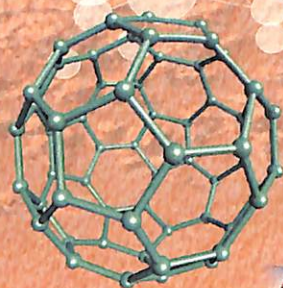


M. ASQAROV, R. ISMOILOV,
R. RO'ZIYEV, I. TOSHEV

POLIMERLAR FIZIKASI VA KIMYOSI

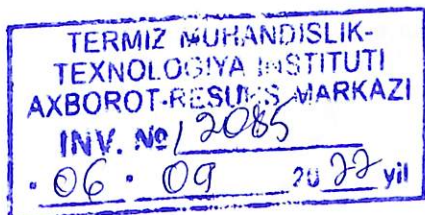


O'ZBEKISTON RESPUBLIKASI
OLIY VA O'RTA MAXSUS TA'LIM VAZIRLIGI
O'RTA MAXSUS, KASB-HUNAR TA'LIMI MARKAZI

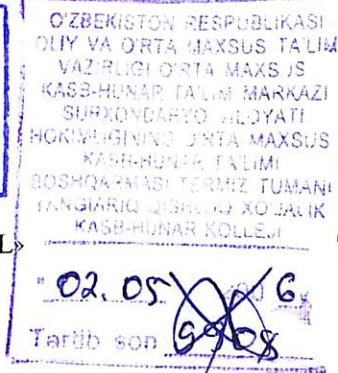
M. A. ASQAROV, R. I. ISMOILOV,
R. R. RO'ZIYEV, I. A. TOSHEV

POLIMERLAR FIZIKASI VA KIMYOSI

Kasb-hunar kollejlari uchun o'quv qo'llanma



«TURON-IQBOL»
TOSHKENT
2006



M. A. Asqarov va boshq.

Polimerlar fizikasi va kimyosi. Kasb-hunar kollejlari talabalari uchun o'quv qo'llanma // — T.: «TURON-IQBOL» nashriyoti, 2006.— 216 b.

Ushbu o'quv qo'llanma Respublika kasb-hunar kollejlari ta'lim olayotgan talabalar uchun mo'ljallangan bo'lib, unda yuqori molekulali birikmalar hosil qilishning umumiy qoidalari, polimerlarning fizik-kimyoviy xossalari, polimerlarning kimyoviy o'zgarishlari va ularning turlari, yuqori molekulali birikmalarining muhim vakillari haqida tushuncha hamda yuqorida qayd etilgan mavzular bo'yicha laboratoriya mashg'ulotlarini bajarish uchun ko'rsatmalar berilgan.

Shuni ta'kidlab o'tish lozimki, Mustaqil O'zbekistonimizning tobora yuksalib borayotgan xalq xo'jaligining barcha sohalari, jumladan, yengil sanoat va to'qimachilik sanoati, mashinasozlik, radio va elektrotexnika, samolyotsozlik, qurilish sanoati hamda qishloq xo'jaligining rivojlanishi turli-tuman qimmatli xossalarga ega bo'lgan kimyoviy tolalar, plastmassalar, sintetik kauchuklar, lak va bo'yoqlar ishlab chiqarish bilan chambarchas bog'liqdir.

Xalq xo'jaligini rivojlantirishning perspektiv rejalari asosan, Respublikamizning ko'p joylarida, ayniqsa, Toshkent, Qashqadaryo, Buxoro, Navoiy, Samarqand va Farg'ona viloyatlarida polimerlar ishlab chiqariladigan hamda undan buyumlar tayyorlanadigan katta-katta korxonalar mavjud. Bunday korxonalarda vazifalarni amalga oshirishda o'z kasbini mukammal egallagan mutaxassislar asosiy va hal qiluvchi rol o'ynaydi.

M. A. Asqarov, R. I. Ismoilov, R. R. Ro'ziyev, I. A. Toshev

POLIMERLAR FIZIKASI VA KIMYOSI

Kasb-hunar kollejlari uchun o'quv qo'llanma

Muharrir R. S. Toirova. Badiy muharrir J. Gurova.

Texnik muharrir, T. Smirnova. Musahhihlar M. Akromova, S. Abdunabiyeva
Kompyuterda sahifalovchi E. Kim

Bosishga 30.01.06 da ruxsat etildi. Bichimi 60×90/16. «Tayms» garniturada ofset bosma usulida bosildi. Shartli b. t. 13,5. Nashr t. 11,8. Jami 1000 nusxa. 11-raqamli buyurtma.

«ARNAPRINT» MCHJ da sahifalanib, chop etildi, Toshkent, H. Boyqaro ko'chasi, 41.

A 1701000000-04 2006
M361(04)-2006

© «TURON-IQBOL» nashriyoti, 2006-y.

KIRISH

Odatda, molekulyar og'irligi 5 000 dan bir necha milliongacha bo'lgan moddalar *yuqori molekulyar birikmalar* hisoblanadi. Molekulyar og'irligi 1000 dan 5000 gacha bo'lgan moddalar xossalari ko'ra quyi molekulyar birikmalarga ham, yuqori molekulyar birikmalarga ham o'xshamaydi, shuning uchun ular rasman *oligomerlar* deb ataladi.

Yuqori molekulyar birikmalar molekulalari o'lchamlarining kataligini nazarda tutib, ko'pincha, ularni *makromolekulalar* deb, yuqori molekulyar birikmalar kimyosini esa *makromolekulalar kimyosi* deb yuritiladi.

Yuqori molekulyar birikmalar kimyosi bir necha yuz va minglab atomlardan tuzilgan makromolekulalarning kimyoviy xossalari, tuzilishini, sintezi va tahlilini, ularda kuzatiladigan qonuniyatlarni o'rganadi.

Yuqori molekulyar birikmalar tarkibidagi elementlarning xususiyatiga qarab *organik* va *anorganik polimerlar*ga bo'linadi.

Organik yuqori molekulyar birikmalar, chunonchi, o'simliklar organizmining asosiy tarkibiy qismini tashkil qiluvchi selluloza, kraxmal, lignin, pektin moddalar, jonli tabiatning asosini tashkil qiladi. Hayvonot organizmidagi oqsillar, garmonlar, fermentlar va shu kabilar yuqori molekulyar moddalardir. Paxta va kanop tolalarining qimmatli xususiyatlari ularning polisaxaridlardan — sellulozadan tashkil topganligida bo'lsa, sabzavot va donlarning oziqlik xususiyati ularning tabiiy polimer — kraxmaldan tashkil topganligidadir. Demak, o'simliklar dunyosi tabiatda yuqori molekulyar birikmalar hosil qiluvchi qudratli manbadir. O'simliklarda polisaxaridlar, pektin moddalar va lignin biologik jarayonlar natijasida doimiy ravishda hosil bo'lib turadi.

Shuningdek, hayvonlar organizmi ham yuqori molekulyar birikmalardan, asosan, oqsil moddalardan tashkil topgan. Muskel, teri, soch, pay, shox, tirnoq va shu kabilar aminokislotalardan sintez qilingan oqsillardan iboratdir.

Shunday qilib, o'simlik va hayvonot organizmi hayoti yuqori molekulyar birikmalarning hosil bo'lishi, turdan-turga o'tishi va parchalanish jarayonlari bilan uzluksiz bog'liqdir.

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

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

Kimyo fanining nazariy va amaliy yutuqlarini chuqur o'rganish yuqori molekulyar birikmalarning muhim xususiyatlarini bilib olishga imkon berdi. Masalan, moddalarning molekulyar og'irligi ortishi bilan molekulalarning harakatchanligi kamayib boradi, bu esa jism-lanish, bug'lanish, kristallanish va deformatsiyalanish xossalarini o'zgartirib yuboradi. Turli moddalar kimyoviy reaksiyalarga kirishish uchun faqatgina bir-biri bilan bog'lanib qolmay, balki o'zaro dif-fuziyalanishi ham shartdir. Quyi molekulyar birikmalar molekulalar-ning harakatlanishi va o'zaro diffuziyalanishi osonligidan ular kimyo-viy reaksiyalarga tez va osongina kirishadi. Aksincha, yuqori mole-kulyar birikmalarda makromolekulalarning kattaligi tufayli, ular o'zaro sekin kirishadi, ba'zan esa mutlaqo kirishmaydi. Shunday makro-va kimyoviy o'zgarishga uzoq vaqt davomida bardosh bera olishi mumkin.

Yer yuzida quyi va yuqori molekulyar moddalar to'xtovsiz ra-vishda bir-biriga aylanib turadi. Tabiatda polimerlarning hosil bo'lishi

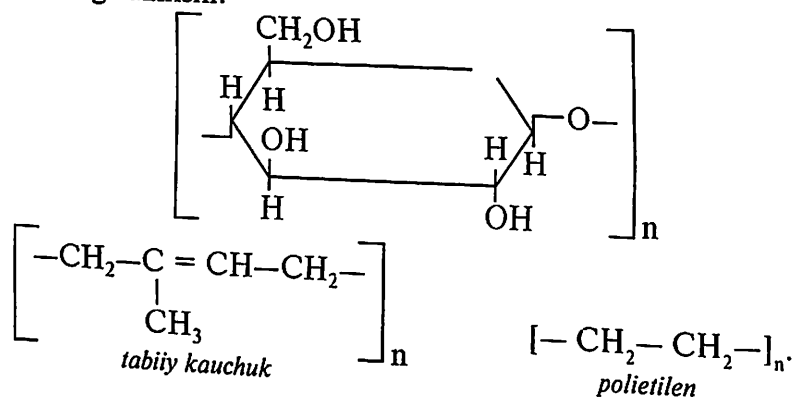
va parchalanish jarayonlarining uzluksiz almashinib turishi mod-dalar kimyoviy harakatining eng muhim va o'ziga xos xususiyatidir. Quyi molekulyar birikmalardan yuqori molekulyar birikmalarning hosil bo'lishi va ularning parchalanishi natijasida qaytadan quyi molekulyar moddalarga aylanishi moddalarning kimyoviy xossala-rini o'zgartiribgina qolmay, balki ularning energetik holatini va mas-sasini ham o'zgartirib, umuman, tabiatning rivojlanish jarayonini amalga oshiradi.

Sintetik polimerlarning ba'zilar kimyoviy jihatdan oltin va pla-tinadan ham barqaror bo'lsa, ba'zilar mustahkamligi va qattiqligi jihatidan olmosga yaqinlashadi.

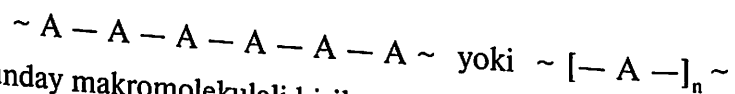
Sintetik polimerlardan konstruksion materiallar, kimyoviy tola-lar, nozik pardalar, lak-bo'yoqlar, izolyatsiya materiallari, ion al-mashtiruvchi sorbentlarga tayyorlanmay, balki yengil, chiroyli va mustahkam qurilish ashyolari, tibbiyot asbob-uskunolari ham yara-tilmoqda.

I bob. YUQORI MOLEKULALI BIRIKMALAR HOSIL QILISHNING UMUMIY QOIDALARI

Yuqori molekulyar birikmaning molekulasi yuz, ming va undan ortiq atomlarning o'zaro kovalent bog'lar bilan birikishidan hosil bo'lib, odatda, uni *makromolekula* deyiladi. Masalan: sellyuloza molekulasining tuzilishi:



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

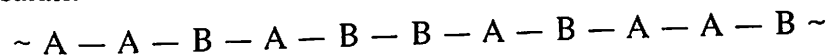


Bunday makromolekulali birikmalar *polimerlar* deb, ularni sintez qilishda ishlatiladigan quyi molekulyar birikmalar esa *monomerlar* deb ataladi. «n» indeks makromolekuladagi elementar zvenolar soniga teng bo'lib, odatda, yuqori molekulyar birikmaning *polimerlanish darajasi* R ni ifodalaydi. Polimerlanish darajasi *polimerning molekulyar og'irligi* (M) ni va monomerning molekulyar og'irligi (m) ga bo'lgan nisbatiga teng:

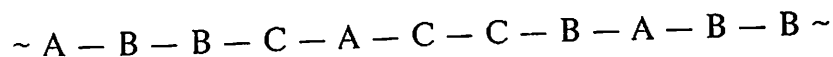
$$P = \frac{M}{m}$$

bundan, $M = m \cdot P$, ya'ni polimerning molekulyar og'irligi (M) uning elementar zveno molekulyar og'irligi (m) va polimerlanish darajasi (R) ko'paytmasiga teng.

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



yoki



Bu yerda, A, B va C — kimyoviy tarkibi turlicha bo'lgan elementar zvenolar. Shunday nomuntazam tuzilgan yuqori molekulyar birikmalarga oqsil, lignin, sintetik birikmalardan ko'pgina sopolimerlar misol bo'la oladi.

Tarkibi va tuzilishi jihatidan bir xil, ammo molekulyar og'irligi (polimerlanish darajasi) har xil bo'lgan makromolekulali birikmalar *polimergomologik qatorni* tashkil qiladi. Amalda har qanday yuqori molekulyar birikma o'zining makromolekulalari uzunligi bo'yicha murakkab polimergomologik qatorlardan tashkil topgan bo'lib, ularni muayyan barcha usullar bilan bir xil molekulyar og'irlikka ega bo'lgan aniq fraksiyalarga ajratish imkoniyati topilgan. Shuning uchun ham, odatda, polimerning molekulyar og'irligiga taqsimlanish funksiyasi qo'shimcha sifatida beriladi.

Taqsimlanish funksiyasi 1 g polimerdagi ma'lum molekulyar og'irlikka ega bo'lgan makromolekulalar miqdorini ko'rsatadi.

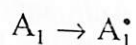
Yuqori molekulyar moddalarni bir necha usul bilan hosil qilish mumkin. Buning uchun boshlang'ich modda sifatida quyi molekulyar tabiiy va sintetik birikmalardan foydalaniladi. Bu boshlang'ich moddalar *monomerlar* deb ataladi. Monomerlarga olefinlar, diyenlar, asetilen va uning hosilalari, ba'zi siklik birikmalar, polifunksional moddalar va boshqalar kiradi. Yuqori molekulyar moddalar monomerlardan, asosan polimerlanish va polikondensatlanish reaksiyalari orqali olinadi. Agar bu ikkala reaksiyaning har birida polimer hosil qilish uchun bir xil monomer ishlatilsa, u holda reaksiya *gomopolimerlanish* yoki *gomopolikondensatlanish* reaksiyasi deyiladi. Hosil bo'lgan yuqori molekulyar modda *gomopolimer* deyilib, uning makromolekulalari bir xil tuzilishdagi monomer zvenolardan tashkil topgan bo'ladi. Biroq bir xil monomerdan tashkil topgan polimerning

reaksiyani istalgan vaqtda to'xtatish va hosil bo'lgan dimer, trimer va tetramer kabi birikmalarni sof holda ajratib olish mumkin.

Hozirgi vaqtda sanoat ahamiyatiga ega bo'lgan polimerlarning deyarli hammasi zanjirsimon polimerlanish reaksiyasi orqali olinadi. Bunday reaksiya yordamida olingan polimer molekulari juda ham uzun, ularning molekulyar og'irligi bir necha ming va hatto, millionlarga teng bo'ladi. Shunday uzun molekularlarning hosil bo'lishi juda tez — sekundning milliondan bir ulushi qadar vaqt ichida sodir bo'ladi.

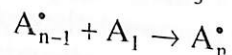
Har qanday zanjirsimon polimerlanish jarayoni uch oddiy reaksiyadan: *aktiv markazning paydo bo'lishi, zanjirning o'sishi va zanjirning uzilishidan* iborat.

1. Aktiv markazning paydo bo'lishi anchagina energiya talab qiladi va sekin boradi. Tashqaridan beriladigan energiya yordamida aktivlashtirilgan monomerlarning bir qismi o'sish qobiliyatiga ega bo'ladi, bir qismi esa boshlang'ich holatga qaytadi:



Zanjirsimon polimerlanishning boshlanish davrida erkin radikal-lar yoki musbat va manfiy zaryadlangan zarrachalar — ionlar aktiv markaz hosil qiladi. Shuning uchun ham, aktiv markazning kelib chiqishiga qarab, reaksiyalar *radikal* va *ionli* polimerlanish reaksiyalariga bo'linadi. Issiqlik, yorug'lik, ultrabinafsha, rentgen va radiatsion nurlar, peroksid moddalar hamda azo- va diazobirikmalar ta'sirida boshlangan reaksiyalar erkin radikal polimerlanish reaksiyalari jumlasiga kiradi. Katalizatorlar — tuzlar, ishqoriy metallar va ularning organik birikmalari ishtirokida boshlangan reaksiyalar ionli polimerlanish reaksiyalari katalizator ishtirokida borganligi uchun ham *katalitik* polimerlanish deyiladi.

2. Polimer zanjirining o'sishi juda oz aktivlashtirish energiyasi talab qiladi va juda katta tezlik bilan boradi:



bu yerda, A_1 — monomer molekulas;

$A_1^{\bullet}$ — monomerning aktiv markazi;

$A_2^{\bullet}, A_3^{\bullet}$; — o'sayotgan radikallar;

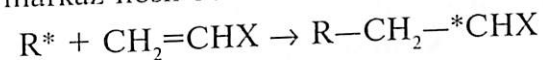
$A_{n-1}^{\bullet}$ — polimer molekulas.

3. Polimer zanjirining uzilishi katta aktivlashtirish energiyasi talab qilmaydi va anchagina tez boradi.

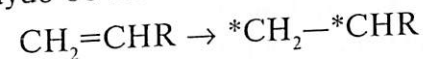
Demak, polimer zanjirining o'sish tezligi uzilish tezligidan qanchalik katta bo'lsa, hosil bo'lgan polimer molekulas ham shunchalik uzun, ya'ni polimer molekulasining uzunligi ikkala reaksiyaning tezlik nisbatlariga bog'liq bo'ladi.

Radikal polimerlanish

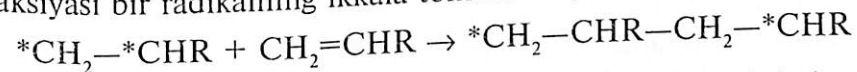
Radikal polimerlanishda aktiv markaz juftlanmagan bir yoki ikki elektron, ya'ni erkin radikal ta'sirida vujudga keladi. Erkin radikal-larda juftlanmagan elektron borligi tufayli ular har xil monomerlar bilan reaksiyaga shiddatli kirishadi va natijada o'sish qobiliyatiga ega bo'lgan aktiv markaz hosil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



Polimerlanish reaksiyasi qizdirish yo'li bilan olib borilganda aktiv markazning paydo bo'lishi asosan quyidagicha boradi:

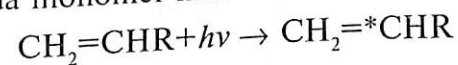


Buning natijasida monomer molekulas bir radikalga aylanib, o'sish reaksiyasi bir radikalning ikkala tomoni bo'ylab davom etadi:



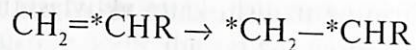
Biroq, bunday termik polimerlanish reaksiyasi dastlab juda sust boradi, harorat ko'tarilishi bilan esa ancha tezlashadi. Ba'zi monomerlar esa, jumladan, vinilatsetat, vinilidenxlorid, akrilonitril va boshqalar issiqlik ta'sirida mutlaqo polimerlanmaydi. Stirol, metilmetakrilat va ularning hosilalari qizdirilganda ancha tez polimerlanadi.

Nur energiyasi ta'sirida polimerlanish *fotokimyoviy* polimerlanish deyilib, bunda monomer molekulariga nur kvant energiyasi yutilishi natijasida erkin radikal hosil bo'ladi. Bunda 1 kvant energiya yutilishi natijasida monomer molekulas avval aktiv holatga o'tadi:



bu yerda, $h\nu$ — nur kvant energiyasi bo'lib, u Plank doimiysi (h) va to'liqin tebranish tezligi (ν) ko'paytmasiga teng.

Bunday ta'sir natijasida aktivlashgan monomer biradikal holatga o'tib, monoradikal hosil qiladi:



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

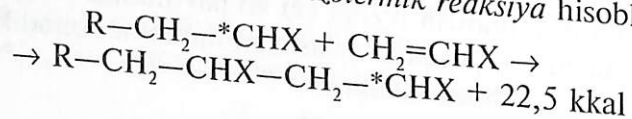
Nur ta'sirida kechuvchi polimerlanish jarayonlarining ko'pchiligida nur yuborish to'xtatilganida ham polimerlanish davom etaveradi. Bunda reaksiya tezligi tobora kamayib, ma'lum vaqtdan keyin reaksiya to'xtaydi. Fotokimyoviy polimerlanishning tezligi, asosan, nurning intensivligiga bog'liq. Fotopolimerlanish jarayonida haroratning ko'tarilishi zanjirning o'sish tezligini oshiradi, biroq aktiv markazning paydo bo'lish tezligini o'zgartirmaydi. Natijada molekulyar og'irligi anchagina katta polimer hosil bo'ladi. Monomer molekullari erkin radikalga aylanishi uchun unga ta'sir etadigan nurning to'liq uzunligi 3000 Å atrofida bo'lishi kerak.

Aktiv markazning paydo bo'lishi haroratga bog'liq bo'lmaganligi tufayli, bunday moddaning aktivlanish energiyasi juda kam: 4–6 kkal/mol atrofida. Fotopolimerlanish jarayoni tezligini oshirish maqsadida sistemaga nur ta'sirida oson parchalanib radikal hosil qiluvchi birikmalar — sensibilizatorlar qo'shiladi.

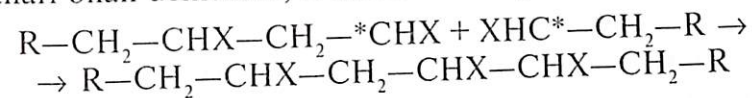
Monomer molekullarini α , β , γ — nurlari, rentgen nurlari, tezlashtirilgan elektronlar va boshqa yuqori energiyali zarrachalar yordami bilan ham radikalga aylantirish mumkin. Bunday jarayon *radiatsion polimerlanish* deyiladi.

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

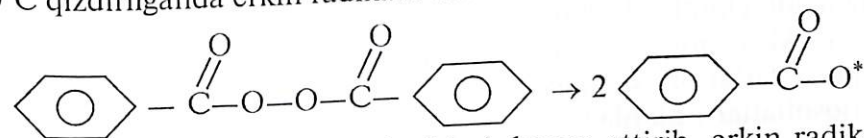
Erkin radikalli zanjirlarning monomer molekullari bilan to'qnashishi va birikishi natijasida polimer molekulasining uzunligi ortadi. Makromolekula uchlarida erkin radikal bo'lar ekan, molekulaning uzunligi ortaveradi. Polimer zanjirining o'sish vaqtida, monomer tarkibidagi π -bog'lar σ -bog'larga aylanadi. Har bir π -bog' σ -bog'ga aylangan vaqtda, taxminan, 22,5 kkal issiqlik ajraladi, shuning uchun ham zanjirsimon polimerlanish *ekzotermik reaksiya* hisoblanadi:



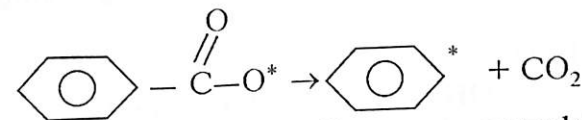
Polimer molekulasida uchidagi erkin radikal yo'qolsa, polimer zanjiri uziladi. Masalan, o'sayotgan ikkita polimer zanjiri o'zining erkin radikallari bilan uchrashib, o'sishdan to'xtaydi:



Yuqorida aytib o'tilganidek, issiqlik ta'sirida polimerlanish jarayonining boshlanishi juda sekin boradi. Bu jarayonni tezlatish uchun yuqori harorat talab qilinadi. Shu sababli deyarli barcha monomerlarni polimerlashda reaksiya maxsus *initsiatorlar* ishtirokida olib boriladi. Initsiatorlarning ahamiyati ularning osonlik bilan parchalanishi va erkin radikallar hosil qilishidir. Ularning parchalanishi kam energiya talab qiladi va aktiv markazlar hosil qilishda muhim rol o'ynaydi. Initsiatorlar zarrachalari esa polimer molekullarining tarkibida kimyoviy bog'lar orqali ulanadi. Shunday initsiatorlarga misol qilib benzoil peroksid va vodorod peroksid, azobis-diizobutironitril, 2,2, 6,6-tetrametilpiperidil-1-oksidi, anorganik birikmalardan natriy, kaliy, ammoniy persulfatlarni ko'rsatish mumkin. Polimerlanish jarayonini boshlash uchun initsiatordan monomer og'irligining 0,1–1 foizi miqdorida qo'shish kifoya. Masalan, benzoil peroksid 60°C qizdirilganda erkin radikalli ikkita benzoat gruppasi hosil bo'ladi:

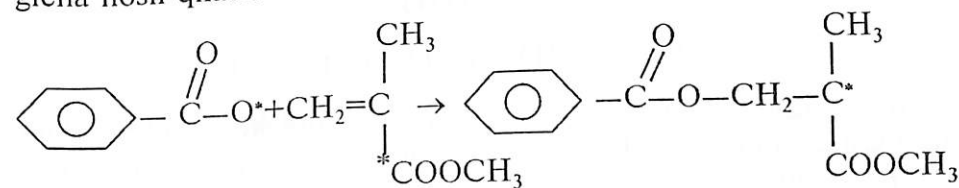


Benzoat radikallari parchalanishni davom ettirib, erkin radikalli fenil gruppalar hosil qiladi:

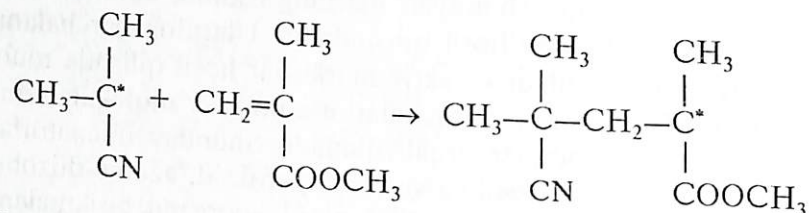
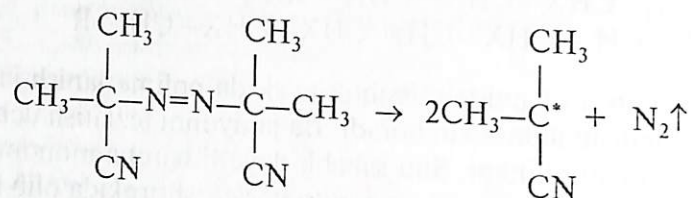


Bu ikkala benzoat va fenil radikallar monomer molekullari bilan birikib, polimerlanishning aktiv markazlarini hosil qiladi.

Masalan, metilmetakrilat molekulasida aktiv markazlarni quyidagicha hosil qiladi:

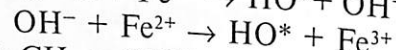
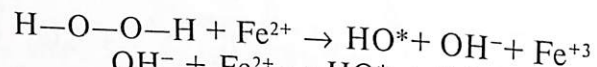


Azobis-izobutironitril o'zidan 1 molekula azot ajratib, 2 ta erkin radikal hosil qiladi va vinil monomerlarining polimerlanish reaksiyasini boshlab beradi:

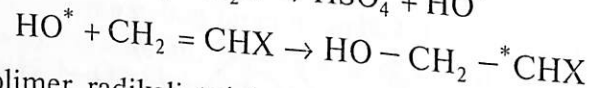
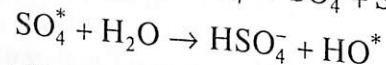
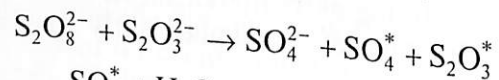
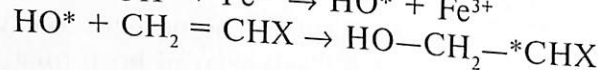


Ba'zan polimerlanish reaksiyasida haroratni pasaytirish muhim ahamiyatga ega, chunki harorat qanchalik past bo'lsa, polimer sifatini pasaytiruvchi qo'shimcha reaksiyalar shunchalik kam sodir bo'ladi. Shu maqsadda oksidlovchi-qaytaruvchi initsiatorlardan foydalaniladi, chunki ularning aktivlashtirish energiyasi juda kam bo'lib, 10–15 kkal/mol ga tengdir. Oksidlovchi sifatida vodorod peroksid va persulfatlar olinsa, qaytaruvchi sifatida ikki valentli temir tuzlari va tiosulfatlar ishlatiladi.

Bu sistemalarda reaksiyani boshlab beruvchi agent sifatida hosil bo'layotgan erkin radikal — gidroksil gruppaning ahamiyati muhimdir:

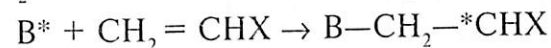
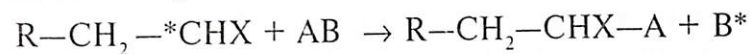


yoki:



Agar polimer radikali to'yingan modda molekulasini (AB) bilan to'qnashsa, uni parchalab yuborishi mumkin. Natijada o'sayotgan polimer radikali to'yingan moddaning bir qismini biriktirib olib, passiv

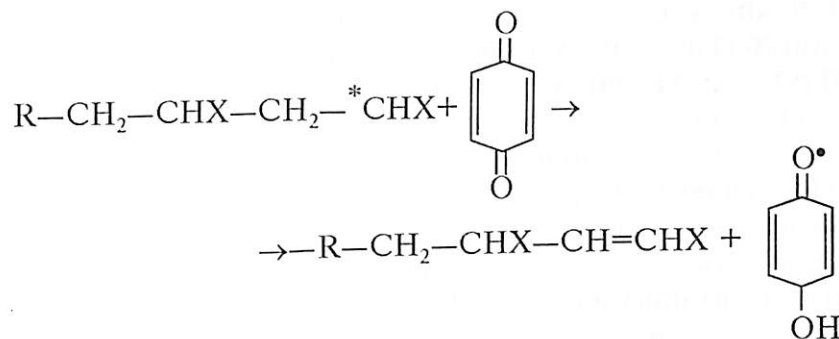
holatga o'tadi. To'yingan moddaning qolgan qismi radikal holiga o'tib, monomerni yana o'sish markaziga aylantiradi:



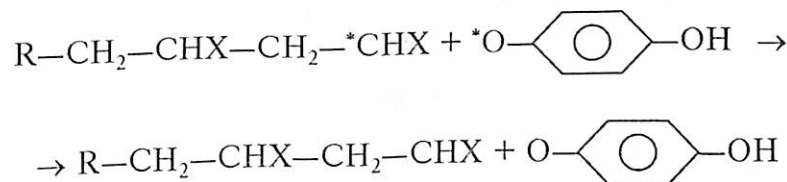
Natijada polimerning o'sayotgan molekulasini bir necha zanjirlarga bo'linadi va uning molekulyar og'irligi kamayadi.

Ba'zan to'yingan AB molekuladan hosil bo'lgan erkin radikal B initsiator rolini bajara olmaydi, ya'ni qaytadan o'sish markazini hosil qila olmaydi. Demak, bunday moddalar polimerlanish reaksiyasini sekinlashtiradi va butunlay to'xtatishi ham mumkin.

Polimerlanish reaksiyasini butunlay to'xtatuvchi moddalar *ingibitorlar* deb ataladi. Ingibitorlarga gidroksinon misol bo'la oladi. U o'sib borayotgan polimer zanjiridan vodorodni tortib olib, semixinonga aylanadi, zanjirda esa qo'sh bog' hosil bo'ladi:



Hosil bo'lgan semixinon gruppasi yana bir makroradikal yoki aktiv markaz bilan birikadi, natijada ular o'sishdan to'xtaydi, ya'ni zanjir uziladi:



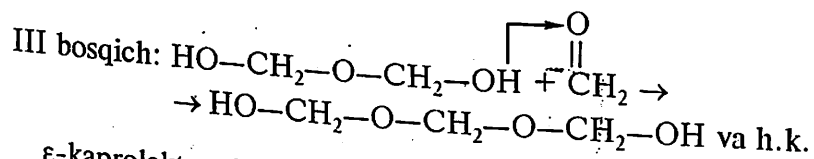
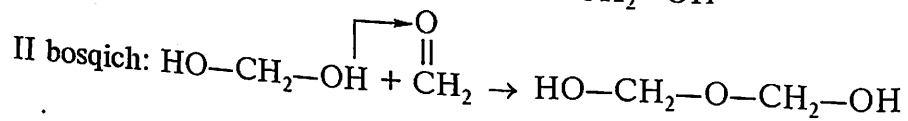
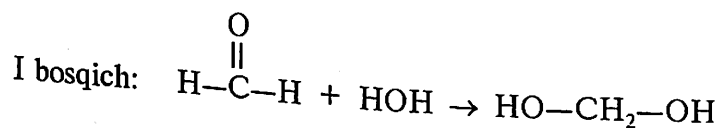
O'sayotgan zanjirning uzilishi reaksiya tezligini kamaytiradi, natijada molekulaning uzunligi kamayadi. Ba'zi ingibitorlar reaksiyaning boshlanish davrida barcha aktiv markazlarni passiv radikallarga aylantirishi mumkin. Bunda polimerlanish reaksiyasi ingibitor tuga-

Migratsion polimerlanish deb ataladigan bosqichli polimerlanish o'zining sodir bo'lish qonuniyatlari jihatidan polikondensatlanish reaksiyasiga o'xshaydi.

Ammo, bosqichli polimerlanish polikondensatlanish jarayonidan keskin farq qiladi. Masalan, bosqichli polimerlanish reaksiyasining bosqichli borishi va hosil bo'lgan polimerning molekulyar og'irligi har bir bosqichdan keyin ortib borishi jihatidan polikondensatlanish jarayoniga o'xshasa ham, undagi dimer, trimer va tetromerlarni deyarli ajratib olib bo'lmaydi.

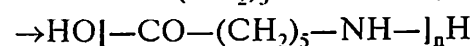
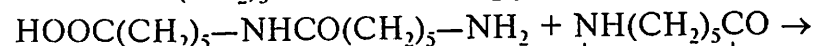
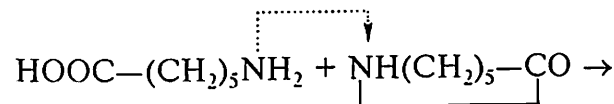
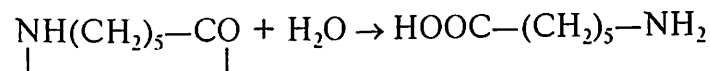
Bosqichli polimerlanish ko'proq polifunksional moddalar orasida vujudga kelib, ularning birida oson ko'chuvchi vodorod atomi, ikkinchisida esa uni biriktirib oluvchi gruppalar bo'lishi shart.

Polimerlanish jarayoni qancha ko'p davom etsa, hosil bo'layotgan polimerning o'rtacha molekulyar og'irligi shuncha katta bo'ladi. Misol tariqasida formaldegiddan polioksimetilenning hosil bo'lishini ko'rib chiqaylik. Reaksiyaning birinchi bosqichida formaldegidga bir molekula suv birikadi, keyingi bosqichlarida esa vodorod atomi birin-ketin yangidan-yangi formaldegid molekulalariga quyidagi tartibda o'tadi:



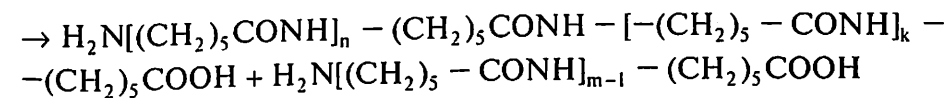
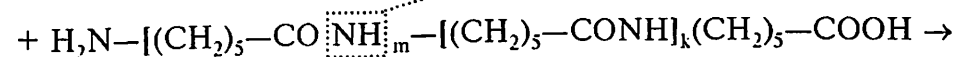
ϵ -kaprolaktamdan ϵ -polikaprolaktam hosil bo'lish reaksiyasi yopiq geterohalqali yuqori-molekulali moddalarning hosil bo'lishi, ya'ni polimerlanish jarayoni jumlasiga kiradi. Reaksiyaning boshlanish davrida ozroq suv qo'shilsa, kaprolaktam gidrolizlanib, ϵ -aminokapron kislota hosil bo'ladi. Bu kislota reaksiyaning so'nggi davrlarida ϵ -kaprolaktam molekulalari bilan bosqichli reaksiyada ishtirok etadi. Ma'lumki, ϵ -kaprolaktam suvsiz muhitda mutlaqo polimerlanmaydi, lekin ozgina aminokapron kislota qo'shilsa, bosqichli polimerlanish jarayoni boshlanib ketadi. Demak, bosqichli polimerlanish-

ning boshlanishi uchun lozim bo'lgan amino va karboksil gruppalar suv ta'sirida hosil bo'ladi. Umuman, kaprolaktamning suv ishtirokida polimerlanish jarayonini quyidagicha ifodalash mumkin:

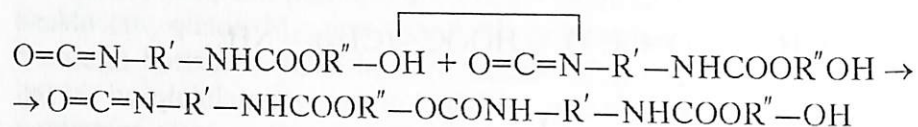
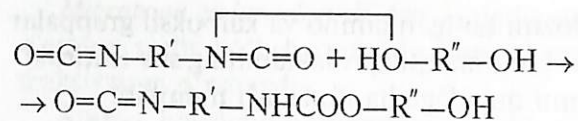


va hokazo.

Biroq, shuni ham aytib o'tish kerakki, polikaprolaktamni sintez qilinishda bir qancha destruktiv reaksiyalar sodir bo'ladi. Bu reaksiyalardan eng muhimi qayta taqsimlanish reaksiyalari bo'lib, bu reaksiya natijasida polimerning o'rtacha molekulyar og'irligi o'zgarmaydi, ammo makromolekulalarning molekulyar og'irligi bo'yicha taqsimlanishi o'zgaradi, soddaroq qilib aytganda, eng uzun zanjirlar kalta-lashib, kalta zanjirlar uzunlashadi. Demak, polimerning polidisperslik xususiyati monodisperslikka yaqinlashadi. Bu hodisani quyidagicha ifodalash mumkin:

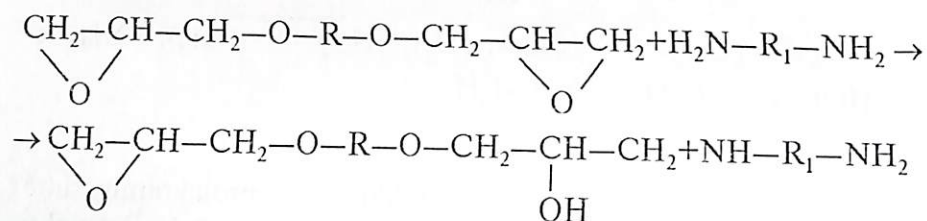


Glikol va diizosianatlar ham o'zaro bosqichli polimerlanish reaksiyasiga kirishib poliuretanlarni hosil qiladi. Bunda glikol molekulasidagi gidroksil gruppaning vodorod atomi diizosianat molekulasidagi to'yinmagan azot atomiga o'tadi, kislorodning bo'sh qolgan bog'i esa karbonil grupp bilan birikadi:



va hokazo.

Amalda ko'p uchraydigan quyi molekular epoksid moddalar bilan birlamchi aminlar, fenollar va boshqa birikmalar orasidagi reaksiyalar ham bosqichli polimerlanish jarayoni qonunlariga bo'ysunadi.



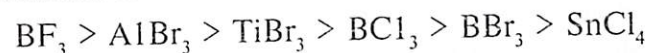
Shunday qilib, bosqichli polimerlanish reaksiyasida bir modda molekulasidagi vodorod atomi ikkinchi modda molekulasiga ko'chib o'tadi. Hozirgi vaqtda bosqichli polimerlanish reaksiyasining kimyoviy mexanizmi yetarli darajada o'rganilmagan. Ayniqsa, polimer zanjirining uzilish qonunlari, hosil bo'lgan polimer molekulyar og'irligining kichiklik sabablari to'liq aniqlanmagan. Biroq shunga qaramay, bosqichli polimerlanish jarayonining sanoatdagi ahamiyati kun sayin ortib bormoqda. Chunki bu reaksiyada hech qanday quyi molekulyar oraliq moddalar ajralmaydi va a'lo sifatli polimerlar hosil bo'ladi.

Ion polimerlanish

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

Kationli polimerlanish. Kationli polimerlanish kuchli kislotalar va Fridel-Krafts katalizatori ishtirokida boradi, bunday katalizator-

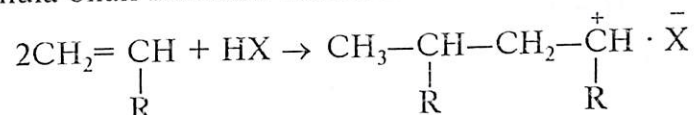
lar elektronlarning kuchli akseptorlari hisoblanadi. Fridel-Krafts katalizatorlarining polimerlanish jarayonidagi nisbiy aktivligi quyidagicha ifodalash mumkin:



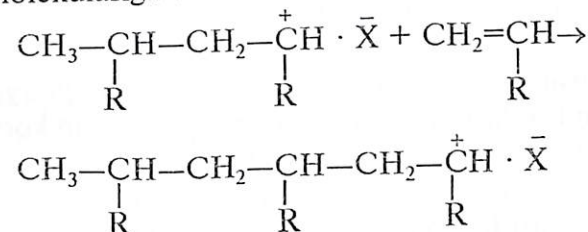
Kationli polimerlanish reaksiyasiga kirisha oladigan monomerlarning biror uglerod atomi elektrondonor (elektromusbat) xususiyatli o'rinbosar atomlar yoki gruppalar bilan bog'langan bo'ladi. Bunday monomerlarga misol tariqasida, izobutilen, oddiy vinil efirlari, stirolni ko'rsatish mumkin.

Kationli polimerlanish jarayoni qonuniyatlari yaxshi o'rganilgan. Reaksiyaning tezligi polimerlanish muhitining dielektrik doimiysiga bog'liq bo'ladi. Harorat pasayishi bilan reaksiya tezligining ortib borishi kationli polimerlanishga xos xususiyatlardan biridir.

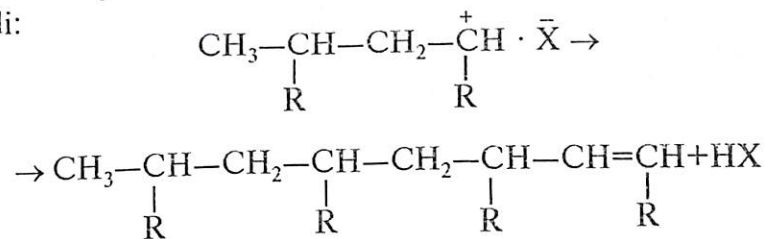
Mineral kislotalar va ularning elektron-akseptor tuzlari ishtirokida sodir bo'luvchi kationli polimerlanish reaksiyasini quyidagi umumiy formula bilan ifodalash mumkin:



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

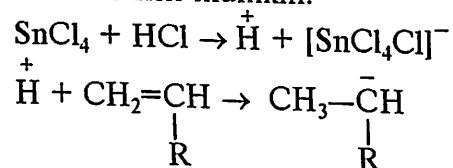


Bu reaksiyada katalizatorning ajralib chiqishi natijasida zanjir uziladi:

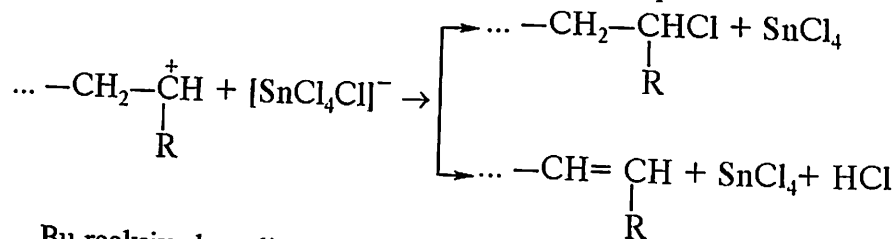


Demak, ionli polimerlanishda zanjir radikalli polimerlanishdagidan farq qilib, biror vodorod atomining ajralishi natijasida uziladi.

Kationli polimerlanishni past haroratda amalga oshirish uchun ba'zan monomerning aktivlanish energiyasini kamaytiruvchi moddalar — sokatalizatorlar ishlatiladi. Sokatalizatorlar sifatida suv va mineral kislotalar ishlatish yaxshi natijalar beradi. Bunda katalizator bilan sokatalizator o'zaro reaksiyaga kirishib, vodorod protoni ajralib chiqadi va bu u monomer molekulasi bilan birikib, kationli polimerlanishning aktiv markazini, ya'ni karboniy ionini hosil qiladi. Buni quyidagi misolda ko'rish mumkin:



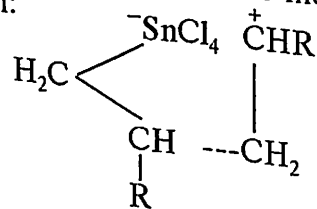
Karboniy ioni anion bilan to'qnashib reaksiya zanjiri uziladi va quyidagi reaksiya bo'yicha katalizator ajralib chiqadi:



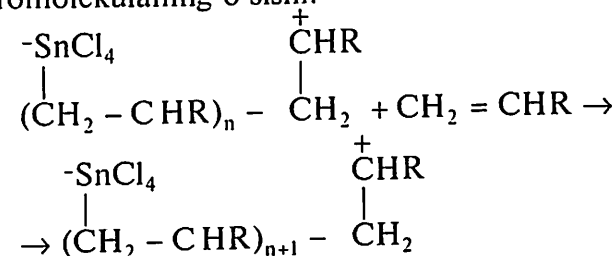
Bu reaksiyada polimerlanish tezligi katalizator konsentratsiyasiga to'g'ri proporsionaldir. Polimerlanish darajasi esa monomer konsentratsiyasiga to'g'ri proporsional bo'lib, katalizator miqdoriga bog'liq bo'lmaydi.

Sokatalizator qo'shilmaganda polimerlanish jarayoni boshlanishidan oldin katalizator bilan monomer qutblangan kompleks birikma hosil qiladi. O'suvchi zanjir uchidagi karboniy ioni (qutblanuvchi moddalar ishtirok etmaganligi uchun) zanjirning ikkinchi uchidagi anion bilan o'zaro ta'sirlashib polimer molekulalarining disproporsional uzilishi osonlashadi. Kationli polimerlanish jarayoni mexanizmi quyidagi sxema bilan ifodalanadi:

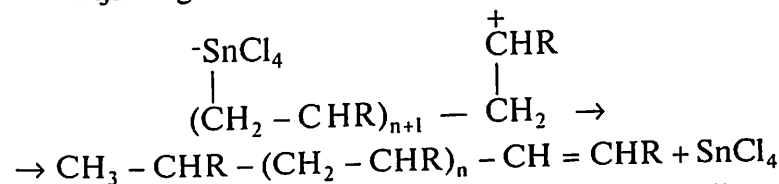
1. Reaksiyaning boshlang'ich davrida katalizator va monomer hosil bo'lgan kompleks keyingi monomer molekulasi bilan birikib, quyidagi shaklni oladi:



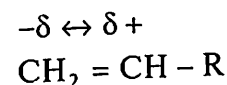
2. Makromolekulaning o'sishi:



3. Zanjirning uzilishi:



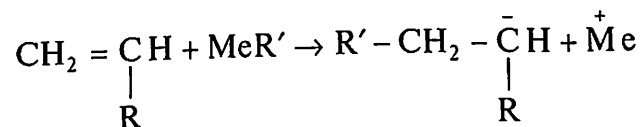
Keltirilgan sxemadan ko'rinib turibdiki, kationli polimerlanishda makroionga birikuvchi monomer molekulasidagi qo'sh bog'lar elektron bulutlari zichligi ortishi lozim:



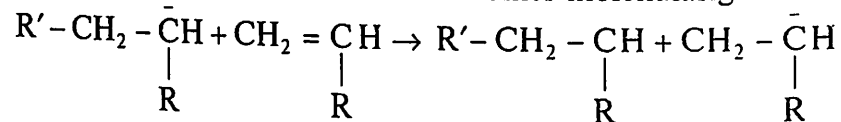
Shunday qilib, o'suvchi makroionning musbat zaryadli uchi doimo monomerdagi elektron zichligi ortiq bo'lgan uglerod atomi bilan, ya'ni CH_2 bilan birikadi va natijada monomerlarning makromolekulada joylanishi «regulyar», ya'ni «boshi-dumiga» tartibida bo'ladi.

Kationli polimerlanish jarayonining aktivlanish energiyasi radikalli polimerlanishnikidan ancha kam (15 kkal/mol) bo'lib, uning qiymati ba'zan manfiy ham bo'ladi. Shu sababli tarmoqlanmagan tuzilishdagi yuqori molekulyar polimerlar 50—70°C haroratda kationli polimerlanish usuli bilan sintez qilinadi.

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

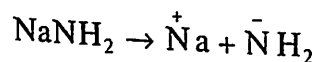


Bu anion kompleksi yangi monomer molekulari bilan birikib, o'zining manfiy zaryadini ana shu monomer molekulasiga uzatadi:

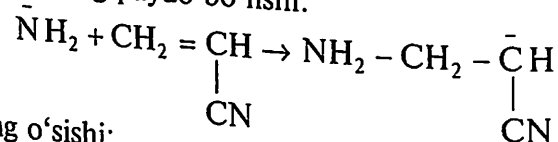


Bu reaksiyada zanjirning uzilishi biror vodorod atomining makro-ionga birikishi natijasida sodir bo'ladi. Anionli polimerlanishning o'ziga xos xususiyati shundaki, u quyi haroratda ham katta tezlik bilan davom etadi. Harorat pasayishi bilan anionli polimerlanish reaksiyasining tezligi orta boradi. Shuning uchun ham, reaksiya ba'zan 50°—190°C da olib boriladi. Misol tariqasida akrilonitrilning natriy amid ta'sirida ammiakli muhitda polimerlanishini ko'rib chiqamiz.

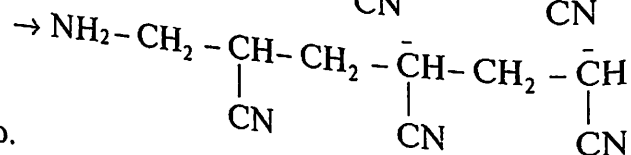
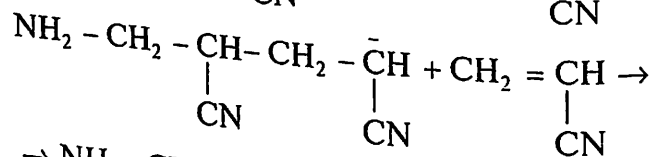
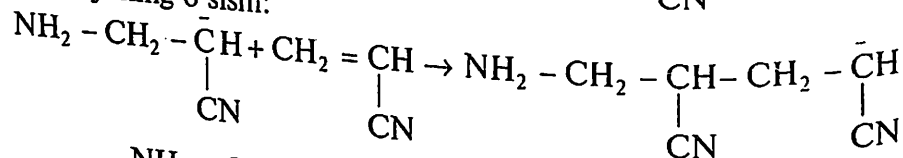
Katalizator:



Aktiv markazning paydo bo'lishi:

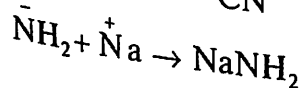
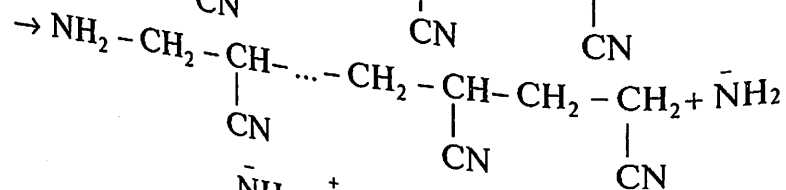
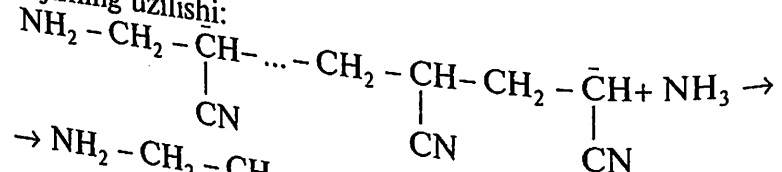


Zanjirning o'sishi:



va hokazo.

Zanjirning uzilishi:

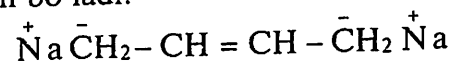


Monomer va katalizator konsentratsiyalari ortishi bilan polimerlanish tezligi ham ortadi.

Metall-organik birikmalar ta'sirida polimerlanish qutblangan metall bilan uglevodorod radikali orasidagi bog'ning (Me-Alk) xususiyatiga bog'liqdir.

Polimerlanish jarayonida metall ioni karbanionga bog'langan bo'lib, uning o'sishiga ta'sir ko'rsatadi. Alkil radikali esa monomerining makroionga birikishiga ta'sir ko'rsatmasa ham, dastlab birikadigan monomer zvenolarining joylashish tartibira ta'sir qiladi.

Dastlabki ionning paydo bo'lishini butadiyenning fenilizopropil-kaliy ishtirokida polimerlanishida kuzatish oson. Fenilizopropil-kaliy to'q qizil rangli bo'lib, unga butadiyen qo'shilishi bilan bu rang yo'qoladi. Chunki fenilizopropil-kaliyga rang beruvchi kaliy va fenil gruppalar orasiga monomer molekulari birikishi natijasida bu gruppalar bir-birlaridan uzoqlashadi va rangsizlanadi. Butadiyenning polimerlanishi, odatda natriy metali ishtirokida borib, dastlab quyi-dagi birikma hosil bo'ladi:



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

Yuqorida aytilganidek, anionli polimerlanish reaksiyasi boshqarilishi mumkin bo'lgan jarayonlar qatoriga kiradi. Masalan, «regulyar» tuzilishdagi polibutadiyen alifin katalizatorlar (natriy fenil va natriy xlorid) ishtirokida hosil qilinadi. Alifin katalizatorlar ko'rsatadigan ta'siri jihatdan oddiy metall-organik birikmalardan keskin farq qiladi.

Hozir izlanishlar natijasiga ko'ra, dastlab alkogolyat bilan natriy xlorid aralash kristallar hosil qiladi, monomer hamda natriy alkili ana shu kristallar sirtiga adsorbilanadi, so'ngra polimerlanish jarayoni boshlanadi. Qattiq jism sirtidagi polimerlanishda monomer molekula oriyentatsiyalangan holda birikadi va natijada «regulyar» tuzilishga ega bo'lgan polimer hosil bo'ladi. Monomer molekularining oriyentatsiyalanishi ularning kristallar sirtida qutblanishidan kelib chiqadi. Umuman, alifin katalizatorlar ta'sirida polimerlanish jarayonlari metall-organik birikmalar ta'siridagi polimerlanishga qaraganda tezroq boradi. Masalan, stirolni natriy amil, natriy izopropilat va natriy xlorid aralashmasi ishtirokida polimerlanish tezligi

birgina natriy amil ishtirokidagi polimerlanishga qaraganda 6—10 marta ko'p bo'ladi. Alifin katalizatorlar ishtirokida butadiyenning polimerlanish tezligi natriy amil ishtirokidagi polimerlanishga qaraganda 60 marta ko'p bo'ladi, hosil bo'lgan polimerning molekulyar og'irligi esa 10000 dan (natriy amil ishtirokida) 100000 gacha ortadi.

Shuni aytib o'tish kerakki, alifin katalizatorlarning miqdori polimerning molekulyar og'irligiga ta'sir etmaydi; boshqa xil katalizatorlarning miqdori esa polimerning o'rtacha molekulyar og'irligi qiymatiga jiddiy ta'sir qiladi.

Metall alkili ishtirokida anionli polimerlanish jarayonini boshqarish katalizatoridagi bog'larning va erituvchi modda molekulalarining qutblanishiga bog'liqdir.

Sigler va Natta tomonidan kompleks katalizatorlarning kashf etilishi anionli polimerlanish sohasida qo'lga kiritilgan eng katta yutuqlardan biri bo'ldi. Kristall tuzilishdagi va o'rinbosarlari fazoda tartibli joylashgan polipropilen hamda boshqa poliolefinlar xuddi shunday kompleks katalizator ishtirokida olingan bo'lib, ular izotaktik yoki sindiotaktik polimerlar, katalizatorlar esa stereospetsifik katalizatorlar deyiladi.

Stereospetsifik katalizatorlar Mendeleyev davriy sistemasining II va III gruppasidagi metallarning organik birikmalari hamda IV, V va VI gruppada metallarining galogenli tuzlari aralashmasidan iborat. Bunday katalizatorlar orasida eng ko'p tarqalgani trialkilalyuminiy va titanxloridning har xil molyar nisbatdagi aralashmalaridir. Alyuminiy va uning organik birikmalari elektron yetishmaydigan moddalar hisoblanib, ular titanxlorid bilan kompleks birikmalar hosil qiladi. Polimerlanuvchi monomer bu kompleksdagi Al-C bog'i bilan birikib, zanjirning o'sish reaksiyasini boshlaydi.

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

O'suvchi zanjirga kelib birikayotgan yangidan-yangi monomer molekulalarining holati o'zidan ilgari birikkan monomerlar holatiga o'xshash bo'ladi. Bu hodisa izo yoki sindiotaktik tuzilishdagi makromolekulalarining hosil bo'lishida katta rol o'ynaydi. Agar katalizatorning stereospetsifik xossalari kuchsiz bo'lsa, u holda sistemada ataktik va izotaktik polimer makromolekulalarining aralashmasi hosil bo'ladi.

Aktiv kompleks katalizatorlar hosil qilishda avval trialkilalyuminiy va titanxlorid o'zaro reaksiyaga kirishadi, bunda metall ionlari qisman qaytariladi. Masalan, ekvivalent miqdordagi triizobutilalyuminiy va tetrahlortitan o'zaro reaksiyaga kirishganda titanxlorid hosil bo'ladi.

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

- alyuminiyalkil va titanalkil birikmalar bir-biridan alohida holatda ishlatilganda stereospetsifik katalizatorlik xususiyatini yo'qotadi;

- stereospetsifiklik xususiyati yuqori bo'lgan kompleks katalizatorlar tarkibida alyuminiy, galogenlar, alkil(aril) gruppalari va valentligi to'rt dan kichik titan bo'lishi shartdir;

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

- polimerning infraqizil spektrida ular makromolekulalarining uchida viniliden gruppalar borligini ko'rsatadi;

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

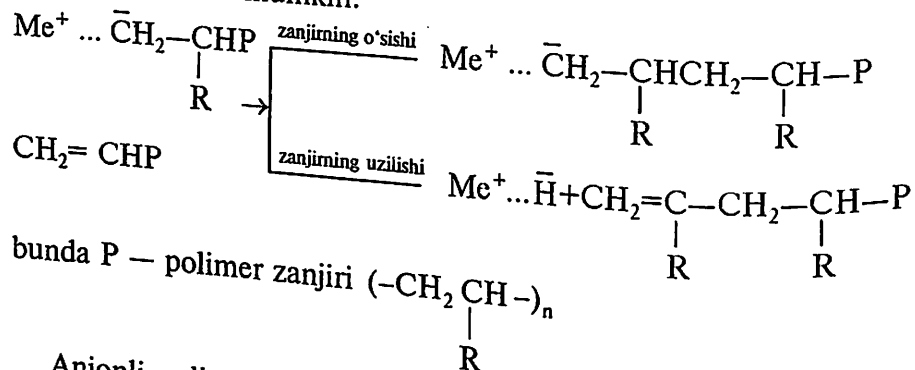
Izotaktik polimerlarning hosil bo'lish mexanizmini quyidagicha tushuntirish mumkin.

Qutblangan katalitik kompleks sirtida monomer molekullari xemosorbsiyalanadi va ularning bir qismi alyuminiy va alkil (aril) orasiga joylashib, polimerlanishning aktiv markazini vujudga keltiradi. Bu

jarayonda qutblangan monomer o'zining manfiy zaryadli metilen gruppasi bilan alyuminiyga birikadi. Demak, zanjirning o'sishi yangi-dan-yangi monomer molekulalarining katalizator metali (Me) va polimer (P) orasiga «joylashishidan» vujudga keladi. Bunday reaksiyalarda makromolekulaning uzilishi o'suvchi zanjirning vodorod atomini monomer molekulasiga yoki katalizatorga o'tishi natijasida sodir bo'ladi.

Zanjir uzilganda o'sish qobiliyatiga ega bo'lgan aktiv markazlar qayta tiklanadi va yangi reaksiyalarning boshlanishida ishtirok etadi. Zanjir uzilishi natijasida uning uchida qo'sh bog'lar paydo bo'ladi. Kompleks katalizatorlar uzoq vaqt ishlatilganda polimerlanish tezligining hamda olingan polimerlar o'rtacha molekulyar og'irligining o'zgarmasligi bu katalizatorlarda qayta tiklanish xususiyati borligini isbotladi.

Bunday katalizatorlar sirtidagi polimerlanishni sxema tarzda quyidagicha ifodalash mumkin:

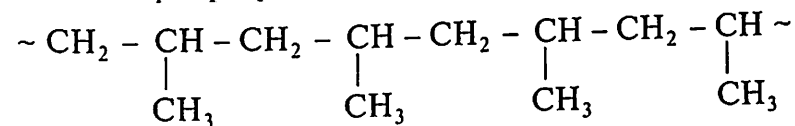


Anionli polimerlanish jarayonida sistemaga kompleks katalizator tashqari, ba'zi boshqa moddalarni qo'shish bilan polimerlaning o'rtacha molekulyar og'irligini o'zgartirish mumkin. Bunday moddalar tarkibida metall — uglerod bog'lari bo'lib, ular katalitik kompleksga o'z anionlarini beradi. Natijada hosil bo'layotgan polimerning molekulyar og'irligi kamayadi. Masalan, trietilalyuminiy va titantrixloriddan iborat kompleks katalizatorlarga oz miqdorda rux alkil qo'shilsa, katalizatorning stereospetsifik xususiyati o'zgaradi. Undan tashqari, reaksiya muhitga vodorod kiritish bilan ham polimerning molekulyar og'irligini kamaytirish mumkin, biroq bunda polimerning stereoregularlik xossalari ham birmuncha susayadi. Xulosa qilib aytganda, polimerlar kimyosi sohasida stereotartibli polimerlanish jarayonlarining kashf etilishi kimyo sanoatining katta

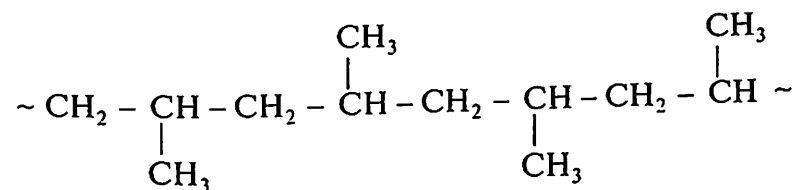
yutug'i bo'lib, hozirda bu jarayon yordamida 1,4-*sis*-poliizopren, kristall polietilen, izotaktik polipropilen, polimetilmetakrilat, polistirol va boshqalar ishlab chiqarilmoqda.

Polipropilen, polistirol va boshqa ba'zi polimerlar o'zlarining fazoviy tuzilishiga qarab, *izotaktik* va *sindiotaktik* polimerlarga bo'linadi. Quyida polimer zanjirlarining uch fazoviy joylashish sxemalari tasvirlangan:

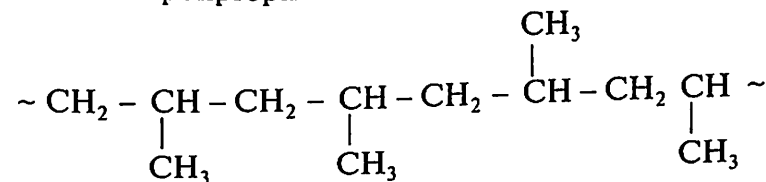
1. Izotaktik polipropilen:



2. Sindiotaktik polipropilen:

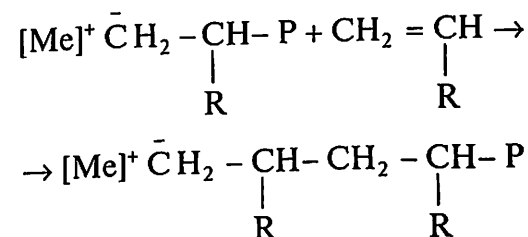


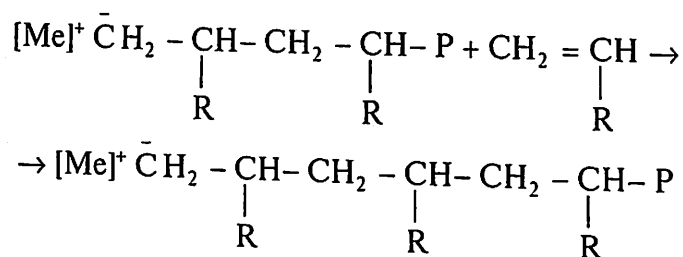
3. Ataktik polipropilen:



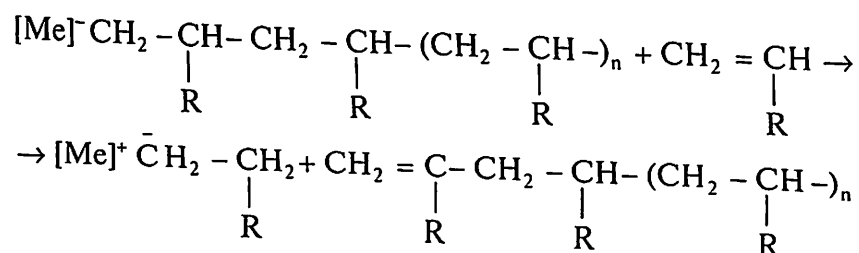
Izotaktik va sindiotaktik polimerlarda uchlamchi uglerod atomlari bilan bog'langan metil gruppalar hamma vaqt bir-biriga nisbatan aniq masofada joylashadi va ma'lum fazoviy tuzilishga ega bo'ladi. Ataktik polimerda esa metil gruppalar tartibsiz joylashgan bo'lib, fazoviy tuzilishi muayyan qoidalarga bo'ysunmaydi.

Polimer molekulasining o'sishi monomer molekulasining katalizator va zanjir orasiga kirishi orqali amalga oshadi.



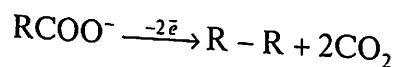


Polimer zanjirining uzilishi monomer molekulasiga bir atom vodorod ionining uzatilishi bilan vujudga keladi, ya'ni:



Bu xilda uzilgan polimer zanjiri uchida qo'sh bog' hosil bo'ladi. Katalizator sirtida hosil bo'lgan yangi aktiv markaz qaytadan polimer zanjirini o'stirib yuboradi.

Kolbe reaksiyasi: dekarboksillash, ya'ni elektrokimyoviy oksidlanish reaksiyasidir:



Ushbu tajriba quyidagicha amalga oshiriladi: muhit CH_3OH yoki C_2H_5OH ; anod — silliqilgan (yoki g'ovaksiz grafit); tok zichligi 10—100 A/dm²; anoddagi elektrod potensialining qiymati 2V dan ko'pdir; temperatura 60°C gacha; pH=3—5 oralig'ida. To'yingan monokarbon kislotalar; α va ω-dikarbon kislotalarning monoefirlari; galogenno- va gidroksi kislotalar oson elektrkimyoviy oksidlanadi, natijada assimmetrik C-atomi bo'lgan karbon kislotalarda elektrkimyoviy oksidlanishda ratsemta hosil bo'ladi.

AMALIY MASHG'ULOT

Metilmetakrilatning fotopolimerlanishi

Reaktiv va asboblari. haydalgan metilmetakrilat (30 g); 25 ml sig'imli ampulalar (6 dona), 150 vattli simobli elektr lampa (1 dona).

6 ta ampulaga (1-rasm) 5 g dan metilmetakrilat solinadi. Ampulalarning og'zi kavsharlanib, shtativlarga o'rnatiladi va ularga simobli lampa nuri tushiriladi. Nurlantirish boshlangandan so'ng 2 soat o'tgach, 1-ampulaga, 4-soat o'tgach 6-ampula ochiladi. Ampulani ochish uchun u sochiqqa o'ralib kavsharlangan og'zi oxista egovlanadi. Ampulalar ichidagi narsa avvaldan tortib qo'yilgan kosachalarga solinib vakuum-quritgich shkafda 30°C da quritiladi, chiqqan polimer miqdori tortib ko'riladi.

1-topshiriq. Metilmetakrilat fotopolimerlanish reaksiyasining optimal vaqti aniqlansin.

2-topshiriq. Chiqqan polimer miqdorini aniqlansin va polimerlanish jarayonining kinetik egri chizig'i chizilsin.



1-rasm. Og'zi kavsharlanmagan ampula.

Stirolning initsiator ishtirokida polimerlanishini tekshirish

Reaktiv va asboblari: haydalgan stirol (30 g), benzoil peroksid (0,6 g), benzol (250 ml), benzin (250 ml), 50 ml sig'imli yassi tubli kolba (1 dona), 25 ml sig'imli ampulalar (6 dona), termoregulatorli suv termostati (1 dona), 100—120 ml sig'imli stakanlar (6 dona), shisha tayoqchalar (6 dona).

50 ml sig'imli kolbaga 30 g stirol va 0,6 g benzoil peroksid solinadi. Hosil bo'lgan eritma 6 ta ampulaga teng miqdorda bo'lib solinadi. Ampulalarning og'zi kavsharlanib, ular 80°C gacha qizdirilgan suvli termostatga solib qo'yiladi. Ampulalar 30 minut o'tgach 1-ampula, 50, 80, 100, 120 va 180 minut o'tgach esa tegishli 2, 3, 4, 5 va 6-ampulalar ochiladi. Ampulalarda hosil bo'lgan polimerlar namunasi 15—30 ml benzolda eritilib, unga cho'ktiruvchi modda — benzindan 30 ml solinadi, polimer qayta cho'ktiriladi. Cho'ktirilgan polimer suyuqlikdan silqitib ajratilgach, bir necha marta benzin bilan yana chayiladi va 30—40°C da vakuum-quritgich shkafda og'irligi o'zgarmay qolguncha quritiladi.

1-topshiriq. Har bir ampuladan olingan polimerning miqdori aniqlansin.

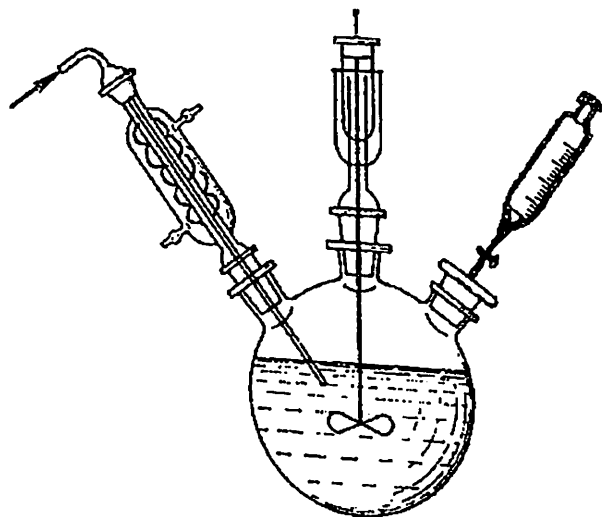
2-topshiriq. Polimerlar benzoldagi 0,2% li eritmasining solishtirma qovushqoqligi va ularning molekulyar massasi aniqlansin.

3-topshiriq. Polimerlarning molekulyar massasi va miqdori bilan polimerlanish vaqti orasidagi bog'lanishni ko'rsatuvchi grafik chizilsin.

Akrilonitrilning oksidlanish-qaytarilish polimerlanishi

Reaktiv va asbolar. haydalgan akrilonitril (10 g), ammoniy persulfat (0,3 g), natriy tiosulfat (0,2 g), 500 ml sig'imli uch og'izli qaytarma sovitgich, qorgich va tomchilatma voronka bilan jihozlangan reaksiyon kolba (1 dona), suv hammomi (1 dona), Bunzen kolbasi va Byuxner voronkasi (1 dona).

Kolbada 40 ml suv 0,3 g ammoniy persulfat va 0,2 g natriy tiosulfatdan iborat eritma tayyorlanadi. Eritmaga 10 g akrilonitril qo'shiladi va mexanik qorgich bilan qorishtirib turgan holda 60°C li suv hammomida 4 soat davomida qizdiriladi (2-rasm). Hosil bo'lgan polimer kukuni cho'ktiriladi, Byuxner voronkasida filtrlanib sulfid ioniga nisbatan salbiy reaksiya borguncha iliq suv bilan chayiladi. Poliakrilonitril 60°C li quritish shkafida og'irligi o'zgarmay qolguncha saqlanadi.



2-rasm. Qaytarma sovitgich, qorgich va tomchilatma voronka bilan jihozlangan kolba.

- 1-topshiriq. Polimer miqdorini aniqlansin.
- 2-topshiriq. Polimer tarkibidagi nitril gruppalar miqdori gidrolizlash yo'li bilan topilsin.
- 3-topshiriq. Ammoniy persulfat bilan natriy tiosulfat orasida bo'ladigan reaksiyalarning va polimerlanish reaksiyasining tenglamalari yozilsin.

Stirolning oksidlanish-qaytarilish polimerlanishi

Reaktiv va asbolar. stirol (20 g), benzoil peroksid (0,1 g), temir-ammoniyli tuz (0,1 g), glyukoza (0,1 g), natriy stearat (1 g), natriy pirofosfat (0,1 g), 500 ml sig'imli uch og'izli qaytarma sovitgich, qorgich tomchilatma voronka bilan jihozlangan reaksiyon kolba (1 dona), suv hammomi (1 dona), 100°C li termometr (1 dona).

Reaksiyon kolbaga 40 ml 40—50°C gacha isitilgan suvdan, 0,1 g temir-ammoniyli tuzdan, 0,1 g glyukoza, 0,1 g natriy pirofosfat va 1 g natriy stearat solinadi. Ular yaxshilab aralashtirilib, emulsiyaga aylantiriladi.

0,1 g benzoil peroksid 20 g stirolga eritilib, hosil bo'lgan eritma kolbadagi emulsiya ustiga quyiladi va 40°C da to'xtovsiz aralashtirib turgan holda 4—5 soat davomida polimerlanadi. Hosil bo'lgan polimer lateksixlorid kislotasida vositasida parchalanadi, cho'kkan polimer Byuxner voronkasida filtrlanib distillangan suv bilan bir necha marta chayiladi.

1-topshiriq. Polimer miqdori aniqlansin.

2-topshiriq. Oksidlanish-qaytarilish polimerlanishi protsessida stirolning polistiroлга aylanish reaksiyasi tenglamasi yozilsin.

3-topshiriq. Polistirolning benzoldagi 0,5% li eritmasining solishtirma qovushqoqligi aniqlansin va molekulyar massasi hisoblab topilsin.

Vinilatsetatning emulsion polimerlanishi

Reaktiv va asbolar. haydalgan vinilatsetat (10 g), natriy oleinat (1,5 g), kaliy persulfat (0,2 g), natriy metabisulfat (0,06 g), distillangan suv (60 ml), 250 ml sig'imli uch og'izli qaytarma sovitgich, qorgich, tomchilatma voronka bilan jihozlangan reaksiyon kolba (1 dona), suv hammomi (1 dona).

Reaksiyon kolbaga 60 ml distillangan suv va 1,5 g natriy oleinat solib, aralashtiriladi va unga 0,2 g kaliy persulfat, 0,06 g natriy metabisulfat qo'shib, suv hammomida 60—65°C gacha istiladi. Shundan so'ng, reaksiyon kolbaga haydalgan tomchilatma voronkadan 10 g vinilatsetat tomiziladi va reaksiya yana 4—5 soat davom ettiriladi. Reaksiya oxirida kolbaga NaCl eritmasi solinadi, uning yordamida emulsiya parchalanib, hosil bo'lgan polivinilatsetat ajratib olinadi. Bu polimer issiq suv bilan 3—4 marta chayiladi va quritgich shkafda 50°C da (4—5 soat davomida) quritiladi.

1-topshiriq. Vinilatsetatning polimerlanib, polivinilatsetatga aylanish reaksiyasining tenglamasi yozilsin.

2-topshiriq. Polimerning atsetondagi 0,5 % li eritmasi solishtirma qovushqoqligi va molekulyar massasini topilsin.

Metilmetakrilatning suspenszion polimerlanishi

Reaktiv va asboblari: haydalgan metilmetakrilat (10 g), ammoniy persulfat (1 g), distillangan suv (100 ml); 200 ml sigʻimli uch ogʻizli qaytarma sovitgich, qorgich va tomchilatma voronka bilan jihozlangan reaksiya kolba (1 dona), Bunzen kolbasi va Byuxner voronkasi (1 donadan), 100°C li termometr (1 dona), suv hammomi (1 dona).

Reaksiyon kolbaga distillangan suvdan 100 ml quyilib, unda 1 g ammoniy persulfat eritiladi. Reaksiyon kolba 80°C li suv termostatiga joylashtirilgach unga tomchilatma voronkadan 10 g metilmetakrilat tomiziladi, 5—6 soat davomida qizdiriladi. Kolba ichida hosil bo'lgan polimer-polimetakrilat emulsiya holda bo'lgani uchun, unga natriy xloridning 10% li eritmasidan solib parchalanadi va Byuxner voronso'ngra filtrlanadi, distillangan suv bilan bir necha marta chayilib, so'ngra $40\text{--}60^{\circ}\text{C}$ da quritiladi.

1-topshiriq. Ammoniy persulfatning ahamiyati tushuntirilsin va metilmetakrilatning polimerlanish reaksiyasi hamma bosqichlaridagi tenglamalar yozilsin.

2-topshiriq. Hosil qilingan polimer miqdori aniqlansin.

3-topshiriq. Polimerning har xil organik erituvchilardagi eruvchanligi aniqlansin.

Butilmetakrilatning munchoqsimon polimerlanishi

Reaktiv va asboblari. haydalgan butilmetakrilat (10 g), benzoil peroksid (0,2 g), polivinil spirt (0,2 g), distillangan suv (60 ml); ikki og'izli, uzunligi 300 mm, diametri esa 40 mm bo'lgan qorgich va qaytarma sovutgich bilan jihozlangan reaksion probirka (1 dona), suv hammomi (1 dona).

Reaksiyon probirkaga 10 g butilmetakrilat, 0,2 g benzoil peroksid, 0,2 g polivinil spirt va 60 ml distillangan suv solinib, ular aralashtiriladi (2-rasm). Qorgich parragi monomer tomchilari butun suyuqlik hajmiga bir tekis taqsimlanadigan darajadagi tezlik bilan aylantiriladi. Reaksiyon probirkadagi moddalar suv hammomida 80°C da 4 soat qizdiriladi. Hosil bo'layotgan polimerning solishtirma og'irligi suvning solishtirma og'irligidan kattaroq bo'lgani uchun, polimer protugagan hisoblanadi, qorgich to'xtatiladi. Biroq reaksiya davomida qorgichni ko'p uzoq to'xtatib qo'yish yaramaydi, aks holda munchoqsimon polimer bo'laklari qorgichga yopishib qolishi mumkin.

Reaksiya davomida qorgichni bir meyoridagi tezlik bilan aylantirish katta ahamiyatga ega.

Qorgichning tezligi pasaysa, polimer bo'lakchalari yiriklashadi va aksincha, qorgichning tezligi ortsa polimer bo'lakchalari maydalashadi. Olingan munchoqsimon polibutilmetakrilat Byuxner voronkasi-da filtrlanadi, sovuq suv bilan yuviladi va havoda quritiladi.

1-topshiriq. Reaksiyon aralashmaning hamma komponentlarining formulalari yozilsin.

2-topshiriq. Hosil qilingan polimer miqdori aniqlansin.

3-topshiriq. Polimerning bir necha moddalardagi eruvchanligi o'rganilsin.

Akrilonitrilning natriyamid ishtirokida ionli polimerlanishi

Reaktiv va asboblari: haydalgan akrilonitril (5 g), suyuq ammiak (ballonda), natriy (0,03 g), ammoniy xlorid (0,5 g), ikki og'izli, uzunligi 33 mm va, diametri 40 mm bo'lgan qorgich, qaytarma so-vutgich bilan jihozlangan reaksiya probirka (1 dona), Bunzen kol-basi va Byuxner voronkasi (1 dona), chinni kosacha (1 dona).

Reaksiyon probirka quruq muz va atseton aralashmasida — 70°C gacha sovutilgan Dyuar idishiga tushiriladi va unga ballondan 40—45 ml ammiak quyiladi. Qorgich aylanib turgani holda, probirka ichiga yangi kesilgan natriydan 0,03 g tashlanadi va natriyamid hosil bo'lguncha qorgich to'xtatilmaydi. Oradan 20—25 minut o'tgach, reaksiyon probirkaga yangi haydalgan akrilonitrildan 5 g quyiladi va polimerlanish reaksiyasining tugallanishi 30 minut davomida kuza-tib boriladi. Reaksiyon probirkada hosil bo'lgan poliakrilonitrilni ajratib olish uchun, suyuq ammiak bug'latiladi. Probirkadagi ammiak kamaygan sari, eritma holatidagi polimer cho'ka boshlaydi. Shun-dan so'ng, polimerga ammoniy xlorid eritmasidan 0,5 g solinib, natriyamid parchalanadi va polimer distillangan suv bilan bir necha marta yuvilgandan so'ng, Byuxner voronkasida filtrlanib, chinni kosachaga solinadi va 40—50°C li shkafda quritiladi.

1-topshiriq. Poliakrilonitrilning dimetilformamiddagi 0,5% li eritmasining solishtirma qovushqoqligi aniqlansin va uning molekulyar massasi hisoblab topilsin.

2-topshiriq. Hosil bo'lgan polimerning miqdori topilsin va anionli polimerlanishda sodir bo'lgan reaksiyalarning tenglamalari yozilsin.

II bob. POLIMER MODDALARNING FIZIK-KIMYOVIY XOSSALARI

Polimerlarning oddiy moddalardan farqi, avvalo, ularning o'ziga xos mexanik xossaga egaligidadir. Ma'lumki, oddiy qattiq jismlar mustahkam bo'lib, ozgina qaytar deformatsiyaga, suyuq jismlar esa, aksincha, mustahkam bo'lmay, qaytmas deformatsiyaga ega. Polimerlar qattiq va suyuq jismlarning xususiyatlarini o'zida namoyon qiladi. Ular mustahkam hamda ma'lum hajm va shaklga ega bo'lib, suyuqlikka xos bo'lgan qaytmas deformatsiyaga ham egadir.

Polimerlar optik anizotrop xossaga ega bo'lgan tola va parda hosil qila oladi. Polimerlarning erishi va ular eritmalarining xossalari oddiy moddalarnikidan farq qiladi. Polimerlar eriyotganda quyi molekulyar moddalarga xos bo'lmagan bo'kish hodisasi (quyi molekulyar suyuqlikning polimerda erishi) sodir bo'ladi. Polimer eritmasi qovushqoqligi oddiy quyi molekulyar modda eritmasi qovushqoqligidan kattadir. Polimer eritmasining termodinamik xususiyati, ayniqsa, osmotik bosimi va eritma ustidagi erituvchi bug' bosimi quyil molekulyar moddalar eritmalarinikidan tubdan farq qiladi. Ana shu fizik xususiyatlariga asosan polimerlar moddalarning alohida gurup-paga ajratiladi.

Yuqori molekulyar birikmalarning yuqorida keltirilgan xususiyatlari ularning tuzilishiga bog'liqmi?

Polimerlar — hozirgi kungacha ularning o'rganilgan xususiyatlariga ko'ra mexanik xossalarga va eritmalarining o'ziga xos xususi-yatga ega ekanligi polimer molekulalari zanjirsimon tuzilganligidan degan xulosaga kelish mumkin.

Polimerlanish va polikondensatlanish jarayonlarini tekshirish, polimerlar va ular eritmalarining fizik xususiyatlarini o'rganish aso-sida polimer molekulasini chiziqli tuzilishga ega, degan tasavvur kelib chiqdi. So'nggi vaqtlarda esa elektron mikroskoplar yordamida bunday katta makromolekulalarni bevosita tekshirish imkoniyati yaratildi. Shunday qilib, polimer makromolekulasining chiziqli tuzilishga ega ekanligini isbotlovchi juda ko'p omillar to'plandi.

Polimer molekulasining muhit bilan doimo aloqada ekanligini e'tiborga olish kerak. Shuning uchun polimerni ifodalashda faqatgi-na uning molekula tuzilishini bilish kifoya qilmaydi, bunda makro-molekulalararo ta'sir kuchini ham hisobga olish lozim. Polimer birik-malar tuzilishidagi asosiy xususiyat undagi molekulalararo kuchning molekuladagi ko'ndalang kovalent bog' ta'siridan ancha kuchsizli-gidadir. Polimerning zanjirsimon tuzilishi molekulalararo ta'sir ku-chining oshishi (makromolekulalar orasida ko'p bog' hosil bo'lishi) natijasida yo'qoladi va polimerlarga xos bo'lgan butun kompleks xususiyatlar yo'qolib boradi.

Shuning uchun ham, avvalo, polimerning chiziqli zanjirsimon molekulasini va uning kichik molekulalardan qanday farqlanishi bi-lan tanishamiz. Bu yerda gap polimer xususiyatlarini to'la tushunti-ra olishga imkon beradigan makromolekulaning qayishqoqligi usti-da boradi.

Polimer molekulasining qayishqoqligi

Chiziqli makromolekulaning qayishqoqligi sababini tushu-nish uchun, avvalo, etan molekulasini ko'rib chiqamiz.

CH_3 gruppining birlamchi $\text{C}-\text{C}$ bog' atrofida aylana olish qo-biliyatiga ega ekanligi bizga organik kimyo kursidan ma'lum; bunda vodorod atomi o'rni o'zgarishi hisobiga, etan molekulasini turli shakl-ga o'tishi mumkin. Masalan, bir holatda birinchi metil gruppada-gi vodorod atomlari ikkinchi metil gruppada-gi vodorod atomlari-tushsa, boshqa bir holatda metil gruppada-gi vodorod atomlari-ning joylanishi ikkinchisiga nisbatan siljigan bo'ladi.

Molekula erkin aylanadi, deb faraz qilaylik. Bunday molekula bir shakldan ikkinchisiga o'tganda uning ichki energiyasi o'zgarmaydi va, shu sababli, u har qanday shaklga ega bo'la oladi. Ammo CH_3 gruppining erkin aylana olishiga qaramasdan etan molekulasi ug-lerod atomlarining o'zaro o'rni o'zgarmay qoladi.

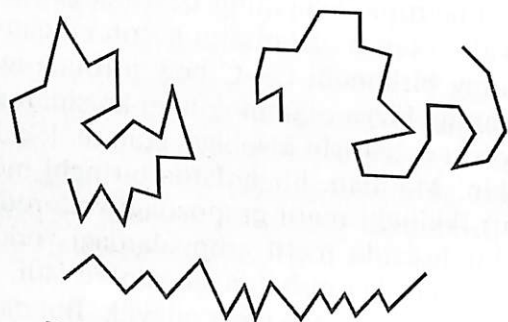
Agar propan molekulasini olsak, gruppalarining erkin aylanishi natijasida molekuladagi uchinchi uglerod atomi fazoda konus shak-lini oladi va natijada propan molekulasini ikki holatga ega bo'la oladi.

Bunda molekuladagi $\text{C}-\text{C}$ masofa ($1,5 \text{ \AA}$) va valentlik burchagi ($109^\circ 28'$) turg'un bo'lganligidan propan molekulasi har ikkala shakl o'zgarishi bir xil ehtimollikka ega.

Butan molekulasini gruppalarining erkin aylanishi esa bir xil ehti-mollikka ega bo'lgan 4 xil shakl o'zgarishiga olib keladi.

Uglerod atomlari sonining bundan keyingi oshishi molekulaning fazodagi mumkin bo'lgan shakllar sonining ko'payishiga sabab bo'ladi.

Umuman, makromolekula shakllari orasidagi farq shu makromolekula uchlari orasidagi masofa «S» ning qiymatiga, «S» ning qiymati esa shakl o'zgarish turlariga bog'liq bo'ladi (3-rasm). «S» ning qiymati qancha kichik bo'lsa, makromolekulaning shu shakl o'zgarishi shuncha barqaror bo'ladi. Makromolekulani faqat bir yo'l bilangina to'g'rilash yoki tayoqsimon holat (makromolekula uchlari orasidagi masofa molekulaning uzunligiga teng holat) ga keltirish mumkin. Shuning uchun bunday holat kamdan-kam hollarda mavjud bo'ladi. Aksincha, makromolekulaning chuvalashgan, tartibsiz o'ralgan holati ko'p. Sistema entropiyasi uni ro'yobga chiqarish usullari soniga proporsional ekanligi fizik-kimyó kursidan ma'lum. Shuning uchun, makromolekula uchlari orasidagi masofa va demak, ularning shakllari orasidagi farq entropiya miqdorlari orasidagi farq bilan belgilanadi. Masalan, makromolekulaning to'g'rilangan shakli entropiyasi chuvalashgan va tartibsiz o'ralgan shakli entropiyasidan ancha kichik.

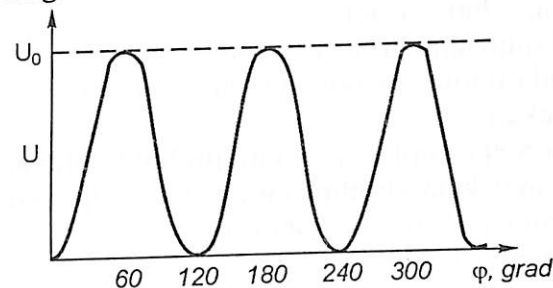


3-rasm. Polimer molekulasiining turli konfiguratsiyalari.

Makromolekula shakli mexanik kuch ta'sirida yoki o'z-o'zidan o'zgarganda uning faqat entropiyasi o'zgaradi, ichki energiya esa o'zgarmay qoladi.

To'la erkin ichki aylanishga ega bo'lgan zanjirsimon molekulani ko'rib chiqamiz. Biroq makromolekula gruppallari o'rtasidagi o'zaro ta'sir energiyasi ularning joylanishiga bog'liq bo'lganidan, to'la erkin ichki aylanishga ega bo'lgan zanjirsimon molekula real sharoitda mutlaqo uchramaydi. Yana etan molekulasi qaytamiz. Bir CH_3 gruppasi ikkinchisiga nisbatan aylantirilsa, vodorod atomlari orasidagi masofa o'zgaradi, demak, bunda odatdagi o'zaro ta'sir kuchi ener-

giyasi ham o'zgaradi. Bu energiyaning bir metil gruppaning ikkinchisiga nisbatan aylanish burchagiga qarab o'zgarishi 4-rasmga ko'rsatilgan. Etan molekulasiidagi bir metil gruppasi 360° ga aylantirilsa, o'zaro ta'sir kuchi energiyasi uch maksimal va uch minimal qiymatga ega bo'lishi mumkin. Energiyaning maksimum va minimum holati orasidagi farq energetik yoki potensial to'siq deb ataladi. Etan molekulasi uchun potensial to'siq 3 kkal/mol ga teng. Murakkab molekula uchun minimum va maksimumlar soni hamda ularning nisbiy qiymatlari har xil bo'ladi. Etan molekulasiida potensial energiya bilan tebranadi. Demak, ichki aylanish etan molekulasiida ham chegaralangan ekan. Molekulyar gruppallarning C—C bog' atrofida erkin aylana olishi uchun *sis* holatning normal holatdan ortiqcha energiyasiga teng aktivlanish energiyasi zarur.



4-rasm. Etan molekulasiidagi metil gruppallariining o'zaro ta'sir etuvchi kuch energiyasi bilan burilish burchagi orasidagi bog'lanish.

$$n = n_0 C^{\frac{E}{kT}}$$

Bu tenglamada, E — bir holatdan ikkinchi holatga o'tish uchun zarur bo'lgan energiya, k — Bolsman doimiyliigi, T — absolyut harorat, n — bir holatdan ikkinchi holatga o'tgan molekulalar soni, n_0 — umumiy molekulalar soni. Bu tenglamadan oddiy haroratda etanning juda oz molekulasiigina erkin aylana olishini, harorat ko'tarilganda erkin aylana olish qobiliyatiga ega bo'lgan molekulalar soni ortishi va aksincha, harorat pasayganda bunday molekulalar soni kamayishini ko'rish mumkin.

Chegarali aylanish tushunchasini polimer makromolekulasiiga qo'llasak, makromolekula qayishqoqligi qanday vujudga keladi degan savol tug'iladi. Makromolekula qayishqoq bo'lishi uchun uning hamma zvenolari erkin aylanuvchan bo'lishi shart emas. Chunki

birinchidan, mavjud bo'lgan harorat fluktuatsiyasi ba'zi zvenoning aylanish potensial to'sig'ini yenga oladi. Ikkinchidan, muvozanat holat atrofida zvenolarning aylanma tebranishi ham polimer zanjirini qayishqoq qiladi.

Bir zvenoning tebranish amplitudasini 10° deb faraz qilaylik. U holda ikkinchi zveno birinchiga nisbatan 20° li amplituda bilan, uchinchi zveno esa 30° li amplituda bilan tebranadi. Zvenolar soni oshishi bilan ular orasidagi bog'lanish yo'qoladi va nihoyat, 36-zveno birinchi zvenoga nisbatan erkin aylana oladi. Demak, zveno erkin aylanishi o'rniga makromolekulaning qandaydir bir qismi (segmenti) erkin aylana olar ekan. Segmentlarning erkin aylana olishi makromolekulaga qayishqoqlik beradi. Segment qancha qisqa bo'lsa, makromolekula shuncha qayishqoq bo'ladi. Molekuladagi molekulyar gruppalarining har xil holatdagi energiyasi o'zaro teng emasligi yuqorida qayd qilingan edi. Demak, molekula bir shakldan ikkinchi shaklga o'tganda uning entropiyasigina emas, balki ichki energiyasi ham o'zgarar ekan.

Biz polimer makromolekulasini ayrim holda olib ko'rdik. Aslida, polimer makromolekulasi boshqa molekular bilan qurshalgan, ya'ni kondensirlangan fazada bo'ladi. Shuning uchun qayishqoqlikni belgilashda bir makromolekulaning molekulyar gruppalarining o'zaro ta'siri (molekulyar ichki ta'sir) ni hamda ularning boshqa makromolekula gruppalar bilan ta'siri (molekulalararo ta'sir) ni hisobga olish kerak. Demak, bu polimer molekulasidagi ichki aylanish potensial to'sig'i zanjirsimon molekuladagi molekulyar gruppalarining joylashish tabiati bilangina emas, balki yaqin qo'shni molekula gruppalarining joylashishi bilan ham belgilanadi.

Endi molekula qayishqoqligiga makromolekula tartibiga kirgan atomlar xususiyati, molekulararo ta'sir kuchining qiymati, zanjirning uzunligi, harorat kabi omillarning ta'sirini ko'rib chiqamiz.

Uglevodorodlardan iborat chiziqsimon makromolekula eng ko'p qayishqoqlikka ega, chunki CH_3 va CH_2 gruppalarining bunday molekulada bir-biriga ta'sir kuchi ozligi uchun potensial to'siq uncha katta bo'lmaydi.

Tabiiy kauchuk, divinil kauchuk, poliizobutilen va shu kabi yuqori molekulyar uglevodorodlarning molekulari yaxshi qayishuvchidir, shuning uchun ular mavjud bo'lgan barcha yuqori molekulyar birikmalar ichida eng elastik hisoblanadi.

Agar makromolekula tarkibida Cl atomi yoki OH, $\text{C} \equiv \text{N}$, COOH gruppalar kabi qutbli o'rinbosarlar bo'lsa, bu o'rinbosarlarning o'zaro

ta'siridan energetik to'siq oshib ketadi va molekulaning qayishqoqligi kamayadi. Polyar o'rinbosarlar molekulaning ichki energetik to'sig'ini oshiribgina qolmay, qo'shni makromolekulalar qutbli gruppalarining bir-biriga ta'sirini ham oshirib yuboradi. Natijada bu gruppalar orasida molekulararo ta'sir kuch ortadi, vodorod bog' vujudga keladi (masalan, poliakril kislotadagi karboksil gruppalar orasidagi vodorod bog'i).

Bularning hammasi polimer zanjiri qayishqoqligini kamaytirib, polimerning qattiqqligini oshiradi. O'rinbosarlarning zanjir bo'ylab taqsimlanishi ham makromolekulaning qayishqoqligiga ta'sir qiladi. Masalan, polixlorvinil va xlorpren kauchugi xlorli hosila bo'lsa-da, polixlorvinilda xlor atomlari bir uglerod atomi o'tib, ikkinchi uglerod atomida joylashib boradi, xlorprenda esa xlor atomlari bir-biriga ta'sir eta olmaydigan masofada joylashgandir. Shuning uchun, xlorpren kauchugi molekulasida potensial to'siq kichik va demak, makromolekulaning qayishqoqligi ko'pdir.

Makromolekulaning tarmoqlanishi ham uning qayishqoqligiga ta'sir qiladi. O'ng tarmoqlar qisqa bo'lib, tez-tez takrorlansa, alohida zvenolarning energetik to'sig'i oshadi, natijada makromolekula qattiqlashadi. Agar yon tarmoqlar uzun bo'lib, kam takrorlansa, molekulararo ta'sir kamayadi va makromolekulaning qayishqoqligi ortadi.

Makromolekulaning qayishqoqligiga erituvchi molekulari ham ta'sir etadi.

Molekulalararo ta'sir kuchini kamaytirib, polimer zanjiri qayishqoqligini oshirish mumkin, buni *plastifikatsiyalash* deyiladi.

Potensial to'siq miqdori bir xil bo'lganda zanjirning qayishqoqligi molekulyar og'irlikka qarab o'zgaradi. Masalan, 10—30 zvenodan iborat zanjirni olaylik. Bu zvenolarning tebranma harakatlari natijasida vujudga keladigan molekuladagi shakl o'zgarishlar uncha ko'p bo'lmaydi. Zvenolar soni ortishi bilan shakl o'zgarishlar soni orta boradi. Demak, uzun zanjirning qayishqoqligi xuddi shunday kimyoviy tuzilishda ega bo'lgan qisqa zanjirning qayishqoqligidan katta bo'ladi. Potensial to'siq miqdoriga qarab, polimerga qayishqoqlik va shu bilan birga yangi xususiyatlar beradigan zanjirning minimal uzunligi har xil polimerlarda turlicha bo'ladi. Potensial to'siq miqdori qancha kam bo'lsa, polimerning molekulyar og'irligi shuncha kichik bo'ladi.

Haroratning zanjirsimon makromolekula qayishqoqligiga ta'siri yuqoridagi formuladan yaqqol ko'rinib turibdi. Harorat past bo'lsa,

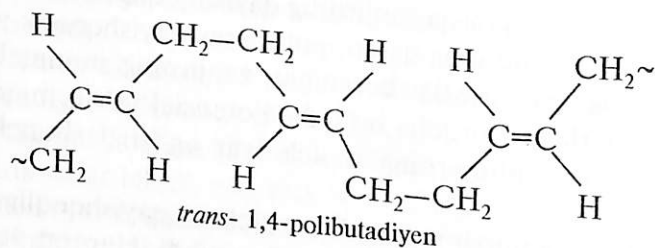
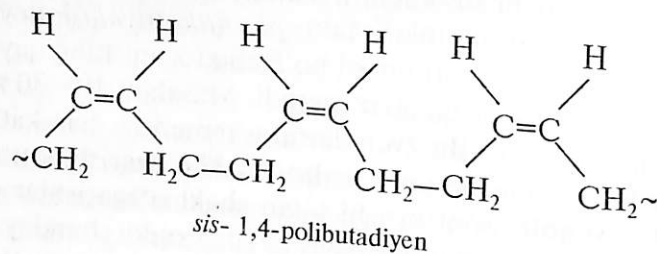
T ning miqdori energetik to'siqdan ancha kichik bo'ladi, buning natijasida zvenolar muvozanat holat atrofida faqatgina tebranma harakat qiladi. Harorat ortishi bilan issiqlik harakati energiyasi oshadi, T ning miqdori energetik to'siq miqdoriga tenglasha boshlagach, tebranma harakat shu qadar kuchli bo'ladiki, alohida zvenolar aylanib boshlaydi. Shuning uchun zanjir qayishqoq bo'lib, materialning elastikligi oshadi. Masalan, polistirol yoki polimetilmetakrilat uy haroratida yumshoq bo'lmay, 80°C da yuqori elastiklikka ega bo'ladi. Shuningdek, uy haroratida cho'ziluvchan bo'lgan elastik tabiiy kauchuk harorat pasaygach qattiq va mo'rt bo'lib qoladi.

Shunday qilib, polimer haroratga qarab yuqori elastik yoki mo'rt material bo'la olar ekan.

Polimerlarning *sis*- va *trans*- holatlari

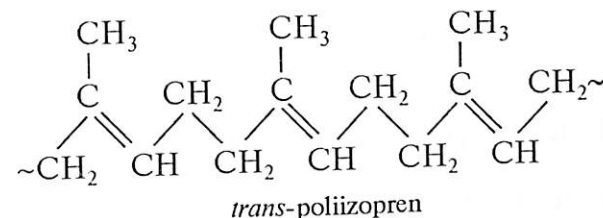
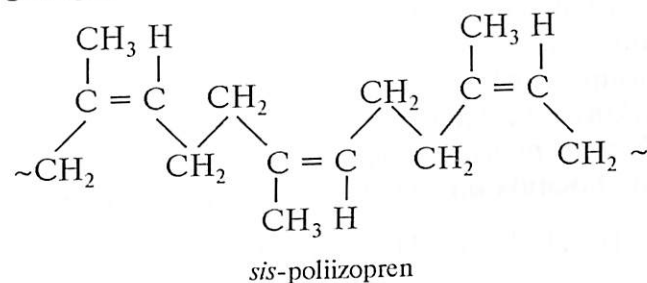
Makromolekula tarkibida qo'sh bog'larning mavjudligi polimerning *sis*- va *trans*- geometrik izomerlarining kelib chiqishiga sabab bo'ladi. Xuddi quyi molekulyar moddalardagi kabi polimerlarning bu izomerlari bir-birlaridan zichligi, eruvchanligi, kristallarining amorflanish haroratlari bilan tubdan farq qiladi. Bu hol to'yinmagan yuqori molekulyar moddalarning vakili 1,4-polibutadiyen va poliizoprenda yaqqol ko'zga tashlanadi.

Polibutadiyen $[-CH_2-CH=CH-CH_2-]$ amalda quyidagi ikki geometrik izomerga ega:



Bu ikkala polimerning elementar tarkibi va boshlang'ich monomeri bir xil bo'lishiga qaramay, ularning xossalari bir-biridan keskin farq qiladi. *Sis*-1,4-polibutadiyen g'ovakroq bo'lib, zichligi 1,01 g/sm³ ga teng va 154°C da suyuqlanadi. *Trans*-1,4-polibutadiyen esa 135—148°C atrofida suyuqlanib, uning zichligi 1,02 g/sm³ ga teng.

Makromolekulardagi bu geometrik izomeriyaning polimer xossalariga ta'sirini tabiiy poliizoprenda ham kuzatish mumkin. Tabiiy izopren *sis*- va *trans*-izomerlar holida uchraydi. Bu izomerlar tabiiy kauchuk va guttapercha deb ataladi. Tabiiy kauchuk poliizoprenning *sis*-, guttapercha esa *trans*-izomerlaridir.



Bu ikki polimer turli fazoviy tuzilishga ega bo'lganligi uchun barcha xossalari bilan bir-biridan farq qiladi. Masalan, guttapercha barcha quyi molekulyar *trans*-izomer birikmalar kabi zichroq, yuqoriroq haroratda suyuqlanish va kamroq erish xususiyatiga ega bo'lib, o'zining mustahkamligi, elastiklik moduli, suv yutmasligi kabi xossalari jihatidan *sis*-izomer-tabiiy kauchukdan afzalroqdir.

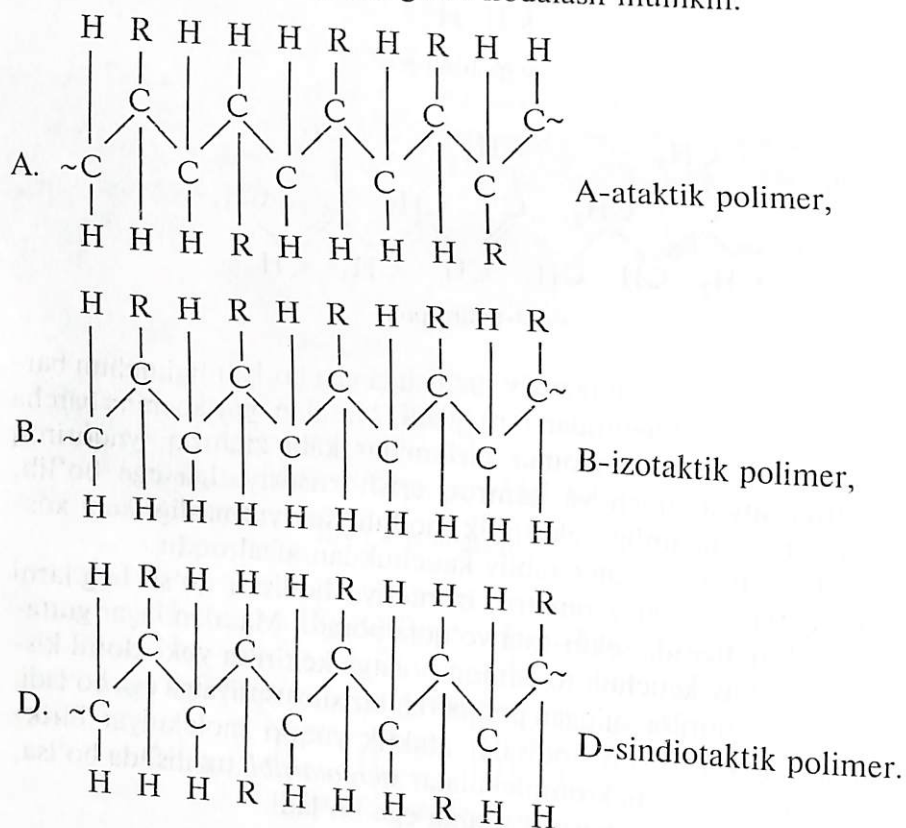
Polimerlardagi bu geometrik izomeriya hodisasi qo'sh bog'larni to'yintirish natijasida sekin-asta yo'qola boradi. Masalan, agar guttapercha va tabiiy kauchuk to'rsimon holatga keltirilsa yoki xlorid kislotasi bilan to'yintirilsa, olingan polimerlar bir xil xususiyatga ega bo'ladi.

Yuqorida keltirilgan hodisalar ataktik yuqori molekulyar birikmalarga xos bo'lib, makromolekulalar *stereotartibli* tuzilishda bo'lsa, polimer yanada yangi xususiyatlarga ega bo'ladi.

Ma'lumki, *ataktik* polimerlar molekulalarida elementar zvenolar o'zaro ma'lum tartibda emas, balki tartibsiz joylashgan. Shuning uchun bunday yuqori molekulyar birikmalarning makromolekulari g'ovakroq tuzilgan va bu ularning barcha xossalriga tubdan ta'sir etadi. Stereotartibli yuqori molekulyar birikmalarda esa elementar zvenolar makromolekulada o'zaro tartibli joylashgan bo'lib, uchlamchi uglerod atomi bilan birikkan funksional gruppalar makromolekula yotgan tekislikda bir tartibda o'rin oladi.

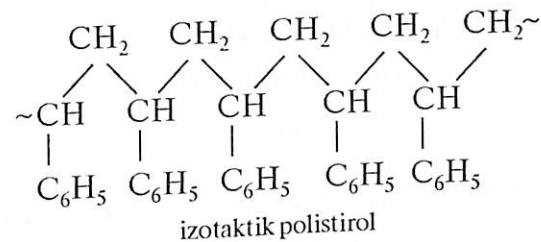
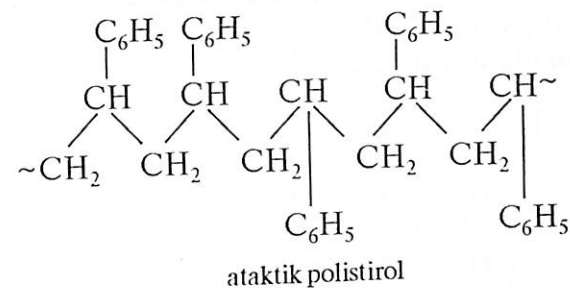
Agar funksional gruppalar makromolekula tekisligida yotib, zanjirning bir tomoniga joylashsa, bunday polimerlar *izotaktik* yuqori molekulyar birikmalar deb ataladi. Bordi-yu, bu funksional gruppalar makromolekula tekisligida yotib, galma-galdan zanjirning quyi va yuqori qismida joylashgan bo'lsa, bunday polimerlar *sindiotaktik* yuqori molekulyar birikmalar deb ataladi.

Izotaktik, *sindiotaktik* va *ataktik* polimerlar makromolekulasi tuzilishini sxema holatida quyidagicha ifodalash mumkin:



Makromolekulalarning bunday tuzilishga ega bo'lishi, izotaktik va ataktik yuqori molekulyar birikmalarning o'zaro keskin farqlanishiga sabab bo'ladi. Chunki funksional gruppalarining fazoda regular va bir tartibda o'rin olishi tufayli polimer tarkibida makromolekulalarning o'zaro juda zich joylashish imkoniyati tug'iladi. Polimerning barcha xossalari (kristallanish qobiliyati, kristallarining suyuqlanish harorati, shishalanish harorati, mustahkamlik, elastiklik moduli, elastiklik, plastiklik, eruvchanlik va h. k.) uning zichligi bilan chambarchas bog'langanligi uchun izotaktik polimerlar alohida o'rin tutadilar.

Izotaktik polimerlarning kristallanish qobiliyati, zichligi ataktik polimerlarga qaraganda ancha yuqori bo'lib, turli suyuqliklarda yomon eriydi. Shuni ham aytish kerakki, kristallangan polistirol, polimetilmetakrilat, polibutadiyen kabi polimerlar stereotartibli polimerlanish jarayoni orqaligina sintez qilingan. Polimerlarning stereotartibli tuzilishga ega bo'lishi ularning mexanik xossalriga ham kuchli ta'sir ko'rsatadi. Masalan, polistirolning izotaktik va ataktik izomerlari quyidagi tuzilishga ega:



Izotaktik polistirolida fenil gruppalar makromolekulaning bir tomonida tartibli joylashgan. Shuning uchun polistirol kristallangan bo'lib, uning makromolekulalari ataktik polistirolga nisbatan zichroq joylashgan va yaxshi mexanik xossalarga ega (2-jadval).

Makromolekulalarning izotaktik va sindiotaktik tuzilishda bo'lishi polimerga yangidan-yangi xususiyatlarni bag'ishlaydi. Bu izomer-

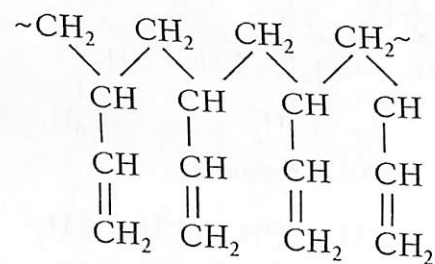
larga *sis*- va *trans*- konfiguratsiyalar nuqtayi nazaridan qarasak, izotaktik polimerni *sis*-, sindiotaktik polimerni esa *trans*- konfiguratsiyadan iborat ekanini ko'ramiz. Bu narsa 1,2 tartibda polimerlangan butadiyenda yaqqol ko'zga tashlanadi.

Ataktik va izotaktik polistirolning muhim xossalari

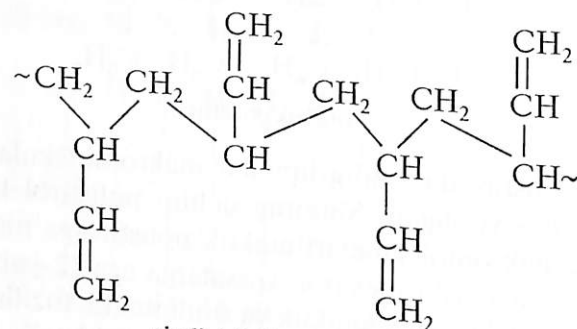
2-jadval

	Ataktik polistirol	Izotaktik polistirol
Tashqi ko'rinishi	oq tiniq	xira va rangsiz
Molekulyar og'irligi	200000	6000000
Fazaviy holati	amorf	kristall
Kristallarining suyuqlanish harorati, °C	—	230°C
Solishtirma og'irligi, g/sm ³	1,04	1,10
Yumshash harorati, °C	80—100	120—130
Issiqa chidamliligi °C	75—80	170—180
Issiqlik sig'imi, kal/grad, gramm	0,46	0,32
Cho'zilish mustahkamligi, kg/sm ²	450	750
Elastiklik moduli kg/sm ²	20000—25000	30000—50000
Qattiqligi, kg/sm ²	70—80	80—90
Benzolda eruvchanligi	eriydi	erimaydi

Sis- va *trans*- yoki izotaktik va sindiotaktik polibutadiyenning tuzilishini sxemada quyidagicha ifodalash mumkin:



izotaktik polibutadiyen



sindiotaktik polibutadiyen

Xuddi quyi molekulyar organik birikmalardagi kabi stereotartibli polimerlarning *sis*- va *trans*- konfiguratsiyalari ham kristallarining amorflanish harorati bilan bir-birlaridan farq qiladi. Izotaktik polibutadiyen 120—135°C da amorflansa, sindiotaktik polimerning amorflanish harorati 154—155°C, ya'ni *trans*- konfiguratsiyadagi polibutadiyenning kristallari mustahkamroq bo'lib, yuqori haroratda suyuqlana boshlaydi.

Konsentrlangan polimer eritmalarini tekshirish amaliy jihatdan katta ahamiyatga ega. Polimerlarni texnologik qayta ishlashda konsentrlangan eritmalariga duch kelinadi. Iviq hosil bo'lishi, polimerni plastifikatlash kabi polimerga xos bo'lgan jarayonlar ham konsentrlangan eritmalarida olib boriladi.

Polimerlar plastifikatsiyasi

Polimerni plastifikatlashni, ya'ni polimer moddaga quyi molekulyar moddalar qo'shib, uning xususiyatini o'zgartirish polimerning quyi molekulyar moddada yoki, aksincha, quyi molekulyar moddaning polimerda erish jarayonining xususiy holdan 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'shilib yiriklashadi; yiriklashishning davom etishidan tomchilar hosil bo'ladi va nihoyat polimer sirtiga ajralib chiqadi. Plastifikator qo'shilganda polimer quyi jinsi sistema hosil qilsa, uning mexanik, elektrik va shu kabi bir qator xususiyatlari yomonlashadi. Demak, 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 ikki 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 haroratda qaynovchi mahsulotlari (vazelin, yarimgudronlar va hokazolar), xlorpren kauchugi uchun esa dimetilftalat, dibutilsebatinat va, nihoyat, nitrotsellyuloza, atsetilsellyuloza uchun fta-

Plastifikatorlar polimerlarga qizdirib turib aralashtirgichlar yordamida yoki juvalab qo'shiladi. Agar plastifikatorning polimerda erishi harorat pasayishi bilan kamaysa, plastifikatorlangan mahsulot sovitilganda ortiqcha plastifikator polimer sirtiga chiqib qoladi. Buning oldini olish uchun, avvalo, polimer bilan plastifikatorning birbirilarida 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'lmashligi hamda uning bug' bosimi kam bo'lishi va plastifikator yonmaydigan va arzon bo'lishi kerak.

48

The graph illustrates the relationship between temperature and deformation for two different materials. The vertical axis represents 'Deformatsiya' (Deformation) and the horizontal axis represents 'Harorat, °C' (Temperature, °C). Two linear plots, labeled 1 and 2, originate from the origin. Plot 2 has a steeper slope than plot 1, indicating that material 2 undergoes greater deformation for the same temperature increase compared to material 1.

Shunday qilib, yuqorida aytilganlardan ko‘rinadiki, polimerning yuqori elastikligini, qovushqoq-oquvchanligini, elastikligini oshirish maqsadida polimerga quyi molekulyar modda qo‘shiladi, ya’ni polimer plastifikatlanadi.

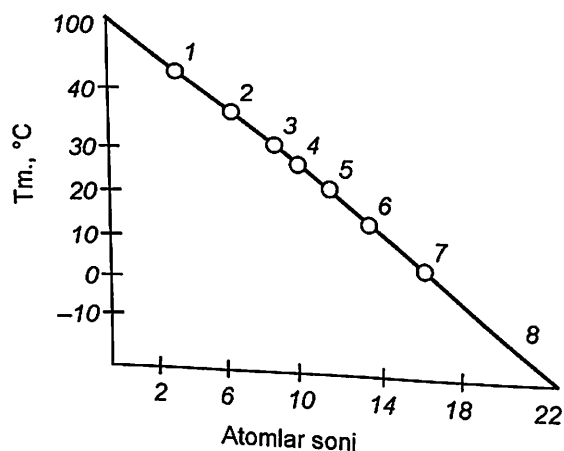
shiga ham bog'liqdir. Aytib o'tilgan omillarning roli polimer va plastifikatorning xiliga qarab turlicha bo'ladi.

Qutbli polimerga qutbli plastifikator ta'sir ettirilganda mikroqovushqoqlikning kamayishi makromolekulalararo ta'sirning kamayishi hisobiga boradi. Shuning uchun ham, S.N.Jurkovning molyar qism qoidasi plastifikatlanish jarayonining bir xususiy holi bo'lib, qutbli sistemalar uchungina xosdir. Agar sistema qutbli bo'lmasa yoki polyarligi kam bo'lsa, sistema mikroqovushqoqligi makromolekulalararo ta'sirning kamayishi hisobiga emas, balki yuqorida aytilganidek, fazoviy effekt hisobiga boradi. Bu hol qutbsiz yoki kam qutbli polimerlar shishalanish haroratining pasayishi plastifikatorning hajmiy konsentratsiyasi bilan to'g'ri chiziqli tenglamasi bilan bog'lanishga olib keladi:

$$\Delta T_{sh} = K\phi$$

bunda: ϕ — polimerdagi plastifikatorning hajmiy konsentratsiyasi;
 K — mazkur polimerga xos bo'lgan koeffitsiyent.

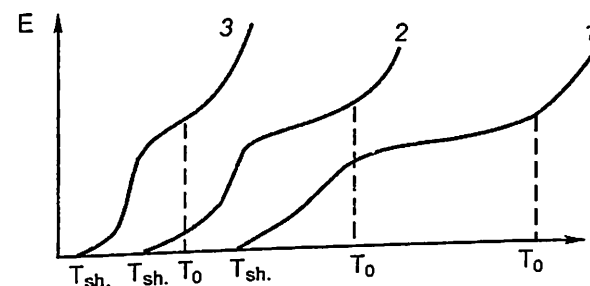
Bundan ko'rinadiki, polimerga bir xil hajmiy qismda qo'shilgan plastifikatorlar polimerning shishalanish haroratini bir xil kamaytiradi. Buni 7-rasmda keltirilgan amorf polimerning plastifikatlanishidan ko'rish mumkin.



7-rasm. Polivinil butiralning shishalanish harorati (T_{sh}) bilan plastifikator molekulasi zanjiridagi uglerod atomlari soni orasidagi bog'lanish:
 1 — oksalat kislotaning dietilefiri; 2 — oksalat kislotaning dibutil efiri; 3 — qahrabo kislotaning dibutil efiri; 4 — adinin kislotaning digeksil efiri; 5 — qahrabo kislotaning digeksil efiri; 6 — adipin kislotaning digeksil efiri; 7 — sebatsin kislotaning digeksil efiri; 8 — sebatsin kislotaning dioktil efiri.

Plastifikatlanish jarayonining molyar qism va hajmiy qism qoidalari plastifikatlanishning ikki umumiy hollarini olib qaraydi. Bu ikki qoidaga juda kam sonli sistemagina bo'ysunadi. Ammo ko'pchilik holatlarda polimerning plastifikatlanish mexanizmi bu qoidalardan chetlanadi, ko'pincha har ikkala mexanizm bir vaqtda sodir bo'ladi.

Endi plastifikatorning chiziqsimon polimer deformatsiyasiga ta'sirini ko'rib chiqamiz. Agar qayishqoq makromolekulali polimer plastifikatlansa, qayishqoqlik yanada oshadi, bu holat T_{sh} va T_0 ning kamayishiga olib keladi. 8-rasmda ko'rsatilganidek, polimerga plastifikator qo'shilishi bilan polimerning yuqori oquvchanlik holati quyi harorat tomon siljiydi va natijada bu holatning kengligi kamayadi.



8-rasm. Qayishqoq polimerlarning turli haroratdagi deformatsiyasiga plastifikatorlarning ta'siri:

1 — plastifikatorsiz polimer deformatsiyasi; 2, 3 — plastifikator qo'shilgan polimer deformatsiyasi.

Polimerdagi plastifikator miqdori ortib borishi bilan polimer qaytadan yuqori elastik holatga o'tadi; bu holat polimerning plastifikatlangan holatdan plastifikatoridagi eritmaga aylanganini bildiradi.

Agar makromolekula qattiq bo'lsa, polimerda plastifikator miqdori ortishi bilan sistemada yuqori elastiklik qaytadan namoyon bo'lmaydi yoki juda sezilarsiz namoyon bo'ladi. Bunda keyingi qo'shilayotgan plastifikator polimerni shishasimon holatdan oquvchan holatga o'tkazadi va natijada polimerning T_{sh} si kamayadi.

Ba'zi holatlarda polimer makromolekulasi qattiq bo'lishiga qaramay, unga qo'shilayotgan quyi molekulyar plastifikator yuqori elastik holatning yuzaga kelishiga sabab bo'ladi.

Qattiq zanjirli makromolekula plastifikatlanganda yuqori elastiklikning vujudga kelishi makromolekulaning funksional gruppallari bilan plastifikator o'rtasida kuchli bog' hosil bo'lishi natijasida polimer qayishqoqligining ortishi bilan tushuntiriladi. Shuning uchun ham,

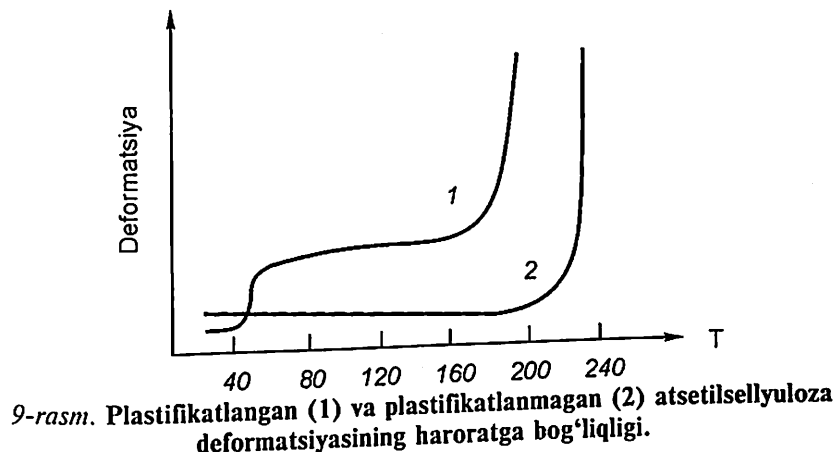
polimerga plastifikator qo'shilganda sistemada yuqori elastiklik holat qayta namoyon bo'ladi yoki bu holatning harorat chegarasi kengayadi. Plastifikatorning keyingi qo'shilishidan polimer makromolekulasining qayishqoqligi sezilardi ortmagani uchun yuqori elastik holat chegarasi kengaymaydi. Toza holda yuqori elastik holatga ega bo'lmaydigan polimerlarni plastifikatlab, yuqori elastik holat hosil qilish hamda shu asosda yuqori elastiklik harorati chegaralarini kengaytirish polimerlarni qayta ishlash texnologiyasi negizini tashkil etadi.

Shishasimon holatdagi polimerlarni plastifikatlash yo'li bilan elastik qilish mexanizmini ko'rib chiqamiz.

Makromolekulaning qayishqoqligi qancha katta bo'lsa, makromolekulalar kondensirlangan fazoda shuncha zich joylashadi va undan yasalgan buyumning egiluvchanligi kam bo'ladi. Masalan, kauчук va shunga o'xshash polimer makromolekulalari juda qayishqoq bo'lganligidan kondensirlangan fazoda shunday zich joylashadiki, bunday polimerlar shishasimon holatda mo'rt bo'ladi. Makromolekulalararo ta'sir etuvchi kuchlar qancha ko'p bo'lsa, ularning joylashishi shunchalik zich bo'lmaydi. Bunday polimerlarga sellyuloza va uning efirlari misol bo'ladi. Ulardan buyum tayyorlashda polimerni qayta ishlab, uning elastikligini oshirish katta ahamiyatga ega.

Polimerga plastifikator qo'shilganda makromolekulalar orasidagi o'zaro ta'sirlashish kuchlari kamayib, undagi bo'shliqlar plastifikator molekulalari bilan to'lib boradi va polimerning elastikligi ortadi. Ammo bundan har qanday quyi molekulyar modda qattiq zanjirli polimerga plastifikator bo'la oladi degan xulosa kelib chiqmaydi. Makromolekula, qayishqoqligini oshiradigan quyi molekulyar moddalar polimer elastikligini oshirish uchun ishlatilmaydi, chunki makromolekulalarning qayishqoqligi oshib ketganda molekulalar shunday zich joylashadiki, polimer shishasimon holatda (kondensirlangan fazo) mo'rt bo'lib qoladi. 9-rasmda atsetilsellyulozaning trifenilfosfat bilan plastifikatlanishi berilgan.

Bu moddaning elastik deformatsiyasi 20° dan 220°C gacha bir xil bo'lib, makromolekulaning ma'lum tartibdagi zichligiga to'g'ri keladi. Agar shunday atsetilsellyuloza 34 foizi trifenilfosfat bilan plastifikatlansa, elastik deformatsiyaning harorat chegarasi kengayadi (2-egri chiziq). Plastifikatlangan polimerning elastik deformatsiyasi 40°C gacha o'zgarib, undan keyin tez ortadi va 200° dan yuqorida qovushqoq-oquvchan holatga o'tadi.



Demak, plastifikator ta'sirida atsetilsellyulozaning qayishqoqligi va zichligi ortadi. Plastifikatlangan atsetilsellyuloza 40° dan past haroratda mo'rt bo'ladi.

Shunday qilib, polimerlarning plastifikatlanishida geometrik omillarning roli katta ekan.

Chiziqsimon amorf polimerlarning uch fizik holati

Biz yuqorida zanjirsimon makromolekulaning quyi molekulyar birikmalardan farqini ko'rib chiqdik. Endi polimer jismlarning xossalari ko'rib chiqamiz. O'z-o'zidan ravshanki, polimer molekulasini katta bo'lgani uchun ularning qaynash haroratlari juda yuqori bo'ladi. Shuning uchun, mavjud polimerlarning parchalanish harorati qaynash haroratidan past bo'lib, ularni gazsimon holatga o'tkazish mutlaqo mumkin emas. Demak, polimerlar yo qattiq holatda, yoki suyuq holatda bo'ladi. Qattiq polimer kristall yoki amorf holatda bo'lishi mumkin. Dastlab amorf polimerlar bilan tanishib chiqaylik.

Qattiq amorf polimerlar bir qator fizik xususiyatlari va tashqi ko'rinishi bilan oddiy shishaga o'xshab ketadi. Ular tiniq bo'lib, katta kuch ta'sirida biroz deformatsiyaga uchraydi, ma'lum sharoitda mo'rt bo'lib qoladi. Shuning uchun qattiq amorf polimerlar *shishasimon polimerlar* deyilib, polimerning bu fizik holati esa uning *shishasimon holati* deb ataladi. Suyuq (oquvchan) holatdagi amorf polimerlar o'zgina mexanik kuch ta'sirida shaklini qaytmas darajada o'zgartira oladi. Ularning hammasi amorf bo'lib, ko'p xususi-

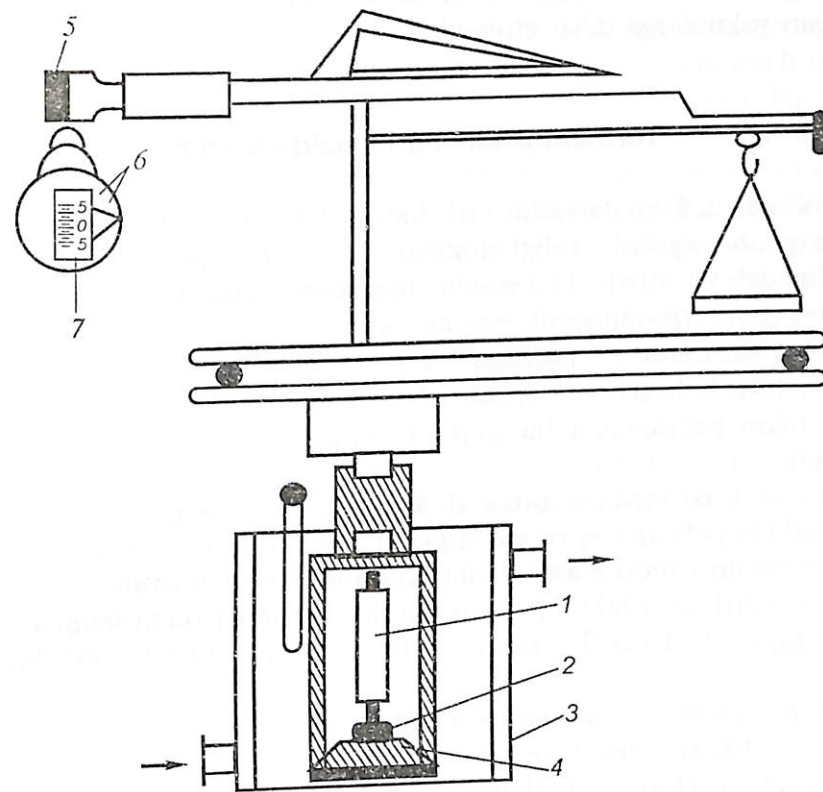
yatlari bilan oddiy suyuqliklarga o'xshaydi. Ammo oddiy suyuqliklarga qarama-qarshi o'laroq, yuqori molekulyar suyuqliklarning qovushqoqligi juda katta bo'ladi. Shuning uchun ham, polimerlarning oquvchan holati oddiy suyuqliklarning oquvchan holatidan farq qiladi. Polimerlarning bunday oquvchan holati *qovushqoq-oquvchanlik* deyiladi.

Amorf polimerlar yuqorida keltirilgan ikki holatdan tashqari oddiy jismlarda uchramaydigan uchinchi holatga ham ega. Bu holat polimerning *yuqori elastik holati* deyiladi. Yuqori elastak holatdagi polimerlar uncha katta bo'lmagan kuch ta'sirida juda katta qaytar deformatsiyaga ega. Bu holat polimerning qovushqoq-oquvchan holati bilan shishasimon holati orasida vujudga keladi.

Yuqori elastik holat to'g'risida keyinroq alohida to'xtalamiz. Ammo yuqori elastiklikning zanjirsimon molekula qayishqoqligi bilan bog'liq ekanligini eslatib o'tamiz. Shunday qilib, amorf polimerlar uchun uch fizik holat: shishasimon, yuqori elastaklik va qovushqoq-oquvchan holatlar xos bo'lib, yuqori elastiklik faqat polimerlardagina uchraydi. Bu holatlardan har birining o'ziga xos bir qator mexanik va fizik xususitlari bo'lib, texnikada ulardan foydalaniladi. Masalan, oddiy sharoitda shishasimon holatda bo'lgan polimerlar tola, lak, kinolentalar olish uchun ishlatilsa, yuqori elastik holatdagilari rezina sanoatida ishlatiladi. Nihoyat, polimerlar qayta ishlashdan oldin oquvchan holatga o'tkaziladi. Shuning uchun, shishasimon holatdan yuqori elastiklikka, undan qovushqoq oquvchanlikka o'tish haroratini o'rganish bilan amorf polimerlarning asosiy xususiyatlari aniqlanadi.

Bir holatdan ikkinchi holatga o'tish harorat oralig'ini tekshirish uchun V.A.Kargin termomexanik usul ishlab chiqdi. Bu usul doimiy mexanik kuch ta'siri ostida polimer deformatsiyasini katta harorat oralig'ida o'lchashga asoslangan.

10-rasmda Kargin tarozisining sxemasi berilgan. O'lchov asbobi sifatida analitik tarozi olinib, uning bir pallasini yuk (5) bilan almashirilgan. Bu yuk tomonga puanson (3) o'rnatilgan bo'lib, uning og'irligi tarozining ikkinchi pallasiga tosh qo'yib muvozanatga keltiriladi. Tabletkada holatidagi namuna puanson ostidagi ko'tariladigan stolchaga o'rnatiladi. Stolcha vint moslamalar yordamida puansonga tekkuncha ko'tariladi. Namuna qo'yilgan stolchaga latundan yasalgan quvur o'rnatilgach, unga sovutgich yoki isitgich moslamalar kiygiziladi. Odatda, harorat bir me'yorda ko'tariladi (tezligi 1 soatda 60°C bo'lishi kerak).



10-rasm. Kargin tarozisining sxemasi:

1 — ko'taruvchi stolcha; 2 — namuna solingan stakan; 3 — puanson; 4 — latundan yasalgan qobiq; 5 — tarozi pallasini tenglashtiruvchi kuch; 6 — oynacha; 7 — termopara.

Polimer deformatsiyasi har 3—5°C da aniqlab boriladi. Buning uchun, tarozi pallasidan toshlar oz-ozdan olib turiladi; muvozanat uchun, tarozi pallasidan toshlar olingach, og'irligi bilan namunani bosadi. Puansonning muvozanat holati o'lchab olingach, yana tosh olinadi, natijada puansonda qo'shimcha bosim vujudga keladi. Ma'lum vaqt (10—30 sek) dan keyin shu davr ichida puansonning namuna deformatsiyasi tufayli olgan yangi holati o'lchanadi. So'ngra tosh qaytadan tarozi pallasiga qo'yiladi, bunda puanson ko'tariladi. Puanson holati tarozi pallasiga qo'yiladi, bunda puanson ko'tariladi. Puanson holati tarozi shayinining burilish burham o'lchab olinadi. Puanson holati tarozi shayinining burilish burham o'lchab olinadi. Puansonning holatlari orasidagi chagini aniqlash bilan belgilanadi. Puansonning holatlari orasidagi farq namunaning ish haroratida berilgan kuch ta'siridagi deformatsiya miqdorini ifodalaydi. Deformatsiyani bu usulda o'lchashning

afzalligi shundaki, issiqlik ta'sirida asbobnint deformatsiyalanishi olingan yakunlarga ta'sir etmaydi.

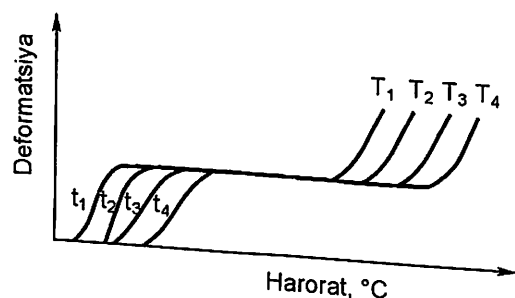
«Termomexanik egri chiziq» grafigi

Polimer deformatsiyasini turli haroratlarda o'lchab, uning haroratga qarab o'zgarish grafigi chiziladi. Bu grafik «termomexanik egri chiziq» deb yuritiladi. 11-rasmda chiziqsimon amorf polimer uchun xos bo'lgan termomexanik egri chiziq berilgan.

Quyi haroratda T_{sh} nuqttagacha deformatsiya oz va qaytar bo'lib, jism qattiq, holatda bo'ladi. Shartli ravishda T_{sh} (shishalanish harorati) bilan belgilangan bu oraliqda polimer shishasimon holatda bo'ladi.

Harorat ko'tarilishi bilan deformatsiyalanish ham asta-sekin ko'tarila boradi, qattiq va mo'rt jism yumshoq va elastik bo'la boradi. Bu oraliq yuqori elastik holat bo'lib, qaytar deformatsiyaga ega-dir va shartli ravishda T_o (oquvchanlik harorati) bilan belgilanadi. Shunday qilib, T_{sh} va T_o orasida polimer yuqori elastik holatda bo'lar ekan.

Harorat yana ko'tarilganda qaytmas deformatsiya — qovushqoq-oquvchanlik vujudga kelganligidan deformatsiya miqdori juda tez oshib ketadi. Harorat T_o dan yuqori bo'lganda polimer qovushqoq-oquvchan holatga o'tadi. Shunday qilib, chiziqsimon amorf polimer qizdirilgan shishasimon holatdan yuqori elastik holat orqali qovushqoq-oquvchan holatga o'tadi. Bir holatdan ikkinchi holatga o'tishda ma'lum harorat oralig'i mavjud bo'ladi. Bu oraliqlarning harorat shkalasidagi o'rni polimerning tuzilishi va kimyoviy tarkibigagina emas, balki berilayotgan mexanik kuch tezligiga ham bog'liqdir. 11-rasmda termomexanik egri chiziqqa ta'sir etuvchi kuch tezligi berilgan.

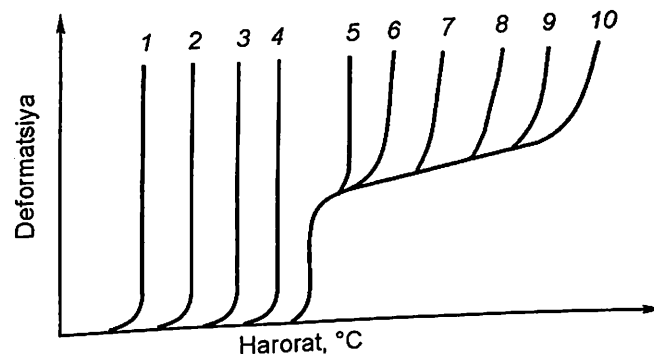


11-rasm. Termomexanik egri chiziqqa tashqi kuch chastotasi (F) ning ta'siri.

Bundan ko'rinadiki, yuqori haroratda ta'sir etuvchi kuch tez-tez takrorlanganda yuqori elastiklik va plastik deformatsiya namoyon bo'la boshlaydi. Shishalanish haroratining ta'sir etuvchi kuch tezligiga bog'liqligi bu haroratning fazaviy o'zgarish haroratlaridan tubdan farq qilishini ko'rsatadi. Fazaviy o'zgarishlar faqatgina termodinamik parametrlar (masalan, bosim) bilan belgilansa, amorf polimerlardagi fazaviy o'zgarish termodinamik parametrlar bilan emas, balki deformatsiyaning dinamik sharoiti bilan belgilanadi. Undan tashqari, amorf polimerlarning bir holatdan ikkinchi holatga o'tishi fazoviy o'zgarishlardagidek aniq haroratga ega bo'lmasdan, doimo harorat oralig'iga ($5-10^{\circ}\text{C}$) ega, ya'ni amorf polimerlarda bir fizik holatdan ikkinchisiga sakrab o'tish sodir bo'lmaydi.

Amorf polimerlarning bu uch fizik holatini o'rganishga kirishishdan oldin molekulyar og'irlikning T_{sh} va T_o ga ta'sirini hamda yuqori elastik holatning harorat oralig'ini tekshirib chiqamiz.

12-rasmda bir gomologik qatordagi chiziqsimon polimerlarning termomexanik egri chiziqlari keltirilgan. Bu gomologik qatorning quyi a'zolari (1—4-egri chiziqlar) faqatgina shishasimon holatda bo'ladi, boshqacha aytganda, ularning mexanik xususiyatlari quyi molekulyar amorf moddalar xususiyatiga o'xshash bo'ladi. Qatorning polimerlanish darajasi oshib borishi bilan polimerlarga xos bo'lgan elastiklik (4—10-egri chiziqlar) namoyon bo'ladi.



12-rasm. Bir gomologik qatordagi chiziqsimon amorf polimerlarning qovushqoq-oquvchan holatga o'tish haroratini polimerlanish darajasiga bog'liqligi.

12-rasmda keltirilgan egri chiziqlardan yana shuni ko'rish mumkin: quyi molekulyar amorf moddalarning T_{sh} va T_o lari bir-biriga juda yaqin joylashgan bo'lib, gomologik qatorda bu oraliqning o'sishi bir xil bo'ladi. Polimer moddalar uchun esa T_{sh} va T_o ning moleku-

lyar og'irlikka qarab o'zgarishi turlicha bo'ladi: molekulyar og'irlik ortishi bilan T_0 kattalashib borsa T_{sh} deyarli o'zgarmay qoladi. Bu quyidagi holatlar bilan bog'liq.

Oquvchanlik butun molekulaning siljishidan sodir bo'lgani uchun molekula uzunligi ortishi bilan T_0 ning ko'tirilishi tabiiydir. Yuqori elastik holat esa makromolekulaning qayishqoqligi, ya'ni makromolekula alohida qismlari — segmentlarining siljishiga bog'liq. Shuning uchun molekula uzunligi uning segmentidan kattalashgach, yuqori elastik holat haroratining vujudga kelishi molekulyar og'irlikka bog'liq bo'lmay qoladi, T_{sh} esa turg'un qoladi. Bundan segment qancha kichik bo'lsa, polimer uchun shishalanish harorati va yuqori elastik holat molekulyar og'irlik kamroq bo'lganda ham vujudga keladi degan xulosa kelib chiqadi. Demak, segment mazkur polimerning yuqori elastikligi namoyon bo'lgandagi molekulyar og'irlikiga teng ekan. Segment qiymatini topish uchun polimer fraksiyalarining alohida termomexanik egri chiziqlari olinadi. Undan koordinatalarga $T_0 - T_{sh}$ va polimerlanish darajasi qo'yilib, yangi egri chiziq chiziladi va hosil bo'lgan egri chiziq $T_0 - T_{sh} \rightarrow 0$ gacha ekstropolyatsiya qilinadi. Chiziqning ordinata o'qi bilan kesishgan nuqtasidan koordinata markazigacha bo'lgan masofa segment qiymatiga teng bo'ladi. Polimerlanish darajasi bilan ifodalangan segment qiymati orqali makromolekulaning qayishqoqligini ifodalash mumkin. Aytaylik, shu usul bilan topilgan poliizobutilen segmentining qiymati, ya'ni uning polimerlanish darajasi 20 ga teng, polivinilxlorid segmentining qiymati esa 100—150 ga teng bo'lsin. Bundan poliizobutilen makromolekulasining polivinilxlorid makromolekulasiga nisbatan qayishqoqligini, ya'ni polivinilxlorid makromolekulasining qattiqligi sababini bilish mumkin.

12-rasmda keltirilgan termomexanik egri chiziq, ma'lum darajada ideallashtirilgan. Aslida esa polimerning termomexanik egri chizig'i zanjirsimon molekula zvenolarining kimyoviy tarkibi va tuzilishiga qarab o'zgaradi. T_{sh} va T_0 larning qiymati bir-biridan keskin farq qilishi mumkin. Shuning uchun ham, ikki, hatto, bir fizik holatda bo'lgan polimerlar uchrab turadi. Masalan, parchalanish harorati shishalanish haroratidan yuqori, ammo oquvchanlik haroratidan past bo'lgan polimer qizdirilsa, u yuqori elastik holatga o'tadi, lekin uni qovushqoq-oquvchan holatga o'tkazib bo'lmaydi, chunki u endi ortiqcha qizdirilsa, parchalanib ketadi. Bunday polimerlarga poliakrilonitril, polivinilxlorid, polivinilspirt va boshqalar misol bo'la oladi. Polimer zanjirining qattiqligi juda katta bo'lsa, polimerning T_{sh} si shu qadar

yuqori bo'ladiki, u qizdirilganda yuqori elastik holatga o'tmasdanoq parchalanib ketadi. Nitrotsellyuloza va sellyulozaning bir qator efilari faqat shishasimon holatdagina mavjud bo'ladi. Shunday qilib, hamma polimerlar uchun ham shishasimon holat mavjuddir.

Polimerlarning shishasimon holati

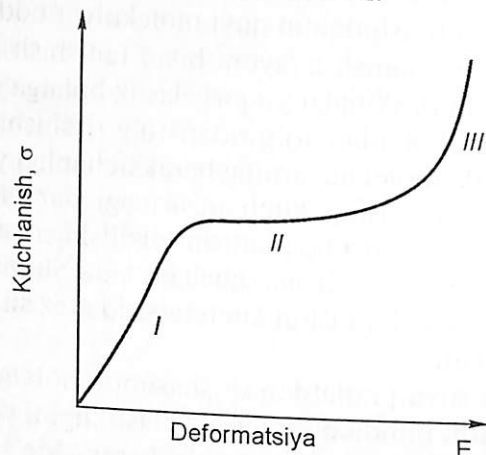
Polimer shishalar quyi molekulyar shishalardan farq qilib, tashqi kuch ta'sirida yaxshi deformatsiyalana oladi. Polimer shishalarning bu xususiyatini tushunish uchun quyi molekulyar oddiy moddalar va polimerlarning shishalanish jarayoni bilan tanishish zarur.

Quyi molekulyar birikmalar yuqori elastik holatga ega bo'lmaganligidan, oquvchan holatdan to'g'ridan-to'g'ri shishasimon holatga o'tadi va bu holatda molekulalarning harakatchanligi yo'qoladi. Natijada molekulalarning tashqi kuch ta'siridagi har qanday o'rin almashinishi ularning o'zaro bog'lanishi buzilishiga va demak, material butunligining saqlanmasligiga sabab bo'ladi. Shuning uchun ham, quyi molekulyar shishalar tashqi kuch ta'sirida tez sinib ketadi, ya'ni u juda mo'rt bo'ladi.

Polimerda esa suyuq holatdan shishasimon holatga yuqori elastik holat orqali o'tiladi; bunda polimer o'z elastikligini yo'qotishi uchun uning qayishqoqligi butunlay yo'qolishi kerak. Ma'lum bo'lishicha, uning qayishqoqligi butunlay yo'qolishi kerak. Ma'lum bo'lishicha, polimerning shishalanishi uchun makromolekula zvenolari hammasi emas, balki ma'lum qismigina o'z harakatchanligini yo'qotishi kerak. Darhaqiqat, harakatchanligini yo'qotgan zvenolarning uzunligi segmentlar qiymatidan kichik bo'lsa, molekulaning qayishqoqligi yo'qolib, polimer shishasimon holatga o'tadi. Ammo bunda ba'zi zvenolar harakatda bo'ladi. Ko'pchilik molekulalar harakatchanligini yo'qotgan bo'lsa ham ba'zilar harakatda bo'ladi. Natijada polimer shisha g'ovaksimon joylashishga ega bo'ladi. Shuning uchun, polimer shishalar quyi molekulyar shishalar kabi mo'rt bo'lmay, biroz bo'lsa ham elastik bo'ladi. Qayishqoq va qattiq zanjirli ikki polimerni sohashtiramiz. Zanjirsimon molekula qancha qayishqoq, ya'ni segment qiymati qancha kichik bo'lsa, harakatchanligini yo'qotgan zvenolarning soni shuncha ko'p bo'lishi lozim. Shuning uchun, molekula qancha elastik bo'lsa, shishasimon holatda polimer molekulalari shuncha zich joylashadi, ya'ni polimer shuncha mo'rt bo'ladi. Qattiq zanjirli molekulaga ega bo'lgan polimerda molekulaning qattiqligi oshgach, harakatchanligini yo'qotgan zvenolar soni kamayib, polimerning g'ovakligi ortadi, ya'ni mo'rtlik kamayadi.

Agar shunday qattiq molekulyar polimer, masalan, polimetilmetakrilat shishasimon holatda katta kuch bilan cho'zilsa, polimer o'z shaklini ko'p marta o'zgartira oladi.

Polimetilmetakrilatning cho'zilish egri chizig'i 13-rasmda keltirilgan. Polimetilmetakrilat hamma qattiq moddalar kabi tashqi kuch ta'sirida avval kam cho'ziladi, lekin kuch ortib borishi bilan shishasimon namuna ham uzaya boradi. So'nggi, ya'ni uchinchi bosqichda uzilish sodir bo'ladi. Polimerning bu bosqichidagi mexanik xususiyati qattiq moddalarniki kabi bo'ladi.



13-rasm. Shishasimon holatdagi polimetilmetakrilatning cho'zilish grafiqi.

Birinci va uchinchi bosqichlarda sodir bo'layotgan cho'zilish ta'sir kuchi olinishi bilanoq yo'qoladi.

Ikkinchi bosqichdagi cho'zilish esa ta'sir kuchi olinishi bilan deyarli o'zgarmadi. Shuning uchun, bu hodisaga qaytmas deformatsiya deb qarash mumkin. Ammo aslida bu qaytar deformatsiyadir, agar namuna T_{sh} haroratdan yuqorida cho'zilgan bo'lsa, ta'sir kuchi olinishi bilan u o'z shaklini qayta egallay oladi.

Bu jarayonning molekulyar mexanizmi quyidagicha. Shishasimon holatda polimer molekulasi ayrim zvenolari ma'lum darajada siljishini yuqorida aytib o'tgan edik. Ammo zvenolarning harakat tezligi muhit qovushqoqligidan juda kichikdir. Tashqi kuch ta'sirida bu harakat birmuncha tezlashadi va nihoyat, tashqi kuch ortishi bilan qayishqoq molekulalarning o'rin almashinishlari tezlashadi. Zanjirsimon molekulaning ma'lum qismigina harakatlanadi. Natijada molekulalararo masofa o'zgarmaydi va namuna uzilmasdan qoladi.

Shunday qilib, polimerning shishasimon holatdagi elastikligi zanjirsimon molekulaning bir-biriga nisbatan siljishiga, o'rtacha masofaning o'zgarishiga emas, balki qayishqoq zanjirsimon molekulaning shakl o'zgarishiga bog'liq bo'ladi. Zanjirsimon molekulaning shakl tashqi kuch ta'sirida o'zgarganligidan shishasimon holatdagi polimer o'z-o'zidan deformatsiyalanmaydi, ya'ni majburan deformatsiyalanadi. Agar tashqi kuch berilmasa, makromolekula shishalanish haroratidan pastda deformatsiyalanmaydi, chunki molekulalararo ta'sir natijasida shishasimon holatda molekulalar tyrli shaklga o'ta olmaydi.

T_{sh} dan yuqori haroratdagina molekula harakatchan bo'ladi va, shuning uchun ham, tashqi kuch ta'sirida vujudga kelgan shakl o'zgarish kuch olib tashlangach yo'qoladi. Agar polimerning shishasimon holatdagi pishiqligi qaytadan shishasimon tuzilish hosil qilish uchun kerak bo'ladigan kuchdan ko'p bo'lsa, polimerda majburiy deformatsiya namoyon bo'ladi; bordi-yu, polimerning pishiqligi haligi kuchdan kam bo'lsa, tashqi kuch ta'sirida vujudga keladigan majburiy deformatsiya namoyon bo'lguncha polimer namunasi uzilib ketadi. Harorat pasayishi bilan issiqlik harakati kamayib boradi va, shuning uchun, majburiy deformatsiyani vujudga keltiradigan kuch miqdori ortib boradi.

Harorat yetarli darajada quyi bo'lganda ta'sir qiluvchi tashqi kuch miqdori polimerning pishiqligidan ortib ketadi, natijada shishasimon holatdagi polimer namunasida majburiy deformatsiya vujudga kelmaydi, ya'ni namuna biroz cho'zilsa ham uzilib ketadi.

Polimer ozgina cho'zilganda deformatsiyalanish qobiliyatining yo'qolishi, ya'ni uzilish harorati polimerning mo'rtlik harorati (T_m) deyiladi. Bu harorat shishasimon holatni mo'rt va mo'rt emas holatlarga ajratadi. Mo'rtlik haroratining nimalarga bog'liqligini ko'rib chiqamiz. T_{sh} avvalo, zanjirsimon molekulaning qayishqoqligiga bog'liqdir. Haqiqatan, agar polimer makromolekulasi qayishqoqligi katta bo'lsa, sovutish vaqtida molekulalar o'z tartiblarini tez o'zgartirib, zich struktura hosil qiladilar. Bunday strukturali molekulaning deformatsiyalanishi uchun shunday katta tashqi kuch kerak bo'ladiki, polimer bunday kuch ta'siridan egilish yoki cho'zilishga ulgurmay uzilib ketadi. Bunday polimerlarda (tabiiy kauchuk, polizobutilen) T_m deyarli T_{sh} ga teng bo'ladi, ya'ni mo'rt bo'lmagan holat bo'lmaydi.

Polimer molekulasi qayishqoqligi kam bo'lsa, molekulalar shishasimon holatda «g'ovak» struktura hosil qiladi. Bunday poli-

mer shishalarning bir tomondan, qattiqligi kam bo'lsa, ya'ni u elastik bo'lsa, ikkinchi tomondan, g'ovak joylashgan segmentlar orasidagi ta'sir kam bo'lganligidan majburiy elastik deformatsiyaga ega bo'ladi.

Zanjirsimon qattiq polimerlarda, masalan, amorf polimetilmetakrilat, polietilentereftalatda mo'rtlik harorati shishalanish haroratidan ancha past bo'ladi va, shuning uchun, mo'rt bo'lmagan holat harorati bir necha o'n gradusga teng bo'ladi.

Yana shuni qayd qilish zarurki, polimerning mo'rtlik harorati namunaga qo'yiladigan kuchga va bu kuchning berilish tezligiga ham bog'liqdir. Namunaning cho'zilishi va ta'sir kuchining miqdori qancha kam bo'lsa, mo'rt holatdagi namuna shuncha past haroratda uziladi. Shuning uchun ham, ko'pincha, bir polimer uchun har xil usulda aniqlangan T_m bir-biridan keskin farq qiladi.

Polimerlarning yuqori elastik holati

Polimerlarning nazariy va amaliy jihatdan muhim ahamiyatga ega bo'lgan yuqori elastik holati quyidagi xususiyatga ega bo'lgan polimerlardagina sodir bo'ladi. Deformatsiyaning asosiy qonuni *Guk qonunidir*. Ushbu qonunga asosan nisbiy deformatsiya kuchlanishga to'g'ri proporsionaldir.

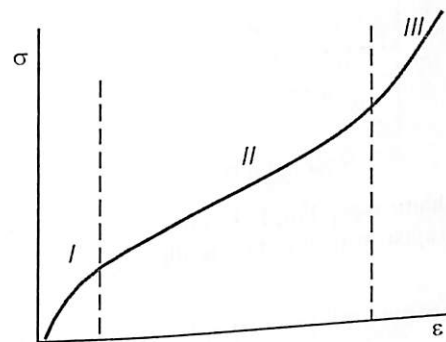
1. Deformatsiya chegarasi keng bo'lishi shart. 2. Boshlang'ich modul qiymati kam ($2-20 \text{ kg/sm}^2$) bo'lishi hamda u, avval kamayib, keyin boshlang'ich qiymatga nisbatan bir necha yuz marta oshib ketishi kerak. 3. Deformatsiya chegarasi katta bo'lganda egiluvchanlik moduli mutlaq (absolyut) haroratga to'g'ri chiziqli bog'liq bo'lishi shart.

Bu xususiyatlar boshqa sistemalarga xos bo'lgan xususiyatlardan tubdan farq qilganligi sababli, yuqori elastik holatni moddaning alohida o'ziga xos holati deb qarash kerak. Darhaqiqat, polimer yuqori elastik holatda sezilarli darajada deformatsiyaga uchraydi. Shuning uchun uni shishasimon qattiq modda deb bo'lmaydi. Polimer bu holatda qaytar oquvchanlikka ega emas, tashqi kuch bo'lmaganda ma'lum shaklga ega, demak, u oquvchan suyuq modda emas. Undan tashqari, elastiklik modulining harorat oshishi bilan ko'tarilishi yuqori elastik holatdagi polimerlarning gazlarga o'xshashligini ko'rsatadi. Polimerlarning yuqori elastiklik holatdagi bunday xususi-

yatlari zanjirsimon makromolekulaning qayishqoqligidan vujudga keladi.

Muvozanat holatida alohida zvenolarning murakkab tebranma-aylanma harakati natijasida polimer makromolekulalari har xil shaklda, ko'pincha, betartib o'ralgan chigal o'ram shaklida bo'ladi. Molekula tashqi kuch ta'sirida to'g'rilanayotganda zvenolarning tebranma harakati tashqi kuchga qarshilik qilib, deformatsiyaga qarshi kuch vujudga keladi.

Shunday qilib, makromolekulaning qayishqoqligi yuqori elastik deformatsiyaning sodir bo'lishiga sabab bo'ladi. Qattiq zanjirli hamda to'rsimon makromolekulalarda qayishqoqlik juda kam bo'ladi va polimer yuqori elastik holatga o'ta olmaydi. Demak, makromolekulaning qayishqoqligi polimerni o'z-o'zidan yuqori elastik holatga o'tishiga olib kela olmaydi. Bunda elastiklik xususiyatini namoyon qiladigan jarayonlar tezligi ham ahamiyatga ega. Muzlatilgan kau- chuk molekulalari chigallashib ketgan o'ram holatida bo'ladi; tashqi kuch ta'sirida ular haddan tashqari sekin to'g'rilanadi (chunki muzlatilgan kauchuk katta qovushqoqlikka ega). Amaliy jihatdan bunday amorf polimerlarni elastik holatga o'tkazib bo'lmaydi. Shunday qilib, polimerlarning elastikligi bir tomondan makromolekula qayishqoqligiga va ikkinchi tomondan, polimerga elastiklik beruvchi kuch ta'siri tezligiga bog'liq bo'ladi (14-rasm).

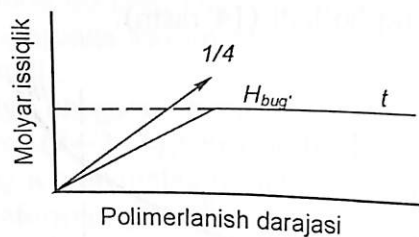


14-rasm. Yuqori elastik holatdagi polimer cho'zilish deformatsiyasining kuchlanishga bog'liqligi.

Polimerlarning qovushqoq-oquvchan holati xossalari

Polimerlarning bu holati juda katta ahamiyatga ega. Plastmasadan biror buyum tayyorlanmoqchi bo'lsin, plastmassa shu holatga o'tkaziladi. Kauchukka qo'shiladigan har xil to'ldirgich, stabilizator va shu kabi moddalarning kauchuk bilan yaxshi va bir tekisda aralashishi uchun ular bir-biriga qarama-qarshi aylanayotgan ikki baraban orasida qovushqoq-oquvchan holatga o'tkaziladi. Shu sababli polimer moddalarning qovushqoq-oquvchan holatida ro'y beradigan hamma jarayonlar bilan tanishib chiqish zarur.

Polimerlarning qovushqoq-oquvchan holatining ham o'ziga xos xususiyatlari bor. Bu xususiyatlar makromolekulaning chiziqsimon tuzilishiga bog'liq (15-rasm). Quyi molekulyar suyuqliklar oqish vaqtida molekulalarning issiqlik harakati tufayli suyuqlik molekulalari bir joydan ikkinchi joyga ko'chadi. Bunday ko'chish sodir bo'lishi uchun molekulaning atrofidagi molekulalar bilan bo'lgan munosabatini yo'qotish hamda molekulaga oshiqcha energiya berishga aktiv energiya kerak bo'ladi. Tajribalarning ko'rsatishicha, quyi molekulyar suyuqliklarning bug'lanish issiqligi (H_b) bilan qovushqoq-oquvchanlikning aktivlik energiyasi (H) orasida ma'lum bog'lanish mavjud: $u H_b = 4H$.



15-rasm. Qovushqoq-oquvchan holatning aktivlanish energiyasi bilan polimerlanish darajasi orasidagi bog'liqlik. H_{bug} — bug'lanish issiqligi.

Agar biror polimerning gomologik qatori uchun bug'lanish issiqligi bilan qovushqoq-oquvchanlikning aktivlik energiyasi aniqlansa, keltirilgan tenglik shu gomologik qatorining boshlang'ich a'zolari uchuniga to'g'ri bo'ladi. Polimerlanish darajasi ortib borishi bilan bu tenglik buziladi va qovushqoq-oquvchanlikning aktivlik energiyasi bug'lanish issiqligining 1/4 qismidan ancha kichik bo'ladi. Molekulyar og'irlik kattalashgandan keyin qovushqoq-oquvchanlikning aktivlik energiyasi polimerlanish darajasiga bog'liq bo'lmay qoladi. Bu holat makromolekula oqish jarayonida bir joydan ik-

kinchi joyga ko'chmasligi, aksincha, butun makromolekula ko'chishi o'rniga uning qayishqoq qismigina ko'chishi bilan tushuntiriladi. Makromolekulaning to'la siljishi esa uning ayrim qismlari harakatlarning juda ko'p marta takrorlanishi natijasida sodir bo'ladi. Yuqorida aytilganlar asosida qovushqoq-oquvchanlikning aktivlik energiyasi qiymati yordamida makromolekula biror qismining erkin harakatini — segment harakatini aniqlash va demak, makromolekula qayishqoqligi qiymatini aniqlash mumkin. Ma'lumki, qovushqoq-oquvchanlikning aktivlik issiqligi qancha ko'p bo'lsa, segment shuncha katta va makromolekulaning qayishqoqligi shuncha kam bo'ladi.

Polimer makromolekulasining zanjirsimon tuzilishi ham polimerning oqishi vaqtida ro'y beradigan deformatsiyaga ta'sir qiladi. Polimer oqayotganda qayishqoq makromolekulalar to'g'rilanadi. Shuning uchun, modda oqishida vujudga keladigan va bu jarayon uchun xos bo'lgan qaytar deformatsiya polimerlar oqishida yuqori elastik deformatsiya bilan birga vujudga keladi.

Polimer oqayotganda makromolekulalar shaklining o'zgarishi qovushqoq-oquvchanlik qonuniyatlaridan birmuncha chetlashishga sabab bo'ladi. Quyi molekulyar suyuqliklarning oqishi Nyutonning oqish qonuniga bo'ysunadi, ya'ni qovushqoqlik oqish jarayonida turg'un bo'ladi, polimerlar qovushqoqligi esa doimo o'zgarib boradi, binobarin, Nyuton qonuniga bo'ysunmaydi. Makromolekulalar qancha ko'p to'g'rilangan bo'lsa, polimer shunchalik qovushqoq bo'ladi, chunki to'g'rilangan molekulalarning qovushqoqligi chigallashib ketgan molekulalarnikidan katta bo'ladi. Makromolekulalar to'g'rilanib bo'lgandan so'ng, polimer moddasining oquvchanligi yo'qoladi. Polimerlardan izotermik sharoitda parda va tola kabi mahsulotlar olish ham shu xususitga asoslangan. Darhaqiqat, agar parda yoki tola kabi mahsulotlarda makromolekula oquvchan bo'lsa, bu mahsulotlar pishiq bo'ladimi degan savol tug'iladi. Parda yoki tolada ma'lum oqish ro'y beradi, bu mahsulotning ba'zi yerini yo'g'onlashishga olib keladi-yu, lekin uning yirtilishiga yo'l qo'ymaydi. Agar parda yoki tola bir tekisda bo'lmasa, uning qalin joylarida oqish jarayoni davom eta beradi; bu hol ham mahsulot butunligiga halal bermaydi. Mahsulotning qalin joyida quyi molekulyar suyuqlik bo'lishidan va uning qovushqoqligi turg'unligidan undan parda yoki tola olib bo'lmaydi. Parda yoki tola olish uchun shu qismlarning haroratini ko'tarish kerak, buning uchun esa suyuqlikning qovushqoqligi ancha yuqori bo'lishi lozim. Masalan, oddiy shishadan tola

olishda, shishaning ingichka qismi tezda sovib cho'zilishdan to'xtasa, uning yo'g'onroq yeri cho'zilishda davom etadi. Polimer mahsulotlarning oqish vaqtida qovushqoqligi ortishi natijasida harorat o'zgarimganda ham oqish-cho'zilish jarayoni uning hamma qismida bir xil boradi.

Aytilganlardan tashqari, polimerlarda kimyoviy oqish ham mavjud. Polimer qovushqoqligi juda katta bo'lsa, oqish vaqtida makromolekulaning harakati qiyinlashadi va natijada makromolekula mexanik kuchlanishga ega bo'ladi. Mexanik kuchlanish ta'sirida makromolekulaning ayrim kimyoviy bog'lari uzilib, radikallar hosil bo'ladi. Hosil bo'lgan radikallar segmentlarga nisbatan tezroq va erkinroq harakatlanadi hamda qovushqoqligi kam bo'ladi. Radikallar aktiv bo'lgani va tez harakatlanishi sababli o'zaro birikib, boshqa xil makromolekulalar hosil qiladi.

Polimerlarning kimyoviy oqish mexanizmi ana shulardan iborat. Polimerlarning yuqorida ko'rib o'tilgan oqish mexanizmining ikkalasi ham bir vaqtda sodir bo'ladi, ammo ularning nisbatlari bir xil bo'lmaydi. Bu nisbat polimerning qayishqoqligiga bog'liqdir. Agar polimerning qovushqoqligi uncha katta bo'lmasa, makromolekula oqish vaqtida uzilmaydi va demak, kimyoviy oqish bo'lmaydi. Polimer qovushqoqligining ortishi bilan esa polimerda kimyoviy oqish ko'proq sodir bo'ladi.

Relaksatsiya hodisalari. Ma'lum vaqt orasida muvozanatga keluvchi jarayonlar *relaksatsion jarayonlar* deb ataladi. Muvozanat holatdagi sistemaga tashqi kuch ta'sirini ko'rib chiqamiz. Tashqi kuch (mexanik kuch, magnit, elektr) ta'sirida bunday sistema yangi holatga o'tadi. Agar boshlang'ich muvozanat keyingi muvozanat holatga bir zumda o'tsa, bunday sistemaning muvozanat holati buzilmaydi, bino-barin, muvozanat holatining o'zgarishi tashqi kuch o'zgarishidan orqada qolmaydi. Ammo barcha real holatlarda boshlang'ich holatdan keyingi holatga o'tish uchun ma'lum vaqt talab qilinadi.

Agar o'tish vaqti tashqi kuchning ta'sir qilish vaqtidan katta bo'lsa, boshlang'ich va oxirgi muvozanat holatlaridan tashqari yana muvozanatda bo'lmagan oraliq holatlar bo'ladi. Bu holda sistema turli vaqtlarda turli xossalarga ega bo'lib, relaksatsion hodisalar kuzatiladi.

Quyi molekulyar suyuqliklarga elektr yoki tashqi mexanik kuch ta'sir ettirilsa, suyuqlikdagi molekulaning joylashish zichligi va orientatsiyasi o'zgarishi mumkin. Molekula bu o'zgarishlarda suyuqlikning kichik hajmlarida qaytadan joylashadi. Qayta joylashishning

har bir aktida uncha ko'p bo'lmagan, bir-biriga yondoshgan molekulalar qatnashadi.

Molekulalararo ta'sir kuchi va molekula hajmining kichikligidan bu qayta joylashishlar normal haroratda juda tez boradi, shuning uchun, oddiy suyuqliklardagi relaksatsion jarayonlar 10^{-2} — 10^{-6} sekund ichida sodir bo'ladi. Bu esa kuzatish vaqtidan birmuncha kam, shuning uchun, quyi molekulyar suyuqliklardagi relaksatsion jarayonlar odatda sezilmaydi. Ammo harorat pasayishi bilan molekulyar qayta joylashish tezligi keskin kamayadi va sistemaning kuzatish vaqtini o'lchash mumkin bo'ladi. Agar bunda kristallanish sodir bo'lmasa, relaksatsion hodisalar juda yaxshi kuzatiladi.

Suyuqliklar kuchli sovitilsa, qattiq shishasimon holatga o'tadi, ularda molekulyar qayta joylashish juda sekin borganligidan sistemaning relaksatsiya vaqti juda katta bo'ladi. Shunday qilib, quyi molekulyar suyuqliklardagi relaksatsion hodisalar, asosan, ularning shishalanish harorati oralig'ida ro'y beradi.

Yuqorida aytilganlardan shu narsa kelib chiqadiki, suyuqliklardagi molekulyar qayta joylashishning tezligi, qovushqoqlikdagi kabi, o'zapo ta'sir bilan issiqlik harakatining nisbati orqali aniqlanadi. Suyuqlikning qovushqoqligi qancha katta bo'lsa, bunga to'g'ri keluvchi relaksatsion hodisa shunchalik sekin bo'ladi, ya'ni relaksatsiya vaqti shuncha katta bo'ladi.

Relaksatsiya vaqtining molekulyar og'irlikka bog'liqligini ko'rish qiyin emas, molekula qancha uzun bo'lsa, molekulyar qayta joylashish shunchalik sekin sodir bo'ladi. Tabiiyki, juda uzun molekula va katta qovushqoqlikka ega bo'lgan polimerlarda relaksatsiya vaqti juda katta bo'lishi lozim.

Makromolekulalar elastikligi tashqi kuch ta'sirida ularning qayta joylashishi makromolekula ayrim qismlarining siljishi orqali ro'y berishiga olib keladi. Bu qismlar butun makromolekulaga qaraganda tezroq siljiydi, namunada juda ko'p oddiy relaksatsion hodisalardan tashkil topgan turli murakkab relaksatsion jarayonlar kuzatiladi.

Molekula kichik qismlarining qayta joylashishi kichik relaksatsion vaqtni, katta qismlari yoki butun molekula ko'p relaksatsion vaqtni talab etadi.

Relaksatsiya hodisalarini, ayniqsa polimer materiallarning mexanik xossalari o'rganishda kuzatish mumkin. Agar lenta shaklidagi polimerni cho'zsak, uning ko'ndalang kesimi ingichkalashib, uzunligi sekin-asta ortadi. Polimerning kuch ta'sirida sekin-asta uzayish jarayoni bir necha oy davom etishi mumkin.

Rasmdan ko'rinib turibdiki, birinchi holda cho'zilish vaqt birligi ichida chegarasiz o'sib boradi, ammo nisbiy cho'zilish tezligi biror o'zgarmas qiymatga intiladi. Tarmoqlangan polimer aniq bir chegaraga qadar cho'zilib boradi. Tajribaning ko'rsatishicha, ta'sir etuvchi kuch qanchalik ko'p va polimerning tarmoqlanganligi qanchalik kam bo'lsa, bu cho'zilish chegarasi shunchalik katta bo'ladi. Bu hodisa ancha ilgari aniqlangan bo'lib, *siljувchanlik* deb ataladi. Elastik siljish hodisasining haroratga bog'liqligi ham o'sha vaqtda aniqlangan.

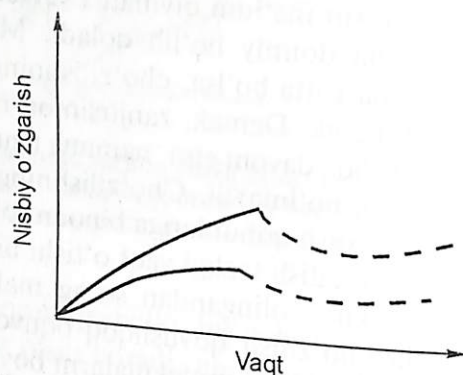
Elastik molekulalarning qayta joylashish tezligi faqat mexanik kuchlanish qiymatiga bog'liq bo'lmay, balki o'zapo ta'sir bilan issiqlik energiyalari nisbatiga ham bog'liq. Harorat ko'tarilishi bilan issiqlik harakatining energiyasi oshadi, bu elastik molekulalarning siljishini tezlashtiradi. Harorat ortishi bilan elastik siljish tezlashadi, harorat kamayishi bilan esa siljish kamayadi, hatto sira sezilmasligi mumkin. Chiziqsimon polimerning burilgan molekulasini to'g'rilovchi va molekulaning bir-biriga nisbatan siljishiga intiltiruvchi doimiy mexanik kuch hamda issiqlik harakati ta'sirida ma'lum vaqtdan keyin

Haqiqatan, nisbiy cho'zilish tezligi vaqt o'tishi bilan doimiy qiymatga intiladi. Tashqi kuch olingandan so'ng makromolekulalarining siljishi natijasida cho'zilish qovushqoq-oquvchanlik holatida o'zgarib qoladi, chunki siljigan molekulalarni boshlang'ich holatga qaytaradigan kuch yo'q. Boshqacha qilib aytganda, qovushqoq-oquvchanlik orqaga qaytmaydigan shakl o'zgarishining hosil bo'lishiga olib keladi.

17-rasmda doimiy kuch ta'siridagi va kuch olingandan keyingi nisbiy uzayishning vaqt bilan o'zgarishi ko'rsatilgan. Namunaning mexanik kuch olingandan keyingi qisqarishidagi relaksatsion jarayon ta'siridan keyingi nisbiy uzatish *elastiklik* deb ataladi, chunki ikkala holda ham issiqlik harakati natijasida yuzaga keluvchi deformatsiya muvozanatga keladi.

17-rasmdan yana shu narsa ko'rinib turibdiki, tarmoqlangan polimer makromolekulalari bir butun to'rdan iborat bo'lganligi sababli siljiy olmaydi va qovushqoq-oquvchan holatga ega bo'lmaydi. Ulardagi cho'zilish faqat panjaradagi chiziqsimon molekulalarning

to'g'rilanishi asosida sodir bo'ladi. Shuning uchun, issiqlik harakati ta'siridagi burilish bilan kuchlanish ta'siridagi to'g'rilanish orasida muvozanat hosil bo'lgandan so'ng namunaning keyingi deformatsiyanishi to'xtaydi va cho'zilish doimiy bo'lib qoladi, ya'ni muvozanatda kuchlanish holati sodir bo'ladi. Ta'sir etuvchi kuch olingach, uzayish asta-sekin nolga yaqinlashadi, chunki panjaraning chiziqsimon qismi yana burilib oladi va boshlang'ich konformatsiyaga qaytib keladi.



17-rasm. Amorf polimerlarning doimiy kuch ta'sirida nisbiy uzayish grafigi (kuch olingandan keyingi o'zgarish punktir chiziq bilan belgilangan):
1 — chiziqsimon polimer; 2 — to'rsimon polimer.

Kuchlanish va vaqt orasidagi bog'lanish. Agar polimer namunasi qandaydir ma'lum uzunligacha tez cho'zilsa, shu uzunlikni saqlab turuvchi doimiy mexanik kuchlanish vaqt o'tishi bilan asta-sekin kamayib boradi. Namuna tez cho'zilganda zanjirsimon makromolekulalar to'g'rilanishga yoki kuch ta'sirida biri ikkinchisiga nisbatan siljishga sira ham ulgurmaydi. Cho'zilish faqat zanjirsimon molekullarning to'g'rilanishi hisobigagina bormay, balki zarrachalar orasidagi masofaning o'zgarishi hisobiga ham boradi, yani cho'zilish kristall deformatsiyasidagi kabi sodir bo'ladi.

Polimer qanchalik tez cho'zilsa, zanjirsimon molekullar shunchalik kam to'g'rilanadi, atomlar orasidagi masofa hisobiga boradigan deformatsiya esa shunchalik ko'p bo'ladi. Shunday qilib, elastik moduli deformatsiya tezligiga bog'liq, ya'ni deformatsiya tezligi ortishi bilan u ortib boradi.

Agar namuna cho'zilgandan so'ng ham kuch ostida qoldirilsa, issiqlik harakati ta'sirida sekin-asta to'g'rilanishi va elastik holdagi zanjirsimon molekullarning siljishi ro'y beradi. Kuch uzoq vaqt

ta'sir ettirilsa, makromolekulalarning siljishi sezilarli darajada bo'lib, qovushqoq-oquvchanlik ro'y beradi. Natijada mazkur uzunlikni saqlash uchun zarur bo'lgan kuchlanishning qiymati kamaya boshlaydi. Bunda, asta-sekin atomlar orasidagi boshlang'ich masofa, ya'ni namunaning boshlang'ich hajmi tiklana boshlaydi.

Zanjirsimon molekullarda yuz beradigan qayta joylashishlar qaytmas deformatsiya natijasidir. Kuchlanish relaksatsiyasi jarayoni natijasida polimer modda bir shakldan ikkinchi shaklga oqib o'tadi. Agar kuchlanish relaksatsiyasi tamom bo'lishidan oldinroq namunaga berilayotgan kuch olinsa, namuna qisman o'zining boshlang'ich shakliga qaytib keladi. Kuchlanish relaksatsiyasi qancha uzoq vaqt davom etsa, bunday qaytish shuncha kam va sekin bo'ladi. Relaksatsiya hodisalarining boshqa xillaridagi kabi harorat qancha katta va molekullararo ta'sir qancha sust bo'lsa, kuchlanish relaksatsiyasi jarayoni ta'siridan keyingi elastiklik shuncha tez ortadi.

Tarmoqlangan polimerda qovushqoq-oquvchanlik bo'lmaydi. Shuning uchun ham, kuchlanish relaksatsiyasi faqat qandaydir doimiy kuchlanish olingunga qadar sodir bo'ladi. Bu yerda, panjara qanchalik zich bo'lsa, kuchlanishning bu doimiy qiymati shunchalik katta bo'ladi. Relaksatsiya jarayoni qancha vaqt davom etishidan qat'i nazar, tashqi kuch olingandan so'ng vaqt o'tishi bilan namuna o'zining boshlang'ich shaklini oladi.

Agar namunaga mexanik kuchlanish berilsa va u asta-sekin oshirib borilsa, xuddi shu tezlikda kuchlanish qaytib olinsa, namuna avval deformatsiyalanib, so'ng boshlang'ich shakliga qaytib keladi. Agar deformatsiyaning o'sishi kuch qo'yilishi bilan bir vaqtda boshlansa, uning o'sishi tashqi kuch o'zgarishi bilan bir xil bo'ladi. Ammo relaksatsion jarayonlar natijasida ular turlicha bo'lib chiqadi.

Deformatsiyaning ortishi (kuchlanish sekin o'sgandagiga nisbatan) kuchlanish tez o'sganda kam bo'ladi. Deformatsiyaning kamayishi (kuchlanish sekin kamaygandagiga qaraganda) kuchlanish tez kamayganda oz bo'ladi. Shunday qilib, deformatsiyaning o'zgarishi doimo kuchlanishning o'zgarishidan orqada qoladi, chunki zanjirsimon elastik molekullarning istalgan holatda qayta joylashishi uchun ma'lum vaqt zarur. Bu bog'lanishlarni ko'rsatuvchi grafik halqa shakliga ega bo'lib, u *gisterezis* halqasi deb ataladi. Kuchlanishning kamayishida bo'lib, u *gisterezis* halqasi deb ataladi. Kuchlanishning kamayishida (halqaning yuqori qismida) namunaga berilayotgan yuk to'la olingan vaqtda E miqdor deformatsiya (deformatsiya o'qidan kesiluvchi bo'lak) qoladi. Yuk olingach bunday namunani bir necha vaqt kuzatib, «qoldiq» deformatsiyaning asta-sekin yo'qolganini ko'rish mumkin.

Uch o'lovli fazoviy polimerlarda haqiqiy qoldiq deformatsiya bo'lishi mumkin emas.

Qovushqoq-oquvchanlik jarayonlarini e'tiborga olmaslik mumkin bo'lgan sistemalarda (qisqa muddatli ta'sir ostidagi to'rsimon va chiziqsimon polimerlarda) kuchlanish o'zgargandagi deformatsiya o'zgarishining orqada qolish darajasi, ya'ni gisterezis halqasining shakli va maydoni berilayotgan kuchlanish tezligi bilan deformatsiya o'sishi orasidagi nisbatga bog'liq. Yukni qo'yish va olish tezligi qancha kam bo'lsa, kuchlanishning ko'payish va kamayishidagi deformatsiya bir-biridan shuncha kam farq qiladi. Ikkinchi tomondan, kuchlanish qancha tez o'sib borsa, rivojlanayotgan deformatsiya shuncha kam bo'ladi.

Shuning uchun yuk qo'yish tezligi kam bo'lganda elastik gisterezis halqasining tomonlari bir-biriga yaqin joylashadi va halqa maydoni kichiklashadi, yuk qo'yish tezligi juda katta bo'lganda esa deformatsiya keskin pasayadi va halqa maydoni yana ham kichiklashadi.

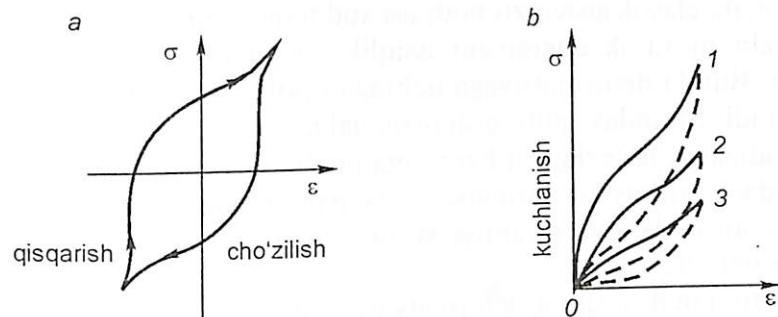
Haroratning o'zgarishi ham deformatsiyaga xuddi shunday ta'sir ko'rsatadi. Kuchlanishni qo'yish va olish tezligi o'zgarmagan holda haroratning oshirilishi, deformatsiyaning tez ortishiga sabab bo'ladi. Yuqori haroratda deformatsiya kuchlanish o'zgarishidan deyarli orqada qolmaydi.

Bu holda gisterezis halqasining maydoni kichik bo'ladi. Harorat pasayganda molekulaning qayta joylashish tezligi kamayadi, quyi haroratlarda u shunchalik kam bo'ladi, amalda ko'payayotgan kuchlanish ta'sirida deformatsiya rivojlanishga ulgurmaydi. Shuning uchun, gisterezis maydoni yana kichik bo'ladi. Namuna oraliq haroratlardagina sezilarli tezlikda deformatsiyalanadi, ammo deformatsiyaning kuchlanishning o'zgarishidan orqada qoladi, gisterezis halqasining maydoni maksimal qiymatga yetadi.

Tashqi ta'sir tezligini oshirish hamda harorat pasayishining bir xil ta'siri barcha mexanik relaksatsion jarayonlarning xarakterli xususiyatidir, elastik gisterezis uning ayrim ko'rinishi hisoblanadi.

Gisterezis halqasining maydoni alohida ahamiyatga ega, u deformatsiya siklida tarqalgan energiya zichligiga teng. Haqiqatan, halqa maydoni S (18-rasmga qarang) ikki integral yig'indisi shaklida ifodalanishi mumkin:

$$S = \int_0^{\epsilon_2} \sigma_1 d\epsilon + \int_{\epsilon_2}^{\epsilon_1} \sigma_2 d\epsilon \quad (1)$$



18-rasm. Polimerlarning deformatsiyalanishidagi gisterezis hodisalari: a) bir marta yuk qo'yib olinishi sikli; b) bir necha marta yukning qo'yib olinishi sikli (punktir chiziq bilan gisterezis halqasini qisqartirishdagi yo'nalishi ko'rsatilgan).

bu yerda: σ_1 — ortib boruvchi kuchlanish qiymati, σ_2 — kuchlanishning kamayishidagi qiymati.

Deformatsiyaning cho'zilishdagi o'lchami nisbiy uzayish hisoblanadi:

$$\epsilon = \frac{l - l_0}{l_0}$$

bu yerda: l va l_0 — namunaning oxirgi va boshlang'ich uzunligi.

Deformatsiya vaqtidagi ish (namunaning F kuch ta'sirida dl ga cho'zilishi yoki qisqarishi) quyidagi tenglama bilan ifodalanadi:

$$\sigma d\epsilon = \frac{F}{S} \cdot \frac{dl}{l_0} = \frac{F dl}{V}$$

bu yerda: V — namuna hajmi, S — namuna ko'ndalang kesimi yuzasi.

Shuning uchun (1) tenglamadagi birinchi integral tashqi kuch ta'sirida namunaning hajm birligida kengayganda bajargan ishini, ikkinchi integral esa namunaning qisqarishda bajargan ishini ifodalaydi. Namunaning qisqarishda bajargan ishi manfiy, chunki namuna qisqarib ish bajaradi.

Shunday qilib, bu ikki integral yig'indisi sarf etilgan energiya bilan qaytarilgan energiya zichligining farqini beradi. Halqa maydoni qancha katta bo'lsa, deformatsiyaga uchragan namunada shuncha ko'p energiya qoladi. Qolgan energiya faqat issiqlikka aylanishi mumkin.

Demak, elastik gisterezis hodisasi xuddi mexanik relaksatsion jarayon kabi mexanik energiyani issiqlik energiyasiga aylanishi bilan boradi. Bunda deformatsiyaga uchragan polimer namunasi juda qizib ketadi. Shunday qilib, gisterezis halqasi maydonning namunaga qo'yiladigan yuk tezligi va haroratga bog'liqligi turli harorat va sharoitlardagi polimer deformatsiyasida issiqlik hosil bo'lish jarayoni hamda mexanik energiyaning yo'qolishi to'g'risida fikr yuritishga imkon beradi.

Davriy kuch ta'sirida deformatsiya sikllarining qaytarilishi uchun bu sikllar, albatta, elastik gisterezis hodisasi bilan bog'langan bo'lishi kerak. Har qanday davriy ta'sir ma'lum chastota va amplitudaga ega bo'lgan sinusoidal kuchlar yig'indisidan iborat. Shuning uchun ham sinusoidal deformatsiya jarayonini ko'rib chiqish bilan kifoyalanamiz:

$$\sigma = \sigma_0 \sin \omega t$$

bu yerda: t — vaqt, σ — kuchlanish amplitudasi; ω — aylanma

chastota ($\omega = \frac{2\pi}{T}$); T — kuchlanishning tebranish davri.

Tajriba ko'rsatadiki, deformatsiyaning bir necha siklidan so'ng namuna quyidagi qonun bo'yicha o'zgaradi:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \sin(\omega t - \varphi)$$

bu yerda: ε_0 — deformatsiya amplitudasi; φ — deformatsiya va kuchlanish orasidagi fazalar siljishi burchagi.

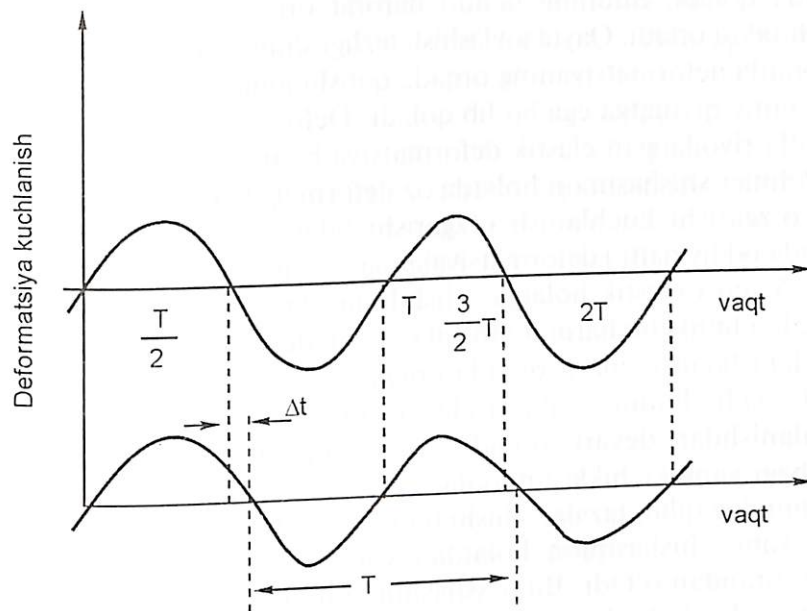
Agar kuchlanish va deformatsiyaning vaqt bo'yicha o'zgarish grafi-gini chizsak, fazalar siljishi burchagining ma'nosini tushunish oson.

19-rasmdan ko'rinishicha, deformatsiya kuchlanish o'zgargan qonun bo'yicha o'zgarib, vaqt jihatidan kuchlanishdan orqada qoladi.

Davriy kuch ta'sirida har bir alohida siklda yuqorida qayd qilingan barcha gisterezis hodisalar sodir bo'ladi, shuning uchun deformatsiya siklidagi relaksatsion jarayonlar ham tegishli halqalar maydoni bilan xarakterlanishi mumkin. Qaytarilgan sikllarning ko'pchiligi barqaror shaklga ega bo'ladi. Bunday barqaror halqalar maydoni deformatsiya amplitudasi va fazalar siljishi burchagi bilan bir xil bog'langan. Bu bog'lanish quyidagicha ifodalanadi:

$$S = \pi \sigma_0 \varepsilon_0 \sin \varphi$$

ε_0 va $\sin \varphi$ ning qiymatlari gisterezis halqasining maydoni kabi harorat va kuchlanish o'zgarishining chastotasi bilan aniqlanuvchi ta'sir tezligiga bog'liq. Deformatsiya amplitudasi va fazalar siljishi bur-



19-rasm. Sinusoidal nisbiy kuchlanish ta'sirida deformatsiyaning vaqt jihatidan kuchlanishdan orqada qolishi.

chagining harorat va chastotaga bog'liqligi polimerlar relaksatsion xossalari juda muhim xususiyati hisoblanadi.

Molekulalarning ancha quyi haroratda qayta joylashish tezligi kam bo'lganda deformatsiya atomlar orasidagi masofaning mexanik kuchlanish ta'sirida o'zgarishi natijasidagina sodir bo'ladi.

Bunday sharoitda zanjirsimon makromolekulalarning konformat-siyalari o'zgara olmaydi. Ayniqsa, ular ta'sir etuvchi kuch yo'nalishida bir joydan ikkinchi joyga o'tishga ulgura olmaydilar.

Davriy ta'sir etuvchi kuchlanishning o'zgarishi faza bo'yicha to'g'ri keluvchi deformatsiyaning davriy o'zgarishiga olib keladi, ya'ni polimer bunday sharoitda oddiy elastik jismlardek bo'lib qoladi. Deformatsiya amplitudasining qiymatlari, binobarin, elastiklik modulining qiymati oddiy qattiq jismlarniki kabi bo'ladi.

Yuqori haroratda siklik ta'sir etish chastotasida beriladigan kuch tezligi molekulyar qayta joylashish tezligiga nisbatan juda ham katta bo'lmaydi. Shuning uchun oddiy elastik deformatsiya bilan bir qatorda burilgan makromolekulalarning to'g'rilanishida ham deformatsiya bo'ladi. Harorat qancha yuqori bo'lsa, elastik deformatsiyaning qiymati berilgan chastotadagi siklik kuchlanishdan shuncha ko'p

orqada qoladi. Shuning uchun harorat ortishi bilan deformatsiya amplitudasi ortadi. Qayta joylashish tezligi shunchalik kattaki, ma'lum haroratda deformatsiyaning orqada qolishi juda oz bo'ladi, amplitudada doimiy qiymatga ega bo'lib qoladi. Deformatsiya amplitudasi tez va to'la rivojlangan elastik deformatsiya bilan belgilanadi.

Polimer shishasimon holatda oz deformatsiyalanadi va deformatsiya o'zgarishi kuchlanish o'zgarishi bilan bir fazada bo'ladi. Bu holatda oddiy qattiq deformatsiyalardagi fazalar siljishi burchagi nolga teng. Yuqori elastik holatga o'tishda fazalar siljishi burchagi kattalashadi, chunki bu harorat atrofida elastik deformatsiya faza bo'yicha kuchlanishdan sezilarli orqada qoladi va ma'lum mutlaq qiymatga ega bo'ladi. Polimer yuqori elastik holatda tez deformatsiyalanib, kuchlanishdan deyarli orqada qolmayotganida esa fazalar siljishi burchagi yana kichiklashib qoladi.

Shunday qilib, fazalar siljishi burchagi gisterezis halqasining maydoni kabi, shishasimon holatdan yuqori elastik holatga o'tishda, maksimumdan o'tadi. Bu o'xshashlik qonunidir, chunki ikkala qiymat ham bir holatdan ikkinchi holatga o'tishda ko'rinadigan relaksatsion jarayonlarni ifodalaydi.

Polimerlarning kristallanish darajasini aniqlash usullari

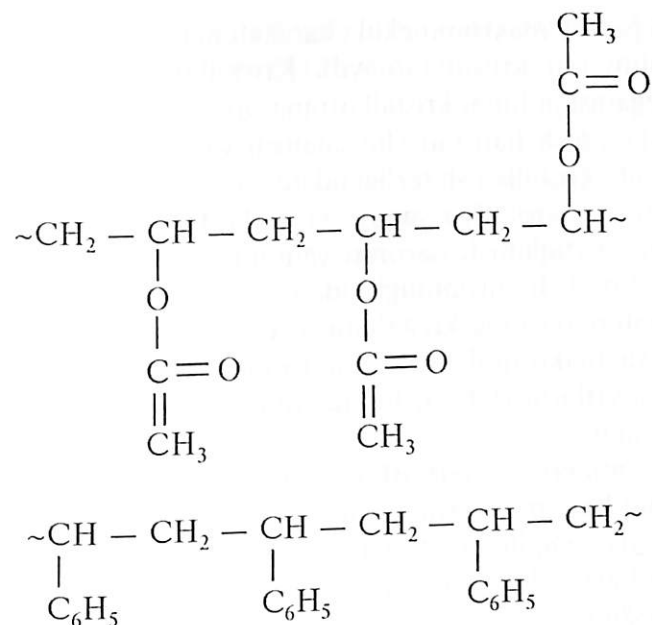
Oldingi bo'limlarda chiziqsimon amorf polimerlarning uch fizik holati (shishalanish, yuqori elastiklik va oquvchanlik) dagi xossalari bilan tanishgan edik. Batafsil ko'rib chiqilgan bu uch holat amorf fazaga tegishlidir. Endi biz kristall fazadagi polimerlarni ko'rib chiqaylik.

Kristallanish jarayonining umumiy ta'rifi. Makromolekula tuzilishi va kristallanish orasida ma'lum bog'lanish bor. Molekulasi chiziqsimon tuzilishga ega bo'lgan polimerlar kristall polimerlardir.

Masalan, polietilen $[-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-]_n-$, polietilentereftalat $[-CO-C_6H_4-CO-O-CH_2-CH_2-O-]_n-$.

Chiziqsimon makromolekulaning tuzilishi biroz buzilsa, masalan, polietilen zanjirining qisman tarmoqlanishi, polimerning kristallanishini birmuncha chegaralab qo'yadi. Yon gruppalar tarmoqlanigani sari polimerning kristallanish qobiliyati sekin-asta kamayadi va nihoyat, uning kristallanish qobiliyati yo'qoladi.

O'rinbosarlari tartibsiz takrorlanuvchi sopolimer yoki polimer molekullari ham deyarli kristallanmaydi. Bularga quyidagi tuzilishga ega bo'lgan polivinilatsetat va polistirol misol bo'la oladi:



Lekin shuni qayd qilish kerakki, etilen bilan vinil spirtning, etilen bilan tetratoftoretilenning, etilen bilan uglerod (II) oksidning sopolimerlari molekullarining tartibsiz tuzilganligiga qaramay, kristallanishga ega bo'ladi, OH, F, C=O kabi o'rinbosarlarning hajmi kichik bo'lganligidan kristallanishga halal bermaydi.

Polimerning kristallanish qobiliyatiga uning stereokimyoviy tartibga egaligi juda katta ta'sir ko'rsatadi. Polimerlarda stereotartibli tuzilishning ikki asosiy turi: izotaktik va sindiotaktik tuzilishi ma'lum. Agar poliolefinning asosiy zanjirini bir tekislikda deb qarash, uglerod atomlari bilan bog'langan o'rinbosarlar asosiy zanjir tekisligiga nisbatan turlicha joylashishi mumkin. Stereotartibli izotaktik polimerlarda barcha o'rinbosarlar zanjir tekisligiga nisbatan bir tomonlarda joylashadi, sindiotaktik polimerlardagi o'rinbosarlar asosiy zanjir tekisligiga nisbatan navbatma-navbat yuqorida va pastda joylashadi. Stereotartibli polimerlar kuchli hajmli o'rinbosarlarga ega bo'lsa ham, juda katta kristallanish qobiliyatiga ega. Misol tariqasida izotaktik polistirol va polipropilen, sindiotaktik metilmetakrilat polimerlarini keltirish mumkin.

Shunday qilib, polimerlarning kristallanishi uchun zarur bo'lgan sharoitlardan biri molekullarning ma'lum tartibda tuzilishidir.

Kristallanishning boshqa shartlaridan yana biri kristall panjara hosil qilish uchun zarur bo'lgan makromolekulaning harakatchanligidir.

T_{sh} dan pastda makromolekula harakatchanligi juda oz bo'lganligi uchun polimerlar kristallanmaydi. Kristallanish haroratining eng yuqori chegarasi polimer kristallarining suyuqlanish harorati hisoblanadi. Kristallanish harorati shishalanish va suyuqlanish haroratlari orasida bo'lib, kristallanish tezligi odatda maksimumdan o'tadi, chunki shishalanish haroratiga yaqin haroratlarda makromolekula harakatchanligi, suyuqlanish harorati yaqinida esa kristallanish markazining hosil bo'lish ehtimolligi juda oz.

Turli polimerlarning kristallanish tezligi odatda katta intervalda o'zgaradi va makromolekulali zanjirning simmetriya darajasi yoki yon o'rinbosarlarning bo'lishi, qayishqoqlik kabi qator omillarga bog'liq bo'ladi.

Yuqori simmetriya va qayishqoqlikka ega bo'lgan polietilen molekulasini suyuq holatdan kristallga aylanayotganda uning kristallanishi so'vish tezligiga bog'liq bo'lmaydi, hatto polietilen yupqa parda shaklida suyuq havo bilan juda tez sovitilganda ham to'liq amorf holatida olinmagan.

Polietilentereftalat shishalanish haroratidan ($T_{sh}=80^{\circ}\text{C}$) pastda juda tez sovitilganda to'liq amorf holatda olinadi va uning bu holati uzoq vaqt saqlanib qoladi. O'rtacha holatdagi polimerga misol tariqasida polivinilidenxloridni olish mumkin. Ba'zi polimerlarda juda yuqori qayishqoqlik va makromolekulali simmetriya bo'lishiga qaramay, juda kichik kristallanish tezligiga ega. Masalan, kauchukning juda sekin kristallanishi kristall va amorf holatlaridagi entropiyaning juda katta farqlari ($S_{amorf} > S_{krist}$) bilan tushuntirilishi mumkin. Shuning uchun haroratni kamaytirish yoki polimerni cho'zish, ya'ni amorf holat entropiyasini, binobarin, amorf va kristall holat entropiyalari orasidagi farqni kamaytirish orqali kristallanishni oxirigacha olib borish va uning tezligini orttirishga erishish mumkin.

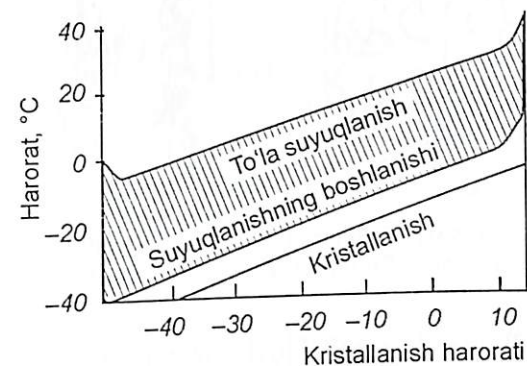
Odatda kristallanish tezligi polimerning issiqlik effekti, hajmi va boshqa fizik xususiyatlari o'zgarishiga qarab aniqlanadi.

20-rasmda tabiiy kauchukning solishtirma hajmini kristallarning suyuqlanish va shishalanish haroratlari orasidagi haroratda vaqtga bog'liqligi egri chizig'i berilgan.

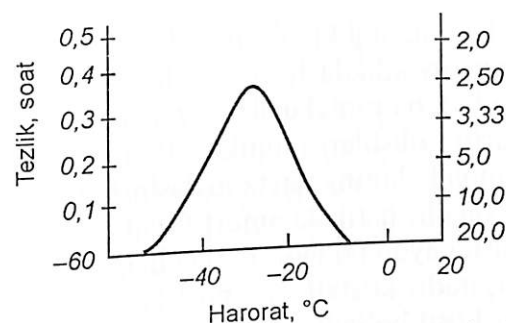
Muvozanat haqiqiy kristallanish darajasiga kelish vaqti aniq bo'lmagani uchun ma'lum haroratdagi kristallanish tezligi namuna hajmining (yoki qandaydir boshqa xossasining) o'zgarishi uchun zarur bo'lgan vaqtga teskari bo'lgan qiymat bilan ifodalanadi.

Shunday yo'l bilan topilgan kristallanish tezligining haroratga bog'liqligi juda yaqqol ko'rinadi. Harorat kamayishi bilan kristalla-

nish tezligi avval ortadi, so'ngra molekula harakatchanligining kamayganligi uchun kamayadi (21-rasm).



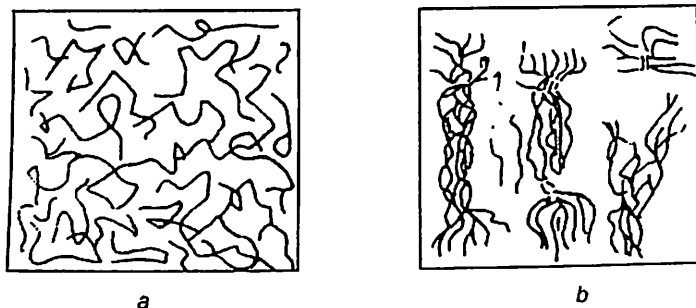
20-rasm. Kauchuk kristallari suyuqlanish harorati bilan kristallanish harorati orasidagi bog'liqlik.



21-rasm. Kauchukning kristallanish tezligini haroratga bog'liqligi.

Kristall polimerlar strukturasi tekshirish ularning quyi molekulyar kristall moddalardan farq qilishini ko'rsatadi. Kristall polimerlar rentgenogrammasida aniq difraksion qism bilan bir qatorda amorf moddalar uchun xos bo'lgan diffuziyalangan qism ham bor. Bunday polimerlarning zichligi kristall va amorf moddalar zichligining o'rtacha qiymati bilan ifodalanadi, infraqizil spektr kristall va amorf holatlar uchun xos bo'lgan ikki tup polosani hosil qiladi.

Chiziqli polimerlar rentgenogrammasini o'rganish asosida kristall qismlarning kichikligi, ya'ni bir necha o'n va yuz angstrom bo'lishi ham aniqlangan. Demak, kristallar juda kichik bo'ladi, ya'ni molekula butunligicha kristallanmaydi. Binobarin, har bir kristall qismda molekulaning faqat ma'lum qismlariga bo'ladi. 22-rasmda polimerning bunday strukturasi sxema tarzida ko'rsatilgan.



22-rasm. Polimerlar strukturasi sxemasi:
a — amorf polimer, b — kristall polimer.

Har bir kristall qismda parallel joylashgan molekula qismlari bo'ladi va har bir molekula bir necha kristall qismlardan o'tadi. Molekuladagi kristall qismlar orasidagi molekula qismlari amorf qismlarni tashkil etadi.

Quyi molekulyar suyuqliklarda molekula qismlarining kristallga joylashishi qolgan suyuqlikda hech qanday o'zgarishni yuzaga keltirmaydi, chunki barcha molekulalar o'zlarining nisbiy joylashishini istagancha o'zgartira olishlari mumkin. Polimerlarda bunday emas. Kristall zanjirli molekulaning qayta joylashishi ularning deformatsiyalanishiga olib keladi, natijada amorf fazada kristallni buzishga intiluvchi kuchlanish paydo bo'ladi. Bu kuchlanish kristallning o'sishiga qarshilik ko'rsatadi, kristall va amorf faza orasida ma'lum energetik muvozanat hosil bo'ladi.

Kristall polimerlarni suyuqlantirishda xos xususiyatlar yuzaga keladi. Quyi molekulyar kristall moddalar ma'lum haroratda suyuqlansa, polimerlar haroratlar oralig'ida suyuqlanadi.

Chiziqli yuqori molekulyar moddalarning ma'lum haroratda suyuqlanmasligi polimerlarning katta-kichik molekulalardan iborat ekanligidir, lekin ularning suyuqlanish harorati intervali polidisperslikka bog'liq emas. Haqiqatan ham har bir kristallga molekulaning faqat kichkina qismlarigina kirgani tufayli makromolekulalarning uzun-qisqaligi polimerning suyuqlanishiga ta'sir etmaydi. Shuning uchun, polimerning suyuqlanish harorati intervali haroratga, kristall va amorf faza nisbati o'zgarishiga bog'liqdir.

Yuqorida aytilganidek, kristallni buzishga intiluvchi amorf fazadagi kuchlanish kristallanish jarayonida to'xtovsiz ortib boradi. Kristallarning suyuqlanish jarayonida esa ichki kuchlanish, aksincha to'xtovsiz kamayib boradi. Natijada qolgan kristall qismlarining suyuqla-

nish harorati uzluksiz bo'ladi. Bu esa kristall polimerlarning ma'lum bir haroratda emas, balki haroratlar intervalida suyuqlanishiga sabab bo'ladi.

Ma'lumki, uzoq vaqt saqlash yoki juda yuqori haroratda kristallga o'tkazish kabi ichki kuchlanishni kamaytiruvchi omillar polimerning suyuqlanish haroratini oshiradi va suyuqlanish harorati intervalini kamaytiradi.

20-rasmda tabiiy kauchuk suyuqlanish haroratining kristallanish haroratiga bog'liqligi ko'rsatilgan.

Kristall polimerlar ikki xil struktura tuzilishiga ega bo'lgani uchun, ularni o'rganish birmuncha murakkabdir. Bunday polimerlarning xossalari o'rganish uchun ko'pincha kristall va amorf qismlar nisbatidan iborat kristallanish darajasi, bu qismlarning shakli va o'zaro joylashishi, har bir fazadagi tartibli joylashish darajasi aniqlanadi. Amalda ko'pincha kristallanish darajasidan foydalaniladi.

Kristall qismlar bilan amorf qismlar o'rtasida keskin chegara bor deb hisoblash noto'g'ri. Chunki o'rtacha tartiblanish darajasiga ega bo'lgan qismlar bir-biriga o'tuvchi kristallar defekti va yarim tartiblangan qismlardan iborat bo'lishi mumkin. Bu masala bo'yicha eksperimental materiallar ozligi tufayli ko'pchilik hollarda bunday polimerlarni oddiy ikki fazali sistemalar deb qarashga to'g'ri keladi va oraliq qismlarni hisobga olmay turib, turli tajribalar orqali fazalar orasidagi nisbat aniqlanadi.

Kristallanish darajasi zichlik, suyuqlanish issiqligi va boshqalar orqali aniqlanadi:

a. *Zichlik.* Kristall va amorf qismlarning zichligi ma'lum bo'lsa, berilgan polimer namunasining zichligini o'lchash orqali quyidagi oddiy formuladan foydalanib, kristall va amorf qismlar orasidagi nisbatni hisoblab chiqarish mumkin:

$$\frac{d_k(d - d_A)}{d(d_k - d_A)}$$

bu yerda: d — namunaning o'lchangan zichligi; d_k — kristall faza zichligi; d_A — amorf faza zichligi.

Kristall faza zichligi rentgen usuli bilan aniqlangan elementar yacheykaga asosanib hisoblab chiqariladi, amorf faza zichligi esa suyuqlik yoki eritma zichligini aniqlash yo'li bilan topiladi.

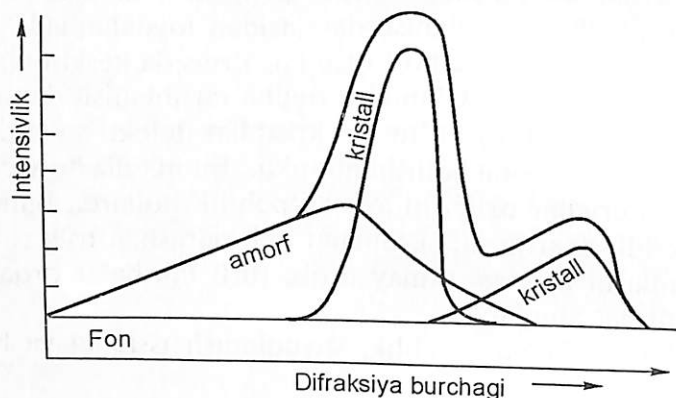
b. *Suyuqlanish issiqligi.* Kristall va amorf faza nisbati odatda polimerning suyuqlanish issiqligi orqali quyidagi formula bo'yicha hisoblanadi:

$$\frac{H_a - H}{\Delta H_{kr}}$$

bu yerda: H — namunaning issiqlik tutami; ΔH_{kr} — gomologik qatorning molekulyar vakili kristallarining issiqlik tutami; H_a — suyuq-amorf materialning issiqlik tutami.

d. *Rentgen usuli.* Kristall va amorf faza orasidagi nisbatni rentgen usuli yordamida ham aniqlash mumkin. Buning uchun polimerning kristall va amorf qismlariga tegishli difraksiya maksimumlarining nisbiy intensivligini aniqlash kerak.

23-rasmda oriyentatsiyalanmagan polimer uchun rentgen nurining tarqalish burchagi bilan intensivligi orasidagi bogʻlanish egri chizigʻi berilgan.



23-rasm. Kristall holatdagi polimerda rentgen nurining tarqalish burchagi bilan uning intensivligi orasidagi bogʻliqlik.

Rasmdan koʻrinib turibdiki, fonni, amorf va kristall qismlar borligini koʻrsatuvchi piklarni ajratish, bu piklar tagidagi maydonni oʻlchash hamda nurning tarqalish burchagiga maʼlum tuzatish kiritish bilan fazalar orasidagi nisbatni tavsiflovchi qiymatni olish qiyin emas.

Kristallanish — darajasini hisoblab chiqarishda eng koʻp qoʻllanuvchi usullar quyidagilardan iborat.

Oʻrtacha kristallanish qobiliyatiga ega boʻlgan koʻpchilik polimerlarning kristallanish darajasi 50—70 foizni tashkil qiladi. Tarmoqlangan polietilenning (kristallanish darajasi 60%) kristallanishi uchun uning tarmoqlangan strukturasi xalaqit beradi. Chiziqsimon

polietilenning kristallanish darajasi 75—85 foiz. Izotaktik polipropilen, polietilentereftalat va yana bir qator polimerlarning kristallanish darajasi katta. Kristallanish darajasining oʻzgarishi polimerlarning baʼzi fizik va mexanik xossalarini oʻzgartiradi.

Odatda kristallanish darajasi ortishi bilan polimerning qattiqligi, elastiklik moduli ortadi, deformatsiyalanishi va eruvchanligi kamayadi. Shuning uchun kristallanish darajasidan koʻpincha kristall polimerning xossalarini tavsiflash uchun foydalaniladi.

Agar polimer namunalariga mikroskop ostida kesishgan polyarizatorlar orqali qaralsa, *sferolit* deb ataluvchi sferik qismlarni koʻrish mumkin. Sferolitlar ikkilamchi nurning sinishi tufayli koʻrinadi, bu esa polimerda molekulyar oriyentatsiyaning mavjudligini isbotlaydi.

Kristall polimer sferolitlari odatda suyuq polimerni sekin-asta sovutishda, erituvchini bugʻlatishda yoki polimerni eritmadan choʻktirishda hosil boʻladi. Kristall polimer sferolitlarining katta-kichikligi va shakli zanjirsimon molekulaning tabiati, uning olinish sharoiti, sovish yoki choʻkish tezligiga bogʻliq. Ularning katta-kichikligi bir necha mikrondan santimetrning oʻndan birigacha boʻlishi mumkin.

Keyingi yillarda oʻtkazilgan ilmiy izlanishlar kristall polimerlarning fizik-mexanik xossalari asosan sferolitlarning tuzilishi va katta-kichikligiga bogʻliq ekanligini koʻrsatmoqda. Masalan, bir xil kristallanish darajasiga ega boʻlgan poliamidlarning xossalari sferolitning shakli va katta-kichikligiga qarab oʻzgarishi aniqlangan.

Yuqorida aytilganidek, polimerning kristallanishi molekula qismlarining birgalikda joylashib, kristall panjara hosil etishidan iborat. Kristall polimerdagi molekulalarning bir konformatsiyadan ikkinchi konformatsiyaga oʻtishi kristall panjaraning buzilishsiz mumkin emasligini tushunish qiyin emas. Shunga koʻra, uncha katta boʻlmagan emasligini tushunish qiyin emas. Shunga koʻra, uncha katta boʻlmagan tashqi kuch taʼsirida molekulaning qayishqoqligi va yuqori elastik holat yoʻqoladi. Shuning uchun yuqori elastik holatdagi yumshoq polimer kristallansa, u doimo qattiq boʻlib qoladi, yaʼni uning elastiklik moduli ortadi va deformatsiyalanish qobiliyati kamayadi. Kristall va amorf polimerning termomexanik egri chizigʻi ifoda etilgan 11-rasmda bu juda yaxshi koʻrinib turibdi.

Amorf polimerning shishalanish haroratida deformatsiyalanish ortgan va polimer yuqori elastik holatga oʻtgan vaqtda kristall polimerning deformatsiyalanishi oz boʻladi va u kristallarning suyuqlanish haroratigacha oʻzgarmaydi. Harorat oshirilsa, polimer suyuqlanib, oquvchan holatga oʻtadi. Kristall polimer qizdirilsa, toʻgʻridan-

to'g'ri kristall holatdan oquvchan holatga o'tadi. Shuni ham aytish kerakki, biz ko'rayotgan holatda polimerning oquvchanlik harorati kristallarning suyuqlanish haroratiga bog'liq, chunki $T_s > T_o$.

Polimerning oquvchan holatga o'tish harorati bilan molekulyar og'irlik orasidagi bog'lanishning yo'qolishi chiziqsimon amorf polimerlar uchun xosdir. Kristall polimer gomologlarining suyuqlanish harorati molekulyar og'irlik ortishi bilan ma'lum yuqori chegaragacha intiladi va ko'rinishidan polimerlarda u zanjirsimon molekulaning uzunligiga bog'liq bo'lmaydi. Lekin molekulyar og'irlikni orttira borib, T_o ning T_s dan ortiq bo'lishiga erishish mumkin. Demak, polimerning oquvchan holatga o'tish harorati va molekulyar og'irlik o'rtasida bog'lanish yuzaga keladi. Bunday kristall polimerlarda yuqori elastik holat qaror topib T_s bilan T_o orasidagi farq qancha ko'p bo'lsa, shuncha katta bo'ladi.

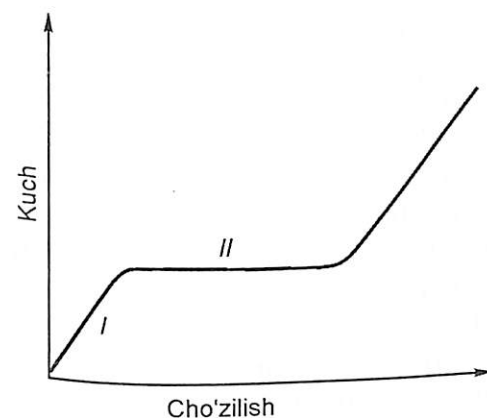
Aksincha, molekulyar og'irlikning kamayishi elastik holatning yo'qolishiga hamda oquvchanlikning hosil bo'lishi harorati bilan molekulyar og'irlik orasidagi bog'lanishning yo'qolishiga olib keladi. Suyuq holatdagi kristall polimerlar sovitilayotganda (kristallanishga ulgurmay qolgan holda ham) yuqori elastik holat yuzaga kelishi mumkin. Bunda harorat pasayishi bilan polimer avval yuqori elastik holatga o'tadi, keyinchalik esa shishalanish haroratida qotadi. Agar bunday amorf polimer tez qizdirilsa, shishalanish va oquvchanlik haroratlarida yuqori elastik va oquvchan holatlarga o'tadi. Ammo ko'pincha isitish jarayonida kristallanish ro'y beradi. Bunday holatda polimer yuqori elastik bo'ladi va kristallanadi, uning deformatsiyalanishi keskin kamayadi va termomexanik egri chiziqda maksimumga erishadi.

Yuqori elastiklikka o'tishdagi biz ko'rgan hollar bir termodinamik fazadan ikkinchi fazaga, ya'ni amorf fazadan kristallga va kristalldan amorf fazaga o'tishdagi muvozanat bo'lmagan jarayonlar bilan bog'liq.

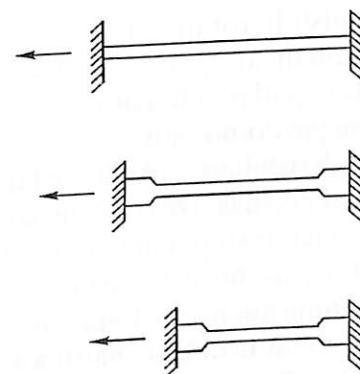
Amorflanish va kristallanish jarayonlarida sodir bo'ladigan kombinatsiyalar kristallanayotgan polimerlarning sovib qattiq holatga o'tishida turli-tuman hodisalarning yuzaga kelishiga sabab bo'ladi. Kristallanayotgan polimerlarning xossalari aniqlashda buni nazarda tutish zarur, chunki sovuqqa chidamlilik, mexanik xossalarning barqarorligi aynan shu hodisalarga anchagina bog'liq. Qator kristall polimerlarning mexanik xossalari katta harorat intervalida sinchiklab o'rganish kristall polimerlarning cho'zilish deformatsiyasining o'sishi uch bosqichli ekanligini ko'rsatadi. Ba'zi kristall polimerlar uchun bu bosqich bir-biridan ajralgan bo'ladi. Buni cho'zilishning berilgan

kuchga bog'liqligi grafigida birinchi bosqichdan ikkinchisini, ikkinchisidan uchinchisini aniq ajratib turuvchi egri chiziqning bukilgan yerlaridan ko'rish mumkin.

24-rasmda kristall polimer cho'zilishiga xos egri chiziq ko'rsatilgan. Deformatsiyaning birinchi bosqichida cho'zilishning qiymati ta'sir etuvchi kuchga proporsional bo'ladi. Turli polimerlarning cho'zilish deformatsiyasi bir necha foizdan bir necha o'n foizgacha boradi. Cho'zish davom ettirilganda namunaning boshqa qismlaridan keskin farq qiluvchi, ko'ndalang kesimi oz bo'lgan qism «bo'yin» hosil bo'ladi. «Bo'yin» hosil bo'lishi bilan cho'zilish jarayonining ikkinchi bosqichi boshlanadi. Cho'zilishning bu bosqichida namunaning yo'g'on yerlari sekin-asta ingichkalashib boradi. Bunday qismda polimer doimiy kuch ta'sirida uzayib boradi va deformatsiyaning qiymati bir necha yuz foizga yetishi mumkin bo'ladi. Bu jarayon grafigida ikkinchi bosqich gorizontall uchastka (II) ga to'g'ri keladi. Ikkinchi bosqichdan so'ng namuna yana ham ingichka holatga keladi va uchinchii bosqich ana shu ingichka namunaning uzilishidan iborat bo'ladi. Bu jarayon grafikda yuqoriga yo'nalgan to'g'ri chiziq (III) bilan ifodalanadi. Egri chiziqning bir qismi bo'lgan bu chiziqning katta-kichikligi polimerning turiga qarab o'zgaradi, ba'zi holatlarda bir necha yuz foizga yetadi (24 va 25-rasmlar).



24-rasm. Kristall polimerlarda nisbiy cho'zilishning berilayotgan kuchga bog'liqligi.

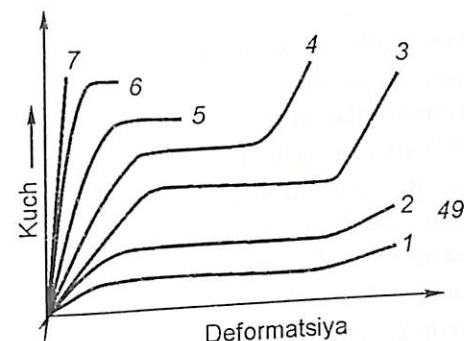


25-rasm. Kristall polimerlarning cho'zilishi, «bo'yin» hosil bo'lishi va o'sish sxemasi:

- 1 — «bo'yin» hosil bo'lishi;
- 2 — «bo'yin» ning o'sishi;
- 3 — namunaning to'laligicha «bo'yin» ga aylanishi.

Birinchi qarashda «bo'yin» hosil bo'lishi va uning rivojlanish jarayoni qaytarilmas jarayondek tuyuladi, ya'ni II uchastkada rivojlanayotgan deformatsiya istalgancha saqlanishi mumkin. Ammo cho'zilgan polimer namunasi suyuqlanish haroratiga yaqin harorat-

Yuqorida ko'rilgan deformatsiya jarayoni ham doimo uch bosqichda bo'lmaydi. Masalan, kristall holdagi polistirol yoki polietilentetraftalat uy haroratida cho'zilsa, jarayonning birinchi bosqichidayoq mo'rt polimerda bo'lgani kabi uzilish sodir bo'ladi. Bu hodisaning sababi shundaki, kristall polimerlarning deformatsiyasi haroratga ko'p jihatdan bog'liq. 26-rasmda kristall polimerlarning turli haroratlardagi cho'zilish egri chiziqlari ko'rsatilgan.



26-rasm. Kristall polimerlarning cho'zilishiga haroratning ta'siri
(grafikdagi sonlarning ortishi bilan harorati pasayadi).

Kristall polimerning deformatsiya jarayoni molekulyar og'irlikdagi namu-

nalarning cho'zilish egri chiziqlari bir-birining ustida yotadi, ular uzilish deformatsiyalari bilangina bir-biridan farq qiladi.

Molekulaning uzunligi qancha kam bo'lsa, namuna nisbiy uza-yishning shuncha kichik qiymatida buziladi. Quyi molekulyar namunalar mo'rt bo'lganligi uchun cho'zilishning birinchi bosqichidayoq uziladi.

Kristall polimerlarning tuzilishi. Polimer kristallarining kattaligi bir necha o'n angestrem ekanligi yuqorida aytilgan edi. Shuning uchun birgina polimer molekulasi bir necha kristall va amorf qismlarni o'z ichiga oladi deb kelinar edi.

Yuqori elastiklikning tabiati hamda polimerning boshqa xossalari tushuntiruvchi bu tushuncha keyingi yillarda yanada boyitiladi. O'tkazilgan fizikaviy tahlillar polimer moddalarda makromolekular butunlay tartibsiz joylashishi mumkin emasligini ko'rsatdi.

Uzun zanjirli molekular uchun amorf holatda tartibli joylashishga intilish birmuncha katta bo'lishi kerak. Agar makromolekulani butunlay tartibsiz — xotik deb qaralsa, uning ma'lum atomlararo masofa va valent burchaklar orqali hisoblab topilgan zichligi amalda topilgan zichlikdan kichik bo'ladi. Shuning uchun ham, amorf polimerda tarkibli qismlar bor deyiladi.

Shuni ham aytish kerakki, ba'zi polimerlarning katta tezlik bilan kristallanishini juda sekin sodir bo'luvchi relaksatsion jarayonlari bilan ham tushuntirish qiyin, chunki amalda zanjirsimon molekulalarning amorf holatdan kristall holatga o'tishi tez boradi.

Nihoyat, amorf polimerlarning «kigiz» ko'rinishidagi modeli ham to'g'ri kristall polimer hosil bo'lish imkoniyatini tushuntira olmaydi.

Mavjud fikrlar va yangi eksperimental ma'lumotlar chalkashgan zanjirsimon molekular to'g'risidagi ta'limotdan voz kechib, polimerlarning pachkali tuzilishi nazariyasiga o'tishga majbur etdi.

Yangi ta'limotga binoan polimerdagi molekulyar tartibsiz (xotik) emas, pachka-pachka bo'lib joylashgan. Bu pachkalarda makromolekulaning kristall tartibga o'tishini birmuncha osonlashtiruvchi tartibli qismlari bo'ladi. Ammo bunday pachkalar bilan bir qatorda, shar shaklida globula shaklida o'ralib olgan ayrim makromolekulalarning ham bo'lishi mumkin. Demak, makromolekular pachka va globulali tuzilishga ega bo'lar ekan. Molekulaning globula va pachkalarining keyingi tartiblanish jarayoni turli yo'llar bilan amalga oshadi.

Globula holatidagi sistemalar o'tkir qirrali makroskopik kristallar hosil bo'lishi bilan tartiblanadi. Bunday kristallardagi identiklik davri globula kattaligidek bo'ladi, ya'ni quyi molekulyar kristallardagi

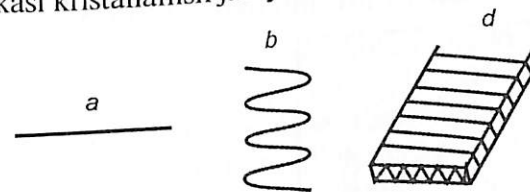
identiklik davriga nisbatan juda katta bo'ladi. Bundan tashqari, kristallar tuzilishini tekshiruvchi usullar (rentgenografiya va elektronografiya) ham sistemaning tartiblanmaganligini juda yaxshi ko'rsatadi. Yuqorida aytib o'tilgan kristallar faqatgina kristall ko'rinishiga ega bo'lib qolmay, balki kristallarning tegishli termodinamik xossalariga ham ega. Bundan shu narsa kelib chiqadiki, kristallarning fazoviy holatdagi oddiy tuzilishi va termodinamik parametrlari bir-biridan farq qiladi. Masalan, yuqorida bayon etilgan globulyar kristallar termodinamik jihatdan kristall fazadan iborat. Rentgenostruktura tahliliga asoslangan tuzilish nazariyasiga binoan esa ular amorf fazadan iborat bo'ladi.

Polimerlanish va polikondensatlanish reaksiyalarida hosil bo'luvchi polimer molekulalari turli uzunlikda bo'ladi. Sintetik polimerlar, odatda globulyar kristallar hosil qilmaydi. Monodispers sistema bo'lgan oqsil, tabiiy kauchuk, sellyuloza atsetat kabi tabiiy polimerlar globulyar kristall holatda bo'ladi.

Sintetik polimerlar kristallarining hosil bo'lishida zanjirlar pachkasi odatda struktura elementi hisoblanadi. Pachkani bir-biriga parallel joylashgan bir necha makromolekula deb o'ylash kerak emas. Pachka tuzilishini elektron mikroskop yordamida o'rganish uning makromolekuladan birmuncha uzunroq ekanligini ko'rsatdi. Pachka bir-biriga nisbatan ketma-ket joylashgan makromolekulalarning juda ko'p zanjiridan iborat. Bunda makromolekula zanjirlarining uchlari pachkaning turli yerlarida bo'ladi.

Agar zanjirlar tartibli tuzilgan va molekulyar og'irlik yetarli darajada katta bo'lsa, pachkaning xossalari molekulyar og'irlikka va polimerning polidispersligiga juda oz bog'liq bo'ladi. Demak, bunday pachkalar sifatida katta hajmli kristallarni olish mumkin.

Agar zanjirlar pachkasi tartibsiz joylashgan molekulalardan tashkil topgan bo'lsa, ichki kuchlanish kristallga noaniq shakl beradi va zanjirlar pachkasi kristallanish jarayonida qatnasha olmaydi (27-rasm).



27-rasm. *a* — to'g'rilangan pachka; *b* — «lenta»;
d — «lenta» dan tashkil topgan «yaproqcha».

Agar pachka tartibli va qayishqoq molekulalardan tashkil topgan bo'lsa, polimer tegishli harorat va konsentratsiyada kristallanadi, ya'ni to'g'ri kristall panjara hosil bo'ladi. Bu fazoviy panjara rasmiy kristallanish ta'limotiga bo'ysunadi. Shuning uchun bunday pachkalarining rentgen tuzilishi quyi molekulyar kristall tuzilishi bilan ancha o'xshash bo'ladi. Yangi faza (kristall faza) zarrachasi hamda ajralish chegarasi hosil bo'lishi bilan bunday yupqa va uzun hosilalarda juda katta ortiqcha yuza energiyasi hosil bo'ladi. Pachka o'zining yupqa termodinamik energiyasini kamaytirish uchun juda ko'p marta o'z-o'zidan 180° ga bukilib, «lentaga» taxlanadi.

Bunday bukilishlarning hosil bo'lishi termodinamik jihatdan foydali, chunki bunda yuza energiyasi kamayadi. Bukilish yerlarida kristall panjara buzilishi yoki butunlay yo'qolishi mumkin.

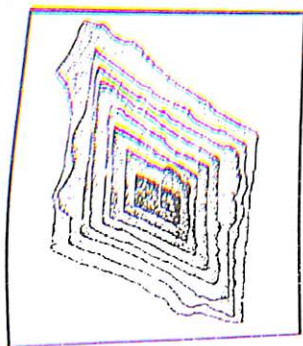
Yuza energiyasining kamayishga intilishi alohida «yaproqchalarni» tekis tomoni bilan «yaproqcha» hosil etib, buklanishiga olib keladi.

«Yaproqcha» ga joylashgan makromolekulalar asosiy zanjiridagi valentliklarning yo'nalishi «yaproqcha» tekisligiga perpendikulyar bo'ladi. Keyinchalik «yaproqcha» lardan to'g'ri monokristallar hosil bo'ladi.

Yuqorida bayon etilgan kristallanish jarayoni qator kristall polimerlarda ko'rilgan va ulardan polietilen, polipropilen, poliamidlar, guttapercha monokristallari olingan. Bu kristallarning ko'pchiligi bir

qavati qalinligi $100-150 \text{ \AA}$ bo'lgan plastinkali tuzilishga ega. Ammo bu kristall tuzilishining yagona usuli emas. Sharoitga qarab, kristallanish mexanizmining pog'onali bo'lishiga ko'ra ikkilamchi strukturaning joylashish usuli o'zgarishi mumkin.

Masalan, polipropilen ksilolli eritmada kristallanganda birmuncha yirik plastinka tuzilishidagi monokristallar hosil bo'ladi. Agar kristallanish trixloretilen eritmasida borsa, rombik kristallar hosil bo'ladi. Kristallanish sharoitini o'zgartirib, polietilendan ham turli *shakldagi monokristallar* olish mumkin (28-rasm).



28-rasm. Polietilenning palaxsasimon kristallari.

Yuqori tartibli monokristall strukturalarning hosil bo'lish jarayoni, asosan juda kichik konsentratsiyali eritmalarda va ma'lum sharoitlardagina ro'y beradi. Kristallanish suyuqlangan polimerda yoki birmuncha konsentrlangan eritmada ro'y bergan hollarda esa mahsulotlar «lenta» yoki «yaproqcha» lar ko'rinishida bo'ladi.

Bu holatda struktura elementlarining juda katta yuzaga ega bo'lganligidan hosil bo'luvchi ichki kuchlanish yo'qotilsa, sferolit strukturalar hosil bo'ladi.

Sferolitlar termodinamik jihatdan qulaydir, ya'ni kam harakatchan tuzilishlarning qayta minimal o'rin egallashida yuza energiyasi katta bo'ladi. Shuning uchun, sferolitlarning hosil bo'lishi kristallanish jarayonida «yaproqcha» lardan monokristallarning hosil bo'lishiga ulgurmadan holda kuzatiladi. Kristallanish sharoiti o'zgarganda esa struktura hosil bo'lmaydi.

Hozirgacha polimer molekulalari pachkaga joylashgan deb qarab keldik. Ammo real holatda pachkalar bilan bir qatorda polimerda amorf globulalar ham mavjud. Amorf va kristall tuzilishning birga bo'lishi kuzatiladigan strukturalarning turli-tumanligiga olib keladi.

Turli strukturalarning bo'lishi kristall polimerning mexanik xossalarini har-xil bo'lishiga sabab bo'ladi, ya'ni strukturaga ma'lum fizik va mexanik xossalar to'g'ri keladi. Masalan, kristall polimerlar katta deformatsiyaga uchraganda, avvalo yaproqchalardan tuzilgan monokristallar, undan keyinroq sferolitlar va nihoyat pachkalar parchalanishi kerak.

Shuning uchun ham, kristall polimer cho'zilganda rekristallanish jarayoni avvalgi qismda aytilganga qaraganda birmuncha murakkab tabiatga ega bo'ladi.

AMALIY MASHG'ULOT

Polimerlarni tekshirishning fizik-kimyoviy usullari

Bu usullar yordamida polimer molekulasi kimyoviy tarkibini va massasini o'zgartirmay turib uni eritmada yoki qattiq holda tekshirish mumkin. Quyi molekulyar moddalarning eruvchanligi ma'lum haroratda o'zgarasdir, modda miqdoriga bog'liq emas. Polimerlar esa erishdan oldin chegaralangan miqdorda bo'lib, so'ngra cheklangan miqdorda eriydi yoki butunlay erimaydi. Buning ustiga, polimerlar polidispers bo'lganligi uchun ulardagi kichikroq molekulalar tez va ko'p miqdorda eriydi. Katta makromolekulalar kam eriydi

yoki butunlay erimay, bo'kish bilan chegaralanadi. Polimerning bu xossasidan foydalanib, ularni fraksiyalab eritish va cho'ktirish natijasida bir necha fraksiyaga ajratish mumkin.

Polimerlarning erish jarayonini asosan to'rt bosqichga bo'lish mumkin:

1. *Polimerning erituvchi bilan aralashmasi.* Bu holda, sistemada polimer va erituvchi fazalari bo'ladi.

2. *Polimerning erituvchida qisman bo'kishi.* Sistema bo'kkan polimer va erituvchi fazalaridan iborat bo'ladi.

3. *Polimerning eritmaga o'ta boshlashi.* Sistemada polimer eritmasi va erituvchining polimerdagi eritmasi bor.

4. *Polimer butunlay erib ketadi va ikkala fazada konsentratsiya tenglashadi.* Agar polimerlar to'rsimon tuzilishda bo'lsa, ular to'rtinchi bosqichga o'tmaydi. Demak, bu yo'l bilan polimerning chiziqsimon yoki to'rsimon tuzilishi haqida ma'lumot olish mumkin.

Polimer eritmasining xossalarini o'rganishda to'rtinchi bosqich nazarda tutiladi. Lekin shuni ham aytib o'tish kerakki, polimerlarning bir qancha xossalarini (qovushqoqlik, osmotik bosim va hokazolarni) o'rganish uchun ularning o'ta suyultirilgan eritmalarini tayyorlash kerak, chunki polimer molekullari katta va uzun bo'lganligi uchun eritmada juda kuchli ta'sirga uchrab, assotsiyalangan holatda bo'ladi. Natijada polimerning alohida molekulasi emas, balki assotsiyalangan molekullarining xossasi o'rganiladi.

Polimer xossalarini eritma holda o'rganish

Eruvchanlikni aniqlash. Og'zi mahkam yopiladigan probirkaga maydalangan polimer namunasidan 1 g va erituvchidan 10 ml solib, uy haroratida 2 soat saqlanadi. Bu vaqt ichida probirkani vaqti-vaqti bilan chayqatib turish kerak. 2 soat dan so'ng probirka ichidagi o'zgarishga qarab polimerning erigan yoki bo'kkanligi aniqlanadi. Agar polimer qisman erigan yoki bo'kkan bo'lsa, uning eruvchanligini yuqoriroq haroratda tekshirish kerak. Buning uchun probirka og'ziga qaytarma sovutkich o'rnatib probirka 30 minut davomida suv hammomida isitiladi, namunaning eriganligi yoki bo'kkanligi kuzatib turiladi.

Ko'pincha erituvchilarning eritish xususiyatini bilish kifoya emas, chunki uning polimerni qancha miqdorda erita olishini ham bilish zarur bo'ladi. Bunday hollarda polimer eritmasini loyqalatish uchun sarflangan cho'ktiruvchi miqdori aniqlanadi. So'ngra cho'ktiruvchi

moddaning erituvchi hajmiga nisbati hisoblab topiladi va bu nisbat polimerning erish miqdorini tavsiflaydi. Demak, eritmani loyqalatish uchun cho'ktiruvchi qancha ko'p kerak bo'lsa, erituvchining eritish xususiyati shuncha yaxshi hisoblanadi.

Tajriba o'tkazish tartibi: konussimon kolbaga maydalangan polimerdan 1 g solinib, 10 ml erituvchida eritiladi, eritma ustiga byuretka orqali cho'ktiruvchi tomiziladi (kolbani doimo chayqatib turish zarur). Kolbadagi tiniq eritma loyqalangandan so'ng, cho'ktiruvchi moddani tomizish to'xtatiladi va 1 ml erituvchiga to'g'ri keladigan cho'ktiruvchi miqdori (ml) hisoblab topiladi. Quyidagi jadvalda ba'zi polimerlar uchun erituvchi va cho'ktiruvchilar ko'rsatilgan.

3-jadval

Ba'zi polimerlar uchun tavsiya etilgan erituvchi va cho'ktiruvchilar

Polimer	Erituvchi	Cho'ktiruvchi
Poliizobutilen	Benzol	Metil yoki etil spirt
Polivinilxlorid	Dixloretan	Etil spirt
Perxlorvinil smolasi	Atseton, ammiak eritmasi	Suv, etil va metil spirtlari
Polistirol	Benzol	Metil spirt, benzin
Polivinilspirt	Suv, formamid	Metil va etil spirtlari
Polimetilmetakrilat	Benzol	Benzin
Polibutilmetakrilat	Atseton	Metil spirt
Polivinilatsetat	Metil va etil spirtlar	Suv, efir
Polivinilbutiral	Etil spirt	Suv, efir
Poliuretanlar	Siklogeksanon	Suv
Poliefirlar	Atseton	Suv, metil va etil spirtlari
Poliamidlar	Krezol	Metil va etil spirtlari
Fenol-formaldegid smolasi	Atseton, etil spirt	Suv
Mochevina-formaldegid smolasi	Suv	Xlorid kislotasi eritmasi

Polimerlarni tozalash. Odatda, yangi olingan polimerlarda har xil qo'shimchalar (ko'pincha, reaksiyaga kirishmay qolgan monomer) bo'ladi. Polimerning xossalarini o'rganishdan oldin, uni qo'shimchalardan tozalash zarur, chunki qo'shimchalar juda oz miqdorda bo'lsa ham polimerning xossalariga kuchli ta'sir ko'rsatadi. Polimer bu qo'shimchalardan qayta cho'ktirish yo'li bilan tozalanadi. 3—5 g og'irlikdagi namuna 50 ml erituvchida eritiladi. Hosil bo'lgan eritma boshqa kolbadagi 100 ml cho'ktiruvchi ustiga quyiladi. Polimerning to'la cho'kkanligini aniqlash uchun tingan eritma va cho'ktiruvchi aralashmasiga cho'ktiruvchidan yana bir necha ml

quyiladi. Bu vaqtda loyqa hosil bo'lmasa, polimer to'la cho'kkan bo'ladi. Cho'ktirilgan polimer ajratib olingach, u erituvchi va cho'ktiruvchi moddalar aralashmasi bilan bir necha marta yuviladi va vakuum ostida og'irlik o'zgarmay qolguncha quritiladi.

Polimerlarning polidispersligini aniqlash. Polimerlar uzunligi har xil, lekin kimyoviy tuzilishi va tarkibi bir xil bo'lgan polimergomologik makromolekulalar aralashmasidan iboratdir. Demak, polimerning barcha molekulalari bir xil zvenolardan tuzilgan bo'lib, ularning polimerlanish darajasi har xildir.

Masalan, $(-\text{CH}_2-\text{CHR}-)_n$ formula bilan ifodalanadigan polimerni olaylik, bu formuladagi n -molekulalarning o'rtacha polimerlanish darajasini ko'rsatadi.

Polimerlarning polidispersligini aniqlash uchun, ular alohida-alohida fraksiyalarga bo'linadi. So'ngra, ularning molekulyar massasi topilib, olingan natijalar asosida polimerning differensial va integral taqsimlanish grafigi chiziladi.

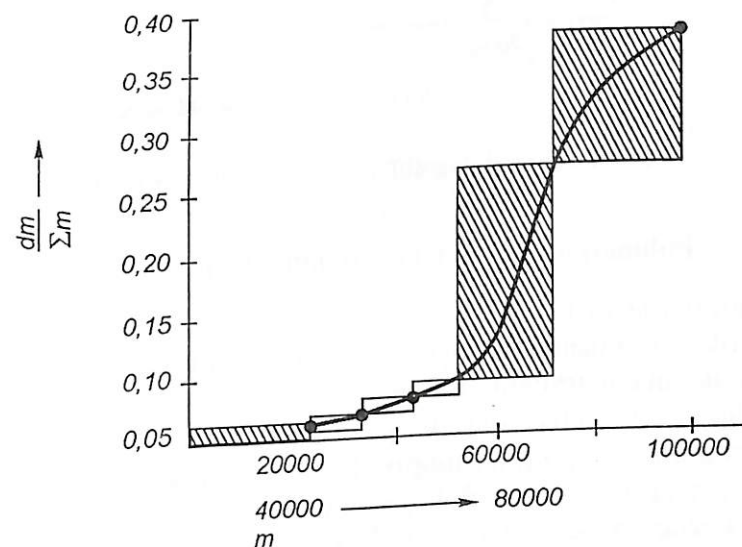
Polimerlarni fraksiyalarga ajratish. Polimerlarni fraksiyalarga ajratish eruvchanlikni molekulyar massaga bog'liqligiga asoslangan, chunki molekulyar massasi katta bo'lgan gomologlar oz, kichik bo'lganlari esa ko'p eriydi. Demak, polimerning molekulyar massasi ortgani sari polimerni eritmaga o'tkazish uchun zarur erituvchi miqdori ham ortib boradi. Polimer eritmasiga cho'ktiruvchi qo'shilganda ham kattaroq molekulalar avvalroq cho'kadi.

Lekin polimerlarni fraksiyalarga ajratishda ham massasi bir xil bo'lgan molekulalarni ajratib bo'lmaydi, chunki erituvchilarda og'irligi jihatidan bir-biridan kam farq qiladigan moddalarni alohida-alohida eritish xususiyati aralashmadan iborat bo'lib, uning polidisperslik darajasi avvalgiga qaraganda ancha kamaygan bo'ladi.

a. Fraksion eritish usuli. Sig'imi 250 ml bo'lgan konussimon kolbaga yaxshi maydalangan polimerdan 10 g va erituvchidan 25 ml solib, aralashma uy haroratida 3 soat saqlanadi. Kolbadagi aralashma vaqti-vaqti bilan aralashtirib qo'yiladi. So'ngra eritma cho'kkan polimerdan dekantatsiya usulida ajratib olinadi. Qolgan polimer ustiga yana 25—30 ml erituvchi quyiladi va 3—4 soatdan so'ng polimerning ikkinchi fraksiyasi birinchi galdagidek kabi ajratib olinadi. Bu fraksiyaning molekulyar massasi birinchi fraksiyanikidan kattaroq bo'ladi. Shu tariqa polimer bir necha fraksiyaga ajratiladi. Bu fraksiyalar konussimon kolbalarga alohida-alohida solinib og'irligi o'zgarmay qolguncha suv hammomida quritiladi. So'ngra fraksiyalarning molekulyar massasi miqdorining necha foizini tashkil etishi hisoblanadi.

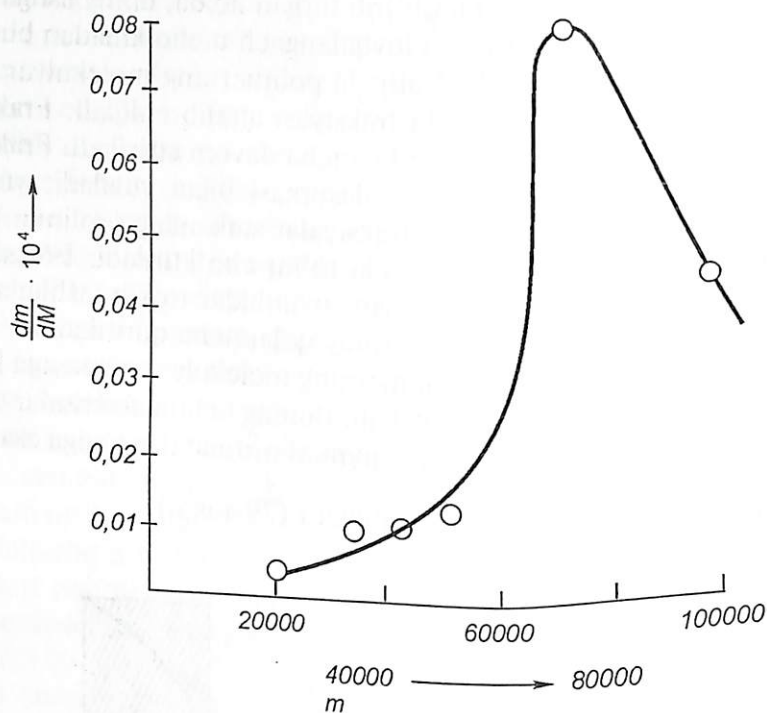
b. Fraksion cho'ktirish usuli. Sig'imi 1 l bo'lgan tomchilatish voronkasi va qorishtirgich o'rnatilgan kolbaga 200 ml erituvchi va 10 g polimer solinadi. Namuna erigandan keyin kolbaga tomchilatish voronkasidan cho'ktiruvchi modda tomiziladi va aralashma o'zgarmas haroratda qorishtirib turiladi. Eritma loyqalangandan keyin, undan cho'kkan polimer ajratib olinadi. Buning uchun eritma dekantatsiya usulida boshqa kolbaga quyilib, kolbadagi cho'kma ajratiladi. So'ngra qolgan eritmani aralashtirib turgan holda, uning ustiga yana cho'ktiruvchi quyiladi. Eritma loyqalangach u cho'kmadan birinchi galdagi kabi ajratib olinadi. Natijada polimerning molekulyar massasi kichikroq bo'lgan ikkinchi fraksiyasi ajralib chiqadi. Fraksiyalarga ajratish polimer to'liq cho'kkuncha davom ettiriladi. Fraksiyalarga erituvchi va cho'ktiruvchi aralashmasi bilan yuviladi, yuvindi eritmaga qo'shiladi. Ajratilgan fraksiyalar stakanlarga solinib, qayta eritiladi va cho'ktiruvchi vositasida to'liq cho'ktiriladi. Fraksiyalar stakanlar tagiga cho'kkandan keyin suyuqliklar to'kib tashlanadi va cho'kmalar ostida og'irligi o'zgarmay qolguncha quritiladi.

Olingan natijalar asosida polimerning molekulyar massasiga ko'ra, integral taqsimlanish grafigi chiziladi. Buning uchun abssissalar o'qiga o'rtacha molekulyar massasining qiymati ordinatalar o'qiga esa fraksiyalarning og'irlik xissasi $\frac{m}{\sum m}$ qo'yiladi (29-rasm).



29-rasm. Polimerlarning integral taqsimlanish grafigi.

Grafik polimerda og'irligi M dan $M + dM$ gacha bo'lgan molekullarning taqsimlanishini ko'rsatadi. Integral taqsimlanish grafigi asosida, absissalar o'qiga molekulyar massa qiymati, ordinatalar o'qiga esa fraksiyaning og'irligi dm ga o'zgarganda molekulyar massaning dM ga o'zgarishini ($\frac{dm}{dM}$) ni qo'yib, differensial taqsimlanish grafigi chiziladi (30-rasm).



30-rasm. Polimerlarning differensial taqsimlanish grafigi.

Polimerlarning molekulyar massasini aniqlash

Polimerlarda uzilishga mustahkamlik, cho'ziluvchanlik, elastiklik, plastiklik va boshqa xossalarning borligi asosiy sababalaridan biri makromolekula uzunligini uning diametriga qaraganda bir necha yuz va hatto bir necha ming marta ortiqlidir.

Shuning uchun, polimerning molekulyar massasini aniqlash katta ahamiyatga ega. Lekin polimer molekullarining polidispersligi va molekulyar massasi ularni aniqlash usuliga bog'liq. Shu sababli, polimerlar molekulyar massasining o'rtacha adadiy va o'rtacha vazniy qiymatlari degan tushunchalar kiritilgan.

Molekulyar massalar yig'indisining molekullar soniga nisbati *molekulyar massaning o'rtacha adadiy qiymati* deb ataladi va quyidagi formuladan topiladi:

$$M_a = \frac{\sum M_x \cdot N_x}{\sum N_x}$$

bu formulada: M_x — x zvenodan iborat molekullarning molekulyar massasi, N_x — x zvenodan iborat molekullar soni.

Polimerlar eritmasining osmotik bosimini o'lchash, krioskopik, ebulioskopik va kimyoviy usullar qo'llanilganda polimerlar molekulyar massasining o'rtacha adadiy qiymati aniqlanadi.

Agar viskozometriya, diffuziya, ultratsentrifuga usullaridan foydalanilsa, molekulyar massaning o'rtacha vazniy qiymati topiladi. Makromolekulalar og'irligining ular o'rtacha og'irligiga nisbati *molekulyar massaning o'rtacha vazniy qiymati* deb ataladi va quyidagi formuladan topiladi:

$$M_v = \frac{\sum M_x^2 \cdot N_x}{\sum M_x \cdot N_x}$$

Odatda, molekulyar massaning o'rtacha vazniy qiymati o'rtacha adadiy qiymatidan ortiq bo'ladi. Ularning o'zaro nisbati quyidagicha ifodalanadi:

$$\frac{M_v}{M_a} = \frac{1}{1 + P}$$

bu formulada: P — polimerning polidisperslik darajasiga qarab 0 dan 1 gacha o'zgarishi mumkin. Molekulyar massa, asosan, ikki xil usulda — kimyoviy va fizik-kimyoviy usullarda aniqlanishi mumkin.

Kimyoviy usullar. Makromolekulalar massasini aniqlashning kimyoviy usullari ularning uchlaridagi gruppalar sonini topishga asoslangan, chunki makromolekulalarning bir yoki ikki uchida o'ziga xos funksional gruppalar bo'ladi. Kimyoviy usullar vositasida polimer molekulyar massasining adadiy qiymati aniqlanadi. Molekulyar massani topishning fizik-kimyoviy usullari yordamida esa molekulyar massaning adadiy qiymatini aniqlab bo'lmaydi.

Fizik-kimyoviy usullar. Bu usullar molekulyar massa ortishi bilan polimer eritmalarini fizik-kimyoviy xossalari (qovushqoqlik, eritma osmotik bosimi, qaynash va muzlash harorati, shishalanish va qovushqoq-oquvchan holatga o'tish harorati)ning keskin o'zgarishini aniqlashga asoslangan. Bu usullarning bir nechtasini tatbiq etish asosida molekulaning shaklini va polimerning polidispersligini ham topish mumkin.

Qovushqoqlikni o'lash usuli. Hozirgi vaqtda bu usul keng tarqalgan bo'lib, chiziqli polimerlarning molekulyar massasini o'lchashda yaxshi natijalar bermoqda.

Shtaudinger polimerning molekulyar massasi bilan eritmasining qovushqoqligi orasida bog'lanish borligini aniqladi:

$$M = \frac{l}{K_m} = \frac{h_{sol}}{C}$$

bu tenglamada, M — molekulyar massa; K_m — polimer va erituvchi tabiatiga bog'liq konstanta; h_{sol} — eritmaning solishtirma qovushqoqligi; C — eritma konsentratsiyasi.

So'ngi vaqtlarda, Shtaudinger tenglamasiga yangiliklar kiritilib, tavsifiy qovushqoqlik bilan molekulyar massa orasidagi bog'lanishni ifodalovchi quyidagi ikkita tenglama topildi:

a) chiziqli tenglama: $[h] = K_m \cdot M + y$

b) darajali tenglama: $[h] = K_m' \cdot M^\alpha$

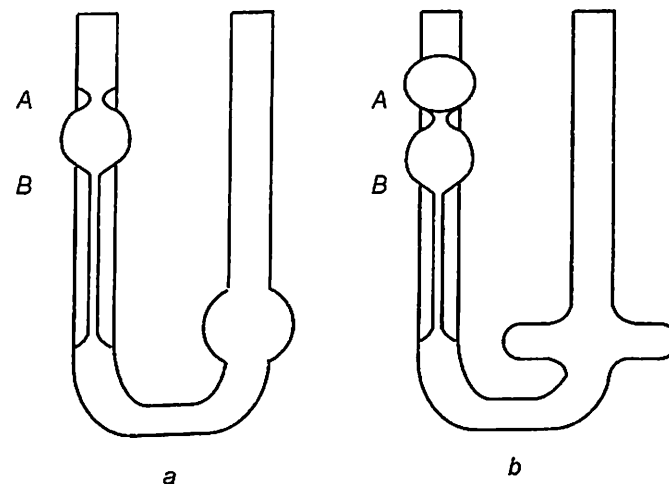
bu tenglamalarda: $[h]$ — tavsifiy qovushqoqlik; y — empirik konstanta; α — makromolekula va erituvchining xossalriga hamda ularning o'zaro ta'siriga bog'liq son.

4-jadvalda ba'zi polimerlar uchun K_m va α ning son qiymatlari va ishlatiladigan erituvchilar keltirilgan. Polimer eritmasining mutlaq qovushqoqligi eritma konsentratsiyasiga bog'liq bo'lganligidan, molekulyar massani hisoblashda solishtirma va tavsifiy qovushqoqlikdan foydalaniladi. Shuning uchun, polimerning nisbiy qovushqoqligini o'lchab undan solishtirma va tavsifiy qovushqoqlik qiymatlari hisoblab topiladi.

Polimer eritmasining nisbiy qovushqoqligi viskozometr yordamida o'lchanadi (31-rasm). Viskozometr U shaklidagi shisha naydan iborat bo'lib, uning bir tirsagi kengroq bo'ladi. Ingichka tirsagiga diametri 0,7—1,0 mm bo'lgan kapillyar ulangan, kapillyarning usti 2—3 ml sig'imli shardan iboratdir. Sharining ustki qismi ham tor bo'ladi. Sharining ustki va ostki qismlariga A va B belgilar qo'yilgan. Sharining uchiga rezina nay kiydiriladi va viskozimetr termostatga joylashtiriladi.

Polimer eritmasining nisbiy qovushqoqligini aniqlash uchun, avval, toza erituvchining viskozimetr kapillyardan oqib tushish vaqti o'lchanadi. Buning uchun viskozimetrda 5 ml erituvchi solinib, termostatda 20 minut saqlanadi. So'ngra erituvchi rezina nay orqali

so'rilib, sharining ustki belgisi (A) dan oshguncha ko'tariladi. So'rish to'xtatilgach, erituvchi kapillyar orqali oqib tusha boshlaydi. U sharining ustki (A) belgisiga kelganda, sekundomer yurgiziladi va erituvchi sharining ostki (B) belgisidan o'tib ketguncha kutiladi. Erituvchi ostki belgidan o'tganda sekundomer to'xtatiladi va erituvchining ustki belgidan ostki belgigacha tushish vaqti yozib qo'yiladi.



31-rasm. Viskozimetrlar:

a — Ostwald viskozimetri; b — Ostwald-Pinkevich viskozimetri.

4-jadval

Ba'zi polimerlar uchun K_m bilan α ning son qiymatlari va erituvchilar

Polimerlar nomi	Formulasi	Erituvchi	Harorat (°C)	K_m	α
Poliakrilonitril	$-\text{CH}_2-\text{CH}-$ CN	dimetilformamid	20	$1,75 \cdot 10^{-4}$	0,66
Polibutadiyen	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$	toluol	25	$1,1 \cdot 10^{-4}$	0,62
Polivinilatsetat	$-\text{CH}_2-\text{CH}-$ O-COCH ₃	atseton	50	$2,8 \cdot 10^{-4}$	0,67
Polivinilspirt	$-\text{CH}_2-\text{CH}-$ OH	suv	50	$5,9 \cdot 10^{-4}$	0,67
Polivinilxlorid	$-\text{CH}_2-\text{CH}-$ Cl	tetragid-rofuran	20	$0,26 \cdot 10^{-3}$	0,92

Poligek-sameti-lenadipi-namid	$-\text{HN}(\text{CH}_2)_6\text{NHCO}(\text{CH}_2)_4\text{CO}-$	90% li chumoli kislota	25	$1,05 \cdot 10^{-4}$	1,0
Poliizopren	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{C}-\text{CH}_2-$ CH_3	toluol	25	$3,6 \cdot 10^{-4}$	0,64
Polikaprolaktam	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_5\text{CO}-$	40% li sulfat kislota	20	$5,02 \cdot 10^{-4}$	0,67
Polimetilmetakrilat	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$	benzol	20	$2,4 \cdot 10^{-4}$	0,54
		xloroform	20	$0,94 \cdot 10^{-4}$	0,76
		toluol	85	$0,49 \cdot 10^{-3}$	0,82
Poli-propilen	$-\text{CH}_2-\text{CH}-$ CH_3	toluol	20	$9,6 \cdot 10^{-4}$	0,63
Polistirol	$-\text{CH}_2-\text{CH}-$ C_6H_5	toluol	30	$1,28 \cdot 10^{-4}$	0,70
		toluol	30	$3,7 \cdot 10^{-4}$	0,621
Polietilen	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	dekalin	70	$0,39 \cdot 10^{-4}$	0,74
Diatsetat-sellyuloza	$-\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_3(\text{OCOCH}_3)_2$	atseton	25	$1,49 \cdot 10^{-4}$	0,82
Nitro-sellyuloza	$-(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2)(\text{ONO}_2)_3-$	atseton	27	$0,82 \cdot 10^{-4}$	1,0
Etil-sellyuloza	$-\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_3-$	atseton	20	$6,9 \cdot 10^{-4}$	0,71

Bu jarayon 3—4 marta takrorlanadi-da, natijaning o'rtacha qiymati olinadi. Shu usulda polimerning har xil (0,5 foizdan 0,1 foizgacha) bo'lgan konsentratsiyali eritmasining oqish vaqti aniqlanadi. Nisbiy qovushqoqlik quyidagi tenglamadan hisoblab topiladi:

$$h_{nis} = \frac{t_1}{t_0}$$

bu tenglamada: h_{nis} — eritmaning nisbiy qovushqoqligi; t_1 va t_0 — eritma va erituvchining oqish vaqti, sek hisobida.

Polimer erigandan keyin erituvchi qovushqoqligining ortishi eritmaning solishtirma qovushqoqligi deb ataladi va quyidagi tenglamadan topiladi:

$$h_{sol} = h_{nis} - 1 = \frac{t_1 - t_0}{t_0}$$

Polimerning molekulyar massasi esa quyidagi tenglamadan topiladi:

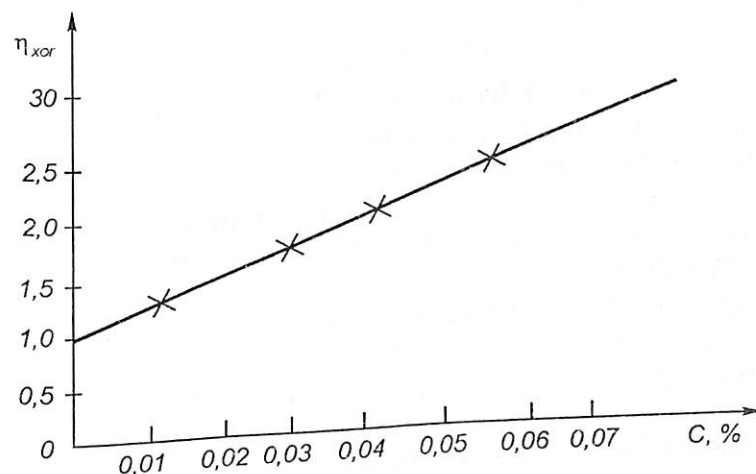
$$M = \frac{1}{K_m} \cdot \frac{h_{sol}}{C}$$

bu tenglamada, C — eritmaning molyar konsentratsiyasi; K_m — konstanta (uning qiymati jadvallardan olinadi).

Shuni ham ta'kidlab o'tish kerakki, molekulyar massani bu usul bilan aniqlashda eritma konsentratsiyasi juda kichik bo'lishi kerak. Bu holda nisbiy qovushqoqlikning eritma konsentratsiyasiga nisbati o'zgarmas kattalik bo'lishi lozim.

Yuqorida ko'rsatib o'tilganidek, molekulyar massa xarakteristik qovushqoqlikni aniqlash yo'li bilan ham topilishi mumkin. Xarakteristik qovushqoqlikni aniqlash uchun polimerning 0,05; 0,1; 0,2; 0,5; 0,08 % konsentratsiyali eritmaları tayyorlanib, ularning nisbiy va solishtirma qovushqoqligi aniqlanadi.

Olingan natijalar asosida solishtirma qovushqoqlikning eritma konsentratsiyasiga nisbati bilan konsentratsiya orasidagi bog'lanish grafigi tuziladi (32-rasm). Grafik to ordinata o'qini kesib o'tguncha davom ettiriladi.



32-rasm. Xarakteristik qovushqoqlikni aniqlash grafigi.

Xarakteristik qovushqoqlikning qiymati grafik bilan ordinatalar o'qining koordinatalar boshigacha bo'lgan oraliqqa teng; u quyidagi tenglama asosida hisoblab topiladi:

$$[h] = K_m \cdot M^\alpha$$

bu tenglamadagi: K_m va α ning son qiymatlari jadvallarda berilgan.

Ba'zi polimer va erituvchilar uchun K_m va α ning son qiymatlari 4-jadvalda keltirilgan.

Osmometriya usuli. Bu usul polimer eritmasining osmotik bosimini o'lchashga asoslangan bo'lib, unda molekulyar massaning o'rtacha adadiy qiymati topiladi. Eritmaning osmotik bosimi shu eritmada erigan zarrachalar soniga proporsional bo'lgani uchun, osmotik bosimi o'lchanishi lozim bo'lgan eritma quyi konsentratsiyali bo'lishi zarur.

Molekulyar massani topishning bu usuli suyultirilgan eritmalar osmotik bosimi bilan konsentratsiyasi orasidagi nisbatga (Vant-Goff nisbatiga) asoslangan bo'lib, quyidagi tenglamadan topiladi:

$$Pu = nRT$$

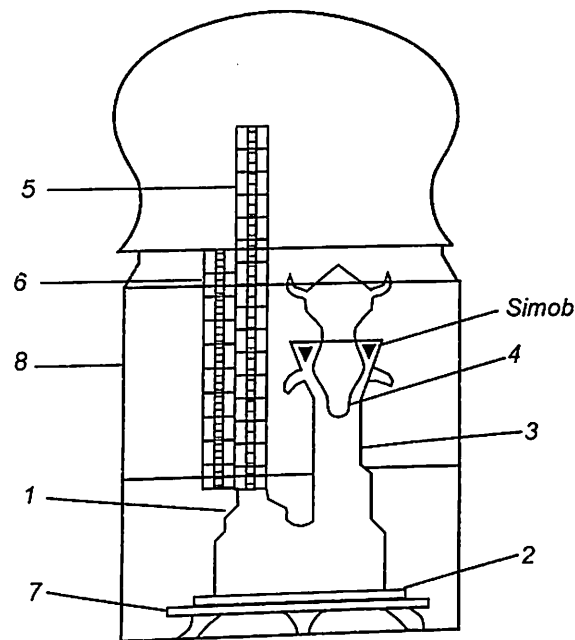
bu tenglamada: P — eritma osmotik bosimi; u — eritmaning hajmi; n — erigan modda miqdori, asosiy hisobida; R — 0,02 atm/grad; T — mutlaq harorat.

Agar, $m = \frac{C_v}{M}$ ekanligi hisobiga olinsa, yuqoridagi tenglama quyidagi shaklga keladi:

$$M = RT \frac{1}{P/C}$$

Osmotik bosimni o'lchash uchun osmometrlardan foydalaniladi. Eng oddiy osmometr B.A. Dogadkinning shishadan yasalgan osmometridir (33-rasm). Osmotik bosimni o'lchash uchun oldin yarimo'tkazgich membrana tayyorlanadi. Membrananing teshiklaridan erituvchi molekulasini bimalol o'ta olishi va erigan modda molekulasini o'tmasligi kerak.

Odatda, bunday membrana sellofandan tayyorlanadi. Buning uchun, sellofan rux xloridning 60—65 foizli eritmasida 20—40°C da 20 minut saqlanadi. So'ngra, dastlab xlorid kislotaning suyuq eritmasi, so'ngra suv va oxirida spirt bilan yuviladi. Membranadagi spirt esa osmotik bosimi o'lchanishi lozim bo'lgan erituvchi bilan chayib tashlanadi va tayyor bo'lgan membranalar shu erituvchida saqlanadi. Ularni ishlatish olididan havoda 15—20 minut quritish zarur.



33-rasm. B. A. Dogadkin osmometri:
1 — yacheyka; 2 — yacheyka osti; 3 — tarmoq nay; 4 — tiqin,
5, 6 — kapillyarlar; 7 — halqa; 8 — idish.

Osmometr tayyorlash va unda eritmaning osmotik bosimini o'lchash tartibi quyidagichadir.

Taxminan 15 ml suyuqlik sig'adigan yacheyka (1) ostiga silliq-langan shisha halqa (7) yordamida membrana yopishtiriladi (33-rasm). Buning uchun, membrana spirt bilan ozroq ho'llanib, polivinil spirt eritmasi vositasida yacheykaning osti (2) va pastki halqa (7) si ga yopishtiriladi. So'ngra membrana yopishtirilgan yacheyka 70 — 80°C da 20 — 30 min quritiladi. 0,05 g polimer namunasi 50 ml erituvchida eritilib, harorat 20°C bo'lgan termostatda 15 minut saqlanadi. So'ngra osmometrning tirsak nayi (3) ochilib, yacheykaga shu eritmadan quyiladi. Eritma tirsak nay (3) ning silliq-langan yuzasigacha yetkazilib, nay tiqin (4) bilan berkitiladi va probirka atrofiga simob quyiladi. So'ngra osmometr ichida erituvchi bo'lgan stakan (8) ga solinadi va stakan qopqog'i yopilib, harorat 20°C bo'lgan termostatga qo'yiladi. Osmometr yacheykasining ustki qismiga diametri 0,7 mm, uzunligi 120—150 mm bo'lgan va darajalarga bo'lingan kapillyar (5) ulangan. Bu kapillyar yoniga esa erituvchi-ning kapillyarda ko'tarilishini hisobga olish uchun kontrol kapillyar

(6) o'rnatilgan. Osmometr solingan stakanni termostatga qo'yish oldidan ikkala kapillyardagi suyuqlikning balandligi yozib olinadi.

Stakandagi erituvchi bilan yacheykadagi eritmaning konsentratsiyasi har xil bo'lganligidan, erituvchi molekulalari membrana teshiklaridan yacheykaga o'ta boshlaydi. Makromolekulalarning hajmi katta bo'lgani uchun ular membrana teshiklariga sig'maydi. 3—4 soatdan keyin yacheykaga ulangan kapillyar (5) dagi suyuqlikning balandligi o'lchanadi. Kapillyardagi suyuqlikning balandligi har 0,5 soatda o'lchab turiladi. Suyuqlikning ko'tarilishi to'xtagandan so'ng, asosiy va kontrol kapillyardagi suyuqlikning balandligi o'lchanadi. Ikkala kapillyardagi suyuqliklar balandligining ayirmasi eritmaning osmotik bosimi (P) ga teng bo'ladi.

Shundan keyin yacheyka quriladi va tiqin atrofidagi simob to'kib tashlanadi. Tirsak nay filtr qog'oz bilan artilib, tiqin ochiladi va yacheykadagi eritma to'kib tashlanadi. Membrana erituvchi bilan bir necha marta chayiladi va tajriba shu eritma bilan takrorlanadi.

Olingan natijalarning o'rtacha qiymati hisoblab chiqariladi va eritmaning osmotik bosimi topiladi. Osmotik bosim qiymati simob ustuni bosimiga aylantiriladi:

$$P = \frac{hd_2}{d_1}$$

bu tenglamada: P — simob ustuni bosimi, mm; h — erituvchining kapillyardagi balandligi, mm; d_2 — erituvchining solishtirma og'irligi, g/sm³; d_1 — simobning solishtirma og'irligi, g/sm³.

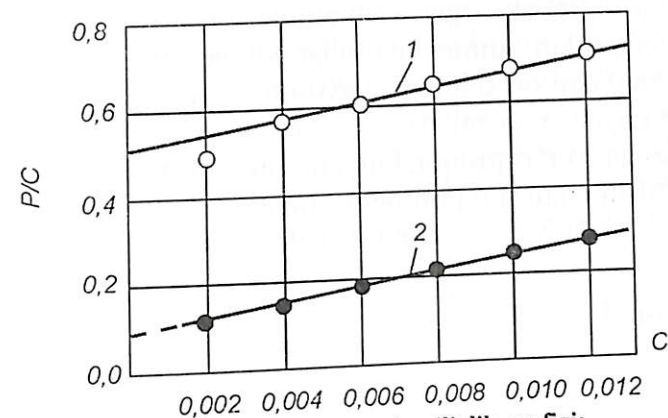
Osmotik bosimni atmosfera bosimiga aylantirish uchun uni 760 ga bo'lish kerak:

$$P = P/760 \text{ atm}$$

Xuddi shu usulda 0,075; 0,100 va 0,125 g polimer va 50 ml erituvchidan iborat eritmalarining ham osmotik bosimi o'lchanadi.

Olingan natijalar asosida osmotik bosimning konsentratsiyaga nisbati bilan konsentratsiya qiymatlari orasidagi bog'lanishni ifodalaydigan grafik chiziladi. Grafikdagi to'g'ri chiziqli ordinatalar o'qini kesguncha davom ettirilib, P/C qiymati topiladi (34-rasm) va quyidagi tenglamadan molekulyar og'irlikning o'rtacha adadiy qiymati hisoblab chiqariladi:

$$M = RT \frac{1}{P/C}$$



34-rasm. P/C ning C ga bog'liqlik grafiqi:

1 — quyi molekulyar fraksiya; 2 — yuqori molekulyar fraksiya.

Nur yoyishni o'lchash usuli. Bu usul yordamida polimer molekulyar massasining o'rtacha qiymati, shakli va polidispersligini ham aniqlash mumkin. Nur yoyishni o'lchash usuli polimer eritmasining sindirish ko'rsatkichini aniqlashga asoslangan.

Odatda, suyultirilgan eritmalarida konsentratsiya fluktuatsiyasi natijasida nurning yoyilishi molekulalarning hajmiga bog'liq bo'lib, quyidagi tenglama bilan ifodalanadi:

$$\frac{HC}{t} = \frac{1}{M} = \frac{2b}{RT} C \quad H = \frac{32p^3}{3} \cdot \frac{n_0^2}{n_0 l^4} \left(\frac{n-n_0}{C} \right)$$

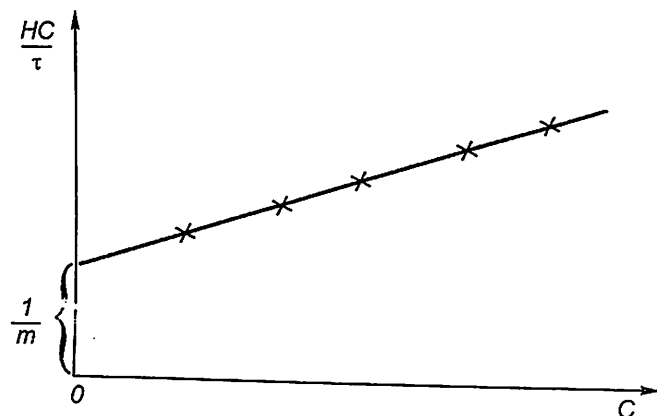
bu tenglamada: n — eritmaning sindirish ko'rsatkichi; n_0 — erituvchining sindirish ko'rsatkichi; l — tushgan nurning to'liq uzunligi, sm⁻¹; t — eritmaning loyqaligi; C — eritma konsentratsiyasi; b — polimerning eritma bilan o'zaro ta'sirini ko'rsatuvchi son; M — erigan moddaning molekulyar massasi.

Amalda har xil konsentratsiyadagi eritmaning loyqaliligi, sindirish ko'rsatkichi va erituvchining sindirish ko'rsatkichi aniqlanadi. So'ngra olingan natijalar asosida, ordinatalar o'qiga $\frac{HC}{t}$ ning qiymati, absissalar o'qiga esa C ning qiymati qo'yilib, grafik chiziladi.

Grafikdagi hosil qilingan to'g'ri chiziqlarning ordinatalar bilan kesishuv nuqtasidan koordinatalar boshigacha bo'lgan oraliq $1/M$ ga tengdir (35-rasm).

Polimer molekulyar massasining o'rtacha adadiy qiymatini shu polimer eritmasining qaynash haroratini aniqlash (ebulioskopiya) va

muzlash haroratining o'zgarishini aniqlash (krioskopiya) usuli bilan ham topish mumkin. Ammo bu usullar polimerning molekulyar massa 20000—30000 dan ortiq bo'lsa, yaxshi natija bermaydi, chunki eritmalarining qaynash va muzlash haroratlari erigan moddaning molyar miqdoriga to'g'ri proporsional bo'lib, polimer molekulyar massasining o'sishi bilan shu polimer eritmasining bu xossalari juda kam o'zgaradi. Molekulyar massani bu usullarda topish to'g'ri natija bermaydi.



35-rasm. Molekulyar og'irlikni nur yoyishni o'lchash yo'li bilan aniqlash grafi.

Bundan tashqari, polimer molekulasi o'rtacha vazniy og'irligini turbodimetrik titrlash usulida, diffuziyalanish xususiyatini aniqlash yo'li bilan topish mumkin. Bu usullarda polimerning polidispersligini aniqlasa ham bo'ladi.

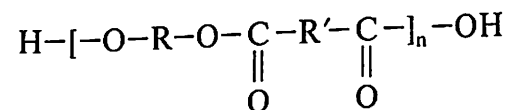
Molekulaning o'rtacha vazniy massasini ultratsentrifuga yordamida ham aniqlash mumkin. Bu usul polimer molekularining o'z og'irligiga qarab, ultratsentrifuga probirkasida har xil qavatdan o'rin olishiga asoslangan bo'lib, bu usulda molekulaning shakli va polimerning polidispersligi haqida ham ma'lumot olinadi.

Kimyoviy usullar. Makromolekula hosil bo'lishi uchun, albatta boshlang'ich moddalarning ikki yoki undan ko'p funksional gruppasi bo'lib, reaksiyadan keyin bu gruppalar soni kamayib ketadi. Natijada makromolekula uchidagi gruppalar boshlang'ich moddalarning funksional gruppalar bilan bir xil bo'ladi. Bunday vaqt uchidagi polimerning molekulyar massasi shu polimer molekulasi uchidagi gruppalar soni aniqlash yo'li bilan hisoblab topiladi.

Polimerlanish reaksiyasi yordamida hosil qilingan polimerlarda ham makromolekulaning bir tomonida initsiator modda, ya'ni inhibitor qoldiqlari bo'lishi shart. Bunday gruppalar miqdoriy jihatidan aniqlash yo'li bilan polimer molekulyar massasining o'rtacha adadiy qiymati topiladi. Makromolekula tarmoqlangan bo'lib, har bir tarmoqning uchida funksional gruppalar bo'lsa, bu usulda molekulaning qanchalik tarmoqlanganligi haqida ma'lumot olinadi, polimerning molekulyar massasi esa boshqa usulda aniqlanadi. Molekula uchlaridagi gruppalar bu gruppalar o'ziga xos xususiyatli biron atom (azot, galloid va boshqalar) yoki atomlar gruppasi ($-\text{OH}$; $-\text{COOH}$; $-\text{CHO}$; $-\text{NH}_2$; $-\text{OCH}_3$; $-\text{OCOCH}_3$ va boshqalar) dan iborat bo'lgandagina aniqlash mumkin.

Bu usul polimer molekulyar massasi ortishi bilan yomon natijalar bera boshlaydi, chunki molekulyar massa ortishi bilan molekula uchlaridagi atom yoki atomlar gruppasi soni kamayib boradi. Shuning uchun, amalda bu usullar yordami bilan molekulyar massasi 50000 dan oshmagan polimerlarnigina o'rganish mumkin.

Chiziqli poliefirlarning molekulyar massasini topish. Chiziqli poliefirlar yuqori molekulyar kislotalar deb qabul qilinsa, ularning molekulyar massasi karboksil gruppalar sonini aniqlash yo'li bilan topilishi mumkin:



Bunday polimerlarni kaliy gidroksid bilan titrlab, kislota soni (k.s.) aniqlanadi. Molekulyar massani quyidagi formuladan hisoblab topish mumkin:

$$M = \frac{56 \cdot 100}{k.s.};$$

bu formulada: 56 — kaliy gidroksidning molekulyar massasi; k.s. — kislota soni, ya'ni kaliy gidroksidning 1 g polimerni titrlash uchun sarflangan miqdori, mg.

Lekin poliefir molekularining ikkala uchida gidroksil gruppasi yoki karboksil gruppalar bo'lishi mumkin. Shuning uchun, bu gidroksil gruppasi va karboksil gruppalar yig'indisini aniqlab, ularning molekulyar massasini topish usuli ishonchliroq usuldir:

$$M = \frac{56 \cdot 2 \cdot 1000}{k.s. + g.s.};$$

bu formulada: k.s. — kislota soni; g.s. — gidroksil soni.

Gidroksil sonini aniqlash. Qaytarma sovutgich o'rnatilgan ikkita kolbaning har biriga polimerdan 1 g va atsetillovchi aralashmadan (12 hissa suvsiz sirka anhidrid bilan 88 hissa piridin aralashmasidan) 25 ml solinadi. Uchinchi kolbaga esa kontrol tajriba uchun atsetillovchi aralashmadan 25 ml solinadi (polimer namunasi solinmaydi). Kolbalar suv hammomida 60°C da 2 soat isitiladi. Sovitgichlarning ustiga kalsiy xloridli shisha naylar qo'yish kerak.

Kolbalar sovigach, ularning har biriga disstillangan suvdan 25 ml quyilib, eritmalar kaliy gidroksidning 0,1 n li eritmasi bilan titrlanadi. Indikator sifatida esa fenolftalein ishlatiladi. Kaliy gidroksidning 1 g polimerga to'g'ri keladigan miqdori (mg hisobida) gidroksidlar soni (g.s) deyiladi va quyidagi formuladan topiladi:

$$k.s. = \frac{(a-b) \cdot T \cdot 1000}{g};$$

bu formulada: a — kaliy gidroksid 0,1 n li eritmasining kontrol tajribada sarf bo'lgan miqdori, ml; b — kaliy gidroksid 0,1 n li eritmasining asosiy tajribada sarf bo'lgan miqdori ml; g — namuna og'irligi, g; T — kaliy gidroksid eritmasining titri.

Poliamidlarning molekulyar massasini aniqlash. Poliamidlar tuzilishi jihatidan yuqori molekulyar aminokislotalar deb qaralishi mumkin. Karboksil yoki aminogruppalarning 1 g polimerga to'g'ri keladigan miqdori ularning molekulyar og'irligiga bog'liq. Shu sababli ularning molekulyar massasi kislotalar soni ($k.s$) va aminlar soni ($a.s$) ni aniqlash yo'li bilan topilishi mumkin.

Spirtdagi erimaydigan poliamid namunasi hovonchada tuyiladi va krezolda eritiladi. Eritma aralashtirib turilgani holda spirtga quyiladi. Ajralib chiqqan poliamid kukuni Byuxner voronkasida filtrlanadi, spirt bilan yuviladi va havoda quritiladi. Agar poliamid spirtida erisa, u spirtidagi eritmasidan suv qo'shib cho'ktiriladi, cho'kma Byuxner voronkasida filtrlanadi, issiq suv bilan yuvilib, vakuum eksikatorida quritiladi. Natijada poliamid namunasi analizga tayyor bo'ladi.

Poliamidning kislotalar soni xuddi poliefirlarniki kabi aniqlanadi.

Amin sonini aniqlash. 250 ml sig'imli konussimon ikkita kolbaning har biriga poliamiddan 1 g va xlorid kislotaning 0,1 n li eritmasidan 25 ml quyiladi. 3 soat o'tgach aralashma kaliy gidroksidning spirtidagi 0,1 n li eritmasi bilan (metiloranj ishtirokida) titrlanadi. Xlorid kislotaning 1 g poliamidga to'g'ri kelgan miqdori (mg hisobida) amin soni ($a.s$) deyiladi va quyidagi formuladan hisoblab topiladi:

$$a.s. = \frac{(aT - bT_1) \cdot 1000}{g};$$

bu formulada: a — xlorid kislota 0,1 n li eritmasining namunaga qo'yilgan miqdori, ml; b — kaliy gidroksidning spirtidagi 0,1 n li eritmasining titrlashga sarf bo'lgan miqdori ml; T — xlorid kislota eritmasining titri, g/ml; T_1 — kaliy gidroksid eritmasining titri, g/ml; g — namunaning og'irligi, g; Polimerning molekulyar massasi quyidagicha hisoblab topiladi:

$$M = \frac{56 \cdot 2 \cdot 1000}{a.s. + k.s.};$$

Polimerning shishalanish va qovushqoq-oquvchanlik haroratlarini Kargin tarozisida tekshirish

Bu usul harorat ko'tarilishi bilan polimerning deformatsiyalanish xususiyati ortishini o'rganishga asoslangan.

V.A. Kargin tarozisi yelkalarining nisbati 1:10 bo'lgan analitik torozidir (10-rasm). Torozining bir pallas o'rniga issiqda juda kam cho'ziladigan ingichka sim qo'yilgan bo'lib, uning uchiga tosh (1) bog'langan. Torozining ikkinchi pallasiga ham toshlar qo'yilib, toroz muvozanatga keltirilgan. Polimerning tugmacha shaklida qilib olingan namunasi (4) vint bilan xarakterlanuvchi stolcha (2) ga o'rnatilib, uning ustiga tosh (1) tushiriladi. So'ngra tarozining yelkalari muvozanatga keltiriladi. Stolcha (2) namuna (4) bilan birga termostat (3) ga o'rnatiladi va termostat minutiga 1°C tezlik bilan qizdiriladi.

Namunaning qalinligi $2,8 \div 0,02$ mm, diametri esa 10 mm bo'ladi. Namunaning deformatsiyalanish xususiyati tarozi yoniga qo'yilgan optik konstruksiya yordamida aniqlanadi. Konstruksiya tarozi yelkasiga o'rnatilgan ko'zgu (1), optik prizma (2), qaytargich (3), shkala (4), yoritgich (5) va ko'rish trubasi (6) dan iborat. Deformatsiya quyidagicha o'lchanadi.

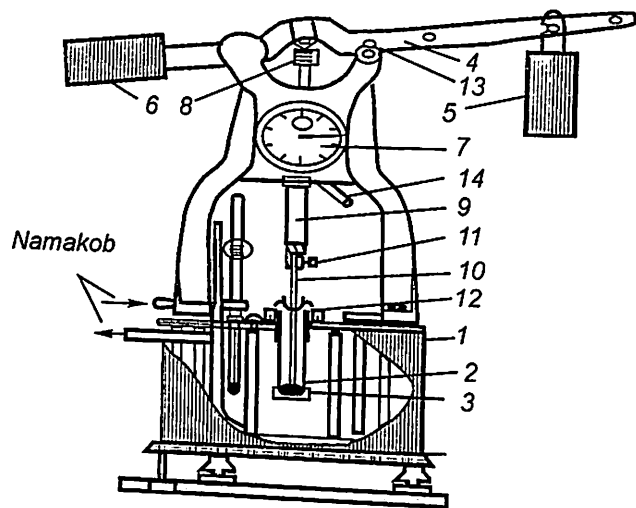
Yelkalari muvozanatda turgan tarozidagi tosh (1) stolcha (2) ustiga tushiriladi va shkalaning ko'rsatishi truba orqali aniqlanadi. So'ngra tarozining ikkinchi pallasidan 5 g tosh olib qo'yiladi. Natijada tarozi yelkasidagi ko'zgu o'z holatini ma'lum burchakka o'zgartiradi va trubada shkalaning boshqa qismi ko'rinadi. Namuna deformatsiyasining qiymatiga qarab, trubada shkalaning surilishi har xil bo'ladi. Tosh namuna ustiga tushirilgandan 10 sek o'tgach truba orqali shkalaning ko'rsatishi aniqlanadi. Shkalaning palladan 5 g tosh olingun-

cha va olingandan keyingi ko'rsatishlari farqi namunaning deformatsiyasiga proporsional bo'ladi.

Harorat 2—5°C o'zgartirilib, deformatsiyani o'lchash yana takrorlanadi. Har qaysi haroratga to'g'ri kelgan deformatsiyalar hisoblanib, natijada polimerning termomexanik grafiki chiziladi. Grafik 12-rasm-da ko'rsatilgan shaklda bo'ladi, bu grafikdan foydalanilib, polimerning shishalanish va qovushqoq-oquvchan holatga o'tish harorati topiladi.

Konsistometr yordamida termomexanik grafik chizish

Konsistometr (36-rasm) termostatdan iborat bo'lib, uning ichida namuna (2) solinadigan stakan (1), og'ir tosh (5), posangi (6), osib qo'yiladigan dasta (4) va indikator (7) joylashgan. Indikator konsistometrning qarshisiga o'rnatilgan.



36-rasm. Konsistometr:

- 1 — stakan; 2 — namuna; 3 — idishcha; 4 — dasta; 5 — tosh; 6 — posangi;
7 — indikator; 8 — qalpoqcha; 9 — tutqich; 10 — sterjen; 11 — vint;
12 — yo'naltiruvchi nay; 13 — planka; 14 — indikator arretiri.

Polimer namunasi silindr shaklida bo'lib, uning diametri 11,28 mm, balandligi esa 10 mm dir. Bu namuna yuqori temperaturada maxsus qolip yordamida presslash yoki polimer blokidan arralab olish yo'li bilan tayyorlanishi mumkin. Namuna stakan (1) ichiga o'rnatilgan maxsus idish (3) ga joylashtiriladi.

Konsistometrda hosil bo'ladigan og'irlik 0,075 dan 75 kg/sm² gacha o'zgaradi. Og'irlik namunaga qalpoqcha (8), tutqich (9) va uchi tekis yuzali sterjen (10) orqali beriladi. Ular vint (11) bilan o'zaro birikirilgan.

Sterjen (10) stakaning o'rtasida nay (12) vositasida to'g'rilanadi. O'lchash oldidan namuna termostatda 15 minut saqlanadi. Shundan keyin tutqich planka (13) surilib, dasta toshsiz qalpoqcha (8) ustiga tushiriladi. So'ngra arretir (14) ochilib, sterjen (10) namuna ustiga oxista qo'yiladi. 10 sek o'tgach indikator (7) dan nol nuqta (l_0) aniqlanadi. Shundan keyin dasta yordamida sterjen ko'tarib qo'yiladi va kerakli tosh osib qo'yiladi, yuqorida ko'rsatilgan ish takrorlanib, ikkinchi nuqta (l) aniqlanadi. Indikator ko'rsatishlarining farqi ($l-l_0$) deformatsiyani bildiradi. Termomexanik grafik chizish uchun temperatura 5°C oshirilib, o'lchash bir necha marta takrorlanadi (haroratning oshirilish tezligi minutiga 1°C bo'lishi kerak). Odatda, namunaga ta'sir etuvchi kuch 5 kg/sm² bo'ladi. Lekin polimer qattiqroq bo'lsa, kuchni oshirish kerak. Olingan natijalar asosida D1 ning haroratga bog'liqlik grafiki chiziladi. Grafikdagi burilishlar polimerning shishalanish va oqish haroratini ko'rsatadi.

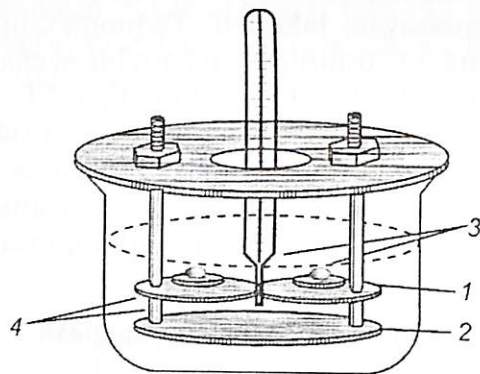
Yumshash haroratini aniqlash

Yumshash haroratini aniqlashning juda keng qo'llaniladigan ikkita usuli bor. Bu usullardan biri halqa va shar usuli, ikkinchisi esa Kremer-Sarnov usulidir. Ikkala usulda ham ma'lum shakldagi idishlardagi polimer namunasi termostatda sekin-asta qizdiriladi. Namunani qizdirish vaqtida unga ma'lum qiymatdagi kuch ta'sir ettiriladi. Namuna ko'zga ko'rinarli darajada deformatsiyalangan harorat polimerning yumshash harorati deb olinadi. Lekin amalda topilgan bu harorat nisbiy bo'lib, uning qiymati tajribani olib borish yo'llariga bog'liqdir. Odatda halqa va shar usulida topilgan yumshash harorati Kremer-Sarnov usulidagidan 10°C chamasi ortiq chiqadi.

Shuni ham eslatib o'tish kerakki, bu usullarda molekulyar massasi uncha katta bo'lmagan chiziqli va tarmoqlangan polimerlarning yumshash harorati aniqlanadi, chunki polimer molekulyar massasi ortishi bilan uning suyuq holatga o'tish imkoniyati kamayadi. To'rsimon polimerlar esa suyuqlanmaydi va shuning uchun ularning yumshash haroratini bu usullarda aniqlab bo'lmaydi.

«Halqa va shar» usuli. Bu usulda ishlatiladigan asbob biri ikkinchisining ichiga tushadigan ikkita stakandan iboratdir. Tashqi stakan

termostat rolini o'ynaydi. Uning balandligi 15 sm va diametri 12 sm bo'lib, ichiga 5 sm balandlikda qilib glitserin solinadi. Ikkinchi stakanning diametri 9 sm bo'lib, ichiga latun shtativ o'rnatilgan (37-rasm). Uning osti va ustiga plastinkalar yopishtirilgan. Ustki plastinka (1) da uchta teshikcha bor, bu teshikchalarning ikkitasiga halqalar (4) va bittasiga termometr o'rnatiladi. «Halqalar» ustida esa «shar» lar (3) turadi. Ostki plastinka (2) shar tushganda stakan sinib ketmasligi uchun qo'yilgan. Sharlarning og'irligi 3,45—3,55 g va diametri 9,53 mm. Halqaning ichki diametri 15,875 mm, balandligi 6,35 mm va yo'g'onligi 2,25 mm. Plastinkalar o'rnatilgan shtativ latun qopqoqqa biriktirilgan. Plastinkadagi halqalar orasi 2,54 sm.



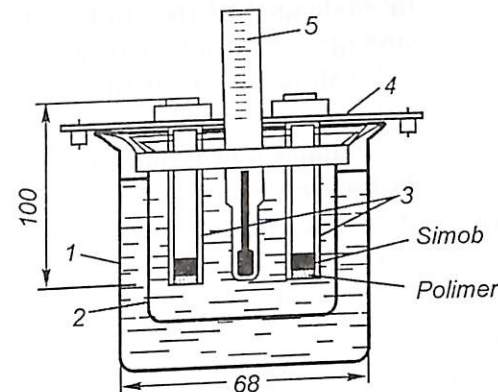
37-rasm. Yumshatish temperaturasi aniqlash uchun ishlatiladigan «halqa va shar» asbobi:

1 — ustki plastinka; 2 — ostki plastinka; 3 — sharlar; 4 — halqalar.

Namuna tayyorlash uchun halqalar tekis yuza ustiga qo'yilib, ichiga suyuqlantirilgan polimer quyiladi. Agar polimer toshib ketsa, ortiqchasi isitilgan pichoq bilan kesib tashlanadi. So'ngra sovigan polimer ustiga shar qo'yilib, halqa ustki plastinka (1) ga joylashtiriladi. Shtativ glitserin hammomiga solinib, minutiga 1°C tezlik bilan qizdiriladi. Polimer suyuqlangan vaqtida shar osilib, ostki-plastinkaga tegadi. Ana shu temperatura polimerning yumshash temperaturasi bo'ladi.

Kremer-Sarnov usuli. Bu usulda ishlatiladigan asbob ham biri ikkinchisi ichiga tushuvchi stakandan iborat (38-rasm). Tashqi stakan (1) glitserin hammomi vazifasini o'taydi. Ichki stakanda 6 mm diametrli ikkita nay (3) va termometr (5) bor, ular metall disk (4) ga o'rnatilgan. Polimer chinni tovoqchada suyuqlantirilib, diametri 8

mm, uzunligi 5 mm bo'lgan shisha nayga quyiladi. Buning uchun nayning bir tomoni tekis yuzaga qo'yilib, ikkinchi tomonidan suyuq polimer quyiladi. Polimer sovilib, uzunligi 10 sm bo'lgan ikkinchi shisha nayga rezina vositasida ulanadi. So'ngra polimer ustiga 5 g simob solinib, stakandagi termometr yoniga joylashtiriladi. Asbob asbest qog'ozi ustiga qo'yilib, minutiga 1—2°C tezlik bilan qizdiriladi. Harorat ma'lum darajaga borganda, polimer yumshaydi va uning ustiga simob o'z og'irligi ta'sirida stakan tubiga tushadi. Bu harorat polimerning yumshash harorati bo'ladi.



38-rasm. Yumshatish temperaturasi aniqlash uchun ishlatiladigan Kremer-Sarnov asbobi:

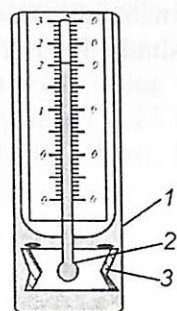
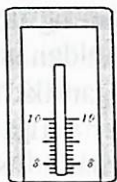
1 — tashqi stakan; 2 — ichki stakan; 3 — naylar; 4 — disk; 5 — termometr.

Polimerning yumshash harorati, yuqorida aytib o'tilgan usullardan tashqari, metall qoplangan elektr plitada ham aniqlanishi mumkin. Bu usulda, maydalangan polimerdan 1 g olinib, plita ustiga qo'yiladi va qizdiriladi. Plitaga maxsus teshik qilingan bo'lib, bu teshikdan termometr o'tkazib, plita haroratini o'lchash mumkin.

Polimer oxistalik bilan qizdirilib, shisha tayoqcha bilan aralashtirilib turiladi, yumshash harorati aniqlanadi. Lekin bu usulda aniqlangan yumshash harorati juda taxminiy bo'lganligi uchun bu usuldan hozir kam foydalaniladi.

Polimerning tomchilanish haroratini Ubellode usulida aniqlash. Qizdirilgan polimer namunasining o'z og'irligi ta'sirida tomchi xolida tushish harorati *tomchilanish harorati* deb ataladi.

Tomchilanish harorati Ubellode asbobida aniqlanadi (39-rasm). Bu asbob osti teshik shisha probirka va termometrdan iborat. Probirka termometrغا metall gilza vositasida biriktirilgan. Shisha pro-

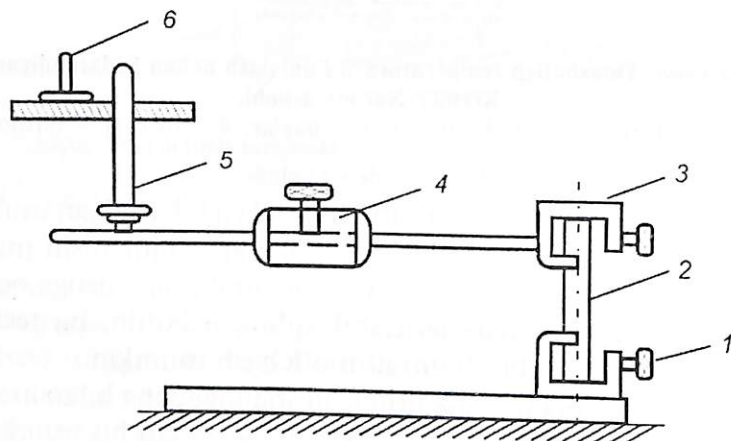


39-rasm. Tomchilash temperaturasi aniqlash asbobi:
1 — probirka; 2 — gilza; 3 — idishcha.

birka (3) va termometrni kattaroq diametrli ikkinchi probirkaga joylashtirishda bu probirka tubida ozgina bo'sh joy qoldirish kerak. Ikkinchi probirka glitserin hammomida qizdiriladi.

Ish boshlashdan oldin, suyuqlantirilgan polimerni birinchi probirkaga quyib, uning ichiga termometr joylashtiriladi. Namuna qotgandan keyin asbob yig'iladi va glitserin hammomida qizdiriladi. Ma'lum haroratda polimer suyuqlanib, probirka ostidagi teshikdan tomchi xolida tusha boshlaydi, ana shu harorat polimerning tomchilanish harorati hisoblanadi.

Polimerning issiqqa chidamligini aniqlash. Polimerning ma'lum kuch ta'sirida ko'rinarli darajada egilish harorati uning *issiqqa chidamliligi* deb ataladi. Issiqqa chidamlilik Martens asbobida aniqlanadi (40-rasm).



40-rasm. Issiqqa chidamlilikni o'lchash uchun ishlatiladigan Martens asbobi:
1 — ostki qisqich; 2 — namuna; 3 — ustki qisqich; 4 — suriluvchi tosh;
5 — ko'rsatkich sterjen; 6 — shkala.

Stol ustiga biriktirilgan plitaga o'rnatilgan uchta qisqich (1) ga prizma shaklidagi polimer (2) qisib qo'yiladi.

Namunaning uzunligi 120 mm, kengligi 15 mm va qalinligi 10 mm bo'lishi kerak. Ustki qisqich uzun sterjenga o'rnatilgan bo'lib,

bu sterjenga suriluvchi tosh (4) kiydirilgan, shu sterjenning ikkinchi uchiga yaqin joyga ko'rsatuvchi ikkinchi sterjen (5) o'rnatilgan.

Ko'rsatkich sterjen (5) ning uchi shkala bo'ylab harakatlanib, namunaning qancha bukilganini ko'rsatadi. Namuna qisqichlarga vertikal holda, sterjen esa gorizontal holda o'rnatilishi zarur. Ish boshlash oldidan ko'rsatkich sterjen (5) ning uchi shkalaning boshlanish nuqtasiga keltiriladi, asbob termostatga joylashtiriladi, bunda ko'rsatkich sterjenning uchi termostatdan chiqib, shkalaning boshlanish nuqtasida turishi kerak. Haroratni ko'rsatuvchi termometr namunadan 25 mm uzoqlikda turishi lozim.

Termostatni bir me'yorda — soatiga 60°C tezlik bilan istish kerak. Suriluvchi toshni sterjenning shunday joyiga keltirish kerakki, bunda namuna ko'ndalang kesimining 1 sm² yuzasiga 50 kg eguvchi kuch to'g'ri keladigan bo'lsin. Termostat sekin-asta qizdirilib, ko'rsatkich uchining shkalada surilishiga qarab turiladi. Ko'rsatkichning uchi shkalada 6 mm pastga tushgandagi harorat polimerning *issiqqa chidamlilik harorati* bo'ladi.

Agar namuna 6 mm dan kam deformatsiyada sinib ketsa, issiqqa chidamlilik harorati sifatida uning sinish oldidagi harorat olinadi.

Polimerning suv shimuvchanligini aniqlash. Uzunligi 120 mm, kengligi 15 mm va qalinligi 10 mm dan bo'lgan uch dona namuna olinib, ular 50°C da 1 sutka quritiladi (ba'zi polimerlar 105—110°C da quritiladi). So'ngra tarozida tortilgan namunalar 20° haroratli termostatdagi distillangan suvga solinadi. Oradan 24 soat o'tgach, namunalar suvdan olinib, sirti filtr qog'oz bilan artiladi va yana tortib ko'riladi. Polimerning suv shimuvchanligi quyidagi tenglamadan topiladi:

$$B = \frac{P_2 - P_1}{F};$$

bu tenglamada: B — polimerning suv shimuvchanligi, g/dm²; P_1 — namunaning dastlabki og'irligi, g; P_2 — namunaning 24 soat suvda turgandan keyingi og'irligi, g; F — namunaning umumiy yuzasi, dm².

Odatda uchta namuna tekshirilib, ularning o'rtacha qiymati olinadi.

Polimerning kimyoviy analiz usullari

Polimerning sifat analizi. Kimyoviy usullardan foydalanib, polimerning tarkibi, funksional gruppasi, tabiati va tarmoqlanishi aniqlanadi. Buning uchun, birinchi navbatda, polimer tarkibidagi o'ziga xos xususiyatga ega atom va atomlar gruppasi aniqlanadi. Polimerni kimyoviy analiz qilish uchun, dastlab, ular begona moddalar va qo'shimchalardan tozalanishi zarur.

Polimerlarning miqdoriy analizi

Polimerdagi suv miqdorini aniqlash. Ko'pgina polimerlar sintez qilish jarayonida va ochiq havoda saqlanganda suv shimib oladi. Bu suv miqdorini aniqlashning bir necha usullari bor. Ulardan eng oddiyi polimer namunasini byuksga solib, og'irligi o'zgarmay qolguncha quritishdir.

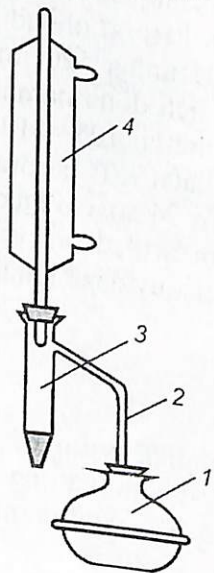
2 g polimer o'zgarmas og'irlikdagi byuksga solinib, termostatga qo'yiladi va 105°C da 2 soat quritiladi. So'ngra byuksning qopqog'i yopilib, eksikatora sovutiladi va analitik tarozida tortiladi. Byuks yana termostatga qo'yiladi va oradan 1 soat o'tgach yana tortiladi. Bu jarayon polimer namunasining og'irligi o'zgarmay qolguncha takrorlanadi. Polimer namunasining og'irligi o'zgarmay qolgandan so'ng, undagi suv miqdori quyidagi formuladan hisoblab topiladi:

$$x = \frac{g-b}{g} \cdot 100.$$

Bu formulada: x — polimerdagi suv miqdori, %; g — namunaning quritilishdan oldingi og'irligi, g; b — namunaning qurigandan keyingi og'irligi, g.

Polimerdagi suvning miqdori organik moddalar yordamida haydash yo'li bilan ham aniqlanadi (41-rasm).

Rasmda ko'rsatilgan 500 ml hajmli kolba (1) ga maydalangan polimerdan 20 g, bir necha bo'lak pemza va quritilgan ksilol yoki toluoldan 100 ml solinadi. Kolbaga nay (2)



41-rasm. Polimerlarning namligini aniqlash asbobi:

1 — kolba; 2 — tarmoqli nay; 3 — suv yig'gich; 4 — sovitgich.

orqali suv yig'gich (3) ulanib, uning ustiga qaytarma sovitgich (4) o'rnatiladi va kolba sekin-asta qizdiriladi. Kolba qizdirilayotgan vaqtda suv yig'gichga har sekundda 2—4 tomchi suyuqlik tushishi kerak. Jarayon idish (3) dagi suvning miqdori o'zgarmay qolguncha va suv ustidagi organik suyuqlik tinguncha davom ettiriladi. So'ngra idishdagi suv uy haroratigacha sovutilib, uning hajmi o'lchanadi.

Polimerdagi suv miqdori quyidagi formuladan hisoblab topiladi:

$$x = \frac{u}{g} \cdot 100.$$

Bu formulada: x — polimerdagi suv miqdori, %; g — namunaning og'irligi, g; u — idishga yig'ilgan suv hajmi, ml.

Polimerdagi kul miqdorini aniqlash. O'zgarmas og'irlikdagi tigella 1—2 g polimer solinib, tigell asbest qog'ozi teshigiga o'rnatiladi va sekin-asta qizdiriladi. Bu vaqtda polimer o't olib ketmasligi kerak. Tigeldan uchuvchan moddalar chiqib bo'lgach, tigell mufel pechiga qo'yilib, ichidagi kul oqarguncha quritiladi. So'ngra tigell sovutilib tortiladi va og'irligi o'zgarmay qolguncha bir necha bor qizdiriladi. Polimerdagi kul miqdori quyidagi formuladan hisoblab topiladi:

$$x = \frac{a_1 - a}{g} \cdot 100.$$

Bu formulada: x — polimerdagi kulning miqdori, %; a — bo'sh tigellning og'irligi, g; a_1 — tigellning kul bilan birgalikdagi og'irligi, g; g — namunaning og'irligi, g.

Polimerdagi qo'sh bog'larni aniqlash. Polimer tarkibidagi qo'sh bog'larni aniqlashning kimyoviy usullari brom va yod sonlarini aniqlashdan iborat. 100 g polimerga birikkan galloidning gramm hisobidagi miqdori yod yoki brom soni deb ataladi.

Yod sonini Ganus usulida aniqlash. Bu usul polimer bilan brom yodid orasida bo'ladigan reaksiyaga asoslangan. Ganus eritmasini tayyorlash uchun hajmi 1 l bo'lgan kislotadan ozgina va 8 g brom solinib, kolbadagi belgigacha suvsiz sirka kislotadan quyib, aralash-ma suyultiriladi.

Bu eritmadan tashqari kaliy yodidning 10 % li natriy giposulfitining 0,1 n li va kraxmalning 1,0 % li eritmaları ham tayyorlanadi.

Og'zi zich berkiladigan ikkita kolbaga 0,3—0,5 g dan polimer solinib, 10 ml xloroformda eritiladi. So'ngra har bir kolbaga 30 ml dan Ganus eritmasi quyiladi. Uchinchi kolbaga polimer emas, faqat xloroform va Ganus eritmasi solinadi. Uchala kolba yaxshi chayqa-

tilib, 15 min tinch saqlanadi va unga kaliy yodidning 10% li eritmasidan 20 ml va 100 ml suv solinib, yana chayqatiladi. Keyin reaksiyaga kirmay qolgan yod natriy giposulfitning 0,1 n li eritmasi bilan titrlanadi. Yod soni quyidagi formuladan hisoblab topiladi:

$$y.s. = \frac{(a-b) \cdot 0,01269 \cdot 100}{g}.$$

Bu formulada: $y.s.$ — yod soni, g; a — 0,1 n li natriy giposulfitning kontrol tajribada titrlash uchun sarflangan miqdori, ml; b — 0,1 n li natriy giposulfitning asosiy tajribada titrlash uchun sarflangan miqdori, ml; 0,01269 — natriy giposulfitning 0,1 n li eritmasidan 1 millilitriga ekvivalent yod miqdori; g — namunaning og'irligi, g.

Yod sonini Viys usulida aniqlash. Viys eritmasini tayyorlash uchun 13 g yod 1 l sirka kislotada eritilib, filtrlanadi va undan oxistalik bilan xlor o'tkaziladi. Eritma to'q rangga kirdi deguncha xlorlash to'xtatiladi. Og'zi zich berkiladigan va hajmi 0,5—0,8 l bo'lgan ikkita kolbaga 1 g dan polimer solinib, ularning har biri 10 ml xloroform yoki tetroxlor metanda eritiladi. So'ngra kolbalarga yuqorida tayyorlangan Viys eritmasidan 25 ml dan qo'shiladi.

Viys eritmasi barcha kolbalarga bir xil tezlikda quyilishi kerak. Shu bilan bir vaqtda polimer solinmagan uchinchi kolbada kontrol tajriba ham o'tkaziladi. Agar chayqatilganda kolbadagi suyuqlik rangsizlanmasa, u qorong'ida 10 min saqlanadi va kaliy yodidning 10 % li eritmasidan 20 ml va 300—500 ml suv qo'shiladi. Kolbalardagi aralashma kraxmal ishtirokida natriy tiosulfatning 0,1 n li eritmasi bilan titrlanadi. Titrlash eritmaning rangi o'chguncha davom ettiriladi. Hisoblash yuqorida ko'rsatilgan Ganus usulida olib boriladi. Bu usul tarkibida allil gruppasi bo'lgan polimerlarning qo'sh bog'ini aniqlashda yaxshi natijalar beradi.

Brom sonini Knopp usulida aniqlash. Bromid-bromat eritmasiga quyuq xlorid kislota ta'sir ettirilsa erkin brom ajralib chiqib, qo'sh bog'lar bilan reaksiyaga kirishadi.

Knopp eritmasini tayyorlash uchun 5,568 g kaliy bromat va 40 g kaliy bromid 1 l suvda eritiladi. Bundan tashqari, xlorid kislota va kaliy yodidning 10 % li eritmasi, natriy tiosulfatning 0,1 eritmasi ham tayyorlanadi.

Konussimon ikkita kolbaga 0,1—0,2 g dan polimer solinib uning ustiga 10 ml xloroform quyiladi. Polimer solinmagan uchinchi kolbada kontrol tajriba o'tkaziladi. Polimer erigandan so'ng kolbaga byuretka yoki pipetka vositasida Knopp eritmasidan 25 ml va xlorid

kislotaning 10 % li eritmasidan 10 ml qoʻshib, qorongʻida 4 soat saqlanadi. Soʻngra kolbalarga kaliy yodid eritmasidan 15 ml va 150 ml suv quyib, natriy tiosulfatning 0,1 n li eritmasi bilan titrlanadi (indikator sifatida kraxmal ishlatiladi).

Brom soni quyidagi formuladan hisoblab topiladi:

$$b.s. = \frac{(a-b) \cdot 0,008 \cdot 100}{g}.$$

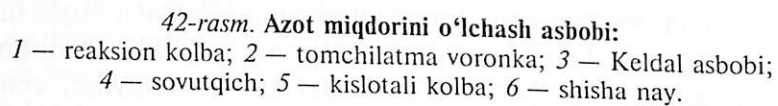
Bu formulada: *b.s.* — brom soni, g; *a* — natriy tiosulfat eritmasining kontrol tajribada titrlashga sarflangan miqdori, ml; *b* — natriy tiosulfat eritmasining asosiy tajribada titrlashga sarflangan miqdori, ml; 0,008 — natriy tiosulfatning 0,1 n li eritmasidan 1 millilitriga ekvivalent brom miqdori, g; *g* — namunaning og'irligi g.

Polimerdagi azot miqdorini aniqlash. Keldal kolbasiga yaxshi maydalangan polimerdan 1 g, sulfatdan 0,2 g, kaliy sulfatdan 5 g va sulfat kislotadan 20 ml quyiladi.

Kolba og'ziga voronka o'rnatilib shtativga mahkamlanadi. Avval ohistalik bilan, so'ngra aralashmadagi organik moddalar kuyib tamom bo'lguncha ochiq alangada qizdiriladi. Eritma sovutilib, 500 ml hajmli kolba (1) ga quyiladi (42-rasm). Keldal kolbasi chayilib, chayindi ham kolba (1) dagi eritmaga quyiladi. Kolbaning og'zi ikkita teshikli ham kolba (1) dagi eritmaga quyiladi. Teshikning biriga tomchilatma votiqin bilan mahkam berkitiladi. Teshikning biriga tomchilatma voronka (2), ikkinchisiga esa Keldal asbobi (3) o'rnatilib, bu asbobning bir uchiga sovutqich (4) ulanadi. Sovutqichning ikkinchi uchida shisha nay (6) bo'lib, bu nay konussimon kolba (5) ga tushirilgan. Konussimon kolbaga sulfat kislotaning 0,1 n li eritmasidan 30 ml quyiladi.

Tomchilatma voronka (2) vositasida kolba (1) ga 30 % li ishqor eritmasidan quyiladi. Natijada eritma ishqoriy bo'lib qoladi va ochko'k tusga kiradi. Kolba (1) dagi eritma qaynatiladi. Eritma qaynashi natijasida kolbadagi suyuqlik bug'lanib, sulfat kislota solingan konussimon kolbaga o'ta boshlaydi. Eritmaning taxminan yarmi konussimon kolbaga o'tganda, uni qaynatish to'xtatiladi. Sovutqich (4) va shisha nay (6) suv bilan chayilib, chayindi konussimon kolbaga quyiladi, so'ngra konussimon kolbadagi sulfat kislota kaliy gidroksidning 0,1 n li eritmasi bilan titrlanadi. Indikator sifatida metilqizili ishlatiladi.

Polimer tarkibidagi azotni aniqlashning bu usuli azotni ammiak xoliga keltirib, kislotani neytrallashtirishga asoslangan. Polimerdagi azot miqdori quyidagi tenglamadan hisoblab topiladi:



Bu tenglamada: x — azot miqdori, %; u — 0,1 n li sulfat kislota eritmasining reaksiyadan oldingi hajmi, ml; u_1 — 0,1 n li sulfat kislota eritmasini titrlashga sarf bo'lgan kaliy gidroksid hajmi, ml; g — polimer namunasining og'irligi, g; 0,0014 — 0,1 n li sulfat kislota eritmasining 1 ml ga ekvivalent azot miqdori, g.

Polimerdagi galogenlar miqdorini aniqlash. Polimerdagi galogenlarni aniqlashda, asosan, Schiff va Karius usullaridan foydalaniladi.

a) **Shiff usuli.** Nikel tigelga 4—5 hissa soʻndirilmagan ohak bilan 1 hissa suvsiz soda aralashmasi, 0,1—0,5 g polimer solib, shisha ta-yoqcha bilan yaxshilab aralashtiriladi va tigel toʻlguncha yana ohak va soda qoʻshiladi. Tigelning usti kichikroq boshqa bir nikel tigel bilan yopiladi. Ikkinchi tigel tubining diametri birinchi tigel ogʻzining diametriga teng boʻlishi kerak. Tigellar bir-biriga toʻnkarilib, ular orasi soda va ohak aralashmasi bilan toʻldiriladi, qopqoq bilan berkitilib, kichik alangada sekin-asta qizdiriladi. Gaz gorelkasi alangasini

tigel yuzasi bo'ylab yuritib uning hamma joyini bir tekisda qizdirish kerak.

Soʻngra alanga kuchaytirilib, tigeldagi organik moddalar parchalan-guncha qizdiriladi. Shundan keyin, tigel sovutilib, aralashma suvda eritiladi. Ohakni suvda toʻliq eritish uchun unga ozgina nitrat kislo-ta qoʻshiladi. Galogenid kislota uchib ketmasligi uchun eritmani muz bilan sovitish kerak. Sovitilgan kislota eritmasi filtrlanib, choʻkma suv bilan yuviladi. Filtrat va yuvindi yigʻib olinib, unga kumush nitratning 10 % li eritmasi quyiladi. Soʻngra choʻkkan kumush galo-genid filtrlab olinib, quritiladi va tortib koʻriladi. Galogenlarning miqdorini aniqlash uchun quyidagi formuladan foydalaniladi:

$$x = \frac{P \cdot A}{g(107,9 + A)} \cdot 100.$$

Bu formulada: x — galogenning miqdori, %; P — choʻkmaning ogʻirligi, g; g — namunaning ogʻirligi, g; A — galogenning atom ogʻirligi.

b) **Karius usuli.** Uzunligi 500 mm, ichki diametri 13 mm va devorining qalinligi 2 mm bo'lgan issiqqa chidamli probirkaga 0,5 g kumush nitrat va 20—30 tomchi konsentrlangan nitrat kislota solinadi. Shundan keyin ichki diametri 6—8 mm va uzunligi 50 mm bo'lgan ampulaga 0,1—0,2 g polimer solinib, ampulaga propyupqa devorli ampulaga 0,1—0,2 g polimer solinib, ampulaga probirka tushiriladi va uning ochiq tomoniga shisha kapillyar ulanadi va uning bir uchi kavsharlanadi. Probirka asbest qog'oz bilan o'ralib, kapillyarning uchi bir oz ko'tarilgan holda Karius pechiga joylashtiriladi. Probirka 2—3 soat 320—340°C da saqlanib, so'ngra sovutiladi va uni ochib, ichidagi aralashma distillangan suvda eritiladi. Hosil bo'lgan eritma chinni kosachaga solinadi. Probirka devorlariga yopishib qolgan moddalar ozgina ammiak eritmasida eritib olinadi. Chinni kosachadagi eritma suv hammomida bug'latiladi, so'ngra sovutilib, uning ustiga kumush nitrat eritmasi quyiladi. Natijada kumush galogenid hosil bo'lib, cho'kmaga tushadi. Bu tuz filtrlab olinadi va quritib tortiladi. Galoidlar miqdori yuqorida ko'rsatilgan formula bo'yicha hisoblab topiladi.

Polimerdagi kislota sonini aniqlash. Polimer tarkibidagi karboksil gruppalar kislota sonini bildiradi, kislota soni ishqor bilan titrlash usulida aniqlanadi.

Karboksil gruppalar polimer molekulasining ohirida (poliamidlar, poliefirilar) yoki yonaki tarmoqlarida (poliakril, polimetakril kislotalar va boshqalar) bo'lishi mumkin. Neytrallash reaksiyasi quyidagicha bo'ladi.

250 ml hajmli ikkita konussimon kolbaga 1 % li polimer eritmasidan 1000 ml dan olinib, kaliy gidroksidning spirtidagi 0,5 n li eritmasi bilan (fenolftalein ishtirokida) titrlanadi. Kaliy gidroksidning 1 g polimerdagi karboksil gruppni neytrallash uchun sarflangan miqdori (mg hisobida) kislota soni deb ataladi va quyidagi formuladan hisoblab chiqariladi:

$$k.s. = \frac{aT \cdot 100}{g}$$

Bu formulada: *k.s.* — kislota soni, mg; *a* — 0,5 n li kaliy gidroksid eritmasining polimer eritmasini titrlash uchun sarflangan miqdori, ml; *T* — 0,5 n li kaliy gidroksid eritmasining titri, g/ml; *g* — namunaning og'irligi.

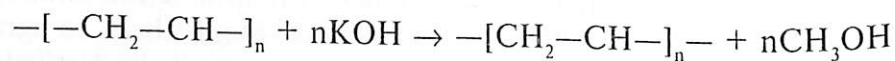
Polimerlarning gidroliz darajasi va efir sonini aniqlash. Kaliy gidroksidning 1 g polimerdagi karboksil gruppalarni neytrallashga va murakkab efir gruppalarni gidrolizlashga sarflangan miqdori gidroliz darajasi (*soni*) deb ataladi va u mg bilan ifodalanadi.

Kaliy gidroksidning 1 g murakkab efirni gidrolizlashga sarflangan miqdori *efir soni* deb ataladi va mg bilan ifodalanadi. Erkin karboksil gruppasi bo'lmagan efirlarda gidroliz soni efir soniga teng bo'ladi.

Efir sonining qiymati elementar zvenoning molekulyar massasiga bog'liqdir. Poliefirlarning efir sonini aniqlashda makromolekula destruksiyalanib, ikki negizli dastlabki kislota va spirt hosil bo'ladi:



Makromolekulaning yon zanjiridagi murakkab efir gruppni gidrolizlanganda esa polikislota tuzi va quyi molekulyar spirt hosil bo'ladi:

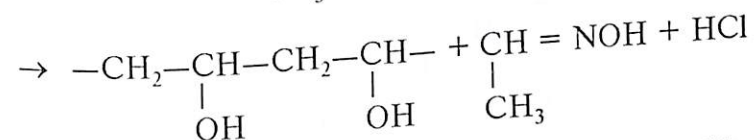
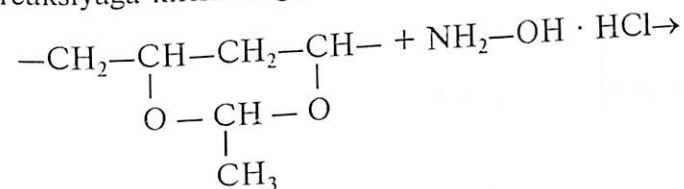


Efir soni quyidagicha aniqlanadi. Qaytarma sovutqich bilan jihozlangan va hajmi 250 ml bo'lgan ikkita konussimon kolbaning har biriga 0,5—1,0 g polimer va kaliy gidroksidning spirtidagi 0,5 n li eritmasidan 25 ml quyiladi. Polimer solinmagan boshqa bir kolbaga kaliy gidroksid eritmasidan 25 ml quyiladi (kontrol tajriba). Kolbalar suv hammomida 3 soat isitiladi. Ba'zi polimerlar ishqor eritmasida juda sekin eriganligidan bu reaksiya hatto 24 soat davom etadi. Kolbadagi issiq eritma 0,5 n li xlorid kislota bilan titrlanadi. Titrlash fenolftalein eritmasi pushti tusga kirguncha davom ettiriladi. Efir soni quyidagi tenglamadan hisoblab topiladi:

$$e.s. = \frac{(a-b)T \cdot 100}{g}$$

bu tenglamada: *e.s.* — efir soni, mg; *a* — kontrol tajribada kaliy gidroksid eritmasini titrlash uchun sarflangan 0,5 n li xlorid kislota miqdori, ml; *b* — asosiy tajribada kaliy gidroksid eritmasini titrlashga sarflangan 0,5 n li xlorid kislota miqdori, ml; *T* — kaliy gidroksidning 1 mg ga ekvivalent xlorid kislota titri, g/sm³; *g* — namunaning og'irligi, g.

Polimerdagi atsetil gruppni aniqlash. Polivinil atsetallardagi atsetil gruppalar sonini aniqlash xlorid kislotali gidroksilaminning atsetallar bilan reaksiyaga kirishishiga asoslangan:



Natijada polivinil spirt va xlorid kislota hosil bo'ladi. Xlorid kislotalaning miqdori titrlab aniqlanadi.

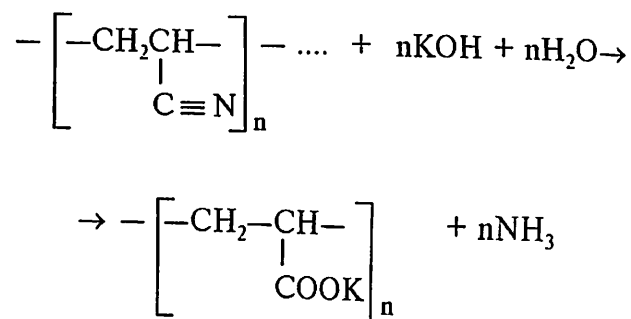
Qaytarma sovutqich bilan jihozlangan ikkita kolbaga 2 g dan polimer va 50 ml dan etil spirt solinib, namunalar erib ketguncha suv hammomida qizdiriladi. So'ngra eritmalar ustiga xlorid kislotali gidroksilaminning spirtidagi 7% li eritmasidan 50 ml dan quyiladi. Polimer Aralashma 3 soat qizdiriladi va kolbaga 50 ml suv quyiladi. Polimer solinmagan uchinchi kolbada gidroksilamin eritmasi bilan kontrol solinmagan uchinchi kolbada gidroksilamin eritmasi bilan kontrol tajriba o'tkaziladi. Kolbalar sovutilib, uchala eritma kaliy gidroksidning 0,5 n li eritmasi bilan titrlanadi. Indikator sifatida fenolftalein ishlatiladi. Ba'zan, polimerning o'zida ham kislota xossalari bo'ladi. Shuning uchun, dastlab namunaning o'zini spirt eritmasida 0,5 n li kaliy gidroksid bilan titrlash kerak.

Quruq namunani titrlashga sarflangan ishqor eritmasi miqdoriga polimerda kislota xossalari borligi tufayli tuzatma kiritiladi. Atsetil gruppning % hisobidagi miqdori quyidagi tenglamadan topiladi:

$$x = \frac{(b-a-d) \cdot k \cdot k_1}{g} \cdot 100.$$

Bu yerda: x — atsetil grupp miqdori, %; b — 0,5 n li kaliy gidroksid eritmasining kontrol tajribada titrlashga sarflangan miqdori, ml; a — 0,5 n li kaliy gidroksid eritmasining asosiy tajribada titrlashga ketgan miqdori, ml; d — polimerda kislota xossalari borligi tufayli kiritilgan tuzatma; k — ishqor eritmasining titriga kiritilgan tuzatma; k_1 — polimerdagi atsetal gruppani hisoblash uchun koeffitsiyent (bu son gruppadagi radikalning hajmiga bog'liq); g — namunaning og'irligi, g.

Polimerdagi nitril gruppani aniqlash. Bu usul polimerdagi nitril gruppalarining ishqor eritmasida parchalanib, ammiak hosil qilishiga asoslangan. Reaksiya sxemasi quyidagicha:



Har birining hajmi 250 ml bo'lgan yumaloq tubli ikkita kolbaga maydalangan polimerdan 2 g dan solinadi. Ular Keldal asbobiga alohida holda ulanib, uning ostilaridagi kolbaga (ammiakni tutib qoluvchi kolbaga) xlorid kislotaning ishqorning 10 foizli eritmasidan 100 ml quyilib, 2 soat isitiladi. Bu vaqtda ajralib chiqayotgan ammiak konussimon kolbadagi xlorid kislota bilan reaksiyaga kirishadi. So'ngra kolbadagi xlorid kislota eritmasi ishqor eritmasi bilan titrlanadi. Polimerdagi nitril grupp miqdori quyidagicha hisoblab topiladi:

$$x = \frac{(T_0 - T_1) \cdot 50 \cdot 0,075}{g} \cdot 100.$$

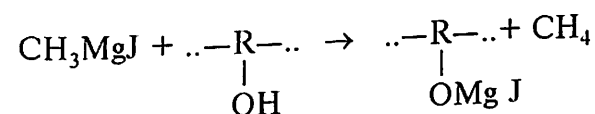
Bu formulada: x — nitril gruppaning miqdori, %; T_0 — xlorid kislota eritmasining boshlang'ich titri, g/sm³; T_1 — xlorid kislota eritmasining reaksiyadan keyingi titri, g/sm³; g — namunaning og'irligi, g; 0,0715 — azotni nitril gruppaga aylantirish koeffitsiyenti.

Nitril gruppaning bu usulda topilgan miqdori uncha aniq bo'lmaydi. Shuning uchun polimerdagi nitril gruppaning miqdorini undagi

azot miqdorini Keldal usulida aniqlash yo'li bilan topish ishonchliroq bo'ladi.

Polimerdagi gidroksil gruppani aniqlash. Polimerda gidroksil gruppani aniqlashning bir necha usullari bor, ulardan biri Chugayev va Serevitinov usulidir. Bu usul gidroksil gruppaning magniy-organik moddlar bilan reaksiyaga kirishuviga asoslangan bo'lib, undan molekulyar og'irligi uncha katta bo'lmagan polimerlar uchun foydalaniladi. Molekulyar og'irligi katta bo'lgan polimerlar uchun esa gidroksil gruppalarining organik kislotalar anhidridi va xloranhidridi bilan reaksiyaga kirishib, efir hosil qilishiga asoslangan usuldan foydalaniladi. Buning uchun, odatda sirka anhidrid va ftal anhidridi ishlatiladi. Bu usullarda polivinil spirt, polivinil atsetalari, selluloza efirlari va boshqa polimerlardagi gidroksil gruppalar miqdori aniqlanadi.

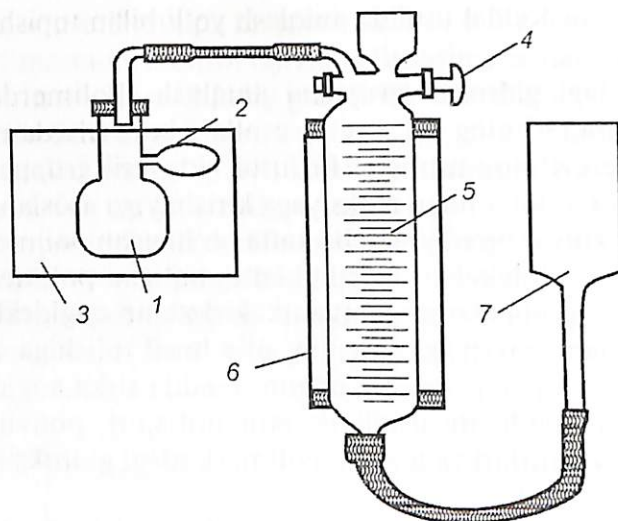
Chugayev va Serevitinov usuli. Bu usul magniyyodmetilning gidroksil grupp bilan quyidagi tarzda reaksiyaga kirishuviga asoslangan:



Hosil bo'lgan metan hajmi o'lchanadi: shu metanning molyar miqdori polimerdagi gidroksil gruppalarining molyar miqdoriga teng bo'ladi.

Reaksiya uchun ishlatiladigan barcha polimerlar suvsiz bo'lishi kerak, chunki magniyyodmetil suv ishtirokida darhol parchalanadi. Tajriba 43-rasmda tasvirlangan asbobda olib boriladi.

0,02 — 0,03 g chamasi polimer reaksiya idish (1) ga solinib, 15 ml piridinda eritiladi. Idish yonidagi shisha shar (2) ga uchi qayrilgan voronka yordamida 5 ml magniyyodmetil quyib, bu idish stakan (3) ga joylashtiriladi (ikki suyuqlik bir-biri bilan aralashmasligi kerak). So'ngra idish (1) probirka bilan mahkam berkitilib, byuretk (5) ga rezina nay vositasida ulanadi. Stakan (3) va byuretk (5) joylashgan mufta (6) dagi suvning harorati tenglashgach, ikki yo'lli jo'mrak (4) ni bir sekundga ochib, yana yopib qo'yiladi. Shundan keyin, voronka (7) ni ko'tarib, jo'mrak (4) teshigigacha simob to'ldiriladi. Natijada byuretk (5) havodan tozalanadi. So'ngra voronka (1) va byuretk (5) dagi simoblar tenglashtirilib, byuretkadagi simob sathi bandligi aniqlanadi.



43-rasm. Serevitinov asbobi:

1 — reaksiyon idish; 2 — shar; 3 — stakan; 4 — ikki yoʻlli joʻmrak;
5 — byuretkka; 6 — mufta; 7 — simobli baravarlashtirgich.

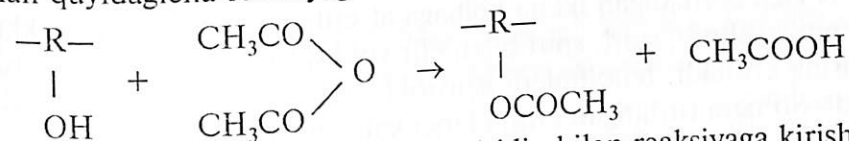
Joʻmrak (4) ochilib, reaksiyon idish (1) bilan byuretkka (5) oʻzaro ulanadi va reaksiyon idish (1) dagi ikki suyuqlik aralashtiriladi. Stakan tashlanib, reaksiyon idish (1) qattiq chayqatiladi. Bu vaqtda byuretkka-dagi simob pastga tusha boshlaydi, bu jarayon sekinlashganda idish (1) ni chayqatish toʻxtatiladi. Soʻngra idish (1) stakandagi suvga solib sovutiladi. Idish soviganda byuretkadagi gaz hajmi kamayadi va keyin sekin-asta osha boshlaydi. Gazning kamaygan hajmi belgilab olinadi va normal sharoitga keltirib hisoblanadi. Gidroksil gruppamiqdori quyidagicha hisoblab topiladi:

$$x = \frac{0,00719 \cdot u \cdot 17 \cdot 100}{16 \cdot g}$$

Bu tenglamada, x — gidroksil gruppamiqdori, %; 0,00719 — 760 mm simob ustuni bosimi va 0°C dagi 1 ml metaning ogʻirligi, g; u — metanning 760 mm simob ustuni bosimi va 0°C dagi keltirilgan hajmi, ml; 17 — gidroksil gruppaning molekulyar massasi; 16 — metanning molekulyar massasi; g — namunaning ogʻirligi, g.

Metanning normal sharoitdagi hajmini hisoblashda piridinining bugʻ bosimi (16 mm) ni chiqarib tashlash kerak. Agar polimer molekulasida aminogruppa va iminogruppalar boʻlsa, bu usulda gidroksil gruppamiqdorini aniqlab boʻlmaydi.

Verley usuli. Konussimon ikkita kolbaga 0,2 dan polimer, 12 % sirka anhidrid bilan 88 % li suvsiz piridin aralashmasidan 10—15 ml quyiladi. Uchunchi kolbada namunasiz kontrol tajriba oʻtkaziladi. Kolbalarining ogʻzi yopilib, 60°C li suv hammomida polimer erib ketguncha isitiladi. Soʻngra kolbalar sovutilib, ularga teng hajmda suv quyiladi va eritmalar fenoltalein ishtirokida kaliy gidroksidning 0,5 n li eritmasi bilan titrlanadi. Sirka anhidrid gidroksil gruppalar bilan quyidagicha reaksiyaga kirishadi:



Ajralib chiqqan sirka kislota esa piridin bilan reaksiyaga kirishib, tuz hosil qiladi: $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} \cdot \text{CH}_3\text{COOH}$

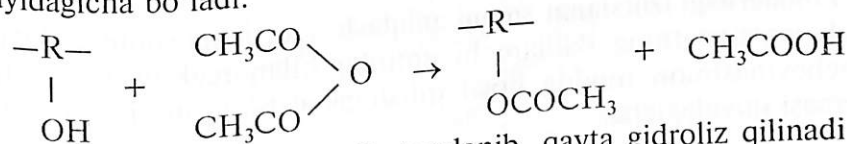
Bu tuz suvsiz sharoitda juda barqaror boʻlib, suv ishqor ishtirokida parchalanadi.

Polimer tarkibidagi gidroksil gruppamiqdori quyidagicha topiladi:

$$x = \frac{(a-b) \cdot 0,0085}{g} \cdot 100$$

Bu tenglamada, x — polimer tarkibidagi gidroksil gruppamiqdori, %; a — 0,5 n li kaliy gidroksid eritmasining kontrol tajribada titrlashga sarflangan miqdori, ml; b — 0,5 n li kaliy gidroksid eritmasining asosiy tajribada titrlashga sarflangan miqdori, ml; g — namunaning ogʻirligi, g; 0,0085 — gidroksil gruppaning 0,5 n li kaliy gidroksid eritmasining 1 millilitriga ekvivalent miqdori, g.

Atsetil sonini aniqlash usuli. Bu usulda gidroksil gruppamiqdori polimeri sirka anhidrid bilan atsetillash bilan topiladi. Reaksiya sxemasi quyidagicha boʻladi:



Polimer hosil qilingan efir tozalanib, qayta gidroliz qilinadi va tarkibidagi sirka kislota miqdori aniqlanadi. Polimerdagi gidroksil gruppalar miqdori undan ajrab chiqqan sirka kislota miqdoriga teng boʻladi.

Hajmi 100 ml boʻlib, qaytarmas sovutqich bilan jihozlangan kolbaga 2—3 g polimer va 15 ml sirka anhidrid solinib, 3—5 soat qaynatiladi. Soʻngra aralashma hajmi 1 l li stakanga agʻdarilib, uning

ustiga 500—600 ml qaynoq suv quyiladi va 0,5 soat isitiladi. Aralashma tingandan keyin suv qatлами rezina nay vositasida to'kib tashlanib, yana yuqoridagi miqdorda suv quyiladi va birinchi galdagi kabi yuviladi. Suv bilan yuvish yuvindi neytral holga kelguncha davom ettiriladi. Olingan modda og'irligi o'zgarmay qolguncha quritiladi.

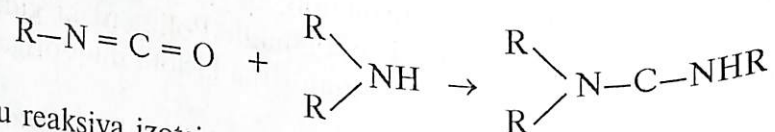
Agar polimerga aralashgan sirka kislotani yuvib tozalab bo'lmasa, namunaning kislota soni va atsetil soni aniqlanadi. Buning uchun, og'zi zich beriladigan ikkita kolbaga atsetillangan polimerdan ikkita namuna solinib, spirt, spirt bilan efir yoki spirt bilan benzol aralashmasida eritiladi, fenoltalein ishtirokida 0,5 n li ishqor bilan titrlanadi. So'ngra titrlangan eritmalarga kaliy gidroksidning 0,5 n li eritmasidan 25 ml quyiladi va suv hammomida ikki soat isitiladi. Shu bilan bir vaqtda kontrol tajriba ham o'tkaziladi. Polimerning gidrolizlanishidan qolgan ishqor miqdori 0,5 n li kislota bilan qayta titrlanadi. Shunday qilib, atsetil gruppani gidrolizlashga sarf bo'lgan ishqor miqdori aniqlanadi. Atsetil soni (*a.s.*) quyidagicha topiladi:

$$a.s. = \frac{(a-b) \cdot T \cdot 0,028}{g} \cdot 100.$$

Bu tenglamada, *a.s.* — atsetil soni, %; *a* — 0,5 n li kislota ning kontrol tajribada titrlashga sarflangan miqdori, ml; *T* — 0,5 n li kislota titri, g/sm³; *g* — namunaning og'irligi, g; 0,028 — kaliy gidroksidning 0,5 n li kislota ning 1 millilitriga ekvivalent miqdori, g.

Agar polimerda gidroksil gruppalar bilan bir qatorda efir gruppalar ham bo'lsa, oldin efir sonini topib, uni atsetil sonidan ayirish kerak. Bu usulda yumshoq va yarim suyuq polimerlarning gidroksil sonini aniqlash yaxshi natija beradi. Polivinil spirtidagi gidroksil sonini Verley usulida aniqlash tavsiya etiladi.

Polimerdagi izotsianat sonini aniqlash. Izotsianat sonini aniqlash usuli izotsianatning ikkilamchi aminlar bilan reaksiyaga kirishib mochevinasimon modda hosil qilishiga asoslangan. Bu reaksiya sxemasi quyidagicha:



Bu reaksiya izotsianat tamom bo'lguncha juda tez davom etadi. Har birining hajmi 250 ml bo'lgan ikkita konussimon kolbaga 1,0 g dan polimer va 100 ml dan quritilgan xlorbenzol solinadi. So'ngra

har qaysi kolbadagi polimer eritmasi ustiga 20 ml dan dietilaminning suvdagi 0,2 n li eritmasi quyiladi. Kolbadagi aralashma chayqatib turiladi: 30 minutdan so'ng ikkala kolbaga 100 ml dan izopropil spirt quyiladi. Uchinchi kolbaga dietilaminning 0,2 n li eritmasidan 20 ml va izopropil spirtidan bromfenol ishlatiladi. Izotsianat soni (*i.s.*) quyidagi tenglamadan hisoblab topiladi:

$$i.s. = \frac{(a-b) \cdot d \cdot 1000}{g}.$$

Bu tenglamada: *i.s.* — izotsianat soni, g; *a* — xlorid kislota eritmasining kontrol tajribada titrlashga sarflangan miqdori, ml; *b* — xlorid kislota eritmasining asosiy tajribada titrlashga sarflangan miqdori, ml; *d* — izotsianat gruppasining 0,1 n li xlorid kislota eritmasining 1 millilitriga ekvivalent miqdori; *g* — namunaning og'irligi, g.

III bob. POLIMERLARNING KIMYOVIY O'ZGARISHI VA ULARNING TURLARI

Barcha yuqori molekulyar birikmalar o'z makromolekulasining tuzilishiga ko'ra, organik kimyodagi quyi molekulyar moddalar kabi gidridlash, xlrlash, sulfolash, nitrolash, atsillash, alkillash va boshqa reaksiyalarga kirisha oladi.

Bunday reaksiyalar natijasida polimerning xossalari tubdan o'zgaradi, bu esa o'z navbatida bir tur polimerlardan ko'pgina talablarga javob beruvchi xossalarga ega ikkinchi tur polimerlar hosil qilishga imkon beradi.

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

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

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

Polimerlarda turli reaksiyalar olib borish ba'zi polimerlarning tuzilishini aniqlashda faqat ilmiy emas, balki uning muhim texnologik ahamiyati ham bor. Bunga bir necha misol keltirishimiz mumkin. Chunonchi makromolekulalarning tuzilishini o'rganish va unda turli xil o'zgarishlar olib borish uchun dastlab tabiiy polimerlardan foydalanilgan. Masalan, sellyulozani nitrolab, organik erituvchilarda erishi, kuchli portlashi va boshqa xossalari jihatidan sellyulozadan farq-

lanuvchi yangi mahsulot — nitrotsellyuloza olingan. Nitrotsellyuloza olish reaksiyasi makromolekulalarda olib borilgan reaksiyalarning eng birinchilaridan bo'lib hisoblanadi. Sirka ангидрид ta'sirida sellyuloza makromolekulasini atsetillash ham polimerlarni modifikatsiyalash reaksiyasiga misol bo'la oladi. Bu usulda, birinchidan, sellyuloza makromolekulasidagi gidroksil gruppalar soni aniqlansa, ikkinchidan, hosil bo'lgan atsetilsellyulozadan sun'iy tola, parda va plastmassalar tayyorlanadi.

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

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

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

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

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

Polimerlarni modifikatsiyalashga oid yuqorida keltirilgan misollar ulardagi funksional gruppalarini almashtirish, makromolekulalar to'rsimon tuzilishga o'tkazish va makromolekulalarning uzunligini oshirish reaksiyalaridan iborat.

Amalda makromolekulalarning uzunligini qisqartirish yo'li bilan polimerning xossalarini o'zgartirish ham sanoat ahamiyatiga ega. Shuni ham aytib o'tish kerakki, polimer materiallar ishlatilish paytida turli sabablarga ko'ra destruksiyanib, makromolekulalar qisqar-

di, bu esa ularning fizik-mexanik xossalari yomonlashishiga olib keladi. Lekin, ko'pincha, polimer moddalarni qayta ishlash jarayonini soddalashtirish maqsadida, makromolekulalarni qisman destruksiyalash ham zarur bo'lib qoladi. Masalan, sellyuloza efirlarining molekulyar og'irligini kamaytirish maqsadida, ishqoriy sellyuloza reaksiya oldidan maxsus sharoitlarda ushlab turiladi. Ko'pincha, polimerlarning qovushqoqligini kamaytirish uchun ularni valiklar vositasida jo'valanadi. Buning natijasida polimer qisman destruksiyanib, makromolekulalari qisqaradi.

Sellyulozani kislotalar ishtirokida gidrolizlab quyi molekulyar modda — glyukoza olish gidroliz sanoatida keng qo'llaniladi.

Shuni ham aytish kerakki, makromolekulalarda turli-tuman reaksiyalar olib borish jarayonida ba'zi qiyinchiliklarga duch kelinadi. Bu qiyinchiliklar quyidagilardan iborat bo'lib, asosan makromolekulalarning tabiatiga va o'zaro joylashishiga bog'liq bo'ladi:

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

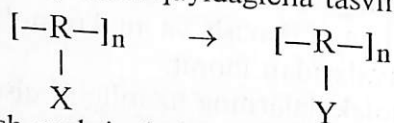
b) polimerlarda molekulararo kuchlarning ta'siri katta. Shuning uchun, makromolekulalarning bir-biridan ajralib, ikkinchi modda bilan reaksiyaga kirishishi uchun ko'p kuch va vaqt talab etiladi;

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

Polimerlarni modifikatsiyalash reaksiyalarini geterogen muhitda olib borish bu qiyinchiliklarning asosiy sabablaridan biridir.

Polimerlarni modifikatsiyalash reaksiyalari asosan ikki xil bo'ladi. Ulardan biri *polimeranalogik o'zgarishlar* deb ataladi. Bunday reaksiyalar natijasida makromolekulaning uzunligi, ya'ni o'rtacha polimerlanish darajasi o'zgarmaydi, uning faqat kimyoviy tarkibigina o'zgaradi, xolos.

Polimeranalogik o'zgarishlar, asosan, zanjirdagi elementar zvenolar hisobiga boradi va unda yangi xil funksional gruppalar hosil bo'ladi. Umuman, bu xil reaksiyalarni quyidagicha tasvirlash mumkin:



Modifikatsiyalash reaksiyalarining ikkinchi turi *makromolekular reaksiyalari* deb ataladi. Bu reaksiyada polimerning kimyoviy tarkibi o'zgarmay, balki uning o'rtacha molekulyar og'irligi yoki poli-

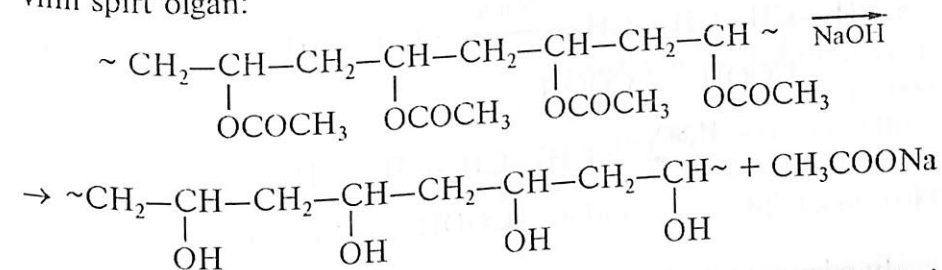
merlanish darajasigina o'zgaradi. Agar bunday reaksiyalar vaqtida destruktiv jarayonlar sodir bo'lsa, polimerning molekulyar og'irligi kamayadi, makromolekulalar orasida yangi kimyoviy bog'lar hosil (payvand va blok sopolimerlanish, to'rsimonlanish va hokazolar sodir), bo'lsa, polimerlanish darajasi ortadi.

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

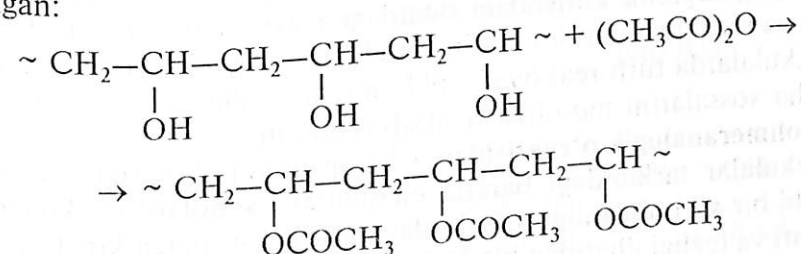
Kimyoviy o'zgarish turlari haqida tushuncha

Polimer tarkibidagi funksional gruppalarni boshqa gruppalar bilan almashtirish reaksiyalari birinchi marta turli tabiiy va sintetik polimerlarning tuzilishini o'rganish maqsadida olib borilgan.

Shtaudinger polivinilatsetatni ishqoriy muhitda gidrolizlab, polivinil spirt olgan:

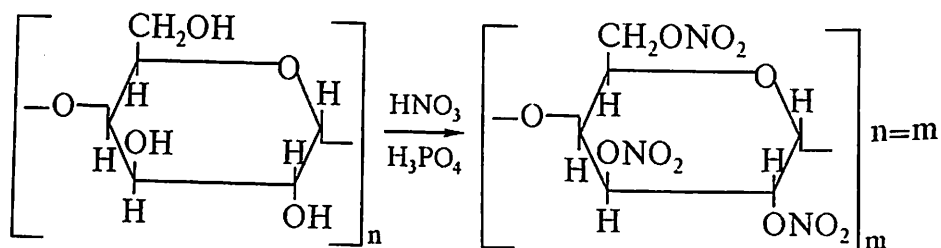


Bu reaksiyada olingan polivinilspirtning polimerlanish darajasi polivinilatsetatnikidan farq qilmagan. Ana shu polivinilspirtning sirkasidaniy angidrid ta'sirida atsetillash natijasida esa yana polivinilatsetat hosil bo'lgan:



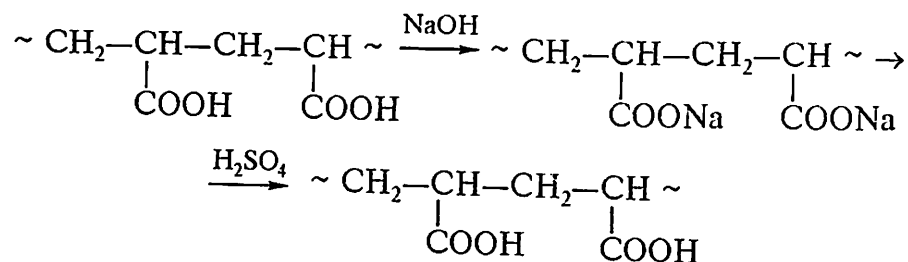
Bu polivinilatsetatning o'rtacha molekulyar og'irligi uning dastlabki o'rtacha molekulyar og'irligiga teng bo'lib chiqadi.

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



Amalda sellyuloza namunalarining polimerlanish darajasi va sellyuloza nitratning molekulyar og'irligi atsetondagi eritmasining qovushqoqligini o'lchash vositasida aniqlanadi.

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

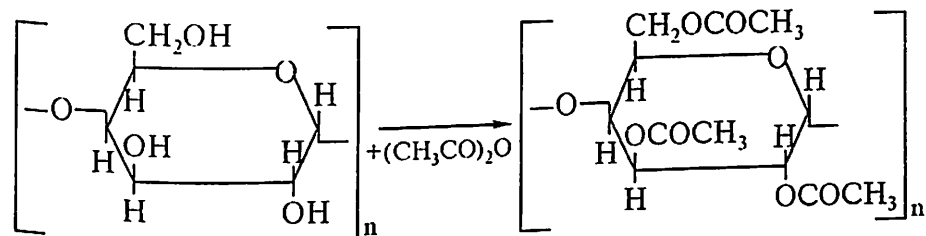


Bunday reaksiyalar natijasida ham polimerning o'rtacha molekulyar og'irligi o'zgarmay qoladi.

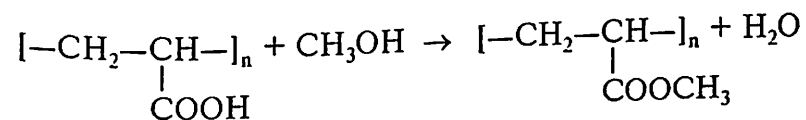
Keltirilgan misollardan ko'rinib turibdiki, quyi molekulyar birikmadagi va undan sintez qilingan polimer tarkibidagi funksional gruppalarining organik kimyodagi odatdagi reaksiyalarga kirishish sxemasi va mexanizmlari bir xildir. Bundan foydalanib, amalda makromolekulalarda turli reaksiyalar olib borish va shu bilan polimerning barcha xossalarini modifikatsiyalash mumkin.

Polimeranalogik o'zgarishlar. Chiziqsimon polimerlarda makromolekulalar tarkibidagi barcha elementar zvenolarning kimyoviy tarkibi bir xil bo'lganligi tufayli ular turli reaksiyalarga kirishish qobiliyati va tezligi jihatidan bir-biridan farqlanmaydi. Shuning uchun, polimeranalogik o'zgarish reaksiyalariga zanjirdagi funksional gruppalar mustaqil ravishda bir vaqtning o'zida kirishadi. Shu sababli, bunday reaksiyalarining sodir bo'lish sxemasini birgina elementar zvenoda ifodalash mumkin. Bu asosan, sellyuloza, polivinil spirt, poliakril kislota kabi polimerlarni efirlash reaksiyalarida ayniqsa yaqqol

ko'zga tashlanadi. Jumladan, sellyulozaning to'la atsetatini olish reaksiyasini shunday tasvirlash mumkin:

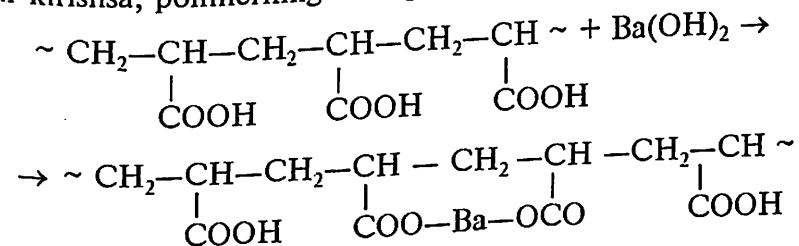


Poliakril kislota bilan metanol reaksiyaga kirishishi quyidagicha ifodalanadi:

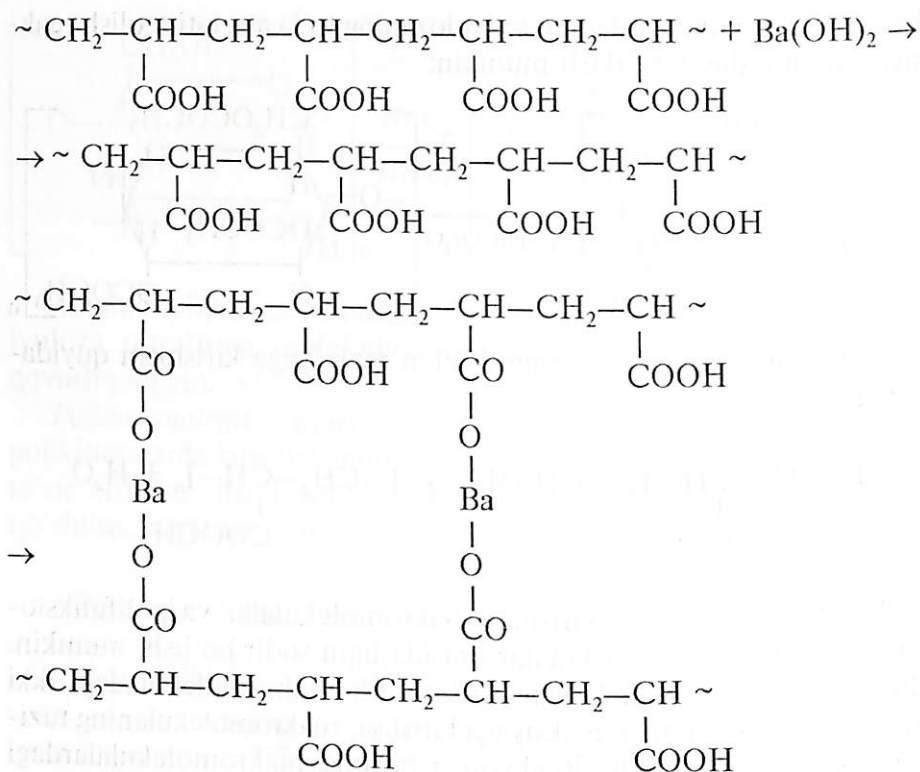


Polimeranalogik o'zgarishlar makromolekulalar va polifunksional quyi molekulyar birikmalar orasida ham sodir bo'lishi mumkin. Bunda agar quyi molekulyar birikma bir makromolekuladagi ikki funksional gruppalar bilan reaksiyaga kirishsa, makromolekulaning tuzilishi o'zgarmay qoladi. Reaksiyaga boshqa makromolekuladagi funksional gruppalar ham kirishsa, polimer tarmoqlangan yoki to'rsimon tuzilishga o'tadi.

Polimerlardagi bunday reaksiyalarni polimetakril kislota va uning xosilalari misolida ko'rib chiqamiz. Jumladan, polimerning ikki valentli metallar bilan birikishi natijasida ikki xil mahsulot hosil bo'ladi: reaksiyaga bitta makromolekulaning o'zidagi funksional gruppalar kirishsa, polimerning chiziqsimon tuzilishi o'zgarmay qoladi:



Agar qo'shni makromolekuladagi funksional gruppalar bariy ionlari bilan o'zaro ta'sir etsa, polimetakril kislota to'rsimon tuzilishga o'tadi.



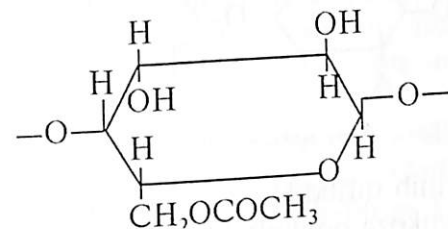
Bu misollardan polimeranalogik o'zgarishlarning xuddi organik kimyodagi odatdagi reaksiyalar kabi borishi, shuningdek, o'zlariga xos xususiyatlari ham borligi ko'rinib turibdi. Bunga sabab, makromolekulalarning bir xil zvenodan tashkil topganligi va ularning o'zaro katta kuch bilan ta'sirlashib turishidir.

Bu holat polimerning reaksiyaga chala kirishib, ba'zi zvenolarining polimeranalogik o'zgarishga uchrashiga, boshqalarining esa dastlabki shaklida qolishiga sabab bo'ladi. Natijada makromolekulalarning ba'zilar reaksiyaga ko'proq, boshqalari esa kamroq kirishadi va hosil bo'lgan yangi polimer ularning aralashmasidan iborat bo'lib qoladi.

Agar elementar zveno tarkibida bir necha funksional gruppalar bo'lsa, polimeranalogik o'zgarish jarayoni yanada murakkablashadi.

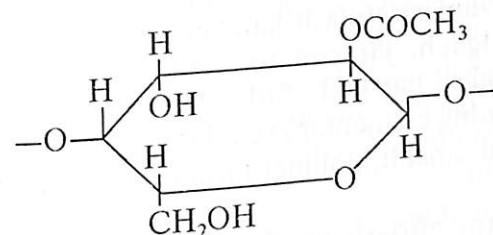
Ma'lumki, selluloza monoatsetat tarkibidagi gidroksil gruppalarining 1/3 qismi efirlangan sellulozadan iborat. Selluloza kimyosida bunday mahsulot efirlanish darajasi $\gamma=100$ bo'lgan murakkab efir deb yuritiladi. Lekin o'rtacha efirlanish darajasi 100 ga teng selluloza efirini turli tuzilishlarda ifodalash mumkin, ya'ni:

a) barcha elementar zvenolardagi birlamchi gidroksil gruppalar bir tekisda efirlangan selluloza:



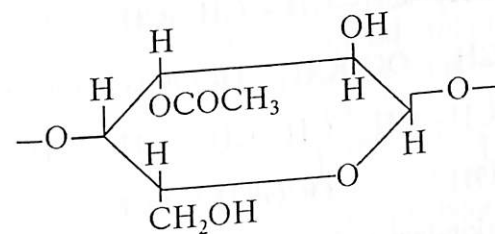
yoki $[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_2(\text{OCOCH}_3)]_n$;

b) ikkinchi uglerod atomi qoshidagi gidroksil gruppalar efirlangan selluloza:



yoki $[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_2(\text{OCOCH}_3)]_n$

d) uchinchi uglerod atomi qoshidagi gidroksil gruppalar — efirlangan selluloza:

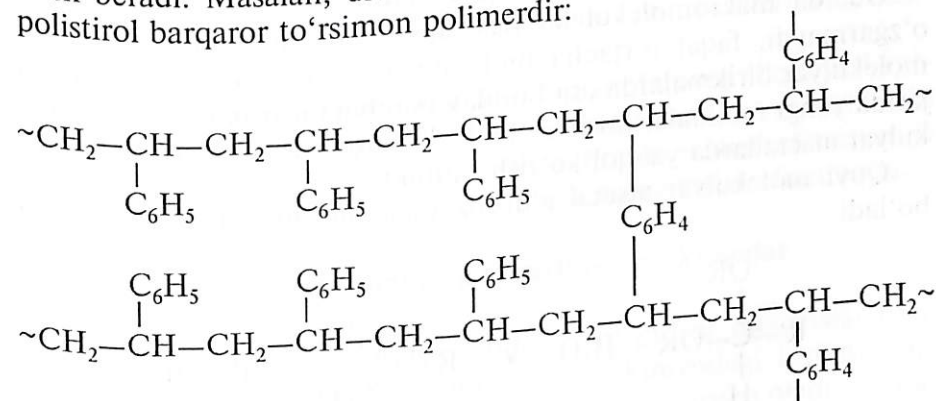
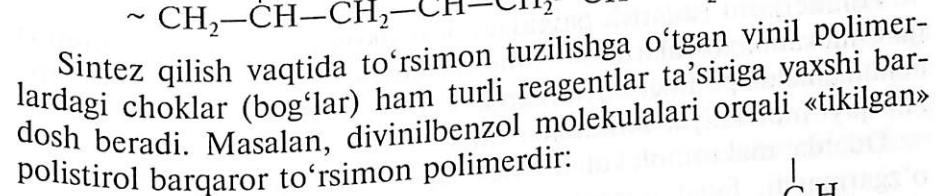
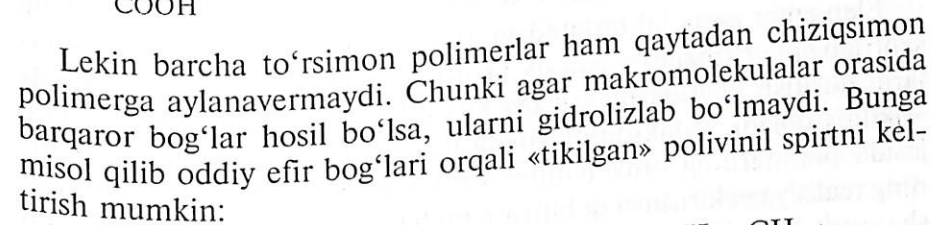
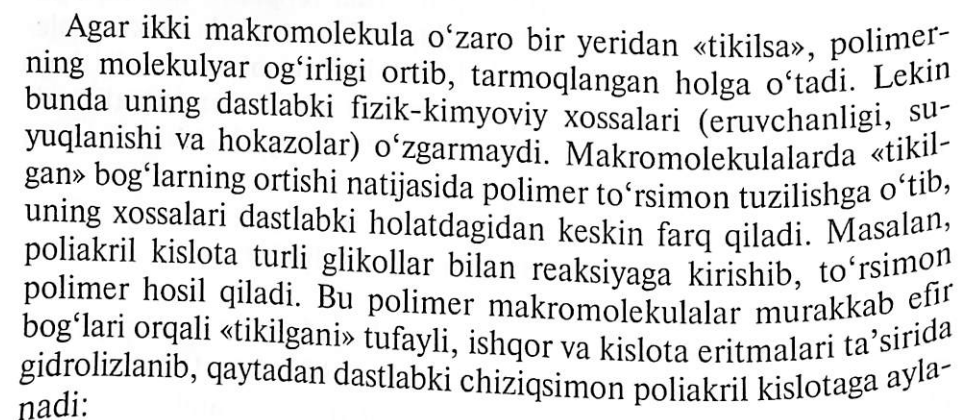


yoki $[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_2(\text{OCOCH}_3)]_n$

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

Agar polimerdagi atsetil gruppalarini A bilan belgilasak, efirlangan atsetilselluloza makromolekulasini shunday tasvirlash mumkin:

Makromolekulalarni bifunksional birikmalar bilan o‘zaro «tikish» sxemasini shunday tasvirlash mumkin:



11 Kauchukni vulqonlashda ham uning molekularlari oltingugurt atomlari orqali bir-biriga «tikilib» qoladi. «Tikilgan» polimerlarning barcha xossalari makromolekularlar orasida hosil bo'lgan bog'larning miqdori bilan chambarchas bog'liqdir. Masalan, kauchukni vulqonlashda oltingugurt biroz (10 % gacha) qo'shilsa, rezina, ko'proq (30 % atrofida) qo'shilsa ebonit hosil bo'ladi.

Polimerlar ko'pincha saqlash, qayta ishlash va ishlatilish jarayonida ham o'z-o'zidan to'rsimon tuzilishga o'tib qoladi. Bu jarayon, asosan, havo kislorodi, quyosh nuri va issiqlik kabi omillar ta'sirida sodir bo'ladi.

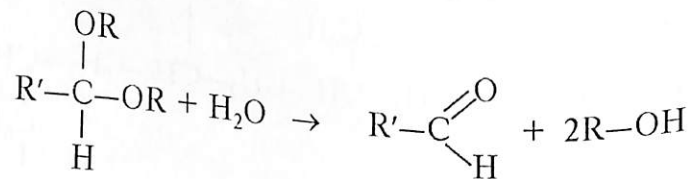
Bulardan tashqari, polimerlar funksional gruppalarining o'zaro ta'siri natijasida ham «tikilib», to'rsimon tuzilishga o'tishi mumkin.

Elementar zvenolar tarkibidagi funksional gruppalar, asosan, konsentrlangan eritmalarda issiqlik ta'sirida, ayniqsa, polimer materiallarni quritish paytida reaksiyaga kirishib, makromolekulalar o'zaro «tikilib» qoladi. Makromolekulalarning o'zaro «tikilib» qolishi natijasida polimerning *eruvchanligi kamayadi* va elementar zvenolarining reaksiyaga kirishish qobiliyati ancha *susayadi*. Polimerlarda turli sharoitda boradigan destruktiv jarayonlar ham makromolekulalararo reaksiyalar jumlasiga kiradi. Makromolekulalarning destruksiyaning faqat polimerni ishlatish va saqlashda sodir bo'lmay, polimeranaloguek o'zgarishlar paytida ham uchrab turadi. Lekin polimeranaloguek reaksiyalar paytida destruksiyaning juda kam sodir bo'lganligidan, e'tiborga olinmaydi.

Polimerlarni ishlatish paytidagi destruktiv jarayonlar buyumning fizik-mexanik xossalarining yomonlashuviga sabab bo'ladi. Shuning uchun amalda polimer buyumlarga destruksiyaning oldini olish uchun qiyi molekulyar birikmalar qo'shiladi.

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

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



Bu ikki birikma (aldegid va spirt) bir-biridan tubdan farqlanadi. Poliefir va poliamidlar gidrolizlanganda ulardan tarkibi va kimyoviy xossalari dastlabki birikmanikiga o'xshash yangi molekulalar olinadi. Jumladan, selliyulozaning gidrolizlanish mahsulotlari molekulyar og'irligi turlicha bo'lgan oligosaxaridlar bilan glyukozadan iborat. Ular selliyulozadan tarkibi jihatdan emas, balki faqat molekulyar og'irligining kichikligi bilan farq qiladi.

Polimerlar zanjiridagi elementar zvenolar o'zaro bir xil bog'lar bilan ulangani tufayli, odatda, bu bog'larning uzilish energiyasi o'zaro tengdir. Shuning uchun destruksiyaning jarayonida barcha bog'larning uzilish ehtimolligi ham bir xil. Bu turli polimerlarni gomogen muhitda gidroliz qilish natijasida isbotlangan. Jumladan, disaxarid va polisaxaridlar bir xil sharoitda gidrolizlansa, ularning gidrolizlanish konstantasi qiymati o'zaro teng bo'lishi aniqlangan.

Polimerlarda boradigan destruksiyalanish jarayonlarini zangartibga solib bo'lmaydi. Makromolekulalarning parchalanishi zararli jarayon bo'lgani uchun uning tezligini kamaytirish zarur. Binobarin, jirning o'rtasida ham, chetlarida ham sodir bo'laveradi. Buning natijasida monomer, dimer, trimer, tetramer va polimerlardan iborat bo'ladi.

Agar destruktiv reaksiyalar geterogen sharoitda olib borilsa, jarayon yanada murakkablashadi. Chunki bu holda polimer zanjirining makromolekulalari zichroq va siyrakroq joylashgan qismlariga reagent turlicha diffuziyalanadi, binobarin, u makromolekulalar bilan zanjirning turli qismlarida o'zaro turlicha ta'sir etadi. Bu esa, o'z navbatida, makromolekulalarning destruksiyanish tezligi zanjirning turli qismlarida turlicha bo'lishiga olib keladi. Odatda, geterogen muhitdagi destruktiv jarayonlar polimer yuzasida ko'proq ketib, ichki qatlamlar destruksiyanmaydi. Ba'zan esa polimer zanjirining g'ovakroq amorf qismlari destruksiyanib, zichroq kristall qismlari destruksiyanmay qoladi.

Polimerlarda boradigan destruktiv jarayonlarning ahamiyati katta. Bu usulga binoan yog'och, paxta sheluxasi, somon va poxol kabi chiqindilarni gidrolitik destruksiya uchratib sanoat ahamiyatiga ega bo'lgan turli monosaxarid va boshqa mahsulotlar olinmoqda.

Makromolekulalarda boradigan reaksiyalar

Yuqorida aytib o'tilganidek, yuqori molekulyar birikmalar ham quyi molekulyar birikmalar kabi, organik kimyodagi birikish, almashinish, sikllanish kabi xilma-xil reaksiyalarga kirisha oladi. Ammo

yuqori molekulyar birikmalarda reaksiyalar quyi molekulyar modallardagiga qaraganda anchagina qiyinroq boradi, chunki yuqori molekulyar birikmalar makromolekulalarining molekulyar og'irligi katta bo'lganligidan ularning harakatchanligi va o'zaro ta'sir kuchlari ancha kam bo'ladi. Shuning uchun ham, polimerlar bilan reaksiya o'tkazishda, odatda, ular reaksiyaga qadar aktivlanadi. Polimerlar aktivlanganda, ulardagi funksional gruppalarining reaksiyaga kirishish qobiliyati ortadi, ya'ni molekulalararo ta'sir kuchlari kamayadi, aniqrog'i diffuziya hodisasi osonlashadi.

Hozirgi vaqtda polimerlarni aktivlashning turli xil usullari topilgan.

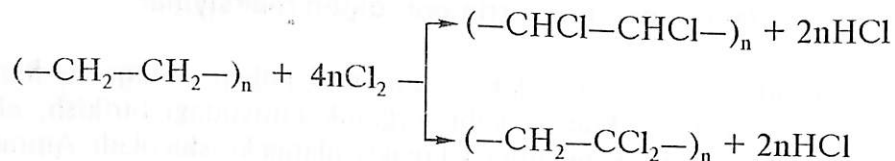
Ma'lumki, barcha yuqori molekulyar birikmalar asosiy zanjirining tuzilishiga qarab ikki katta sinfga, ya'ni karbozanjirli va geterozanjirli birikmalarga bo'linadi. Shuning uchun ham funksional gruppalar reaksiyalarini har qaysi sinf polimerlari uchun alohida-alohida ko'rib chiqamiz.

Karbozanjirli polimerlar bir-biridan reaksiyaga kirishish qobiliyati bilan farq qiluvchi turli-tuman yuqori molekulyar birikmalarining katta sinfini tashkil etadi. Shu sababli bu sinfga kiruvchi polimerlar funksional gruppalarining reaksiyalarini alohida ko'rib o'tamiz.

To'yingan uglevodorodlardan tuzilgan polimerlar reaksiyalari.

To'yingan uglevodorodlardan tashkil topgan polimerlar oddiy parafinlarga o'xshash, kimyoviy jihatdan inert bo'lganligi sababli oddiy sharoitda va uy haroratida reaksiyaga kirishmaydi. Bunday polimerlarning dastlabki vakillari polietilen va polipropilen bo'lib, ular kimyoviy tuzilishi jihatidan oddiy uglevodorodlardan molekulyar og'irligining kattaligi bilangina farqlanadi. Ular parafinlarga o'xshash turli organik birikmalar bilan kimyoviy reaksiyaga qiyin kirishadi. Masalan, polietilenni yoki polipropilenni xlrlash reaksiyasi yuqori haroratda yoki maxsus katalizatorlar ishtirokida olib boriladi. Odatda, polietilenni xlrlash uchun uni, avvalo, uglerod (IV) xlrida eritiladi, so'ngra eritmaga 60°C da xlor gazini karbonat angidrid bilan suyultirilgan holda solinadi, shu sharoitda xlrlangan polietilenda xlrlarning maksimal miqdori 71 % ga yetadi.

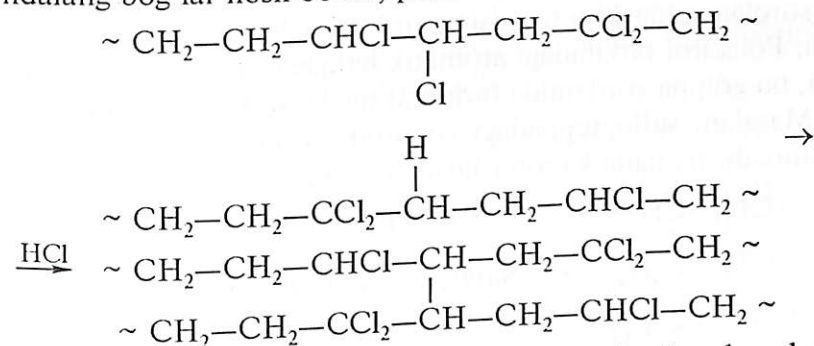
Polietilenni xlrlash jarayoni quyidagi sxema bilan ifodalanadi:



Xlrlangan polietilen o'zining fizik-mexanik xossalari jihatdan plastifikatsiyalangan qattiq va mustahkam polivinil xlridga o'xshaydi.

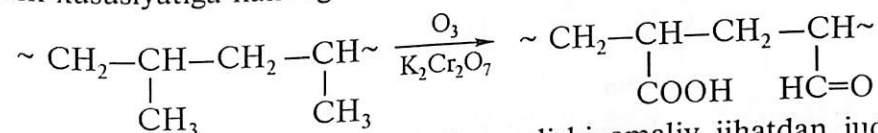
Qisman xlrlangan polietilen parda polietilendan olingan pardaga qaraganda oksidlanish jarayoniga chidamlidir.

Xlrlangan polietilen 190°C dan yuqori haroratda qizdirilganda undan vodorod xlrid ajralib chiqadi va makromolekulalar orasida ko'ndalang bog'lar hosil bo'lib, polimer to'rsimon tuzilishga o'tadi:



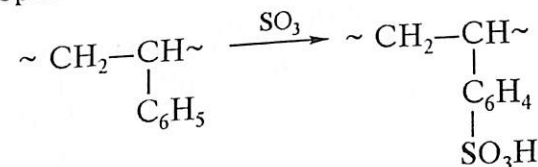
Tarkibiga oltingugurt atomlari kiritilgan polietilen kauchukka o'xshash xossaga ega bo'lganligidan, u texnikaning ba'zi sohalarida kauchuk o'rnida ham ishlatiladi.

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

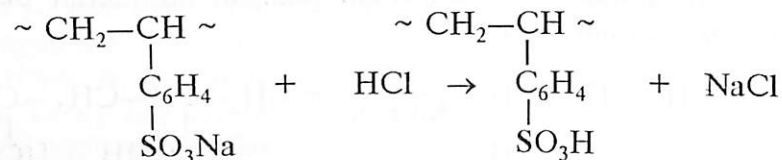


Bunday polimerlarning oksidlana olishi amaliy jihatdan juda muhimdir, chunki ular oksidlanganda kimyoviy aktiv gruppalar hosil bo'lib, boshqa sirtlarga uning mustahkam yopishishiga sabab bo'ladi.

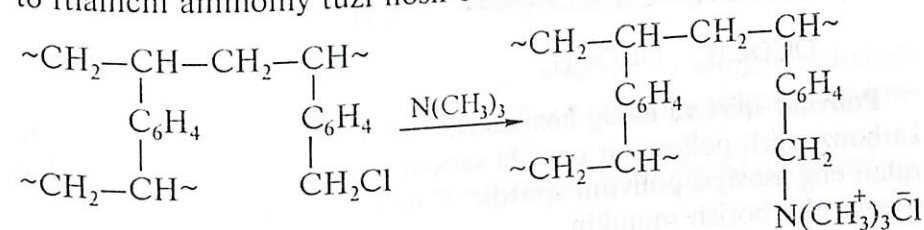
Polistirol ham uglevodorodlardan tashkil topgan bo'lib, tarkibida benzol halqasi bo'ladi. Shu sababli polistirol aromatik uglevodorodlarga xos reaksiyalarga kirisha oladi. Masalan, polistirolning dioklarga xos reaksiyalarga kirisha oladi. Masalan, polistirolning dioklarga xos reaksiyalarga kirisha oladi. Masalan, polistirolning dioklarga xos reaksiyalarga kirisha oladi. Masalan, polistirolning dioklarga xos reaksiyalarga kirisha oladi.



Natriy sulfopolistirolga kislota eritmasi ta'sir ettirilsa, qaytadan sulfopolistirol hosil bo'ladi, ya'ni natriy ioni vodorod ioni bilan almashinadi.

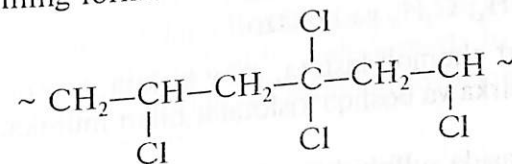


Stirolni divinilbenzol bilan birgalikda polimerlab, soʻngra uning aromatik halqasiga aminogruppa kiritilsa, anionit hosil boʻladi.

$$\begin{array}{ccc} \sim\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}\sim & \xrightarrow[\text{AlCl}_3]{\text{ClCH}_2-\text{OCH}_3} & \sim\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}\sim \\ | & & | \qquad \qquad | \\ \text{C}_6\text{H}_4 & & \text{C}_6\text{H}_4 \qquad \text{C}_6\text{H}_4 \\ | & & | \\ \sim\text{CH}_2-\text{CH}\sim & & \sim\text{CH}_2-\text{CH}\sim \qquad \text{CH}_2\text{Cl} \\ | & & | \\ \text{C}_6\text{H}_5 & & \end{array}$$


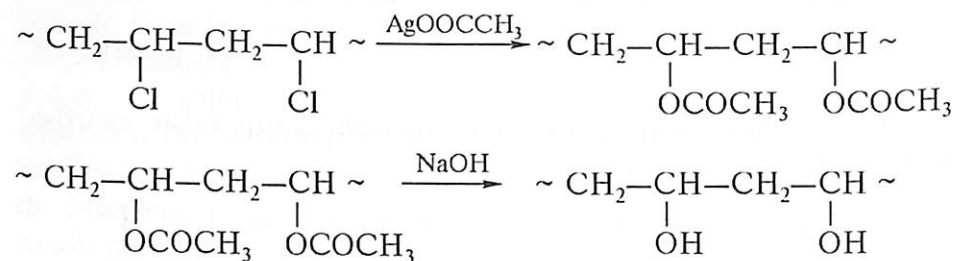
Yuqorida ko'rsatilgan reaksiyalardan tashqari, polistirol nitrolash, xlorlash, bromlash kabi reaksiyalarga ham kirishadi.

Perxlorvinilning formulasi quyidagicha ifodalanadi:



Polivinilxlorid ishqor bilan gidrolizlansa, to'yinmagan, rangdor mahsulotga aylanadi.

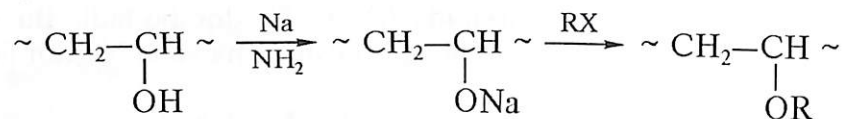
Polivinilxloriddagi xlor atomlarini sirka kislota qoldig'iga almash-tirib polivinilatsetat, polivinilatsetatni gidrolizga uchratib esa poli-vinil spirt olish mumkin. Bu reaksiyalarni quyidagicha ifodalash mum-kin:



Polivinil spirt va uning hosilalari. Tarkibida gidroksil gruppaga bor karbonzanjirli polimerlar orasida sanoat ahamiyatiga ega bo'lganla-ridan eng asosiysi polivinil spirtidir. Polivinil spirtida xilma-xil reak-siyalar olib borish mumkin.

Polivinilspirt suvda yaxshi eriganligi tufayli undagi gidroksil gruppaga asosida turli reaksiyalar olib borish oson. Polivinil spirt quyi mole-kulyar spirtlarga xos barcha reaksiyalarga kirisha oladi.

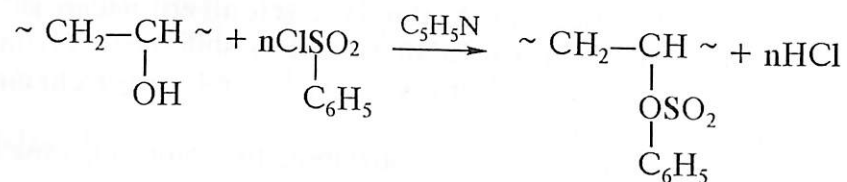
Polivinil spirtga suyuq ammiak ishtirokida metall holidagi natriy ta'sir ettirilsa alkogolyat, kislota angidridlari ta'sir ettirilganda esa murakkab efirlar hosil bo'ladi. Polivinil spirtidan alkogolyatlar olish, so'ngra uni alkillash reaksiyalarini quyidagicha ifodalash mumkin:



bu yerda: $\text{R}=\text{CH}_3$; C_2H_5 va hokazo.

Polivinil spirt chumoli kislota, moy kislota, kroton, benzoy, sul-fat, nitrat, xlorsirka va boshqa kislotalar bilan murakkab efirlar hosil qiladi.

Bu efirlar orasida sulfokislota efirlari, jumladan, benzosulfokislo-ta efiri muhim ahamiyatga ega:

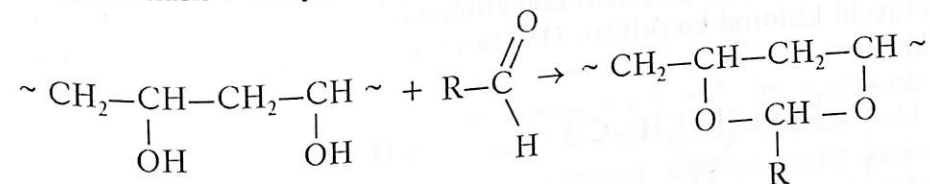


Polivinilsulfonatlar xloroform va dixloretanda yaxshi erib, suv, atseton hamda boshqa erituvchilarda erimaydi. Polivinilsulfonatlar reaksiyaga juda yaxshi kirishadi, jumladan, ularda sulfokislotalar qoldig'ining almashinish reaksiyasi osonlik bilan boradi.

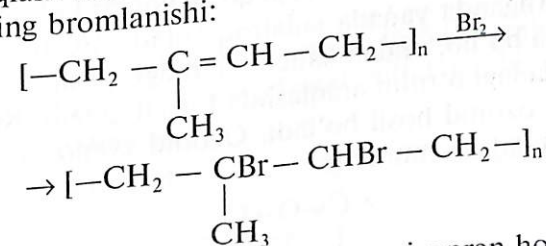
Polivinil spirtga turli aldegidlar ta'sir ettirib olinadigan, polivinil-atsetal deb ataladigan moddalar yelim, lak-bo'yoq ishlab chiqarish-atsetal muhim ahamiyatga ega. Bular orasida polivinil formal, po-da juda muhim ahamiyatga ega. Bular orasida polivinil formal, poli-vinil etanal va polivinil butirallar amalda eng ko'p ishlatiladi. Poli-vinil formal polivinil spirtni formaldegid bilan, polivinil etanal sirka aldegid bilan, polivinil butiral esa moy aldegid bilan atsetallanganda hosil bo'ladi.

Polivinil spirt kislotali muhitda atsetallansa va olingan polivinil-atsetalni kislotalar bilan tegishli aldegidlar ishtirokida gidrolizga uchra-tilsa ham polivinil formal hosil bo'ladi.

Atsetallash reaksiyasini quyidagi sxema bilan ifodalash mumkin:



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



Bu reaksiya natijasida poli-2,3-dibromizopren hosil bo'ladi. Bu birikmadagi brom o'z navbatida boshqa funksional gruppalariga,

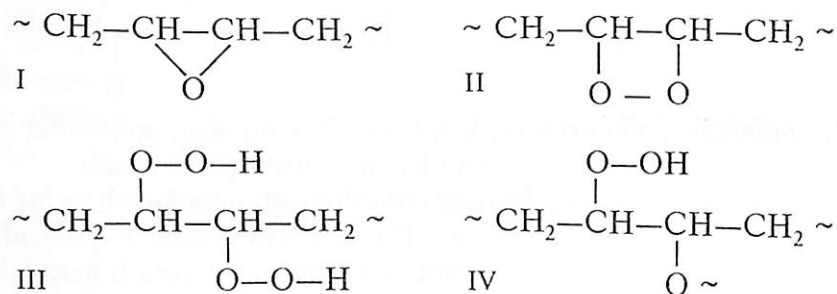
masalan, fenol va anilin qoldig'iga osonlik bilan almashinishi mumkin.

Kauchuklarni xlorlashda qo'sh bog'ga xlorning birikishi bilan bir qatorda, vodorodning xloga almashinish jarayoni ham sodir bo'ladi. Natijada politetraxlorizopren hosil bo'lib, uning tarkibidagi xlor miqdori 64—65 foizga yetadi.

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

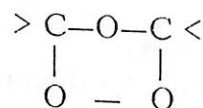
To'yinmagan polimer birikmalar olefinlar kabi kislorod bilan reaksiyaga kirishib, turli xil birikmalar hosil qiladi. Odatda, bunday reaksiyalar turli kauchuk materiallarni ishlatish vaqtida sodir bo'lib, ularning eskirishi va muddatidan oldin fizik-mexanik xossalarining yo'qolishiga sabab bo'ladi.

Kauchukning oksidlanish jarayoni vaqtida tarkibida sikl (I), peroksid grupp (II), gidroperoksid grupp (III), to'rsimon tuzilish hosil etuvchi kislorod ko'priklari (IV) bor birikmalar hosil bo'lishi mumkin:

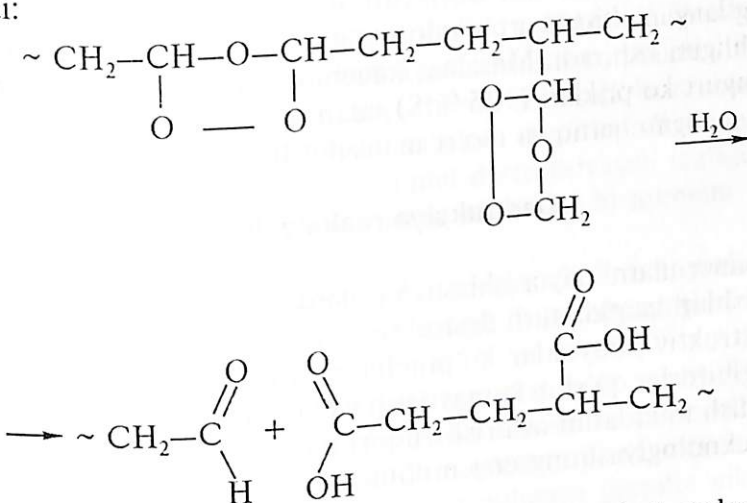


Yuqorida ko'rsatilgan birikmalar beqaror bo'lgani uchun ular parchalanganda aldegid, keton gruppalarini hosil bo'ladi. Bu barcha jarayonlar makromolekulaning destruksiyanishiga olib keladi.

Kauchuklar makromolekulasidagi qo'sh bog'ga kislorodning birikishi ozon ishlatilganda yanada jadalroq ketadi. Bu reaksiya analitik ahamiyatga ega bo'lib, undan kauchuklardagi qo'sh bog' miqdori va uning molekuladagi o'rnini aniqlashda foydalaniladi. Reaksiya natijasida polimer ozonid hosil bo'ladi. Ozonid zvenosining tuzilishini quyidagicha ifodalash mumkin:



Ozonidlar suv yoki spirt ishtirokida ayniqsa tez parchalanadi. Ular parchalanganda makromolekulada aldegid va karboksil gruppalar hosil bo'ladi:

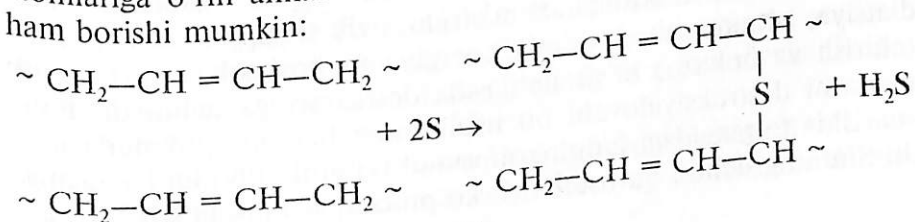


To'yinmagan polimerlar reaksiyalari orasida kauchuk makromolekularini polifunksional gruppalar yordamida «tikish» texnikada muhim rol o'ynaydi. Kauchuk makromolekularini «tikish» yoki, amalda, kauchukni vulqonlash deb ataladigan reaksiya uning fizik-mexanik xossalarini keskin o'zgartirib yuboradi. Bu reaksiya natijasida kauchuk erimaydigan, qattiq, mustahkam va boshqa muhim xossalarga ega bo'lib oladi.

Kauchuk, odatda, tezlashtiruvchilar va aktivatorlar ishtirokida oltingugurt bilan vulqonlanadi. Tezlashtiruvchilar sifatida, ko'pincha, merkaptan, sianid va boshqa moddalar, aktivatorlar sifatida esa ko'p valentli metall oksidlari ishlatiladi.

Oltingugurtning kauchuk makromolekulasi bilan o'zaro ta'sir etish mexanizmini ko'rib chiqaylik. Kauchuk makromolekulasini oltingugurt atomlari bilan «tikish» bu reaksiyaning asosiy usuli hisoblanadi.

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



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

Destruksiya reaksiyalari

Destruktiv jarayonlar ko'pincha zararli. Shuning uchun ham, uni ingibitorlar qo'shib kamaytirish va bu bilan polimerlarning xizmat qilish muddatini oshirish yuqori molekulyar moddalar kimyosi va texnologiyasining eng muhim muammolaridan biri hisoblanadi.

Shunday qilib, destruksiya natijasida kimyoviy tarkib o'zgarmaydi, molekulyar zanjirdagi asosiy bog'lar uziladi va polimerning molekulyar og'irligi kamayadi.

rish, yorug'lik ta'siridan eskirish, radiatsiya ta'siridan eskirish va hokazo deb yuritiladi.

Yuqorida aytib o'tilgan destruksiya turlari ichida polimerlarning, ayniqsa, geterozanjirli yuqori molekulyar moddalarning kimyoviy destruksiyasi yaxshi o'rganilgan.

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

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

Yuqorida aytib o'tilganidek polimerlar destruksiyasini aniqlash qishi tufayli ro'y beradi. Odatda, polimerlar destruksiyasini aniqlash va o'rganish uchun mexanik, fizik-kimyoviy va kimyoviy usullardan foydalaniladi.

Polimerning mexanik ko'rsatkichlari (pishqlik, uzayish va boshqalar) ni o'lchash orqali polimer buyumlarning destruksiya daraja-

sini aniqlash uchun polimerga ma'lum ta'sir ko'rsatiladi. Ta'sir ko'rsatilgan polimerning holati uning avvalgi holati bilan solishtiriladi.

Eng ko'p qo'llaniladigan fizik-kimyoviy usul o'rtacha vazniy va o'rtacha adadiy molekulyar og'irlikni topish usuli orqali polimerlanish darajasini aniqlashga asoslangan.

Destruksiyani kimyoviy usul bilan aniqlash bog'lar uzilishi natijasida hosil bo'lgan qoldiq gruppalar sonini aniqlashga asoslangan.

Destruksiya natijasida hosil bo'lgan mahsulotning tarkibi va tuzilishini hamda bu jarayonning mexanizmini tekshirish uchun yuqorida ko'rsatilgan usullardan tashqari hozirgi zamondagi eng yangi fizik usullardan, ya'ni spektroskopiya, elektronmikroskopiya, paramagnit rezonans va boshqalardan ham foydalaniladi.

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

Turli geterozanjirli polimerlarning gidrolitik parchalanishi faqat tabiiy va sintetik yuqori molekulyar birikmalar (poliamidlar, poliefirlar, polisaxaridlar va boshqalar) ning tuzilishini o'rganishda ahamiyatli bo'lib qolmay, balki yog'och va boshqa o'simlik moddalaridan monosaxaridlar olishda muhim texnologik jarayon hisoblanadi. Gidroliz jarayoni vodorod yoki gidroksil ionlari ishtirokida tezlashadi. Shuning uchun gidroliz reaksiyasining katalizatorlari sifatida kislotalar, ishqorlar va tuzlar ishlatiladi. Gidrolitik jarayon polimerdagi yon gruppalar hamda asosiy zanjirdagi bog'lar hisobiga ketishi mumkin. Masalan, polivinilatsetat va atsetilsellyulozaning gidrolizida reaksiya faqat yuqorida ko'rganimizdek yon gruppalar hisobiga ketadi. Geterozanjirli polimer asosiy zanjirining gidrolitik destruksiya natijasida hosil bo'lgan qoldiq gruppalar polimerdagi dastlabki qoldiq gruppalaridan farq qilmaydi. Makromolekulalar elementar zvenolari orasidagi bog'larning uzilishi natijasida hosil bo'lgan qoldiq gruppalar sonini kimyoviy usul bilan juda aniq topish mumkin. Karboksil gruppalarining ko'payib borishiga qarab poliamidlarning destruksiya darajasini, aldegid gruppalarining ortib borishiga qarab polisaxaridlarning gidrolizlanish darajasini topish mumkin. Poliamid va poliefirlarning gidrolizi faqat ilmiy ahamiyatga ega,

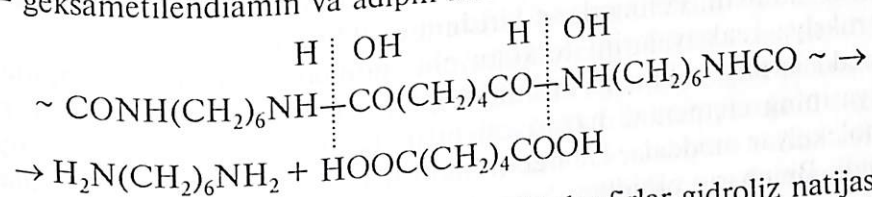
polisaxaridlar gidrolizi sanoat jarayoni bo'lgani uchun uning ustida mukammalroq to'xtalib o'tamiz.

Poliozlar suyultirilgan kislota ishtirokida juda sekin gidrolizlanadi, uni tezlatish uchun katta harorat va yuqori bosimdan foydalaniladi.

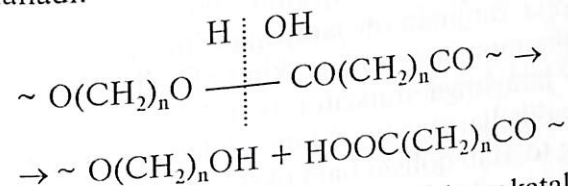
Tarkibida polisaxarid bor xomashyo gidrolizlanadi, odatda, gidroliz ikki bosqichda olib boriladi. Avval, oson gidrolizlanadigan polisaxaridlardan pentozan 110—120°C haroratda gidrolizlanadi. Pentozan eritmaga o'tib bo'lgach, gidrolizning ikkinchi bosqichi boshlanadi. Bunda, asosan, geksoza gidrolizlanadi. Jarayonning bu bosqichi 10 atmosfera bosim ostida 170—180°C haroratda olib boriladi.

Sellyuloza quyi haroratda konsentrlangan ishqor eritmasi ta'siriga chidamlidir. U ishqorda faqat bo'kadi. Sellyulozaning oddiy efilrlari va sun'iy tola olish sellyulozaning konsentrlangan ishqorda bo'kishi natijasida makromolekulalar orasidagi vodorod bog'larining kamayishiga asoslangan. Molekulasida amid bog'lari bor polimerlar kislotaga va ishqor eritmalariga ta'sirida gidrolizlanishi mumkin. Amid gruppalar gidrolizlanganda karboksil va aminogruppalar hosil bo'ladi.

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

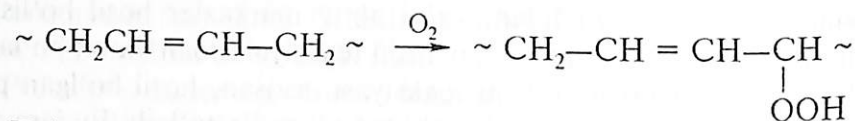


Organik kimyodan ma'lumki, murakkab efilrlar gidroliz natijasida kislota va spirtga ajralishi mumkin. Poliefirlar ham xuddi shunday gidrolizlanadi:

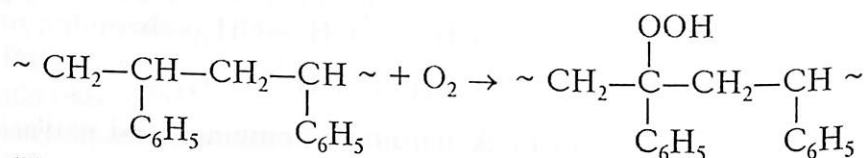


Poliefirlarning gidrolizlanishida kislota va ishqor katalizator bo'lishi mumkin. Poliefirlar ham aromatik, ham alifatik dikarbon kislotalardan hosil bo'ladi. Shuni ham aytish kerakki, aromatik yadrolar poliefirlar, tarkibida alifatik dikarbon kislota qoldig'i bor poliefirlarga qaraganda gidrolizlovchi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

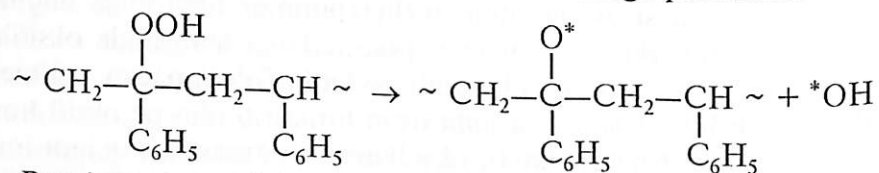
Bundan tashqari, kislorod qo'sh bog'ga nisbatan α -o'ringa joylashgan metilen gruppaga ham birikishi mumkin. Bunda ham gidroperoksid gruppasi hosil bo'ladi:



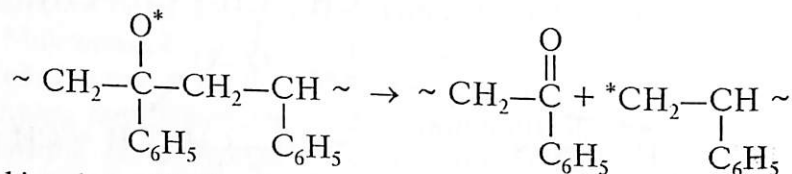
To'yingan polimerlarning oksidlanish destruksiyasiga polistirolning oksidlanish destruksiyasi misol bo'lishi mumkin. Uchlamchi uglerod atomi yoki fenil gruppasi bilan aktivlangan uglerod atomida harakatchan, ya'ni reaksiyaga tez kirishuvchi vodorod atomi bor polimerlar oksidlanganda to'g'ridan-to'g'ri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



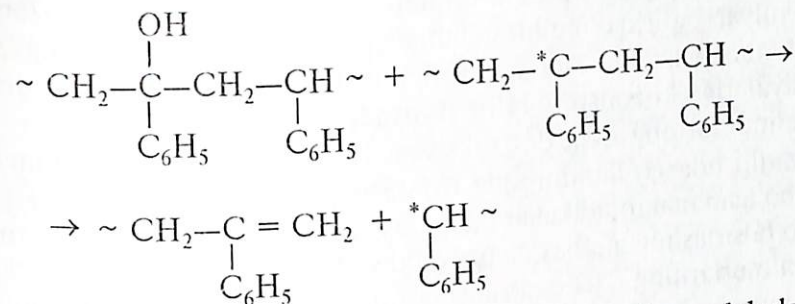
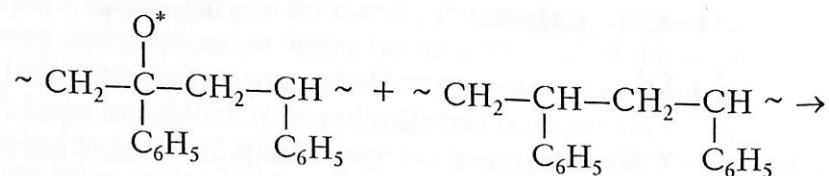
Hosil bo'lgan gidroperoksid erkin radikallarga parchalanadi:



Bunda makromolekula quyidagi sxema bo'yicha uzilishi mumkin:



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



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

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

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

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

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

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

Polimerlarning fizik destruksiyasi amalda polimer birikmalarning tuzilishini tekshirishda va, ayniqsa, turli polimerlarni qayta ishlashda qo'llaniladi. Keyingi vaqtlarda mexanik destruksiya selluloza

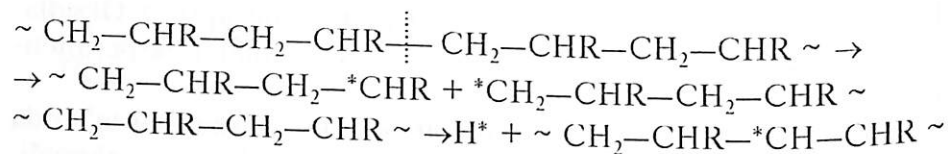
materiallarni qayta ishlashda qo'llanilmoqda. Bunda sellyulozaning molekulyar og'irligi ma'lum darajagacha kamayadi va uning zich maydonlari buziladi. Natijada sellyulozaning eterefikatsiya, gidroliz reaksiyalariga kirishish qobiliyati ortadi.

Polimerlarning fizik destruksiya payvand va blok sopolimerlar sintez qilishda qo'llanilmoqda. Makromolekulaning «kreking» gida hosil bo'lgan makroradikallar bilan boshqa monomer yoki polimerning o'zaro ta'sirlashuvi natijasida payvand va blok sopolimer hosil bo'ladi.

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

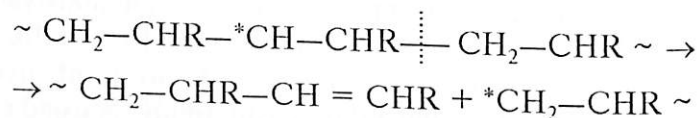
Fizik destruksiya polimerlarning molekulyar og'irligi kamayibgina qolmay, balki yangi bog' va yangi funksional gruppalar ham hosil bo'lishi mumkin.

Polimerlar fizik destruksiya sinining birinchi bosqichini quyidagi misolda ko'rsatish mumkin:

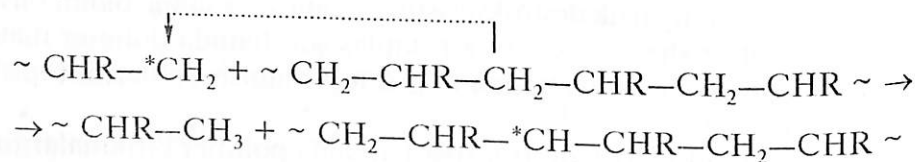


Bu ikki jarayon bir vaqtda ketishi ham mumkin.

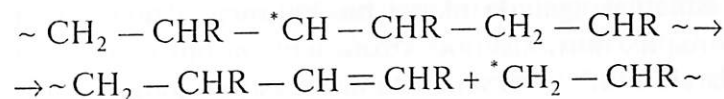
Makromolekula makroradikalga aylanishi tufayli qo'shni uglerod-uglerod bog'i uzilishi ham mumkin, bunda zanjir oxirida yangi erkin radikal va tarkibida qo'sh bog' bor polimer hosil bo'ladi:



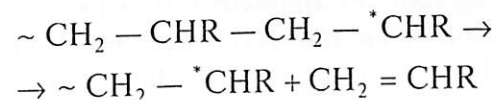
Bu reaksiya natijasida hosil bo'lgan makroradikal o'zining toq elektronini boshqa makromolekula vodorodining elektroni hisobiga juft qilib oladi, natijada yangi makroradikal hosil bo'ladi:



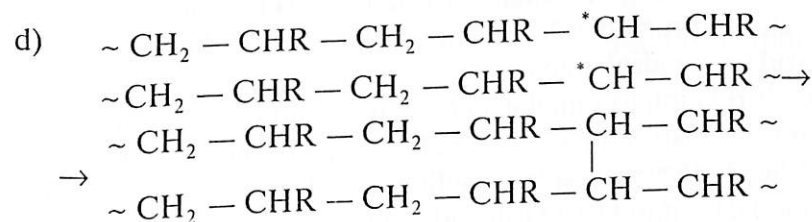
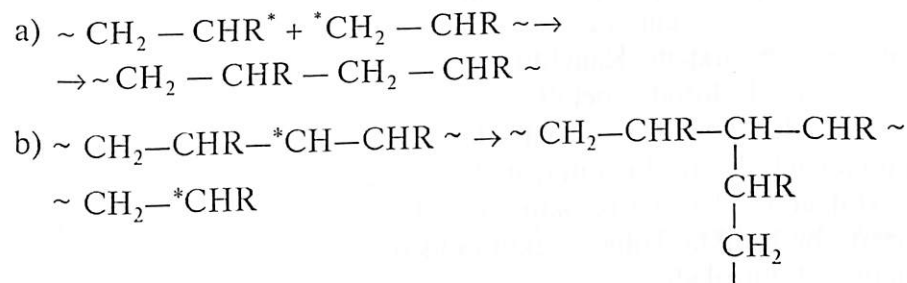
Bunday makroradikal oxirida yana qo'sh bog'li polimer va makroradikal hosil etib uziladi:



Zanjir makroradikaldan monomer molekulasi ajralib chiqishi bilan ham o'sishi mumkin:



Zanjirning uzilish jarayonini, ya'ni radikallarning rekombinatsiyalanishida chiziqlasimon, tarmoqlangan va to'rsimon tuzilishga ega bo'lgan polimerlarning hosil bo'lishini quyidagicha ko'rsatish mumkin:



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

Fotokimyoviy destruksiya. Polimer materiallar texnika va xalq xo'jaligida ishlatilayotganda turli to'lqin uzunlikdagi nurlar ta'sirida eskiradi, bu esa ulardagi eng muhim xususiyatlarning yo'qolishiga olib keladi.

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

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

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

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

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

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

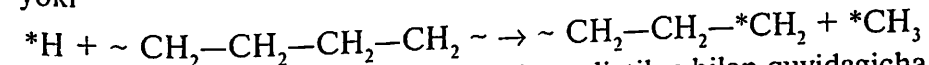
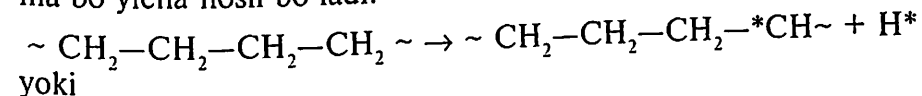
Sellyuloza efirlari, jumladan, etil efiri quyi molekulyar uchuvchan mahsulot hosil qilib oksidlanadi. Sellyuloza efirlari parda yoki qoplovchi moddalar sifatida ishlatilganda ularga destruksiyaning oldini oluvchi ingibitorlar qo'shiladi.

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

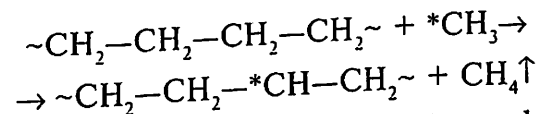
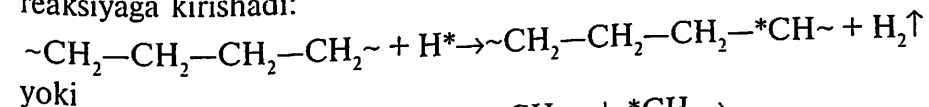
chidamliligi ortadi. Ionlashtiruvchi nurlar ta'sirida boruvchi jaryonlar tabiati polimerlarning xiliga bog'liq.

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

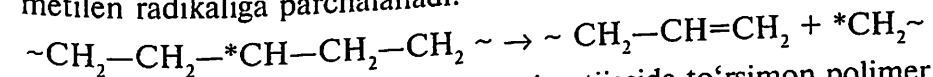
Polietilenga nur ta'sir ettirilganda makroradikallar quyidagi sxema bo'yicha hosil bo'ladi:



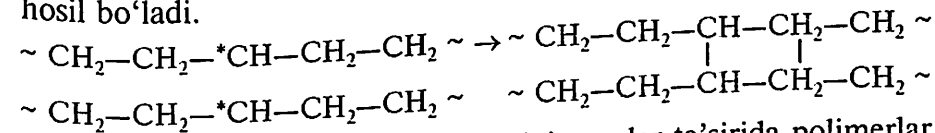
Hosil bo'lgan harakatchan radikallar polietilen bilan quyidagicha reaksiyaga kirishadi:



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



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



Shuni qayd qilish kerakki, radioaktiv nurlar ta'sirida polimerlar turli o'zgarishlarga uchraydi. Ularning ba'zilar destruksiyaga to'liq uchraydi, ba'zilar esa o'zaro bog'lanadi (tikiladi).

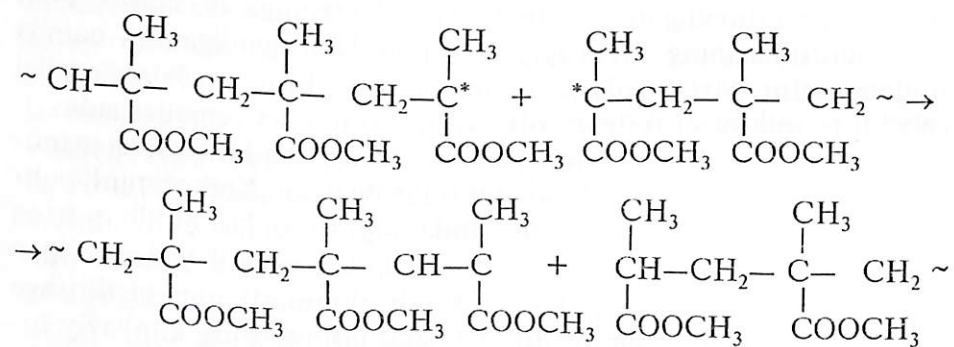
Nur ta'sirida polimer strukturasi o'zgarishi uning kimyoviy tuzilishiga bog'liq. Polimerlar tarkibida qo'sh bog' va, ayniqsa, benzol yadrosi bo'lsa, u radioaktiv nur ta'siriga birmuncha barqaror bo'ladi. Shuning uchun, polistirol va kauchuk kabi polimerlarni «tikish» uchun poliolefinlardagiga nisbatan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

struksiyasini tezlashtiradi. Masalan, kauchukning suyultirilgan eritmasi initsiator ishtirokida 100°C gacha qizdirilsa, kauchukning molekulyar og'irligi kamayadi. Lekin konsentrlangan eritmalarda destruksiya jarayonlari bilan bir qatorda, «tikilish» jarayoni ham sodir bo'ladi. Termik destruksiya makromolekulalarning ayrim katta qismlarigina parchalanib qolmay, monomer zvenolari ham ajralib chiqadi.

Ajralib chiqqan monomerning miqdori polimerning tuzilishiga bog'liq. Masalan, ba'zi polimerlar termik destruksiya faqat birgina toza monomer hosil qiladi. Bundan polimer chiqindilaridan monomerlar olishda, kauchuk, sellyuloza, polistirol va boshqalarning tuzilishini tekshirishda foydalaniladi.

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

Disproporsiya natijasida blok usuli bilan olingan polimetilmetakrilat makromolekulalarining 50 foiz zanjiri oxirida qo'sh bog' hosil bo'ladi:

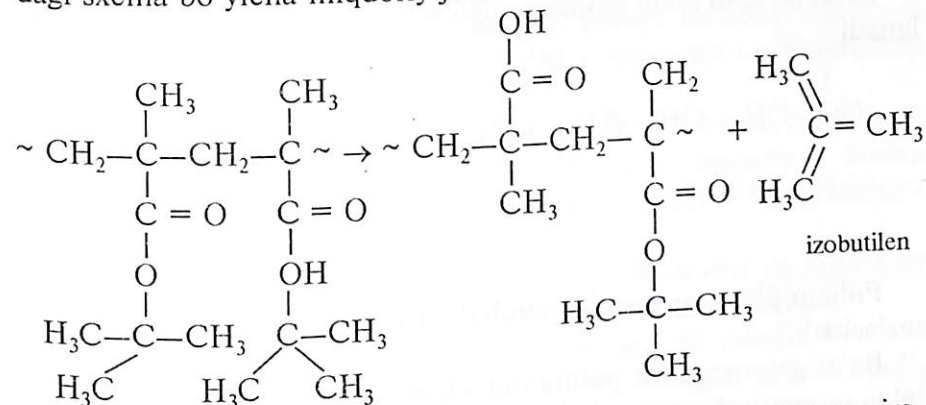


Bu ikki turdagi makromolekula termik destruksiya o'zini turlicha tutadi.

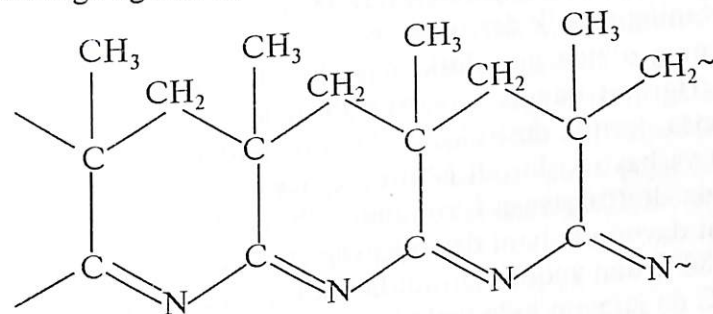
Zanjiri oxirida qo'sh bog' bor polimetilmetakrilat makromolekulalarining depolimerlanishi natijasida polimer namunasining 50 foizi monomerga aylanadi. Emulsion polimerlanish usuli bilan olingan polimetilmetakrilat o'zini boshqacha tutadi. Demak, termik parchalanish jarayoniga polimerning tabiati va uning hosil bo'lish mexanizmi ta'sir etadi. Polimerlarning termik destruksiya havo kislorodi ishtirokida tezlashadi, ammo bunda monomerlar emas, oksidlangan mahsulotlar hosil bo'ladi.

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

Termik destruksiya ba'zi polimerlar monomergacha depolimerlanmay, miqdoriy jihatdan teng bo'lgan boshqa monomer hosil qilishi mumkin. Masalan, tributilmetakrilat termik destruksiya quyidagi sxema bo'yicha miqdoriy jihatdan teng izobutilen hosil qiladi:



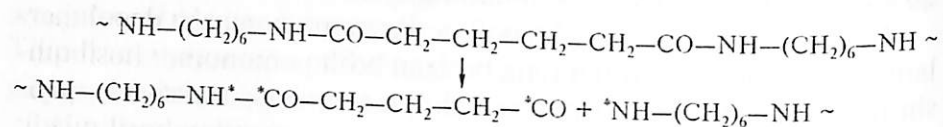
Poliakrilonitrilning termik destruksiyalanishidan monomer ajralib chiqmaydi. Qo'shni nitril gruppalarining o'zaro ta'siri tufayli quyidagi tuzilishga ega bo'lgan rangli siklik mahsulotlar hosil bo'ladi.



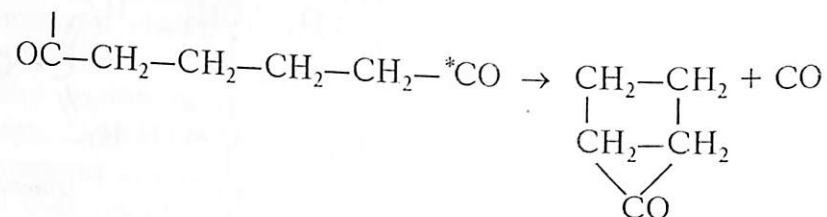
Yuqorida aytilganidek, polimerlar qizdirilganda har doim ham monomerlar hosil bo'lavermaydi. Polispirot hamda tarkibida galoid atomlari bo'lgan qator polimerlar termik destruksiya boshlanguncha kimyoviy o'zgarish (sikllanish, «tikilish», degidratatsiya va hokazolar) ga uchraydi, bu jarayon mexanizmini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

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

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



Hosil bo'lgan erkin radikallar uglevodorodlarga aylanadi yoki sikllanadi:



Poliamidlarning termik parchalanishi kislorod ishtirokida juda tezlashadi.

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

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

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

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

bir vaqtda polimerlar organizmdagi turli energetik jarayonlar ta'sirida destruksiyaga uchraydi.

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

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

Umuman, polimer buyumlar zamburug', bakteriya va mikroblar ta'sirida maqsadga nomuvofiq destruksiyaga uchrab chiriydi.

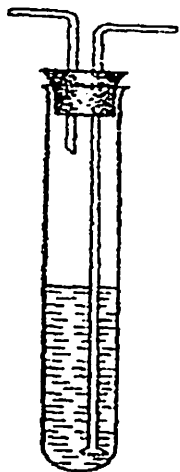
Polimerlarning biologik parchalanishi nam va issiqlik ta'sirida tezlashadi. Mikroorganizmlarning turi ko'p bo'lgani sababli, polimerlarga ularning ta'sir etish mexanizmi ham murakkab bo'ladi. Biologik destruksiya natijasida polimerlarning polimerlanish darajasigina kamayib qolmay, balki ularning funksional gruppalari tarkibi ham o'zgaradi. Polimer materiallar qaysi sohada ishlatilishiga qarab, mikroblar, zamburug' va hokazolarni ta'siriga chidamli qilib tayyorlanadi. Masalan, shpallar va texnik to'qimalar, plastmassalar antiseptik moddalarda bo'ktiriladi yoki qisman kimyoviy reaksiyaga kiritiladi. Sellyuloza materiallarni qisman atsetillash yoki etil sianid bilan ishlash ham ularning tuproqda chirishini kamaytiradi. Agar turli polimerlar tarkibiga biologik aktiv moddalar kiritilsa, ular mikroblar ta'siridan tamomila saqlanishi mumkin.

AMALIY MASHG'ULOT

Polietilenni xlrlash

Reaktiv va asboblari. (20 g) polietilen (mol og' 1600—2000) xlrol (ballonda); (200 ml) ksilol; uzunligi 500 mm, diametri 60 mm, batorli shisha nay bilan jihozlangan reaktor (1 dona), areometr (1 dona), 150 vattli simob lampasi (1 dona), suv hammomi (1 dona).

Reaktorga (44-rasm) 20 g polietilen va 200 ml ksilol solinadi. So'ngra aralashma suv hammomida suspenziya hosil bo'lguncha isiti-



44-rasm.
Polimerlarni
xlrlash asbobi.

ladi. Shundan keyin, suv hammomida 60°C gacha isitilib, naydagi barbaterdan xlor o'tkaziladi. Xlorning tezligi minutiga 500 sm^3 bo'lishi kerak. Bu vaqtda nay simob lampasi orqali yoritiladi. 3—4 soat o'tgach naydagi eritmaning qancha og'irlashganligi aniqlanadi. Eritma solingan nayning og'irligi 15—20 % ortgandan keyin xlor o'tkazish to'xtatilib eritmada birikmay qolgan xlor va xlorid kislotani chiqarib yuborish uchun undagi xlor o'rniga azot yoki havo o'tkaziladi. Tayyor bo'lgan polimer dekantatsiya usulida ajratib olinib, spirt bilan yuviladi va quritiladi.

1-topshiriq. Xlorlangan polimer miqdori hisoblab topilsin.

2-topshiriq. Polietilen va uning xlorlangan hosilining yumshash harorati aniqlansin.

3-topshiriq. Polietilen va uning xlorlangan hosilalari pardalar hosil qilib, ularning uzilish mustahkamligi, nisbiy cho'zilishi va rekristallanish kuchi aniqlansin.

Polivinilxloridni xlrlash

Reaktiv va asboblari: polivinilxlorid (20 g), xlor (ballonda), tetraxloreten yoki xlorbenzol (250 ml); uzunligi 600 mm, diametri 50 mm, barbaterli shisha nay bilan jihozlangan reaktor (1 dona), reometr (1 dona), Byuxner voronkasi (1 dona), suv hammomi (1 dona), 150 vattli simobli lampasi (1 dona).

Reaktorga 20 g polivinilxlorid solinib, 250 ml tetraxloreten yoki xlorbenzolda eritiladi. Naydagi barbater orqali eritmada 1 soat davomida xlor o'tkaziladi. So'ngra reaksiya ketayotgan aralashma harorati 80°C gacha chiqariladi, simob lampasi bilan yoritilib xlor o'tkazish davom ettiriladi. Eritmaning og'irligi 10—15 % ortgandan keyin xlor o'tkazish to'xtatiladi va eritmada havo o'tkazilib, u xlor va xlorid kislotadan tozalanadi. So'ngra hosil bo'lgan eritma spirt solingan idishga quyiladi, quyish vaqtida suyuqlik aralashtirilib turiladi. Hosil bo'lgan kukunsimon polimer Byuxner voronkasida filtrlab olinadi va metanol bilan yaxshilab yuviladi. Yuvilib bo'lganligini bilish uchun oxirgi yuvindi olinib, uning ustiga 3 hissa distillangan suv qo'shiladi. Shunda metanol loyqalanmasa, demak, polimer toza bo'ladi. Yuvilgan xlorlangan polivinilxlorid vakuum ostida quritiladi.

1-topshiriq. Xlorlangan polimer miqdori hisoblab topilsin va undagi xlor miqdori Karius yoki Shiff usulida aniqlansin.

2-topshiriq. Boshlang'ich va xlorlangan polimerining eruvchanligi aniqlansin.

3-topshiriq. Xlorlangan polivinilxloridning taxminiy formulasi yozilsin.

4-topshiriq. Boshlang'ich va xlorlangan polivinilxloridning 0,2 % li eritmasi qovushqoqligi aniqlansin.

Polivinilatsetatdan gidrolizlash yo'li bilan polivinil spirt olish (ishqoriy usul)

Reaktiv va asboblari: polivinilatsetatning spirtidagi 30 % li eritmasi (50 g), etil yoki metil spirt (500 ml); ishqorning spirtidagi eritmasi (11,25 g kaliy gidroksid va 100 ml spirtidan iborat eritma); qorgich (1 dona), Byuxner voronkasi (1 dona).

Stakanga 11,25 g kaliy gidroksidning 100 ml spirtidagi eritmasi quyiladi. Eritmani yaxshilab aralashtirib turib, unga tomchilatma voronkadagi polivinilatsetatning 30% li eritmasidan 50 g qo'shiladi. Shu vaqtda polivinil spirt sekin-asta cho'ka boshlaydi. Reaksiya uzog'i bilan 2—3 soat davom etadi. Polivinil spirt cho'kmasi Byuxner voronkasida filtrlab olinadi va spirt bilan neytrallanguncha bir necha marta yuviladi. Hosil qilingan polimer vakuumda $30\text{--}40^{\circ}\text{C}$ da quritiladi.

1-topshiriq. Hosil bo'lgan polivinil spirtning miqdori aniqlansin.

2-topshiriq. Polimerdagi gidroksil gruppaning soni Verley usulida aniqlansin.

3-topshiriq. Reaksiya tenglamasi yozilsin.

Polivinilatsetatdan gidrolizlash yo'li bilan polivinil spirt olish (kislotali usul)

Reaktiv va asboblari: polivinilatsetat (15 g) yoki polivinilatsetatning spirtidagi 15% li eritmasi (100 g), etil spirt (85 ml); sulfat kislota eritmasi (5 g sulfat kislota va 20 ml spirtidan iborat eritma); uch og'izli 250 ml sig'imli qorgich, qaytarma sovutqich va termometr bilan jihozlangan reaksiya kolba (1 dona), suv hammomi (1 dona), Byuxner voronkasi (1 dona).

Reaksiya kolbaga 15 g polivinilatsetat va 85 ml spirt solinib suv hammomida polimer eriguncha isitiladi. Eritma ustiga 5 g sulfat kislotaning 20 ml spirtidagi eritmasi quyiladi. So'ngra eritma doimo aralashtirilib turilib (qorgich minutiga 300 — 400 marta tezlik bilan aylanishi kerak), suv hammomida 60°C da quritiladi. Agar polimer cho'kmay gel holida bo'lib qolsa, uni suvda eritib issiq holda etil spirt yordamida qayta cho'ktirib olinadi.

1-topshiriq. Reaksiya sxemasi yozilsin.

2-topshiriq. Hosil bo'lgan polivinil spirtning miqori aniqlansin.

3-topshiriq. Polimerdagi gidroksil soni Verley usulida aniqlansin.

Polivinil spirtni butilaldegid bilan atsetallab polivinilbutiral hosil qilish

Reaktiv va asboblari: yangi tayyorlangan polivinil spirt (44 g); butilaldegid (22 g); oksalat kislotasi (3 g); geptan (yoki qaynash harorati 98—100°C bo'lgan benzin) (250 ml); 500 ml sig'imli, to'rt og'izli, qorgich termometr; qaytarma sovutgich, Din va Stark tutgichi bilan jihozlangan reaksiya kolba (1 dona), suv hammomi (1 dona); Byuxner voronkasi (1 dona).

Reaksiya kolbaga 44 g polivinil spirt, 22 g butilaldegid, 3 g oksalat kislotasi va 250 ml geptan (yoki aromatik birikmalari bo'lmagan yengil benzin) solinadi. Aralashmani suv hammomida qaynaguncha sekin-asta isitiladi. Isitish tutgichga suv tushishi to'xtaguncha davom ettiriladi. So'ngra aralashma sovutiladi, cho'kma holida ajralib chiqqan polivinilbutiral Byuxner voronkasida yuviladi. Tozalangan polimer 40°C da vakuumda quritiladi.

1-topshiriq. Reaksiya sxemasi yozilsin.

2-topshiriq. Polimerdagi organik erituvchilardagi eruvchanligi aniqlansin.

3-topshiriq. Polimer tarkibidagi butiral gruppalar soni aniqlansin.

Polivinil spirtni sirka aldegid bilan formaldegid aralashmasi yordamida atsetallab polivinilatsetalformal hosil qilish.

Reaktiv va asboblari: yangi tayyorlangan spirt (25 g); metanol (150 ml); sulfat kislotasi ($d = 1,48 \text{ g/sm}^3$) (0,25 g), sirka aldegid (10 g), formaldegid (10 g); uch og'izli 500 ml sig'imli qorgich qaytarma sovutgich va tomchilatma voronka bilan jihozlangan reaksiya kolba (1 dona), suv hammomi (1 dona) 100°C li termometr (1 dona).

Reaksiya kolbaga 25 g polivinil spirt, 150 ml metanol, 0,25 g sulfat kislotasi, 10 g formaldegid va 10 g sirka aldegid solinadi. Aralashma suv hammomida 7 soat davomida 60°C gacha isitiladi. Eritma tez aralashtirilib turilib, hosil bo'lgan polimer suv qo'shish yo'li bilan cho'ktiriladi, so'ngra dastlab suv bilan keyin sodaning 10 % li eritmasi va oxirida yana suv bilan, neytrallanguncha yuviladi. Tozalangan polimer vakuum shkafda 40°C da quritiladi.

1-topshiriq. Polivinilatsetalformalning organik erituvchilardagi eruvchanligi aniqlansin.

2-topshiriq. Polimer tarkibidagi gidroksil gruppalar soni aniqlansin.

3-topshiriq. Polimerdagi gidrolizlanish koeffitsiyenti aniqlansin.

Sirka angidrid yordamida polivinil spirt efirini hosil qilish

Reaktiv va asboblari: polivinil spirt (15 g); sirka angidrid (90—115 g); natriy atsetat (suvsiz) (15 g); 250 ml hajmli qaytarma sovutgich bilan jihozlangan yumaloq tubli kolba (1 dona); suv hammomi (1 dona); sig'imi 500 ml stakan (1 dona).

Kolbaga 15 g polivinil spirt, 90—115 g sirka angidrid va 15 g suvsiz natriy atsetat solinadi. Kolbadagi aralashma avval suv hammomida 1—1,5 soat isitiladi. So'ngra asbest qog'oz ustiga qo'yilib, ochiq alangada polimer suyuqlanguncha qizdiriladi. Olingan polivinilatsetat eritmasi aralashtirilib turilib, issiq suv solingan stakanga quyiladi. Shundan keyin, hosil bo'lgan qovushqoq massa issiq suv bilan yuviladi. Yuvindi suv neytrallanguncha yuvish davom ettiriladi. Yuvib bo'lingan polimer vakuum shkafda 70°C da, og'irligi o'zgarmay qolguncha quritiladi.

1-topshiriq. Hosil bo'lgan polimerdagi atsetat gruppalarining foizi aniqlansin.

2-topshiriq. Boshlang'ich polimer va hosil qilingan polivinilatsetatning molekulyar og'irligi va polimerlanish darajasi osmotik bosimni o'lchash yo'li bilan topilsin.

Kauchuklarning monoxloroltingugurt ta'sirida vulqonlanishi

Reaktiv va asboblari: plyonka holidagi kauchuk (2 g), monoxloroltingugurtning efirdagi 5% li eritmasi (100 ml), efir (300 ml); 250 ml sig'imli, og'zi qopqoqli kolba (1 dona), Byuxner voronkasi (1 dona).

Kolbaga plyonkasimon kauchukdan 2 g solinib uning ustiga monoxloroltingugurtning efirdagi 5 % li eritmasidan 100 ml quyiladi. So'ngra kolba og'zi yopilib, aralashma uy haroratida 1 soat saqlanadi. Eritmadagi plyonka Byuxner voronkasiga olinib, oldin efir, so'ngra suv bilan yaxshilab yuviladi. Olingan kauchuk plyonkasi vakuum shkafda 40—50°C da quritiladi.

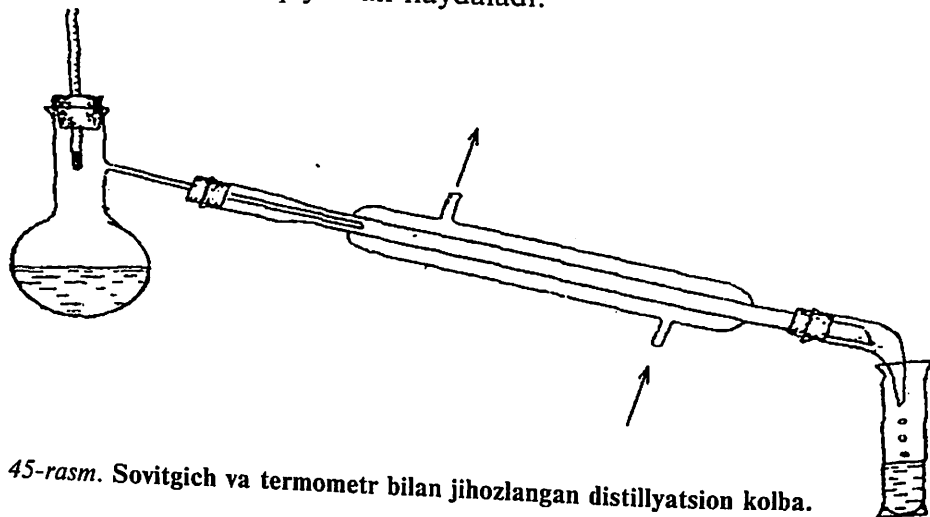
1-topshiriq. Vulqonlanmagan va vulqonlangan kauchuk namunalari nisbiy va plastik cho'zilishi aniqlansin.

2-topshiriq. Reaksiya sxemasi yozilsin.

Polistirolni parchalab stirol hosil qilish

Reaktiv va asboblari: polistirol (25 g), gidroksinon (0,2 g); 100 ml sig'imli sovitgich va termometr bilan jihozlangan vakuum distillyatsion kolba (1 dona).

Distillyatsion kolbaga maydalangan polistirol 25 g solinib sovitgichdan suv o'tkazib qo'yiladi (45-rasm). So'ngra kolba gaz gorelkasi alangasida bir tekis qizdiriladi. Bu vaqtda kolbadagi polistirol yumshay boshlaydi. Taxminan 350°C atrofida polistirol parchalana boshlaydi. Kolbada hosil bo'lgan stirol bug'lanib sovitgichning ikkinchi uchidagi yig'gich menzurkaga o'tadi. Stirolni haydash jarayoni kolbada 3—4 g polistirol qolguncha davom ettiriladi. Stirol, avval 145—155°C da haydaladi. Odatda, reaksiya uchun olingan 25 g polistirol 20 g chamasi stirol hosil bo'ladi. So'ngra yig'gich menzurkadan 20 g chamasi stirol tozalangan distillyatsion kolbaga solinib, vakuumda qaytadan haydaladi.



45-rasm. Sovitgich va termometr bilan jihozlangan distillyatsion kolba.

1-topshiriq. Hosil bo'lgan stirol miqdori aniqlansin.

2-topshiriq. Polistirolning parchalanish reaksiyasi tenglamasi yozilsin.

Polimetilmetakrilatni parchalab metilmetakrilat hosil qilish

Reaktiv va asboblari: polimetakrilat (25 g), gidroksinon (0,1 g); 100 ml sig'imli sovitgich va termometr bilan jihozlangan vakuum distillyatsion kolba (1 dona).

Distillyatsion kolbaga 25 g polimetilmetakrilat solinadi va sovitgichdan suv o'tkazib quyiladi. So'ngra kolba gaz gorelkasi alangasida bir tekis qizdiriladi.

Taxminan 300°C atrofida kolbadagi polimer yumshaydi va parchalanib metilmetakrilat hosil qiladi. Hosil bo'layotgan metilmetakrilat sovitgichning ikkinchi uchidagi kolbaga yig'iladi. Polimetilmetakrilatni haydash jarayoni ostida 3—4 g yuqori smola qolguncha davom ettiriladi. So'ngra u distillyatsion kolbaga solinib, 100—110°C da qaytadan haydab olinadi. Olingan 25 g polimerdan, odatda, 20 g atrofida monomer chiqadi.

1-topshiriq. Hosil bo'lgan metilmetakrilat miqdori aniqlansin.

2-topshiriq. Polimetakrilatning parchalanib metilmetakrilat hosil qilish reaksiyasi tenglamasi yozilsin.

IV bob. YUQORI MOLEKULALI BIRIKMALARNING MUHIM VAKILLARI HAQIDA TUSHUNCHA.

Polimerlarning turli sinflari va gruppalari haqida ma'lumot

Barcha yuqori molekulyar birikmalar asosiy zanjirining tuzilishiga qarab, ikkita sinfga bo'linadi: *karbozanjirli* va *geterozanjirli* polimerlar.
— karbozanjirli polimerlarning asosiy zanjiri faqat uglerod C atomidan iborat bo'ladi:



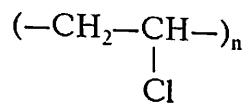
Uglerod atomining qolgan bog'lari vodorod, alkil, aril va hokazo gruppalar bilan bog'langan bo'lishi mumkin. Bunday polimerlarga tabiiy kauchuk, anorganik polimerlardan esa grafit, olmos va boshqalar misol bo'la oladi.

Sintetik karbozanjirli polimerlar jumlasiga vinil va divinil monomerlardan hosil bo'lgan barcha polimerlar kiradi.

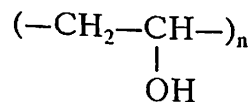
— geterozanjirli polimer molekulasi asosiy zanjirida ugleroddan tashqari kislorod, azot, oltingugurt, fosfor, kremniy va boshqa elementlarning atomlari ham bo'ladi. Geterozanjirli tabiiy organik yuqori molekulyar birikmalarga misol qilib oqsil, selluloza, ligninlarni, geterozanjirli sintetik yuqori molekulyar birikmalarga esa oddiy va murakkab poliefirlar, poliamidlar va poliuretanlarni keltirish mumkin.

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

Tarkibida vinil radikali ($\text{CH}_2 = \text{CH}-$) bo'lgan monomerlardan hosil qilingan yuqori molekulyar birikmalar *vinil polimerlari* deb ataladi:



Polivinilxlorid



Polivinil spirt

Barcha karbozanjirli polimerlar organik kimyodagi sinfga binoan, yuqori molekulyar uglevodorodlar yoki ularning hosilalari deb qaralib, quyidagi sinflarga bo'linadi.

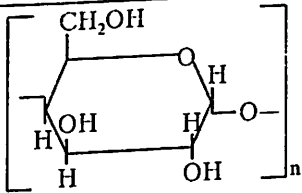
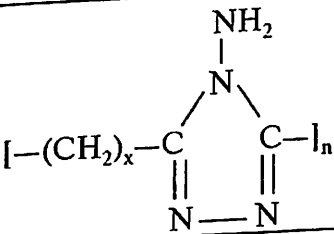
Nomi	Formulasi
<i>To'yingan uglevodorodlar va ularning hosilalari</i>	
Polietilen	$[-\text{CH}_2-\text{CH}_2-]_n$
Polipropilen	$\begin{array}{c} [-\text{CH}-\text{CH}_2-]_n \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
Poliizobutilen	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ [-\text{C}-\text{CH}_2-]_n \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
Polistirol	$\begin{array}{c} [-\text{CH}-\text{CH}_2-]_n \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$
<i>To'yingan uglevodorodlarning galoidli hosilalari</i>	
Polivinilxlorid	$\begin{array}{c} [-\text{CH}-\text{CH}_2-]_n \\ \\ \text{Cl} \end{array}$
Polivinildiyenxlorid	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ [-\text{CH}-\text{CH}_2-]_n \\ \\ \text{Cl} \end{array}$
Politetraftoretlen	$[-\text{CF}_2-\text{CF}_2-]_n$
<i>Spirtlar, ularning oddiy va murakkab efirlari</i>	
Polivinil spirt	$\begin{array}{c} [-\text{CH}-\text{CH}_2-]_n \\ \\ \text{OH} \end{array}$
Polivinilatsetat	$\begin{array}{c} [-\text{CH}-\text{CH}_2-]_n \\ \\ \text{OCOCH}_3 \end{array}$
Polimetilmetakrilat	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ [-\text{C}-\text{CH}_2-]_n \\ \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$
Atsetatlar: Polivinilformal	$\begin{array}{c} [\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{CH}]_n \\ \\ \text{O}-\text{CH}_2-\text{O} \end{array}$

Nomi	Formulasi
Polivinilbutiral	$\begin{array}{c} [\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{CH}]_n \\ \\ \text{O}-\text{CH}-\text{O} \\ \\ \text{C}_3\text{H}_7 \end{array}$
<i>Kislotalar va ularning hosilalari</i>	
Poliakril kislota	$\begin{array}{c} [-\text{CH}-\text{CH}_2-]_n \\ \\ \text{COOH} \end{array}$
Polimetakril kislota	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ [-\text{C}-\text{CH}_2-]_n \\ \\ \text{COOH} \end{array}$
Polimetilmetakrilat	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ [-\text{C}-\text{CH}_2-]_n \\ \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$
Poliakrilamid	$\begin{array}{c} [-\text{CH}-\text{CH}_2-]_n \\ \\ \text{CONH}_2 \end{array}$
Poliakrilonitril	$\begin{array}{c} [-\text{CH}-\text{CH}_2-]_n \\ \\ \text{CN} \end{array}$
<i>To'yinmagan uglevodorodlar va ularning hosilalari</i>	
Polibutadiyen	$[-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-]_n$
Poliizopren (tabiiy kauchuk, guttapercha)	$\begin{array}{c} [\text{CH}_2-\text{C}=\text{CHCH}_2]_n \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
<i>To'yinmagan uglevodorodlarning galoidli hosilalari</i>	
Polixlorpren	$\begin{array}{c} [\text{CH}_2-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2]_n \\ \\ \text{Cl} \end{array}$

Geterozanjirli yuqori molekulyar birikmalar tarkibiga qanday geteroatom kirishiga qarab, kislorodli, azotli, oltingugurtli va element-organik polimerlarga bo'linadi.

Polimerlarning bu gruppasi ham organik kimyoda qabul qilingan qoidaga binoan nomlanadi.

Geterozanjirli yuqori molekulyar birikmalarning sinfi

Nomi	Formulasi
<i>Kislorodli polimerlar</i>	
Polioksietilen va uning hosilalari	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ [-\text{CH}_2-\text{C}-\text{O}-]_n \\ \\ \text{R}' \end{array}$
Polioksipropilen va uning hosilalari	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ [-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}-\text{O}-]_n \\ \\ \text{R}' \end{array}$
Poliformaldegid (polioksimetilen)	$[-\text{CH}_2-\text{O}-]_n$
Polialkilformallar	$[-(\text{CH}_2)_x-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-]_n$
Polisaxaridlar	
Murakkab efilar	$\text{H}-[-\text{O}-\text{R}-\text{OOC}-\text{R}'-\text{CO}-]_n$ Bu yerda: R – glikol radikal; R' – to'yingan yoki aromatik ikki negizli kislota radikal
<i>Azotli polimerlar</i>	
Oqsillar Poliipeptidlar	$\begin{array}{c} [-\text{NH}-\text{CH}-\text{CO}-]_n \\ \\ \text{R} \end{array}$
Poliamidlar	$[-\text{NH}-(\text{CH}_2)_x-\text{CO}-]_n$
Poliuretanlar	$\begin{array}{c} [-\text{C}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_x-\text{NH}-\text{C}-(\text{CH}_2)_x-\text{O}-]_n \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{O} \qquad \qquad \qquad \text{O} \end{array}$
Polimochevinalar	$\begin{array}{c} [-\text{C}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_x-\text{NH}-\text{C}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_x-\text{NH}-]_n \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{O} \qquad \qquad \qquad \text{O} \end{array}$
Poliamino-triazollar	

Nomi	Formulasi
Mochevina-formaldegid polimerlari	$\begin{array}{c} \text{[- N - CH}_2\text{ - N - CH}_2\text{ -]}_n \\ \qquad \qquad \\ \text{C = O} \qquad \text{C = O} \\ \qquad \qquad \\ \text{NH}_2 \qquad \text{NH}_2 \end{array}$
<i>Olingugurtli polimerlar</i>	
Polialkilendisulfidlar	$[-(\text{CH}_2)_x\text{-S-S-}]_n$
Polisulfonlar	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{[-(CH}_2\text{)}_x\text{-S-}]_n \\ \\ \text{O} \end{array}$
<i>Element-organik polimerlar</i>	
Kremniy-organik polimerlar	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{[- Si - O -]}_n \\ \\ \text{R} \end{array}$
Fosfor-organik polimerlar	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{[- P - O - R' - O -]}_n \\ \\ \text{O - R} \end{array}$

Polietilen $[-\text{CH}_2-\text{CH}_2-]_n$. Poliolefin birikmalarning eng oddiy vakillaridan biri — polietilen etilenni polimerlash yo‘li bilan olinadi. Hozirgi vaqtda sanoatda polietilen ishlab chiqarishda, asosan, quyidagi uch usuldan foydalaniladi:

1. Etilenni yuqori bosim ostida va kislorod katalizatorligida polimerlash.

2. Etilenni uglevodorodlarda eritib, o‘rtacha bosim (40—50 atm) ostida va turli metall oksidlari katalizatorligida polimerlash.

3. Etilenni atmosfera bosimi yoki quyi bosim (2—3 atm) ostida va metall-organik kompleks katalizatorlar ishtirokida polimerlash.

Etilenni yuqori bosim ostida polimerlash uchun katalizator sifatida avvallari etilenga 0,03 % kislorod qo‘shilar edi. So‘nggi yillarda kislorod o‘rniga erkin radikallarga parchalanuvchi moddalar — benzoil peroksid va uchlamchi butil peroksid, azometan va boshqalardan foydalanish mumkinligi aniqlandi.

Etilenni polimerlash uchun, avvalo, uni kompressorlarda 1200—1500 atm bosim ostida suyuq holatga o‘tkaziladi va maxsus reaktorlarga quyiladi. So‘ngra suyultirilgan etilenga uning 0,03 foizi miqdorida kislorod qo‘shib, aralashma 200°C ga yaqin haroratda qizdiriladi. Natijada etilennning bir qismi polimerlanadi, qolgan qismi esa yuqori haroratda suyuq holda turgan polimerdan ajratib olinadi va polimerlanish jarayoniga uchratish uchun qaytadan kompressorlarga yuboriladi. Ular bir sikl davomida etilennning 15—25 foizi polimerga aylanadi. Bu usulda polimerlanmagan etilenni reaktorga qayta-qayta yuborib, uning behuda sarflanishiga aslo yo‘l qo‘yilmaydi.

Yuqori bosim ostida olingan polietilen o‘zining mustahkamligi, suyuqlanish harorati, solishtirma og‘irligi, ayniqsa, dielektrik xususiyatlari va boshqa fizik-kimyoviy xossalari jihatidan quyi va o‘rtacha bosim ostida olingan polietilendan tamomila farqlanadi.

Etilenni o‘rtacha bosim (35—40 atm) ostida polimerlash sanoatda unchalik ko‘p qo‘llanilmaydi. Bu usulga muvofiq, xrom angidrid to‘ldirilgan reaktorga etilennning geksan, geptan yoki uayt-spirtdagi to‘yingan eritmasi yuboriladi. Reaktorga yuborilgan etilen 35—40 atm bosim ostida 140—150°C da polimerlanib, cho‘kmaga tushadi va filtrlab ajratib olinadi. Qolgan erituvchi va etilen yana qaytadan reaktorga yuboriladi.

Normal atmosfera bosimi ostida olingan polietilen molekulyar og‘irligining va solishtirma og‘irligining kattaligi hamda kristallik darajasining yuqoriligi, mustahkamligi, erituvchilar ta‘siriga barqarorligi jihatidan yuqori va o‘rtacha bosimda olingan polietilenlardan ancha farq qiladi. Lekin normal bosimda olingan polietilen, o‘zining dielektrik xususiyatlari jihatidan, yuqori bosimda olingan polietilendan keyinda turadi, chunki bunday polietilen tarkibida metallorganik katalizatorlar qolib ketgan bo‘lib, ular polimerning dielektrik xossalari yomonlashtiradi. Quyidagi jadvalda uch xil usul bilan olingan polietilennning eng muhim fizik-mexanik xossalari keltirilgan.

Polietilendan yasalgan har xil qalinlikdagi pardalar radiotexnika va elektrotexnikaning barcha tarmoqlarida (radiolokatsiyada, yuqori chastotali kabellar, televizion va telemexanik asboblarda yasashda) muhim ahamiyatga ega. Polietilen suv o‘tkazmaslik xususiyati jihatidan guttaperchadan qolishmaydi. Shuning uchun, undan suv ostida ishlatiladigan maxsus kabellar yasashda foydalaniladi. Polietilen ishlatiladigan asosiy sohalardan yana biri undan xilma-xil diametrli trubalar ishlab chiqarishdir.

Yuqori, o'rtacha va quyi bosim ostida olingan izotrop holdagi polietilenning fizik-kimyoviy, mexanik va elektrik xossalari

	Yuqori bosim	O'rtacha bosim	Past bosim
O'rtacha molekulyar og'irligi	100000 gacha	200000—300000	700000 gacha
Solishtirma og'irligi, g/sm ³	0,92—0,93	0,96—0,97	0,94—0,96
Suyuqlanish harorati, °C	110—115	140—150	140—145
Shishalanish harorati, °C	—25	—60	—60
Mo'rtlanish harorati, °C	—65	—75	—75
Issiqqa chidamliligi, Martens bo'yicha, °C	50	100	100
Cho'zilishga mustahkamligi, kg/sm ²	100—140	290—300	250—270
Nisbiy cho'ziluvchanligi, %	300—700	1000	800
Qoldiq cho'ziluvchanligi, %	200—500	800	600
Elastiklik moduli, kg/sm ²	2000	5000	6000
Qattiqligi, Rokuel bo'yicha, kg/sm ²	13	20	16
Dielektrik doimiysi	2,3	2,4—2,8	2,4—2,5
Dielektrik isroflar burchak tangensi	0,0002—0,0005	0,0005	0,0005

Bunday polietilen quvurlar metall quvurlarga nisbatan 6—8 marta yengil bo'lib, suv va yemiruvchi suyuqliklarni uzatishda ulardan foydalanish yaxshi natijalar bermoqda. Polietilen tuz, kislota va ishqor eritmalari ta'siriga chidamliligi tufayli undan yasalgan quvurlar kimyo sanoatida keng ishlatilmoqda. Polietilen pardalardan yasalgan qop va boshqa buyumlar oziq-ovqat mahsulotlarini saqlash va konservalashda tobora ko'proq ishlatilmoqda. Bulardan tashqari, hozir polietilendan g'ovak plastlar ham olinmoqda. Ular po'latdan 700 marta, suvdan 100 va tiqindan 30 marta yengil.

So'nggi yillarda esa polietilendan sintetik tola olish usullari ham ishlab chiqildi. Biroq bunday tola namlikni deyarli yutmasligi tufayli, ularni faqat texnika ehtiyojlari uchun ishlatish mumkin.

Poliizobutilen $[-C(CH_3)_2-CH_2-]_n$ — izobutileni polimerlab olinadi, qovushqoq suyuqlik, zichligi 880—910 kg/m³, molekulyar massasi $(70-225) \cdot 10^3$ — kauchuksimon amorf polimer, zichligi 910—920 kg/m³. Yuqori dielektrik xossaga ega; namga, kuchsiz kislota va ishqorlarga chidamli, uglevodorodlar va ularning galogenli hosilalarida eriydi; quyi spirtlar, murakkab efirlar va ketonlarda erimaydi. Quyosh nuriga chidamsiz. Tarkibiga faol to'ldirgichlar

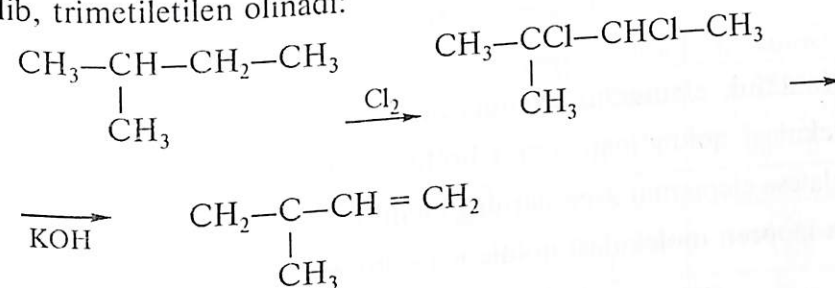
(masalan, qurum, grafit) qo'shib chidamli qilinadi. Elektr izolyatsiya, motor yonilg'isi komponenti, surkov moylariga qo'shimcha sifatida qo'llaniladi.

Poliizopren $[-CH_2-C(CH_3)=CH-CH_2-]_n$. Poliizopren 2-metil—

1,3-butadiyen, yoki izoprenni polimerlash natijasida hosil bo'ladi. Shuni aytib o'tish kerakki, tabiiy kauchuk va guttaperchalar ham izopren polimerlaridir.

Izopren dastlab, 1860-yilda tabiiy kauchukni parchalash natijasida olingan. Hozirgi vaqtda izopren quyidagi yo'l bilan hosil qilinadi.

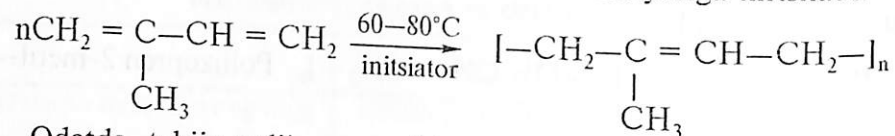
Izopentan yoki izopentenga dastlab xlor ta'sir ettirilib, 2- yoki 3-xlor—2-metilbutan hosil qilinadi, so'ngra undan xlorid kislota ajratilib, trimetiletilen olinadi:



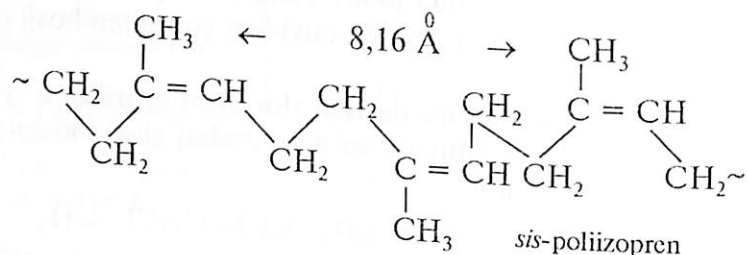
Toza izopren, oddiy sharoitda tez parchalanuvchi suyuqlik bo'lib, uning qaynash harorati — 34°C ga, muzlash harorati — 146,8°C ga teng. Izopren ham butadiyen va xloropren kabi turli sharoitda tezda polimerlana oladi. Lekin so'nggi vaqtlarga qadar poliizopren tabiiy kauchuk sifatida maxsus daraxtlardan ajratib olinardi. Keyingi yillarda izopren sintez qilish va uni polimerlashning oddiyroq usullari kashf etilgandan so'ng sintetik poliizopren sanoat miqyosida ishlab chiqariladigan bo'ldi. Bundan, sintetik poliizopren xossalari jihatidan tabiiy kauchukdan qolishmaydi, ba'zi xossalari bo'yicha esa undan ham afzalroqdir.

Izopren sanoatda, asosan, emulsiyada yoki eritmada initsiatorlar ishtirokida polimerlanadi. Polimerlash jarayonining initsiatori sifatida bariy va natriy peroksid, benzoil peroksid va boshqalardan foydalaniladi. Agar izopren natriy metali ishtirokida 60—70°C da karbonat angidrid atmosferasida polimerlansa, xossalari jihatidan tabiiy poliizoprenga o'xshash elastik va tiniq polimer hosil bo'ladi.

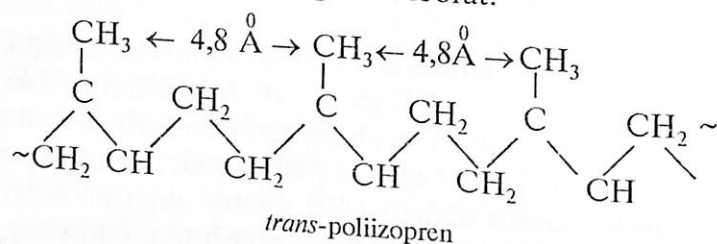
Umuman, izopren mineral va organik kislotalar, alyuminiy xlorid kabi tuzlar ishtirokida ham polimerlanish reaksiyasiga kirishadi:



Odatda, tabiiy poliizopren, ikki izomer holatda uchraydi. Ulardan biri *sis*- holatdagi tabiiy kauchuk bo'lib, ikkinchisi *trans*-holatdagi guttaperchadir. Poliizoprenning *sis*- izomerida elementar zvenolar o'zaro quyidagi vaziyatda joylashgan:



Kauchuk elementar zvenolarining identlik davri ikki izopren molekulasiga qoldig'idan iborat bo'lib, 8,16 Å ga teng. Guttaperchada esa elementar zvenolarning identlik davri 4,8 Å ga teng bo'lib, bitta izopren molekulasiga qoldig'idan iborat:



Poliizoprenning bu ikki izomeri xossalari jihatidan bir-biridan farq qiladi. Tabiiy kauchukning molekulyar og'irligi, odatda, 200000—400000, guttaperchaniki esa 25000—50000 bo'ladi. Tabiiy kauchuk oddiy sharoitda rangsiz yoki och-sariq rangli tiniq va elastik polimer bo'lsa, guttapercha oqish-kulrang, qattiq materialdir.

Guttaperchada elementar zvenolarning *trans*-holatda bo'lishi uning zichligini oshiradi va kristallanishiga qulaylik tug'diradi. Guttapercha kristallari 55—60°C da amorf holatga o'tadi. Tabiiy kauchuk esa oddiy sharoitda amorf bo'lib, faqat 0°C da uzoq vaqt saqlansa kristallanadi. Uning amorf lanish harorati ham guttaperchanikidan ancha

past bo'lib, 5—10°C ga teng. Ularning tuzilishidagi bu farq xossalari jihatidan ham farqlanishiga sabab bo'ladi. Kristall holdagi tabiiy kauchuk va guttaperchaning eng muhim xossalari quyidagi jadvalda keltirilgan.

Poliizopren sanoatning barcha tarmoqlarida ishlatiladi. Undan hozirgi vaqtda 50000 xilga yaqin turli buyumlar yasaladi. Poliizoprendan yasaladigan buyumlar ichida eng ahamiyatli havoda uchuvchi va yerda yuruvchi transportlarning shinalaridir.

Kauchuklardan turli uy-ro'zg'or buyumlari, kiyim-kechaklar, ayriqsa, oyoq kiyimlari tayyorlanadi. Kimyo sanoatida esa transportlentalari, har xil hajmdagi idishlar yasaladi. Kauchuk turli agresiv muhit ta'siriga barqaror bo'lgani tufayli, kauchukdan yasalgan asboblarning kimyo sanoatida ahamiyati juda katta.

8-jadval
Izotop holdagi tabiiy kauchuk va guttaperchaning fizik-kimyoviy, mexanik va elektrik xossalari

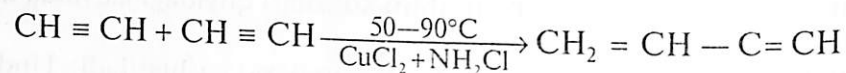
	Tabiiy kauchuk	Guttapercha
	500000	30000
O'rtacha molekulyar og'irligi	0,91	0,95—0,97
Solishtirma og'irligi, g/sm ³	100	60—70
Suyuqlanish harorati, °C	—60	—40
Shishalanish harorati, °C	200	200
Parchalanish harorati °C	—80	—60
Mo'rtlanish harorati °C	50	50
Issiqqa chidamliligi, Martens bo'yicha, °C	200—250	200—300
Cho'zilishga mustahkamligi, kg/sm ²	800 gacha	400—500
Nisbiy cho'ziluvchanligi, %	300 gacha	200—300
Qoldiq cho'ziluvchanligi, %	2000	3000—5000
Elastiklik moduli, kg /sm ²	60	60—80
Qattiqligi, Shor bo'yicha, kg/sm	2,4	2,4
Dielektrik doimisi		

Polixloropren $\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{CCl}}{\text{C}} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \right]_n$. Polixloropren 2-

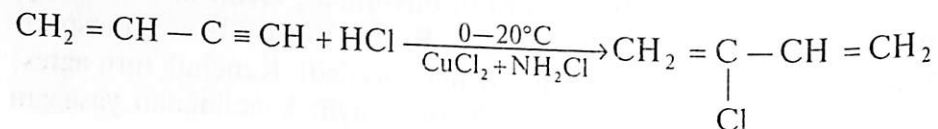
xlor—1,3-butadiyen yoki xloroprenning polimerlanishi natijasida hosil bo'ladi.

Xloropren ikki bosqichda sintez qilinadi. Birinchi bosqichda atsetilendan vinil aseten olinadi. Reaksiya bosim ostida katalizatorlar ishtirokida 50—90°C haroratda olib boriladi. Katalizator sifatida

mis xlorid va ammoniy xlorid aralashmasi ishlatiladi. Bunda olingan vinilasetilen oddiy sharoitda gaz bo'lib, 5°C da suyuqlikka aylanadi:



Reaksiyaning ikkinchi bosqichida vinilasetilenga xlorid kislota biriktirib xloropren olinadi. Bu bosqichda ham katalizator sifatida mis xlorid va ammoniy xlorid aralashmasi ishlatiladi:



Xloropren oddiy sharoitda rangsiz, tiniq suyuqlik bo'lib, 59,4°C da qaynaydi.

Xloropren katalizator yoki initsiatorlar ta'sirida ionli va erkin radikalli mexanizm bo'yicha polimerlanadi.

Xloropren, hatto katalizator ishtirokisiz ham tez polimerlanadi. Katalizatorsiz polimerlanishda hosil bo'lgan polimerning barcha xossalari haroratga va reaksiya olib borilayotgan idishning materialiga bog'liq bo'ladi, chunki polimerlanish reaksiyasida xlorid kislota ajralib chiqadi va u idish metali bilan reaksiyaga kirishib tuz hosil qiladi. Hosil bo'lgan metall xlorid ta'sirida qo'shimcha reaksiyalar sodir bo'ladi. Bunga yo'l qo'ymaslik uchun xloroprenni polimerlash devorining ichki tomoniga bakelit laki surtilgan reaktorlarda, azot gazi atmosferasida 30—35°C da olib boriladi.

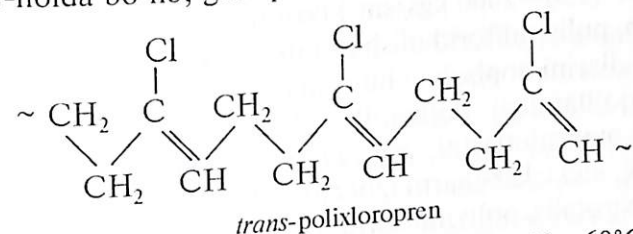
Reaksiya muhitdagi kislorod miqdori ham hosil bo'lgan kauchukning xossalari ta'sir etadi. Kislorod yoki initsiator juda ko'p bo'lsa, polimer zanjirlari tarmoqlanib ketadi. Xloroprenni katalizator ishtirokisiz yuqori haroratda blok usulida, emulsiyada yoki inert suyuqlikda polimerlash mumkin.

Xloroprenni emulsiyada polimerlash ayniqsa yaxshi natijalar beradi. Polimerlanish paytida modifikator va regulyator ishlatish hosil bo'luvchi kauchukning polimerlanish darajasini tartibga solish imkoniyatini beradi. Polimerlanish jarayonining initsiatori yoki katalizatori sifatida benzoil peroksid, vodorod peroksid va persulfat kislota tuzlari ishlatiladi. Polimerlanish suvli eritmada olib borilsa, emulgator sifatida ishqoriy sovunlar, trietanolamin sovunlari, alkilnaftalin-sulfokislota tuzlari va hokazolardan foydalaniladi. Modifikator sifatida etilen oksid, epixlorgidrin, giposulfit, oltingugurt va sulfit anhidrid,

merkaptanlar, aromatik sulfokislotalar kabi birikmalar ishlatiladi. Xloroprenni, bu usullardan tashqari, ultrabinafsha nur ta'sirida va bosim ostida ham polimerlash amalda keng tarqalgan.

Sanoatda olinadigan polixloropren qattiq, plastik va elastik holatda bo'lib, tashqi ko'rinishi jihatidan kauchukka o'xshaydi. Polixloroprenning molekulyar og'irligi 100000—300000 bo'lib, xlorlangan uglevodorodlarda ozgina eriydi.

Polixloropren makromolekularida elementar zvenolarning tuzilishi *trans*-holda bo'lib, guttaperchani eslatadi:



Polixloropren oddiy sharoitda kristall bo'lib, 50—60°C da amorf holatga o'tadi va 80—90°C da yumshaydi, o'zining ko'p xossalari jihatidan tabiiy kauchukka o'xshab ketadi. Ammo turli suyuqliklar (benzin, benzol, yog'lar va hokazolar) ta'siriga chidamliligi bilan tabiiy kauchukdan farqlanadi. Shuning uchun, texnikada organik suyuqliklar ta'siriga barqaror buyumlar tayyorlash maqsadida undan keng foydalaniladi.

Polixloropren yuqori haroratda barqaror va ishqalanish vaqtida juda oz yediriladi. Shuning uchun, undan transportyor lentalari, tasmalar tayyorlanadi. U alanga ta'sirida yonmaydi va shu sababli elektr kabellarini qoplash uchun ko'p miqdorda sarflanadi. O'zidan gazlarni o'tkazmasligi agressiv muhit ta'siriga barqarorligi tufayli, polixloroprendan kimyo sanoati uchun turli apparatlar, rezina shim-dirilgan brezent va boshqa materiallar yasashda ham foydalaniladi. Polixloroprendan avtomashina, samolyot va qishloq xo'jalik mashinalarining g'ildiraklari uchun shinalar yasash ham mumkin.

Polivinilftorid $[-\text{CH}_2-\text{CHF}-]_n$, oq rangdagi, $n_D = 1,450$, suyuqlanish harorati 198°C. Polivinilftoriddan, asosan, plyonka materiallari olinadi. Polivinilftorid 110°C da oddiy erituvchilarda erimaydi, bu haroratdan yuqorida esa ketonlarda, tetrametilensulfonda, tetrametilmochevinada, amidlar va dinitrillarda eriydi. Shuningdek, 20°C da dimetilformamidida eriydi.

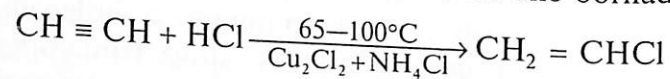
IG-spektr yordamida polivinilftoridning «boshi-boshiga» va «dumi-dumiga» tuzilishga ega ekanligi ko'rsatilgan.

Polivinilftorid gidroliz, depolimerlanish va oksidlanish reaksiyalariga bardosh bera olishi mumkin, hattoki polivinilftorid asosidagi plyonkalar o'zining egiluvchanligini va tiniqligini 16 yil davomida ham yo'qotmaydi. Polivinilftorid asosidagi plyonkalar qaynab turgan CCl_4 , benzol, atseton, metiletilketonda 2 soat davomida o'zgarmaydi. Azot va havo muhitida 4,8—131 M rad. radiatsion nurlanganda nurlanishning miqdoriga qarab polivinilftoridda destruksiya jarayoni sodir bo'ladi.

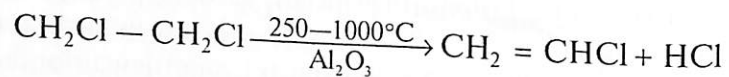
Vinilftoridni perekis initsiatorlari ta'sirida 50—250°C da, 15—200 M n/m² (150—2000 kgs/sm²) bosimda polimerlanish reaksiyasiga uchratib, polivinilftorid olish mumkin. Polivinilftorid har xil qurilish materiallarini qoplash uchun, masalan, po'lat, fanera, karton va boshqalar qo'llaniladi. Polivinilftorid asosida olingan plyonkalar esa oziq-ovqat mahsulotlarini, yog', kimyoviy mahsulotlarni qadoqlash, shuningdek, elektrkabellarni izolyatsiyalash uchun ham qo'llaniladi. Birinchi marotaba polivinilftorid 1934-yilda Strakvizier tomonidan olingan.

Polivinilxlorid $[-\text{CH}_2-\text{CHCl}-]_n$. Polivinilxlorid vinilxloridni polimerlash natijasida hosil bo'ladi. Vinilxlorid quyidagi usullar bilan olinadi:

a) asetilenga turli katalizatorlar ishtirokida vodorod xlorid biriktirilsa vinilxlorid hosil bo'ladi. Reaksiyani gaz yoki suyuq fazada olib borish mumkin. Buning uchun, dastlab katalizatorlarni xlorid kislotada eritib, eritmadan asetilen o'tkaziladi. Katalizator sifatida mis monoxlorid va ammoniy xlorid yoki simob, mis va qalay xlorid aralashmalari ishlatiladi. Reaksiya 65—100°C da olib boriladi:



b) simmetrik dixloretanni turli katalizatorlar ishtirokida degidroxlorlansa vinilxlorid hosil bo'ladi. Reaksiya 800—1000°C atrofida alyuminiy oksid, kaolin, pemza kabi moddalar katalizatorligida olib boriladi. Agar katalizator sifatida aktivlangan ko'mir olinsa, dixloretan 250—350°C da degidroxlorlanadi:



Polimerlash uchun ishlatiladigan vinilxloridga boshqa gazlar aralashmagan bo'lishi va u azot atmosferasida saqlanishi kerak. Vinilxlorid oddiy sharoitda rangsiz, xushbo'y hidli gaz bo'lib, —14°C da suyuqlikka aylanadi va —115°C da qotadi. Vinilxlorid yorug'lik,

ultrabinafsha nur ta'sirida qizdirilganda, katalizatorlar va initsiatorlar ishtirokida oson polimerlanib polivinilxloridga aylanadi.

Sanoatda vinilxlorid emulsiyada turli initsiatorlar ishtirokida polimerlanadi. Initsiatorlar sifatida turli peroksidlar, ozon va kislorod ishlatiladi. Buning uchun monomerni metanol, dioksan, benzol, atse-ton kabi suyuqliklarda eritib, reaktorga solinadi. Olingan suyuqlikda monomer yaxshi erishi, polivinilxlorid esa erimasligi shapt. So'ngra eritmaga benzoil peroksid qo'shib, aralashma 10—60°C da isitiladi. Natijada, vinilxlorid polimerlanib, kukun holdagi polimer reaktor tubiga cho'kadi.

Vinilxloridni emulsion polimerlash ayniqsa katta ahamiyatga ega. Chunki bunda monomer tezda polimerlanib, molekulyar og'irligi katta polimer hosil bo'ladi. Bundan tashqari, bu usulda olingan polivinilxlorid lateks holida bo'lib, uni shu holida qayta ishlash mumkin. Emulsion polimerlash ham 40—50°C da turli peroksidlar ishtirokida olib boriladi, bunda emulgator sifatida sovunlar ishlatiladi. Polivinilxlorid oq yoki sarg'ish qattiq polimer bo'lib, kristallana olmaydi. U alanga ta'sirida suyuqlanmaydi va yonmaydi, balki parchalanadi. Polivinilxloridning ko'pgina xossalari 9-jadvalda keltirilgan.

9-jadval

Izotrop holdagi polivinilxloridning fizik-kimyoviy, mexanik va elektrik xossalari

O'rtacha molekulyar og'irligi	200000 gacha
Solishtirma og'irligi, kg/sm ³	1,35—1,45
Shishalanish harorati, °C	85
Parchalanish harorati, °C	140—160
Mo'rtlanish harorati, °C	20
Issiqqa chidamliligi, Martens bo'yicha, °C	70—80
Cho'zilishga mustahkamligi, kg/sm ²	450—500
Nisbiy cho'ziluvchanligi, %	20
Qoldiq cho'ziluvchanligi, %	10
Elastiklik moduli, kg/sm ²	50000—70000
Qattiqligi, Brinel bo'yicha, kg/sm ²	15—16
Dielektrik doimiysi	3—4,5
Dielektrik isroflar burchak tangensi	0,04—0,08

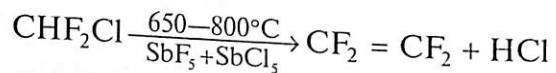
Polivinilxlorid oddiy sharoitda organik erituvchilarda erimaydi. Faqat 80°C dan yuqori haroratda benzol, xlorbenzol, ba'zi ketonlar va efirlarda eriydi. Oddiy haroratda u konsentrlangan sulfat kislotaga, suyultirilgan nitrat kislotaga va 20% ishqor eritmalari ta'siriga yaxshi bardosh beradi, lekin quyosh nuri va issiqlik ta'siriga chidamli emas.

Polivinilxlorid yaxshi dielektrik xossalarga ega. Shuning uchun, u turli elektr asboblarda yasashda, elektr simlari va kabellarning ustini qoplashda ishlatiladi.

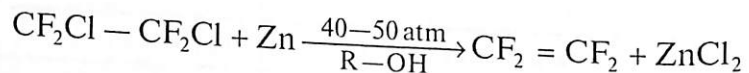
Polivinilxlorid turli agressiv moddalar ta'siriga chidamli bo'lgani uchun texnikada har xil quvurlar yasash, reaktorlarning ichki tomonini qoplashda ishlatiladi. Polivinilxlorid turli laklar va kimyoviy tolalar ham olinadi. Qurilishda ishlatiladigan linoleum ham polivinilxlorid asosida olinadi. Bulardan tashqari, vinilxloridning ko'p sopolimerlari sanoat ahamiyatiga ega.

Politetraftoretillen $[-CF_2-CF_2-]_n$. Politetraftoretillen yoki teflon tetraftoretillenni yuqori bosimda turli sharoitda polimerlash natijasida hosil bo'ladi. Tetraftoretillen quyidagi usullar bilan olinadi:

a) diftorxlorometan asosida sintez qilish uchun diftorxlorometan yuqori haroratda turli katalizatorlar ishtirokida dimerlanish reaksiyasiga uchratiladi. Sanoatda tetraftoretillen asosan shu usulda olinadi, bunda katalizator sifatida ftorid va surma xlorid aralashmasi ishlatiladi:



b) tetraftordixloretanni kukun holdagi rux bilan qizdirib, uning tarkibidan 1 molekula xlor ajratib olinsa, tetraftoretillen hosil bo'ladi. Reaksiya 40–50 atm bosim ostida turli organik suyuqliklar ishtirokida sodir bo'ladi:



Tetraftoretillen oddiy sharoitda gaz bo'lib, $-76,3^\circ C$ da suyuqlikka aylanadi va $-142,5^\circ C$ da qotadi.

Sanoatda tetraftoretillen emulsiyada va blok usulida yoki organik suyuqliklardagi eritmasida polimerlanadi.

U oddiy sharoitda gaz bo'lgani tufayli initsiator (turli peroksidlar, persulfatlar, perboratlar va azobirikmalar) solingan reaktorga yuqori bosim ostida yuboriladi. So'ngra monomer va initsiator aralashmasi 1000 atm ga yaqin bosimda 70–90°C da bir necha soat davomida isitiladi. Tetraftoretillenni eritmada polimerlashda erituv-

chilar sifatida spirt, atseton, xloroform, tetraaxlorometan va efirlar ishlatiladi.

Tetraftoretillen suvdagi emulsiyada polimerlanganda emulgator sifatida poliftorkislotalarning tuzlari ishlatilsa, yaxshi xususiyatli polimer hosil bo'ladi.

Uning mexanik xossalari boshqa polimernikiga nisbatan yaxshi va yuqori haroratga chidamlidir. Teflon 320°C atrofida biroz yumshaydi va 400°C dan yuqori haroratda parchalana boshlaydi. U hatto ochiq alangada ham yonmaydi va suyuqlanmaydi. Ftoroplast-4 organik suyuqliklarda ham, anorganik suyuqliklarda ham bo'kmaydi va erimaydi. U konsentrlangan sulfat va nitrat kislotalari, ishqorlar va, hatto, ftorid kislotaga ta'siriga ham barqaror. Unga hech qanday oksidlovchi moddalar ta'sir etmaydi. Bu polimer 90% li vodorod peroksid, nitrat va xlorid kislotaga aralashmasi ta'siriga yaxshi bardosh beradi. Umuman, politetraftoretillen kimyoviy agressiv moddalar ta'siriga barqarorligi jihatidan oltin va platinadan ham yuqori turadi.

Teflon juda yaxshi dielektrik bo'lib, uning bu xossasi yuqori harorat, turli kimyoviy birikmalar (kislotaga, ishqor, oksidlovchilarga, hatto, vodorod ftorid), yuqori chastotali tok ta'sirida ham o'zgarmaydi. Bu narsa undan yuqori va ultra yuqori chastotali tok ta'sirida ishlatiladigan turli izolyatorlar tayyorlash imkoniyatini beradi.

Uning suvga bo'kmasligi va ho'llanmasligi kabel sanoatidagi ahamiyatini yanada orttiradi.

Teflonning turli muhitlarda inertligidan foydalanib, undan oziq-ovqat sanoati uchun zarur turli asbob-uskunalar ham yasalamoqda. Undan yasalgan turli idishlar va pardalar farmatsevtika sanoatida dorilarni saqlash uchun ishlatiladi. Teflondan yasalgan naylar va boshqa shakldagi narsalarni kishi organizmining buzilgan va singan qismlari o'rniga ishlatish mumkin.

10-jadval

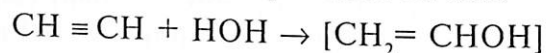
Izotrop holdagi politetraftoretillenning fizik-kimyoviy, mexanik va elektrik xossalari

	15000–300000
O'rtacha molekulyar og'irligi	2,1–2,3
Solishtirma og'irligi, g/sm ³	–100
Shishalanish harorati, °C	400
Parchalanish harorati, °C	–120
Mo'rtlanish harorati, °C	250
Issiqqa chidamliligi, Martens bo'yicha, °C	

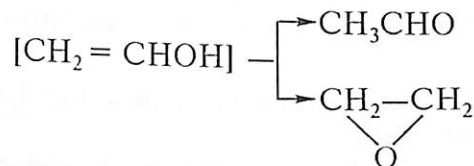
Cho'zilishga mustahkamligi, kg/sm ²	150—250
Nisbiy cho'ziluvchanligi, %	250—500
Elastiklik moduli, kg/sm ²	5000
Qattiqligi, Brinel bo'yicha, kg/sm ²	3—5
Dielektrik doimiysi	1,9—2,2
Dielektrik isroflar burchak tangensi	0,002—0,0003

Polivinil spirt $[-CH_2 - \underset{\substack{| \\ OH}}{CH} -]_n$. Polivinil spirt vinil spirtining

polimeri bo'lsa ham, u vinil spirtidan emas, balki vinilatsetatdan sintez qilinadi, chunki vinil spirt oddiy sharoitda juda beqaror bo'lib, tezda sirka aldegidga aylanadi. Masalan, asetilenga suv biriktirilsa, quyidagi reaksiya bo'yicha vinil spirt hosil bo'ladi:



Hosil bo'lgan vinil spirt tezda izomerlanib, sirka aldegid yoki etilen oksidga aylanadi:



Sirka aldegid va vinil spirt bir moddaning keto va yenol izomerlari bo'lib, ulardan keto forma barqarordir. Agar yenol formadagi vinil spirt atsetillansa, u vinilatsetatga aylanadi.

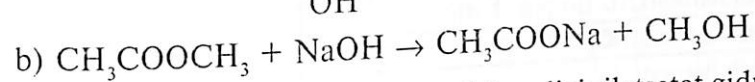
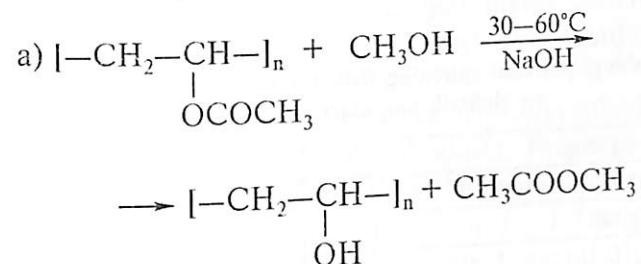
Shu sababli polivinil spirt sintez qilishda avval vinilatsetatni polimerlab, so'ngra olingan polivinilatsetat gidrolizlanadi.

Amalda polivinilatsetat quydagi usullarda gidrolizlanadi:

1) ishqoriy muhitda gidrolizlash. Bu usulga muvofiq polivinilatsetat o'yuvchi natriy yoki o'yuvchi kaliyning metil spirtidagi eritmasi bilan uy haroratida bir necha soat davomida qorishtiriladi. Reaksiya boshlangandan bir necha minut o'tgach, oppoq tolasimon polivinil spirt ajralib chiqib boshlaydi. Gidroliz oxirida hosil bo'lgan aralashma 2 soat davomida 60—70°C da isitiladi. Hosil bo'lgan polivinil spirt quyi molekullar moddalaridan tozalash maqsadida yaxshilab yuviladi. Gidroliz uchun o'yuvchi natriy o'rniga ammiak erit-

masi ishlatish ham mumkin. Bu usulda olingan polivinil spirt quyi molekulyar moddalardan tozalash ancha osonlashadi.

Polivinilatsetatning ishqoriy muhitda gidrolizlanishi ikki bosqichda boradi. Reaksiyani sxema tarzida quyidagicha ifodalash mumkin:



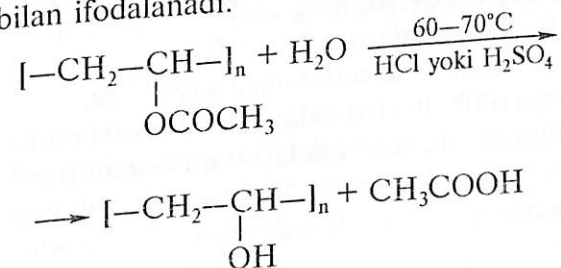
Sxemadan ko'rinib turibdiki, dastlab polivinilatsetat gidrolizlanib polivinil spirt va metilatsetat hosil bo'ladi. So'ngra metilatsetat ishqor bilan reaksiyaga kirishib, natriy atsetat va metil spirt hosil qiladi;

2) polivinilatsetatni kislotalar ta'sirida gidrolizlash. Bu usulga muvofiq polivinilatsetat sulfat yoki xlorid kislotalar har xil konsentratsiyali eritmalarida 60—70°C da bir necha soat davomida qorishtiriladi. Odatda, reaksiya uchun polivinilatsetatning etil yoki metil spirtidagi eritmasi olinadi. Gidroliz oxirida oppoq tolasimon polivinil spirt ajralib chiqadi. U spirt bilan yaxshi yuviladi va quritiladi.

Agar katalizator sifatida sulfat kislota olinsa, hosil bo'lgan polivinil spirt tarkibiga sulfoefir gruppalar kirib qoladi, bu esa polimerning xossalarini yomonlashtiradi.

Gidrolizlash uchun xlorid kislota olingan bo'lsa, sarg'ish polivinil spirt hosil bo'ladi. Kislota ta'sirida olingan polivinil spirtining afzalligi shundaki, uning tarkibida tuzlar bo'lmaydi va shu sababli dielektrik xossalari ishqor ta'sirida olingan polimernikidan yaxshi bo'ladi.

Polivinilatsetatning kislota ta'sirida gidrolizlanish reaksiyasi quyidagi sxema bilan ifodalanadi:



Polivinil spirt oddiy sharoitda oppoq va qattiq shishasimon polimer bo'lib, 80—90°C da suyuqlanadi.

Pardasimon polivinil spirtning ba'zi xossalari 11-jadvalda keltirilgan.

11-jadval

Izotrop holdagi polivinil spirtning fizik-kimyoviy, mexanik va elektrik xossalari

O'rta molekulyar og'irligi	100000 gacha
Kristallarining suyuqlanish harorati, °C	100—120
Solishtirma og'irligi, g/sm ³	1,30
Suyuqlanish harorati, °C	150
Shishalanish harorati, °C	85
Parchalanish harorati, °C	200
Mo'rtlanish harorati, °C	25
Issiqqa chidamliligi, Martens bo'yicha, °C	65
Cho'zilishga mustahkamligi, kg/sm ²	1000
Nisbiy cho'ziluvchanligi, %	800 gacha
Qoldiq cho'ziluvchanligi, %	600 gacha
Elastiklik moduli, kg/sm ²	5000
Qattiqligi, Brinel bo'yicha, kg/sm ²	1000
Dielektrik doimiysi	4,1
Dielektrik isroflar burchak tangensi	0,305

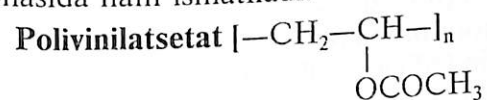
Polivinil spirt mustahkamligi, kislota va ishqorlar ta'siriga chidamliligi, turli bakteriya va mikroblar ta'sirida parchalanmasligi tufayli sanoatning ko'p tarmoqlarida keng ko'lamda ishlatilmoqda. Hozir undan sintetik tolalar olinmoqda. Bu tolalar junga qaraganda 10—20 marta uzoqroq xizmat qiladi, paxta tolasidan 4—5 marta pishiq va ultrabinafsha nurlar, turli agressiv suyuqliklar ta'sirida buzilmaydi. Ammo bu tolalarning suvda eruvchanligi ularning texnikadagi ishlatilish sohasini cheklab qo'ygan edi. So'nggi yillarda polivinil spirt tolalarining suvda erishining oldini olish yo'li topildi. Buning uchun tayyor holdagi tolalarni 230—240°C da biroz vaqt qizdiriladi. Natijada makromolekulalar tarkibidagi suv chiqib ketadi va polimer to'rsimon holatga o'tib, hech qanday suyuqliklarda erimaydigan bo'lib qoladi. Amalda polivinil spirt tolalarini olish uchun polimer eritmasi filyeralardan o'tkazilib, erituvchi bug'latib yuboriladi yoki nam polimerni suyuqlantirib filyera teshiklaridan o'tkaziladi. Polivinil spirt tabiiy tolalarni va tayyor gazlamalarni ohorlash uchun ham keng

miqyosda ishlatiladi. Bulardan tashqari, u turli kimyoviy reaksiyalar uchun emulgator sifatida ham ishlatiladi.

Polivinil spirt asosida tayyorlangan yelimlar turli materiallarni yaxshi yopishtirib suv, organik suyuqliklar va kislotalar ta'siriga yaxshi bardosh beradi. Undan olinadigan laklar sanoat ahamiyatiga ega. Hozirgi polivinil spirtidan har xil buyumlar, pardalar va naylar ham tayyorlanmoqda.

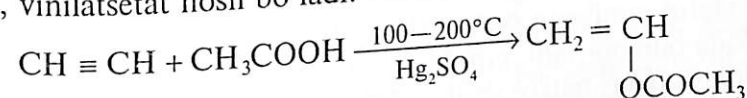
Polivinil spirt tolalari silliqiligi va mayinligi tufayli jarrohlikda shoyi va ketgut tolalari o'rniga ishlatilmoqda. Polivinil spirtidan yasalgan turli tasma va naylardan jarrohlikda uzilgan qon tomirlari, ichak va nervlarni ulash kabi maqsadlarda ham foydalanilmoqda.

Oziq-ovqat sanoatida polivinil spirt mevalarni konservalash va jelatinalashda ishlatiladi. Polivinil spirt poligrafiya va fotografiya sohasida ham ishlatiladi.



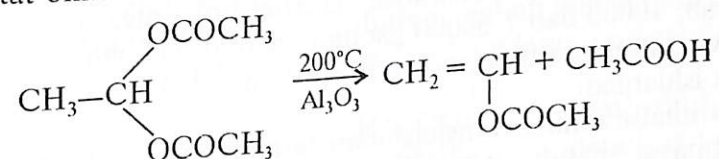
Polivinilatsetat vinilatsetatni turli sharoitda polimerlash natijasi-da hosil qilinadi. Vinilatsetat esa amalda quyidagi usullardan biri bo'yicha sintez qilinadi:

a) turli katalizatorlar ishtirokida asetilenga sirka kislota biriktirilsa, vinilatsetat hosil bo'ladi:

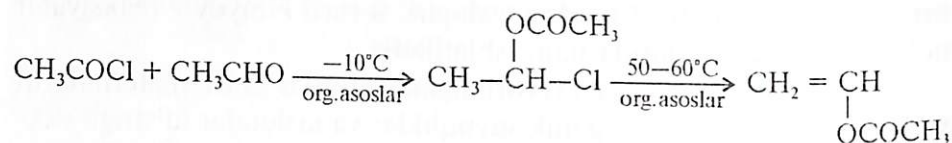


Katalizator sifatida simob sulfatdan tashqari, rux va kadmiy sulfatlar, simob, rux, kadmiy atsetatlar ham ishlatilishi mumkin.

b) etilendiatsetatni yuqori haroratda turli katalizatorlar (alyuminiy oksid, organik sulfokislotalar) ishtirokida parchalash yo'li bilan vinilatsetat olinadi:



d) atsetil xlorid va sirka aldegidan vinilatsetat olish. Bu usulga muvofiq oldin atsetil xloridga sirka aldegid biriktiriladi. Natijada hosil bo'lgan α -xlor etilatsetat organik ishqorlar ishtirokida degidroxlorlansa vinilatsetat hosil bo'ladi:



Reaksiyada katalizator sifatida piridin, dimetilanilin va boshqalar ishlatiladi. Toza vinilatsetat oddiy sharoitda xushbo'y, rangsiz suyuqlik bo'lib, 73°C da qaynaydi va — 100,2°C da muzlaydi. Vinilatsetat kislorodsiz muhitda barqaror, hatto, 150°C gacha qizdirilganda ham polimerlanmaydi.

Amalda vinilatsetat blok usulida eritmada va emulsiyada turli initsiatorlar ishtirokida polimerlanadi.

Vinilatsetatni blok usulida polimerlash uchun uni reaktorda organik va anorganik peroksidlar, perkarbonat, perborat, persulfat yoki perfosfat tuzlar ta'sirida 80—110°C da qizdiriladi. Polimerlanish muddatining juda uzayshi, haroratning ko'tarilishi va initsiator miqdorining ortib ketishi hosil bo'ladigan polivinilatsetat molekulyar og'irligining ancha kamayib ketishiga sabab bo'ladi.

Vinilatsetatni eritmada polimerlashda erituvchi sifatida turli organik suyuqliklar (spirtlar, xlorlangan uglevodorodlar, ketonlar, efirlar va h.k.) yoki suv, initsiator sifatida esa anorganik va organik peroksidlar, perkislotalar ishlatiladi. Vinilatsetat eritmada bosim ostida polimerlansa molekulyar og'irligi katta polimer hosil bo'ladi.

Vinilatsetatni emulsion polimerlash 30—70°C da turli peroksidlar ishtirokida olib boriladi, emulgator sifatida har xil sovunlar, alkil va aril sulfokislotalar, natriysterat, palmitatlar ishlatiladi. Vinilatsetat yuqoriroq haroratda havo kislorodi ishtirokida oson polimerlanib, avval qovushqoq suyuq, keyin esa qattiq, lekin molekulyar og'irligi kichikroq polimerga aylanadi.

Polivinilatsetat rangsiz qattiq modda bo'lib, amorf polimerlar qatoriga kiradi. U atsetonda yaxshi, benzol va xloroformda oz eriydi.

Polivinilatsetatning molekulyar og'irligi uni sintez qilish sharoitiga qarab, 10000 dan 1 00000 gacha o'zgaradi (12-jadvalda).

Polivinilatsetat, asosan, polivinil spirt va polivinilatsetatlar sintez qilishda ishlatiladi.

Polivinilatsetatning yumshash harorati ancha past bo'lgani tufayli, plastmassa sifatida kam ishlatiladi. Molekulyar og'irligi uncha katta bo'lmagan polivinilatsetatdan turli yelim, lak va bo'yoqlar tayyorlanadi. Undan olingan yelimlar gazlama, chinni, shisha, charm, yog'och, metall va plastmassalarni o'z-o'ziga yoki bir-biriga yaxshi yopishtiradi.

Izotrop holdagi polivinilatsetatning fizik-kimyoviy, mexanik va elektrik xossalari

O'rtacha molekulyar og'irligi	200000 gacha
Solishtirma og'irligi, km/sm ³	1,19
Suyuqlanish harorati, °C	150
Shishalanish harorati, °C	30
Parchalanish harorati, °C	180
Mo'rtlanish harorati, °C	10—15
Issiqqa chidamliligi, Martens bo'yicha, °C	70
Cho'zilishga mustahkamligi, kg/sm ²	300—400
Nisbiy cho'ziluvchanligi, %	50—70
Qoldiq cho'ziluvchanligi, %	10—20
Elastiklik moduli, kg/sm ²	5000
Qattiqligi, Brinel bo'yicha, kg/sm ²	100
Dielektrik doimiysi	2,7
Dielektrik isroflar burchak tangensi	0,01—0,05
Teshib o'tuvchi kuchlanish, kv/mm	40

Polivinilatsetat laklari tiniq, rangsiz, issiqqa va suv ta'siriga chidamli, turli material sirtlariga yaxshi yopishadigan bo'lgani tufayli sanoatda katta ahamiyati bor. Polivinilatsetat paxta, jun, sun'iy va sintetik tolalarni ohorlashda kraxmal o'rnida hamda gazlamalarga appret berishda ishlatiladi.

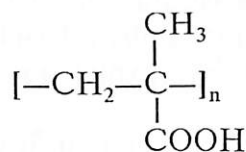
Bulardan tashqari, polivinilatsetat qurilishda linoleum sifatida ham ko'p miqdorda ishlatiladi. Chunki u ishqalanish paytida kam yediriladi va turli agressiv suyuqliklar, quyosh va ultrabinafsha nurlari ta'siriga yaxshi bardosh beradi. Shuning uchun undan qilingan linoleumlar polixlorvinildan qilingan linoleumlarga qaraganda ancha yaxshi bo'ladi.

Poliakril kislotasi $[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{COOH})-]_n$ rangsiz shishasimon, mo'rt polimer. Poliakril kislotasi fibrillar va globulyar tuzilishga ega. Poliakril kislotaning molekulyar massasi polimerlanish sharoitiga bog'liq bo'lib, uning qiymati $1 \cdot 10^7$ gacha bo'ladi.

Poliakril kislota — polielektrolit, uning zanjiri konformatsiyasi erituvchining tabiatiga bog'liq.

Poliakril kislotaning shishalanish harorati 106°C , ammo u suyuqlanmaydi va yuqori elastik holatga o'tmaydi. Poliakril kislota qizdirilganda, u erimaydigan holatga o'tadi. Shuni ta'kidlash lozimki, $250\text{--}260^{\circ}\text{C}$ azot atmosferasida poliakril kislota erimaydigan poliakril anhidridni hosil qiladi, 400°C da esa monomergacha depolimerlanmay tez parchalanib ketadi. $1\text{--}2\text{ g}$ poliakril kislota 25°C da 10 ml dioksanda, dimetilformamidda, metanolda, etanol yoki izopropanolda eriydi, ammo o'z monomerida, atsetonda, propilenkarbonatda, etil efirida, siklogeksanda erimaydi. Polimerning izotaktik darajasini ortishi uning eruvchanligini kamaytiradi. Akril kislotani radikal polimerlash usuli bilan poliakril kislota olinadi. Polimerlanish reaksiyasini peroksid benzoil, dinitril-azo-bis-izomoy kislotasi, oksidlanish-qaytarilish sistemalari ishtirokida amalga oshiriladi. Poliakril kislota yuqori gigroskopik xossaga ega va u qattiq mo'rt plyonka hosil qiladi, shuning uchun ham u plastik hosil qilmaydi. Poliakril kislota (uning tuzlari) emulgatorlar va sanoatdagi suv eritmaları va dispersiyalarni, tabiiy va sintetik latekslarni, qovushqoqligini oshiruvchi sifatida qo'llaniladi. Akril kislotani divinilbenzol bilan to'rsimon sopolimerlari ionalmashgich smolalar olishda qo'llaniladi. Akril kislota polimerlari va sopolimerlarini flokulyat sifatida, maxsus qog'ozlarni mustahkamligini oshirish uchun shimdiruvchi sifatida qo'llaniladi. Poliakril kislota 1872-yilda Linneman tomonidan sintez qilingan.

Polimetakril kislota — rangsiz shishasimon mo'rt va suyuqlanmaydigan

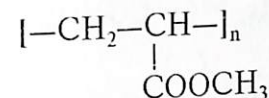


polimer. Metakril kislotasini suvli eritmalarda polimerlash yo'li bilan molekulyar massasi $\sim 1 \cdot 10^7$ bo'lgan polimetakril kislotani olish mumkin. Polimetakril kislota ko'p monomerlar bilan sopolimerlanadi; akrilamid, dietilaminoetilmetakrilat, vinilpiridin, N-vinilpirrolidon va boshqalar, shuningdek, polimetakril kislotaning sopolimerlarini polimeranologik o'zgarish yo'li bilan ham olish mumkin.

Metakril kislota organik shisha olishda sopolimer sifatida ishlatilishi mumkin.

Polimetakril kislota 1877—80-yillarda Fittig tomonidan olingan. Polimetakril kislota xossalari poliakril kislotanikiga o'xshash (poliakril kislotaga qarang).

Polimetilakrilat — rangsiz, tiniq polimer. Polimetilakrilatning molekulyar

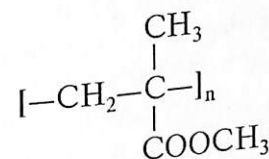


massasi metilakrilatning polimerlanish darajasiga, initsiator miqdoriga va erituvchining turiga bog'liq bo'lib, uning qiymati bir necha yuzdan bir necha minggacha bo'ladi. Zichligi 25°C da $1,07\text{ g/sm}^3$, sindirgich ko'rsatgichi $n_D^{25} = 1,479$, shishalanish harorati 8°C . Polimetilakrilat ko'p organik erituvchilarda eriydi (aromatik uglevodorodlarda, ketonlarda, murakkab efirlarda); suvda erimaydi, qizdirilganda 200°C dan yuqori haroratda destruksiyaga uchraydi, bunda faqat $\sim 1\%$ monomer ajralib chiqadi. Sanoatda faqat ataktik tuzilishga ega bo'lgan polimetilakrilat olinadi, buning uchun radikal polimerlanish, massada, eritmada, ammo emulsiya va suspenziyada kam holatlarda foydalaniladi. Initsiator sifatida azobirikmalar, peroksidlar, gidroperoksidlardan foydalaniladi, shuningdek, polimerlanish jarayonini amalga oshirish fotoradiatsion va termik initsirlash ham qo'llaniladi.

Izotaktik polimetilakrilat laboratoriya sharoitida metilakrilatni anion polimerlash usuli bilan $-60\text{--}80^{\circ}\text{C}$ da *n*-butillitiiy va boshqa anion katalizatorlari ishtirokida olish mumkin, ammo xona haroratida olingan ataktik va izotaktik polimetakrilatlar amorf holatda bo'ladi.

Qattiq plastiklarni "ichki" plastifikatsiyalash uchun metilakrilatni stiroil, vinilxlorid, vinilidenxlorid, akrilonitril, vinilatsetat va boshqalar bilan sopolimerlanadi. Polimetilakrilat yelimlar, laklar, sun'iy teri bilan polimerlanadi. Birinchi marotaba metilakrilat va uning polimerlanishi 1873-yilda Kaspari va Tollenslar tomonidan sintez qilingan.

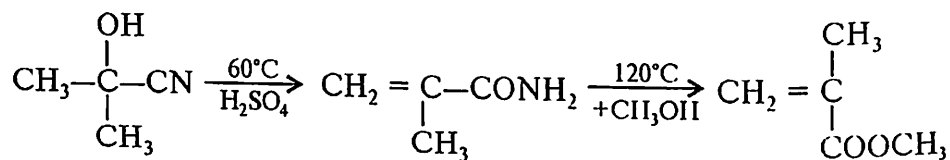
Polimetilmetakrilat



Polimetilmetakrilat metilmetakrilatni polimerlash natijasida hosil bo'ladi.

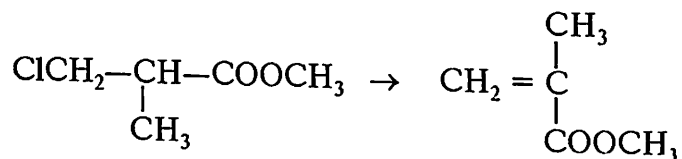
Metilmetakrilat quyidagi usullar bilan olinadi:

a) atsetonsiangidrin asosida sintez qilish — bu jarayon ikki bosqichda sodir bo'lib, birinchi bosqichda, metakrilamid olinadi, so'ngra unga metil spirt qo'shilsa, metilmetakrilat hosil bo'ladi:

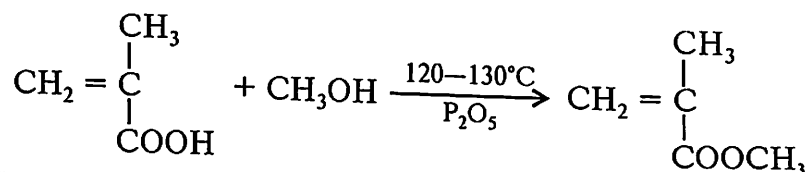


Reaksiyaning har ikki bosqichi ham sulfat kislota ishtirokida olib boriladi. Sanoatda metilmetakrilat asosan shu usul bilan olinadi;

b) monoxlorizobutil kislotaning metil efirini turli organik asoslar ishtirokida degidroxlorlab ham metilmetakrilat olish mumkin:



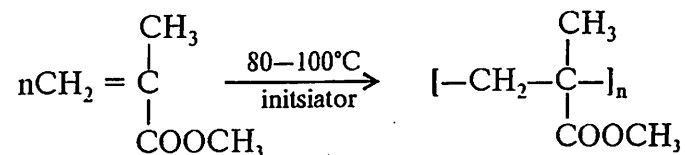
d) metakril kislota metil spirt bilan efirlansa ham metilmetakrilat hosil bo'ladi. Reaksiya suvni yutuvchi, fosfor (V) oksid kabi moddalar ishtirokida sodir bo'ladi:



Toza metilmetakrilat o'tkir hidli, rangsiz suyuqlik bo'lib, -48°C da muzlaydi va 101°C da qaynaydi. Oddiy sharoitda metilmetakrilat ancha barqaror bo'lib, 100°C gacha isitilgandagina sekin-asta polimerlana boshlaydi. Lekin kislorod atmosferasida va ayniqsa, yorug'lik ta'sirida uning polimerlanish tezligi ortadi. Amalda metilmetakrilat blok usulida, eritmada va suspenziyada, turli initsiatorlar ishtirokida polimerlanadi. Monomerni turli organik peroksidlar va ozonidlar bilan aralashtirib, $80-120^\circ\text{C}$ atrofida qizdirilsa, u blok polimerga aylanadi. Metilmetakrilatning blok usulida polimerlanish reaksiyasi ekzotermik bo'lgani tufayli, odatda, turli regulyatorlar qo'shib, reaksiya tezligi kamaytirib turiladi. Metilmetakrilatning atseton, dioksan, benzol kabi organik erituvchilardagi eritmasini turli peroksidlar ishtirokida $80-90^\circ\text{C}$ da osonlikcha polimerlash mumkin. Hozir metilmetakrilatni eritmada initsiator ishtirokida uzluksiz polimerlash usuli ham kashf etilgan. Emulsiyada polimerlashda katalizator sifatida vodorod peroksid va temir (III) xlorid aralashmalaridan hamda turli sovunlar, natriy stearat kabi emulgatorlardan foydalaniladi.

Metilmetakrilat suspenziya yoki emulsiyada polimerlansa, olingan polimetilmetakrilatning molekulyar og'irligi boshqa usullarda-

giga nisbatan ancha katta va fizik-mexanik xossalari ham yaxshi bo'ladi. Bulardan tashqari, metilmetakrilat quyosh nuri va ultrabi-nafsha nurlar ta'sirida ham oson polimerlanadi:



Polimetilmetakrilat rangsiz, qattiq material bo'lib, tashqi ko'rinishi jihatidan oddiy shishaga o'xshaydi. Uning molekulyar og'irligi 3501000 gacha bo'ladi va aromatik hamda galogenli uglevodorodlar, sirka kislota kabi organik suyuqliklarda eriydi.

U oddiy sharoitda shishasimon amorf polimer bo'lib, $80-120^\circ\text{C}$ dan yuqori haroratda elastik holatga o'tadi. Polimetilmetakrilat issiqqa chidamli bo'lib, $250-300^\circ\text{C}$ da parchalanadi (13-jadval).

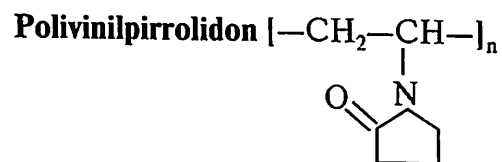
13-jadval

Izotrop holdagi polimetilmetakrilatning fizik-kimyoviy, mexanik va elektrik xossalari

O'rtacha molekulyar og'irligi	350000 gacha
Solishtirma og'irligi, g/sm ³	2,1-1,3
Suyuqlanish harorati, °C	100-120
Shishalanish harorati, °C	90-100
Parchalanish harorati, °C	250-300
Mo'rtlanish harorati, °C	-10-20
Issiqqa chidamliligi, Martens bo'yicha, °C	60
Cho'zilishga mustahkamligi, kg/sm ²	500-600
Nisbiy cho'ziluvchanligi, %	200
Qoldiq cho'ziluvchanligi, %	100
Elastiklik moduli, kg/sm ²	15000
Dielektrik doimiysi	3,1-3,6
Dielektrik isroflar burchak tangensi	0,02-0,03

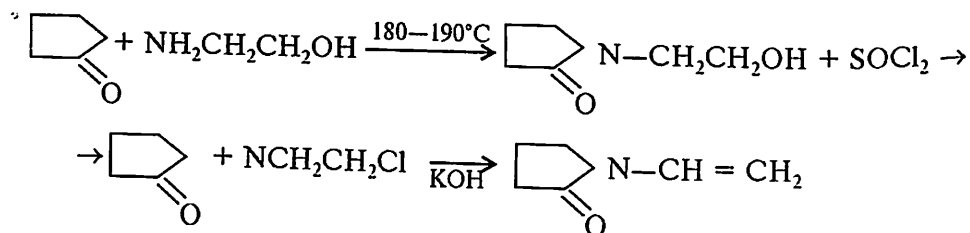
Polimetilmetakrilat tiniqligi, mustahkamligi va issiqqa chidamliligi tufayli sanoatning ko'p tarmoqlarida ishlatilmoqda. Undan sinmaydigan shishalar, turli sirtlarga yaxshi yopishadigan laklar va mashinalarning ayrim qismlari tayyorlanadi.

Metilmetakrilat turli vinil monomerlar (stiro'l va uning hosilalari, akril kislota, butadiyen, akrilonitril va h. k.) bilan osonlikcha sopolimerlanadi. Bu sopolimerlar yaxshi mexanik xossalarga ega va issiqqa chidamli bo'lganligi tufayli, sanoatning ko'p tarmoqlarida tobora keng ko'lamda ishlatilmoqda.

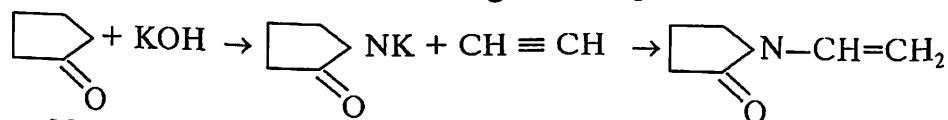


Polivinilpirrolidon N-vinilpirrolidonni katalizator yoki initsiator ishtirokida polimerlash natijasida hosil bo'ladi, N-vinilpirrolidon esa quyidagi usullarda sintez qilinadi:

agar aminoetilen spirt va butirolaktondan N (β-oksi-etilen) pirrolidon sintez qilib, uni tionilxlorid ta'sirida N (β-xlorietil) pirrolidonga aylantirilsa va bu birikma tarkibidan xlorid kislota chiqarib yuborilsa, vinilpirrolidon hosil bo'ladi:



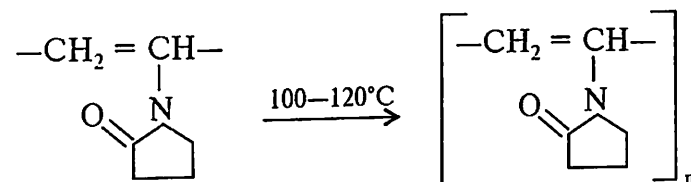
b) pirrolidon va asetilen asosida ham vinilpirrolidon sintez qilish mumkin. Buning uchun dastlab reaktorga o'yuvchi kaliy va pirrolidon solib, ustiga asetilenga to'yintirilgan pirrolidon quyiladi. So'ngra eritmaga asetilen qo'shib, hosil bo'lgan aralashma 150—170°C bosim ostida qizdiriladi, natijada 50—60 % gacha vinilpirrolidon hosil bo'ladi:



N-vinilpirrolidon yoki 1-vinilpirrolidon-2 oddiy sharoitda rangsiz suyuqlik bo'lib, 214—215°C da qaynab, parchalana boshlaydi. U oksidlovchilar ta'siriga chidamsiz bo'lib, havo kislorodi ta'sirida parchalanadi.

Amalda vinilpirrolidon eritmada vodorod peroksid ishtirokida 100—120°C atrofida polimerlanadi. Natijada molekulyar og'irligi 10000—50000 bo'lgan polimer olinadi. Vinilpirrolidonni blok usulida ham polimerlash mumkin. By usulda vinilpirrolidon erkin radikal mexanizmi bo'yicha polimerlanadi. Bundan tashqari, vinilpirrolidon borftorid va alyuminiy xlorid kabi kuchli katalizatorlar ta'sirida ham polimerlanadi.

N-vinilpirrolidonning polimerlanish reaksiyasi quyidagi sxema bilan ifodalanadi:



Polivinilpirrolidon oq amorf polimer bo'lib, suvda yaxshi eriydi. Uning suvdagi eritmasi rangsiz yoki och-sariq qovushqoq holda bo'ladi.

Polivinilpirrolidon fiziologik faol polimer bo'lib, uning ko'pgina xossalari qon tarkibidagi albuminning xossalariga o'xshaydi.

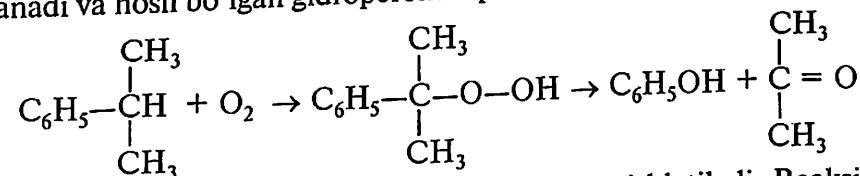
Shuning uchun polivinilpirrolidonning suvdagi 3—5 foizli eritmasi kamqonli kishilarga quyiladi va gemofiliya, shok kabi og'ir kasalliklarni davolashda ishlatiladi.

Bundan tashqari, polivinilpirrolidondan turli qalinlikdagi pardalar tayyorlanadi. Bu pardalardan jarrohlikda yaralarni davolashda foydalaniladi.

Fenolformaldegid smolalar va ularning olinishi

Fenolformaldegid smolalar fenol va formaldegidni kondensatlash natijasida hosil bo'ladi.

Sanoatda fenol olish uchun izopropilbenzol kislorod bilan oksidlanadi va hosil bo'lgan gidroperoksid parchalansa, fenol hosil bo'ladi:



Reaksiyada katalizator sifatida sulfat kislota ishlatiladi. Reaksiya natijasida fenol bilan bir qatorda atseton ham hosil bo'ladi.

Fenol oddiy sharoitda och-binafsha rang kristall bo'lib, 43°C da suyuqlanadi va 183°C da qaynaydi. Kondensatlash uchun olingan fenol va formaldegidning miqdoriy nisbatlariga hamda reaksiya sharoitiga qarab, fenolformaldegid smolalar ikki guruhga bo'linadi:

1. Termoplastik smolalar. Bular uzoq vaqt saqlanganda ham, 250°C gacha qizdirilganda ham erish va suyuqlanish qobiliyatini yo'qotmaydi. Bu gruppaga kiruvchi smolalar texnikada *novolak smolalar* deb ham ataladi.

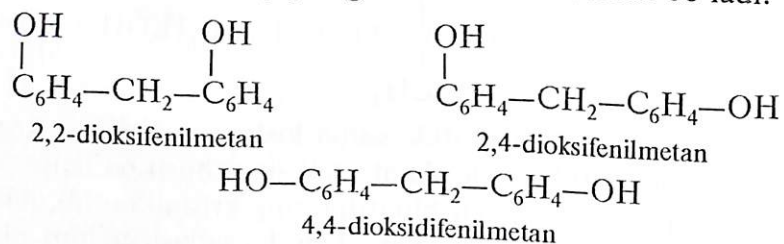
Novolak smolalarga formaldegid yoki geksametilentetramin aralashtirib qizdirilsa qotib, suyuqlanmaydigan holga o'tadi.

2. Termoreaktiv smolalar. Bu guruhga kiruvchi smolalar uzoq saqlansa, ozgina qizdirilsa yoki ularga kislota va ishqorlar ta'sir ettirilsa, suyuqlanmaydigan va erimaydigan bo'lib qoladi. Bu smolalar texnikada *rezol smolalar* deb ham ataladi. Rezol smolalar ham o'z navbatida, yana uch turga bo'linadi. Birinchi bosqich (A bosqich) da olingan smolaning molekulyar og'irligi ancha kichik (200 dan 13000 gacha) bo'lib, atseton, spirt va ishqor eritmalarida qizdirilganda yaxshi eriydi. Bu smolalar *rezollar* deyiladi. Ikkinchi bosqich (B bosqich) da olingan smolalar *rezitollar* deb ataladi. Ular rezollarni uzoq saqlash yoki ozgina isitish natijasida hosil bo'ladi. Rezitollar spirt va atsetonda yaxshi bo'kadi, lekin oz eriydi. Ular 100—170°C gacha qizdirilsa, cho'ziluvchan elastik holatga o'tadi. Ammo sovigandan so'ng mo'rtlanib, maydalanib ketadi. Rezitollar erimaydigan va suyuqlanmaydigan yuqori molekulyar smolalar bilan rezollarning aralashmasidan iboratdir. Ularning tarkibida ozgina fenol va oksibenzil spirt bo'ladi.

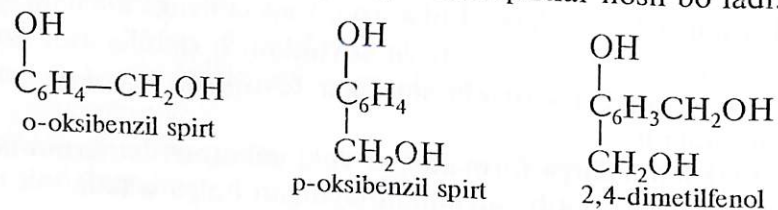
Uchinchi bosqich (D bosqich) da olingan smola tiniq, hech qanday suyuqlikda erimaydigan bo'lib, mexanik xossalari yaxshiligi tufayli, sanoat ahamiyatiga ega. Ular *rezitlar* deb ataladi. Bu smolalar kislota va ishqor eritmaları, turli organik suyuqliklar va issiqlik ta'siriga yaxshi bardosh beradi.

Fenol molekulasida vodorod atomlarining uchasi o'rin almashinish reaksiyasiga kirisha oladi. Shuning uchun, reaksiyaga olingan moddalarning nisbiy miqdoriga qarab turli birikmalar hosil bo'ladi.

Reaksiyaga 2 mol fenol va 1 mol formaldegid olinsa, dastlab dioksidifenilmetanning quyidagi uchta izomeri hosil bo'ladi:

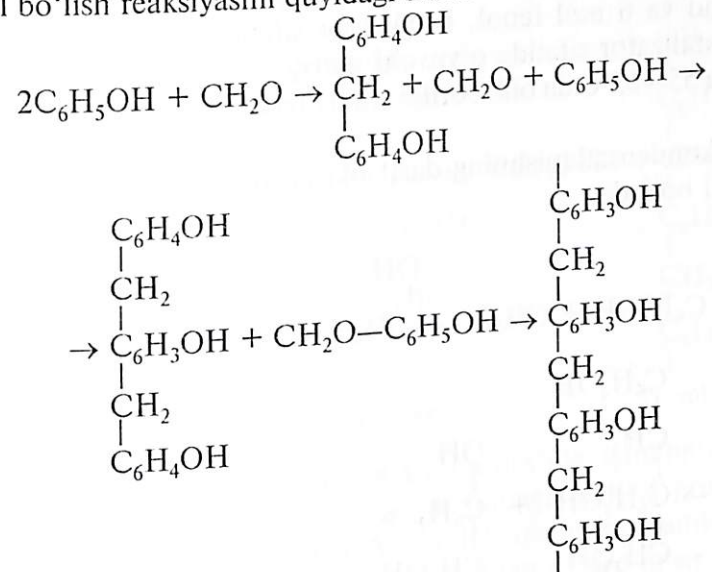


Agar reaksiya paytida formaldegid miqdori fenolga nisbatan ko'proq yoki teng bo'lsa, quyidagi fenol spirtlar hosil bo'ladi:

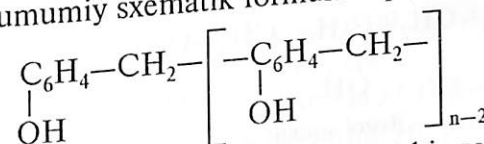


Fenolformaldegid smolalar yuqorida keltirilgan birikmalarni o'zaro polikondensatlash natijasida hosil bo'ladi.

Novolak smolalar. Polikondensatlashda formaldegidga nisbatan fenol mo'ltroq olinsa, novolak smola hosil bo'ladi. Reaksiya formaldegidning suvdagi eritmasida va kislotalar ishtirokida boradi. Bu smolalar tuzilishi jihatidan dioksidifenilga o'xshaydi. Novolak smola hosil bo'lish reaksiyasini quyidagi sxema bilan ifodalash mumkin:



Smolaning umumiy sxematik formulasi quyidagicha ifodalanadi:



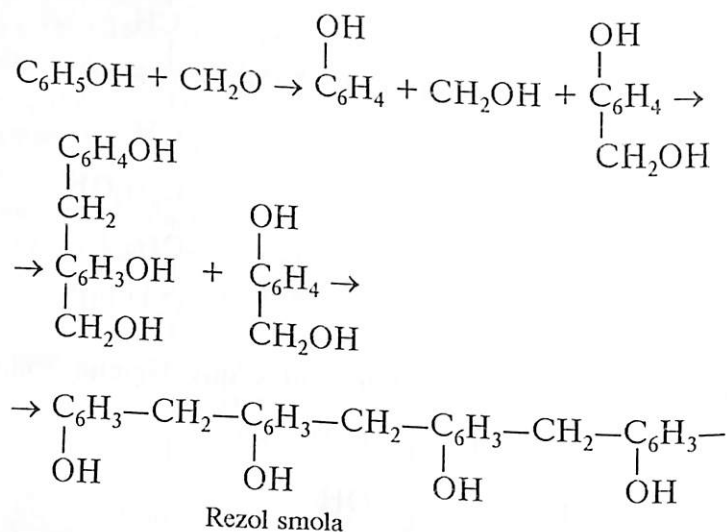
Smola molekulasida metilen bog'lari bilan bir qatorda, dimetilen efiri bog'lari ham uchraydi. Smolaning molekulyar og'irligi 200 dan 1300 gacha bo'ladi. Ularning eruvchanligi turlichaligidan foydalanib, fraksiyalarga ajratish mumkin. Novolak smola olishda, odatda, 7 qism fenolga 6 qism formaldegid aralashtiriladi. Smolaning molekulyar og'irligi va fraksion tarkibi fenol va formaldegidning miqdoriy nisbatiga bog'liqdir. Fenol bilan formaldegid 7:6 nisbatda olinsa, smolaning molekulyar og'irligi 500—700, 2:1 nisbatda olinganda esa 230—250 bo'ladi. Novolak smolalardan, asosan, turli yelimlar tayyorlanadi.

Novolak smolalar spirt, dioksan, benzol va boshqa organik erituvchilarda eriydi. Ular 70—80°C da suyuqlanadi.

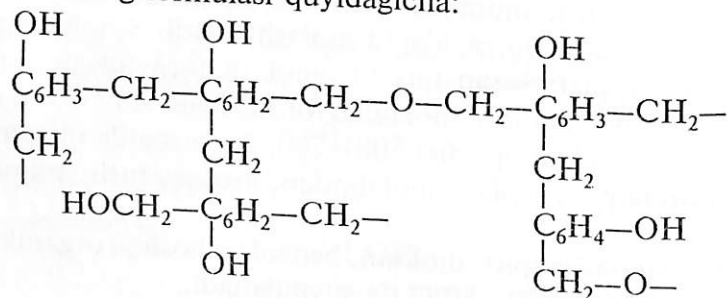
Agar novolak smolaga formaldegid qo'shib qizdirilsa, u rezol smolaga aylanadi.

Rezol smolalar. Polikondensatslash uchun fenolga qaraganda formaldegid mo'lroq olinsa, rezol smola hosil bo'ladi. Reaksiya fenol va formaldegidning suvdagi eritmasini ishqor yoki kislotalar ishtirokida isitilganda sodir bo'ladi. Hosil bo'lgan smola suvda erimasligi tufayli tez ajralib chiqadi. Odatda, polikondensatlanishga 7 mol formaldegid va 6 mol fenol, katalizator sifatida esa ammiak olinadi. Agar katalizator sifatida o'yuvchi natriy yoki o'yuvchi kaliy olinsa, reaksiya 55–65°C da olib borilsa smola tarkibida formaldegid ko'proq bo'ladi.

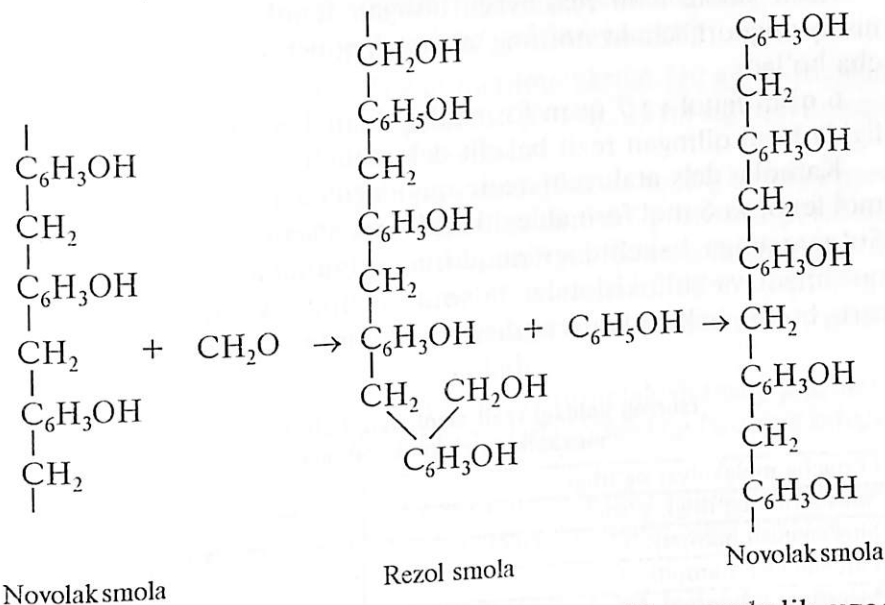
Polikondensatslanishning dastlabki bosqichida quyidagi birikmalar hosil bo'ladi:



Rezol smola tarkibida metilen bog'lar bilan bir qatorda dimetilen-efir bog'lari, erkin fenol, gidroksil va metilol guruhlar ham bo'ladi. Bu smolaning formulasi quyidagicha:



Agar rezolga fenol aralashtirib isitilsa, u novolak smolaga aylanadi va aksincha, novolakka formaldegid ta'sir ettirilsa, rezol hosil bo'ladi.



Novolak smola

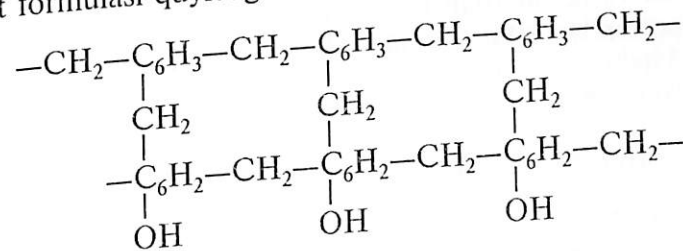
Rezol smola

Novolak smola

Rezitol smolalar. Rezol smola uy haroratida qanchalik uzoq saqlanmasin, uning eruvchanligi, ya'ni undagi metilol gruppalarining miqdori deyarli o'zgarmaydi. Agar smola qizdirilsa, metilol gruppalar fenol yadrosidagi vodorod atomlari bilan o'zaro ta'sir etib rezol rezitolga aylanadi. Rezitol yarim tiniq, rangli, qovushqoq modda bo'lib, issiq holda tolaga o'xshab cho'ziladi. Sovigan rezitol juda mo'rt bo'lib, osonlik bilan maydalanib ketadi.

Rezitol smolalar. Rezol yoki rezitol smolalar 180–200°C da qizdirilsa, ular suyuqlanish va erish qobiliyatini yo'qotib, qotib qoladi. Bunda smola tarkibidan ancha suv ajralib chiqadi va metilol gruppalarining miqdori kamayadi. Rezitol tarkibida oddiy efir bog'lari rezitol tagidagi nisbatan ko'proq bo'ladi.

Rezitol formulasi quyidagicha ifodalanadi:



To'rsimon polimer

Rezitlar qattiq, issiqqa chidamli va mexanik xossalari yaxshi polimerlardir. Ularning ba'zi xossalari 14-jadvalda keltirilgan.

Rezit smola ham reaksiyaga olingan fenol va formaldegidning nisbiy miqdori, katalizatorning tabiati va qotish sharoitiga qarab turlicha bo'ladi.

6 qism fenol va 7 qism formaldegiddan 1% ammiak katalizatorligida hosil qilingan rezit bakelit deb ataladi.

Karbolit deb ataluvchi rezit quyidagicha tayyorlanadi: oldin 7 mol fenol va 6 mol formaldegid 0,5% rux atsetat ishtirokida isitiladi. So'ngra unga bakelitdagi miqdorga yetguncha yana formaldegid qo'shiladi va sulfokislotalar ta'sirida rezitga aylantiriladi. Karbolit sariq bo'lib, bakelitdan yengilroq va ishqor ta'sirida tezroq o'zgaradi.

14-jadval

Izotrop holdagi rezit smolaning fizik-kimyoviy, mexanik va elektrik xossalari

O'rtacha molekulyar og'irligi	Birinchi bosqichda 1500
Solishtirma og'irligi, g/sm ³	1,25—1,30
Shishalanish harorati, °C	40—50
Parchalanish harorati, °C	<200
Mo'rtlanish harorati, °C	20
Issiqqa chidamliligi, Martens bo'yicha, °C	110—120
Cho'zilishga mustahkamligi, kg/sm ²	500—600
Nisbiy cho'ziluvchanligi, %	10—20
Qoldiq cho'ziluvchanligi, %	5—10
Elastiklik moduli, kg/sm ²	5000—6000
Qattiqligi, Brinel bo'yicha, kg/sm ²	45—50
Dielektrik doimiysi	4,5—5,5
Dielektrik isroflar burchak tangensi	0,06—0,1

Rezitlardan, asosan, plastmassalar olinib, ulardan sanoatda va turmushda turli buyumlar yasaladi. Rezitlardan mashinalarning turli qismlari, idishlar, elektr asboblari ham yasaladi, chunki rezitlar qattiq va mustahkam bo'lib, elektr tokini yomon o'tkazadi.

Novolak va rezollardan lak hamda yelimlar olinadi. Bu laklarni poliefir, poliuretan laklar va tabiiy lak-shlak o'rnida ishlatish mumkin.

AMALIY MASHG'ULOT

Polimerlarning xossalari bilan monomerlarning tuzilishi orasidagi bog'lanishni aniqlash

Reaktiv va asboblari: haydalgan metilmetakrilat (10 g), haydalgan butilmetakrilat (10 g), benzoil peroksid (0,1 g); 25 ml sig'imli ampulalar (2 dona) suv termostati (1 dona).

Ampulalarning biriga 10 g metilmetakrilat va 0,05 g benzoil peroksid, ikkinchisiga 10 g butilmetakrilat va 0,05 g benzoil peroksid solinadi. Ampulalarning og'zi kavsharlanib, suv termostatiga qo'yiladi va 80°C da 6 soat qizdiriladi. Ampulalar termostatidan vaqti-vaqti bilan olinib, reaksiya massaning oqish nuqtasi belgilanadi, monomerlarning polimerlanish tezligi kuzatiladi.

1-topshiriq. Butilmetakrilatning va metilmetakrilatning polimerlanish tezliklari bir-biriga solishtirilsin va ular orasidagi farqning sabablari tushuntirilsin.

2-topshiriq. Polimerlanishning shishalanish yoki yumshash harorati aniqlansin va ularning hosil bo'lish reaksiyalar tenglamasi yozilsin.

Polibutilmetakrilatning molekulyar massasi bilan initsiator miqdori orasidagi bog'lanishni aniqlash

Reaktiv va asboblari: haydalgan butilmetakrilat (50 g), benzoil peroksid (0,95 g); 50 ml sig'imli ampulalar (5 dona), suv hammomi (1 dona).

Beshta ampulaga 10 g butilmetakrilat solinadi va ularning ustiga har xil miqdorda (birinchi ampulaga 0,05 g, ikkinchisiga 0,75 g, uchinchisiga 0,125 g, to'rtinchisiga 0,2 g, beshinchisiga 0,5 g) benzoil peroksid qo'shiladi. Ampulalarning og'zi kavsharlanib ular suv hammomiga qo'yiladi va 80°C da 2 soat qizdiriladi. Hosil bo'lgan polibutilmetakrilatning o'z monomeridagi eritmasi biror modda vositasida cho'ktiriladi va qancha miqdor polimer chiqishi aniqlanadi.

1-topshiriq. Polibutilmetakrilatning polimerlanish reaksiyasi tenglamasi yozilsin.

2-topshiriq. Barcha polimer namunalari 0,2% li eritmalarining solishtirma qovushqoqligi aniqlansin va solishtirma qovushqoqligi bilan initsiator miqdori orasidagi bog'lanishni ko'rsatuvchi grafik chizilsin.

Kaprolaktamning tuz ishtirokida polimerlanishi

Reaktiv va asboblari: kaprolaktam (25 g), tuz (geksametilendiaminadipat) (0,5 g), inert gaz (azot yoki karbonat angidrid) (ballonda);

ADABIYOTLAR

1. *M.A.Asqarov, I.I.Ismoilov*. Polimerlar kimyosi va fizikasi. T.: O'zbekiston, 2004.
2. *M.A.Asqarov, I.I.Ismoilov*. Polimerlar kimyosi va fizikasidan amaliy mashg'ulotlar, T.: TKTI, 2003.
3. *I.A.Toshev, R.I.Ismoilov, A.A.Norqulov, R.R.Ro'ziyev*. Organik kimyo. T.: Ilm ziyo, 2004.
4. *И.И.Исмаилов, А.С.Рафиков*. Донорно-акцепторный механизм полимеризации. Т.: ТКТИ, 2003.
5. *А.С.Максумова, И.И.Исмаилов*. Полимерные соли: синтез, свойства, применение. Т.: Университет, 2002.
6. *M.Asqarov, O.Yoriyev, N.Yodgarov*. Polimerlar fizikasi va kimyosi. T.: O'qituvchi, 1993.
7. *И.И.Исмаилов, А.Т.Джалилов, М.А.Аскаров*. Химически активные полимеры и олигомеры. Т.: Фан, 1993.
8. *В.Н.Кулезнев, В.А.Шершнев*. Химия и физика полимеров, М.: Высшая школа, 1988.
9. *M.Asqarov, В.Оухо'jayev, A.Alovitdinov*. Polimerlar kimyosi. T.: O'qituvchi, 1981.
10. *А.А.Тагер*. Физико-химия полимеров. М.: Химия, 1978

MUNDARIJA

KIRISH	3
I bob. YUQORI MOLEKULALI BIRIKMALAR HOSIL QILISHNING UMUMIY QOIDALARI	6
Polimerlanish jarayonlari	8
Radikal polimerlanish	11
Ion polimerlanish	20
Amaliy mashg'ulot	30
Metilmetakrilatning fotopolimerlanishi	30
Stirolning initsiator ishtirokida polimerlanishini tekshirish	31
Akrlonitrilning oksidlanish-qaytarilish polimerlanishi	32
Stirolning oksidlanish-qaytarilish polimerlanishi	33
Vinilatsetatning emulsion polimerlanishi	33
Metilmetakrilatning suspenszion polimerlanishi	34
Butilmetakrilatning munchoqsimon polimerlanishi	34
Akrlonitrilning natriyamid ishtirokida ionli polimerlanishi	35
II bob. POLIMER MODDALARNING FIZIK-KIMYOVIY XOSSALARI ..	36
Polimer molekulasining qayishqoqligi	37
Polimerlarning <i>sis-</i> va <i>trans-</i> holatlari	42
Polimerlar plastifikatsiyasi	47
Chiziqsimon amorf polimerlarning uch fizik holati	55
«Termomexanik egri chiziqli» grafigi	58
Polimerlarning shishasimon holati	61
Polimerlarning yuqori elastik holati	64
Polimerlarning qovushqoq-oquvchan holati xossalari	66
Polimerlarning kristallanish darajasini aniqlash usullari	78
Amaliy mashg'ulot	93
Polimerlarni tekshirishning fizik-kimyoviy usullari	93
Polimer xossalarni eritma holda o'rganish	94
Polimerlarning molekulyar massasini aniqlash	98
Polimerning shishalanish va qovushqoq-oquvchanlik haroratlarini Kargin tarozisida tekshirish	111
Konsistometr yordamida termomexanik grafik chizish	112
Yumshash haroratini aniqlash	113
Polimerning kimyoviy analiz usullari	118
Polimerlarning miqdoriy analizi	118

III bob. POLIMERLARNING KIMYOVIY O'ZGARISHI VA ULARNING TURLARI	132
Kimyoviy o'zgarish turlari haqida tushuncha	135
Makromolekulalararo reaksiyalar	141
Makromolekulalarda boradigan reaksiyalar	145
Destruksiya reaksiyalari	154
Amaliy mashg'ulot	171
Polietilenni xlorlash	171
Polivinilatsetatdan gidrolizlash yo'li bilan polivinil spirt olish (ishqoriy usul)	173
Polivinilatsetatdan gidrolizlash yo'li bilan polivinil spirt olish (kislotali usul)	173
Polivinil spirtni butilaldegid bilan atsetallab polivinilbutiral hosil qilish	174
Polivinil spirtni sirka aldegid bilan formaldegid aralashmasi yordamida atsetallab polivinilatsetalfomal hosil qilish.	174
Sirka ангидрид yordamida polivinil spirtning efirini hosil qilish.	175
Kauchuklarning monoxloroltingugurt ta'sirida vulqonlanishi ...	175
Polistirolni parchalab stirol hosil qilish.	176
Polimetilmetakrilatni parchalab metilmetakrilat hosil qilish	177
IV bob. YUQORI MOLEKULALI BIRIKMALARNING MUHIM VAKILLARI HAQIDA TUSHUNCHA	178
Polimerlarning turli sinflari va guruhlari haqida ma'lumot	178
Fenolformaldegid smolalar va ularning olinishi	205
Amaliy mashg'ulot	211
Polimerlarning xossalari bilan monomerlarning tuzilishi orasidagi bog'lanishni aniqlash	211
Polibutilmetakrilatning molekulyar massasi initsiator miqdori orasidagi bog'lanishni aniqlash	211
Kaproaktamning tuz ishtirokida polimerlanishi	212
Alifatik poliuretanlar sintezi	212
Butadiyening natriy metali ishtirokida polimerlanishi	212
Stirolning initsiator va erituvchi ishtirokida polimerlanishini tekshirish	213
ADABIYOTLAR	214

