu elektrospinning qurilmasi uch qismdan iborat: birinchi qismda, polimer eritma maxsus shprits filerasidan, ya'ni diametri  $0,5\text{ mm}$  bo'lgan kapillyardan o'rtacha  $1\text{ ml/s}$  hajmiy tezlik bilan siqib chiqariladi.



68-rasmda Laboratoriya tadqiqotlari uchun maxsus yig'ilgan elektrospinning qurilmasi fotosurati

Ikkinchi qismda, kapillyardan chiqayotgan oqimga yuqori kuchlanishli anod toki ( $0,5 \div 50\text{ kV}$  diapazonida bo'lishi mumkin) beriladi va oqim katodga tomon sochiladi. Uchinchi qismda esa katod (ekran) sochilgan oqimni o'ziga tortadi va buning natijasida polimer va erituvchi o'rtasida fazaviy ajralish ro'y beradi, ya'ni tortilib, eshilib tola bo'lib shakllanayotgan polimer fazasi katodga boradi va erituvchi esa bug'lanib ketadi. Ekranga deyarli to'liq shakllangan nanotolalar kelib tushadi va yassi noto'qima material bo'lib taxlanadi. Ushbu elektrospinning uskunasi bir qator mahalliy tabiiy va sintetik polimerlar eritmalar asosida nanotolalar shakllantirishga erishilgan (12.1-jadval). Tadqiqotlar ma'lum tavsifli nanotolalar olishga ta'sir etuvchi bir qator omillar mavjudligini ko'rsatgan, jumladan:

- nanotolalar qalinligi va shakli berilayotgan kuchlanish va masofaga bog'liqligi;
- eritmaning tola hosil qilish qobiliyati va nanotolalarning maxsus xossalari polimerning molekulyar tuzilishiga bog'liqligi;
- nanotolalarning maxsus xossalari namoyon bo'lishida eritma va

aralashma tarkibini boshqarish muhim ahamiyat kasb etishini ko'rsatdi.

Masalan, biologik faol xitozan asosidagi nanotolalarni yorqin tarzda antibakterial xossalarni namoyon qilishi, sellyuloza bilan aralashmasidan olingan nanotolalar esa antibakterial xossalarga ega to'qimachilik materiallari ishlab chiqarishda, shuningdek, kollagen va fibroin yoki kollagen va sellyuloza aralashmalari asosidagi nanotolali noto'qima materiallar dorivor vositalar tashuvchilar sifatida tibbiy biologiya va farmatsevtikada, polietilenoksid nanotolali materiallar esa ion tashuvchilar sifatida elektrotexnikada batareyalar ishlab chiqarishda qo'llanishi mumkin. Gazsimon va suyuqlik moddalarni, havoni tozalash uchun nanofiltrlar yaratishda akrilonitril sopolimeri (co-AN) asosidagi nanotolali noto'qima nanog'ovakli materiallar samarali ekanligini isbotlangan.

12.1-jadval. Mahalliy polimerlar asosida shakllantirilgan nanotolalar

	Elektrospinning uchun “polimer-erituvchi” tizim		Elektrospinning natijasi	
	Polimer	Erituvchi	Namuna shakli	Qalinligi, nm
1	Xitozan <i>bombyx mori</i>	85 % CH <sub>3</sub> COOH	Sferik zarrachali nanotolalar	100-500
2	Xitozan <i>bombyx mori</i>	TFUK/MXL (70/30)	Sferik zarrachali nanotolalar	100-500
3	Paxta sellyulozasi	Mis-ammiak kompleksi	Sferik zarrachalar	100-1000
4	Paxta sellyulozasi	ZnCl <sub>2</sub> (52 %)	Sferik zarrachali nanotolalar	150-800
5	Paxta sellyulozasi	TFUK	Nanotolalar	100-400
6	Triatsetat sellyuloza	Metilenzlorid/eta nol (90/10)	Nanotolalar	50-300
7	Triatsetat sellyuloza	Metilenzlorid/eta nol (80/20)	Nanotolalar	150- 600
8	Ipak fibroini	TFUK	Nanotolalar	100-300

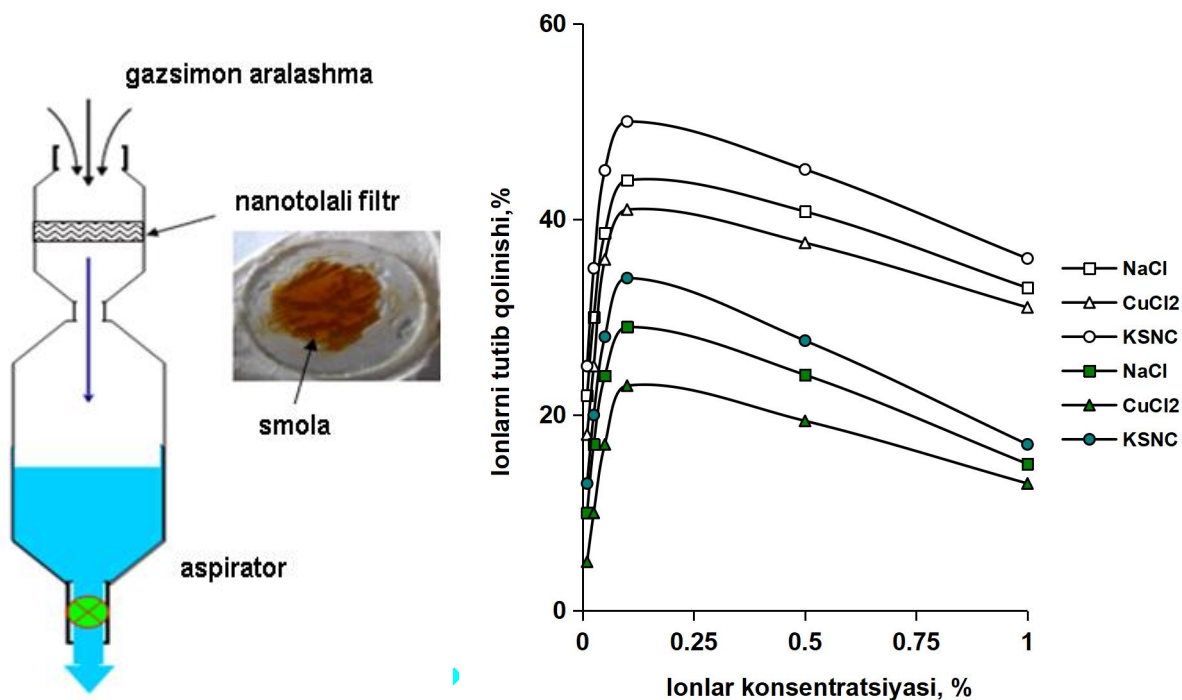


9	Ipak fibroini	2,5 M LiCl - DMFA	Nanotolalar	100-300
10	Sellyuloza - kollagen	TFUK	Nanotolalar	50-500
11	Xitozan-sellyuloza	TFUK	Nanotolalar	50-500
12	Poliamid-6	Sirka kislotasi	Nanotolalar	100-400
13	Akrilonitril sopolimeri	NaCNS (51,5 %)-suv	Nanotolalar	50-800
14	Akrilonitril sopolimeri	DMFA	Nanotolalar	50-500

Nanofiltrlarni sinash bo'yicha tadqiqotlar chizmasi 69-rasmda keltirilgan maxsus yig'ilgan uskuna yordamida amalga oshirildi. Co-AN asosidagi nanofiltrni tamaki tutunini tutib qolish samaradorligini aniqlash bo'yicha o'tkazilgan sinovlar, ushbu filtrni o'zining og'irligidan 28 marta ko'p miqdorda nikotin tutgan smolani tutib qolish qobiliyatiga ega ekanligini ko'rsatdi. Bunda sigaretdagi tamaki massasining 3,7 % qismi smola ekanligi ham aniqlandi. UB spektroskopik tadqiqotlar tamaki smolasini nanotolalar bilan o'ziga xos molekulyar ta'sirlashish namoyon qilganligi, ya'ni tamaki tutunini filtrlashda nafaqat mexanik tarzda, balki molekulyararo ta'sirlashishlar hisobiga ham smola tutib qolinganligini ko'rsatdi.

Nanotolalarning suyuqliklarni filtrlashdagi samaradorligini aniqlash uchun mikrotolalar bilan qiyosiy taqqoslash tajribalar o'tkazilgan. Bunda turli konsentratsiyali tuz ionlari ushbu tolalar asosida olingan noto'qima materiallar orqali filtrlashda tutib qolingani ionlar miqdori aniqlangan. Natijalar tuzlar konsentratsiyasi 0,1 % gacha oshib borguncha ionlarni tutib qolish jadal tarzda amalga oshishini, tuzlar konsentratsiyasi 0,1 % dan katta bo'lgan sohada ionlarni tutib qolish biroz susayishini ko'rsatgan. Bunda nanotolali material mikrotolali materialga nisbatan 1,5 martadan ko'proq ionlarini tutib qolgan.





69-rasm. Nanofiltr uskunasi chizmasi (a), co-AN nanotolali (oq belgili) va mikrotolali (qora belgili) filtrlarini ionlarni tutib qolishni qobiliyatini konsentratsiyaga bog‘liqligi qiyosiy tahlili (b)

Shunday qilib, elektrospinning yordamida nanotolali noto‘qima materiallarni shakllantirish yangi tipdagi maxsus xossali filtrlar ishlab chiqarish nanotexnologiyasini yaratishda asos bo‘lishi mumkin. Buning uchun mahalliy polimerlar asosida innovatsion hamkorliklar bo‘yicha ilmiy texnologik tadqiqotlarni olib maqsadga muvofiq bo‘lib, hozirda bunday materiallarga bo‘lgan ehtiyojlar mayjuddir. Hozirda polimer eritma va suyultmalardan nanotollar shakllantirishning elektrospinning jarayonini amalga oshirishning ko‘plab laboratoriya va texnologik qurilmalari yaratilmoqda.

### Nazorat savollari

1. Kompozit va kompozitsion materiallar deganda nimani tushinasiz?
2. Kompozitlarda matritsa va to‘ldiruvchilar funksiyalari nimadan iborat?
3. Kompozitlarni armirlash va armirlangan plastiklar nima?
4. Kompozitlarning mustahkamligini oshirish yullari nimalardan iborat?
5. Nanotizimlar va ularni o‘ziga xos jihatlari nimalardan iborat?
6. Nanotolalar hosil bo‘lishi haqida umumiy tushunchalar bering?

7. Nanotolalar hosil bo'lishida elektrospinning usulini tushuntiring?
8. Polimer nanotolalar qaysi sohalarda qo'llaniladi?
9. Nanonaychalar deganda nimani tushinasiz?
10. Nanotolalarni elektroinika va tibbiyotda qo'llanishini qanday izohlang?
11. Yorug'likni nanotolaning sirtidan tarqalishini sababi nimada?
12. Qaysi polimerlar asosida nanotolalar olinganligini bilasiz?
13. Nima uchun elektrospinning usulida yuqori kuchlanish qo'llaniladi?
14. Nanotolalarni elektronikada qo'llashning afzalligi nimadan iborat?
15. Nanotolali noto'qima material qanday hosil qilinadi?
16. Nanotolalai noto'qima materiallar qanday xossalarni namoyon qiladi?
17. Nanotolalarni filtrlash qobiliyatini yuqori bo'lishiga sabab nima?
18. Nanotolalar maxsus xossalarga ega bo'lishi qanday omillarga bog'liq?

## ADABIYOTLAR

1. Christopher S. Brazel, Stephen L. Rosen. Fundamental principles of polymeric materials // Published by John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey. Published simultaneously in Canada, 2012. -427 p.

2. Seymour/Carraher's Polymer Chemistry: Sixth Edition, Revised and Expanded, Charles E Carraher, Jr. -Marcel Dekker, Inc., New York, Basel, 2003.- 902 p.

3. Babaev T.M. Yuqori molekulyar birikmalar. –T.: “Fan va texnologiya”, 2015, 528 b.

4. М.Асқаров., О.Ёриев., Н.Ёдгоров Полимерлар физикаси ва химияси.Тошкент “Ўқитувчи” 1993й.350 б.

5. Семчиков Ю.Д. Высокомолекулярные соединения. М.: Асадема 2005, 367 с.

6. Г.А.Худойназарова., Б.А.Мавлонов., А.А.Ҳайдаров. Юқори молекуляр бирикмалар кимёси фанидан лаборатория машғулотлари. Ўқув қўлланма. Бухоро “Дурдона”, 2020й, 212 б.

7. Мусаев У.Н., Бабаев Т.М., Курбанов Ш.А., Хакимжонов Б.Ш., Мухамедиев М.Г. Полимерлар кимёсидан практикум. Т.: Университет, 2001.

8. Тагер А.А. Физико - химия полимеров. Учебное пособие. М.: Химия, 1978.

9. Стrepихеев А.А. Деревицкая В.А. Основы химии высокомолекулярных соединений. Учебное пособие, М.: 1976.

10.Оудиан Дж. Основы химии полимеров. М.: Химия, 1978.

11.Шур А.М. Высокомолекулярные соединения. Учебник, М.: Высшая школа, 1981.

12.Бартенев Г.М., Френкель С.Я. Физика полимеров. Л.:Химия, 1990.

13.Цветков В.Н. Жесткоцепные полимерные молекулы. Л.:Наука. 1986.

14.Кленин В.И. Термодинамика систем с гибкоцепными полимерами. Саратов.:СарГУ 1995.

15.Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р. Статистическая физика макромолекул. М.: Наука, 1989.

16. Тагер А.А. Физико-химия полимеров М.: Научный Мир. 2007.
17. Кабанов В.А. Практикум по высокомолекулярным соединениям. М.: Химия, 1985.
18. Френкель С.Я., Цыгольный И.М. Молекулярная кибернетика. Львов. :Свит, 1990.
19. Аввакумова Н.И., Бударена Л.А., Дивгун С.М. и др. Практикум по химии и физике полимеров, М.: Химия. 1990.
20. Женн де П. Физика жидких кристаллов, М. Наука, 1989.
21. Лифшиц И.М., Хохлов Р.А. Биофизика. Пространственная организация биополимеров. М.: Наука, 2005.
22. Давид Р. Введение в биофизику //Пер. с англ. под ред. М.Д. Франк-Каменецкого, М.: Мир, 1982.
23. Захарченко В.Н. Коллоидная химия. М.: Высш. шк., 1989.
24. Элиас Г.Г. Мегамолекулы //Пер. с англ. С.Я. Френкеля. Л.: Химия, 1990.
25. Перепелкин К.Е. Структура и свойства волокон. М.: Химия, 1985.
26. Рафиков С.Р., Будтов В.П., Монаков Ю.Б. Введение в физикохимию растворов полимеров. М.: Наука, 2000.
27. Болдырев А.И. Физическая и коллоидная химия. М.: Высш. шк., 1994.
28. Аскаров М.А., Исмаилов И.И. Полимерлар кимёси ва физикаси. Тошкент: Ўзбекистон, 2004.
29. Блайт Э.Р. Д. Электрические свойства полимеров. М.: Физматлит, 2008.
30. Помагайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. М. :Химия, 2000.
31. Галыгин В.Е., Беляев П.С. Технология переработки полимерных материалов. Тамбов.: ТГТУ, 2001.
32. Воронков А.Г., Ярцев В.П. Исследование физико-механических свойств полимеров и полимерных композитов. Тамбов.: ТГТУ, 2004.
33. Вшивков С.А., Русинова Е.В. Фазовые переходы в полимерных системах, вызванные механическим полем. - Екатеринбург, 2001.

34.Сулейменов И.Э., Будтова Т.В., Рустемова Э.М., Бектуров Е.А. Проблемы физической химии полиэлектролитов. - Алматы-С.Петербург, 2007.

35.Малкин А. Я. Реология: концепции, методы, приложения // авториз. пер. с англ. Малкин А. Я., Исаев А. И.. - СПб.: Профессия. - 2007.

36.Хохлов А.Р. Лекции по физической химии полимеров. М.Мир, 2000.

37.Мамадалимов А.Т., Рашидова С.Ш., Холмуминов А.А. Полимер толалар физикаси, Тошкент, Университет- 2009.

38.Хохлов А.Р., Гроссбергер А.Ю. Giant Molecules. New -York 2002.

39.Сутягин В.М. Химия и физика полимеров, Томск: ТПУ, 2003.

40.Рашидова С.Ш., Милушева Р.Ю. Хитин и хитозан *Bombyx mori*: синтез, свойства и применение. –Ташкент. :Фан, 2009.

41. Аверко-Антонович И.Ю. Метода исследования структуры и свойств полимеров. Учебное пособие. Казань.: КГТУ, 2002.

42.Мачинин Ю.А.,Мачихин С.А. Инженерная реология пищевых материалов. - М.:Легкая и пищевая пром-сть. 1981.

43.Горбачук В.В., Загуменнов В.А. и др. Практическое руководство к лабораторным работам по коллоидной химии. Казань. КазГУ, 2001.

44.Геллер Б.Э. Практическое руководство по физикохимию волокнообразующих полимеров. М.:Химия, 1996.

45.Queen H.A. Electrospinning Chitosan-based Nanofibers for Biomedical Applications. Raleigh. :North Carolina State University, 2006.

## MUNDARIJA

So'zboshi .....	3
I bob. Makromolekulaning fizik xususiyatlari .....	4
1.1. Makromolekulyar tuzilish va konfiguratsion ma'lumot .....	4
1.2. Konformatsiya va makromolekulyar shakllar tavsiflari .....	12
1.3. Makromolekulyar egiluvchanlik va tartiblanish .....	23
II bob. Polimerlarning molekulyar massasi haqida tushuncha .....	31
2.1. Polimerlar molekulyar massasi va uning turlari .....	31
2.2. Makromolekulyar fraksiyalar .....	36
2.3. Molekulyar massaviy taqsimot va polidisperslik .....	39
III bob. Polimerlarning ustmolekulyar strukturasi .....	42
3.1. Polimerlarning ustmolekulyar tuzilishi shakllari .....	42
3.2. Polimerlar amorf holatining umumiy tavsiflari .....	43
IV bob. Polimerlar fizik holatlari .....	51
4.1. Amorf polimer shishalanishi .....	51
4.2. Amorf polimer yuqori elastikligi .....	55
4.3. Amorf polimer qovushoq-oquvchanligi .....	64
V bob. Polimerlanish termodinamikasi .....	67
5.1. Polimerlanish jarayonida entalpiya va entropiya o'zgarishi ...	67
5.2. Monomer tuzilishining polimerlanishga ta'siri .....	69
5.3. Chuqur darajali o'zgarishlardagi polimerlanish .....	73
VI bob. Yuqori molekulali birikmalarning kristall holati .....	76
6.1. Polimerlar kristallanishining umumiy shartlari .....	76
6.2. Polimerlar kristallanishining termodinamik asoslari .....	77
6.3. Polimerlar kristallanishining kinetikasi .....	80
6.4. Polimerlar kristall tuzilishining turlari .....	82
6.5. Qatlangan va rostlangan zanjirlar kristallanishi .....	85
6.6. Polimerlarning oriyentatsion kristallanishi .....	86
6.7. Polimerlarning kristallanish darajasi .....	88
VII bob. Polimerlarning mustahkamligi .....	91
7.1. Polimer mustahkamligi va ekspluatatsion xossalari. Plastifikatsiya mexanizmi. Kargin va Jurkov qoidalari .....	91
7.2. Polimerni plastifikatsiyalash .....	94
VIII bob. Polimer eritmalar nazariyasi .....	98
8.1. Polimer eritmalar nazariyasining rivojlanish tarixi .....	98
8.2. Polimer eritmalarini tayyorlash va ularni tozalash .....	103



8.3. Polimerlar eruvchanligining termodinamik mezoni .....	105
8.4. Polimerlar eruvchanligiga ta'sir etuvchi omillar .....	106
8.5. Polimer eritmalaridagi fazaviy muvozanatlar .....	109
8.6. Polimerlarni fraksiyalash .....	113
IX bob. Polimerlarni erish jarayoni .....	117
9.1. Polimerlarning bo'kishi .....	117
9.2. Bo'kish darajasi va kinetikasi .....	120
9.3. Polimer eritmalarida assostilanish va solvatlanish .....	125
9.4. Polimer eritmalar termodinamikasining Flori-Xaggins tenglamasi. ....	129
9.5. YuMB eritmaları osmotik bosimi .....	132
X bob. Polimer eritmalarining gidrodinamik xossalari .....	135
10.1. Polimer eritmalarining qovushqoqligi .....	135
10.2. Xarakteristik qovushqoqlikning molekulyar massa bilan bog'liqligi .....	139
XI bob. Polimerlarning molekulyar massasini aniqlash usullari .....	142
11.1. Molekulyar massani nur yoyish yordamida aniqlash .....	142
11.2 Molekulyar massani diffuzion usul bilan aniqlash .....	145
XII bob. Polielektrolitlar .....	148
12.1. Polielektrolitlar sinflanishi .....	148
12.2. Polielektrolitlarning gidrodinamik xossalari .....	153
XIII bob. Polielektrolitlardagi ion muvozanati .....	157
13.1. Polielektrolitlarni potensiometrlik titrlash .....	157
13.2. Interpolimer komplekslar .....	161
XIV bob. Polimer kompozitlar va nanotizimlar .....	167
14.1. Polimer kompozitlar va ularning fizik xossalari .....	167
14.2. Polimer nanotizimlar va ularning fizik xossalari .....	170
14.3. Polimer nanotolalar shakllantirishning elektrospinning usuli	173
14.4. Mahalliy polimerlar asosida nanotolalar shakllantirilishi ...	177
Adabiyotlar .....	183

**SH.SH. XUDOYBERDIYEV, O.I. RADJABOV**

**YUQORI MOLEKULYAR BIRIKMALAR  
FIZIKASI VA KIMYOSI**

(II qism)

*Muharrir: A. Qalandarov*  
*Texnik muharrir: G. Samiyeva*  
*Musahhih: Sh. Qahhorov*  
*Sahifalovchi: M. Bafoyeva*

Nashriyot litsenziyasi AI № 178. 08.12.2010. Original-maketdan bosishga ruxsat etildi: 18.12.2023. Bichimi 60x84. Kegli 16 shponli. «Times New Roman» garn. Ofset bosma usulida bosildi. Ofset bosma qog'ozi. Bosma tobog'i 11,7. Adadi 100. Buyurtma №705.

“Sadriddin Salim Buxoriy” MCHJ  
“Durdona” nashriyoti: Buxoro shahri Muhammad Iqbol ko'chasi, 11-uy.  
Bahosi kelishilgan narxda.

“Sadriddin Salim Buxoriy” MCHJ bosmaxonasida chop etildi.  
Buxoro shahri Muhammad Iqbol ko'chasi, 11-uy. Tel.: 0(365) 221-26-45