

**ЎЗБЕКИСТОН РЕСПУБЛИКАСИ ОЛИЙ ВА ЎРТА
МАХСУС ТАЪЛИМ ВАЗИРЛИГИ
МИРЗО УЛУҒБЕК НОМЛИ ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ
УНИВЕРСИТЕТИ**

**ПОЛИМЕРЛАР
КИМЁСИДАН
ПРАКТИКУМ**

**Тошкент
«Университет»
2001**

Мусаев Ў.Н., Бобоев Т.М., **Қурбонов Ш.А.**,
Ҳақимжанов Б.Ш., Мухамедиев М.Г.

Практикум Мирзо Улуғбек номидаги Ўзбекистон Миллий университети кимё факультети полимерлар кимёси кафедра – сининг ходимлари томонидан яратилган бўлиб, ўз ичига полимерлар синтези, уларнинг эритмалари ва конденсирланган ҳолатларидаги хоссалари, кимёвий ва механик хоссалари ва структуралари бўйича лаборатория машғулотларини ўтказиш бўйича изоҳларни қамраб олган.

Ҳар бир бўлим бўйича назарий қисм ва лаборатория иш – ларини олиб бориш бўйича изоҳлар берилган.

Практикум университетларнинг кимё факультетлари бака – лавриатура талабаларининг "Юқоримолекуляр бирикмалар" умумий курси ўқув дастурига мос равишда тузилган бўлиб, университетларнинг кимё факультети талабалари учун мўл – жалланган.

Практикум полимерлар кимёси ва физикаси ўқитиладиган бошқа ўқув юртларининг талабалари учун ҳам фойдали бў – лиши мумкин.

Китоб магистратура, аспирантура эшитувчилари ва илмий ходимлар учун ҳам фойдадан холи эмас.

Кимё фанлари доктори, профессор
Ў.Н.Мусаев таҳрири остида

СЎЗ БОШИ

«Юқоримолекуляр бирикмалар» курсининг мақсади Кимё йўналиши бўйича университетларнинг бакалавриатида гаҳсил олаётган талабаларни, кейинчалик қандай мутахассисликни олишдан қатъий назар, кимёгар—бакалаври билиши лозим бўлган полимерлар кимёси асослари ва унинг муҳим амалий хусусиятлари билан таништиришдан иборат.

Умумий курсни ўқишда асосий эътибор юқоримолекуляр бирикмалар макромолекулаларнинг катга ўлчами ва занжир—симон тузилганлиги сабабли оддий қуйимолекуляр бирикма—лардан фарқланувчи хоссаларини тушунтиришга қаратилган.

«Юқоримолекуляр бирикмалар» умумий назарий курси талабалар томонидан лаборатория ишларини бажариш (практикум) билан олиб борилади.

Тавсия этилаётган китоб юқоримолекуляр бирикмалар курси бўйича мўлжалланган лаборатория машғулотларини бажарилиши учун қўлланма бўлиб, у умумий курснинг ўқитилиш принципларига мос равишда тузилган.

Практикумнинг асосий вазифаси талабаларнинг курснинг умумий назарий қисмида бериладиган полимерларни синтези, кимёвий ўзгаришлари, физик—кимёвий ҳамда механик хосса—лари, тузилиши каби соҳаларини чуқурроқ англаш ва ўзлаш—тиришга ёрдам беришдир.

Практикум Мирзо Улуғбек номидаги Ўзбекистон Миллий университети Кимё факультетининг полимерлар кимёси кафедрасида бир неча йил давомида ишлаб чиқилган амалий машғулотлар бўйича методик қўлланмалар ҳамда хорижий мамлакатларда яратилган тажрибалар асосида яратилган бўлиб, ҳозирги замон юқоримолекуляр бирикмалар кимёси ва физик кимёсининг энг асосий бўлимларини ўз ичига қамраб олган практикумда 80 дан ортиқ амалий лаборатория машғулот—ларини бажариш учун изоҳлар берилган ва бу ишлар асосида олий ўқув юртлари учун танлов асосида полимерлар кимёсидан практикум режасини тузиш имкониятини беради.

Дарсликнинг ҳар бир бўлими қисқача назарий қисм билан бошланиб, бунда изоҳ этилган маълумотлар шу соҳани чуқур—роқ билиб олишга ёрдам беради деган умиддамиз.

Китобда келтирилган назарий ва амалий материаллар уни – верситетларнинг кимё йўналиш бўйича тайёрланаётган бака – лаврларни билимдонлигига қўйилган талаблар ва мазкур дас – турларга мос равишда тузилган, аммо тавсия этилаётган китоб кимё – технология институтларида ва бошқа мутахассислик – ларда ўқитилаётган юқоримолекуялр бирикмалар курси учун ҳам қўлланма сифатида хизмат қилиши мумкин.

Практикумнинг I – боби проф. Мусаев Ў.Н., II, III – боблари проф. Қурбонов Ш.А., ва проф. Мусаев Ў.Н., IV, V – боблари проф. Бобоев Т.М., VI – боби доц. Мухамедиев М.Г., VII – доц. Ҳакимжонов Б.Ш. проф. Каримов А. билан ҳамкорликда, VIII – боб доц. Ҳакимжонов Б.Ш. томонидан ёзилган.

Амалий ишларни йиғишда к.ф.н. Қиличев С. ва бошқа ка – федра ходимлари ҳам қатнашишган. Китобнинг илова қисми к.ф.н. Содиқов З.М. томонидан тузилган.

Қўлёзманинг техникавий ишлари ва уни нашриётга тайёр – лаш ишлари Гафурова Д. ва Гулмирзаева С. томонидан бажа – рилган.

Муаллифлар номидан – қўлёзмани босмага тайёрлашда ёрдам берган барча кафедра аъзоларига миннатдорчилик изҳор этишни ўзимнинг бурчим деб ҳисоблайман.

Профессор Ў.Мусаев

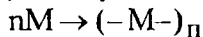
I БОБ. ПОЛИМЕРЛАР СИНТЕЗИ

НАЗАРИЙ ҚИСМ

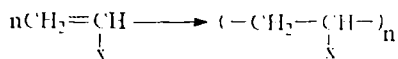
Юқоримолекуляр моддалар полимерланиш ва поликонден — сатланиш реакциялари орқали олинади. Полимерларни кимё — вий ўзгартириш орқали ҳам янги полимерларни олиш мумкин.

1.1. ПОЛИМЕРЛАНИШ РЕАКЦИЯСИ

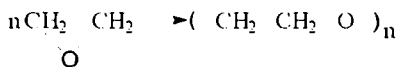
Полимерланиш деб, қуйимолекуляр моддаларни (мономер — ларни) кетма — кет фаол марказлар орқали бир — бирига бири — киби, юқоримолекуляр моддалар ҳосил қилиш реакциясига ай — тилади. Бунда реакция натижасида мономердан фақат юқоримолекуляр модда ҳосил бўлади:



Одатда мономер сифатида таркибида қўшбоғ бўлган мод — далар хизмат қилади:



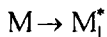
Полимерлар ҳосил бўлиш реакцияларини қатнашаётган мономерлар сонига қараб, гомополимерланиш (битта мономер) ва сополимерланиш (икки ё ундан кўп мономерлар) деб фарқланади. Баъзи ҳолларда таркибида қўшбоғ бўлмаган мо — номерлар асосида ҳам полимерланиш содир бўлиши мумкин:



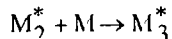
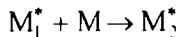
Полимерланиш реакцияси таъсирланувчи фаол марказ — ларнинг табиатига мувофиқ занжирли ёки босқичли реакция — лар механизми бўйича боради.

Полимерланиш занжирли механизмда борганда, барча за — нжирли реакциялар каби, у уч эгадан ўтиши шарт:

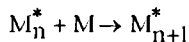
1. Фаол марказни ҳосил бўлиши:

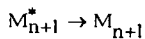


2. Занжирни ўсиши (ривожланиши):



.....





Бу ерда M^* – мономер молекуласидан ҳосил бўлган фаол марказ, M_1^* , M_2^* , M_3^* – ўсаётган занжирлар, M_{n-1} полимер макромолекуласи.

Фаол марказларнинг табиатига қараб (радикал ёки ион) полимерланиш реакцияси иккига: радикал ва ион полимерланишга бўлинади.

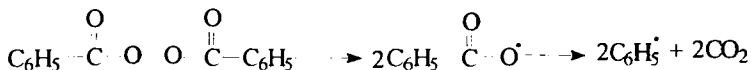
1.1.1. Радикал полимерланиш

Радикал полимерланиш занжирли реакциялар механизми бўйича боради. Фаол марказ вазифасини эркин радикаллар бажаради. Радикал полимерланиш реакциясига жуда кўпчилик, асосан таркибида қўшбоғ бўлган мономерлар учрайди. Энг кўп тарқалган мономерлар жумласига стирол, винилхлорид, винил – ацетат, акрил ва метакрил кислоталари ва уларнинг турли эфирлари, акрилонитрил ва ҳ.к.лар киради.

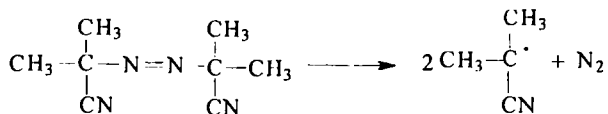
Радикал полимерланиш реакцияси қуйидаги элементар босқичларни ўз ичига олади: реакциянинг бошланиши, занжирларнинг ўсиши (ривожланиши), занжирларнинг узилиши ва шароитга қараб занжир узатилиши реакцияси ҳам содир бўлиши мумкин.

Реакциянинг бошланиши – бу реакция занжирини бошлаб берувчи эркин радикалларни ҳосил қилишдир. Бу жараён мономерларни ўздан юқори ҳарорат, турли нурлар ва бошқа таъсирлар натижасида радикаллар ҳосил қилиш билан ёки кўпича мономер муҳитига қиздирганда осонлик билан радикалларга парчаланадиган моддалар қўшиш ёрдамида олиб борилади.

Полимерланиш реакциясини бошлаб берувчи радикалларни ҳосил қилиш усулига қараб термик, фотохимиявий, радиацион ва кимёвий полимерланиш деб аталади. Булар ичида амалда энг кўп қўлланиладигани мономер муҳитида радикалларга осон парчаланадиган моддалар (бошлагичлар) ёрдамида олиб бориладиган кимёвий усулдир. Бошлагич (инициатор) моддалар сифатида турли пероксидлар, гидропероксидлар, азобирикмалар ва ҳ.к.лар ишлатилади. Бу моддалар қиздирилганда, радикалларга парчаланади. Масалан: бензоил пероксиди ҳарорат таъсирида қуйидагича парчаланиб радикаллар ҳосил қилади:

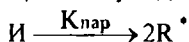


Пероксидлар билан баробар азо–бирикмалар ҳам бошлагич сифатида кенг ишлатилади. Масалан: азобисизомой кислота–сининг динитрили қуйидагича радикаллар ҳосил қилади:



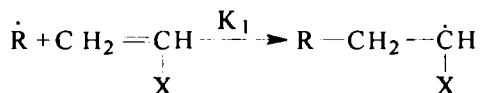
Радикал полимерланишни бошлагичлари одатда мономерларга нисбатан селектив таъсирга эга эмас. Шунинг учун полимерланиш реакциясига бошлагич модда танлашда асосан унинг қайси ҳароратда қандай тезлик билан парчаланишига эътибор қилинади.

Реакциянинг бошланиши учун аввало бошлагич (инициатор) дан бирламчи радикаллар ҳосил бўлади:



I – бошлагич, $K_{\text{пар}}$ – бошлагичнинг парчаланиши тезлик константаси, $R\cdot$ – радикал.

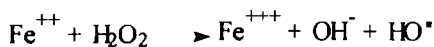
Сўнгра бошлагичдан ҳосил бўлган радикал мономерга таъсир этиб, унда радикал ҳосил қилади ва шу билан реакция ривож топади:



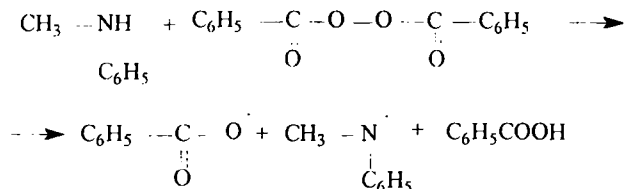
K_1 – бирламчи радикалларнинг мономер билан таъсирлашиш тезлик константаси.

Одатда бошлагич моддалардан радикаллар маълум ҳарорат таъсирида ҳосил бўлади. Полимерланиш реакциясини паст ҳароратларда бошлаш учун оксидланувчи–қайтарилувчи системалардан фойдаланилади. Оксидланиш–қайтарилиш жараёнини мономер муҳитида олиб борилади. Оксидловчи ва қайтарувчи моддалар сувда (водород пероксиди ва икки валентли темир сульфат) ёки органик эритувчилар (органик пероксидлар ва аминлар) да эриши мумкин. Шунга қараб полимерланиш реакцияси сувли ва органик эритувчилар муҳитида олиб борилиши мумкин.

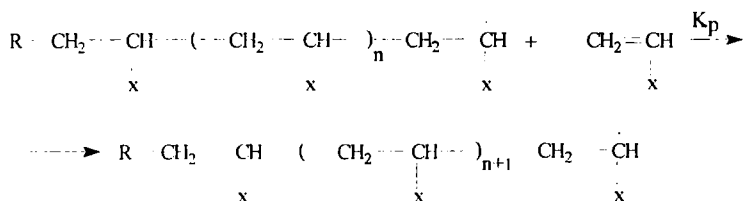
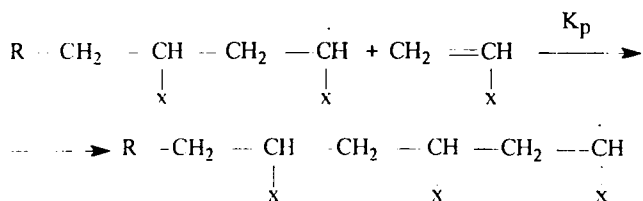
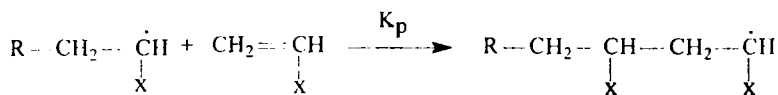
Оксидловчи – қайтарувчи бошлагичларга водород перокси­ди билан темир сульфатни таъсирланиши ёрқин мисол бўла олади:



HO* радикали мономерга бирикиб, реакцион занжир ҳосил қилади. Органик муҳитда полимерланишни олиб бориши мум­кин бўлган оксидловчи – қайтарувчи бошлагичларга мисол қилиб бензоил пероксид билан метиланилинни олиш мумкин:



Занжирни ўсиши (ривожланиши) – Занжирни ўсиши бошлагич ёрдамида ҳосил бўлган радикалларни мономер моле­куларига кетма – кет бириктиши натижасида содир бўлади.



K_p – ривожланиш реакциясини тезлик константаси.

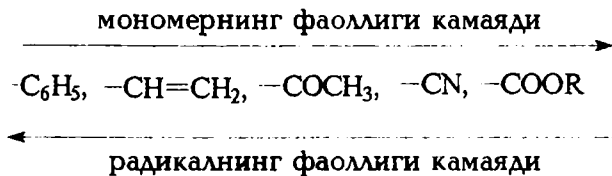
Кинетик занжирни ривожланиши материал занжирни ҳо— сил бўлиши билан бирга бўлади. Занжир ўсиши реакциянинг фаоллик энергияси 12—40 кЖ/моль атрофида бўлади. Тезлик константаси ва ўсиш реакциясининг фаоллиги аввало мономер табиатига боғлиқдир. Мономер билан хусусий таъсирланмай— диган эритувчилар ўсиш реакциясига таъсир эта олмайди.

Радикалларни мономер қўшбоғларига бирикишининг фа— оллик энергиясини ҳисоблаш қийин. Лекин Эванс—Поляни—Семеновларнинг ярим эмпирик қондасига асосан фаолланишни энегияси (E_a) элементар реакцияларнинг иссиқлик эффекти (Q) билан қуйидагича боғланган:

$$E_a = A - \alpha Q$$

Бу тенгламада A ва α лар мономерлар қатори учун доимий сонлардир. E_a нинг қиймати қанча кичиклашса, мономер фа— оллиги ортади, мономерни дастлабки радикалга бирикиши на— тижасида радикалдаги қовушма энергияси катталашади. Ак— синча эса, радикалдаги қовушма энергия қанча кичик бўлса, уни фаоллиги шунча катта бўлади, радикалнинг қўшбоғга би— риқишини фаоллик энергияси эса кичик бўлади.

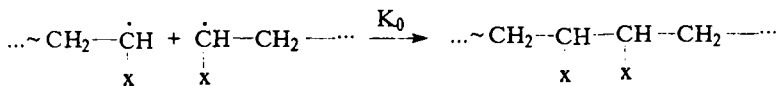
Шундай қилиб, мономерни реакция қобилияти билан ра— дикалларни реакция қобилияти бир—бирига тескари муно— сабатда бўлади. Яъни фаол мономерни радикали пассив, фа— оллиги кам бўлган мономерни радикали эса катта реакция қобилиятга эга бўлади. Масалан, қуйидаги ёндош гуруҳларга эга бўлган винил мономерларни фаоллиги чапдан ўнгга қараб камаяди:



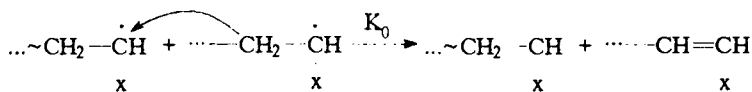
Буларга мос бўлган радикалларнинг реакция қобилияти эса ўнг томондан чап томонга қараб камаяди.

Занжир узилиши—бу реакция натижасида муҳитда фаол радикаллар йўқолиб, кинетик ва материал занжирларни ўсиши тўхтайд.

Радикал полимерланишда занжирни узилиши асосан икки ўсаётган радикалларни рекомбинацияланиши ёки диспропор— цияланиш натижасида содир бўлади:



рекомбинацияланиш

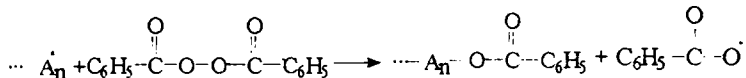


диспропорцияланиш

Узилиш реакциясининг фаоллик энергияси одатда 6 кЖ/мольдан ортмайди ва асосан радикалларни ўзаро диффузияланишини фаоллик энергияси билан аниқланади.

Узилиш реакциясига турли узунликка эга бўлган ўсаётган занжирлар қатнашгани учун полимерланиш реакциясида турли хил молекуляр массага эга бўлган макромолекулалар ҳосил бўлади. Шунинг учун ҳам синтетик полимерлар полидисперслик хоссасига эга.

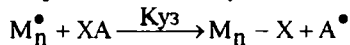
Занжирни узатилиши — агар полимерланиш жараёнида парчаланаётган инициаторнинг миқдори билан фаол марказнинг ҳосил бўлишига сарфланаётган инициаторнинг миқдорини солиштирилса, инициаторнинг кўп қисми бекорга сарф бўлаётгани маълум бўлади. Бунга сабаб инициаторнинг бир қисми ўсаётган радикаллар таъсирида парчаланишидир:



Бундай реакция занжирнинг инициаторга узатилиши, деб аталади. Парчаланишнинг биринчи босқичида ҳосил бўлган баъзи бирламчи радикаллар полимерланишни иницирлаш ўрнига ўзаро бирикиб, нейтрал молекулаларни ҳосил қилади. Шу сабабли иницирлаш самарадорлиги (f) инициатор парчаланишнинг биринчи босқичида ҳосил бўлган радикалларнинг қанча қисми полимерланишни бошлаб беришга сарф бўлаётганлигини ифодалайди.

Кўпгина полимерланиш реакцияларида ҳосил бўлаётган полимернинг молекуляр массаси занжирнинг узилыш реакцияси асосида аввалдан ҳисоблаб топилган молекуляр массага нисбатан анчагина кам чиқади. Бу эффект реакция муҳитда мавжуд бўлган турли бирикмаларга (мономер, инициатор,

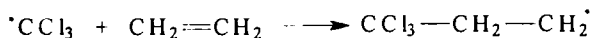
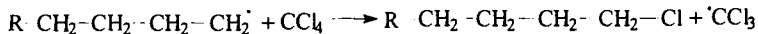
эритувчи, полимер ва ҳ.к.) занжирнинг узатилиши натижаси — дир; улар қуйидагича ифодаланиши мумкин:



XA — мономер, инициатор, эритувчи ва ҳ.к.

X — полимер молекуласига бирикадиган атом ёки атомлар гуруҳи.

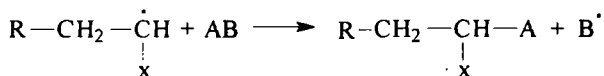
Занжирнинг эритувчи молекулаларига узатилиши реакция — сининг схемасини этиленнинг CCl₄ даги полимерланиши ми — солида кўриш мумкин:



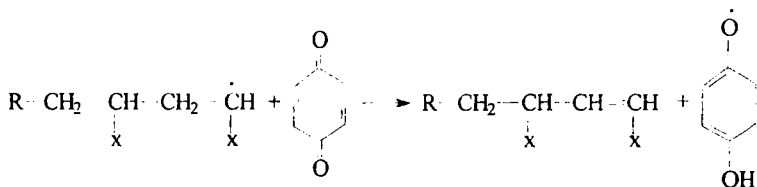
Мономер ва CCl₄ нинг ўзаро нисбатини ўзгартириш билан турли молекуляр массага эга бўлган полимерларни синтез қи — лиш мумкин. Кўп миқдордаги занжирнинг узатилиши мумкин бўлган моддалар иштирокида жуда қисқа занжирлар ҳосил бўлади. Бундай реакциялар теломерланиш дейилади.

Занжир реакция системда ҳосил бўлган полимер макро — молекуласига ҳам узатилиши мумкин; бундай реакциялар тар — моқланган макромолекулалар ҳосил бўлишига сабаб бўлади.

Занжирнинг АВ молекулага узатилиши натижасида реак — цион қобилияти паст, яъни пасив ва занжирни ўстира олмай — диган радикаллар ҳам ҳосил бўлиши мумкин. Бу реакция за — нжирнинг узатилишига ва полимерланиш реакциясининг сусай — иши ва батамом тўхташига олиб келади.



Бу ҳолда АВ модда полимерланиш жараёнининг ингибитори бўлади. Одатда ингибиторлар полимерланишни тўхтатиш ёки секинлатиш мақсадида жуда оз миқдорда қўшилади. Масалан, хинон ўсаётган занжирдан водород атомини тортиб олиб се — михинонга айланади:



Электрон булугларининг туташishi натижасида семихинон пассив радикал бўлиб, у ўсаётган радикалга бирикади ва ўсаётган занжир узилади. Турли-туман органик ва анорганик бирикмалар полимерланиш ингибитори бўлиши мумкин. Ма-салан, гидрохинон, пирокатехин, пирогаллол, ароматик аминлар, нитробирикмалар, олтингугурт, йод, мис ва темир тузлари ва ҳ.к.

ПОЛИМЕРЛАНИШ ТЕРМОДИНАМИКАСИ

Мономер тузилишининг полимерланиш жараёнига таъсирини ўрганишда полимерланишнинг термодинамик хараκτηристикалари (ΔG , ΔH , ΔS) катта аҳамиятга эга. Винил мономерларининг полимерланиши – экзотермик кечимдир. Мономерларнинг π – боғларини полимернинг σ – боғларига айланиши иссиқлик ажралиб чиқиши билан хараκτηрланади. Идеал ҳолатда бу иссиқлик 94 кЖ/мольга тенг. Кўпчилик мономерларнинг полимерланиш иссиқлиги бу қийматдан кам бўлади.

Бунга мономердан полимерга ўтишда электрон булутларининг қовушиши (сопряжения) энергиясининг йўқолиши ва мономердаги ўриндошларнинг (ёndoш гуруҳларнинг) стерик (фазовий) эффекти сабаб бўлиши мумкин. Демак, умумий ҳолда:

$$-\Delta H = 94 - Q_{\text{қовушма}} - Q_{\text{стерик}} \quad (1.1)$$

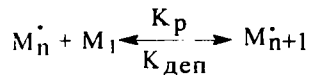
ўринли бўлади.

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

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1.2)$$

Юқоридаги формула билан аниқланадиган эркин энергиянинг ўзгариши полимерланишда манфий қийматга эга, чунки $T\Delta S$ ҳадининг манфий қиймати ΔH нинг манфий қийматидан кичикдир. $T\Delta S$ нинг манфий бўлишига сабаб жараён энтропиянинг камайиши билан боради.

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



K_p – занжирнинг ўсиш реакциясининг тезлик константаси.

$K_{\text{деп}}$ – тескари реакциянинг тезлик константаси.

Ҳарорат кўтарилиши билан деполимерланиш тезлиги ортади ва маълум бир ҳароратда (Т_{юк}) полимерланиш ва деполимерланиш тезликлари тенг бўлиб қолади. Полимерланиш – деполимерланиш мувозанати қуйидаги изотерма билан характерланади:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln K \quad (1.3)$$

ΔG^0 – стандарт ҳолатдаги мономер ва полимернинг эркин энергияси. Мувозанат ҳолатида $\Delta G=0$ бўлгани учун

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 = -RT \ln K \quad (1.4)$$

Мувозанат константаси ёки $K_p/K_{\text{деп}}$ сифатида қуйидаги тенглама билан аниқланади:

$$K = \frac{[M_{n+1}^{\cdot}]}{[M_n^{\cdot}] \cdot [M]} = \frac{1}{[M]} \quad (1.5)$$

(1.4) ва (1.5) тенгламалардан фойдаланиб, қуйидагиларни ҳосил қиламиз:

$$T_{\text{юк}} = \frac{\Delta H^0}{\Delta S^0 + R \cdot \ln [M]_k} \quad (1.6)$$

$$\ln [M]_k = \frac{\Delta H^0}{RT_{\text{юк}}} - \frac{\Delta S^0}{R} \quad (1.7)$$

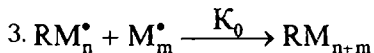
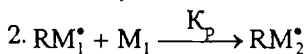
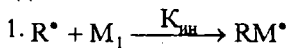
Бу тенгламалар (1.6 ва 1.7) полимерланишнинг энг юқори ҳароратини (Т_{юк}) мувозанат ҳолатидаги мономер концентрациясига ($[M]_k$) таъсирини ифодалайди. ΔH^0 манфий бўлганлиги учун ҳароратни кўтарилиши полимер билан мувозанатда турган мономер концентрациясини кўпайишига сабаб бўлади.

Агар $\Delta H < 0$ ва $\Delta S < 0$ бўлса, Т_{юк} дан юқори ҳароратларда полимерланиш амалда бормайди. Бундай ҳолда Т_{юк} полимерланишнинг юқори ҳарорати дейилади. Шунингдек пастки юксак ҳарорати ҳам бўлиши мумкин.

РАДИКАЛ ПОЛИМЕРЛАНИШ РЕАКЦИЯСИНИНГ КИНЕТИКАСИ

Радикал полимерланиш занжирли реакция бўлиб, учта кет – ма – кет босқичдан иборат: фаол марказнинг ҳосил бўлиши (иницирланиш), занжирнинг ўсиши ва занжирнинг узилиши.

Ҳар бир босқич ўзининг тезлик константаси билан характерланади.



$K_{ин}$ – иницирланиш реакциясининг тезлик константаси;

K_p – ўсиш (ривожланиш) реакциясининг тезлик константаси;

K_0 – узилиш реакциясининг тезлик константаси.

Полимерланишнинг умумий тезлиги (1) ва (2) реакциялар тезлиги билан белгиланади, чунки мономер фаол марказнинг ҳосил бўлиш ва занжирнинг ўсиш босқичларидагина сарфланади. Шунинг учун мономер сарф бўлиш тезлиги (яъни полимерланиш тезлиги) учун

$$-\frac{d[M]}{dt} = V_{ин} + V_p \quad (1.8)$$

$V_{ин}$ – иницирланиш реакциясининг тезлиги;

V_p – ўсиш реакциясининг тезлиги.

Лекин биринчи босқичда иштирок этаётган мономернинг сон занжирнинг ўсиш босқичида иштирок этаётган мономернинг сонидан ниҳоятда кам, демак тенгламани қуйидагича ёзиш мумкин:

$$-\frac{d[M]}{dt} = V_p \quad (1.9)$$

Занжир ўсиш тезлиги радикаллар $[M^{\bullet}]$ ва мономер $[M]$ концентрациясига боғлиқ. Демак, полимерланиш тезлиги қуйидаги ифода билан белгиланади:

$$-\frac{d[M]}{dt} = V_p = K_p [M^{\bullet}] \cdot [M] \quad (1.10)$$

Полимерланиш тезлигининг (1.10) тенгламаси радикаллар концентрацияси орқали ифодалангани учун шу кўринишда ундан фойдаланиб бўлмайди. Тенгламадаги радикаллар концентрацияси $[M^{\bullet}]$ ни бошқа ўлчаш осон бўлган катталиклар билан алмаштириш учун "стационар ҳолат" тушунчаси киритилади. Бунга кўра радикалларнинг ҳосил бўлиш тезлиги маълум вақтда уларнинг узилиш реакцияси орқали сарфланиш тезлигига тенг бўлади, яъни иницирланиш тезлиги билан занжирнинг узилиш тезлиги ўзаро тенг бўлиб қолади, натижада

$$V_{\text{ин}} = 2K_0[M^*]^2 \quad (1.11)$$

$$[M^*] = \left(\frac{V_{\text{ин}}}{2K_0} \right)^{1/2} \quad (1.12)$$

(1.12) тенгламадаги $[M^*]$ ни қийматини (1.10) тенгламага қўйсак, қуйидаги ифода ҳосил бўлади:

$$- \frac{dM}{dt} = V_p = K_p \cdot \left(\frac{V_{\text{ин}}}{2K_0} \right)^{1/2} \cdot [M] \quad (1.13)$$

Шундай қилиб, полимерланиш тезлиги инициатор концен – трациясининг квадрат илдиизига пропорционал бўлгани учун

$$V_{\text{ин}} = K_{\text{ин}}[I] \quad (1.14)$$

(1.13) ва (1.14) тенгламалардан фойдаланиб, полимерланиш реакциясининг умумий тенграмасини ҳосил қиламиз:

$$V = K_{\text{ин}}^{1/2} \cdot \frac{K_p}{K_0^{1/2}} [I]^{1/2} [M] \quad (1.15)$$

(1.15) тенглама полимерланиш тезлигининг инициатор ва мономер концентрациялари билан боғланишини ифодалайди. Фаол марказ ҳосил бўлиш тезлиги мономер концентрациясига боғлиқ бўлмаса, полимерланиш тезлиги V (1.15) тенгламага мувофиқ мономер концентрациясининг биринчи даражасига ва инициатор концентрациясининг квадрат илдиизига пропорцио – налдир. Лекин кўпчилик ҳолларда полимерланиш тезлигининг мономер ва инициатор концентрацияларига боғлиқлиги қуйи – даги эмпирик тенглама билан ифодаланеди:

$$V = K' [I]^n [M]^m \quad K' = K_p \left[\frac{K_{\text{и}}}{K_0} \right]^{1/2} \quad (1.16)$$

n ва m нинг қийматлари, шароитга қараб 0,5 дан ва бирдан четланиши мумкин.

Радикал полимерланиш реакциясида кинетик занжир узунлиги бир фаол марказга тўғри келган мономернинг сони билан характерланади.

Реакцион (ўсаётган) занжирнинг ўртача узунлиги қуйидаги нисбат билан аниқланади:

$$\bar{v} = \frac{V_p}{V_{\text{ин}}} = \frac{V_p}{V_0} \quad (1.17)$$

(1.17) тенгламага V_p ва V_0 ларнинг қийматларини қўйиб, занжирининг кинетик узунлиги учун (1.18) ифодасини ҳосил қиламиз:

$$v = \frac{K_p^2 [M]^2}{2K_0 V} \quad (1.18)$$

Демак, полимерланиш тезлиги ортса, занжир узунлиги ка — маъди. Чизиқли тузилишга эга бўлган полимерлар учун полимер занжирларининг ўртача узунлиги полимер молекуляр масса — сининг мономер молекуляр массасига нисбати сифатида аниқланади:

$$\bar{P}_n = \frac{\bar{M}_{\text{полимер}}}{M_{\text{мономер}}} \quad (1.19)$$

Полимер занжирларининг ўртача рақамий узунлиги ёки полимерланиш даражаси реакцион занжирнинг кинетик узунлиги (v) билан боғлиқдир. Агар занжир узилиши рекомбинацияланиш орқали содир бўлганда $\bar{P}_n = 2v$ бўлади, занжир узилиши дис — пропорцияланиш орқали бўлса $\bar{P}_n = v$ га тенг бўлади.

Одатда занжир узилиши макрорадикалларнинг рекомбина — цияланиш усули билан ҳам, диспропорцияланиш усули билан ҳам содир бўлиши мумкин. У ҳолда, полимерланиш даражаси реакциянинг умумий тезлиги билан қуйидагича боғланган бў — лади:

$$\bar{P}_n = \frac{1}{2} \frac{(1+\lambda)K_0}{K_p^2} \cdot \frac{v}{[M]^2} + \frac{K_m}{K_p} \quad (1.20)$$

(1.20) тенгламани полимерланиш реакциясининг бошланғич босқичининг асосий тенгламаси дейиш мумкин, чунки у поли — мерланиш тезлиги V билан полимер занжирларининг ўртача узунлигини (\bar{P}_n) ни боғлайди. λ полимер радикалларининг диспропорцияланиш реакциясига киришаётган қисмини кўр — сатади. (1.20) тенглама мономерларнинг массада полимерланиш учун чиқарилган. Умумий ҳолда K_m (мономер молекуласига занжирнинг узатилиш реакциясининг тезлик константаси) бир қатор эритувчи, инициатор ва ҳ.к. молекулалари иштирокида бўладиган занжир узилишининг қолган барча имкониятлари ҳисобга олиниши керак.

Вирор моддага занжирнинг узатилиш константаси C шу моддага ўсаётган радикалнинг занжирни узатиш тезлиги константасига $K_{узат}/K_p$ нисбати билан аниқланади. Бу ҳолда занжирнинг мономерга, эритувчига ва инициаторга узатилиш константаси мос равишда қуйидагича ифодаланади:

$$C_M = \frac{K_{узат}}{K_p} \cdot [M] \quad C_S = \frac{K_{узат}}{K_p} \cdot [S] \quad C_I = \frac{K_{узат}}{K_p} \cdot [I] \quad (1.21)$$

$[M]$, $[S]$, $[I]$ – мономер, эритувчи ва инициатор концентрациялари.

Шу асосда полимерланиш реакциясининг бошланғич босқичининг асосий тенгламаси қуйидаги кўринишга келади:

$$\frac{1}{\bar{P}_n} = \frac{\frac{1}{2}(1+\lambda)K_0V_p}{K_p^2[M]^2} + C_M + C_S \frac{[S]}{[M]} + C_I \frac{K_0V^2}{K_p f[I][M]^3} \quad (1.22)$$

$$\frac{1}{\bar{P}_n} = \frac{\frac{1}{2}(1+\lambda)K_0V_p}{2K_p^2[M]^2} + C_M = \frac{1}{\bar{P}_0}$$

деб белгилаб, Майо қуйидаги тенгламани ҳосил қилди:

$$\frac{1}{\bar{P}_n} = \frac{1}{\bar{P}_0} + C_S \frac{[S]}{[M]} \quad (1.23)$$

Майо тенгламаси $[S]/[M]$ нинг барча қийматларида $|I|^{1/2}/[M]$ ўзгармай қолса, C_S нинг қийматини аниқлаш имконини беради.

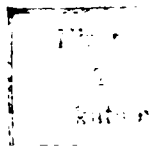
Полимерланиш реакциясининг активланиш энергияси E ни эффектив қиймати қуйидаги ифода билан аниқланади:

$$E = \frac{1}{2} E_{ин} + (E_p - \frac{1}{2} E_0) \quad (1.24)$$

Бу ерда $E_{ин}$ – иницирланиш, E_p – занжирнинг ўсиши, ва E_0 – занжирнинг узилиши реакцияларининг активланиш энергиялари.

$(E_p - 1/2 E_0)$ нинг қиймати кўпчилик мономерлар учун 4–7 ккал/моль, $E_{ин}$ нинг қиймати иницирлаш (фаол марказни ҳосил қилиш) усулига боғлиқ; радиацион ва фотохимиявий иницирлашда $E_{ин}=0$; бензоил пероксид ёки азобирикмалар иштирокида полимерланишда $E_{ин}=30$ ккал/моль ёки $E_{ин}=20$ ккал/моль атрофида бўлади.

У-6222

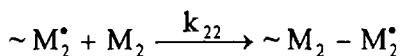
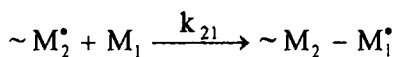
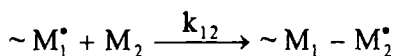
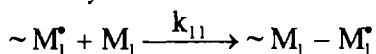


Юқорида келтирилган барча тенгламалар радикал поли- мерланишнинг бошлангич босқичида, тахминан 10% гача по- лимер ҳосил бўлган ҳолдагина ўринлидир. Полимерланишнинг кейинги босқичларида, реакция муҳитнинг қовушқоқлиги ошиб кетиши сабабли ёки гетерофазали тизимга ўтиш туфайли бу тенгламалардан четланишлар кузатилади. Бундай ҳолларда занжир узилиш тезлик константаси камаяди, системадаги радикаллар концентрацияси ва полимерланиш тезлиги ортади. Бу ҳодиса одатда "гель – эффект" деб аталади.

1.1.2. Радикал сополимерланиш (полимердошланиш) реакциялари

Икки ва ундан ортиқ мономерларнинг биргаликда поли- мерланишига сополимерланиш, унда ҳосил бўлган маҳсулотга эса сополимер дейилади.

Ҳосил бўлган сополимернинг таркиби мономерлар ара- лашмасининг таркибидан фарқ қилиши аниқланган. Демак, турли мономерлар сополимерланишда турлича фаолликни на- моён қилади. M_1 ва M_2 мономерларнинг радикал сополимер- ланишида занжир ўсишининг қуйидаги элементар реакциялари бўлиши мумкин:



$k_{11} - M_1$ мономер звеноси билан тугайдиган занжирнинг ўсиш реакциясининг тезлик константаси ва ҳ.к. M_1 ва M_2 мо- номерларнинг сарф бўлиш тезлиги қуйидаги ифодалар билан аниқланади:

$$-\frac{d[M_1]}{dt} = k_{11}[M_1^*][M_1] + k_{21}[M_2^*][M_1] \quad (1.25)$$

$$-\frac{d[M_2]}{dt} = k_{12}[M_1^*][M_2] + k_{22}[M_2^*][M_2] \quad (1.26)$$

(1.25) тенгламани (1.26) тенгламага бўлсак

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{k_{11}[M_1^*][M_1] + k_{21}[M_2^*][M_1]}{k_{12}[M_1^*][M_2] + k_{22}[M_2^*][M_2]} \quad (1.27)$$

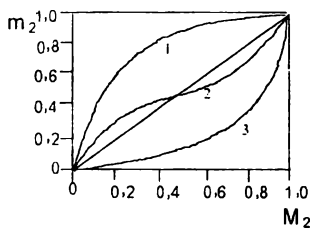
Квазистационар ҳолатда M_1^* ва M_2^* радикаллар концен-трацияси ўзгармайди, яъни

$$k_{12}[M_1^*][M_2] = k_{21}[M_2^*][M_1] \quad (1.28)$$

(1.27) ва (1.28) тенгламалар асосида $k_{11}/k_{12} = r_1$ ва $k_{22}/k_{21} = r_2$ деб белгилаб, сополимерланишнинг асосий тенгласини чиқарамиз:

$$\begin{aligned} d[M_1] &= [M_1](r_1[M_1] + [M_2]) \\ d[M_2] &= [M_2](r_2[M_2] + [M_1]) \end{aligned} \quad (1.29)$$

r_1 ва r_2 — сополимерланиш константалари дейилади. Уларнинг қийматлари реакцияга киришадиган мономерларнинг кимёвий табиатига боғлиқ бўлади. Сополимер таркибининг мономерлар аралашмаси таркибига боғлиқлиги таркиб диаграммаси билан характерланади. Бу диаграмманинг шакли r_1 ва r_2 ларнинг қийматига боғлиқ бўлади. 1.1 — расмда r_1 ва r_2 нинг ҳар хил қийматларига тўғри келадиган диаграммаларнинг турли шакли келтирилган. Сополимерланиш константаларининг кўпайтмаси $r_1 r_2$ мономерлар звенolariнинг макромолекулада қандай тартиб билан боғланишга иштирокини ифода қилади. Кўпгина системалар учун $r_1 \cdot r_2 < 1$, яъни қутбланиш ва фазовий факторларнинг таъсирида мономерлар звенolari батартиб боғланишга иштироқ қилади.



1.1 — расм. Сополимерланиш реакцияси — нинг таркиб диаграммаси.

M_2 — мономернинг дастлабки аралашмадаги моляр қисми;

m_2 — мономернинг сополимер таркибидаги моляр қисми.

1) $r_1 < 1, r_2 > 1$;

2) $r_1 < 1, r_2 < 1$;

3) $r_1 > 1, r_2 < 1$.

Сополимерланиш реакцияларида қатнашадиган мономерларнинг реакция қобилияти билан уларнинг тузилиши орасидаги боғлиқликни топиш устида бир қанча ҳаракатлар бўлган. 1947 йил Альфрей ва Прайслар сополимерланиш реакциялари учун "Q-e" схемасини таклиф этишган. Бу авторлар радикал билан мономернинг реакцияга киришиш тезлик константасини, масалан, M_1^* радикалини M_2 мономер билан реакциясининг тезлик константасини қуйидагича белгиладилар:

$$K_{12} = P_1 Q_2 \exp(-e_1 \cdot e_2) \quad (1.30)$$

P_1 – радикални умумий фаоллигини мезони;

Q_2 – мономерларнинг умумий фаоллигини мезони;

e_1, e_2 – мономерларнинг ва радикалларнинг қутбланганли – гини мезони;

Умумий ҳолда K_{11}, K_{22}, K_{12} лар учун тенгламаларни бир – лаштириб қуйидаги ифодаларни таклиф этилган:

$$r_2 = \frac{Q_2}{Q_1} \exp[-e_2(e_2 - e_1)] \quad (1.31)$$

$$r_1 = \frac{Q_1}{Q_2} \exp[-e_1(e_1 - e_2)] \quad (1.32)$$

Бу тенгламалар мономер ва радикаллар фаолликларини Q_1, Q_2 ва e_2 параметрлар билан боғланишини кўрсатади.

Стандарт мономер сифатида $Q=1$ ва $e=-0,8$ деб стирол қабул қилинган. Турли мономерларни стирол билан сополи – мерлаб, Q ва e нинг қийматларини аниқлаш мумкин, бу эса мономернинг сополимерланишга мойиллигини оддндан айтиб беришга имкон беради.

Сополимерланиш константаларини аниқлашнинг энг кўп тарқалган усуллари Майо – Льюис методи билан Файнман – Росс методидир.

МАЙО – ЛЬЮИС МЕТОДИ

Агар сополимерланишнинг бошланғич босқичида $[M_1]$ ва $[M_2]$ ўзгармас катталиклардир деб қабул қилинса, сополимер – ланишнинг умумий тенгламаси (1.29) қуйидаги кўринишга ке – лади:

$$\begin{aligned} [m_1] &= [M_1] \cdot r_1[M_1] + [M_2] \\ [m_2] &= [M_2] \cdot r_2[M_2] + [M_1] \end{aligned} \quad (1.33)$$

Бу тенгламани ўзгартириб, r_2 катталикини r_1 га чизиқли боғланганлигини кўрсатувчи қуйидаги тенгламани ҳосил қиламиз:

$$r_2 = \frac{[M_1^0]}{[M_2^0]} \left\{ \frac{[m_2]}{[m_1]} \left(1 + \frac{[M_1^0]}{[M_2^0]} \cdot r_1 \right) - 1 \right\} \quad (1.34)$$

$[M_1^0], [M_2^0]$ – мономерларнинг дастлабки концентрацияси.

$[m_1], [m_2]$ – M_1 ва M_2 мономерларнинг сополимердаги кон – центрацияси.

$[M^0_1]$, $[M^0_2]$ ва $[m_1]$, $[m_2]$ лар қийматларининг ҳар бир жуфти r_1 ва r_2 координаталар системасида бир тўғри чизиқни беради. Бир қанча тажрибалар учун ҳисоблаб чизилган тўғри чизиқларнинг кесишиш нуқтаси r_1 ва r_2 ларнинг изланаётган қийматларига тўғри келади. Тажрибалардаги баъзи хатолар гуфайли одатда бу тўғри чизиқлар бир нуқтада кесишмай, уч – бурчак ҳосил қилиб кесишади. Учбурчак марказининг координаталари r_1 ва r_2 ларнинг қийматини беради. r_1 ва r_2 ларнинг қийматини топиш учун махсус тажрибалар қўйилади. Бунда ҳосил бўлган сополимернинг миқдори 10% дан ортмаслиги керак.

ФАЙНМАН – РОСС МЕТОДИ

Бу метод сополимерланиш константаларини аниқлашнинг энг содда ва кўп қўлланиладиган усулидир. Сополимерланиш – нинг асосий тенгламаси қуйидаги кўринишга келтирилади:

$$\frac{F(f-1)}{f} = \frac{F^2}{f} \cdot r_1 - r_2 \quad (1.35)$$

бу тенгламада:

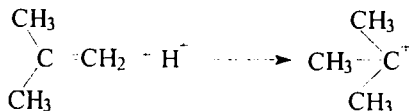
$$F = \frac{[M_1^0]}{[M_2^0]}; \quad f = \frac{[m_1]}{[m_2]}$$

$F(f-1)/f$ нинг F^2/f га боғлиқлиги координаталар системасида тўғри чизиқни беради. Бу тўғри чизиқнинг оғиш бурчаги тангенс r_1 нинг қийматига, ордината ўқидан ажратган кесмаси эса r_2 нинг қийматига тенг.

1.1.3. Ионли полимерланиш

Ионли полимерланиш катализаторлар иштирокида боради. Катализаторларнинг инициаторлардан фарқи шундаки, улар полимерланиш жараёнида сарф бўлмайдилар ва ҳосил бўла – ётган полимер таркибига кирмайдилар. Ионли полимерланиш катион ёки анион ҳосил бўлиши билан боради. Шунинг учун уни катионли ва анионли полимерланишга ажратилади.

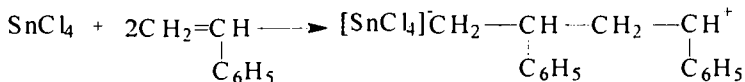
Катионли полимерланиш кислоталар ва Фридель – Крафтс катализаторлари ($AlCl_3$, BF_3 , $SnCl_4$ ва ҳ.к.) иштирокида боради. Бундай катализаторлар электронларнинг кучли акцепторлари ҳисобланади, мономерлар эса катионли полимерланишга киришиши учун электрон – донор хусусиятига эга бўлиши керак. Катионли полимерланишни биринчи бўлиб, 1877 йилда Бутле – ров кузатган эди: у сульфат кислота илгирокисида изобутиленни полимерлашга муваффақ бўлди:



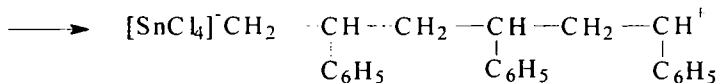
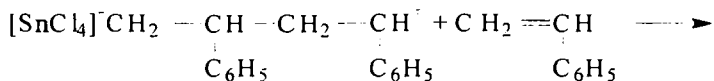
Бунда ҳосил бўлган карбоний катиони полимерланиш учун фаол марказ бўлиб ҳисобланади.

Катионли полимерланиш механизмини стиролнинг SnCl_4 таъсирида полимерланиш мисолида кўриб чиқайлик.

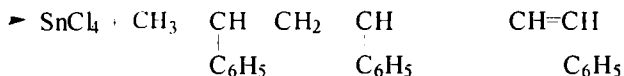
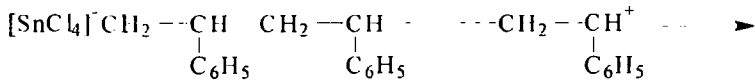
Фаол марказининг пайдо бўлиши:



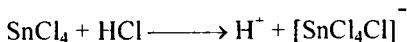
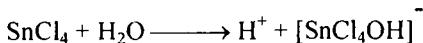
Занжирнинг ўсиши:



Занжирнинг узилиши:

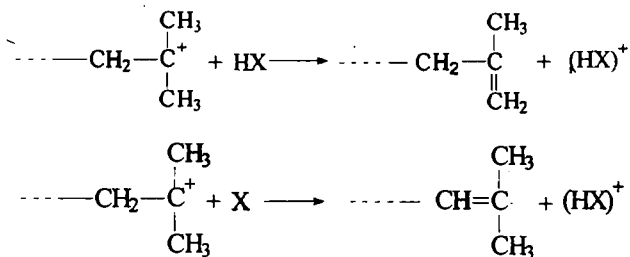


Ионли полимерланишда занжирнинг узилиши мономолекуллар механизми бўйича содир бўлади. Льюис кислоталари таъсирида борадиган катионли полимерланишда сокатализаторлар: сув, протонли кислоталар, спиртлар, эфирлар ва ҳ.к. катта роль ўйнайдилар. Бунда катализаторлар билан сокатализаторларнинг комплекси ҳосил бўлади:



Катионли полимерланишда ҳосил бўлаётган полимернинг молекуляр массасини камайтирувчи занжирнинг узатилиш

реакцияси ҳам содир бўлиши мумкин. Бу ўсаётган макроиондан протоннинг қандайдир бошқа заррачага кўчиши натижасида амалга ошади.



Мономер ва эритувчи молекулалари ёки анион X вазифа – сини бажариши мумкин. Катионли полимерланиш тезлигига эритувчининг табиати кучли таъсир кўрсатади. Эритувчининг диэлектрик доимийлиги ортиши билан катионли полимерланиш тезлиги ортади. Бунинг сабаби шундаки, кўпинча катионли полимерланишининг умумий активланиш энергияси манфий қийматга эга бўлади.

$$E = E_{\text{ин}} + E_p - E_0$$

Занжир ўсишининг активланиш энергияси E_p нинг қиймати 5 ккал/молдан 10 ккал/молгача ўзгариши мумкин.

Элементар реакциялар тезликлари қуйидаги тенгламалар билан ифодаланади:

$$\text{Фаол марказнинг ҳосил бўлиши: } V_{\text{ин}} = K_{\text{ин}} [M][K]$$

$$\text{Занжирнинг ўсиши: } V_p = K_p [M][\cdots - M_n^+]$$

$$\text{Занжирнинг узилиши: } V_0 = K_0 [\cdots - M_n^+]$$

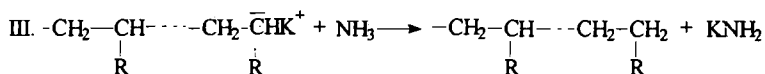
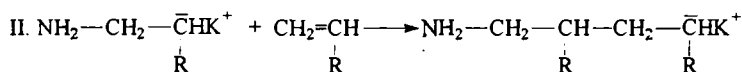
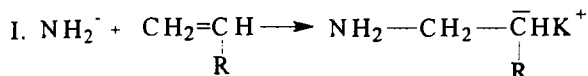
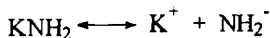
Бу ерда $[\cdots - M_n^+]$ – фаол марказнинг концентрацияси, $[K]$ – катализаторнинг концентрацияси, $[M]$ – мономернинг концентрацияси. Полимерланиш даражаси (\bar{P}) билан мономер концентрацияси орасида қуйидагича боғланиш маълум:

$$\bar{P} = \frac{V}{V_0} = \frac{K_p [M][M_n^+]}{K_0 [\cdots - M_n^+]}; \quad \bar{P} = K' [M]; \quad (1.36)$$

Демак катионли полимерланишда маҳсулотнинг полимер – ланиш даражаси катализаторнинг концентрациясига боғлиқ эмас экан.

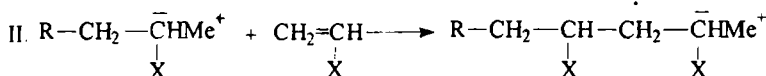
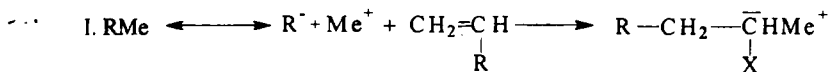
Анионли полимерланиш электрон донор хусусиятига эга бўлган катализаторлар иштирокида боради. Табиийки, бунда мономер электроноакцептор бўлиши керак. Ишқорий металллар ва уларнинг амидлари, металл—органик бирикмалар ҳамда уларнинг эритмалари анион полимерланишда катализатор ва—зифасини ўтайди.

Амидлар таъсиридаги полимерланиш механизмини қуйидаги схема билан ифодалаш мумкин:



Реакция аммиакли эритмада олиб борилгани учун занжирнинг узилиши эритувчи молекуласига узатилиши орқали амалга ошади.

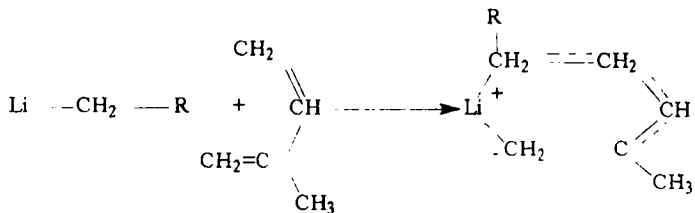
Анионли полимерланиш металлорганик бирикмалар иштирокида қуйидаги схема бўйича боради:



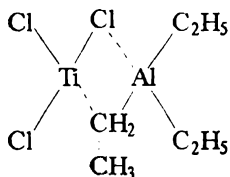
Металлар иштирокида ҳам реакция шунга ўхшаш механизм бўйича боради.

Баъзи ҳолларда анион полимерланишида занжирнинг узилиши ва узатилиши кузатилмайди. Мономернинг ҳаммаси сарфланиб тугагандан кейин ҳам реакция муҳитда фаол марказлар сақланиб қолади. Мономер қўшилганда занжирнинг ўсиши давом этади. Шунинг учун бундай фаол марказлар "жонли занжирлар" деб аталади.

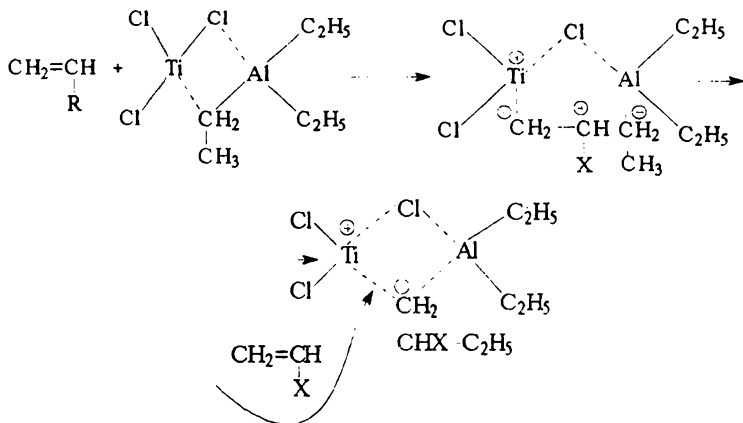
Металлорганик бирикмалар таъсиридаги полимерланишда металл билан мономер координацион боғлар орқали бирикиб, комплекс ҳосил қилиши мумкин. Масалан:



Бундай комплекс таъсирида борадиган полимерланиш анион-координацион полимерланиш дейилади. Ҳозирги вақтда Циглер-Натта комплекс катализаторлари иштирокида борадиган анион-координацион полимерланиш кенг тарқалган. Циглер-Натта катализаторлари таркибига I-III группа металлларининг металлорганик бирикмалари ва IV-VII группа металлларининг хлоридлари киради. Масалан: $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ва TiCl_4 асосидаги катализаторлар қуйидаги структурага эга:



Комплекснинг металл-углерод боғини орасига мономер кириши натижасида фаол марказ ҳосил бўлади:



Бу катализаторлар иштирокида стереорегуляр полимерлар ҳосил бўлгани учун бундай полимерланиш стереорегуляр полимерланиш деб ҳам аталади.

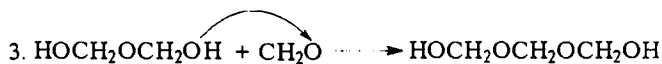
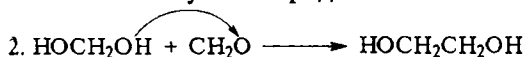
1.1.4. Босқичли полимерланиш

Мономер молекулаларида бирор атом ёки гуруҳнинг би — ридан иккинчисига силжиши натижасида мономер молекула — лари бир — бирига бирикиб, полимер ҳосил қилиши мумкин. Бундай реакциялар босқич — босқич бўлиб боради ва ҳар бир босқичдаги маҳсулот қарорли бўлади. Шунинг учун ҳам бундай полимерланиш реакциясини босқичли полимерланиш ёки миграцион полимерланиш дейилади. Миграция (силжиш) билан содир бўладиган полимерланиш кўп жиҳатидан поликонден — сатланиш реакциясига ўхшаб кетади. Аммо полимерланиш натижасида бирор қуйимолекуляр модда ажралиб чиқмайди ва бошланғич босқичлардаги маҳсулотларни (бимер, тример ва ҳ.к.) амалда ажратиш олиш қийин бўлади.

Масалан: формальдегиддан полимер олинишини кўрайлик. Реакциянинг биринчи босқичида формальдегидга бир молекула сув бирикади.



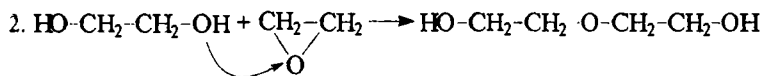
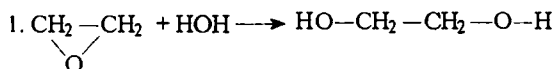
Кейинги босқичларда водород атоми бир молекуладан кейингисига кўчиб боради.



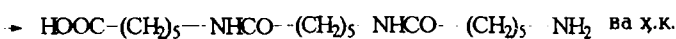
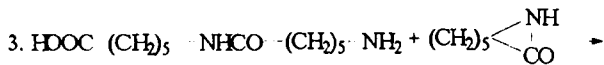
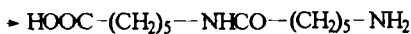
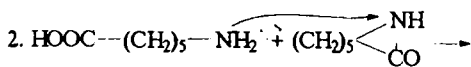
ва ҳ.к.

Реакция қанча кўп вақт олиб борилса, унда ҳосил бўлаётган полимернинг молекуляр массаси шунчалик катта бўлади.

Иккинчи мисол тариқасида этиленоксидни полимерлани — шини ёзиш мумкин:

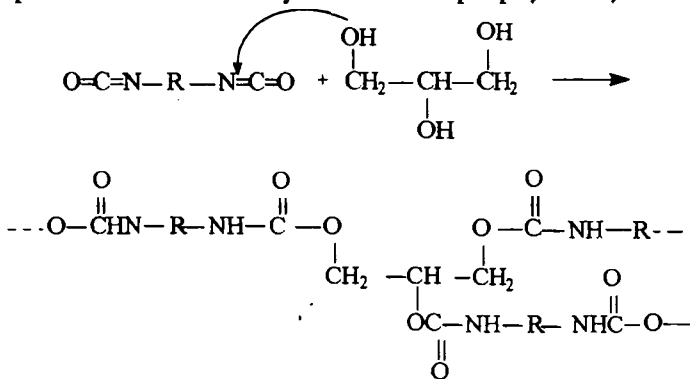


Капролактандан поликапролактан ҳосил қилиш реакцияси ҳам босқичли полимерланишга мисол бўла олиши мумкин. Бу реакцияни бошланиши учун ҳам капролактанга озроқ сув қўшилади. Демак, босқичли полимерланиш реакцияси бошла — ниши учун карбоксил ва аминогруҳлари ҳосил бўлиши керак.



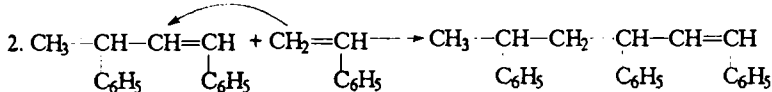
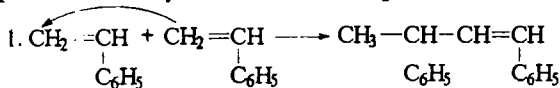
Бу реакцияни ОН гуруҳини силжиши билан ҳам ёзилиши мумкин.

Кўп атомли спиртлар билан диазоцианатлардан ҳам босқичли полимерланиш механизми бўйича полимерлар ҳосил қилинади:



Бунда глицериндаги ОН—гуруҳининг водороди диазоцианат молекуласидаги тўйинмаган азот атомига ўтади. Кислороднинг бўш қолган боғи эса карбоксил гуруҳи билан бирикади.

Босқичли полимерланиш механизми бўйича винил моно—мерлари полимерланиши амалга ошиши мумкин. Масалан, сти—рол ёки изобутиленин полимерланишини шундай ёзиш мумкин.



Ва җ.к.

1.1.5. Полимерланиш реакциясининг амалий усуллари

Амалда полимерланиш реакциясининг олиб бориш усулла – ридан қуйидагилари кўп тарқалган: массада полимерланиш (одатда блок – полимерланиш, деб ҳам юритилади), эритмада полимерланиш, эмульсияда полимерланиш ва ҳатто қаттиқ фазада полимерланиш.

Массада ёки блокда полимерланиш – эритувчи иштирокисиз мономерларни полимерлашдир. Мономер маълум блоklarда (қолипларда) инициатор иштирокида, баъзида инициаторсиз ҳам полимерга айлантирилади. Бундай шароитда полимерла – наётган системанинг қовушқоқлиги ортиб боради, иссиқликни тарқалиши қийинлашиб боради, натижада полимерланиш му – ҳитининг турли жойларида реакция ҳарорати ўзгариб боради. Шунинг учун бу усулда олинadиган полимернинг молекуляр массаси турлича бўлиб, таркибида қолдиқ мономерлар ҳам бўлади.

Эритмада полимерланиш – икки усулда олиб борилади. Биринчи усулда полимерланиш реакцияси ҳам мономер, ҳам полимер эрийдиган эритувчида олиб борилади. Реакция нати – жасида полимернинг тайёр эритмаси ҳосил бўлади. Бундай маҳсулот тўғридан – тўғри ишлатилиши мумкин ёки ундан по – лимер чўктириб ажратилади. Эритувчи парлатилиб, полимер – дан парда ёки маҳсулот ажратиб олиш ҳам мумкин. Иккинчи усулда мономер эрийдиган, лекин полимер эрмайдиган суюқликда полимерланиш реакцияси олиб борилади. Одатда полимер кукун ҳолда ажралиб чиқади. Фильтрланиб, эритув – чидан ювилиб, полимер маҳсулоти олинади. Эритмада поли – мерланиш олиб борилганда ҳароратни бошқариш унча қийи – нчилик туғдирмайди, лекин полимернинг молекуляр массаси унча катта бўлмайди.

Эмульсияда полимерланиш энг кўп тарқалган усул бўлиб, нисбатан паст ҳароратда, катта тезлик билан содир бўлади. Дисперсион муҳит сифатида одатда сув олинади, эмульгатор вазифасини турли совунлар бажариши мумкин. Полимерланиш реакцияси мономер томчиси билан сув орасида, совундан ҳо – сил бўлган мицеллаларда, мономер томчиларида бориши мумкин.

Қаттиқ фазада полимерланиш – қаттиқ ҳолдаги мономер – ларни суюқланиш ҳароратлари яқинида ёки паст ҳароратда қаттиқ ҳолатга ўтган мономерларни суюқланиш ҳароратларида, ҳаттоки ундан пастроқ ҳароратларида олиб борилади.

НАЗОРАТ УЧУН САВОЛЛАР

1. Радикал полимерланиш реакциясининг элементар бос — кичларини ёзиб беринг.
2. Радикал полимерланишни асосий иницирлаш усулларини санаб беринг. Энг кўп тарқалган инициаторларни, ёзинг ва уларни радикалларга парчалана олишини кўрсатинг.
3. Радикал полимерланиш реакциясининг характерли ки — нетик қонуниятларини кўрсатинг.
4. Полимерланиш реакциясини термодинамика нуқтаи на — заридан тушунтириб беринг.
5. Ингибиторлар нима?. Ингибирланиш механизми қандай?
6. Занжирнинг кинетик узунлиги нимани билдиради?
7. «Гель — эффект» нима? Қандай шароитларда ҳосил бўлади?
8. Ионли полимерланиш билан радикал полимерланишни қандай умумий томонлари бор?
9. Ионли полимерланиш реакцияларига катализатор танлаш нимага асосланган?
10. Стереорегуляр полимерларга мисоллар ёзинг.
11. Радикал сополимерланиш реакциясида қандай фактор — лар сополимер таркибига таъсир кўрсатади?
12. Сополимерланиш константаларининг физик маъноси нима?
13. Нима учун сополимерланиш таркиби реакция давомида ўзгариб боради?
14. Сополимерланишнинг композицион хилма — хиллиги нима? Қандай шароитда сополимер таркиби билан дастлабки мономерлар таркиби бир хил бўлади?
15. «О — е» факторлари нимани англатади?

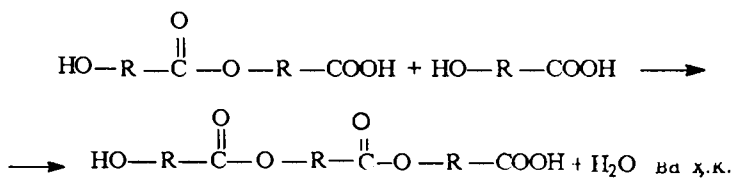
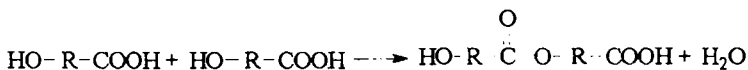
АДАБИЁТЛАР

1. Шур А.М. Высокомолекулярные соединения. М.: «Высшая школа», 1981.
2. Оудиан Дж. Основы химии полимеров М.: «Мир», 1974.
3. Хэм Д. Сополимеризация. М.: «Химия», 1971.
4. Багдасарьян Х.С. Теория радикальной полимеризации. М.: «Наука», 1996.
5. Практикум по высокомолекулярным соединениям». Под.ред. Кабанова В.А. М.: «Химия», 1985.
6. «Практикум по химии и физики полимеров». Под. ред. Куренкова В.Ф. М.: «Химия», 1990.

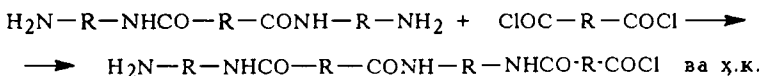
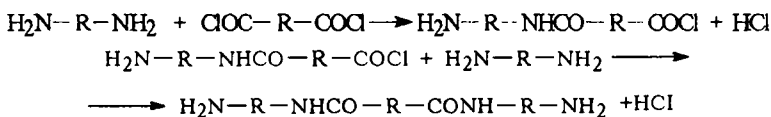
1.2. ПОЛИКОНДЕНСАТЛАНИШ РЕАКЦИЯЛАРИ

Поликонденсатланиш реакцияси деб, таркибида икки ёки undan кўп функционал гуруҳи бўлган мономерларнинг бир-бири билан таъсирланиши ёки полимернинг реакцияон қобилиятли гуруҳлари билан таъсирланиши ҳамда ҳосил бўлган полимерлар макромолекулаларини ўзаро таъсирланиши натижасида юқоримолекуляр моддалар ҳосил бўлишига айтилади. Поликонденсатланиш натижасида макромолекулаларни ҳосил бўлиши учун органик кимёдан маълум бўлган хоҳлаган конденсатланиш ёки бирикиш реакциясидан фойдаланиш мумкин. Лекин бундай реакцияларда мономерларда турли хил ёки бир хил камида икки функционал гуруҳи бўлиши керак. Одатда конденсатланиш реакциялари натижасида полимер билан қўйимолекуляр моддалар ҳам (сув, спирт, аммиак, водород хлорид ва җ.к.) ажралиб чиқади.

Мисол тариқасида полиэтерификацияланиш реакцияларини кўрайлик:



Бу реакция натижасида оксикислоталарни ўзаро таъсирлашиши натижасида сув молекуласи ажралиб чиқади ва реакция давомида полиэфир ҳосил бўлади. Худди шундай диаминлар билан икки асосли кислоталарнинг бихлорангидридлари реакцияга киришса, полиамидлар ҳосил бўлади:



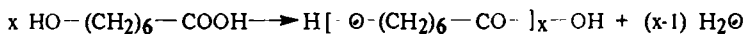
Бу реакцияларда полимерланиш реакцияларидан фарқи ўлароқ, ҳосил бўлган полимерларнинг звенолари мономерларнинг тузилишидан фарқ қилади. Поликонденсатланишнинг иккала ҳолида ҳам реакция натижасида ҳосил бўлган макромолекулаларнинг четки қисмларида функционал гуруҳлар бўлади ва улар занжирни ўсишига қодирдир. Поликонденсатланиш реакциясининг ҳар бир босқичидаги моддалар қарорли бўлиб, уларни ажратиб олиш мумкин. Бу хусусият поликонденсатланиш реакциясининг полимерланишдан асосий фарқларидан биридир.

1.2.1. Поликонденсатланишнинг турлари

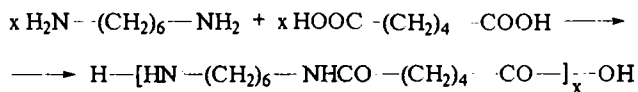
а) поликонденсатланишга фақат бифункционал гуруҳли мономерлар қатнашса, реакция натижасида чизиқсимон тузилишли полимер ҳосил бўлади. Бундай поликонденсатланишга чизиқли поликонденсатланиш дейилади. Юқорида келтирилган полиэфирлар ва полиамидлар олиш реакциялари мисол бўла олади;

б) иккидан ортиқ функционал гуруҳли мономерларни поликонденсатланиши натижасида тармоқланган полимер ҳосил бўлади. Бундай реакцияларга фазовий поликонденсатланиш дейилади. Масалан: глицерин билан фтал кислотасининг поликонденсатланиши натижасида тўрсимон кўринишга эга бўлган полимер ҳосил бўлади;

в) поликонденсатланишга энг камида икки функционал гуруҳ тутган битта мономер учраса, бундай реакцияга гомополиконденсатланиш дейилади. Масалан:

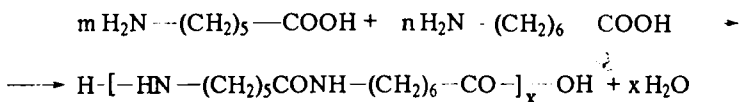


г) таркибида функционал гуруҳ тутган энг камида икки мономер бир-бири билан ўзаро таъсирлашиб полимер ҳосил қилса, бундай реакцияга гетерополиконденсатланиш дейилади. Мисол: гексаметилендиамин билан адипин кислотасининг поликонденсатланиши натижасида нейлон 6,6 олинishi:



д) икки ва ундан кўп бир турли мономерлар поликонденсатланса, бу реакцияга сополиконденсатланиш дейилади.

Масалан: аминокапрон кислотаси билан аминоксант кислота — сини ўзаро реакциялари:

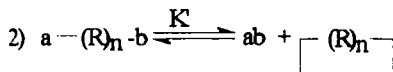
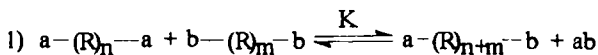


1.2.2. Поликонденсатланиш термодинамикаси

Поликонденсатланиш реакцияси давомида икки хил мувозанатга эришиш мумкин:

1) Ҳосил бўлган қуйимолекуляр модда билан полимер орасида,

2) Полимер билан ҳосил бўлган циклик бирикма орасида.



K' ва K лар — мувозанат константалари. K' — чизиқсимон модда билан циклик бирикмаларнинг термодинамик потенциалларини фарқига боғлиқ.

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 = -RT \ln K' \quad (1.37)$$

ΔG^0 , ΔH^0 ва ΔS^0 лар термодинамик потенциал, энтальпия ва энтропияларнинг стандарт қийматларининг фарқи.

Циклик бирикмани ҳосил бўлиши мономолекуляр, чизиқсимон полимерии ҳосил бўлиши эса бимолекуляр реакцияни турига киради. Шунинг учун концентрация камайганда циклик бирикманинг ҳосил бўлиши кучаяди.

Концентрацияни кўпайиши эса чизиқсимон полимерии ҳосил бўлиш имкониятини оширади.

K ни қийматига қараб поликонденсатланиш мувозанатли ва мувозанатсиз поликонденсатланиш реакцияларига бўлинади. Одатда $K=10-100$ гача қийматларга эга бўлса, полимернинг молекуляр массаси ва реакциянинг унуми мувозанатдаги номерларни концентрациясига боғлиқ бўлади. Бундай реакциялар мувозанатли ёки қайтар поликонденсатланиш дейилади. Агар $K>1000$ бўлса поликонденсатланиш реакцияси мувозанатсиз ёки қайтмас реакция бўлади. Масалан, дихлорангидридларнинг диаминлар билан поликонденсатланишида $K>1015$; қайтар поликонденсатланишда ҳосил бўлган қуйимолекуляр модда билан полимер орасида жуда тез мувозанат ҳосил бўла —

ди. Шунинг учун қайтар поликонденсатланишда полимерии унумини кўпайтириш учун ҳосил бўлаётган қуйимолекуляр моддани реакцион муҳитдан чиқариб турилади.

1.2.3. Поликонденсатланиш кинетикаси

а) чизиқсимон поликонденсатланишда реакциянинг тезлиги сарф бўлаётган компонентларнинг бирортасини концентрациясига боғлиқ бўлади.

$$-\frac{dC_a}{dt} = -\frac{dC_b}{dt} = K \cdot C_k \cdot C_a \cdot C_b = K \cdot C_a \cdot C_b \quad (1.38)$$

K – тезлик константаси, C_k – катализатор концентрацияси. (C_k – ўзгармайди деб қабул қилинади); Агар $C_a = C_b$ бўлса, у ҳолда реакциянинг тезлигига қуйидаги ифодани қосил қиламиз;

$$-\frac{dC}{dt} = KC^2 \text{ интеграллангандан сўнг}$$

$$Kt \cdot C_0 = \frac{q}{1-q} \quad (1.39)$$

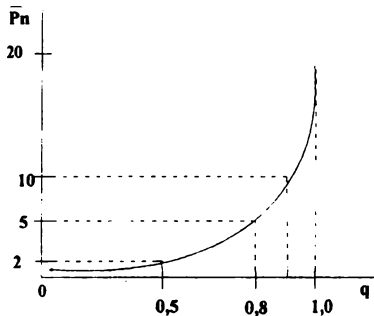
ни ҳосил қиламиз. $q = \frac{C_0 - C}{C_0}$ реакциянинг бориш даражаси, C_0 ,

C эса функционал гуруҳларнинг бошланғич ва жараён давоми – даги концентрацияси.

Қайтар реакция бўлмаганда ҳосил бўлаётган полимернинг ўртача полимерланиш даражаси \bar{P}_n қуйидагича топилади

$$\bar{P}_n = \frac{C_0}{C} = \frac{1}{1-q} = 1 + K C_0 T \quad (1.40)$$

Бу ифодадан кўриниб турибдики, \bar{P}_n қиймати реакция давомида ортиб бориши маълум бўлди.



1.2 – расм. Полимерланиш даражасини реакциянинг бориш даражасига боғлиқлиги.

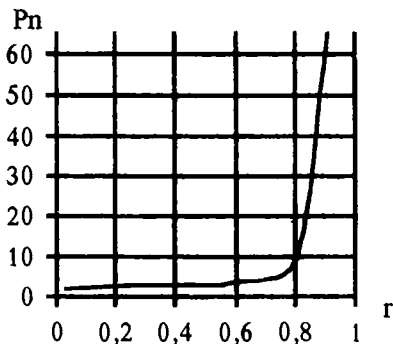
1.2 – расмдан кўриниб турибдики фақат q – нинг қиймати юқори бўлгандагина (0,95) полимернинг молекуляр массаси катта қийматта эга бўлади. Турли хил қўшимча реакциялар ҳам содир бўлгани учун поликонденсатланишда ҳосил бўлаётган полимернинг молекуляр массаси жуда катта қийматта эга бўлмайди

Агар $C_a < C_b$ бўлса у ҳолда \bar{P}_n учун қуйидаги ифода ёзилади:

$$\bar{P}_n = \frac{1+r}{1+r-2rq} \quad (1.41)$$

бу ерда $r = \frac{C_a}{C_b} < 1$.

1.3 – расмда полимернинг молекуляр массасини r ни қийматига боғлиқлиги кўрсатилган. Расмдан кўриниб турибдики, фақат $C_a = C_b$ га яқинлашгандагина молекуляр масса тез орта бошлайди.

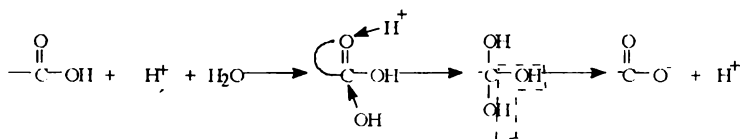


1.3 – расм. Полимернинг молекуляр массасини r га боғлиқлиги.

ПОЛИКОНДЕНСАТЛАНИШ ТЕЗЛИГИ ВА ПОЛИМЕР МОЛЕКУЛЯР МАССАСИГА ҲАРОРАТНИНГ ТАЪСИРИ

Поликонденсатланиш реакциясининг иссиқлик эффекти (8–10 кал) кичик бўлгани учун, реакция ҳарорати полимернинг молекуляр массасига кам таъсир қилади. Лекин ҳарорат оширилиши системани паст температурада эришиш мумкин бўлмаган мувозанат ҳолатига келишини тезлаштиради. Ҳарорат оширилганда, реакцияда ажралиб чиқаётган қуйимолекуляр моддаларни йўқотиш осон бўлади, бу эса поликонденсация мувозанатини юқоримолекуляр моддалар ҳосил бўлиш томо –

нига силжишига олиб келади. Лекин бу ҳарорат специфик таъсири натижаси эмас. Бундай эффектга реакцион аралаш—мага инерт газ юбориш, вакуум ҳосил қилиш ва ҳ.к. орқали ҳам эришиш мумкин. Бироқ ҳарорат оширилганда қисқа вақт ичида энг юқори полимерланиш даражасига эришилади. Амалда реакция бошида мувозанат ҳолатига тезроқ эришиш учун поликонденсатланиш юқорироқ ҳароратда олиб борилади, кейин эса полимернинг молекуляр массасини ошириш учун реакцион аралашма бирмунча совутилади. Амалда поликонденсатланиш реакцияси тезлигини ошириш учун катализаторлардан ҳам фойдаланилади. Кўпчилик ҳолларда (минерал кислоталар, нордон тузлар, органик сульфокислоталар, ишқорлар, металлларнинг галогенидлари) оддий конденсатланиш реакция—ларига қандай катализаторлик қилса, поликонденсатланишда ҳам шундай вазифани ўтайди. Масалан, полиэтерификация реакциясида кучли кислоталар COOH группани протонлаб, фаол ҳолатга келтиради:



Циклик бирикмаларнинг полимерланишига ўхшаш полимерларни циклик структурага ўтишига ҳам катализатор имкон яратади. Температуранинг орғиши мувозанат ҳолатига ва мувозанатдаги полимер молекуляр массасига таъсир қилмайди, балки системанинг мувозанатга келишини тезлаштиради.

1.2.4. Карозерс тенгламаси

Функционал гуруҳларининг сарф бўлиш даражаси поликонденсатланиш реакциясининг тугалланиш даражасини белгилайди. Бу эса аввало мувозанатни полимер ҳосил бўлиш томонга силжишига имкон бермайдиган паст молекуляр моддаларни реакцион муҳитдан яхшилаб чиқариб турилишига боғлиқ. Полимерланиш даражаси X ва реакциянинг тугалланиш даражаси (полимернинг миқдори) P орасида математик боғланиш мавжуд бўлиб, уни Карозерс келтириб чиқарди. Бу боғланиш фақат функционал гуруҳлар эквивалент нисбатда бўлгандагина тўғри натижа беради.

f — битта мономер молекуласига тўғри келадиган функционал гуруҳлар миқдори, N_0 ва N — лар эса реакцион аралаш—

мадаги дастлабки ва охирги молекулалар сони бўлсин. Дастлабки аралашмадаги функционал группаларнинг умумий сони $f \cdot N_0$ га тенг. Ҳар бир конденсатланиш реакциясида битта мономер молекуласи ва 2 та функционал гуруҳ йўқолади. Поликонденсатланиш давомида $N_0 - N$ та молекула сарфланади. Бунда реакцияга киришган группалар сони $2(N_0 - N)$ га тенг бўлади. Поликонденсатланишнинг тугалланиш даражаси P реакцияга киришган группаларнинг қисмини кўрсатади. Демак,

$$P = \frac{2(N_0 - N)}{N_0 f} = \frac{2N_0}{N_0 f} - \frac{2N}{N_0 f} = \frac{2}{f} - \frac{2}{f} \cdot \frac{N}{N_0} \quad (1.42)$$

бўлади.

Агар битта макромолекула ҳосил бўлишида X мономер бирлиги иштирок этса, N та макромолекула ҳосил бўлишида $X \cdot N$ марта кўп мономер молекуласи иштирок этади:

$$N_0 = \bar{X} \cdot N \quad \text{ёки} \quad \frac{1}{\bar{X}} = \frac{N}{N_0} \quad (1.43)$$

\bar{X} қийматини (1.42) тенгламага қўйиб, Карозерс тенглама — сини ҳосил қиламиз:

$$\bar{P} = \frac{2}{f} - \frac{2}{\bar{X} \cdot f} \quad (1.44)$$

\bar{X} ни ўртача полимерланиш даражаси деб, уни Карозерс тенгламасидан топамиз:

$$\bar{X} = \frac{2}{2 - P f} \quad (1.45)$$

Бу ифодадан поликонденсатланиш реакцияси қанча охиригача борса, полимерланиш даражаси шунча юқори бўлиши кўриниб турибди. Реакциянинг тугалланиш даражаси уни олиб бориш вақти билан аниқланганлиги учун макромолекулаларнинг узунлиги поликонденсатланиш муддати узайиши билан ортади. Карозерс тенгламасини қуйидаги мисолларда кўриб чиқайлик:

1) Мономерлар биттадан функционал гуруҳ тутган ва реакция тўла ($f=1$, $P=1$) кетган бўлсин. Бу f ва P ларнинг қийматларини Карозерс тенгламасига қўйиб, қуйидагини топамиз;

$$\bar{X} = \frac{1}{2 - 1 \cdot 1} = 2$$

Демак, мономерда фақат битта функционал гуруҳ бўлса, реакция 100 % кетса ҳам юқоримолекуляр бирикма ҳосил бўлмас экан.

2) Эквимолекуляр миқдордаги бифункционал мономерлар орасидаги реакция маълумки.

$$f = \frac{2+2}{2} = 2 \text{ бўлади} \quad p = \frac{2}{f} - \frac{2}{Xf} = 1 - \frac{1}{X} \text{ ёки} \quad X = \frac{1}{1-p}$$

Масалан, полимерланиш даражаси 10 га тенг бўлиши учун реакциянинг тугалланиш даражаси 90% бўлиши керак, фақат реакция 99,8 фоиз борганда, $P=(1-1/500)$ полимерланиш молекуляр массаси 500 га етади.

Бундан кўриниб турибдики, юқоримолекуляр бирикмаларни ҳосил бўлиши учун амалда реакцияни охиригача олиб боришга ҳаракат қилиш керак.

3) 3 моль бифункционалли мономерни 2 моль уч функцио—налли бирикмалар билан реакцияси

$$\text{Бундай ҳол учун: } f = \frac{3 \cdot 2 + 2 \cdot 3}{5} = 2,4 \text{ бўлади. Агар } \bar{X} \rightarrow \infty,$$

яъни полимерланиш даражаси жуда катга қийматга эга бўлса

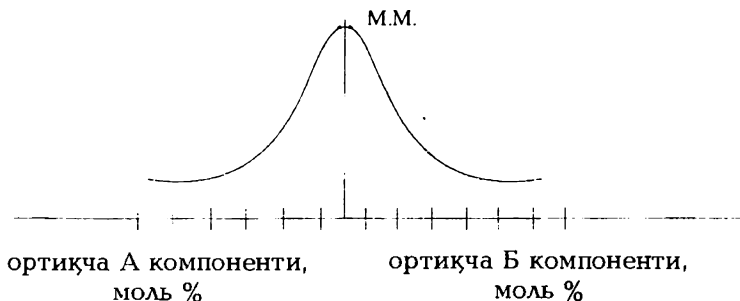
$$\text{ҳам } p = \frac{2}{f} - \frac{2}{Xf} = \frac{2}{2,4} - 0 = 0,83$$

Шундай қилиб, агар макромолекула ҳосил бўлишида чексиз кўп миқдорда мономер қолдиқлари қатнашганда ҳам назарий жиҳатдан ҳамма функционал гуруҳларни реакцияга қатнаши—ши мумкин эмас. Физик маъно жиҳатдан, мономерда функ—ционал гуруҳларининг сони иккидан кўп бўлган ҳолда уч ўлчамли "чексиз катга" макромолекула ҳосил бўлади. Бу мак—ромолекула билан ҳосил бўлгунча бир—биридан ўзининг фа—зовий жойланиши туфайли изолирланган ва реакцияга кири—шиб "улгурмаган" озод ҳолдаги функционал гуруҳлар боғланган ҳолда бўлади. Бундай озод функционал гуруҳларни боғлаш учун бу типдаги полимерларни олишда реакцион аралашмага бироз миқдорда монофункционал гуруҳли бирикмалар қўши—лади. Изоляцияланган макромолекулаларга монофункционал гуруҳли молекула осон диффузияланади ва улар билан реак—цияга киришади.

Карозерс формуласи полимер полидисперслигини, бош—ланғич реакцион аралашмадаги мономерлар нисбати каби по—ликонденсатланиш жараёнидаги айрим ҳолатларни ҳисобга олмайди.

Амалда кўпроқ ўзида бир хил турдаги функционал гуруҳ туган иккита ҳар хил мономерларни гетерополиконденсатла—

ниши олиб борилади. Бундай ҳолларда мономерларнинг ўзаро миқдорий нисбати катта аҳамиятга эга, чунки оддий шароитда поликонденсатланиш вақтида биринчи мономер тугаса, иккинчи мономернинг бир хил функционал гуруҳлари ўзаро реакцияга киришмайди ва полимер занжири ўсишдан тўхтайди. Демак, мономерлар эквивалент миқдорларда олинганда энг яхши шароит вужудга келади ва натижада энг юқори молекуляр бирикмалар ҳосил бўлади. Буни 1.4 – расмда кўрсатиш мумкин:



1.4 – расм. Ортиқча олинган мономерларнинг поликонденсатланиш реакциясида полимерлар молекуляр массасига таъсири.

В.В.Коршак ва В.В.Голубевларнинг кўрсатишича, агар компонентлардан бирининг миқдори 0,09 фоизга ортиқ бўлса, ҳосил бўлаётган полимернинг молекуляр массаси 10 марта камаяди. Худди шундай ҳолатни бошқа мувозанатли поликонденсатланиш реакцияларида ҳам кузатиш мумкин. Бундай реакцияларни изчил кузатиш натижасида Коршак полимернинг молекуляр массаси ва бирор мономернинг моль % да ортиқчалиги (q) орасида миқдорий боғланиш борлигини аниқлаб, функционал гуруҳларнинг нозквивалентлик қоидасини яратди.

$$M = \frac{100}{q} (M_a + M_b - 2M_{ab}) + M_b \quad (1.46)$$

бу ерда M_a, M_b ва M_{ab} лар ортиқча олинган компонентлар ва реакцияда ҳосил бўлган қўшимча моддаларнинг молекуляр массаси.

Мувозанатли поликонденсатланишда алмашинув процессларининг боришига қарамасдан ҳосил бўлган макромолекула ўлчами нозквивалентлик қоидаси ёрдамида аниқланади. Агар бир мономернинг моллар сони n , бошқасики эса m бўлиб, $m > n$

бўлса, бундай ҳолда полимерланиш даражаси системадаги кам миқдорда олинган мономерларнинг моллар сонини ортиқча олинган мономерларнинг моллар сонига бўлган нисбати билан белгиланади:

$$\bar{X} = \frac{n}{m - n} \quad (1.47)$$

Агар системага функционал гуруҳлардан бирортаси билан ўзаро таъсирида бўла оладиган монофункционал гуруҳ кири тилса, у функционал гуруҳни қуршаб олиши натижасида поликонденсатланиш жараёнини тўхтатади. Қачонки бир хил турдаги функционал гуруҳлар сарфланиб бўлсагина, у реакция тўхтайдди. Бу вақтда иккинчи турдаги функционал гуруҳларнинг ортиқчаси системага киритилган монофункционал бирикманинг миқдорига эквивалент бўлади.

Полимерланиш даражасининг X қиймати 1 моль монофункционал бирикмага тўғри келадиган бифункционал бирикмаларнинг ўзаро нисбати орқали аниқланади:

$$\bar{X} = \frac{n}{m}$$

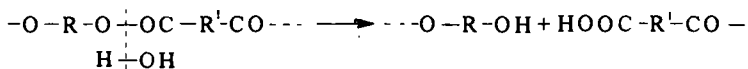
Масалан, агар аминоксант кислотасини 1 моль % мой кислотаси иштирокида поликонденсатланишида полимерланиш даражаси 100 га тенг бўлган, полимер ҳосил бўлса, 2% моль фоиз миқдорда мой кислотаси иштирок этганда, максимал полимерланиш даражаси 50 га тенг бўлади. Поликонденсатланишда полимернинг молекуляр массасини монофункционал бирикмаларни қўшиш йўли билан бошқариш мумкин.

Олигомерлар олишда фойдаланиладиган реакцияга қобилиятли бундай монофункционал бирикмалар молекуляр массани бошқариш учун стабилизаторлар дейилади.

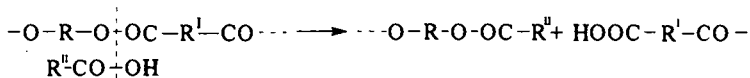
1.2.5. Поликонденсатланишнинг деструктив реакциялари

Поликонденсатланиш реакцияларида ажралиб чиқаётган оддий моддалар таъсирида деструкция реакцияси содир бўлади. Поликонденсатланишда бўладиган деструкция реакциялари В.В.Коршак томонидан мукамал ўрганилди. Деструкция реакцияларининг энг кўп учрайдигани гидролиздир. Полимерларнинг гидролизга мойиллиги полимер таркибига кирган функционал гуруҳлар ва боғларнинг табиати орқали аниқланади. Полимердаги ён функционал гуруҳларнинг гидролизи

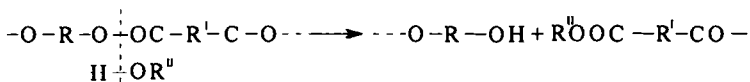
натижасида полимернинг химиявий таркиби ўзгаради. Гидролиз вақтида асосий молекуляр занжир таркибидаги боғлар деструкция жараёнига учрайди ва полимернинг молекуляр массаси камайиб кетади. Полиацеталлар, мураккаб эфирлар ва полиамидлар осон гидролизланади:



Кислота таъсирида ацидолиз реакцияси кетади:

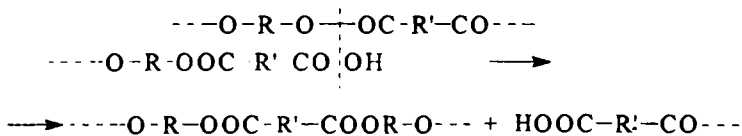


Спирт таъсирида эса алкаголиз содир бўлади:

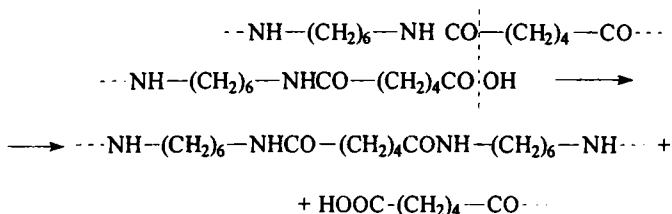


Бу реакциялар натижасида эфир боғларининг ва озод функционал гуруҳлар сонларининг йиғиндиси ўзгармайди, лекин полиэфирнинг ўртacha молекуляр массаси камаёди.

Полиэфирлар олинишида ичкимолекуляр перэтерификацияланиш реакциялари ҳам содир бўлиши мумкин. Бунда полиэфирларнинг ўртacha молекуляр массаси ўзгармаса ҳам макромолекулаларнинг молекуляр массаси бўйича тақсимланиши ўзгаради:

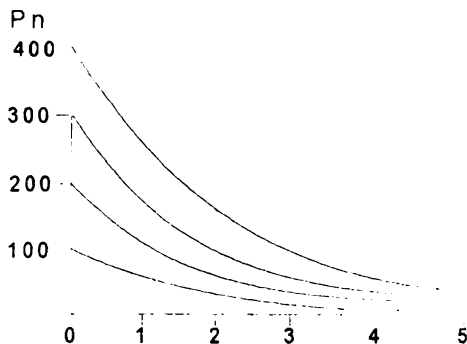


Полиамидлар олинишида эса переамидирланиш реакцияси бориши мумкин:



Аналогик реакциялар фенол формальдегид смолаларини синтез қилишда ҳам, масалан фенол таъсирида бориши мумкин.

В.В.Коршак полиэфирларнинг ацидолиз ва алкоголизи ҳамда полиамидларнинг ацидолиз, аминолиз жараёнларининг кинетикасини текшириб, деструкция натижасида молекуляр массанинг камайиш тезлиги, полимернинг дастлабки ўртача молекуляр массасига боғлиқлигини аниқлади. Бир хил шаро – итда молекуляр массаси катта бўлган полимер молекуляр массаси кичик бўлган полимерга қараганда тезроқ деструк – цияга учрайди. Ҳар битта макромолекулага тўғри келадиган узилган боғлар сони полимернинг молекуляр массаси ортиши билан ортиб боради, яъни юқорида молекуляр массага эга бўлган полимер деструкцияланганида унинг молекуляр массаси кескин камайиши кузатилади (1.5. – расм).



1.5–расм. Турли хил полимерларнинг даража – сига эга бўлган полимер – ларнинг деструкцияси.

Деструкция ижрочининг
концентрацияси, моль %

Шунингдек, полимернинг тўла деструкцияланиши учун кетган вақт полимер гомологик қаторларининг ҳамма фрак – цияларида бир хил бўлади, у узилган боғ сонларининг йигиндиси билан аниқланади. Шунинг учун деструкцияланиш жараёнининг боришига полимер структураси таъсир қилмаса, деструкция полимернинг полидисперслик даражасининг ка – майиши билан содир бўлади. Бундай ҳолат жуда кўп тажриба – лар асосида тасдиқланган.

1.2.6. Поликонденсатланишнинг амалий усуллари

Поликонденсатланиш реакциясини мономерларнинг суяқ – лантирилган ҳолатида, эритмасида, фазаларга ажралиш чега – расида (фазалараро поликонденсация) ҳамда қаттиқ ҳолатида олиб бориш мумкин.

Мономерларнинг суюқлантирилган ҳолатида поликонденсатланиш реакцияси $200 - 220^{\circ}\text{C}$ да, ҳатто ундан юқори ҳароратларда олиб борилади. Бунда деструкция жараёнини минимал даражага келтириш учун кўпинча реакция инерт газ атмосфера-сида ёки юқори вакуумда олиб борилади. Юқори вакуумдан фойдаланилганда реакцияда ажралиб чиқадиган паст молекуляр моддаларни осонлик билан йўқотиш ва мувозанатли полимер ҳосил бўлиш томонига силжитиш имконияти вужудга келади. Бу усулнинг афзаллиги шундаки, эритувчи қатнашмайди ва полимер тез ҳосил бўлади. Бироқ химиявий жиҳатдан суюқланган полимерларни юқори ҳароратда парчаланиши мумкинлиги туфайли бу усулдан фойдаланиш анча чегаралангандир. Лекин полиэфир ва полиамидларни олишда суюқлантирилган ҳолатдаги поликонденсатланиш усули кенг қўлланилади.

Эритмада поликонденсатланишни олиб бориш усулида реакция нисбатан юмшоқроқ шароитда боради. Буни эса афзаллиги бор, чунки юқори ҳароратда полимерларни олишда полимер ва мономерлар деструкцияланиши мумкин. Бундан ташқари, поликонденсатланиш эритмада олиб борилганда паст молекуляр маҳсулотларни реакция муҳитидан чиқариш осонлашади ва иссиқлик узатиш яхшиланади. Эритмада олинган поликонденсацион маҳсулотдан бевосита парда ва тола тайёрлаш мумкин.

Фазалараро поликонденсатланиш иккита бир-бирига аралашмайдиган суюқликлар ёки газ ва суюқлик чегарасида содир бўлади.

Фазалараро поликонденсатланиш — гетероген қайтмас жараён бўлиб, унинг тезлиги реагентнинг фазалар оралиғидаги сиртга диффузияланиши билан характерланади.

Иккита бир-бирида аралашмайдиган суюқликлар чегарасидаги поликонденсатланиш тўлароқ ўрганилган. Бошланғич реагентлар поликонденсатланишни олиб бориш учун бир-бирида аралашмайдиган алоҳида иккита суюқликда эритилади. Улар қўшилганда фазаларга ажралиш чегарасида эритмадаги мономер молекулаларининг ўзаро учрашиши натижасида полимер ҳосил бўлади. Реакцияга киришувчи моддалар молекулалари тўлароқ учрашиши учун, одатда фазалар аралаштирилади. Фазалар ажралиш чегарасида (масалан, полиамид ёки полиуретанларни) юпқа полимер пардаси ҳосил бўлади, агар бу пардани олиб ташланса, яна янги парда ҳосил бўлади. Шундай

қилиб, ҳосил бўлган полимерни тўхтовсиз олиб туриш орқали мономерларнинг ҳаммасини полимерга тўла айлантириш мумкин. Реакцион қобилияти энг кучли бўлган мономерлар (дикарбон кислоталарнинг дихлорангидридлари, бисфеноллар, диаминлар)дан фазаларо поликонденсатланишда фойдаланилса, мақсадга мувофиқ бўлади, чунки бунда реагентларни контакташ вақти анча қисқаради. Бундан ташқари, реакция қобилияти кучли мономерлар паст ҳароратда фазаларо поликонденсатланишни амалга оширишга имкон яратади ва амалий жиҳатдан қўшимча реакциялар кетмайди. Одатда фазаларо поликонденсатланиш уй ҳароратида олиб борилади. Фазаларо поликонденсатланиш механизми яхши ўрганилмаган, шунинг учун поликонденсатланишни олиб бориш шароити эмирик йўл билан аниқланади. Фазаларо поликонденсатланишнинг афзаллиги реакция тезлигининг катталиги ва ҳароратининг пастлигидадир. Бундан ташқари, бу усул реагентларни юқори даражада тозалашни талаб қилмайди. Бошқа усуллар билан полимерларни синтезлаш қийин бўлган ҳолларда фазаларо поликонденсатланиш усулидан фойдаланиш мақсадга мувофиқдир.

Мономерларнинг суюқланиш ҳароратларига яқин ҳароратларда қаттиқ фазада поликонденсатланиш реакциялари юқори тезлик билан кетади, айниқса ҳарорат мономерларнинг суюқланиш ҳароратларига яқинлашган сари реакция тезлиги кескин ортиб кетади. Одатда қаттиқ фазада поликонденсатланиш кукун ҳолидаги чизиқли мономерларни ёки ундан тайёрланган пардани қиздириш орқали олиб борилади.

Суюқланиш ҳароратида парчаланиб кетадиган мономерлардан полимерлар олишда қаттиқ фазада поликонденсатланишдан фойдаланиш катта аҳамиятга эга.

HAZOPAT YCHYH CAVOЛЛAP

1. Поликонденсацияланиш ва полимерланиш реакцияларининг асосий фарқлари.
2. Поликонденсатланиш реакциясининг йўналиши қандай мезонларга боғлиқ?
3. Мувозанатли ва мувозанатсиз поликонденсатланиш тушунчалари
4. Корпакнинг нозквивалентсизлик қондаси.
5. Карозерс тенгламаларининг аҳамияти.

6. Поликонденсатланиш реакциясида қандай деструктив реакциялар мавжуд? Уларни ёзинг.
7. Поликонденсатланиш реакциясига ҳароратнинг таъсири қандай?
8. Энг кўп тарқалган поликонденсатцион полимерларни олинишини ёзинг.
9. Босқичли (миграцион) полимерланиш ва унинг поликонденсатланишдан фарқи.
10. Поликонденсатланиш реакциясида полимернинг мол. массаси нималарга боғлиқ?

АДАБИЁТЛАР

1. **Шур А.М.** Высокомолекулярные соединения. М.: Химия, 1976.
2. **Стрепихеев А.А., Деревицкая В.А.** «Основы «химии высокомолекулярных соединений» М.: «Химия», 1976.
3. **Кулезнев В.Н., Шершнев В.А.** Химия и физика полимеров М.: Высшая школа, 1988.
4. **Соколов А.Б.** Поликонденсационный метод синтеза полимеров. М.: «Химия», 1958.
5. **Коршак В.В., Виноградова С.В.** Равновесная поликонденсация. М.: «Наука», 1969.

АМАЛИЙ МАШҒУЛОТЛАР

Полимерлар синтези бўйича бажариладиган амалий ишлар уч қисмга бўлинган: полимерланиш, сополимерланиш ва поликонденсатланиш реакциялари. Ҳар бир талаба шу қисмларда келтирилган вазифалардан бирортасини бажаради. Юлдузча билан белгиланган ишлар эса махсус практикумга мўлжалланган.

ПОЛИМЕРЛАНИШ РЕАКЦИЯЛАРИ

Радикал полимерланиш реакциясининг кинетикаси кўпинча дилатометрик усулда ўрганилади. Дилатометрия усулининг асосида полимерланиш реакцияси давомида реакцион ара-лашманинг ҳажмини камайиши ётади. Ҳажмнинг камайишини ўлчаш орқали ҳосил бўлаётган полимернинг миқдорини ва полимерланиш реакциясининг тезлигини ўлчаш мумкин.

ДИЛАТОМЕТРДА ИШЛАШ МЕТОДИКАСИ

1.6—расмда дилатометрнинг умумий кўриниши тасвирланган. Дилатометр полимерланиш жараёни борадиган резервуар ва капиллярдан иборат бўлиб, катетометр ёки горизонтал микроскоп ёрдамида капиллярдаги суюқлик сатҳини пасайиши, яъни системанинг сиқилиши аниқланади.



1.6—расм. Полимерланиш кинетикасини ўрганишда ишлатиладиган дилатометр.

Бунинг учун аввало дилатометрнинг капиллярини радиуси ўлчанади. Қуруқ дилатометрда игнали шприц орқали (ёки капиллярли воронка орқали) дўстиланган сувни пастки резервуардан 1 см. ча юқорироқ сатҳгача қуйилади. Сувнинг бу сатҳи белгиланиб олинади ва дилатометр аналитик тарозида тортиб олинади. Сўнгра дилатометрга капиллярнинг тепароқ қисми тўлгунча яна сув қуйилади, бунинг ҳам сатҳи белгиланиб олингач, дилатометр яна тарозида тортилади. Сувнинг икки сатҳи орасидаги масофа ўлчаниб, капиллярнинг радиуси топилади. Дилатометрнинг радиуси топилгач, сувни тўкиб ташлаб, уни қуритилади ва тарозида оғирлиги тортиб олинади.

Дилатометрии мономер билан тўлдириш ва унинг дастлабки ҳажмини аниқлашни қуйидагича амалга ошириш мумкин. Дастлаб, бўш дилатометрии, кейин мономер ёки унинг эрит-маси билан тўлдирилган дилатометрии оғирлиги аниқланади. Дилатометрии тўлдириш резервуарни суюқ азот ёрдамида со-вутуши ёки капилляр воронкачалар ёрдамида бажарилади. Тўлдирилган дилатометрдаги суюқлик мениски капилляр те-пасидан 2–3 см пастда туриши керак. Тўлдирилган дилатометр термостатга ўрнатилади ва 10 мин. ўтгач катетометр ёрдамида суюқлик сатхи белгиланади. Суюқлик ҳажмининг камайиши вақти–вақти билан (1–2 мин.да) 20–30 мин. давомида ўлчаб борилади.

Мономернинг полимерга айланиши фоиз миқдори қуйидаги ифода билан аниқланади.

$$\bar{X} = \frac{\Delta V}{VK} \cdot 100$$

бунда: ΔV – реакция системанинг ҳажмининг ўзгариши,

$$\Delta V = \pi r^2 \Delta h \quad (r - \text{дилатометр капилляри радиуси})$$

V – реакция системанинг дастлабки ҳажми, см^3 . (тажриба ҳароратида)

K – контракция фактори (полимер ва мономернинг зич-ликларини фарқидан келиб чиқади.)

$$K = \frac{V_{\text{сол. (мон)}} - V_{\text{сол. (п)}}}{V_{\text{сол. (мон)}}} = \frac{d_n - d_m}{d_n}$$

$V_{\text{сол. (м)}}$, $V_{\text{сол. (п)}}$ – мономер ва полимерларнинг солиштирма ҳажмлари; d_n , d_m – полимер ва мономернинг зичлиги.

Полимерланиш реакциясининг тезлиги қуйидаги ифода орқали ҳисобланади.

$$V_p = \frac{\Delta V}{V(V_{\text{сол. (мон)}} - V_{\text{сол. (п)}})} \cdot \frac{1}{m \cdot \Delta t}$$

бунда m – мономернинг молекуляр массаси;

Δt – ҳажмнинг ΔV га ўзгариши учун кетган вақт.

Кўпинча дилатометрни тўлғизаётганда реакция аралаш-манинг ҳажми уй ҳароратида ўлчанади, реакция шароитига келтириш учун мономернинг термик кенгайишини эътиборга олиб тузатма киритилади.

$$K^* = K[1 + \alpha_m (T_1 - T_2)]$$

K^* – тузатилган контракция фактори;

α_m – мономернинг термик кенгайиш коэффициенти;

T_1 , T_2 – тажриба ва мономернинг ҳажмини ўлчашдаги ҳа- роратлар.

Мисол тариқасида метилметакрилатнинг полимерланишини кўриб чиқайлик. (полимерланиш 60°C да, V=1мл)

Δt , соат	контракция, мл.	полимер миқдори, %.
0,35	0,003	1,21
0,75	0,010	4,05
1,55	0,021	8,50
2,15	0,030	12,1

Δt ни минутда ўлчаш амалда қулайроқ.

Полимер унумини ҳисоблаш, $\Delta t=2,15$ соат учун:

$$X = \frac{0,030 \cdot 100}{1,00 \cdot \frac{1,115 - 0,8399}{1,115}} = \frac{0,030 \cdot 100}{1,00 \cdot 0,2468} = 12,1\%$$

Шу ҳол учун полимерланиш реакциясининг тезлиги қуйи — дагича ҳисобланади:

$$V_p = \frac{\Delta V}{V \cdot (V_{\text{сол}(M)} - V_{\text{сол}(П)}) \cdot m \cdot \Delta t} = \frac{0,030}{1,00 \cdot (1,115 - 0,8399) \cdot 100 \cdot 2,15} = 0,506 \cdot 10^{-3} \text{ моль / мл} \cdot \text{соат} = 0,506 \text{ моль / л} \cdot \text{соат} = 1,4 \cdot 10^{-4} \text{ моль / л} \cdot \text{сек}$$

Жадвал 1.1 да метилметакрилат учун K ва K* қийматлари келтирилган.

Жадвал 1.1

Метилметакрилат учун K ва K* факторларининг қийматлари

t°C	V _{сол.(M)}	V _{сол.(П)}	K	K*
20	1,063	0,8203	0,2252	0,2282
40	1,089	0,8304	0,2379	0,2440
60	1.115	0,8399	0,2468	0,2594
80	1.141	0,8497	0,2552	0,2750

Баъзи бир мономерлар учун бундай қийматлар китобнинг иловасида келтирилган.

1.1 – ИШ. МЕТИЛМЕТАКРИЛАТНИНГ ИНИЦИАТОРНИ ТУРЛИ КОНЦЕНТРАЦИЯЛАРИДА ПОЛИМЕРЛАНИШИ

Ишдан мақсад. Метилметакрилатнинг полимерланиш тез – лигига инициатор миқдорини таъсирини ўрганиш ва реакциянинг инициатор бўйича тартибини топиш.

Реактивлар: Метилметакрилат, бензоил пероксиди, бидистиллат, инерт газ.

Жиҳозлар: Дилатометр, шприц, термостат, шлифли колба (50 мл), катетометр, секундомер, шпатель, соат шишаси.

Ишнинг бажарилиши: Учта колбачада 15 мл. дан бензоил пероксиднинг метилметакрилатдаги 0,2; 0,5; 0,7 % ли эритмалари тайёрлаб олинади. Сўнгра дилатометриини инерт газ билан пуфлаб олгач, узун игнали шприц орқали эритмалардан биринчисини дилатометрнинг капиллярини пастки қисмигача қуйилади. Дилатометриини энди мономер эритмаси билан бирга тортилади ва 70° ли термостатга ўрнатилиб, 5 минутдан кейин капиллярдаги суюқлик сатҳи ўлчанади (h_0), секундомерни юргизиб, ҳар 2 – 3 минутда суюқликни сатҳининг ўзгариши ёзиб борилади. Катетометр ёрдамида суюқлик сатҳини ўзгариши 30 минут чамасида давом эттирилади. Шундай ишни қолган эритмалар билан ҳам бажарилади. Олинган натижалар қуйидаги жадвалга ёзиб борилади.

Жадвал

Инициаторнинг концентрацияси моль/л	Полимерланиш вакоти t, мин	$ht = h_t - h_0$	Δh	ΔV см ³	Полимер унуми, %

Инициаторнинг концентрацияси қуйидаги ифода билан ҳисобланади:

$$[I] = \frac{g \cdot 1000}{V_m \cdot M_u}; \quad \text{моль/л}$$

g – инициаторнинг миқдори, г,

M_u – инициаторнинг молекуляр массаси.

V_m – мономернинг дилатометрдаги ҳажми.

$$V_m = \frac{g_m}{d_m t^0}; \quad \text{см}^3$$

g_m – мономернинг оғирлиги, г.

$d_m t^0$ – мономернинг реакция шароитидаги зичлиги.

Ҳисоблаш натижаларидан фойдаланиб, уч хил эритмадаги полимернинг унумини вақт ўтиши билан ўзгариш графигини чизилади.

Графикдан вақт бирлигида полимернинг унуми X ҳисоб – ланиб, полимерланишнинг тезлиги топилади.

$$V = \frac{X \cdot d_m \cdot 1000}{t \cdot M_m \cdot 60 \cdot 100}; \quad \text{мл} / \text{л} \cdot \text{сек}$$

t – реакция вақти, мин. M_m – мономернинг молекуляр массаси, X – t вақтдаги полимер унуми, %.

Олинган натижалардан $\lg V - \lg [I]$ координаталарида график чизиб, ҳосил бўлган чизиқнинг $\lg \alpha$ сидан инициатор бўйича тартиби топилади.

1.2 – ИШ. МОНОМЕР КОНЦЕНТРАЦИЯСИНИНГ ПОЛИМЕРЛАНИШ ТЕЗЛИГИГА ТАЪСИРИ

Ишдан мақсад: Винил мономерини (масалан, стирол) эрит – мада полимерланишини ўрганиш ва полимерланиш реакция – сини мономер бўйича тартибини аниқлаш.

Реактивлар: Стирол (ёки бошқа мономер), инициатор (азо – изомой кислотасининг динитрили), эритувчи (CCl_4 ёки бошқа эритувчи).

Жиҳозлар: Дилатометр (1–2 мл ҳажмли) – 3 дона, Дьюар колбаси ёки узун капиллярли воронка, катетометр, секундомер, пробиркалар.

Ишнинг бажарилиши: Учта пробиркада 0,0075 г.дан ини – циатор солинади ва устига 1 мл.дан стирол (ёки бошқа моно – мер) қуйилади. Мономер миқдори кўпроқ олинadиган бўлса, инициаторнинг оғирлиги мономерга нисбатан 0,5 % ни ташкил этиши керак. Кейин пробиркалар номерланиб, уларга ҳар хил миқдорда эритувчи (масалан, CCl_4) қуйилади. Мономер 1 мл.дан олинган бўлса, эритувчи 0,5; 1,0 ва 2,0 мл.дан қўшилади. Қуруқ дилатометрларни тартиб олиб, унга эритмаларни қуйи – лади. Сўнгра берилган ҳароратда термостатда юқорида баён этилган усулда полимерланишни кинетикаси ҳар бир эритма

учун ўрганилади. Мономернинг концентрацияси қуйидагича топилади:

$$[M] = \frac{g \cdot 1000}{M \cdot V} : \text{ моль / л}$$

g – мономер оғирлиги, г.; M – мономернинг молекуляр массаси; V – эритманинг ҳажми, мл.

Кузатиш натижалар қуйидаги жадвалга ёзилади:

Эритманинг кон – центрацияси моль/л	Вақт t , мин	h	Δh	ΔV см ³	X %

Жадвалдаги натижалар асосида полимерланиш тезлиги V ҳисобланади ва $\lg V$ нинг $\lg[M]$ га боғлиқлик графиги чизилади. $\lg V = \lg K + m \lg[M]$ тенгласидан m нинг қиймати топилади. Бу реакциянинг мономер бўйича тартибидир.

1.3 – ИШ. БУТИЛМЕТАКРИЛАТНИНГ РАДИКАЛ ПОЛИМЕР – ЛАНИШИДА ИНИЦИРЛАШ ТЕЗЛИГИНИ АНИҚЛАШ

Ишдан мақсад: Ингибитор ёрдамида бутилметакрилат учун иницирланиш тезлиги ($V_{ин}$) ни аниқлаш.

Реактивлар: Ингибитор – 2,2°, 6,6° – тетраметил – 4 – оксипи перидил – N – оксил (танан), бутилметакрилат, инициатор (Азоизомой кислотасининг динитрили) (АИМК).

Жиҳозлар: Дилатометрлар (3 дона), термостат, катетометр, секундомер, пробиркалар, шишечкалар.

Ишнинг бажарилиши: Учта пробирканинг ҳар бирига 0,01 г. (атрофида) дан АИМК солиниб, уларни 2 мл.дан бутилметак – рилатда эритилади. Иккинчи ва учинчи пробиркаларга танан – нинг 0,25%ли спиртдаги эритмасидан (аввал тайёрлаб қўйилган) 0,05 ва 0,1 мл. қўйилади (қўшилган эритмада ингибиторнинг оғирлиги 0,000125 ва 0,00025 г. га тенг). Сўнгра пробиркалар – даги эритмалар юқорида баён этилган усуллар асосида дила – тометрларга қўйилади. Берилган ҳароратда полимерланиш ки – нетикасини натижалари асосида ҳисоблар қилинади ва жад – валга ёзилади (натижаларни ҳисоблаш юқорида баён этилган).

Жадвалдаги натижалар асосида полимер унуми (%) нинг вақтга боғлиқлик графиги чизилади. Полимерланишнинг бош – лангич тезлиги тенглама ёрдамида ҳисоблаб чиқилади. Гра – фикдан индукцион даврнинг катталиги аниқланади. Индукцион

давр деб, дилатометр термостатга туширилгандан то полимер— ланиш бошланиши учун кетган вақтга айтилади. Бу эса гра— фикдан топилади.

$$V_{\text{шт}} = \frac{\alpha[I_{\text{инг}}]}{t_{\text{инд.}}}$$

Бу тенглама ёрдамида иницирланиш тезлиги ҳисобланади. Бу тенгламада α — стехиометрик коэффициент бўлиб, у инги— биторнинг бир молекуласи нечта ўсаётган занжирни узили— шини таъмирлашини кўрсатади (танан учун $\alpha=1$). $t_{\text{инд.}}$ — индукцион давр катталиги, сек. $[I_{\text{инг}}]$ — ингибитор концентра— цияси, моль/л.

Шундай қилиб, полимерланиш тезлиги (ингибиторсиз по— лимерланишдаги қиймат ишлатилади) V ва $[M]$ ни билган ҳолда $K_p/K_0^{0.5}$ нисбатнинг қийматини қуйидаги тенглама асо— сида ҳисоблаш мумкин:

$$V = V_{\text{шт}}^{0.5} \frac{K_p}{K_0^{0.5}} [M]$$

1.4— ИШ. СТИРОЛНИНГ ЭРИТМАДА ПОЛИМЕРАЛАНИШИ

Ишдан мақсад: Полистиролнинг молекуляр массасини ва полимер ҳосил бўлиш унумини полимерланиш вақтига боғлиқлигини ўрганиш.

Реактивлар: ҳайдалган стирол, бензоил пероксид, бензол, изопропил спирти.

Жиҳозлар: 10 мл. сизимли ампулалар (4 дона), сув термо— стати, 25 мл сизимли стакан (4 дона), чинни косача (4 дона), ясси тубли 100 мл сизимли колба (1 дона), вискозиметр, пи— петкалар, секундомер.

Ишнинг бажарилиши: 4 мл стирол ва 16 мл бензолни кол— бага қуйиб, унда 0,16 гр. бензоил пероксид эритилади. Ҳосил бўлган эритма 4 та ампулага баравардан қилиб ўлчаб қуйилади. Ампулаларнинг оғзи кавшарланиб, 60°C гача қиздирилган сув термостатига қуйилади. Орадан 30 минут ўтгач 1— ампула, 60, 90, 120 минут ўтгач 2,3 ва 4 ампулалар очилади. Қулайлик учун ампулаларни кесиб очилади ва ҳосил бўлган полимер эритмаси шиша таёқча билан қориштирилиб, 10 мл изопропил спиртли стаканларга қуйилади. Чўкмага тушган полимер эритмадан силқитиш (деконгация) билан ажратилади да, изопропил

спирти билан бир – икки марта ювилиб, олдиндан тортилган косачаларга солинади ва $60-80^{\circ}\text{C}$ да қуритгич шкафида оғирлиги ўзгармай қолгунча қуритилади. Ҳосил бўлган поли – мерларни тортилади ва полимерни унуми мономер оғирлигига нисбатан фоизда ҳисобланади. Ҳосил бўлган полимерларни молекуляр массаси вискозиметрик йўл билан топилади. Поли – мер ҳосил бўлиши ва унинг молекуляр массасини полимерла – ниш вақтига боғлиқлик графикалари чизилади.

1.5 – ИШ. АКРИЛОНИТРИЛНИНГ ОКСИДЛАНИШ – ҚАЙ – ТАРИЛИШ ИНИЦИАТОРИ БИЛАН ПОЛИМЕРЛАНИШИ

Ишдан мақсад: Оксидланиш – қайтарилш реакциясига асосланган полимерланиш инициаторлари билан танишиш.

Реактивлар: Ҳайдалган акрилонитрил (5 г.), аммоний пер – сульфат (0,15 г.), натрий тиосульфат (0,1 г.).

Жиҳозлар 250 мл сифимли уч оғизли, қайтарма совутгич, қорғич ва томчилатма воронка билан жиҳозланган реакцион колба (1 дона), сув ҳаммоми, Бунзен колбаси, Бюхнер ворон – каси.

Ишнинг бажарилиши: Колбага 20 мл дистилланган сув, 0,15 г. аммоний персульфат ва 0,1 г. натрий тиосульфатдан тайёр – ланган эритма қуйилади. Эритмага 5 г. акрилонитрил қўшилади ва механик аралаштиргич билан эритмани аралаштириб ту – рилгани ҳолда 60°C ли сув ҳаммомида 2 соат қиздирилади. Ҳосил бўлган полимер чўкмаси Бюхнер воронкасида филт – рланиб, сульфид иониға нисбатан салбий реакция бергунча илиқ сув билан ювилади. Ҳосил бўлган полимерни 60°C ли қуритиш шкафида оғирлиги ўзгармай қолгунча қуритилади ва тортилади. Полимер миқдори ва унинг эрувчанлиги аниқ – ланади. Полимерланиш реакциясининг механизми ёзилади.

1.6 – ИШ. СТИРОЛНИНГ МУНЧОҚСИМОН (СУСПЕНЗИОН) ПОЛИМЕРЛАНИШИ

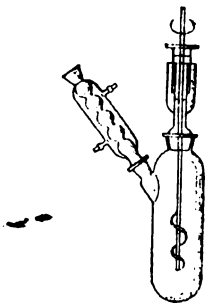
Ишдан мақсад: Мунчоқсимон полимерланиш реакциясини олиб боришни ўрганиш.

Реактивлар: Ҳайдалган стирол (5 г.), бензоил пероксид (0,1 г.), поливинил спирти (0,1 г.), дистилланган сув (30 мл).

Жиҳозлар: икки оғизли, узунлиги 150 мм, диаметри 40 мм бўлган аралаштиргич ва қайтарма совутгич билан жиҳозланган

шиша реактор, сув ҳаммоми. Заррачаларни фракцияга ажратадиган махсус элакчалар.

Ишнинг бажарилиши: Реакцион пробиркага (1.7 – Расм) 30 мл. дистилланган сув солиб, унда 0,1 г. поливинил спирти эритилади. Эритманинг устига 5 г. стирол ва 0,1 г. бензоил пероксид қўшилгач, аралаштиргич ишга солинади, сўнгра реакцион идиш қайнаш даражасигача иситилган сув ҳаммомига жойлаштирилади. Мономер томчилари суюқлик ҳажмига баравар тақсимланадиган тезлик билан реакцион муҳит аралаштирилади. Сув ҳаммомидаги ҳарорат 80°C га тушганда, қиздириш яна 2 соат давом эттирилади. Олинган мунчоқсимон полимер бўлаклари дистилланган сув билан бир неча марта ювилади ва $30 - 40^{\circ}\text{C}$ ли қуритгич шкафта қуритилади. Чиққан полимернинг миқдори аниқланади ва полистирол мунчоқларини фракцияларга ажратилиб, уларнинг миқдори топилиб ўлчамлари бўйича тақсимланиш эгри чизиги чизилади.



1.7 – Расм. Қайтарма совутгич ва қорғич билан жиҳозланган реакцион пробирка.

1.7 – ИШ. СТИРОЛНИ МАССАДА ПОЛИМЕРЛАНИШ КИНЕТИКАСИ

Ишдан мақсад: Стиролнинг инициаторни турли хил концентрацияларида полимерланиш тезлигини ўрганиш ва инициатор бўйича реакциянинг тартибини топиш.

Реактивлар: Стирол, азо – бис – изо – бутиронитрил, гексан ёки петролей эфири, инерт газ.

Жиҳозлар: Рефрактометр, 20° ва 70° ли термостат, шлиф пробкали пробиркалар (3 та), бюкслар (3 та), 100 см^3 ли станоклар (3 та), пипетка, узун игнали шприц, шпатель, соат ойнаси.

Ишнинг бажарилиши: Учта шлифли пробиркага 15 гр.дан стирол қуйиб 0,2; 0,5; ва 1 % (Мономер оғирлигига нисбатан) инициатор қўшилади. Инициатор соат шишасида аналитик тарозида аниқлик билан тортиб олинади. Ҳосил қилинган эритмалар инерт газ билан 10 минут пуфлаб юборилади (тозаланган азот бўлса ҳам бўлади). Сўнгра пробиркалар озги беркитилиб, 70° ли термостатга жойлаштирилади. Ҳар 10 минутда пробиркалардан шприц орқали бироз эритма олиб рефрактометрда синдриш кўрсаткичи топилади. Олинган натижалар қуйидаги жадвалга ёзилади:

Миқдор, г		Инициатор, %	Вақт, мин	n_D^{20}	Полимер унуми	
мономер	инициатор				г	%

Полимер унумини рефрактометр ёрдамида топиш, эритманинг синдириш кўрсаткичини полимерланиш билан ўзгаришига асосланган, чунки мономер ва полимер учун n_D ҳар хил. Синдириш кўрсаткич билан полимер унуми орасидаги боғланиш жадвалда келтирилган.

Полимер унумини n_D^{20} – га боғлиқлиги

n_D^{20}	полимер унуми, %	n_D^{20}	полимер унуми, %
1,5420	0	1,5500	16
1,5429	2	1,5504	17
1,5435	3	1,5508	18
1,5441	4	1,5511	19
1,5446	5	1,5515	20
1,5451	6	1,5518	21
1,5455	7	1,5520	22
1,5461	8	1,5523	23
1,5465	9	1,5525	24
1,5468	10	1,5528	25
1,5475	11	1,5531	26
1,5482	12	1,5534	27
1,5488	13	1,5537	28
1,5492	14	1,5540	29
1,5495	15	1,5543	30

Реакция тезлигини моль/л.сек.; да 1.1 ишдаги каби ҳисоб – ланади. Олинган натижалардан фойдаланиб $\lg V \lg [I]$ координаталарида график чизилиб, ҳосил бўлган тўғри чизиқнинг $\lg \alpha$ дан реакциянинг инициатор бўйича тартиби топилади ($\lg V = \lg K + n \lg [I]$).

1.8 – ИШ. ЗАЖИРНИ УЗАТИШ АГЕНТИ ИШТИРОКИДА СТИРОЛНИНГ МАССАДҲ ПОЛИМЕРЛАНИШИ*

Ишдан мақсад: Стиролни дифенилдисульфид иштирокида полимерланишини ўрганиб, занжирни узатиш константасини топиш.

Реактивлар: Стирол, дифенилдисульфид (ёки бошқа агент), этил спирти, бензол, инерт газ ёки азот.

Жиҳозлар: Шлиф пробкали ампуладан 4 та, 100 см³ ли стакан 4 та, термостат, вискозиметр, рефрактометр, бюкслар (4 та), шпатель, соат шишаси.

Ишнинг бажарилиши: 4 та шлифли пробиркага (ёки ампулага) 10 г.дан стирол қўйилади ва ҳар бирига 0,2; 0,15; 0,1 ва 0,05 г дигидрооксидифенилдисульфид солинади. Эритма ҳосил қилинганч, пробиркалардан 0,8 см³ га яқин эритма олиниб p_D^{20} топилади. Эритмалардан инерт газ ўтказиб юбориб, 99 ± 5^0 ли гермостатга жойлаштирилади. 2 соатдан кейин ҳар бир пробиркадан бюксларга намуна олиниб, яна p_D^{20} ўлчанади. Эритмада полимер миқдори қуйидаги ифодадан ҳисобланади:

$$X = 1,73 \cdot 10^3 \Delta p_D^{20}$$

Ампуладаги эритмалардан этил спирти билан полистиролни чўктирилади. Чўкмаларни ажратиб олиниб қурилади. Олинган полимерлар учун вискозиметрик усул билан характеристик қовушқоқликни $[\eta]$ топилади. Сўнгра қуйидаги формуладан M_n топилади:

$$M_n = 184000 \cdot [\eta]^{1,4}$$

Натижалар қуйидаги жадвалга ёзилади:

[S] моль/л	[M] моль/л	$[\eta]$	M_n	полимер – ланиш даражаси \bar{P}_n	$\frac{1}{\bar{P}_n}$	[S]/[M]

Жадвалдаги натижалар асосида $\frac{1}{\bar{P}_n} - [S] / [M]$ координаталарида график чизилади. Бу ерда $[S]$ – дигидроксибензилдисульфидни концентрацияси, $[M]$ – стиролни (ёки бошқа мономерни) концентрацияси. Чизилган тўғри чизиқни абсцисса ўқи билан берган бурчагини тангенсини занжирни узатиш константасини қийматини беради. C_S ни қийматини Майо (1.23) тенгласидан ҳам топса бўлади. Бунинг учун юқоридаги графикдан тўғри чизиқни ордината ўқи билан кесилгунча экстраполяция қиймати ва ундан $1/P_0$ ни қиймати топилиб C_S ҳисобланади:

$$C_S \cdot \frac{[S]}{[M]} = \frac{1}{P_n} - \frac{1}{P_0};$$

1.9 – ИШ. МЕТИЛМЕТАКРИЛАТНИ ТУРЛИ ЭРИТУВЧИЛАРДА ПОЛИМЕРЛАНИШИ

Ишдан мақсад: Эритувчининг табиатини полимерланиш реакциясига, полимернинг ҳосил бўлиш миқдорига таъсирини ўрганиш.

Реактивлар: метилметакрилат, азобисизобутиронитрил, CCl_4 , бензол, петролей эфири, хлороформ.

Жиҳозлар: 100 см³ ли юмалоқ колба (3 та), совутгичлар (3 та), 100 см³ ва 250 см³ ҳажмли стаканлар, фарфор чашкалари (3), вискозиметр, секундомер, термостат, қуритгич шкаф, соат шишаси.

Ишнинг бажарилиши: Стаканга 30 г метилметакрилат ва 0,3 г инициатор солинади. Олинган эритмани уч тенг ҳажмга бўлиб, колбаларга қуйилади. Ҳар бир колбага 40 г дан эритувчилардан бирортасини қуйилади (CCl_4 , бензол, ацетон). Колбаларни совутгичи билан аралаштрилиб 70°C ли термостатта ўрнатилади. Реакция 3 соат олиб борилади. Ҳар бир эритмадан стаканда петролей эфирига полимер чўктириб олинади. Полимерларни фарфор чашкаларида қуритилиб, эритма тайёрланади ва вискозиметрик усул билан полимерларни молекуляр массаси топилади. (V – бобга қаранг).

1.10 – ИШ. 2 – МЕТИЛАСТИРОЛНИНГ КАТИОНЛИ ПОЛИМЕРЛАНИШИ

Ишдан мақсад: 2–метилстиролни сульфат кислота иш–тирокида полимерлаш.

Реактивлар: 2–метилстирол, сульфат кислота, метилен–хлорид, бензол, этил спирти, қуруқ муз, дистилланган сув, инерт газ.

Жиҳозлар: Уч оғизли колба (100 см³), электромеханик аралаштиргич, сув ҳаммоми, 200 ва 500 см³ ҳажмли стакан, пипетка, Бюхнер воронкаси, соат ойнаси.

Ишнинг бажарилиши: Уч оғизли колба тозаланиб обдон қуритилади. Колбага аралаштиргич, термометр ва инерт газ кириши ва чиқишига найлар ўрнатилиб, 30 минут чамасида колбадан инерт газ пуфлаб қўйилади. Колба – 70⁰С гача сови–тилади. Сўнгра колбага 10 см³ қуритилган ва тозаланган α–метилстиролни 50 см³ метиленхлоридда эритилиб қўйилади. Пипетка орқали 0,1 см³, 0,4 см³ концентранган H₂SO₄ ни аралаштириб туриб аста–секин қўйилади. Натижада эритма эрий бошлайди. Бу эса полимерланиш бошланганидан далолат беради. 3 соатдан сўнг полимернинг эритмаси 500 см³ ҳажмли стаканга қўйилади. Стаканга эса дастлаб 400 см³ этил спирти қўйилган бўлади. Ҳосил бўлган чўкмани ювиб, бензолда эритилиб, этил спиртига қайта чўктирилади. Сўнгра полимер вакуумда қуритилади (50⁰С да).

Полимерни молекуляр массасини вискозиметрик усул билан топилади (V–бобга қаранг). Ишнинг якунида полимерланиш реакциясининг механизми ёзилади.

1.11 – ИШ. МЕТИЛМЕТАКРИЛАТНИ МАССАДА ТУРЛИ ҲАРОРАТЛАРДА ПОЛИМЕРЛАНИШИ

Ишдан мақсад: Реакциянинг тезлигига ҳароратнинг таъсирини ўрганиш ва суммар фаолланиш энергиясини топиш.

Реактивлар: Метилметакрилат, бензоил пероксид, толуол, петролей эфири ёки гептан, инерт газ.

Жиҳозлар: Шлифланган пробкали пробиркалар (8 дона), термостатлар, 100 см³ сигимли стакан (8 дона) пипетка, Бюхнер воронкаси, шиша таёқчалар, қуритгич шкаф.

Ишнинг бажарилиши: 30 г метилметакрилатни стаканга қўйиб, унда 0,09 г бензоил пероксиди эритилади. Ҳосил бўлган

эритмадан 3 см³ дан 8 та пробиркага қўйилади ва ҳар бирига 3 см³ дан толуол солиниб оғзи беркитилади. 60⁰, 65⁰, 70⁰ ва 75⁰С ли термостатга 2 тадан пробиркаларни жойлаштирилиб 10–15% полимер ҳосил бўлгунча ушлаб турилади. Пробирка – даги эритмалар сиропга ўхшаб қўйилиб қолганда пробирка – ларни термостатдан олиб, петролей эфир қўйилган стаканларга томчилатиб эритмасини қўйилади. Ҳосил бўлган чўкмаларни ажратиб олинади ва қуригиб қўйилади. (Полимерланиш олиб борилаётганда ҳимоя қилувчи ниқоб кийиб олиш тавсия эти – лади.)

Полимер ҳосил бўлиш тезлигини қуйидаги ифодадан ҳи – соблаймиз:

$$V = \frac{X \cdot d_M \cdot 1000}{\tau \cdot M_M \cdot 60 \cdot 100}; \quad \text{моль/л.сек}$$

X – полимерни вақт бирлигида ҳосил бўлган миқдори, %;

τ – вақт, мин.;

d_M – мономернинг зичлиги, г/см³,

M_M – мономернинг молекуляр массаси.

Ҳар бир ҳарорат учун реакциянинг тезлик константасини қуйидаги ифодадан топилади. Бунинг учун [K], [I], [M] ларни қуйидагича ҳисоблаб олинади:

$$K = \frac{V}{[I]^{0.5} \cdot [M]}$$

[I] ва [M] ни маълум формулалардан фойдаланиб ҳисоблаб олинади.

$$[I] = \frac{g_u \cdot 1000}{V \cdot M_u}; \quad [M] = \frac{g_M \cdot 1000}{V \cdot M_M}$$

[I] ва [M] – инициатор ва мономернинг концентрацияси, моль/л; g_u ва g_M – инициатор ва мономернинг пробиркадаги оғирлиги; M_u ва M_M – инициатор ва мономернинг молекуляр массалари.

Сўнгра $\lg K - (1/T) \cdot 10^3$ координаталарида график чизилиб, ҳосил бўлган чизиқнинг $\lg \alpha$ сидан E/R яъни E = $\lg \alpha \cdot R \cdot 2,303$ топилади. (R=8,3 Ж/моль, К).

Олинган натижалар қуйидаги жадвалга ёзилади:

g _M	t ⁰ С	полимерла – ниш вақти, минут	полимер – ларни миқдори		K	lgK	1/T · 10 ³
			г	%			

1.12 – ИШ. СТИРОЛНИНГ КАТИОНИЛИ ПОЛИМЕРЛАНИШИ

Ишдан мақсад: Стиролни $TiCl_4$ ишги рокида полимерланишини ўрганиш.

Реактивлар: Стирол, CCl_4 , дихлорэтан (обдон қуритилган), метанол, совутгич аралашма.

Жиҳозлар: Уч оғизли колба (350 см^3), затворли аралаштиргич, томчиловчи воронка, термометр, пипетка (2 см^3).

Ишнинг бажарилиши: тоза қуритилган колбага, аралаштиргич, термометр, воронка ўрнатилиб, инерт газ билан пуфланади. (3–5 минут). ҳамма ишлар системага сув (нам) тушмаслик шарғида олиб борилади. Сўнгра колбага 140 мл дихлорэтан қўйилиб 0°C гача уни совутилади. Унга қуруқ пипетка ёрдамида 2 мл $TiCl_4$ қўшилиб, воронка орқали томчилағиб 7 мл стирол қўшилади. Мономер 30–40 минут давомида қўшилади. Бу вақтда колбадаги ҳарорат 0°C дан ошмаслиғи керак. Мономер қўшиб бўлингач реакция яна 30 минут давом эттирилади. Ҳосил бўлган полимер эритмасини 150–180 мл метанолга қўйиб, чўкмани ажратиб олинади ва метанол билан ювилиб, қуритилади.

Ишнинг якунида полимерланиш механизми ёзилади, полимерни унуми топилади ва 1 г полимер ҳосил бўлиш учун сарф бўлган катализатор миқдори топилади.

1.13 – ИШ. МОНОМЕР МОЛЕКУЛАСИДАН ЗАНЖИРНИ УЗАТИЛИШ КОНСТАНТАСИНИ ТОПИШ

Ишдан мақсад: Эритувчи иширокисиз олиб бориладиган полимерланиш реакциясида мономердан занжирни узатилиш реакциясининг константасини топиш.

Реактивлар: Стирол, инициатор (бензоил пероксиди ёки азоизомай кислотасининг динитрили), полимер эритувчилари.

Жиҳозлар: Термостат, полимерланиш учун ампулалар, станкалар (камида 4 дона, 50 см^3 сифимли), вискозиметр, секундомер, пипеткалар.

Ишнинг бажарилиши: Полимерланиш реакциясини олиб боришга мўлжалланган стирол миқдорига нисбатан (одатда 1 мл ёки 2 мл мономер олса бўлади) 0,1; 0,3; 0,5; 1,0 % оғирликдаги инициаторлар аналитик тарозида тортилиб 4 та номерланган ампулага солинади. Ҳаммасига берилган бир хил миқдорда мономер қўйилади. Ампулалардаги инициатор мо–

номерда эригач уларни огзи ёпилади. (Шлифли ампулалар бўлса беркитилади). Термостатдаги ҳарорат 60°C бўлгач унга ампулалар ўрнатилиб полимерланиш олиб борилади. Ампула – лардаги мономер қуюқлашгач (одатда 0,5 соатда) улар очилиб реакцион аралашмадан алоҳида олингач спирт ёки бошқа чўктирувчи қуйилган стаканларда полимер эритилади. Чўкмани ажратиб олиб, қуритгич шкафта қуритилади. ҳосил бўлган полимернинг молекуляр массаси вискозиметрик усул билан топилади (V боб).

Олинган натижалар қуйидаги жадвалга ёзилади:

[I] моль/л	V моль/л.сек	\overline{M}_n	\overline{P}_n	$\frac{1}{\overline{P}_n}$	C_M

V – қиймати (1.1 иш.) M_n – эса (1.8 иш.) ифода билан ҳи – собланади. $V - \sqrt{[I]}$ координаталарида график чизилади. Агар иш тўғри олиб борилган бўлса реакция тезлиги инициатор концентрациясини квадрат илдизига тўғри пропорционал бў – лади. У ҳолда

$$\frac{1}{P_n} = \frac{k_0}{k_p^2} \cdot \frac{1}{[M]^2} + C_M$$

ифодасидан C_M топилади.

Бунинг учун $1 - V$ координаталарида график чизилади.

Ҳосил бўлган тўғри чизиқни ордината ўқи билан (1/P) ке – сишган қиймати C_M га тенг бўлади.

Б) СОПОЛИМЕРЛАНИШ РЕАКЦИЯСИ

1.14 – ИШ. СТИРОЛНИ МЕТАКРИЛ КИСЛОТАСИ БИЛАН СОПОЛИМЕРЛАНИШИ

Ишдан мақсад: Сополимерланиш константаларини аниқ – лаш.

Реактивлар: Стирол, метакрил кислота, инициатор, диме – тилформаид.

Жиҳозлар: ампулалар(3 та), пипеткалар (2 та), 100 см³ ҳажмли стакан (3 та), Петри косачаси (3 та), конуссимон колба (3 та), термостат.

Ишнинг бажарилиши: Учта тоза ампулага 0,015 г дан ини – циатор солинади ва улардан биринчисига 4 мл. стирол (СТ) ва 1 мл метакрил кислотаси (МАК) қўйилади. Иккинчи ампулага 2,5 мл СТ ва 2,5 мл МАК, учинчи ампулага эса 1 мл СТ ва 4 мл МАК қўйилади. Ҳар бир ампулалга 5 мл дан ДМФ ёки толуол қўйилади. Суюликлар инициатор эриб кетгунча аралаштири – лади ва ампулалар огзи беркитилади (газ билан кавшарланади ёки шлифли пробка билан беркитилади). Ампулалар термо – статта ўрнатилиб 60°C да 20 – 30 минут ушлаб турилади. Реак – ция ўтказилгач эритмалар стаканлардаги чўктирувчи (гептан) устига томчилатиб қўйилади. Чўкма филтрланади, ювилади ва қуриштилади. қосил бўлган сополимерларда карбоксил группани миқдори ва ундан фойдаланиб сополимер таркиби топилади. Карбоксил группаларни миқдорини топиш учун сополимер ДМФ эритилиб КОН нинг спиртдаги 0,1 М эритмаси билан титрланади:

$$\alpha = \frac{(V_1 - V_2) \cdot f \cdot 0,0045 \cdot 100}{g}$$

α – карбоксил гуруҳнинг миқдори, %

V_1 ва V_2 – полимер эритмасини ва контроль эритмани титрлаш учун сарф бўлган ишқор эритмасининг миқдори, мл

g – полимерии оғирлиги.

Карбоксил гуруҳнинг миқдоридан фойдаланиб МАК нинг сополимердаги миқдори топилади:

$$X_2 = \frac{\alpha \cdot M_{\text{МАК}}}{M_{\text{ф.г.}}}$$

X_2 – МАК нинг сополимердаги миқдори, %, $M_{\text{МАК}}$ – МАК нинг молекуляр массаси, $M_{\text{ф.г.}}$ – функционал гуруҳнинг моле – куляр массаси; Стиролнинг сополимердаги миқдори $X_1 = 100 - X_2$ дан топилади. Юқоридаги қайд этилган мономерларнинг дастлабки аралашмадаги миқдоридан ва МАК нинг сополимер таркибидаги миқдоридан фойдаланиб M_1 , M_2 , m_1 , m_2 яъни дастлабки аралашмадаги мономерларнинг моляр қисми ва со – полимер таркибидаги мономер звеноларининг моляр қисмлари ҳисобланиб жадвалга ёзилади.

M_1 ва M_2 ларни концентрациясини моляр қисмга ўтказиш учун реакцияга олинган ҳажмий нисбатларни аввало зичлиги орқали оғирлик қисми ўтказилади. m_1 ва m_2 лар эса қуйидагича топилади:

$$m_1 = \frac{X_1/A_1}{X_1/A_1 + X_2/A_2}; \quad m_2 = \frac{X_2/A_2}{X_1/A_1 + X_2/A_2};$$

X_1, X_2 – лар мономерларнинг сополимердаги миқдори % (оғирл.), A_1, A_2 – лар эса M_1 ва M_2 мономерларнинг молекуляр массаси.

Мономер аралаш – масининг таркиби				Сополимернинг миқдори		Сополимернинг таркиби			
ҳажм нисб – да		моляр қисмда		г	%	оғирл. б – ча, %		моляр қисм	
M_1	M_2	M_1	M_2			m_1	m_2	m_1	m_2

Жадвалдаги натижалар асосида Майо – Льюис ва Файне – ман – Росс методлари билан r_1 ва r_2 ҳисобланади. Вазифа сифатида Q ва e ларни ҳам ҳисоблаш топширилади.

1.15 – ИШ. МЕТИЛМЕТАКРИЛАТНИ МЕТАКРИЛ КИСЛОТАСИ БИЛАН СОПОЛИМЕРЛАНИШИ

Ишдан мақсад: Сополимерланиш константаларини Файн – ман – Росс методи билан аниқлаш.

Реактивлар: Метилметакрилат, метакрил кислотаси, азои – зомой кислотасининг динитрили (инициатор).

Жиҳозлар: Ампулалар (4 та), пипеткалар (2 та), 100 см³ ҳажмли стакан (4 та), соат ойнаси (4 та), конуссимон колба (4 та), термостат, қуритгич шкаф.

Ишнинг бажаралиши: 4 та қуритилган, тоза ампулаларга 0,005 г дан инициатор солинади ва 5 мл дан метилметакрилат ва метакрил кислотасининг қуйидаги моляр нисбатларида қуйилади (4:1; 3:2; 2:3; 1:4). Аралашмалар тўла эриб кетгунча қутилади ва ампулаларни озги кавшарланиб ёки шифли пробкалар билан беркитилиб 60°C ли термостатга ўрнатилади. Сополимерланиш реакцияси 5 – 10% полимер ҳосил бўлгунча давом эттирилади. Кейин ампулалар совутилиб, ундаги эрит – малар стакандаги чўктирувчига (HCl нинг 5% эритмаси) секин аста томизилади. ҳосил бўлган чўкма ажратилиб, ювилади ва қуритилади.

Карбоксил гуруҳнинг миқдори, МАК нинг миқдори ва бошқа ҳисоблар 1.14 ишдаги каби бажарилади.

Вазифа: Сополимерланиш константалари r_1 ва r_2 ҳисобла — нади. Олинган натижалар асосида ва метилметакрилатнинг Q ва e қийматлари асосида (иловада келтирилган) метакрил ки — слотаси учун ушбу факторлар топилади.

1.16 – ИШ. ТАРҚИБИ БЎЙИЧА БИР ЖИНСЛИ СОПОЛИМЕРЛАРНИНГ ОЛИНИШИ

Ишдан мақсад: Компенсацион йўл билан таркиби бўйича бир жинсли бўлган сополимерларнинг олинишини ўрганиш.

Реактивлар: Мономерлар (камида икки мономер ўқитувчи гомонидан кўрсатилади), инициатор (вазифага қараб белгила — нади), эритувчи (олинадиган сополимер учун умумий эритув — чи).

Жихозлар: Тескари совутгич, аралаштиргич, термометр билан таъминланган уч оғизли колба (сигими 250–500 мл), термостат, пиштаклар, стаканлар.

Ишнинг бажаралиши: Аввало берилган мономерлар учун турли хил нисбатда (I.13, I.14 ишларда кўрсатилгандек) сопо — лимерланиш реакциясини бошланғич босқич (этап) ларда олиб борилади ва r_1 ҳамда r_2 ларни қийматлари топилади. Берилган таркиб учун сополимерланиш тезлиги аниқланади.

Компенсацион усул билан таркиби бўйича бир жинсли бўлган сополимерни олиш сополимерланишда фаолроқ реак — цияга киришадиган мономерни вақти — вақти билан (ёки уз — луксиз) реакцион аралашмага қўшиб туришга асосланган. На — тижда реакция давомида мономер концентрацияларини нис — бати турғунликка эришилади. Бу эса сополимер таркиби бир хил бўлишига олиб келади.

Бунинг учун мономерларни берилган нисбатда уч оғизли колбага қуйилади, мономерларнинг оғирлигига нисбатан 1 % миқдорда инициаторни эритувчида эритилиб колбага қуйилади. Колбага совутгич, термометр, аралаштиргич ўрнатилиб уни термостатга жойлаштирилади. Берилган ҳароратда сополимер — ланиш реакцияси олиб борилади. Реакция давомида маълум вақт оралиғида (масалан, реакция унуми ҳар 10% га ошганда) фаолроқ мономернинг ҳисобланган миқдори қўшиб борилади. Реакция давомида реакцион аралашмадан маълум миқдорда олиниб, ҳосил бўладиган сополимерни чўктириб олинади. На — муна қуририлиб, ҳар бир система учун ўзига хос метод билан сополимернинг таркиби топилади.

Қўшиладиган мономерни миқдори қуйидаги ифода билан ҳисобланади:

$$M_K = \frac{Q(M_1 + M_2)}{C - Q}$$

Бу ерда Q – реакция унуми, % да, M_1 – фаолроқ моно – мернинг дастлабки аралашмадаги миқдори, гр; M_2 – иккинчи мономернинг миқдори, гр; C – ни қиймати қуйидаги ифода билан топилади:

$$C = \frac{1 + K_P}{P(K - 1)} ; \quad K = \frac{r_1[M_1] + [M_2]}{-r_2[M_2] + [M_1]}$$

$$P = \frac{(A - 1) + \sqrt{(A - 1)^2 + 4r_1r_2}}{2r_1}$$

Бу тенгламаларда $[M_1]$, $[M_2]$ – лар дастлабки аралашмадаги мономерларнинг концентрацияси (моляр қисмда), $A = [m_1]/[m_2]$ бўлиб, m_1 ва m_2 – сополимер таркибдаги мономерларни кон – центрацияси (моляр қисмда).

Олинган натижалар қуйидаги жадвалга ёзилади:

Реакцияни олиб бориш вақти, мин	Реакция унуми, %	Қўшилаётган мономернинг миқдори, г	Олинган сополимернинг таркиби, моль.қисм

Вазифа: Берилган система учун оддий ва компенсацион усул билан олинган сополимерларнинг таркиби солиштирилади.

1.17 – ИШ. СТИРОЛ БИЛАН МЕТАКРИЛ КИСЛОТАСИНИ ТУРЛИ ЭРИТУВЧИЛАР ИШТИРОКИДА СОПОЛИМЕРЛАНИШИ

Ишдан мақсад: Эритувчи табиатини сополимерланиш реакциясига таъсирини ўрганиш.

Реактивлар: Стирол, метакрил кислотаси (ёки акрил кислотаси), диоксан, диметилформамид, пиридин, толуол, азобиси – зобутиронитрил, КОН нинг 0,1 н спиртли эритмаси, инерт газ.

Жиҳозлар: Термостат, шлиф пробкали ампулалар (5 дона), қопқоқли стакан (сиғими 100 см³), сиғими 100³ лик кимёвий стаканлар (5 дона), Петри косачаси (5 дона), конуссимон колба (сиғими 250 см³) (5 дона).

Ишнинг бажарилиши: 100 см³ сиғимли стаканда 30 см³ 2:1 моляр нисбатда тайёрланган стирол билан метакрил кислота – сининг аралашмаси қуйилади. Мономер аралашмасининг

оғирлигига нисбатан 0,5 % миқдорда инициатор тортиб олиб, унга қўшилади. Инициатор эриб кетгандан сўнг 5 та ампулага шу эритмадан ташқари қолган ампулаларга 5 см³ дан толуол, диоксан, диметилформаид ва пиридин қуйилади. Ампулалар инерт газ билан пуфлаб юборилади ва оғизлари беркитилиб 60°С ли термостатга ўрнатилади. Ампулалардаги эритмалар бироз қуюқлашгунча сополимерланиш реакциясини давом эттирилади. Сўнгра ампулалар совутилиб реакция аралашмалардан бирма-бир алоҳида стаканларда ҳосил бўлган сополимер чўктириб олинади. Диоксан ва диметилформаидли эритмалар учун чўктирувчи қилиб сув олинади. Толуол ва пиридинли эритмаларга эса петролей эфири чўктирувчи қилиб олинади. Чўкмаларни ажратиб олинади, ювилади ва қуригилади. Қуриштиш ишлари Петри косачаларида, оғирлиги ўзгармай қолгунча вакуумли шкафта олиб борилади. Сополимерларнинг таркиби 1.14-ишдаги каби карбоксил гуруҳни титрлаш орқали топилади. Олинган натижалар қуйидаги жадвалга ёзилади:

№	Даствабки аралашма таркиби мол, %		Сополимерланиш вақти, мин.	Полимернинг унуми		Эритувчи	Сополимер таркиби мол, %		Сополимер. тезлиги, % / мин.
	M ₁	M ₂		г	%		m ₁	m ₂	

M₁, M₂ – стирол ва метакрил кислотасининг даствабки аралашмадаги концентрацияси, моляр %, m₁, m₂ – стирол ва метакрил кислотасини сополимердаги миқдори, моляр %;

Вазифа: Сополимер таркибининг эритувчи табиатига боғлиқлигини изоҳланг. Метакрил кислотасининг фаоллигига эритувчиларни таъсирини тушунтиринг.

1.18 – ИШ. МЕТИЛМЕТАКРИЛАТ БИЛАН МЕТАКРИЛ КИСЛОТАСINI ТУРЛИ ДАРАЖАДА СОПОЛИМЕРЛАНИШИ

Ишдан мақсад: Сополимер ҳосил бўлиш даражасини унинг таркибига таъсирини ўрганиш.

Реактивлар: Метилметакрилат (ММА), метакрил кислотаси (МАК), инициатор, диметилформаид (ДМФ), петролей эфири ёки гексан, инерт газ, КОН нинг 0,1 н спиртли эритмаси.

Жиҳозлар: Шлиф пробкали ампулалар (6 та), пипеткалар (2 та), қопқоқли 100 см³ сигимли стакан, 100 см³ сигимли стакан (6 та), соат ойнаси (3 та), термостат, конуссимон колба (3 та).

Ишнинг бажарилиши: Қопқоқли стаканда 0,1 моль ММА ва 0,1 моль МАК аралаштирилиб, уларнинг умумий оғирлигига нисбатан 0,2 % миқдорда инициатор эритилади. Ҳосил қилинган эритмадан 6 та ампулаларга 3 см³ дан қўйилади. Ампулалардан инерт газ ўтказилади ва уларнинг оғизлари беркитилади. Ампулалар 60°C ли термостатга ўрнатилиб ҳар 30 минутда термостатдан битта ампула олинади. Ампула уй ҳароратигача совутилиб оғзи аста очилади ва ундаги аралашма ДМФ эритилади. Ҳосил бўлган эритмадан полимер гептан ёки петролей эфирида стаканларда чўктирилади. Чўкма ажратиб олинади, тортилган соат ойнасига қўйиб 30–40°C ларда оғирлиги ўзгармай қолгунча қуритилади.

Сополимер таркиби карбоксил гуруҳни титрлаш орқали топилади (1.13–ишга қаранг). Олинган натижалар қуйидаги жадвалга ёзилади:

Дастлабки аралашмани таркиби, моль/%,		Полимерлашниш вақти мин.	Сополимер унуми		Сополимер таркиби			
					оғирл. г		моляр. %	
M ₁	M ₂		г	%	m ₁	m ₂	m ₁	m ₂

Вазифа: Сополимерланиш реакциясининг турли даражада, унумига қараб унинг таркибини ўзгаришини тушунтиринг.

В) ПОЛИКОНДЕНСАТЛАНИШ РЕАКЦИЯЛАРИ

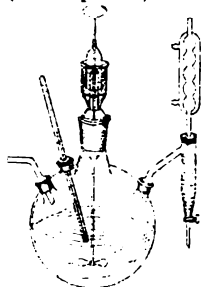
1.19 – ИШ. ГЕКСАМЕТИЛЕНДИАМИННИНГ АДИПИН КИСЛОТАСИ БИЛАН ПОЛИКОНДЕНСАТЛАНИШИ

Ишдан мақсад: Полигексаметиленадипамид (нейлон 6,6) олиш ва уни тавсифлаш.

Реактивлар: Адипин кислотаси, гексаметилендиамин, этил спирти, дистилланган сув, инерт газ.

Жиҳозлар: Шиша стакан (3 дона), Бюхнер воронкаси, томчиловчи воронка, 100 см³ сигимли уч оғизли колба, термометр (300°C лик), Вуд қотишмаси, соат ойнаси.

Ишнинг бажарилиши: Полимер ҳосил қилиш жараёни 2 босқичдан иборат бўлиб, дастлаб гексаметилендиамин – адипат – диамин билан кислотанинг тузи тайёрланади (АГ – Туз). Кейин туз эритилган ҳолда ёки эритувчи муҳитида поликонденсатланади. АГ тузи ҳосил қилиш учун реакцион қолбага 21,9 г (0,192 моль) адипин кислота, 170 мл этил спирт эритилиб, эритма Бюхнер воронкасида филтрланади. Эритма 250 см³ сизимли уч огизли қолбага қуйилади. Алоҳида стаканда 17,4 г гексаметилендиамин (0,15 моль) 45 см³ спирт ва 16,5 см³ дистилланган сувда эритилиб 15 минут давомида аста – секин юқорида айтилган қолбага қўшилади. Қолбадаги эритма доимо аралаштирилиб турилади. 2 соатдан сўнг ҳосил бўлган кристаллар филтрланиб ювилади ва қавода қуритилади. Ниҳоят, олинган АГ тузининг полимерини ҳосил қилиш учун 33 г гексаметилендиамин адипат реакцион қолбага (100 см³ сизимли) солинади. (1.8 – расм)



1.8 – расм. Уч огизли, қайтарма совутгич, термометр, най, Дин – Старк тутгичи билан жиҳозланган қолба.

Устига 5 см³ сув ва 0.75 г адипин кислотаси қўшилади. Реакцион массадан инерт газ (ёки азот) ўтказилади. Шундан сўнг реакцион эритма аралаштирилиб турган ҳолатда Вуд қотиш – маси қаммомида 50 – 270°C 4 соат давомида қиздирилади. Реакция тамом бўлгач реакцион суюқланма фарфор косачасига ўтказилиб уй ҳароратигача совутилади. Ҳосил бўлган полимер тортилади ва ундаги қолдиқ карбоксил гуруҳларини миқдори, эрувчанлиги ва полимернинг молекуляр массаси аниқланади (V – бобга қаранг).

Карбоксил гуруҳларини миқдорини характерлаш учун кислота сони (К.С.) қабул қилинган бўлиб у 1 г полимердаги карбоксил гуруҳларини нейтраллаш учун сарф бўлган КОН нинг мг.да белгиланган миқдорини кўрсатади.

К.С. ни топиш учун қолбага маълум миқдорда полимердан тортиб олинади ва устига КОН нинг 0,1 н спиртли эритмасидан

25 мл қуйилади. Полимер эриб кетгандан сўнг эритма HCl нинг 0,1 н эритмаси билан фенолфталеин индикатори ёрдамида нейтрон ҳолатгача титрланади. К.С.ни қймати қуйидаги ифода билан топилади:

$$K.C. = \frac{(V_1 - V_2)T \cdot 10^3}{g}$$

V_1 – 25 мл KOH нинг 0,1 н спиртли эритмасини (контрол эритма) титрлаш учун сарф бўлган 0,1 н HCl эритмасини ҳажми, мл.

V_2 – полимер эритмани титрлаганда сарф бўлган 0,1 н HCl эритмасининг ҳажми, мл.

T – HCl эритмасининг KOH бўйича титри, г/мл.

g – полимернинг огирлиги, г.

Олинган натижалар қуйидаги жадвалга ёзилади:

Реакция вақти, мин.	V_1 , мл	V_2 , мл	g, г	M_n	\bar{P}_n

Вазифа: Полиамиднинг ҳосил бўлиш реакциясини ёзиш, ҳосил бўлган полимернинг эрувчанлигини аниқлаш, К.С. асо – сида полимернинг молекуляр массасини ҳисоблаш. Ўқитувчи гомонидан реакция давомида К.С.ни қйматини ўзгариб бо – ришини текшириш ҳам вазифа сифатида тавсия этиш мумкин.

1.20 – ИШ. ФАЗЛАРАРО ЧЕГАРАДА АДИПИН КИСЛОТА – СИНИ ДИХЛОРАНГИДРИДИ БИЛАН ГЕКСАМЕТИЛЕН – ДИАМИННИНГ ПОЛИКОНДЕНСАТЛАНИШИ

Ишдан мақсад: Аралашмайдиган эритувчиларнинг чегара сиртида поликонденсатлаш реакциясини ўрганиш.

Реактивлар: Гексаметилендиамин, адипин кислотасининг дихлорангидриди, KOH, бензол, дистилланган сув.

Ўқиҳозлар: 100 см³ сизимли стакан (2 дона), шиша таёқча, соат ойнаси.

Ишнинг бажарилиши: 100 см³ сизимли стаканда 1,16 г гексаметилендиамин, 50 см³ сувда эритилган 2,24 г KOH ара – лаштирилади. Иккинчи стаканда 50 см³ бензолда 1,83 г адипин кислотасининг дихлорангидридини эритилади. Реакция уй ҳа – роратида 15 минут давомида олиб борилади. Бунинг учун ик – кинчи стакандаги эритмани шиша таёқча орқали аста – секин

биринчи стакандаги эритмага қўйилади. Чегара сиртда ҳосил бўлаётган полимерни шиша таёқча орқали ажратиб олинади. Полимерни сув билан нейтрал муҳитгача (лакмус қоғози билан текширилади) ювилади. Тортилган соат ойнасида 50–60°C да ҳавода полимер қуририлиб, реакция унуми ҳисобланади.

Ҳосил бўлган полимерда қолдиқ амин гуруҳларининг сони (А.С.) топилади. А.С. 1 г полимердаги амин–гуруҳларини нейтраллаш учун сарф бўлган HCl нинг мг да ифодаланган миқдорини кўрсатади. А.С. ни топиш учун полиамид майда–ланиб крезолда (сув ҳаммомида қиздириш орқали) эритилади. Илиқ эритмага оз–оздан спирт қўшилади. Колбадаги эритма совутилиб, чўкмаси филтрланади. Ажратиб олинган полимер спирт билан ювилади ва 30–40°C да ҳавода қуриртилади. Тай–ёрланган полимер оғзи берк идишга солиб қўйилади.

А.С. ни топиш учун полимердан 0,2–0,5 г атрофида аниқ қилиб намуна тортиб олинади ва устига 0,01 н ишқор эритма–сидан 10–20 мл қўйилади. 2 соатдан сўнг колбадаги чўкма филтрланиб, филтрат пробиркага йиғилади. Филттрадаги полимер 3–4 марта оз миқдордаги сув билан ювилади. Филтрат ва ювилган сувлар ҳаммаси колбага йиғилиб 2 томчн метило–ранж иштирокида 0,01 н HCl эритмаси билан титрланади. Анализга икки хил намуна олинади ва контроль эритмани ҳам титрланади. Ҳисоблаш қўйидаги ифода ёрдамида бажарилади:

$$AC = (V_1 - V_2) \cdot F \cdot 0,00036 \cdot 1000/g$$

V_1 –контроль тажрибада сарф бўлган 0,01 н HCl эритма–сининг ҳажми, мл; V_2 –намунали эритмаларни титрлаш учун сарф бўлган HCl ни ҳажми, мл; F–тузатма коэффициент, 0,00036–0,01 н HCl эритмасини титри, g–полимер намунасини оғирлиги, г.

Вазифа: Реакция механизми ёзилади. Полимернинг эрув–чанлиги текширилади ва молекуляр массаси топилади (V –бобга қаранг).

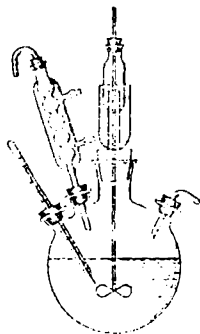
1.21 – ИШ. АДИПИН КИСЛОТАСИНИ ДИЭТИЛЕН–ГЛИКОЛ БИЛАН ПОЛИКОНДЕНСАТЛАНИШИ

Ишдан мақсад: Поликонденсатланиш реакциясига ҳаро–ратнинг таъсирини ўрганиш.

Реактивлар: Адипин кислотаси, диэтиленгликол, п–толуолсульфокислота, хлороформ, этил спирти, KOH (0,1 н спиртли эритмаси), фенолфталеин, инерт газ (ёки азот).

Жихозлар: 100 см³ сифимлар 4 огизли колба, механик аралаштиргич, термометр (200°С ли), совутгич, шиша таёқча, стакан ёки колба, резина нок (капиллярлик), соат ойнаси.

Ишнинг бажарилиши: Реакцион колбага (1.9—Расм) 9,5 мл (0,1 моль) адипин кислотаси ва 0,152 г (0,8 моль) п-толуолсульфокислота солинади. Дастлаб қиздирилган Вуд қотишмали ҳаммомга колба ўрнатилади. Найчадан инерт газ ўтказиб қўйилади ва поликонденсатланишни 150°С да олиб борилади. Термометр ўрнатилган жойдан реакция давомида намуна олиб турилади. Биринчи намуна 45 мин.да, кейингилари эса ҳар 15 минутда олиб турилади. Шундай ишни 160°, 170° ва 180°С ларда ҳам ўтказилади. Колбадан намуна олаётганда аралаштиргич тўхтатиб турилади ва капиллярли резина ноки билан 1 мл ча намуна олинади. Олинган намуна жуда тезлик билан аввало тортилган стаканга пуфлаб туширилади. Сўнг стаканга 10 мл хлороформ қўйилади ва устига 10 мл этил спирти қўйилиб полимер эритмаси ҳосил қилинади. Эритма 0,1 н КОН нинг спиртли эритмаси билан титрланади.



1.9—Расм. Поликонденсатланиш реактори.

Реакция учун баланс тенгламасини ёзилса қуйидаги ифода ҳосил бўлади:

$$W = SN_0 + (1-P) 18N_0 + 190rN_0$$

W—реакцион аралашмадан олинган намунанинг огирлиги, г; N₀—намунадаги звеноларнинг моллар сони, P—реакциянинг тугалланиш даражаси, г—катализаторни моллар сонини звенонинг моллар сонига нисбати. 190—п-толуолсульфокислотанинг молекуляр массаси. r=0,004 га тенг, S эса бир эфир боғига тўғри келган полимер звеносининг молекуляр огирлиги:

$$S = \frac{M_a + M_D - 2M_b \cdot H_2O}{2} = 108$$

M_n — адипин кислотасининг, M_p — эса диэтиленгликолнинг молекуляр массаси. Олинган намунани титрлаш учун сарф бўлган ишқорни миқлори V қуйидаги ифода билан характерланади:

$$V = (1-P)N_0 + rN_0$$

V нинг маълум қийматларида полимернинг молекуляр массаси ҳисобланади.

$$\bar{P}_n = \frac{1}{1-P} = \frac{E-18}{S+190 \cdot r - rE}$$

Бу ерда $E = W/V$; текширилаётган системага юқоридаги ифода шундай ёзилади:

$$\frac{1}{1-P} = \frac{E-18}{108,76 - 0,004E}$$

Олинган натижалар асосида $1/(1-P)$ ни вақт билан ўзгариш графиги чизилади. Ҳосил бўлган тўғри чизиқнинг $\text{tg}\alpha$ сидан реакциянинг тезлик константаси топилади. Шу график юқорида қайд этилган 4 хил ҳароратта чизилиб, ҳар бири учун тезлик константаси топилади. Сўнг $\lg K = f(1/T)$ графигидан E (активланиш энергияси) топилади. ($E = \text{tg}\alpha \cdot R$ кЖ/моль, $E = 19,15 \text{ tg}\alpha$ кЖ/моль)

Вазифа: полиэфир ҳосил бўлиш реакциясини ёзилсин. Ҳа — роратнинг реакцияни тугаллаиш даражасига таъсири тушун — тирилсин.

1.22 — ИШ. ФТАЛ АНГИДРИДИНИ ГЛИЦЕРИН БИЛАН ПОЛИКОНДЕНСАТЛАНИШИ

Ишдан мақсад: Фтал ангидрид ва глицерин асосида тар — моқланган полиэфир олиш, полиэфирни эрувчанлигини аниқлаш ва молекуляр массасини топиш.

Реактивлар: Фтал ангидриди, глицерин (сувсиз), ацетон, КОН нинг 0,1 н эритмаси.

Жиҳозлар: Фарфор стакан, шиша воронка, Вуд қотишмали ҳаммом, тигеллар (6 дона), термометр, Эрленмейер колбаси (3 та), шпатель, соат ойначаси.

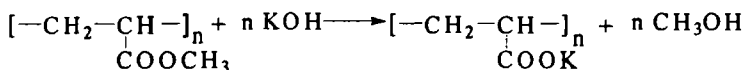
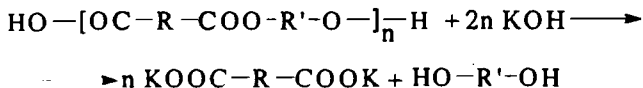
Ишнинг бажарилиши: Фарфор стаканга 22,0 г фтал ангид — риди ва 13,3 г глицерин солиниб шиша воронка билан қопқоқ қилиб ёпилади. Стаканни тезда Вуд қотишмали ҳаммомда 180°C гача қиздирилади. Реакцияни шу ҳароратда 2 соат да — вомида олиб борилади. Сўнгра ҳароратни $200 - 220^\circ\text{C}$ га кўта — риб яна қиздириш давом эттирилади. Реакция ацетонда қийин

эрийдиган полимер ҳосил бўлгунча давом этирилади. Реакция давомида реакцион аралашмадан кислота сонини топиш учун намуна олиб турилади. Намуна стакандаги моддалар суюқлангандан сўнг 15, 30, 45 минутда ва 1, 2, 3 соатда олинади. Фтал ангидриди юқори ҳароратда стакан қопқоғи вазифасини бажараётган шиша варонкада йигила бошлайди. Шунинг учун реакцион аралашмадан намуна олишда ўша йигилган фтал ангидридининг кристалларини қириб стаканга туширилади, аралаштиргач намуна олинади. Реакция давомида олинган намуналарни эрувчанлиги текширилади ва улардаги эфир сони (ЭС) топилади. Олинган натижалар қуйидаги жадвалга ёзилади:

Реакция бошлангандан кетган вақт, соат	Титрлаш учун кетган 0,1 н КОН эритма — сини ҳажми, мл.	Намуна оғирлиги, г.	ЭС	M_n

Эфир сонини аниқлаш

Карбоксил гуруҳи бўлмаган полиэфирларда кислота сони (КС) эфир сони (ЭС) га тенг бўлиб, 1 г полимердаги гуруҳларни нейтраллаш учун сарф бўлган КОН нинг мг билан ўлчанган миқдорини белгилайди. Мураккаб эфир гуруҳи полимернинг асосий занжирида ёки ён занжирида бўлиши мумкин.



Эфир сони полимернинг молекуляр массасига боғлиқ бўлади.

ЭС ни топиш учун икки конуссимон колбага тескари совутгич ўрнатилиб полимер намунасида маълум миқдорда (0,5—1 г) аниқ тортилган ҳолда солинади. Ҳар бир колбага 25 мл дан КОН нинг 0,5 н спиртли эритмасидан қўшилиб сув ҳаммомида 3 соат (баъзи—бир полимерлар учун 12 соат) қиздирилади. Сўнгра колбадаги эритма совутилмасдан туриб 0,5 н HCl эритмаси билан фенолфталеин иштирокида титрланади.

ЭС қуйидаги ифода билан топилади:

$$\text{ЭС} = (a - b) \cdot T \cdot 1000/g$$

а – контроль тажрибада (полимер намунасиз) титрлаш учун сарф бўлган 0,5 н НСІ эритмасининг ҳажми, мл. в – полимер намунаси солинган эритмани титрлаш учун сарф бўлган 0,5 н НСІ эритмасининг ҳажми, мл; Т – кислотанинг гитри, КОН нинг мг билан белгиланган миқдорида, g – полимер намунасининг оғирлиги, г.

Вазифа: Реакциянинг схематик механизми ёзилсин. Поли – конденсатланиш реакциясида таркибнинг ва полимернинг мо – лекуляр массасини ўзгариши кўрсатилсин.

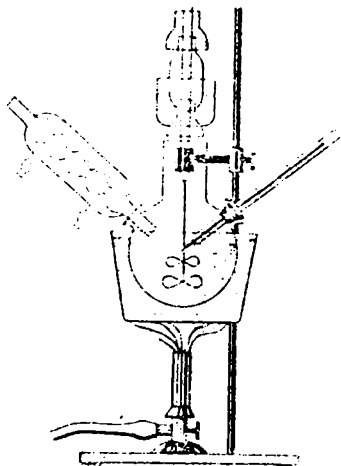
1.23 – ИШ. ЧИЗИҚСИМОН ПОЛИУРЕТАННИНГ ОЛИНИШИ

Ишдан мақсад: Полиуретаннинг 2,4 – толуилендиизоцианат ва учэтиленгликолдан олиш.

Реактивлар: Ҳайдаб олинган 2,4 – толуилендиизоцианат, учэтиленгликол, хлор бензол.

Ўқиҳозлар: Уч оғизли колба (0,5 л сифимлик), механик аралаштиргич, фарфор косача, совутгич, термометр, сув пари билан ҳайдаш учун мослама, иситгич колбаси.

Ишнинг бажарилиши: 1.10 – Расмда кўрсатилгандек реакцион колбага аввало 240 г хлорбензол, 15 г 2,4 – толуилендиизоцианат ва 15 г учэтиленгликол қуйилади. Совутгични, термометрни колбага ўрнатилиб реакцион аралашмани 6 соат аралаштирилиб турган ҳолда қайнатилади. Сўнгра реакцион аралашма совутилади, реакцияга киришмаган моддалар сув пари билан ҳайдалади. Қолган масса фарфор косачасига ўтказилиб, конденсатни ажратиб ташлаб, полимер 80°C да қуритгич шкафида қуригилади.

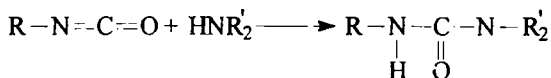


1.10 – Расм. Полиуретан олиш учун реактор.

Вазифа: Реакция схемаси ёзилади. Полимер эрувчанлиги топилади ва изоцианат гуруҳларини миқдори топилади.

Изоцианат гуруҳини аниқлаш

Изоцианат гуруҳини топиш қуйидаги реакцияга асосланган:



100–200 мл сифимли колбага (2 дона) 0,3–0,4 г полимер (аналитик тарозида тортиб олинади) устига 10 мл диэтиламин –нинг ацетонли эритмаси қуйилади. Колбаларни оғзи беркитилади. Аралашма 40°C да шкафда 1 соат қиздириб қуйилади. Сўнгра кўк рангли бром фенол индикатори ёрдамида 0,5 н HCl эритмаси билан титрланади. Изоцианат гуруҳининг миқдори (X%) да қуйидагича ҳисобланади:

$$X = \frac{(a - b) \cdot K \cdot 0,021 \cdot 100}{g};$$

a – контроль тажрибада сарф бўлган 0,5 н HCl эритмасининг ҳажми, мл. b – намунали эритмаларни титрлаш учун сарф бўлган 0,5 н HCl эритмасининг ҳажми, мл. 0,021 – 1 мл HCl эритмасига тўғри келган изоцианат гуруҳининг миқдори, g – полимер намунасининг оғирлиги, г.

1.24-иш. Эпоксид смоласини олиниши

Ишдан мақсад: Адипин кислотаси ва диглицидил эфиридан эпоксид смоласини олиш.

Реактивлар: Адипин кислотаси, диглицидил эфири, диоксан, темир хлорид, 0,05 н KOH эритмаси, ацетон, гептан, фенолфта – леин.

Жиҳозлар: Уч оғизли колба, Эрлемейер колбаси, бюретка, пипетка.

Ишнинг бажарилиши: Механик аралаштиргич, термометр ўрнатилган уч оғизли колбага 2 г (0,01 г/моль) адипин кислотаси, 3,6 г (0,027 г/моль) диглицидил эфири ва 17 мл диоксан солинади. Реакцион аралашма 10 мин аралаштирилади. Сўнгра 0,02 г темир хлориди катализатор сифатида (кислота оғирлигида 1 %) қўшилиб, 90°C да колба 5 соат давомида қиздирилади. Реакциянинг кинетикаси ўрганилиши мақсадида вақти – вақти билан реакцион аралашмадан 0,1 мл намуна олиниб туради.

Намуналар эритмаси нейтрал эканлигига ишонч ҳосил қилиниб, 0,05 н КОН эритмаси билан титрланади. Ҳосил бўлган олигомер гептан ёрдамида чўктирилиб, сув оқимилик насос ёрдамида қуритилади. Реакцияда ёнувчи моддалар бўлгани учун тажриба вентилицион кимёвий шкаф остида олиб борилади.

Вазифа: Реакция схемаси ёзилади. Намуналарда эпоксид гуруҳини миқдори топилади. Реакция давомида ҳар бир босқичдаги реакциянинг тугалланиш даражаси (P) топилади. Бунинг учун қуйидаги ифодадан фойдаланилади:

$$P = \frac{C_0 - C}{C_0} \cdot 100\%$$

C_0 — биринчи босқичда олинган намунани титрлаш учун сарф бўлган ишқор эритмасининг миқдори, мл;

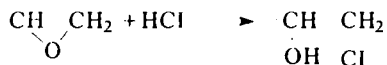
$C - t$ вақтда олинган намунани титрлаш учун сарф бўлган ишқор эритмасининг миқдори, мл.

Олинган натижалар қуйидаги жадвалга ёзилади:

Реакция бошланган — дан ўтган вақт, соат	0,05 н КОН нинг миқдори, мл	Реакциянинг тугалланиш даражаси, %	Эпокси гуруҳининг миқдори, %

Эпоксид гуруҳларини аниқлаш

Эпоксид гуруҳларни миқдорини топиш уларни водород хлорид билан реакцияга киришиб хлоргидрин ҳосил қилиш ҳоссасига асосланган:



Гидрохлорлаш реакцияси олиб бориш учун турли эритувчилар ишлатилади. Ацетон, пиридин, хлороформ билан пиридин аралашмаси, диоксан, эфирлар эритувчи сифатида ишлатилиши мумкин. Эритувчилар ишлатилиши олдиан обдон сувдан қуритилади.

Аналитик тарозиди 0,2–0,6г атрофида текшириладиган полимер тортиб олинади ва колбага солинади. Сўнгра пипетка ёрдамида 30мл HCl нинг 0,2н ли ацетондаги эритмаси қуйилади. Колбани пробка билан беркитилиб 2,5 соат кутилади. Реакция тугагач яна 10 мл ацетон колбага қуйилади. Колба—

даги эритма аралаштирилиб 0,1н NaOH эритмаси билан фе – нолфталеин иштирокида титрланади. Шу билан баробар кон – трол тажриба ҳам олиб борилади. Эпоксид гуруҳнинг % миқдори қуйидаги ифода орқали ҳисобланади:

$$X = (V_1 - V_2) \cdot F \cdot 0,0043 \cdot 100 / g$$

V_1 – контрол колбадаги эритмани титрлаш учун сарф бўлган 0,1н NaOH эритмасини хажми, мл.

V_2 – анализ қилинаётган эритмани титрлаш учун сарф бўлган 0,1 н NaOH эритмасини хажми, мл.

0,0043 – 1 мл 0,1 н NaOH эритмасига тўғри келадиган эпоксид гуруҳини миқдори.

g – полимернинг оғирлиги, г.

F – тузатиш коэффициенти.

0,2 н HCl ни эритмаси тоза, хайдалган 1 л ацетонда 17 мл концентранган HCl ни эритиб тайёрланади.

1.25 – ИШ. ФТАЛ АНГИДРИДНИНГ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ БИЛАН ПОЛИКОНДЕНСАЛАНИШИ

Ишдан мақсад: Полиэфир олиниши билан танишини.

Реактивлар: фтал ангидриди, этиленгликоль;

Жиҳозлар: шиша воронка, қум ҳаммоми, чинни косачалар, конуссимон колбалар, тигеллар.

Ишнинг бажарилиши: 8,05 г фтал ангидриди ва 3,4 г эти – ленгликол чинни стаканга солиниб устини шиша воронка би – лан жипс қилиб беркитилади. Аралашмани вақти – вақти билан аралаштириб турган ҳолда 180 – 185°C гача қиздирилади. Суюқ ҳолдаги реакцион аралашма реакция давомида қуюқдашиб, елимсимон кўринишга ўта бошлайди ва ниҳоят, уй ҳарорати – гача совутилганда (3 – 4 соатдан кейин) шишасимон кўринишга келади. Реакция кинетикасини ўрганиш мақсадида реакцион аралашмадан тигелларга намуналар олиниб, реакцияга ки – ришмаган кислоталарнинг миқдори титрлаш билан аниқланади. Бунинг учун биринчи намуна фтал ангидриди эриши билан оқ олинади, сўнгги намуналар 15, 30, 45, 60, 90 минут ва 2 соатда олинади. Фтал ангидриди қиздириш натижасида сублиматла – нади ва натижада шиша воронка деворларига кристалл ҳолида туриб олади. Шунинг учун намуна олинишидан олдин воронка деворларидаги кристаллар реакцион аралашмага қириб туши –

рилиб аралаштирилиши керак бўлади. Намуналарда титрлаш ёрдамида кислота сони ёки эфир сони топилади. (1.19 ва 1.22 – ишга қаранг).

Вазифа:

1. Фтал ангидриди билан этиленгликоль орасида борадиган реакция тенгламасини ёзинг.

2. Реакция давомида олинган намуналарнинг кислота ва эфир сонлари аниқланиб, вақт бирлигидаги ўзгариши графиги чизилсин.

1.26 – ИШ. МОЧЕВИНАНИНГ ФОРМАЛЬДЕГИД БИЛАН ПОЛИКОНДЕНСАТЛАНИШИ

Ишдан мақсад: Мочевина – формальдегид смоласини олиш.

Реактивлар: мочевина, 40% ли формальдегид, 25% ли аммиак, этил спирти.

Ўқишлар: думалоқ тубли тескари совутич ўрнатилган колба, термометр, сув ҳаммоми.

Ишнинг бажарилиши: Формалиннинг 40% ли эритмасидан 26,5 г олиб, унга 25% ли аммиакдан 0,65 г қўшилади ва тескари совутич ўрнатилган думалоқ тубли колбада ярим соат давомида қиздирилади. Шундан сўнг эритма қайноқ ҳолида филтрланиб, унинг рН текширилади. Эритманинг рН – 7,6 – 7,8 дан кам бўлган тақдирда, эритмага бироз аммиак қўшилади. Сўнгра филтратга мочевинадан дастлаб 3,75 г солиниб, аралашма ярим соат давомида қиздирилади ва яна аралашма устига 3,75 г мочевина билан бирга 5 мл этил спирти қўшилади. Эритманинг рН муҳити 4,6 – 5,0 га етгунига қадар аралашма 80°C да қиздирилади. Одатда аралашманинг рН қиймати 4,6 – 5,0 га 2 – 3 соатдан кейин келади. Тиниқ қийёмсимон реакция маҳсулотини чинни косачага солиб, 50 – 70 мм босимда 70 – 80°C атрофида вакуум шкафта буғлатилади. Маҳсулот қуюқ қийём даражасига етганда 45°C да шишасимон ҳолатга келгунга қадар қуритилади.

Вазифа:

1. Реакция тенгламасини ёзинг
2. Полимернинг эрувчанлигини аниқланг
3. Полимернинг сувоқланиш температурасини аниқланг.

1.27 – ИШ. ФЕНОЛНИ ФОРМАЛЬДЕГИД БИЛАН ПОЛИКОНДЕНСАТЛАНИШИ

Ишдан мақсад: Фенол – формальдегид смолаларини кислота муҳитида (1 – вариант) ва ишқорий муҳитда (2 – вариант) олиш.

Реактивлар: Фенол, формальдегид, хлорид кислота (1 н эритма), уротропин.

Жиҳозлар: Юмалоқ тубли колба, Либих совуттичи, Вюрц колбаси, фарфор косача, термометр.

Ишнинг бажарилиши: 200 мл сизимли колбага (совуттич ва термометр билан жиҳозланган) 9,4 г (0,1 моль) фенол солиб 40–50°C гача қиздирилади. Фенол суyoқлангач 8,5 мл (0,085 моль) 36 % формалин қуйилади. Аралаштирилиб бўлингач 1 н HCl эритмасидан 5 мл (0,005 моль) қуйилади. Сўнгра ара – лашма 80°C да 10–15 мин. тескари совуттич ўрнатилган ҳолда, колбада қиздирилади. 10–15 мингдан сўнг колбадаги ара – лашма лойқаланади ва қаватланади. Шундан сўнг колбани яна 0,5 соат давомида қиздирилади. Колбадан тепага ажралиб чиққан қаватини ажратиб олиб, қолган қисмидан вакуумда (100 мм.симв. уст.) сувни ҳайдаб олинади. Сувни ҳайдаб олишда колбани ҳарорати 50°C дан пастга тушмаслиги керак. Реакция тугагач колбадан смоласини фарфор косачасига тўкиб олинади. Ишнинг бажарилишида ўқитувчи томонидан олинган смолани уротропин ёрдамида қотириш вазифаси ҳам берилиши мумкин. Бунинг учун 2 г смола олиниб ҳовончада 0,2 г уротропин билан эзилади. 150°C гача қиздирилган нипеткага темир пластинка қўйиб 45x45 мм. майдончада металл белкуракча ёрдамида ҳосил бўлган аралашма ёйилади. Маълум вақтдан сўнг смола қотади.

Вазифа: Реакция схемасини ёзиш, смолани суyoқланиш ҳароратини топиш, эрувчанлигини текшириш.

Вариант 2. Бу вариантда смола олиш учун 30% ли аммиак эритмаси, стеарин кислотаси ва этил спирти ҳам керак.

Ишнинг бажарилиши: Колбага 9,4 г (0,1 моль) фенол соли – ниб устига 9,2 мл (0,11 моль) 36% формалин эритмаси қуйи – лади. Аралаштирилган массага 0,8 мл (0,01 моль) 30% ли аммиак эритмаси қуйилади. Сўнгра колбани асбест сеткасига жой – лаштирилиб 40 минут давомида қайнагунча иситилади. Бу ҳолда ҳам колбадаги суyoқлик лойқаланади ва қаватланади. Ҳосил бўлган сувни бу усулда ҳам вакуумда ҳайдаб олинади. Колбадаги ҳарорат 80°C га етганда сувни ҳайдаш тўхтатилади. Ҳосил бўлган смола фарфор косачасига солиб олинади.

II БОБ. ПОЛИМЕРЛАРНИНГ КИМӨВИЙ ЎЗГАРИШЛАРИ

НАЗАРИЙ ҚИСМ

Полимерларнинг кимёвий ўзгаришлари турли кимёвий реакцияларни ўз ичига олиб, унинг натижасида макромолекула — нинг кимёвий тузилиши, таркиби ва полимерланиш даражаси ўзгаради. Полимерларнинг кимёвий ўзгаришларини мақсадга мувофиқ ўтказиш янги хоссали макромолекуляр бирикмалар синфини яратишга имкон беради.

Полимерларнинг кимёвий ўзгариш реакцияси уч хил йўналишда боради:

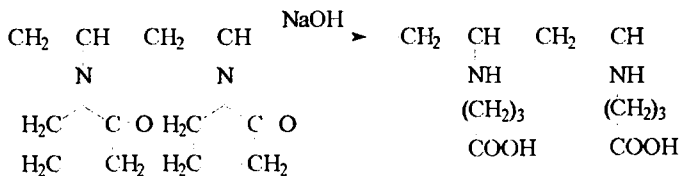
1) полимерланиш даражаси ўзгармасдан кузатиладиган реакциялар — полимераналогик ўзгаришлар ва ички молекуляр реакциялар;

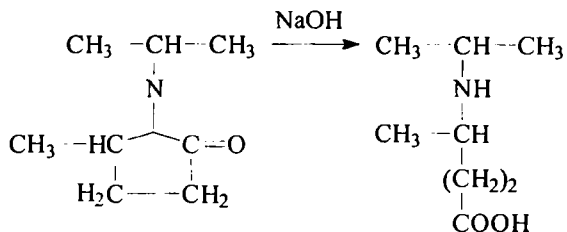
2) полимерланиш даражаси ортиши билан борадиган реакциялар — чокланиш, пайванд ва блок — полимерланиш;

3) полимерланиш даражаси камайиши билан борадиган реакциялар — деструкцияланиш.

Полимер функционал гуруҳларининг реакцияга киришиш қобилияти билан қуйимолекуляр бирикмаларнинг реакцияга киришиш қобилияти орасида табиатан ҳеч қандай фарқ йўқ.

Флори принципига мувофиқ, полимерларнинг реакцияга киришиш қобилияти уларнинг молекуляр массасига боғлиқ эмас. Бу принципга биноан карбоксил ва гидроксил гуруҳлар — нинг реакцияга киришиш тезлиги полимер занжирининг ўлчамига боғлиқ эмас. Масалан, поливинилпирролидон ва унинг қуйимолекуляр аналогини N — изопропил — γ — валеролактамнинг ишқорий гидролизи (ҳалқанинг очилиши) бир хил тезлик билан бориб, ҳатто реакцияларнинг фаолланиш энергияларининг қийматлари ҳам бир — бирига яқин.



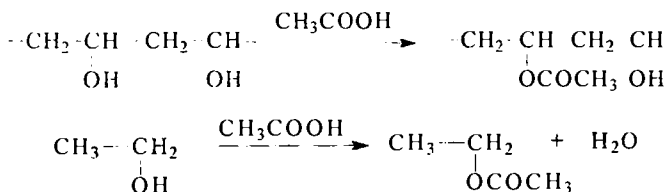


Худди шунингдек, поливинилацетат ва винулацетатнинг гидролизланиш тезлик константалари ҳам бир хил қийматга эга. Полимер молекуласидаги функционал гуруҳларнинг худди қуйимолекуляр бирикма гуруҳидек реакцияга киришиш қоби — лиятини таъминлаш учун қуйидаги шартларни бажариш керак:

- 1) реакция гомоген шароитда, яъни ҳамма: олинган, оралиқ ва ҳосил бўлган маҳсулотлар шу муҳитда эриши;
- 2) реакцияда бир хил функционал гуруҳлар қатнашиб, олинган маҳсулотлар ўлчами кичик ва ҳаракатчан бўлиши;
- 3) қуйимолекуляр аналог иложи борича полимер звеносига ўрнатиш бўлиши керак.

2.1. ПОЛИМЕРЛАРНИНГ КИМӨВИЙ ХОССАЛАРИНИНГ ӨЗИГА ХОСЛИГИ

Юқорида полимерларнинг кимөвий реакциялари табиати жиҳатидан қуйимолекуляр бирикмалар реакциясидан кескин фарқ қилмаслигини кўрдик. Аммо макромолекуланинг катта ўлчами ва унинг полифункционалиги полимерларнинг кимөвий реакцияларига фақат полимерларга хос бўлган қатор хусуси — ятларни киритади. Аввало, полимер занжиридаги функционал гуруҳлар реакцияси охиригача бормади. Бу макромолекуладаги стерик ноқулайлик туфайли юз беради. Масалан, поливинил спирти (ПВС) ва этил спирти этирфикациясини ўрганиш ПВС макромолекуласида тўла ўзгариш амалга ошмаслигини кўрса — тади.



Қуйимолекуляр бирикма – этил спиртида этирификация реакцияси тўлиқ бормаса, биз реакцион аралашмада спирт, кислота, мураккаб эфир ва сувнинг ҳосил бўлганини биламиз ва буларни бир–бирдан ажратиб олишимиз мумкин. Аммо ПВС этирификациясидан ҳосил бўлган маҳсулот сополимерлардан иборат бўлади ва ўз таркибида бир–бирдан ажратиш қийин бўлган реакцияга киришмаган –ОН ва реакцияда ҳосил бўлган –ОСОН₃ гуруҳли макромолекулалардан иборат бўлади. Реакция давомида макромолекула звеноларининг ҳаммасиси бир хилда реакцияга кириша олмайди. шунинг учун ўртача кимёвий таркибга эга бўлган макромолекулалар ҳосил бўлади, чунки звенонинг табиати ўзгариши билан боғлиқ бўлади.

Полимер занжиридаги кимёвий ўзгариш – макромолекула ва ундаги функционал гуруҳларнинг кимёвий реакцияга кийриши қобилияти билан боғлиқдир. Охириги йилларда қуйи ва юқоримолекуляр бирикмаларнинг реакцион қобилиятидаги тафовутлар аниқланиб, макромолекуляр бирикмаларда мақсадга мувофиқ равишда кимёвий ўзгаришларни таъминлаш қонуниятлари яратилди. Ҳозирги вақтда қуйимолекуляр бирикмалар билан макромолекулаларнинг табиатини солиштириб, қуйидаги хусусиятлар борлиги аниқланди:

1. Полимерларда, қуйимолекуляр аналогларида бўлмайдиган, фақат ўзларига хос бўлган реакциялар маълум. Масалан, занжирли деполимерланиш, макромолекуляр реакциялар.
2. Конфигурацион ва конформацион эффектлар полимерларга ўзига хос хусусиятлар бағишлайди.
3. Концентрацион эффект ёки эритмада макромолекула яқинида реакцияга киришадиган функционал гуруҳларнинг концентрациясини ўзгариши ва унинг натижасида реакция тезлигининг ўзгариши билан боғлиқ эффектлар.
4. Реакцияга киришадиган заррачалар билан зарядланган макромолекулалар ўртасида ўзаро электростатик таъсир билан боғлиқ эффектлар.
5. Қаттиқ фазада ва эритмада реакцияга киришадиган заррачаларнинг агрегацияси ва ассоциацияси билан боғлиқ бўлган устмолекуляр эффектлар.

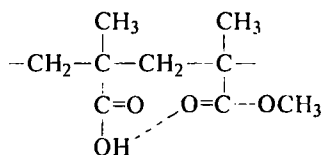
Шу макромолекулаларгагина хос бўлган хусусиятлардан баъзиларни кўраамиз.

Занжир эффекти. Полимерларда содир бўладиган баъзи реакциялар қуйимолекуляр бирикмаларда бўлмайди. Бундай

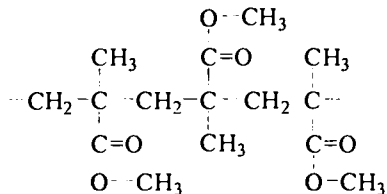
реакциялар макромолекуланинг узун занжирсимон тузилиши (структураси) туфайли амалга ошади. Бундай реакциялар қаторига деполимерланиш, ички молекуляр полициклланиш ва бошқа реакциялар киради.

Конфигурацион эффектлар. Реакция тезлиги ва механизми ўзгартирадиган эффектлар қаторига ички молекуляр ёки полимераналогик ўзгаришлар реакциясидаги "қўшни эффекти" деб аталувчи эффект киради. "Қўшни эффекти" деб полимера-аналогик ва макромолекуляр реакциялар натижасида ҳосил бўлган функционал гуруҳларнинг реакция механизми ва тезлигига таъсиридан келиб чиқади. Шу функционал гуруҳ ёки звено реакцияга киришадиган гуруҳларнинг реакцион қобилиятини ўзгартириши мумкин. Бу ҳодиса гидролиз, циклизация, кватерланиш, галогенлаш ва бошқа реакцияларда кузатилади. Макромолекулалар реакция кинетикаси ва механизми ўзгаришини полимернинг табиати ва реагентнинг таъсири билан тушунтириш мумкин.

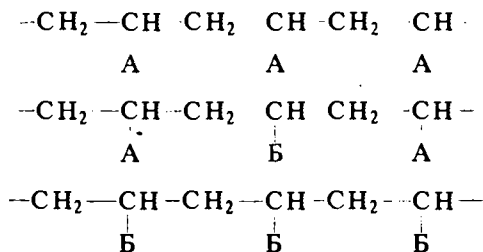
Глевиснинг кўрсатишича, изотактик полиметилметакрилатнинг ишқорий гидролиз, атактик ва синдиотактик тузилишга эга бўлган полимерларга қараганда тезлик ва юқори гидролизланиш даражаси билан боради. Бунинг сабаби: а) реакция маҳсулоти сифатида сополимер ҳосил бўлади; б) сополимер таркиби композицион хилма-хил бўлади; в) ҳосил бўлган $-COOH$ гуруҳлар $-COOCH_3$ гуруҳлар билан водород боғлар ҳосил қилади, натижада гидролиз тезлашади.



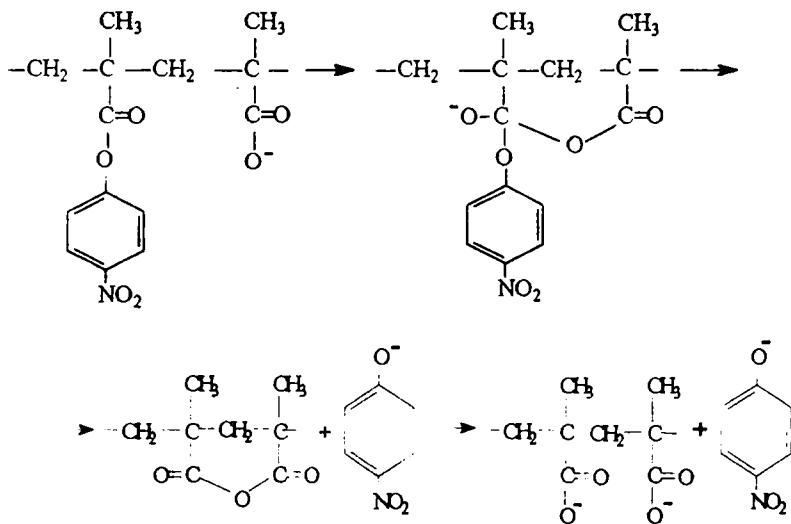
Синдиотактик полиметилметакрилатда конфигурацион эффект намоён бўлиши қийин, шунинг учун унинг гидролизи секин боради.



Агар реакцияга киришиши керак бўлган ён гуруҳларни "А" билан, реакцияга киришиб улгурган гуруҳларни "Б" билан белгиланса, реакцияга киришиб улгурган "Б" гуруҳлари реакцияга киришиб улгурмаган ён гуруҳ ("А") ларни реакцияга киришиш қобилиятини ошириши ёки сусайтириши мумкин.

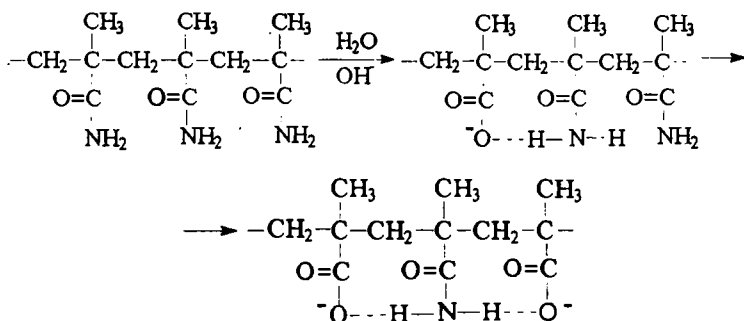


"Қўшни эффекти" намоён бўладиган ва бу эффектни аниқ кўрсатадиган мисолларни кўрамиз. Масалан, поли-пара-нитрофенилметакрилатнинг гидролизи қуйимолекуляр аналогини бўлган изомай кислотасининг нитрофенил эфирига нисбатан 104 марта тез боради. Бунинг асосий сабаби реакция механизмининг ўзгаришидир; сополимердаги мураккаб эфир гуруҳининг гидролизи "ташқи" ОН- ионлари таъсирида эмас (қуйимолекуляр моделда кўрсатилганидек), балки зарядланган карбоксил гуруҳининг эфирдаги карбонил гуруҳига ҳужуми натижасидадир.

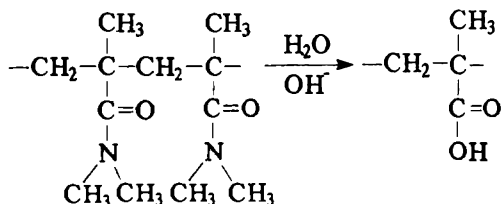


Қуйимолекуляр эфирда диссоцияланган карбоксил гуруҳига эга звено бўлмагани учун "қўшни эффекти" намоён бўлмайди. Шунинг учун реакция оддий кислотали гидролиз механизми бўйича боради. Муҳитнинг рН и 3 дан 6 гача ўзгарганда гид—ролиз тезлиги зарядланган карбоксил гуруҳининг зарядланиш даражасига тўғри пропорционаллиги кўрсатилди.

Реакцияга киришиб улгурган қўшни гуруҳ, реакцияга ки—ришиши керак бўлган гуруҳнинг реакция қобилиятини ка—майтириши ҳам мумкин. Масалан, нолиметакриламиднинг ишқорий гидролизи икки зарядланган қўшни карбоксил гу—руҳларини бирламчи амид гуруҳини қуршаб олиши туфайли реакция охиритгача бормайди.



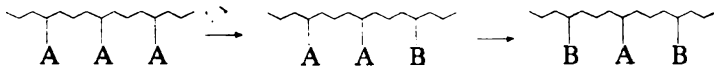
Энди N,N—диметилметакриламид полимерининг гидроли—зини кўрайлик.



Бу реакцияда амид гуруҳидаги водородлар ўрнида —CH₃ гуруҳи бўлгани учун юқоридаги эффект бўлмайди, яъни ре—акцияда "қўшни эффекти" содир бўлмайди.

"Қўшни эффекти" билан борадиган реакциялар кинетикаси қуйимолекуляр бирикмалар реакциясидан тубдан фарқ қилиши мумкин.

Намуна учун олинган полимер А функционал гуруҳи тутсин ва ортиқча қўйимолекуляр бирикма иштирокида В гуруҳига ўтсин.



Занжирдаги ён қўшни гуруҳларнинг табиати А'нинг В га ўзгариш тезлигига таъсир қилади, шунинг учун сополимердаги оралиқ реакция маҳсулотни 3 хил звеноларга бўлиш мумкин: ААА триададан иборат звенолар (унинг концентрацияси N_0), звенонинг бир қўшниси А ва бир қўшниси В ёки ААВ (унинг концентрацияси N_1) ва икки қўшниси В бўлган ёки ВАВ звенолар (N_2). А гуруҳнинг В гуруҳга ўтиш реакцияларининг тезлик константаси уч хил турдаги триада учун K_0 , K_1 ва K_2 деб белгилаймиз. Умумий реакция тезлиги

$$-\frac{dN_A}{dt} = K_0N_0 + K_1N_1 + K_2N_2$$

га тенг; бунда $N_A = N_0 + N_1 + N_2$ лар А звеноларнинг умумий концентрациялари, t — вақт. $K_0:K_1:K_2$ константалар нисбати жараённинг кинетикаси ва маҳсулотнинг тузилишига таъсир қилади. Бунда уч хил ҳодиса содир бўлиши мумкин.

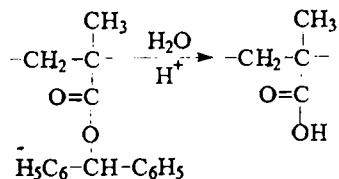
Биринчи ҳодиса: $K_0 = K_1 = K_2$ "қўшни эффекти" бўлмайди. Реакциянинг тезлик тенгламаси оддий шаклда бўлади.

$$-\frac{dN_A}{dt} = K_0(N_0 + N_1 + N_2) = KN_A$$

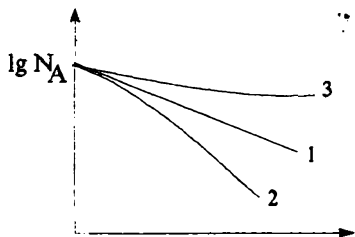
Макромолекуланинг функционал гуруҳи билан қўйимолекуляр бирикма ўртасидаги реакция бимолекулярдир. Аммо қўйимолекуляр бирикма ортиқча бўлгани учун концентрацияси ўзгармас десак, реакция биринчи тартибли ёки:

$$N_A(t) = N_A^0 \cdot e^{-kt}$$

Реакциянинг кинетик эгри чизиғи (2.1 расмда, 1 эгри чизиқ) дагидек бўлади. Бунга "қўшни эффект" сиз содир бўладиган полидифенилметилметакрилатнинг кислотали ва ишқорий гидролизи мисол бўлади:



Иккинчи ҳодиса: $K_0 \leq K_1 \leq K_2$ – “қўшни эффекти” реакцияни тезлаштиради. Реакциянинг кинетик эгриси 2.1 – расм 2 эгри чизиқдагидек бўлади (юқорида кўрилган поли – пара – нитрофенилметакрилатнинг ишқорий гидролизи мисол бўлади), реакция давомида унинг тезлиги ортиб боради.



2.1 – расм. “Қўшни эффекти” кузатиладиган реакцияларнинг кинетик эгри чизиқлари.

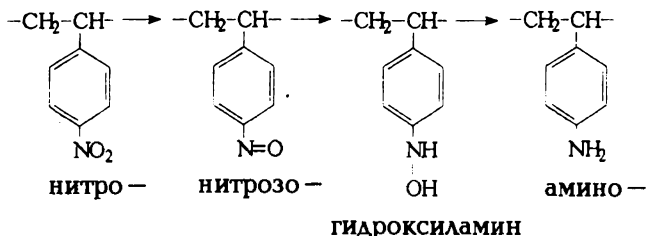
1. “қўшни эффекти” йўқ;
2. “қўшни эффекти” реакцияни тезлаштиради;
3. “қўшни эффекти” реакцияни сусайтиради.

Учинчи ҳодиса: $K_0 \geq K_1 \geq K_2$ – “қўшни эффекти” реакцияни суслаштиради. Реакция тезлиги 2.1 расмда 3 эгри чизиқдек бўлади. Реакцияга киришиб улгурмаган қўшни гуруҳлар таъсирида реакцияни сусайтириш эффекти полиметакрилатнинг ишқорий гидролизида, полиэтиленни хлорлаш (В.А.Каргин ва бошқалар), поливинилпиридинни алкиллаш (В.А.Кабанов ва бошқалар) реакцияларида кузатиладиган.

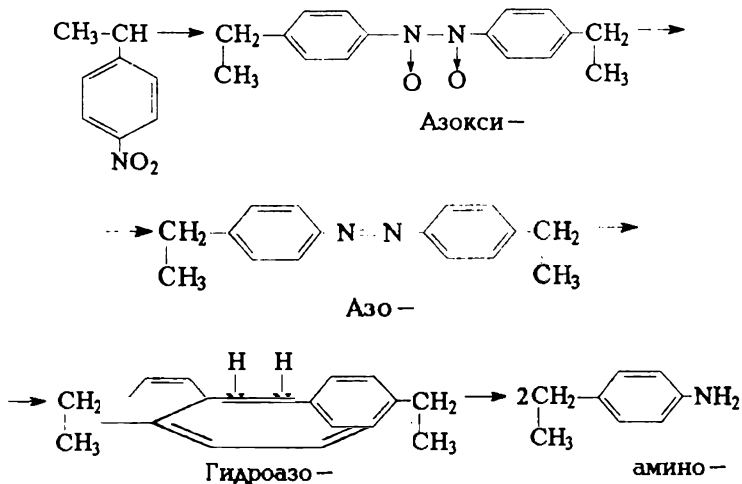
Ён звеноларнинг ўзаро таъсири уларнинг фазовий жойлашувига боғлиқ. Шунинг учун, табиийки, макромолекулаларнинг конфигурацияси реакциянинг кинетикаси ва механизмга таъсир қилади.

Ароматик углеводородларда классик реакция ҳисобланган нитрогуруҳнинг амингача қайтарилиши полистирол ва унинг қуйимолекуляр аналоглари этилбензолда ҳар хил оралиқ маҳсулотларнинг ҳосил бўлиши билан боради. Бир хил ишқорий муҳитда полимердаги ароматик нитрогуруҳнинг қайтарилиши нитрозо – ва гидросиламин ҳосилаларини, қуйимолекуляр бирикмада эса азокси – , азо – ва гидроазо бирикмаларини ҳосил қилади.

Полимерда:

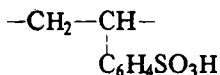


Аналогида:



Қайтарилиш механизмларидаги тафовутни полимерда икки нитрогурӯҳнинг ўзаро тўқнашуви эҳтимолдан узоқ, бунга фазавий ноқулайлик йўл бермаслиги ва реакция фақат битта нитрогурӯҳ орқали амалга оширилиши билан тушунтириш мумкин. Агар реакция гомоген эритмада борса, унинг тезлиги гомофазали реакцияларнинг кинетик қонуниятига биноан реакцияга киришаётган гуруҳларнинг концентрациясига боғлиқ.

Концентрацион эффектлар. Полимер иштирокида реакция тезлигининг ўзгариши макромолекула атрофида реакцияга киришаётган гуруҳларнинг концентрацияси ўртача концентрацияга нисбатан ошиши сабабли юз беради. Бунда макромолекула звеноси ўз атрофига қуйимолекуляр реагентларни тўплаб, ўзига хос микрофаза ролини ўйнаши туфайли реакция тезлиги ошади. Бу эффектлар В.А.Кабанов томонидан полистиролсульфокислотаси иштирокида борадиган органик молекулаларнинг мураккаб эфири (этилацетат) гидролизи мисолида кўрсатилган:



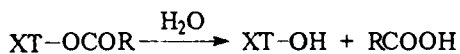
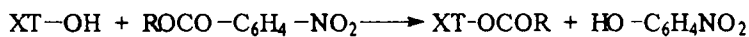
Мураккаб эфирларнинг гидролизланиш тезлик константаси полимер катализатори иштирокида унинг қуйимолекуляр ана —

логи толуолсульфокислотага қараганда анча юқори. Агар по – ликислота концентрацияси кенг оралиқда ўзгартирилса, этил – ацетатнинг гидролизланиш тезлиги 1000 мартагача ортади. Гидролиз тезлигининг ошиш сабаби полимер звенolari яқинида гидроксид ионлари кенцентрациясининг кўпайиши натижасида этилацетатнинг зарядланган шаклини стационар кенцентрацияси кўпайиши туфайлидир.

Полимер катализаторининг эффективлиги муҳитнинг ди – электрик ўтказувчанлиги, электролитлар иштироки ва бошқа – ларга боғлиқ бўлиб, аксинча бу фактор қуйимолекуляр ката – лизатор "ишига" таъсир қилмайди.

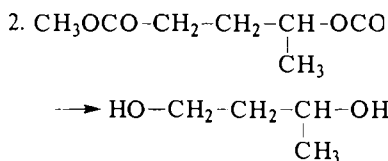
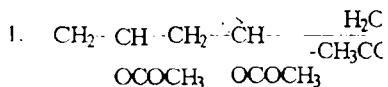
Шундай қилиб, макромолекула эритмада қандайдир "моле – куляр реактор" ролини бажаради, бу эса янги фазанинг туғилиши, яъни кўп компонентли системадан қуйимолекуляр реагентни танлаб ютилиши (сорбциланиш) туфайли рўй беради.

Конформацион ва усткимолекуляр эффектлар полимер функционал гуруҳларининг реакцияга киришиш қобилиятига таъсир қилувчи факторлардан ҳисобланади. Конформацион ўзгариш вақтида функционал гуруҳларнинг ташқи агентларга ҳужуми осонлашади. Бундай конформациялар айниқса, фер – ментатив реакциялар учун характерли бўлиб, катта тезлик би – лан боради, чунки реакция давомида аввало, макромолекула – ларнинг шакли билан уларнинг кимёвий таркиби, ички моле – куляр ва молекулалараро таъсирлар, потенциал айланиш тў – сиқлари ўзгаради. Масалан, мураккаб эфирларнинг α – химотрипсин (ХТ) иштирокида гидролизи бошқа шаклдаги де – натурланган ферментга нисбатан 106 марта тез кетади.



Келтирилган мисолда ферментларнинг асосий занжири бир хил бўлишига қарамай, реакциянинг турлича тезликда кетиши ферментларнинг конформацияси билан боғлиқ. Макромоле – куланинг конформацион ўзгариши жараённинг бошланишида ҳамма занжирларни керакли реагент билан таъминлаши – жараённи тезлатиши, реакциянинг сўнгги босқичида эса тез – ликни секинлатиши ҳам мумкин. Айрим ҳолларда занжирнинг буралиб олиши туфайли реакция тезлашади. Поливинилаце – татнинг гидролизи (1), унинг қуйимолекуляр аналоглари –

этилацетат ёки 1,3- диацетс қилиб, реакция тезлигининг орт

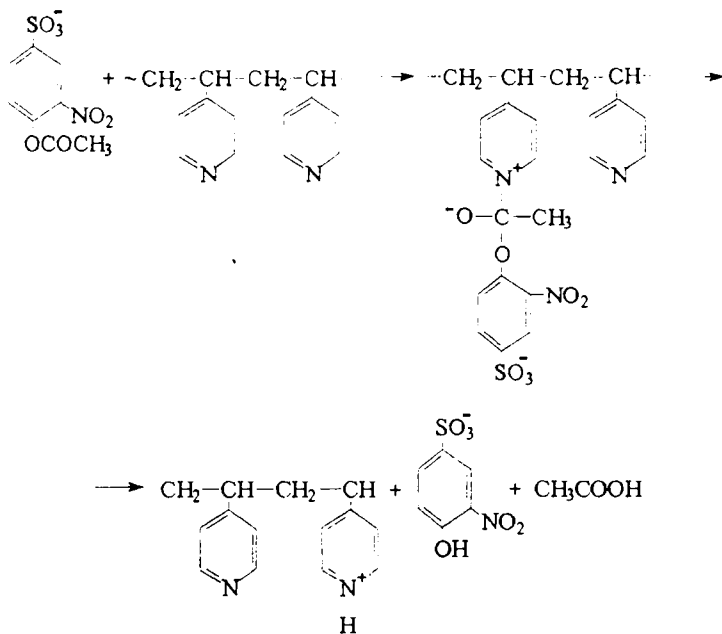


Занжирдаги гидроксил гуруҳлар кўпайиши билан тезлик орта боради ва ўзгариш даражаси 20% га етганда қуйимолекуляр эфирнинг гидролиз тезлигига тенглашади. Бу шароитда ўралма (клубок) тўғриланиб олиши туфайли гидролизловчи агентта нисбатан функционал гуруҳларнинг имконияти тенглашади. Биргина конформацион эффектлар умуман кам учрайди, улар кўпгина бошқа эффектлар ичида яширин ҳолатда бўлади, лекин макромолекуланинг конформацияси полимернинг усткимолекуляр тузилишини белгилаши сабабли, барча эффектлар ўзаро боғлиқ.

Вольф ва Меоснинг кўрсатишича, поливинил спирти толасининг дегидроланиши ва чўзилиши натижасида толадаги қўшбоғлар сони кескин кўпаяди, чунки бунда толанинг устки-молекуляр қаватининг ўзгариши натижасида полиен структурали полимер ҳосил бўлади.

Шибает, Платэ ва Каргин полиэтиленнинг (ПЭ) хлорланиш реакциясини текшириб, бу реакция нафақат "қўшни эффект" ни кўрсатибгина қолмай, кимёвий йўл билан эритмада ПЭнинг агрегатланишини кузатишга имкон беради. ПЭнинг хлорбензолдаги 0,1% ли эритмаси 100–125°C да хлорланса, реакция маҳсулоти турли фракцияларга бўлинади, реакция 130°C дан юқорида олиб борилса, реакция маҳсулотининг композицион хилма-хиллиги бир жинсли бўлади.

Шундай қилиб, полимерларда этирификация, гидролиз, хлорлаш ва бошқа реакцияларнинг бориши кучли молекулараро таъсирларнинг намоён бўлиши, букилмас занжирли полимерларда усткимолекуляр структуранинг характериға боғлиқдир.



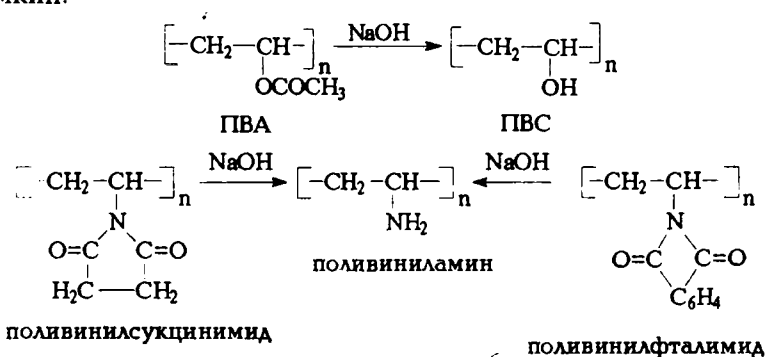
Катализатор ролини нуклеофил реагент — зарядланмаган пиридин ҳалқаси ўйнайди, аммо шу билан бирга қисман зарядланган поливинилпиридин поликатионига манфий зарядланган анион субстратининг тортилиши туфайли ҳам реакция тезлашади. Реакция тезлигининг зарядланган пиридин звеноси миқдорига боғлиқлиги эгри чизиги 75% зарядланмаган гуруҳларга тўғри келганда максимум орқали ўтади. Бу гуруҳларнинг ионлашувига мусбат зарядланган занжир звеноси ҳалақит қилади. Реакцион қобилиятли гуруҳларнинг сони муҳитни pH паст бўлганда қуйимолекуляр аналог — 4-пиколинга нисбатан 60–100 марта юқори бўлади.

2.2. ПОЛИМЕРЛАНИШ ДАРАЖАСИ ЎЗГАРМАСДАН СОДИР БЎЛАДИГАН КИМЁВИЙ РЕАКЦИЯЛАР

Полимераналогик ўзгаришлар. Полимерларда занжир узунлиги ва тузилиши ўзгармасдан ён функционал гуруҳлар —нинг қуйимолекуляр бирикмалар билан алмашилиши қисобига борадиган реакциялар полимераналогик ўзгаришлар реакцияси дейилади. Бундай реакциялар натижасида ён функционал гуруҳлар табиати ўзгаради. Бу реакциялар туфайли қуйимолекуляр бирикмаларнинг атом ёки атомлар гуруҳи полимер таркибиде ўзгаради.

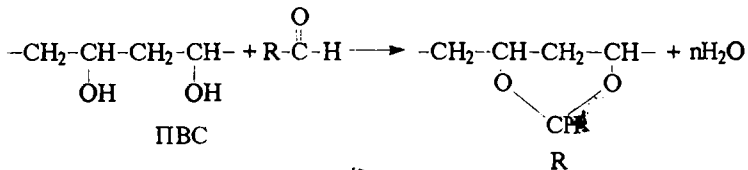
Жуда кўпчилик илмий изланишлар натижасида бир гуруҳ реакцияга киришганида, янги функционал гуруҳларнинг ҳосил бўлиши кўрсатилади:

1. Мономерлардан синтез қилиниши мумкин бўлмаган полимерлар олиш. Чунончи, уларнинг мономериде маълум эмас ёки турғун эмас, ёхуд полимерланиш реакциясига учрамайди. Масалан, поливинил спиртини (ПВС) поливинилацетатдан (ПВА), поливиниламинни поливинилсукцинимиддан ёки поливинилфталимиддан ишқор иштирокида гидролизлаб олиш мумкин:



Бу реакциялар жараёнида макромолекуланинг полимерланиш даражаси "n" ўзгармайди.

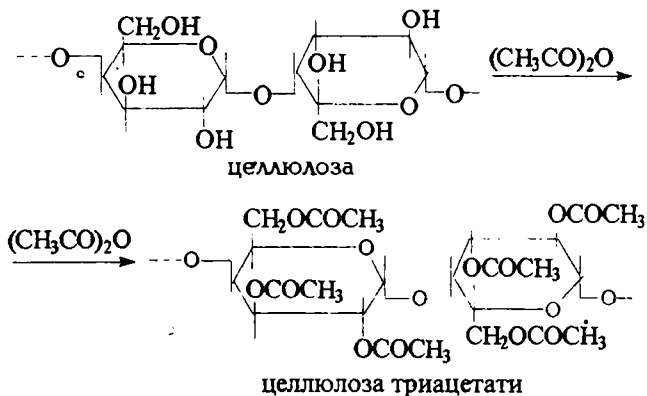
2. Кимёвий ўзгаришлар туфайли янги хоссага эга бўлган полимерлар олиш. Полимераналогик ўзгаришлар реакциясига, икки функционал гуруҳнинг ўзаро бирикиб, циклик структурага эга бўлган макромолекула ҳосил бўлиш реакциясини ҳам киритиш мумкин. Масалан, поливинил спиртини ацетиллаш шулар жумласидандир.



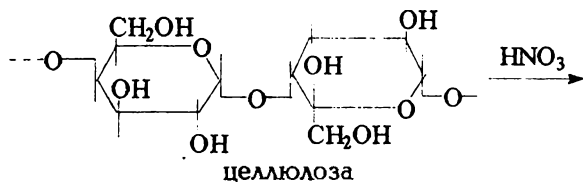
Полимераналогик ўзгаришлар реакцияси полимерларни модификациялаш усулларида бири бўлиб, у янги полимер материаллар олишга, жумладан қийин ёки синтез қилиш мумкин бўлмаган полимерлар олишга кенг имконият яратади.

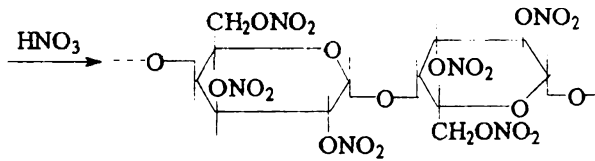
Кўпчилик полимераналогик ўзгаришлар саноатда кенг қўлланилади, масалан, целлюлозанинг оддий ва мураккаб эфирларини, поливинил спиртини олиш, полиэтилен ва поливинилхлоридни хлорлаш реакциялари шулар жумласидандир.

Ацетилцеллюлоза амалда целлюлозага турли кислоталар (асосан, сульфат ва хлорат кислота) ишгиرويқида сирка ангидриди таъсир эттириб олинади:



Целлюлозанинг саноат аҳамиятига эга бўлган мураккаб эфирларидан яна бири унинг нитроэфиридир. У целлюлозага нитрат кислотаси таъсири билан олинади:





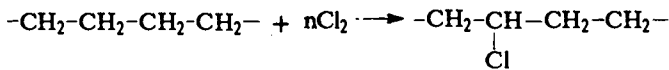
тринитроцеллюлоза

Юқоридаги мисоллардан кўринадики, полимераналогик ўзгаришлар реакциясининг асосий қонуниятлари худди органик кимёнинг одатдаги реакциялари каби бориши билан бир қаторда, уларнинг ўзига хос хусусиятлари ҳам борлиги кўри-
ниб турибди. Аммо реагентнинг полимер табиати бу жараён-
нинг мураккаб қонуниятларини келтириб чиқаради.

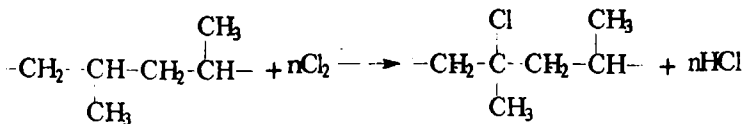
Шунинг учун ҳам кўпчилик полимераналогик ўзгаришлар охиригача бормади.

Полимераналогик ўзгаришлар маҳсулотнинг миқдори 100% дан кам бўлгани учун реакцияга киришган ва киришмаган звенолардан тuzилган сополимерни эслатади. Бу сополимер занжиридан звеноларнинг тақсимланиши сополимерланиш маҳсулоти звеноларининг тақсимланишидан тубдан фарқ қилади. Мисол тариқасида айрим полимераналогик ўзгаришлар натижасида полимернинг кимёвий ва механик хоссаларининг ўзгаришини кўриб чиқамиз:

а) полиолефинларни хлорлаш реакцияси полимерларни модификациялаш усулларида ҳисобланади. Бу усулдан фой-
даланиб, турли хоссаларга эга бўлган, полимернинг молекуляр массаси, таркиби ва структурасига, хлорлаш даражаси ва усу-
лига боғлиқ бўлган янги маҳсулотларни олиш мумкин. Поли-
этилен (ПЭ) ва полипропилен (ПП) суспензияда (сузда, углерод тўрт хлорид эритмасида, сирка, сульфат ва азот кислоталари эритмаларида) хлорланади. Хлорлаш оддий эркин радикал ме-
ханизм схемаси бўйича бориб, органик пероксидлар иштиро-
кида тезлашади:



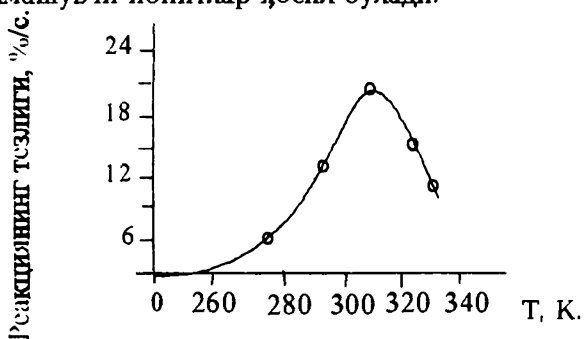
ёки



Полипропилен таркибида учламчи углерод атоми тутган — лиги учун полиэтиленга нисбатан осон хлорланади. Ҳосил бўлган HCl ва реакцияга киришмаган хлор газини йўқотиш анча қийин.

Полиолефинлар таркибига хлор атомийнинг киритилиши уларнинг кристалланиш даражасини камайтиради. Макромо — лекулада хлорнинг тақсимланиши, суюқланиш ва шишаланиш ҳароратларининг ўзгаришига олиб келади.

б) Полистиролнинг хлорметилланиши ва аминланиши Фридель — Крафтс реакцияси бўйича олиб борилади. Олинган маҳсулот аммиак ва аминлар билан қайта ишланади ва анион алмашинувчи смолалар олинади. Полистиролни хлорметиллаш монохлорметил эфири билан SnCl_2 ёки SnCl_4 катализаторлари ишгиرويқида олиб борилади. Ў.Н.Мусаев ва Ш.А.Қурбоновлар томонидан хлорметиллаш ва аминлаш реакцияларини биринчи марта кетма — кет буғ фазаларида олиб бориш мумкинлиги ишлаб чиқилди. Бу реакцияларнинг тезлиги ҳароратга, бо — симга, аминнинг табиатига ва бошқа омилларга боғлиқлиги кўрсатилди. Учламчи аминлар таъсирида эса ўзида тўртламчи аммонийли, бирикма тутган кучли асос хоссасига эга анион алмашувчи ионитлар ҳосил бўлади.

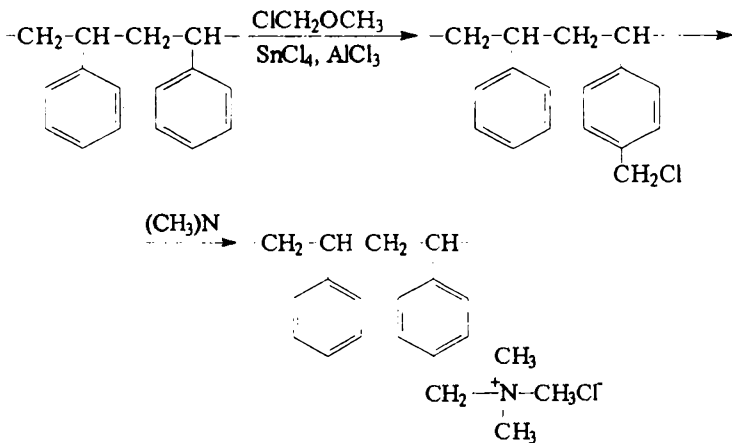


2.2— расм. Хлорметиллаш реакцияси бошланғич тезлигининг ҳароратга боғлиқлиги.

Хлорметиллаш икки йўналишда бориши мумкин:

- а) полихлорметилстиролнинг ҳосил бўлиши;
- б) макромолекуланинг метилен кўприги орқали бирикиши.

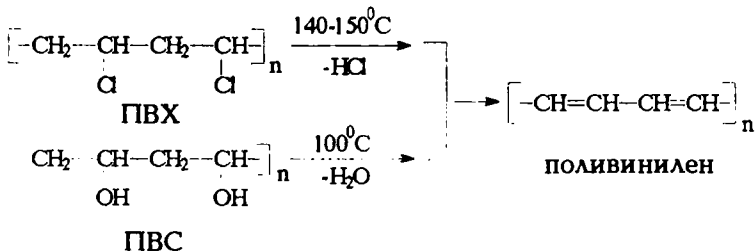
Хлорметиллаш ва сўнгра аминирлаш реакцияларини қуйи — даги схемадан кўриш мумкин:



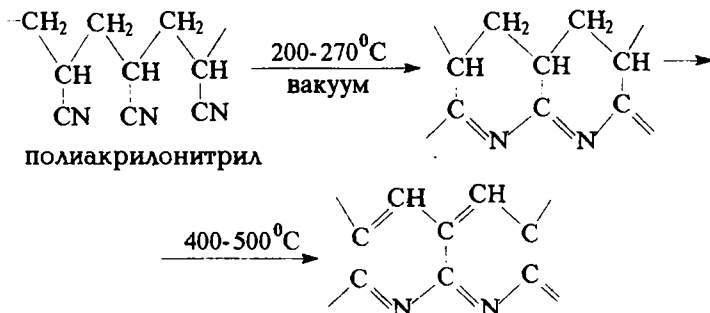
Ички молекуляр реакциялар – кимёвий реакциялар қато – рига кириб, унда макромолекулалар қайта гуруҳланиши ёки бир макромолекуланинг атомлари ёки функционал гуруҳлари ўзаро бирикиши содир бўлади ва полимерларнинг полимер – ланиш даражаси эса ўзгармай қолади. Бу реакциялар физика – вий ва кимёвий омиллар таъсирида содир бўлади. Полимер занжирининг тузилишига қараб ички молекуляр реакцияларни икки гуруҳга бўлиш мумкин:

1. Ўзида тўйинмаган боғ тугувчи макромолекулалар ҳосил бўлиши қуйимолекуляр бирикмаларнинг ажралиши билан кузатилади. Бундай реакциялар қаторига иссиқлик, ёруғлик, радиацион нурлар ва ҳар хил катализаторлар (ишқор, кислота, туз) иштирокида борадиган реакциялар киради.

Поливинилхлорид (ПВХ) ва поливинилспирти (ПВС)ни қиздирсак ёки γ – нурлари билан нурлатилса, дегидрохлорлаш ва дегидроланиш реакциялар кетиб, ўзида тўйинмаган боғлар тугувчи ярим ўтказгич ва магнит хоссаларига эга бўлган по – ливиниленлар ҳосил бўлади.

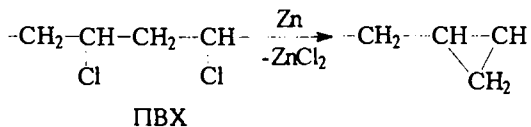
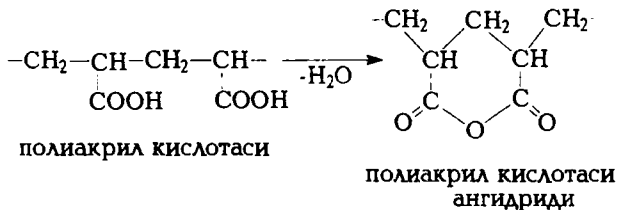


2. Ўзида циклик (ҳалқа) гуруҳлар тутган макромолекула – ларнинг ҳосил бўлиши. Буларга ўзида қисқа боғли ён ўрин – босарлар тутган ва унинг очилиши натижасида занжирдаги қўшни гуруҳлар билан янги кимёвий боғлар ҳосил қилиб, ҳеч қандай қуйимолекулали бирикмалар ажралиб чиқмайдиган реакциялар киради.



Бундай циклик тузилишга эга бўлган полимерлар юқори иссиқликка чидамли бўлиб, полиакрилонитрил асосида олинган тола "қора нитрон" номи билан юритилади.

Цикланиш қўшни функционал гуруҳлар ҳисобига қуйи – молекуляр бирикма ажралиб чиқиши ёки макромолекулалар функционал гуруҳининг бошқа реагентлар билан ўзаро бири – киши туфайли содир бўлиши мумкин.



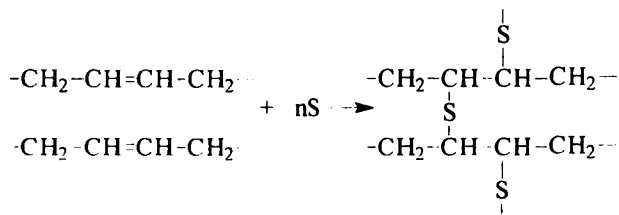
Маълум бўлишича, макромолекуляр реакцияни келтириб чиқарувчи кимёвий реагентлар полимер занжири таркибига кирмаслиги, цикл ҳосил бўлиши билан борадиган полимера – налогик ўзгаришлар реакциясидан фарқ қилади (масалан, полиацеталларнинг ҳосил бўлиши).

2.3. ПОЛИМЕРЛАНИШ ДАРАЖАСИНИНГ ОРТИШИ БИЛАН БОРАДИГАН РЕАКЦИЯЛАР

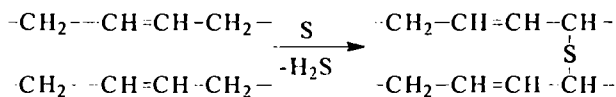
Макромолекулалараро реакциялар. Макромолекулалараро реакциялар икки ёки ундан ортиқ макромолекулаларни кимёвий боғлар иштирокида чокланиши натижасида содир бўлади. Бу реакциялар — қўшимча бирикма киритмасдан ёки киритиш йўли билан олиб борилади.

Макромолекулалараро реакцияларга каучукларни вулқонлаш яққол мисол бўлади. Бунда чизиқсимон макромолекула чокланган шаклга айланади. Вулқонлаш олтингугурт иштирокида, олтингугуртсиз ва турли нурлар таъсирида бориши мумкин.

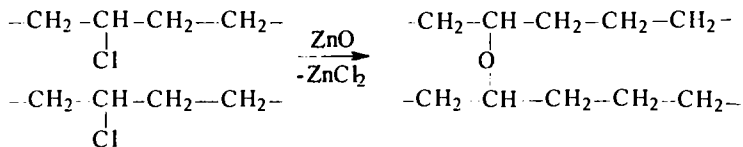
Олтингугурт билан вулқонлаш иккиламчи боғ тутган каучук ва олтингугурт аралашмасини 130–160°C да қизитиш билан олиб борилади.



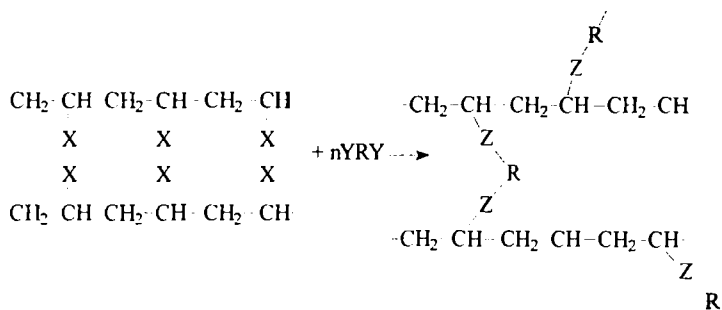
Бундан ташқари олтингугурт иккиламчи боғга нисбатан α – ҳолатда турган ҳаракатчан водород атоми билан ҳам реакцияга киришиши мумкин.



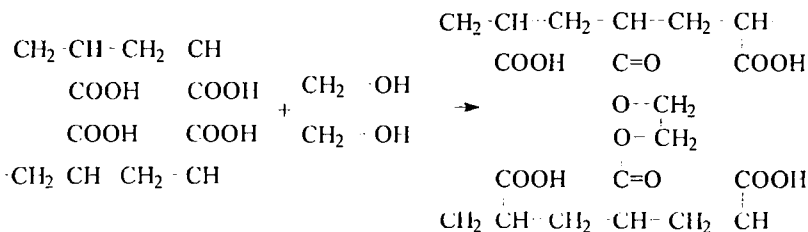
Олтингугуртсиз вулқонлашга иккиламчи боғ тутмаган каучуклар ҳам учрайди. Мисол тариқасида металл оксиди иштирокида хлорланган полиэтиленнинг вулқонланишини кўрсатиш етарлидир.



Икки макромолекула бифункционал бирикма билан ўзаро бирикиб, макромолекулалараро кимёвий боғлар ҳосил қилганда занжирлар ўзаро чокланиб, чизиқсимон полимер фазовий (тўрсимон) структурали полимерга айланади. Реакция схемаси куйидагича:



Масалан, полиакрил кислотасига икки атомли спиртлар таъсир этгириб, молекулалари бир—бири билан мураккаб эфир боғлари орқали бириккан тармоқланган полимер олиш мумкин.



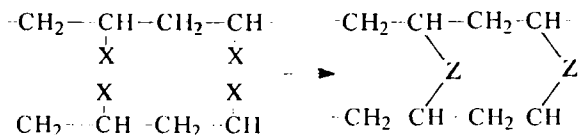
Полимер чизиқсимон ҳолатдан тармоқланган ҳолатга ўтганда, унинг молекуляр массаси ортади, эрувчанлиги ва суюқланиш ҳарорати йўқолади, полимернинг ҳамма физик—кимёвий ва механикавий хоссалари ўзгаради. Тармоқланган полимернинг хоссалари унинг кимёвий тузилишига ва молекулалараро боғларнинг сонига боғлиқ. Тўрлар сонининг ортиши полимернинг катталиги, иссиққа чидамлиги, юмшаш ҳарорати тини опиради, эрувчанлигини эса камайтиради. Бу хоссалар полимер материалларини турли шаклларга солишни мураккаб—лаштира ҳам, тайёр буюмлар олиш учун қимматлидир.

Тўғридан—тўғри синтез йўли билан тўрсимон полимер олишга эришиш қийин, шунинг учун аввал чизиқсимон полимер олиб, кейин ундан тармоқланган (каучукни вулконлаш)

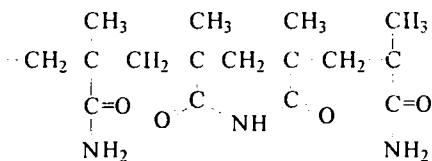
полимер олинади. Чизиқсимон полимерии тўрсимон полимерга ўз—ўзидан ўтиши (сақлаш ёки ишлатиш вақтида) функционал гуруҳларнинг турли аралашмалар ёки ҳаводаги кислород иш—тирокида бир—бири билан бирикиши натижасида юз беради.

Молекуляр массаси 50000 бўлган полиакрил кислотасини чоклаш учун назарий ҳисобланганда 0,1% этиленгликол (ПАК нинг молекуляр массасига ҳисоблаганда) керак бўлади. Бунда полимернинг кинетик барқарорлигини тўла йўқотиш учун полимер молекуласининг биргина функционал гуруҳини реакцияга киритиш етарлидир.

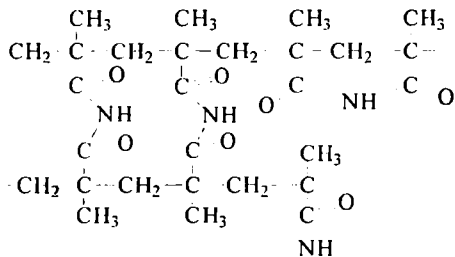
Полимер функционал гуруҳларининг молекулалараро би—риқиши туфайли ҳам тўрсимон полимер ҳосил бўлади:



Кўпинча реакция бир вақтнинг ўзида икки йўналишда бо—ради. Жумладан, N—метакриламид полимерланишида ўзида метакриламид звеноси тутган чизиқсимон полимер билан бирга таркибида циклик имид боғи тутган звенолар ҳам ҳосил бўлади:



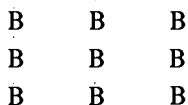
Полимерланишнинг сўнгги босқичида молекулалараро имид боғлари тутган тармоқланган, эримайдиган полимер ҳосил бў—лиши мумкин:



Пайвандли ва блок полимерланиш полимерларни кимёвий модификациялаш ва хоссаларини такомиллаштириш мақсадида кенг қўлланилади. Пайванд полимер кимёвий таркиби жиҳа – тидан расмий сополимерга ўхшамаса ҳам макромолекуласида кетма – кет қайтариладиган узун бир хил звенолар тутади. Блок полимер эса яхлит қайтариладиган чизиқсимон занжирлардан иборат бўлади.



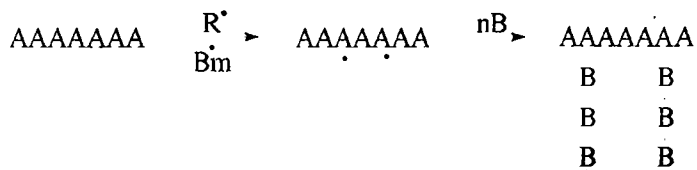
Пайвандли полимернинг макромолекулалари тармоқланган тузилишга эга бўлади. Асосий занжирни ташкил этувчи А звенолар ён тармоқларини ташкил этувчи В мономер звено – ларидан иборат бўлади:



Схемада А ва В лар турли хил полимер ва мономер звено – ларини ифодалайди. Пайванд ва блок полимер олишнинг бир қанча усуллари мавжуд, уларнинг айримларини келтирамиз. Уларнинг кўпчилиги макромолекуляр инициатор (бошлагич) лар билан мономерларни, макрорадикаллар ёки полимерларни ўз – ўзи билан таъсирлашишига асосланган:

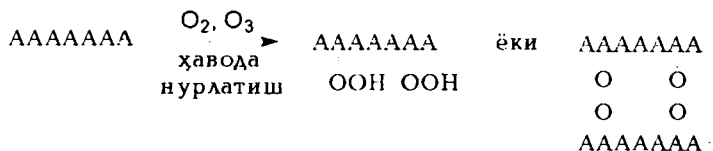
1. Макромолекуляр инициаторлар билан мономернинг таъсирлашиши. Макромолекуляр бошлагич сифатида ўз зан – жири ўртасида ва охирида фаол гуруҳ тутган полимер компо – ненти ишлатилади. Фаол гуруҳ бўлиб функционал гуруҳлар, ўсаётган занжирнинг узоқ яшовчи қисми (радикал, босқичли, ион ёки координацион – ион полимерланишда) ва ҳар хил гу – руҳлар (пероксид, гидропероксид) полимерланишда бошлагич ролини ўйнайди.

Саноатда кенг тарқалган пайванд полимерланиш усуллари полимер орқали занжирни узатилиш реакциясидан фойдала – ниб, A_n полимери иштирокида ён занжирларда В мономерни радикал полимерланишга асосланган.



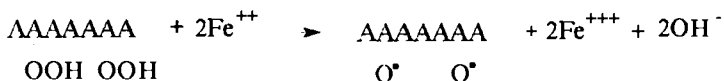
Полимер орқали занжир узатилиши натижасида (A_n макромолекуласидан водород ёки V_m^* макрорадикалнинг бошқа ҳаракатчан атоми ёки бошлагич R^* радикал) A_n макромолекуласида ҳосил бўлган фаол марказ В мономернинг полимерланишида ўз навбатида бошлагич ролини ўйнайди ва А зенонларидан тузилган пайванд шоқобчалардан иборат бўлади.

Бу усул тўйинмаган боғли полимерларнинг пайванд полимерларини олишда кенг қўлланилади, жумладан ҳар хил каучукларнинг хоссаларини модификациялаш учун уларга винил мономерлари (метилмегакрилат, стирол, акрилонитрил) пайванд қилинади. Худди шунингдек пайванд полимерни ўз таркибиде пероксид ва гидропероксид гуруҳлари (пероксид типидеги макромолекулаяр бошлагичлар) тутган полимер бирикмалардан олиш мумкин. Бу бирикмалар маълум шароитда парчаланиб, радикаллар ҳосил қилиб, реакция системасида полимерланишнинг бошлагичи бўлиб хизмат қилади. Макромолекула таркибига пероксид ва гидропероксид гуруҳларининг кириши, полимерни оксидлаш (кислород ёки озон) ёхуд полимерни ҳавода нурлатиш йўллари билан амалга оширилади. Умумий ҳолда реакция схемаси қуйидагича:



Оксидланиш маҳсулоти уй ҳароратида барқарор бўлиб, 70–100°C да осон парчаланаяди. Пероксид ва гидропероксид гуруҳларининг парчаланиши юқори ҳароратда олиб борилгани учун пайванд полимер билан бирга HO^* радикали иштирокида мономернинг гомополимери ҳам ҳосил бўлады.

Қайтарувчи (оксидланиш – қайтарилиш бошлагичи) иштирокида полимердаги гидропероксид гуруҳларининг иарчаланиши орқали ўзида гомополимер тутмаган пайванд полимер олинади. Масалан:



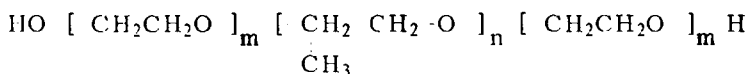
бунда гомополимерланиш реакциясини бошловчи қуйи молекуляр бошлагичлар ҳосил бўлмайди.

Пайванд полимер олиш учун суяқ ёки бугсимон мономер инерт газ иштирокида полимерни γ -нурлари билан нурлатиш усули кенг тарқалган. Пайванд полимерланиш полимер занжиридан ҳосил бўлган радикал бошлагич туфайли амалга ошади. Бу усуллар тола, парда, тайёр буюмлар юзасини кимёвий модификациялаш, масалан, сувда эрийдиган полимерни пайвандлаб, полиолефин ва полиамидларнинг гидрофиллигини, бўялишини ва бошқа хоссаларини такомиллаштириш учун ишлатилади.

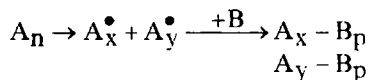
Радиацион-кимёвий пайвандлаш усуларини такомиллаштириб бориб (проф. Ў.Н.Мусаев, проф. Ш.А.Қурбонов), винилпиридинлар ва аминоксил эфирларини буг фазасида синтетик полимерлар (ПЭ, ПП, лавсан, капрон)га гамма нури орқали пайвандлаб, тиббиётда, гидрометаллургия ва экологияда ишлатилиши мумкин бўлган янги комплекс хоссали полимер материаллари олишга муяссар бўлдилар.

Пайванд ва блок полимерлар олиш учун босқичли полимерланиш жараёнида ҳосил бўладиган макромолекула бошлагичлардан фойдаланиш мумкин. Занжир таркибига кировчи, занжир ўртасида ва охирида жойлашган ҳаракатчан гидроксил, карбоксил, амин, тиол ва бошқа гуруҳлар ҳисобига ион ва босқичли механизм бўйича полимерланадиган полимер билан мономерни пайванд ва блок полимерини олиш мумкин.

Блок полимерлар олишда занжир охиридаги бошлагич ролини ўйновчи полимер ва олигомернинг бифункционал бирикмаларидан фойдаланиш мумкин. Этиленоксиднинг полимерланишида бошлагич бўлиб полипропиленоксиди таркибидеги охириги гидроксил гуруҳлар хизмат қилади, натижада қуйидаги тузилишли блок-полимер ҳосил бўлади:



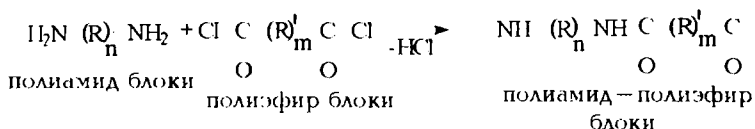
Блок полимерланишда макромолекула бошлагич бўлиб полимер-мономер аралашмасининг механик десрукциясида ҳосил бўлган полимер радикали хизмат қилиши мумкин.



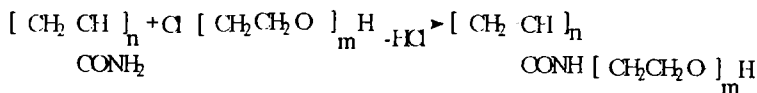
бунда В-мономер, $n=x+y$.

Берилган таркибли ва тузилишга эга бўлган пайванд ва блок полимер олиш учун анион ва координацион – ион поли – мерланиш истиқболли ҳисобланади.

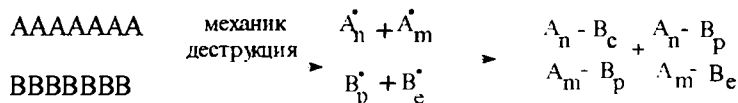
2. Полимерлар ёки макромолекулаларнинг ўз – ўзи билан таъсирлашиши. Бу усул асосида пайванд ва блок полимер олишга полимер ва олигомер таркибидаги функционал гуруҳ – ларнинг конденсатланиши ёки турли таркибли макромолеку – лаларнинг рекомбинацияси туфайли эришилади:



ёки



Полимерларга турли механик кучлар (экструзия, вальцлаш, уылгратовуш таъсири, электрогидравлик урилиш ва бошқалар) таъсир этилганда макромолекуланинг парчаланиши оқибатида фаол радикал табиатли занжир бўлакчалари ҳосил бўлади. Агар полимер аралашмасига шундай кучлар билан таъсир эттирилса, ҳар хил табиатли макромолекула фрагментлари рекомбина – цияга учраб, блок полимер ҳосил бўлади.



Бундай занжирнинг узатилиши реакцияси натижасида пайванд полимер ҳосил бўлиши ҳам мумкин. Полимерларнинг физик – механик хоссаларини такомиллаштириш мақсадида механо – кимёвий усуллардан фойдаланиб, каучуклар асосида турли пайванд ва блок полимерлар олинган.

Юқорида қайд қилинган полимерларни синтез қилиш усуллари макромолекулалар бир – бири билан ёки макромоле – кулани мономер билан омикталаштириб, ўз тузилиши ва хоссалари билан мақсадга мувофиқ йўналтирилган пайванд ва блок полимерлар олишга имкон яратади.

НАЗОРАТ УЧУН САВОЛЛАР

1. Полимерларнинг кимёвий хоссаларини асосий турларини гапириб беринг.
2. Нима сабабдан полимерлар функционал гуруҳларининг реакция қобилияти оддий моддаларнинг функционал гуруҳларини хоссаларидан фарқланади?
3. Полимерларнинг кимёвий ўзгаришларига электростатик, конфигурацион ва конформацион ҳамда структуравий самаралар қандай таъсир кўрсатади.
4. Энг кўп тарқалган полимерларнинг кимёвий хоссаларига мисоллар ёзинг.
5. Фақат кимёвий ўзгаришлар натижасида бошқа полимерлардан олинмаган полимерларга мисол келтиринг.
6. Макромолекулалардаги «қўшни звеноларнинг самараси» кимёвий ўзгаришларга қандай таъсир кўрсатиши мумкин?
7. Целлюлозанинг қандай ҳосилаларини биласиз?
8. Пайвандли ва блок сополимерланишни қандай аҳамияти бор?

АДАБИЁТЛАР

1. Кулезнев В.И., Шершнев В.А. Химия и физика полимеров. М.: Высшая школа, 1988.
2. Шур А.М. Высокомолекулярные соединения. М.: Высшая школа, 1981.
3. Феттес Е. Химические реакции полимеров. М.: Высшая школа, 1974, Т.1, Т.2.
4. Платэ Н.А., Литманович. А.Д., Ноа А. Б. Макромолекулярные реакции. М.: «Химия», 1977.
5. Қурбонов Ш.А., Мусаев Ў.Н., Қиличев С. «Полимерларнинг кимёвий хоссалари ва деструкцияси» Тошкент, «Университет», 1998.

2.1–иш. Поливинилацетатнинг алкоголизи

Ишнинг мақсади: поливинилацетатни ишқорий (кислотали) муҳитда алкоголислаб, поливинил спирти олиш.

Реактивлар: поливинилацетат; этил спирти, натрий гидро–кисдининг спиртдаги 20% ли эритмаси (ишқорий усул) ёки $d=1,84 \text{ г/см}^3$ ли сульфат кислотаси (кислотали усул), аце–тон, углерод (IV) хлорид.

Жиҳозлар: 250 мл.ли уч оғизли колба, тескари совутгич, томчилатгич воронкаси, 100°C ли термометр, сув ҳаммоми, Бюхнер воронкаси, Бунзен склянкаси, 2 та 500 мл ли стакан, 250 мл.ли юмалоқ колба, шпатель, соат шишаси, 6 та пробирка.

Ишнинг бажарилиши: 1) поливинилацетатнинг ишқорий (ёки кислотали) алкоголизини ўтказиш; 2) олинган сополи–мернинг таркибини гидроксил гуруҳларнинг миқдори орқали топиш; 3) олинган сополимерни ва поливинилацетатнинг эрувчанлигини аниқлаш.

Ишқорий усул. 250 мл.ли уч оғизли колбани томчилатгич воронкаси, тескари совутгич ва аралаштиргич билан бирга йигиб, 15 г поливинилацетат ва 100 г этил спиртини солиб, $60–70^{\circ}\text{C}$ да сув ҳаммомида қиздириб эритилади. Олинган эритмани $30–35^{\circ}\text{C}$ гача совутиб, эритмани аралаштирилган ҳолда натрий гидроксиднинг спиртдаги 20% ли эритмасини қўшилади. Ишқорнинг миқдори поливинилацетатга нисбатан 1:5 миқдо–рида ҳисобга олинади. Поливинилацетатни гидролизи давомида ҳосил бўлган полимер ивиқ ҳолда чўкмага тушади. Реакция 2–3 соат давомида боради. Ивиқсимон маҳсулотни шиддат билан аралаштириб, унга 30 мл совутилган этил спирти қўшилади, натижада талқонсимон маҳсулот ҳосил бўлади. Шундан сўнг аралашмани қайнагунча қиздириб, гидролиз реакциясини 20–30 минут давомида аралашмани қайнатиб давом эттирилади.

Олинган полимерни Бюхнер воронкасида филтраб, уни оз–оздан қўшилган ацетон ёки этил спирти билан муҳит нейтрал бўлгунча ювилади ва $50–60^{\circ}\text{C}$ да вакуум қуритгич шкафида қуритилади. Филтрланган полимери тозалаш учун $60–70^{\circ}\text{C}$ ли иссиқ дистилланган сувда эритилиб, 5–7 ҳисса (ҳажмий) ацетон ёки этил спирт билан чўктирилади. Чўктириб

филтрланган полимерни доимий оғирликка келгунча вакуум қуритгич шкафта қуритилади.

Кислотали усул. 250 мл.ли уч оғизли колбани томчилатгич воронкаси ва тескари совутгич, аралаштиргич, термометрни бирга йигиб, 10 г поливинилацетат ва 100 г этил спиртини солиб, 60–70°C да эритилади. Полимер эриб бўлгандан сўнг, эритмани 30°C гача совутилиб, унинг устига томчилатгич воронкасидан 15 мл этил спиртида эритилган 3,5 мл сульфат кислотаси қўшилади. Сўнгра эритмани 4 соат давомида аралаштирган ҳолда қайнатилади. Реакция тамом бўлгандан кейин колбадаги аралашмани совутилади. Гидролиз натижасида чўккан полимерни филтрланади ва юқорида ишқорий гидролиз усули учун кўрсатилганидек ишланади.

Топширик: Олинган полимернинг фоиз миқдорини, поливинилацетат ва ҳосил бўлган полимер эрувчанлигини ацетон, сув ва углерод (IV) хлоридда 0,5–1,0 соат давомида аниқланади ва жадвалга ёзилади. Гидроксил гуруҳининг миқдорини топиб, олинган полимер таркиби ҳисобланади.

Гидроксил гуруҳи миқдорини топиш

Бу усул гидроксил гуруҳлар билан сирка ангидридини ўзаро бирикиб, мураккаб эфир ҳосил бўлишига асосланади.



Ацетиллаш учун сирка ангидриди ва пиридин аралашмаси ишлатилади. Пиридин ажралаётган сирка кислотасини боғлайди, сув қўшилганда парчаланади ва ажралаётган сирка кислотасини ишқор билан титрланади.

0,2–0,5 г майдаланган ва қуритилган гидроксил гуруҳи тутган бирикма колбага солинади (0,0002 г аниқликда тортилган), унга 20 мл ацетилловчи аралашмаси қўшиб, колбанинг бир учи хлоркальцийли най тутган ҳаво совутгичига бириктириб, 1–2 соат давомида қайнаётган сув ҳаммомида қиздирилади. Колбани совутгандан сўнг совутгичнинг юқори томонидан 50 мл дистилланган сув қўшилади ва аралашма 2–3 соат уй ҳароратида ушлагандан кейин 10 минут сув ҳаммомида қиздирилади. Совутилган аралашмани ишқор билан фенолфталеин иштирокида пушти ранг пайдо бўлгунча титрланади. Икки анализ натижасидан ўртачаси олинади. Параллел назорат тажрибаси ўтказилади.

Гидроксил гуруҳининг миқдори (%) X қуйидаги ифодадан ҳисобланади:

$$X = \frac{(V_1 - V_2) \cdot K \cdot 0,0085 \cdot 100}{q}$$

V_1 ва V_2 — назорат ва анализ учун олинган намунани 0,5 н натрий гидроксиди эритмаси билан титрлаш учун сарфланган миқдори, мл; K — 0,5 н натрий гидроксиди эритмаси учун туза — тиш коэффициент; 0,0085 — 1 мл 0,5 н натрий гидроксиди эритмасига тўғри келган OH^- гуруҳининг миқдори, г; q — полимернинг оғирлиги, г.

Гидроксил сони 1г моддадаги гидроксил гуруҳлари билан реакцияга киришган ангидридни нейтраллаш учун сарф бўладиган KOH ни мг да ҳисобланган миқдорини кўрсатади.

Гидроксил сонини топиш учун полиэфирни юқорида баён этилган усул билан ацетиллаш реакциясига учратилади. 1–2 г атрофда тортиб олинган гидроксил гуруҳли полимер намуна — сини 60° да 2 соат давомида ацетилловчи аралашма билан қиздирилади.

Гидроксил сони ($ГС$, мг $\text{KOH}/г$) қуйидаги ифода билан ҳисобланади;

$$ГС = (V_1 - V_2) \cdot F \cdot 0,0028 \cdot 100/g$$

V_1 ва V_2 лар назорат ва тажриба намуналарини титрлаш учун сарф бўлган 0,5н KOH эритмасини ҳажмлари, мл; F — 0,5н KOH эритмаси учун тузатма коэффициент; 0,028 — KOH эритмасини титри, г/мл; g — намунани оғирлиги, г;

Гидроксил гуруҳининг миқдоридан фойдаланиб, полимер таркиби ҳисобланади:

$$m_1 = \frac{X \cdot A_1}{A_2}$$

m_1 — полимердаги гидроксил гуруҳ тутган звеноларнинг миқдори, % (оғирл.);

X — гидроксил гуруҳларнинг миқдори, %;

A_1 — гидроксил гуруҳли звенонинг (мономер) молекуляр массаси;

A_2 — гидроксил гуруҳнинг молекуляр массаси.

2.2–иш. Поливинил спиртини сирка ангидриди билан этерификациялаш

Ишнинг мақсади: поливинил спиртини сирка ангидриди билан этерификациялаб поливинилацетат олиш.

Реактивлар: поливинил спирти, сирка ангидриди, натрий ацетати (сувсиз), 0,5 н натрий гидроксиди эритмаси, фенол – фталейн, 0,5 н хлорид кислотаси эритмаси.

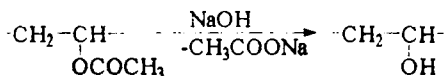
Жиҳозлар: 100 мл.ли юмалоқ тагли колба, тескари совуттич, 2000 мл. ҳажмли стакан, шиша таёқча, Бунзен колбаси, Бюхнер воронкаси, Петри чашкаси, 100 мл.ли стаканлар, сув ҳаммоми, шпатель, соат шишаси, электр плиткаси.

Ишнинг бажарилиши: 1) поливинил спиртини сирка ангидриди билан этерификациялаш реакциясини ўтказиш; 2) олинган сополимернинг таркибини ацетат гуруҳлар миқдори орқали топиш; 3) олинган сополимерни ва поливинил спирти – нинг эрувчанлигини аниқлаш.

100 мл ли колбани тескари совуттичга улаб, 4,5 г поливинил спирти, 60 г сирка ангидриди, 4,5 г натрий ацетатини солинади ва 1,5–2 соат давомида сув ҳаммомида, сўнгра электроплитка ёрдамида полимер эригунча қиздирилади. Олинган эритмани 3/4 қисмини иссиқ сув тўлдирилган стаканга (2000 мл ҳажмли) оз – оздан аралаштириб солинади. Чўктирилган полимери Петри чашкасига олинади. Стакандаги иссиқ сувни алмашти – риб, полимернинг кейинги қисми юқоридагидек ажратилади. Полимер Бюхнер воронкаси ёрдамида нейтрал муҳитгача (метилоранж ёрдамида) ювилади. Ювилган полимердаги сирка кислотасини тўла йўқотиш учун оз миқдордаги ацетонда эри – тилади ва юқоридагидек иссиқ сувда чўктирилади. Олинган полимер майдаланади ва 50–60°C да қуритиш шкафида қуритилади. Сўнгра олинган сополимер ва поливинил спирти эрувчанлигини ва сополимердаги ацетат гуруҳининг миқдори аниқланади.

Ацетат гуруҳлар миқдорини аниқлаш.

Ушбу усул полимердаги ацетат гуруҳларнинг ишқорий гидролизига асосланади ва ортиқча ишқорнинг миқдори хлорид кислотаси билан титрланади.



Аниқлаш усули. Майдаланган ва қуритилган 0,3–1,0 г (ацетат гуруҳининг миқдорига қараб) поливинилацетат (0,0002 г аниқликда тортилган) таги юмалоқ колбага жойлаштирилади ва бюреткадан 50 мл 0,5 н натрий гидроксиди қўшилади. Юқори қисми хлоркальцийли найга бириктирилган совутгични колбага бириктириб, 5–6 соат давомида қайнаётган сув ҳаммомида ёки қум ҳаммомда қиздирилади. Совутилган колбадаги аралашмани 0,5 н хлорид кислотаси эритмаси билан фенолфталеин ишти – рокида пушти ранг йўқолгунча титрланади. Параллел назорат тажрибаси ўтказилади. Икки тажриба натижасидан ўртача қиймат олинади.

Ацетат гуруҳлар миқдори X(%) қуйидаги формуладан то – пилади:

$$X = (V_1 - V_2) \cdot f \cdot 0,0295 \cdot 100/q$$

V_1 – ва V_2 – назорат ва анализ учун олинган намунани гитрлаш учун сарфланган 0,5 н хлорид кислотасининг ҳажми; мл; f – 0,5 н хлорид кислотаси учун тузатиш коэффициентиги; 0,0295 – 1 мл 0,5 н хлорид кислотаси эритмасига тўғри келган ацетат гуруҳининг миқдори, г; q – сополимернинг оғирлиги, г.

Анализ натижаларидан фойдаланиб, сополимердаги ви – нилацетат звенолари миқдори X (%) ни ҳисобланади.

$$X = (V_1 - V_2) \cdot f \cdot 0,043/q$$

0,043 – 1 мл 0,5 н хлорид кислотаси эритмасига тўғри келган винилацетат миқдори.

Сополимер таркиби юқорида (2.1 – иш) келтирилган усулда аниқланади. Этирификацияланиш даражаси α (%) қуйидаги формула орқали ҳисобланади:

$$\alpha = (\Delta m_{\text{таж}} / \Delta m_{\text{наз}}) \cdot 100$$

$\Delta m_{\text{таж}}$ – полимер массасининг этирификация натижасида тажрибада ўзгариши; $\Delta m_{\text{наз}}$ – полимер массасининг тўлиқ ки – мёвий ўзгаришидан кейинги ўзгариши.

Топшириқ: Поливинил спиртининг сирка ангидриди билан этирификациялаш реакциясини ёзинг, поливинил спирти ва олинган сополимер эрувчанлигини таққосланг ва ацетат гу – руҳларнинг миқдори ва этирификациялаш даражасини топинг.

2.3–иш. Поливинил спиртини формальдегид билан ацеталлаш*

Ишнинг мақсади: поливинил спиртини формальдегид билан спиртли эритмада ацеталлаб, поливинилформал олиш.

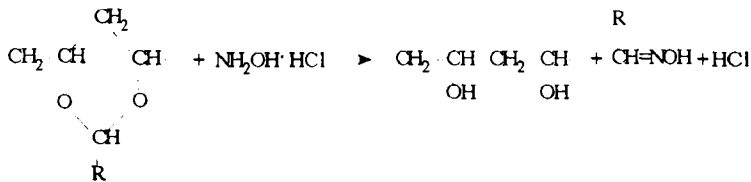
Реактивлар: поливинил спирти, этил спирти, сульфат кис – лотаси ($d=1,84$), 37% формалин эритмаси, 10% ли барий хлорид эритмаси, 1 н гидроксиламиннинг хлорид кислотали тузи эритмаси, бромфенол кўки (зангори).

Жиҳозлар: 250 мл уч оғизли колба, тескари совуттич, 100°C ли термометр, Бюхнер воронкаси, Бунзен колбаси, Петри то – воқчаси, 50 мл ҳажмли стакан, сув ҳаммоми, шпатель, соат шишаси, 500 мл.ли юмалоқ тагли колба, 8 та пробирка.

Ишнинг бажарилиши: 1) поливинил спиртини формальде – гид билан ацеталлашни ўтказиш; 2) олинган сополимердаги ацетил ва гидроксил гуруҳлар миқдорини аниқдаш; 3) поли – винил спирти ва поливинилформалнинг эрувчанлигини аниқ – лаш.

Реакцион колбага 45 г этил спирти, 37% ли формалин эритмаси (унинг миқдори 4,1 г. формальдегидга тенг бўлиши керак), 0,15 г сульфат кислотаси (катализатор)ни солиб, унинг устига 10 г поливинил спиртини аралаштириб солинади. Сус – пензияни бир неча минут аралаштирилгандан сўнг, секин – аста сув ҳаммомида 70–75°C да қиздирилади ва шу ҳароратда тиниқ эритма ҳосил бўлгунча ацеталлашни давом эттирилади. Олинган поливинилформални совутгандан сўнг, сувда ара – лаштириб чўктирилади ва SO_4^{2-} ионлари қолмагунча ($BaCl_2$ билан синаш) ювилади. Сополимерни 40–50°C да вакуум қуриттич шкафида доимий оғирликка келгунча қуритилади ва массаси аниқланади. Сўнг поливинил спирти ва ҳосил бўлган сополимерни сувда, ацетонда, этил спиртида ва угдерод (IV) хлоридда эрувчанлиги аниқланади. Олинган натижалар жад – валга кўчирилади. Шундан сўнг сополимердаги гидроксил (2.1–ишга қаранг) ва ацетал гуруҳларининг миқдори аниқ – ланади.

Ацетал гуруҳларни аниқлаш. Бу усул гидроксиламиннинг хлоргидрати ва ацеталнинг ўзаро бирикиб, хлорид кислотаси ҳосил бўлиши ва унинг ишқор билан титрланишига асосланган. Сарфланган ишқорнинг миқдоридан ацетал гуруҳларнинг ёки винилацетат звеноларининг миқдори аниқланади.



Аниқлаш йўли. 1,5–2 г (0,0002 г аниқликда тортилган) майдаланган ва қуритилган поливинилацетални таги юмалоқ колбага солиб, устига 50 мл этил спирти қуйиб, тескари со–вуттичга улаб, сув ҳаммомида полимер эригунча ёки жуда бўккунча қиздирилади. Анализ учун олинган полимер спиртда эримаса, у ҳолда эритувчи сифатида спирт–сув аралашмаси ишлатилади. Спирт–сув нисбатини тажриба йўли билан то–пилади. Сўнгра 25 мл 1 н ли гидроксилминнинг (спирт ёки сувдаги) эритмасидан солинади ва 1,0–1,5 соат давомида тес–кари совуттич билан енгил қайнагунча қиздирилади. Поливи–нил спирти қолдиғини эритиш учун тескари совуттичнинг юқори қисмларидан 100 мл сув қуйилади. Аралашмани ара–лаштириб, яна поливинил спирти эригунча 10–15 мин. қиздирилади. Эритма совутилади ва 0,5 н ли натрий гидро–ксиди билан 4–5 томчи бромфенол кўки иштирокида сариқдан кулрангга ўтгунча титрланади. Параллел назорат тажрибаси ўтказилади.

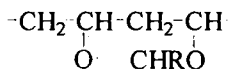
Анализ учун икки намуна олинади ва улардан ўртача на–тижалари қабул қилинади. Олдиндан поливинилацеталдаги кислота сони (1.19–ишга қаранг) аниқланади ва керакли ту–затма (V_3) киритилади.

Анализ натижаларига қараб ацетал гуруҳларнинг [-O-CHR-O-] таркибини X (%) ҳисобланади.

$$X = (V_1 - V_2 - V_3) \cdot f \cdot k \cdot 100 / q$$

V_1 ва V_2 –назорат ва анализ учун олинган намунани титрлаш учун сарфланган 0,5 н ли натрий гидроксиди эритма–сининг қажми, мл; V_3 –ацеталнинг кислотали тузатмаси, мл; f – 0,5 н ли натрий гидроксиди эритмасининг тузатиш коэффи–циенти; K – 1 мл 0,5 н ли натрий гидроксиди эритмасига тўғри келган ацетал гуруҳлар миқдори, г; $K = 0,5 \cdot M / 1000$, бу ерда M – ацетал гуруҳининг [-O-CHR-O-] молекуляр массаси; q – ацеталнинг оғирлиги, г.

Сополимердаги винилацетал звенолари –



нинг миқдорини қуйидаги формула орқали топилади:

$$X = (V_2 - V_1 - V_3) f K^1 \cdot 100$$

K^1 1 мл 0,5 н ли натрий гидроксиди эритмасига тўғри кела – диган винилацетал гуруҳларининг миқдори, г; $K^1 = 0,5 M^1/1000$, бу ерда M^1 – винилацетал гуруҳининг молекуляр массаси.

Поливинилацетал таркибини аниқлаш. Поливинилацетал макромолекуласида винилацетал гуруҳидан ташқари винил спирти звеноси ва озгина винилацетат звенолари бўлади. Поливинилацетал таркибини ҳисоблаш учун икки турдаги звеноларнинг таркиби топилса, уларнинг айирмасидан учинчи гуруҳни топиш мумкин. Шунинг назарда тутиш лозимки, бир ацетал звеноси икки элементар винил звеносини бириктиради. Шунинг учун ацетал гуруҳининг моляр қисмини ҳисоблашда бир элементар ацетал звеноси массасига тўғри келган ацетал моляр массасининг ярмига бўлиш керак.

Поливинилацеталнинг моляр таркиби қуйидаги формула билан ҳисобланади:

$$A = \frac{m/2 \cdot x \cdot 100}{M}; \quad B = \frac{17y \cdot 100}{M}; \quad C = \frac{59(100 - x - y) \cdot 100}{M};$$

A, B ва C – макромолекуладаги ацетал, гидроксил ва ацетат гуруҳларнинг таркиби, % масса; m – ацетал гуруҳнинг молекуляр массаси; M – 100 элементар звенога тўғри келган поливинил – ацетал занжирининг молекуляр массаси.

$$M = 27 \cdot 100 + m \cdot x/2 + 17y + 59(100 - x - y) = 8600 + X \cdot (m/2 - 59)$$

Топшириқ: Поливинилформал олиш реакциясини ёзинг, олинган сополимер таркибини характерланг ва поливинил спирти, поливинилформал эрувчанлигини таққосланг.

2.4-иш. Поливинил спиртини мой альдегиди билан ацеталлаш*

Ишнинг мақсади: поливинил спиртини мой альдегиди билан сувли шароитда ацеталлаб, поливинилбутирал олиш.

Реактивлар: поливинил спирти, мой альдегиди, дистилланган сув, сульфат кислотаси ($d = 1,84 \text{ г/см}^3$).

Жиҳозлар: 250 млли уч оғизли колба, тескари совутгич, томчилатгич воронкаси, 100^oC ли термометр, Бунзен колбаси, Бюхнер воронкаси, Петри товоқчаси, сув ҳаммоми, шпатель, соат шишаси, 8 та пробирка.

Ишнинг бажарилиши: 1) поливинил спиртини мой альдегиди билан ацеталланини ўтказиш; 2) сополимердаги ацетал ва гидроксил гуруҳларнинг миқдорини аниқлаш; 3) поливинил-бутиралнинг эрувчанлигини аниқлаш.

250 млли уч оғизли колбани тескари совутгич ва томчилатгич воронкаси билан йиғиб, унга 100 мл сув солиб, 60–70^oC гача қиздириб ва аралаштириб, оз–оздан (эриш давомида) 10 г поливинил спиртини 30–40 мин. давомида қўшилади. Сўнгра поливинил спирти эритмасига 0,6 г концентранган сульфат кислотасидан қўшиб, эритмага 9,8 г мой альдегидидан аралаштириб қўшилади. Реакция 60^oC ҳароратда бир неча минут давомида аралаштириб олиб борилади. Ацеталлаш натижасида ҳосил бўлган поливинилбутирал чўкмага тушади. Реакция тугагандан сўнг колбадаги полимерни уй ҳароратигача совутиб, Бюхнер воронкасида фильглаб, илиқ сув (40^oC) билан ювилади ва вакуум-қуритгич шкафида 40^oC да доимий оғирликка келгунча қуритилади ва унинг массаси аниқланади. Сўнгра поливинил спирти ва олинган сополимернинг эрувчанлиги сув, этил спирти ва углерод (IV) хлоридда аниқланади. Олинган натижалар жадвалга кўчирилади. Кейин олинган сополимердаги ацетал (2.3–ишга қаралсин) ва гидроксил (2.1–ишга қаралсин) гуруҳларининг миқдори топилади.

Сополимернинг таркиби 2.3–ишда келтирилган усулда ҳи–собланади. Ацеталлаш даражаси Q(%) қуйидаги формуладан ҳисобланади:

$$Q = (\Delta m_{\text{таж}} / \Delta m_{\text{нат}}) \cdot 100$$

$\Delta m_{\text{таж}}$ – тажриба йўли билан топилган ацеталлаш натижасида полимер массасининг ўзгариши; $\Delta m_{\text{нат}}$ – полимернинг тўла ўзгаришидан кейинги массасининг ўзгариши.

Топшириқ. Поливинилбутирал олиш реакциясини ёзинг, сополимер таркибини характерланг ва поливинил спирти билан сополимернинг эрувчанлигини солиштиринг. Сополимер таркиби ва ацеталлаш даражасини топинг.

2.5–иш. Полиметакрил кислотасини ϵ -капролактам билан аминлаш

Ишнинг мақсади: полиметакрил кислотасини ϵ -капролакта билан аминлаб, метакрил кислотаси билан N – метакрилоилкапролакта сополимерини олиш.

Реактивлар: полиметаркил кислотаси, диметилформамид, ϵ -капролакта, этил спирти, хлорид кислотасининг 5–10% ли эритмаси, диэтил эфири, калий гидроксидининг 0,1 н ли спиртли эритмаси, фенолфталеин.

Жиҳозлар: 250 мл.ли уч огизли колба, тескари совутгич, 250⁰C ли термометр, ҳажми 200 мл.ли кимёвий стакан (8 та), соат шишаси (8 та), терморегуляторли мсй ҳаммоми, 5 мл ли пипетка.

Ишнинг бажарилиши: 1) полиметакрил кислотаси билан ϵ -капролакта эритмасида аминлашни ўтказиш; 2) реакция жараёнида аралашмадаги карбоксил гуруҳлар миқдорини аниқлаш; 3) олинган сополимер ва полиметакрил кислотасининг эрувчанлигини аниқлаш.

250 мл.ли уч огизли колба, тескари совутгич, термометр ва аралаштиргич билан бирга йиғиб, унга 25,8 г полиметакрил кислотаси ва 100 мл диметилформамид қуйиб, полимер эригунча аралаштирилади ва 70⁰C да қиздирилади. Полимер тўлиқ эригандан сўнг, 34 г ϵ -капролакта қўшилади, сўнг диметилформамид (153⁰C) қўйнагунча қиздирилади. Реакция шу ҳароратда 4–6 соат давомида олиб борилади. Реакция жараёнида реакцион аралашмадан 5 мл дан олинади: биринчиси – компонентлар эригандан сўнг, кейингиси – 30 мин.дан кейин ва ҳар соатда диметилформамид қайнаётганда олинади. Полимерни ажратиш учун колбадаги аралашмани 5–10% ли хлорид кислотаси тутган 200 мл.ли стаканга аралаштириб қуйилади, ажралган полимерни дистилланган сув билан хлор ионлари (AgNO₃) қолмагунча ювилади. Полимерини тозалаш учун қайта чўктирилади. Олинган 2–3 нчи намуналарни спиртда эритиб, диэтил эфирида чўктирилади, қолганларини диметилформамидли эритмадан сув билан чўктирилади. Полимер аввал қауада, сўнгра 50–60⁰C да вакуумда қуритгич шкафида қуритилади. Карбоксил гуруҳларнинг миқдори (1.14–ишга қаранг) аниқланиб, сополимернинг таркиби аниқланади. Натижалар жадвалга ёзилади.

Реакция вақти, минут	Титрлаш учун олинган полимер оғирлиги, г.	Титрлаш учун сарфланган ишқор эрит – масининг миқдори, мл.	COOH – гуруҳлар миқдори, % (масса).

Олинган натижалар асосида карбоксил гуруҳлар миқдори ўзгаришининг кинетик боғлиқлиги чизилади. Сўнгра поли – метакрил кислотаси ва олинган сополимернинг сув, этил спир – ти, ацетон ва диметилформаидда эрувчанлиги аниқланади. Натижалар жадвалга кўчирилади.

Топшириқ. Полиметакрил кислотаси билан у ε – капро – лактамни аминлаш реакциясини ёзинг, полиметакрил кислотаси ва сополимер эрувчанлигини таққосланг.

2.6–иш. Полиакриламиднинг ишқорий гидролизи ва олинган полимери характерлаш*

Ишнинг мақсади: полиакриламиднинг сувли эритмасида натрий гидроксиди иштирокида гидролиз тезлигини аниқлаш ва олинган сополимернинг молекуляр массасини баҳолаш.

Реактивлар: полиакриламиднинг сувдаги 1% ли эритмаси, дистилланган сув, натрий гидроксидининг 0,05 ва 5,0 М эрит – маси, хлорид кислотасининг 0,1 М эритмаси, натрий хлориднинг 0,5 ва 1,0 М эритмаси.

Жиҳозлар: полимерни гидролиз қилиш учун ишлатиладиган асбоб (2.3 – расм), электромеханик аралаштиргич, термостат, секундомер, вискозиметр учун термостат, капилляри $0,56 \cdot 10^{-3}$ м диаметрли вискозиметр, узун игнали 2 мл. ли шприц микро – бюретка, шиша ва кумуш хлор электроди, рН метр, 70 мл.ли қажмдаги стакан, 50 мл ҳажмли ўлчов цилиндри, 50 мл ли бюкслар (8 та).

Ишнинг бажарилиши: 1) полиакриламиднинг ишқорий гид – ролизини ўтказиш; 2) реакция аралашма намуналарининг гидролиз даражасини аниқлаш; 3) сополимернинг молекуляр массасини унинг эритмаси қовушқоқлиги орқали аниқлаш.

Ишқорий гидролиз жараёни 2.3 – расмда кўрсатилган ас – бобда амалга оширилади. 70 мл. ли реакция идишга 50 мл по –

лиакриламиднинг 1% ли сувли эритмасидан қуйиб, 50°C ли доимий ҳароратда аралаштирилади. Шу ҳароратга етгач, ре-акцион аралашмага 2,5 мл натрий гидроксидининг 5,0 М эритмасидан қўшилади, шунда жараён бошланган ҳисобланади. Реакция 50°C да 2 соат давомида олиб борилади. Гидролиз ки-нетикаси потенциометрик усул билан назорат қилинади. Гид-ролиз даражасини аниқлаш учун реакция бошлангандан сўнг 5 мин. ўтгач шприц ёрдамида намуна (2 мл) олинади. Кейинги намуналар 1 соат давомида ҳар 15 мин. ва 2 соат давомида ҳар 30 мин.да олинади. Полимер гидролиз даражасини аниқлаш учун 50 мл дистилланган сув солинган бюксга реакцион ара-лашма солинади ва рН-метр ёрдамида потенциометрик титр-ланади.

Гидролиз даражасини аниқлаш

Полимернинг гидролизланиш даражасини потенциометрик титрлаш асосида гидролизланган полиакриламиднинг макро-молекуласидаги натрий акрилатнинг миқдори (% моль) аниқланади.

$$Г.Д.= \frac{(V - V_0) \cdot 71 \cdot 0.001}{c \cdot V_1 - (V - V_0) \cdot N \cdot 23 \cdot 0.001} \cdot 100$$

V ва V₀ — анализ ва назорат учун олинган намунани титр-лаш учун сарфланган натрий гидроксидининг ҳажми, мл; N — натрий гидроксиди эритмасининг концентрацияси; мол/л; С — полимер намунасининг концентрацияси, г; V₁ — олинган наму-нанинги ҳажми, мл.

Олинган натижалар жадвалга ёзилади.

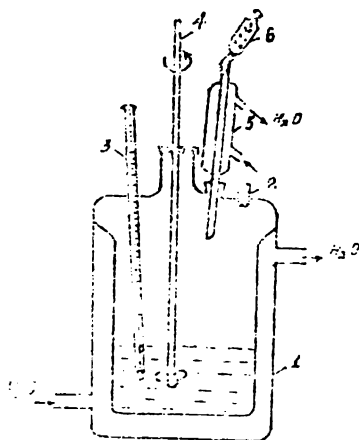
Намуна олиш вақти, мин.	Қўшилган ишқорнинг миқдори, мл.	Гидролиз даражаси, % моль.

Натижаларни жамлаш. Олинган натижалар асосида поли-акриламиднинг гидролиз даражасини кинетик ўзгариш эгриси чизилади.

Сополимернинг молекуляр массасини вискозиметрик усул билан топилади. Полимер эритмасининг вискозиметрик анализ усули полимернинг молекуляр массаси бобида берилган. $\eta_{\text{сол}}/C$ - С боғлиқлик графигидан $[\eta]$ — характеристик қовушқоқликни топиб, сополимер молекуляр массаси Марк — Кун — Хаувинк

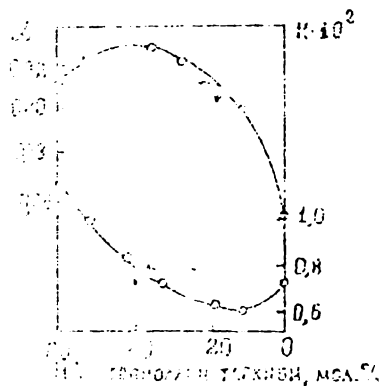
формуласидан $[\eta]=K \cdot M^{\alpha}$ аниқланади. K ва α – константалари полиакриламиднинг гидролиз даражасига боғлиқлиги (2.4 – расм) графигидан топилади.

Топшириқ. Полиакриламиднинг гидролизланиш реакция – сини ёзинг. Гидролизгача ва гидролиздан кейинги кимёвий таркибларни таққосланг. Олинган сополимернинг молекуляр массасини аниқланг.



2.3 – расм. Полимерни гидролизлаш реакцияси олиб бориладиган асбоб.

1 – реактор; 2 – намуна олинадиган тешик; 3 – термометр; 4 – аралаштиргич; 5 – совутгич; 6 – CaCl_2 ли шиша най.



2.4 – расм. $[\eta]=K \cdot M^{\alpha}$ тенгламадаги K ва α доимийликларининг ПАА гидролизланиш даражасига боғлиқлиги.

2.7-иш. Полиакриламид ва акриламиднинг ишқорий гидролизи

Ишнинг мақсади: полимер ва мономернинг сувли эритмаларида ишқор иштирокида гидролизланиш тезлигини аниқлаш.

Реактивлар: полиакриламиднинг сувдаги 1% ли эритмаси, акриламиднинг сувдаги 1% ли эритмаси, дистилланган сув, натрий гидроксидининг 0,05 ва 5,0 М эритмаси, хлорид кислотасининг 0,1 М эритмаси.

Жиҳозлар: полимерий гидролиз қилиш учун ишлатила – диган асбоб (2.3 – расм), электромеханик аралаштиргич, тер – мостат, секундомер, узун игнали 2 мл.ли шприц, шиша ва кумуш хлор электродли рН – метр, 20 мл ли бюретка, 70 мл ҳажмли стакан, 2 мл.ли микробюретка, 50 мл.ли бюкслар (8 та), 50 мл ҳажмли ўлчов цилиндри.

Ишнинг бажарилиши: 1) полиакриламид ва акриламиднинг сувли эритмаларида ишқорий гидролиз ўтказиш; 2) полимер ва мономер намуналарининг гидролизланиш даражасини аниқлаш.

Полиакриламид ва акриламиднинг гидролизи 1% ли эрит – масини 2,5 мл 5 М натрий гидроксиди ишгирокида 2 соат да – вомида 50⁰С да олиб борилади. Гидролиз усули, реакцион аралашмаларнинг намуналарини потенциометрик анализи ва гидролизланиш даражасини ҳисоблаш 2.6 – ишда келтирилган. Олинган натижалар асосида полиакриламид ва акриламиднинг гидролизланиш эгри чизиқлари бир графикда чизилади.

Топшириқ. Полимер ва мономернинг ишқорий гидролиз – ланиш кинетик эгри чизиқларини таққосланг.

2.8 – иш. Полиакриламид гидролизини ишқор ва полимернинг ҳар хил концентрацияларида ўрганиш*

Ишнинг мақсади: полиакриламид гидролизланиш тезли – гини ишқор ва полимернинг турли концентрацияларида аниқлаш ва гидролиз реакциясининг гидролизловчи агент ва полимер бўйича тартибини топиш.

Реактивлар: полиакриламиднинг сувдаги 1% ли эритмаси, дистилланган сув, натрий гидроксидининг 0,05 ва 5 М эрит – маси, хлорид кислотасининг 0,1 М эритмаси.

Жиҳозлар: полимерни гидролиз қилиш учун ишлатила – диган асбоб (2.3 – расм), электромеханик аралаштиргич, тер – мостат, узун игнали 2 мл ли шприц, шиша ва кумуш хлорид электродли рН – метр, магнитли аралаштиргич, 70 мл ҳажмли стакан, 50 мл.ли бюкслар (8 та), 50 мл ҳажмли ўлчов цилиндри, 2 мл.ли микробюретка.

Ишнинг бажарилиши: 1) полимернинг (ишқорнинг кон-центрацияси доимий) ва ишқорнинг (полимернинг концен-трацияси доимий) турли концентрацияларда полиакриламид-нинг ишқорий гидролизини ўрганиш; 2) реакция аралашма намуналарида гидролиз маҳсулотининг кимёвий таркибини аниқлаш; 3) полимер ва ишқор бўйича полиакриламиднинг гидролизланиш реакцияси тартибини аниқлаш.

2.3—расмдаги реакция идишга полиакриламиднинг 1% ли эритмасидан 50 мл солиб, термостат ҳароратини 50°C гача кўтарилади ва шу ҳароратта еттач, реакция аралашмага 2,5 мл 5 М натрий гидроксиди қўшилади ва шу ондан реакция бошланган ҳисобланади. Реакцияни 2 соат давомида 50°C да олиб борилади ва потенциометрик титрлаш учун 2 мл дан намуналар олинади. Биринчи намунани 5 мин. дан сўнг, қолганларини 1 соат давомида ҳар 15 минутда ва 2 соат да-вомида ҳар 30 минутда олинади.

Полиакриламиднинг гидролиз даражасини потенциометрик аниқлаш усули 2.6— ишда берилган.

Худди шунга ўхшаш тажрибаларни гидролизловчи агент-нинг турли концентрациялари билан олиб борилади. Бунинг учун реакция идишга полиакриламиднинг 1% ли эритмасидан 50 мл дан солиб, унга 1,5; 1,0 ва 0,5 мл дан натрий гидроксидининг 5 М эритмасидан қўшилади. Ҳар бир тажриба нати-жалари жадвалга ёзилади.

Натижаларни жамлаш. Олинган натижалар асосида бир графикда полиакриламиднинг гидролиз даражасини 4 хил концентрациядаги гидролизловчи агентлар учун кинетик ўз-гариши эгри чизиғи чизилади. Эгри чизиқнинг бошланиш қисмидан ўтказилган уринманинг оғиш бурчак тангенси гид-ролизнинг бошланғич тезлиги V нинг қийматини беради. Кейин V ва натрий гидроксидининг концентрацияси қий-матлари логарифмланади. Тажриба натижалари жадвалга ёзилади.

№	NaOH, моль/л	lg [NaOH]	V, % (моль)/мин	lgV

Олинган натижалар асосида $lgV - lg[NaOH]$ боғлиқлик графиги чизилади ва ҳосил бўлган тўғри чизиқнинг абцисса ўқиға нисбатан бурчак тангенси—натрий гидроксиди бўйича

полиакриламиднинг гидролизланиш реакцияси тартиби топи — лади.

Полимер бўйича реакция тартибини аниқлаш учун натрий гидроксидининг берилган концентрациясида полимернинг ҳар хил концентрацияларида тажрибалар ўтказилади. Бунинг учун полиакриламиднинг 1% ли эритмаси дистилланган сув билан суюлтирилиб, 50 мл дан 0,75; 0,5 ва 0,25% ли полимер эритма — лари тайёрланади ва магнит аралаштиргич ёрдамида аралаш — тирилиб, ҳар бирига натрий гидроксидининг 5 М эритмасидан 2,5 мл дан қўшилади. Олинган натижалар жадвалга ёзилади.

Намуна олинган вақт	[ПАА], моль/л	Қўшилган ишқор мидори, мл	Гидролиз даражаси, % (моль)

Натижалар асосида гидролизланиш тезлигининг полимер концентрациясига боғлиқлик кинетик эгри чизиги графиги чизилади. Кинетик эгри чизиқдан гидролизнинг бошлангич тезлиги топилади, логарифмланади ва натижалар қуйидаги жадвалга ёзилади.

№	[ПАА], моль/л	lg [ПАА]	V, % (моль)/мин	LgV

$\lg V - \lg [ПАА]$ боғлиқлик графиги чизилади ва ҳосил бўлган тўғри чизиқнинг абцисса ўқига нисбатан бурчак тангенсидан полиакриламид бўйича реакция тартиби топилади.

Топшириқ. Полиакриламид гидролизига полимер ва гид — ролизловчи агент концентрацияси таъсирини тушунтиринг.

2.9–иш. Турли ҳароратларда полиакриламиднинг ишқорий гидролизи*

Ишнинг мақсади: турли ҳароратларда полиакриламиднинг сувдаги эритмаларини ишқорий гидролизи тезлигини аниқлаш ва гидролиз жараёнининг фаолланиш энергиясини ҳисоблаш.

Реактивлар: полиакриламиднинг сувдаги 1% ли эритмаси, дистилланган сув, натрий гидроксидининг 0,05 ва 5 М эрит — маси, хлорид кислотасининг 0,1 М эритмаси.

Жихозлар: полимерни гидролиз қилиш учун ишлатила — диган асбоб (2.3 — расм), электромеханик аралаштиргич, тер — мостаг, секундомер, узун игнали 2 млли шприц, шиша ва

кумуш хлорид электродди рН-метр, магнитли аралаштиргич, 20 мл.ли бюретка, 70 мл ҳажмли стакан, 2 мл.ли микробюретка, 50 мл.ли бюкслар (8та), 50 мл ҳажмли ўлчов цилиндри.

Ишнинг бажарилиши: 1) турли ҳароратларда нолиакри – ламиднинг сувдаги эритмасида ишқорий гидролиз ўтказиш; 2) реакцион аралашмадан олинган полимер намуналарининг гидролизланиш даражасини аниқлаш; 3) гидролиз жараёни – нинг фаолланиш энергиясини ҳисоблаш.

2.3 – расмдаги реакцион идишга полиакриламиднинг 1% ли эритмасидан 50 мл солиб, термостат ҳароратини 50⁰С гача қиздирилади ва шу ҳароратга етишгач, реакцион аралашмага 2,5 мл 5 М ли натрий гидроксиди қўшилади ва шу вақтдан реакция бошланган ҳисобланади. Реакцияни 2 соат давомида 50⁰С да олиб борилади ва потенциометрик титрлаш учун 2 мл дан намуналар олинади. Биринчи намунани 5 минутдан сўнг, қолганларини 1 соат давомида ҳар 15 минутда ва 2 соат да – вомида ҳар 30 минутда олинади.

Полиакриламиднинг гидролизланиш даражасини потен – циометрик аниқлаш усули 2.6 – ишда берилган.

Худди шунга ўхшаб тажрибаларни 40, 60 ва 70⁰С ларда олиб борилади. Олинган натижаларни қуйидаги жадвалга кў – чирилади.

№	Намуна олинган вақт, минут.	Тажриба ҳарорати, ⁰ С.	Қўшилган ишқор, мл.	Гидролиз даражаси, % (моль).

Натижаларни жамлаш. Олинган натижалар асосида бир графикда полиакриламиднинг гидролизланиш даражасини 4 хил ҳарорат учун кинетик ўзгариш эгри чизиғи чизилади. Эгри чизиқнинг бошланиш қисмидап ўтказилган уринманинг оғиш бурчак тангенсиди гидролизнинг бошлангич тезлиги V нинг қийматини беради. Олинган натижаларни қуйидаги жадвалга кўчирилади.

№	Ҳарорат, К	V, % (моль)/мин	Lg V	E, кЖ/моль

Жадвалдаги натижалар асосида $\lg V - 1/T$ графиги чизилади ва абцисса ўқига нисбатан ҳосил бўлган тўғри чизиқнинг

бурчак тангенсидан полиакриламиднинг ишқорий гидролизи
фаолланиш энергияси аниқланади $E = (4,57 \cdot \text{tg}\alpha) \cdot 4,19$

Топшириқ. Полиакриламиднинг ишқорий гидролизланиш
кинетикасига ҳароратнинг таъсирини тушунтиринг.

2.10—иш. Полиметилметакрилатга винилацетатни пайвандлаш

Ишнинг мақсади: полиметилметакрилат ва винилацетат
асосида пайванд сополимер олиш.

Реактивлар: полиметилметакрилат, винилацетат, бензоил
пероксида, ацетон, этил спирти.

Жиҳозлар: шиша ампула (3 та), шиша стаканлар (4 та),
Бюхнер воронкаси, Бунзен колбаси, инерт газ, термостатлар (3 та).

Ишнинг бажарилиши: 1) полиметилметакрилатта винил—
ацетатнинг пайвандлаш реакциясини ўтказиш; 2) пайвандлаш
реакцияси натижасида намуна массасининг ўзгаришини
аниқлаш.

100 мл ҳажмли стаканда 10 г винилацетатда 2,5 г полиме—
тилметакрилат эритилади. Полимер эригандан сўнг унга 0,05 г
бензол пероксиддан солиб, аралашмани аралаштирилади.
Олинган эритма уч ампулага тенг бўлинади. Ампулалардаги
эритмаларга 5 минут давомида инерт газ юборилади ва ампу—
лалар қовшарлаб, термостатларда 5 соат давомида керакли ҳа—
роратларда (I ампула 70⁰С, II ампула 80⁰С ва III ампула 90⁰С да)
ушланади.

Реакция тугагач, ампулаларни термостатлардан олиб, сувда
уй ҳароратигача совутилади ва эҳтиётлик билан (сочиққа ўраб)
синдирилади. Ампуладаги маҳсулотни 4—5 мл ацетонда эри—
тилади ва тўхтовсиз аралаштириш билан 5 ҳисса кўп этил
спиртида чўктирилади. Олинган полимер чўкмасини деканта—
цияланади, чўктирувчи билан ювилади, Бюхнер воронкасида
филтрланади ва вакуум—қуритгич шкафта 20—30⁰С да дои—
мий оғирликка келгунча қуритилади.

Гомополимер—поливинилацетат эритмада қолади, уни сув
билан чўктириб ажратилади.

Пайвандлаш натижасида намуна массасининг ўзгариши X—
ни (%) қуйидаги формуладан топилади:

$$X = (\Delta m_{\text{пр}} / m_{\text{бoш}}) \cdot 100$$

$\Delta m_{\text{пр}}$ —пайвандлаш натижасида намуна массасининг ўзга—
риши; $m_{\text{бoш}}$ —намунанинг пайвандлашгача бўлган массаси.

Сўнгра пайвандланган сополимерни ва полиметилметакрилатни ацетон, спирт, диметилформамид ва углерод (IV) хлоридда эрувчанлиги аниқланади. Олинган натижалар жадвалга ёзилади. Натижаларни ёзиш тартиби 2.1 – ишда келтирилган.

Топшириқ. Полиметилметакрилат ва винилацетат асосида пайвандли сополимер олиш реакциясини ёзинг ва олинган сополимер ва полиметилметакрилат эрувчанликларини гаққосланг.

2.11–иш. Синтетик (ёки табиий) каучукка метилметакрилатни пайвандлаш

Ишнинг мақсади: занжир узатилиши усули билан бутадиен каучукка (ёки табиий каучукка) пайвандланган полиметилметакрилат олиш ва ҳар хил чўктирувчилар иштирокида эритмадан чўктирилган полимернинг хоссаларини текшириш.

Реактивлар: табиий ёки бутадиен каучуқи, метилметакрилат, бензоил пероксиди, толуол, этил спирти, бензол, ацетон, нетролеин эфири.

Ўқиҳозлар: 100 мл.ли уч оғизли колба, сув ҳаммоми, тескари совутгич, 150°C ли термометр, 2 та Петри чашкаси, электромеханик аралаштиргич, лагр (реостат).

Ишнинг бажарилиши: 1) полибутадиенга метилметакрилатни пайвандлаш реакциясини ўтказиш; 2) пайванд сополимер хоссаларини ўрганиш.

100 мл ҳажмли уч оғизли колбага каучукнинг толуолдаги 1,5–2,0% ли эритмасидан 20–25 мл солиб, унинг устига 5 мл метилметакрилат ва 5 мг бензоил пероксид аралашмасини қўшиб, тескари совутгич колбага уланади ва реакция ара-лашма орқали 15–20 минут давомида инерт газ (азот) ўткази-лади. Газ ўтказишни тўхтатмасдан аралашмани аралаштирган ҳолда колбани сув ҳаммомида 98–100°C гача қиздирилади (қиздириш 75°C гача тез, сўнгра ҳароратни минутига 1–1,5°C дан кўтариш керак). Пайвандлаш реакциясини 1–1,5 соат да-вомида 98–100°C ҳароратларда олиб борилади. Реакция туга-гач, инерт газ юборишни тўхтатиб, асбоблар ажратилади ва реакция ара-лашма 60 мл этил спирти солинган 250 мл ли таги юмалоқ колбага ўтказилади. Бунда нима ҳодиса юз бериши кузатилади. 10–15 минут ўтгандан кейин эритувчи махсус идишга қуйилади. Асбоб йигилгач, кетма–кет пайванд сопо-

лимер аралашмасидан гомополимерлар (полиметилметакрилат ва каучук) қуйидагича экстракция қилинади.

1. Полиметилметакрилатни ажратиш. Полимер эритма – сига 30 мл ацетон қуйиб, тескари совутгични улаб, 15 минут давомида қиздирилади. Ҳосил бўлган эритмани чўкмадан аж – ратиб, махсус идишга қуйилади.

2. Синтетик (табиий) каучукни ажратиш. Қолган поли – мерлар эритмасига 100 мл петрол эфири қуйиб, тескари со – вутгичга улаб, 30 минут давомида сув ҳаммомида қиздирилади. Эритмани чўкмадан ажратиб, махсус идишга қуйилади. Қолган чўкмага 5 – 10 мл бензин қуйиб, уни 15 – 20 минут давомида қиздириб эритилади. Эритмани 50 мл ли стаканга қуйиб, икки қисмга ажратилади.

3. Пайванд полимерни ажратиш. Полимер эритмаси қуйилган биринчи стаканга аста – секин 15 мл этил спирти, иккинчисига эса 15 мл петрол эфири қуйилади. Қандай ҳодиса юз бериши кузатилади. Полимерларни 60 – 65⁰С да 30 минут давомида вакуумда қуритилади.

Топшириқ. Полбутадиен каучути ва метилметакрилат асо – сида пайванд полимер олиш реакциясини ёзинг ва олинган полимернинг эритувчиларда эрувчанлигини ҳамда физикавий – механик хоссасини (эластиклигини) дастлабки полимер билан солиштиринг.

2.12–иш. Целлюлозанинг мураккаб эфирларини олиш (иш мўрили шкаф остида бажарилади)

Ишнинг мақсади: целлюлозанинг диацетат билан триацетат эфирларини олиш.

Реактивлар: целлюлоза, конц. сульфат кислота, сувсиз сирка кислота (музсимон), сирка ангидриди, метиленхлорид, метанол, бензол, этанол.

Ўқиҳозлар: 250 мл ли кенг оғизли колба ёки зич беркити – ладиган қошқоқли шиша идиш, шиша таёқча, 200 – 250 мл ҳажмли стакан, электроплитка, 100⁰С ли термометр.

Ишнинг бажарилиши: 1) целлюлоза диацетат ва триацетат эфирларини олиш; 2) олинган целлюлоза ҳосилаларининг хоссаларини солиштириш.

2 г майдаланган целлюлозани 250 мл ли кенг оғизли колбага солиб, унинг устига 3 мл конц. сульфат кислотаси билан 7 мл

сирка кислота аралашмаси қўшилади. Целлюлозани бир хилда ҳўллаш учун шиша таёқча билан аралашмани аралаштирилади. Қолба оғзини шиша ёшқич (пробка) билан маҳкам беркитиб, уй ҳароратида 15 минут қолдирилади. Кейин қолбадаги аралашма устига 15 мл тоза сирка ангидриди билан 5 мл сирка кислота аралашмаси қўйилади ва қолба оғзини беркитиб, 50⁰С ли сув ҳаммомида қиздирилади. 15 минут ўтгандан кейин целлюлоза эрийди ва 20 минутдан сўнг реакция тугайди. Олинган эритмани тенг икки қисмга бўлиб, целлюлоза диацетати ва триацетати олиш учун кейин фойдаланилади.

1. Целлюлоза триацетатини олиш

Олинган эритманинг бир қисмини эҳтиёткорлик билан 250 мл ли стаканга қўйиб, ундаги ортиқча сирка ангидридини парчалаш учун унга 8 мл 80% ли сирка кислота (60⁰С) қўйилади. Бунда целлюлоза ацетатини чўктирмасликка эътибор бериш керак. Эритмани 60⁰С да 5 минут давомида қиздирилгандан сўнг целлюлоза триацетати осон ювиладиган оқ говак чўкма ҳолида чўкади. Чўкмани филтраб, 100 мл дистилланган сув билан ювиб, 15 минутдан кейин декантация қилинади. Оқова сув нейтрал шароитга келгунча ювиш давом эттирилади. Филтрлаш йўли билан полимерни сувдан ажраттирилади ва 150⁰С да доимий оғирликка келгунча қуритилади.

2. Целлюлоза диацетатини олиш

Целлюлоза диацетатини олиш учун эритмани иккинчи қолган қисмига 60⁰С да иситилган 10 мл 70% ли сирка кислотаси билан 3–4 томчи сульфат кислота аралашмаси секин-аста аралаштириб қўйилади. Реакцион аралашмани беркитилган ҳолда 1–1,5 соат давомида 80⁰С да ушлаб, худди 1–пунктда кўрсатилганидек ишланади.

Тошширик: а) целлюлоза диацетатини олиш реакциясини ёзинг; б) целлюлоза диацетати миқдорини фоизларда аниқланг; в) целлюлоза диацетати метиленхлорид ва метанол (9:1) аралашмаси ва ацетонда эрувчанлигини кузатинг.

Ацетил гуруҳлар миқдорини аниқлаш

3 та 250 мл ли конуссимон қолбаларга целлюлозанинг моноацетат, диацетат ва триацетат эфирларидан 0,2 г дан олиб, ҳар бирини 20 мл эритувчида (2 мл дистилланган сув билан 18 мл ацетон аралашмаси) эритиб, 20 мл 0,5 н натрий гидроксиди эритмасидан қўйиб, 45 минут қолдирилади. Эритмани филтраб, 0,5 н ли сульфат ёки хлорид кислота эритмаси билан

титрланади. Бир вақтнинг ўзида полимер намунаси тажриба ўтказилади. Намунаси ўтказилган тажрибада ацетонга ютилган ишқор учун керакли тузатма аниқланади.

Хисоблаш: боғланган сирка кислота миқдорини фоиз ҳи – собида (X) қуйидаги формула билан аниқланади:

$$X = \frac{0,03 \cdot (V_1 - V_2)}{q} \cdot 100 = \frac{3 \cdot (V_1 - V_2)}{q} \cdot K$$

бунда: V_1 – намунаси эритмани титрлаш учун кетган 0,5 н ли сульфат кислотаси ҳажми, мл; V_2 – ацетатларни титрлаш учун кетган 0,5 н ли сульфат кислотаси ҳажми, мл; K – сульфат кислота эритмаси концентрациясини аниқ 0,5 н га келтириш учун керакли тузатма коэффиценти; q – целлюлоза ацетати – нинг оғирлиги, г; 0,03 – 1 мл 0,5 н сульфат кислотасига тўғри келган сирка кислота оғирлик миқдори, г.

Ацетил гуруҳлар миқдорини топиш учун боғланган сирка кислота миқдори (X) ни 0.7167 га кўпайтирамиз:

$$\text{ацетил гуруҳлар \% миқдори} = X \cdot 0,7167$$

2.13–иш. Карбоксиметилцеллюлоза олиш

Ишнинг мақсади: таркибида карбоксил гуруҳ тулган цел – люлоза олиш.

Реактивлар: ишқорий целлюлоза, натриймонохлорацетат, метил спирти.

Жиҳозлар: 250 мл сигимли, оғзи маҳкам ёпиладиган кол – ба – 1 дона, чайқатиш асбоби, Бюхнер воронкаси, чинни коса – ча, Сокслет асбоби, 1 л.ли стакан.

Ишнинг бажарилиши. Целлюлозага концентранган ишқор эритмаси таъсир эттирилса, ишқорий целлюлоза ҳосил бўлади. Натижада целлюлозанинг кимёвий ва физик – кимёвий хосса – лари ўзгаради.

Таркибида 30% атрофида альфа – целлюлоза бўлган ишқо – рий целлюлозадан 10 г ва натриймонохлорацетатдан 8 г чинни косачада шиша таёқча билан 20 минут давомида яхшилаб ара – лаштирилади. Аралашма 250 мл ли колбага солиниб, чайқатиш асбоби ёрдамида 1 соат чайқатилади. Шундан кейин колба олдин 45°C ли термостатда 4 соат, сўнгра уй ҳароратида бир печа соат сақланади. Ҳосил бўлган модда 60 мл сувда эритилиб, 1 л.ли стаканга қуйилади. Стакандаги эритмага аста – секин метил спирти қуйилса, карбоксиметилцеллюлоза чўка бош –

лайди. Чўкма Бюхнер воронкасида фильтрлаб олиниб, ҳовон — чада озгина метил спирти билан аралаштирилади — да, яна фильтрланади. Карбоксиметилцеллюлоза таркибидаги ош ту — зини йўқотиш учун у Сокслет асбобига солиниб, метил спирти билан 20 — 24 соат экстракция қилиниши керак.

Тошшириқ. а) Ҳосил бўлган карбоксиметилцеллюлозанинг миқдори аниқлансин; б) карбоксиметилцеллюлозанинг эфир — ланиш даражаси аниқлансин.

Карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ) нинг эфирланиш даражасини аниқлаш

Бу усул КМЦ нинг мисли тузини ҳосил қилиб, ундаги мис миқдорини аниқлашга асосланган. КМЦ нинг мисли тузи қуйидагича ҳосил қилинади: КМЦ нинг натрийли тузидан 8 г олиб, 1 л ли стаканда 800 мл дистилланган сувда эритилади. Эритма сульфат кислотанинг 0,1 н ли эритмаси ёрдамида фе — нолфталейн иштирокида нейтралланади. Эритмада кучсиз кислота муҳити ҳосил қилиши учун унга 0,1 н ли сульфат кислота эритмасидан 5 мл қўшилади. Ҳосил бўлган тиниқ эритма фильгрланиб, унинг устига мис сульфатнинг 0,25 н ли эритмасидан бюретка ёрдамида 150 мл қуйилади. Карбокси — метилцеллюлозанинг мисли тузи тўла чўкиши учун у уй ҳаро — ратида 20 минут сақланади. Сўнгра КМЦ нинг чўктирилган мисли тузи чинни ҳовончага оқисталик билан олинади. Ҳо — вончадаги туз устига 30 мл этил спирти солиб аралаштирилади ва спиргнинг 20 % ли эритмаси билан бир неча марта декан — тация қилинади. Сўнгра тузга яна 30 мл спирт қўшилиб, у яна 3 — 4 марта ювилади. Натижада туз таркибидаги сульфат ион — лари ювилиб кетади. КМЦ нинг тозалаб ювилган мисли ту — зини сиқиб, унинг таркибидаги суюқлик чиқариб юборилади — да, тузнинг ўзи соат шишасига солиниб, 40°С да 20 минут қуритилади. КМЦ нинг ҳосил бўлган тузи майдаланиб, ундаги миснинг миқдори ва намлиги аниқланади. Мис миқдорини аниқлаш асосида КМЦ нинг эфирланиш даражаси топилади.

Миснинг миқдори қуйидагича аниқланади:

250 мл ли конуссимон колбага КМЦ нинг мисли тузидан 0,5 — 0,6 г ва дистилланган сувдан 100 мл солинади. Натижада тузнинг сувдаги суспензияси ҳосил бўлади. Унинг устига аммиакнинг 5% ли эритмасидан 5 — 8 мл томизилади. Агар суспензия тинмаса, аммиак эритмасидан 2 — 3 мл қуйилади.

Бунда эритма оқара бошлайди. Сўнгра эритма устига сирка кислотанинг 6 н ли эритмасидан 5 мл ва 15 г калий йодид солинади. Орадан 2 минут ўтгач, эритма натрий тиосульфатнинг 0,1 н ли эритмаси билан титрланади.

КМЦ даги мис миқдори қуйидагича топилади:

$$\text{Мис миқдори} = \frac{a \cdot 0,006357 \cdot 100}{b}$$

бунда: а – 0,1 н ли натрий тиосульфат эритмасининг титр – лашга сарфланган миқдори, мл ҳисобида; в – КМЦ нинг муглақо сувсиз ҳолдаги оғирлиги, г; 0,006357 – натрий тиосульфатнинг 0,1 н ли эритмасидаги 1 мл.га тўғри келган миснинг миқдори, г.

Сўнгра КМЦ нинг эфирланиш даражаси (γ) қуйидаги формула билан ҳисоблаб топилади:

$$\gamma = \frac{C_u \cdot 100}{12,67}$$

бунда: C_u – миснинг миқдори, %; 12,67 – КМЦ нинг моно – эфиридаги мис миқдори.

2.14–иш. Целлюлозанинг цианэтил эфирини олиш

Ишнинг мақсади: таркибида циан гуруҳи тутган целлюлоза бирикмасини олиш.

Реактивлар: пахта момиғи, акрилонитрил, натрий гидро – ксидининг 0,75% ли эритмаси, бензол.

Жиҳозлар: тескари совутгич билан жиҳозланган юмалоқ тагли колба, Бюхнер воронкаси, сув ҳаммоми.

Ишнинг бажарилиши: 1–усул. 250 мл.ли конуссимон кол – бага пахта момиғидан 2 г ва натрий гидроксидининг 0,75% ли эритмасидан 100 мл солиниб. колба 15 минут бетўхтов чайқатилади. Сўнгра момиқ икки варақ фильтр қоғоз орасига олиниб ишқор эритмаси момиқнинг оғирлиги 3,4 г.га келгунча сиқиб чиқарилади. Момиқ иккита қисқич билан титилади – да, 150 мл.ли колбага солиниб, устига 10 мл акрилонитрил ва 40 мл бензол қуйилади. Колба 85⁰С ли сув ҳаммомида 1 соат исити – лади. Ҳосил бўлган цианэтилцеллюлоза Бюхнер воронкасида филтрланиб, аввал метанол, кейин сув билан нейтраллангунча ювилади. Олинган эфир 80–90⁰С да оғирлиги ўзгармай колгунча қуритилади.

2—усул. 150 мл.ли колбага 2 г пахта момиги, 10 мл акрило—нитрил, 40 мл бензол ва натрий гидроксиднинг 1,25% ли эрит—масидан 15 мл солинади. Аралашма вақти—вақти билан чайқатилиб турилган ҳолда 85°С ли сув ҳаммомида 1 соат иситилади. Сўнгра ҳосил бўлган цианэтилцеллюлоза аввал метанол, кейин сув билан яхшилаб ювилади—да, 80—90°С да оғирлиги ўзгармай қолгунча қуритилади.

Топшириқ. а) Ҳосил бўлган цианэтилцеллюлозанинг миқдори аниқлансин; б) цианэтилцеллюлозанинг эфирланиш даражаси аниқлансин.

2.15—иш. Ёғоч қипиғидан целлюлоза олиш

Ишнинг мақсади: ёғоч қипиғидан целлюлоза олиш.

Реактивлар: ёғоч қипиғи, 3% ли нитрат кислота эритмаси, натрий гидроксиднинг 3% ли эритмаси.

Жиҳозлар: 200 мл.ли стакан, Бюхнер воронкаси.

Ишнинг бажарилиши: 200 мл.ли стаканга 60 мл 3% ли нит—рат кислотаси эритмаси ва 3 г ёғоч қипиғи солиниб, аралашма 1 соат давомида қайнатилади. Сўнгра стакандаги кислота эритмаси тўкиб ташланиб, целлюлоза бор намуна Бюхнер во—ронкасидан ўтказилади ва 50 мл қайноқ дистилланган сув би—лап 4—5 марта ювилади. Кейин у яна стаканга солиниб, устига натрий гидроксиднинг 3% ли эритмасидан 60 мл қуйиб, 1 соат давомида қайнатилади. Шундан кейин ишқор эритмаси тўкиб ташланиб, олинган целлюлоза қайноқ дистилланган сув билан олюат нейтрал муҳитга келгунча ювилади ва 105°С да доимий оғирликка келгунча қуритилади. Кўпинча олинган целлюлоза—нинг миқдори дастлабки намуна миқдорининг 40—43% ини ташкил қилади.

Топшириқ. Олинган целлюлозанинг мис—аммиак эритма—сида эрувчанлиги ва унинг унуми (%) аниқлансин.

III-БОБ. ПОЛИМЕРЛАР ДЕСТРУКЦИЯСИ ВА УЛАРНИ СТАБИЛЛАШ

НАЗАРИЙ ҚИСМ

Полимер материалларида уларни қайта ишлаш ва фойда – ланиш жараёнида иссиқлик, нур, ҳаводаги кислород, кимёвий реагентлар, механик кучлар, микроорганизмлар ва бошқа омилларнинг таъсири натижасида турли хил физикавий ва кимёвий ҳодисалар содир бўлади. Бунинг натижасида поли – мерларнинг физикавий ва физик – кимёвий хоссалари ёмон – лашади. Бу жараён кўпинча полимер макромолекулаларидаги асосий боғларнинг узилиши оқибатида молекуляр массанинг камайиши ҳисобига содир бўлади. Макромолекуланинг турли хил физикавий ва кимёвий агентлар таъсирида парчаланиши деструкция дейилади. Шундай қилиб, деструкция натижасида полимернинг молекуляр массаси камаяди, кимёвий тузилиши, физикавий ва механик хоссалари ўзгаради.

Демак, полимерларни қайта ишлашда ва улардан фойдала – нишда, кимёвий усуллар билан хоссаларини ўзгартирганда, деструкция жараёнининг содир бўлиши салбий оқибатларга олиб келади. Лекин, бу жараён юқоримолекуляр бирикмалар кимёсида ижобий роль ҳам ўйнайди. Деструкция ёрдамида, одатда, табиий полимерлардан керакли ҳуйимолекуляр модда – ларни ҳосил қилишда фойдаланиш мумкин. Бундай деструктив реакциялар ёрдамида полимерларнинг кимёвий қурилишини аниқлашда ҳамда улар хоссаларини яхшилашда фойдаланиш мумкин.

Полимерлар кимёвий ва физикавий таъсирлар иштирокида деструкцияга учрайди. Кимёвий деструкцияни турли кимёвий реагентлар (сув, кислота, ишқор, туз, спирт, кислород ва ҳо – казолар), физикавий деструкцияни эса физикавий таъсирлар (иссиқлик, ёруғлик, механик энергия, турли нурлар ва ҳоказо – лар) келтириб чиқаради.

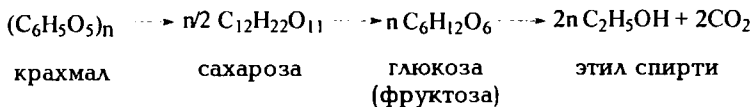
Кимёвий деструкция, одатда, гетерозанжирли полимерларга тааллуқли ва охириги маҳсулот сифатида бошланғич моддалар ҳосил бўлади. С – С боғи кимёвий агентлар таъсирига чидамли бўлгани учун тўйинган карбозанжирли полимерлар деструк – цияга нисбатан кам учрайди. Деструкциянинг барча турларида энг аввало, полимернинг ўргача молекуляр массаси ва унга

боғлиқ бўлган физик – механик хоссалари ўзгаради. Молекуляр массанинг ўзгариши деполимерланиш ва кимёвий боғларнинг тасодифий узилиш реакциялари туфайли содир бўлади.

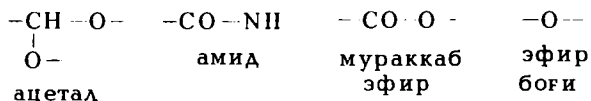
Деструктив жараёнларни текширишда физик – кимёвий усуллар, спектроскопик, газохроматографик, дифференциал термик анализ, масспектроскопик, термогравиметрик анализ ва бошқа усуллардан фойдаланилади.

3.1. ПОЛИМЕРЛАРНИНГ КИМЁВИЙ ДЕСТРУКЦИЯСИ

Кимёвий деструкция асосан қутбли реагентлар таъсирида боради. Кимёвий деструкция реагентларнинг белгиларига қараб гидролиз, алкоғолиз, аминализ ва ҳоказоларга бўлинади. Гидролиз энг кўп тарқалган кимёвий деструкцияларнинг биридир. Масалан, сув иштирокида гидролиз H^+ ва OH^- ионлари таъсирида боради. Полимернинг гидролизга мойиллигини унинг функционал гуруҳлари ва кимёвий боғлари белгилайди. Табиий полимерларнинг деструкцияси ферментлар (катализаторлар) иштирокида тезлашади, чунки фермент айрим боғларни танлаб таъсир қилади. Масалан, техникада полисахаридлар (крахмал) ни гидролизлаб, глюкоза, ундан спирт олинади:

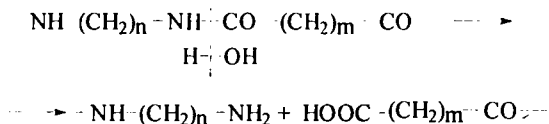


Гидролитик деструкция гетерозанжирли полимерлар (целлюлоза, оқсиллар, полиамидлар, полиэфирлар ва бошқалар) учун жуда характерли бўлиб, унинг гидролизланиш даражаси кимёвий боғларнинг турига боғлиқ.



Оқсиллар, полиамидлар ва полиэфирларнинг гидролизидида охириги маҳсулот сифатида аминокислоталар, дикарбон кислоталар, диаминлар, гликолар ҳосил бўлади.

1) Полиамид гидролизи:



Юқорида полиэфирлар гидролитик деструкцияга учраганда янги $-\text{OH}$ ва $-\text{COOH}$ гуруҳлар тутган қуйимолекуляр моддалар ҳосил бўлишини кўрдик. Одатда, ароматик дикарбон кислоталари ва гликолардан ҳосил бўлган полиэфирлар алифатик дикарбон кислоталари билан гликолардан тузилган полиэфирларга қараганда гидролизга осон учрайди.

Деструкцияланиш даражасини деструкция маҳсулотининг кислоталар сони, гидроксил сони, эфир ва бром сонини аниқлаш; султирилган эритманинг қовушқоқлигини аниқлаш, сувда эрувчан қуйимолекуляр бирикмаларнинг миқдорини ўлчаш орқали аниқлаш мумкин.

3.2. ПОЛИМЕРЛАРНИНГ ОКСИДЛАНИШ ДЕСТРУКЦИЯСИ

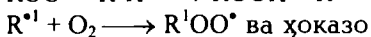
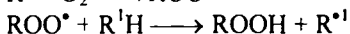
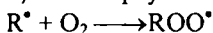
Полимерларнинг оксидловчи моддаларга чидамлилиги унда осон оксидланадиган гуруҳлар бўлиш ёки бўлмаслигига боғлиқ. Оксидланиш деструкцияси ультра-бинафша (УБ-) нури, радиация, иссиқлик, кислород, кучли оксидловчилар (HNO_3 , KMnO_4 , хром кислотаси, озон) ва металллар (Fe , Cu , Mn , Ni) таъсирида сезиларли тезлашади.

Оксидланиш деструкцияси занжирли реакциядир.

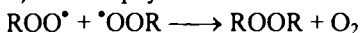
1) иницирлаш:



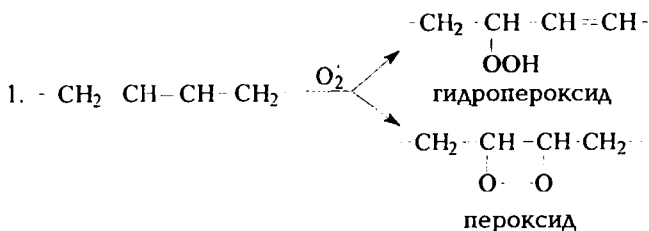
2) занжир ўсиши:

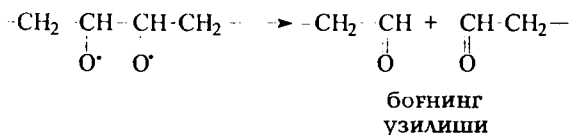
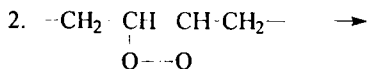


3) занжир узилиши:

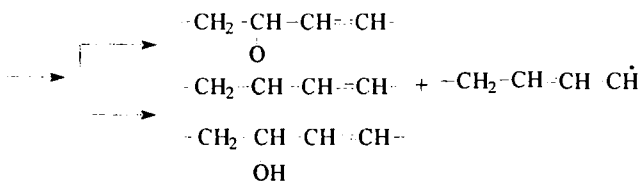
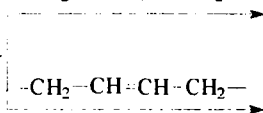
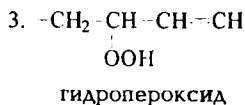
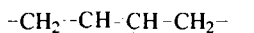


Тўйинмаган полимерларнинг оксидланиш тезлиги иккиламчи боғ билан кислород ўртасида ҳосил бўлган пероксиднинг концентратсиясига ёки α -водороднинг реакцияга киришишига боғлиқ. Пероксидлар парчаланиб эркин радикаллар ҳосил қилади, улар занжир узилишини мувофиқлаштиради ёки оксидланмаган макромолекулаларни реакцияга киритади.

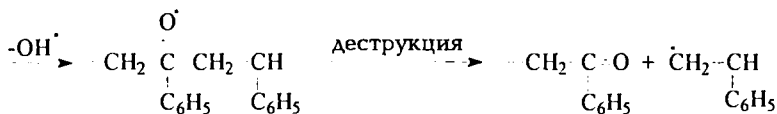
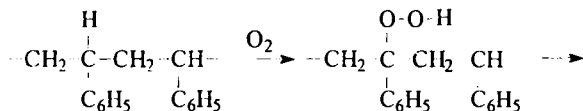




боғнинг
узилиши



Агар полимерларнинг ҳаракатчан водород атоми (масалан, бу атомлар учламчи углеродда ва фенил гуруҳи фаолашганда) бўлса, оксидланиш дарҳол пероксид ҳосил бўлишига олиб келади.

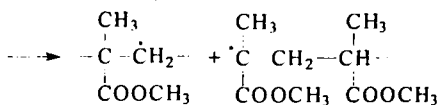
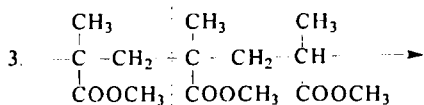
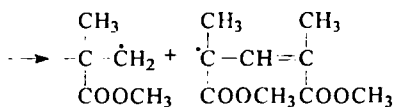
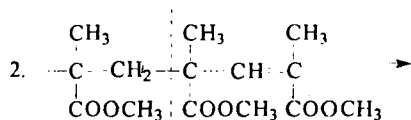
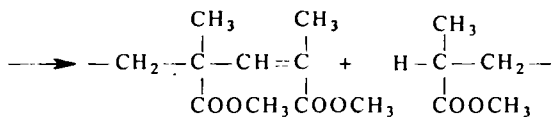
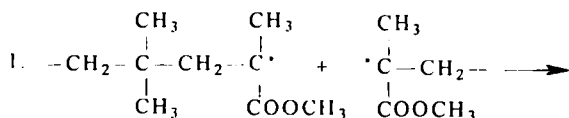


3.3. ПОЛИМЕРЛАРНИНГ ТЕРМИК ДЕСТРУКЦИЯСИ

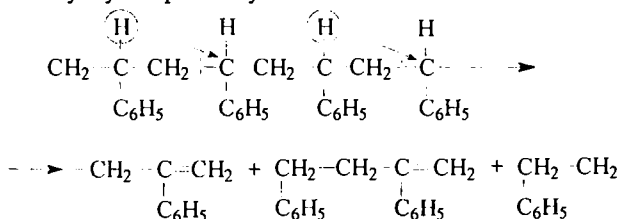
Полимерларнинг термик деструкцияси инерт газ атмосфера—расида ёки вакуумда қиздириш билан олиб борилади. Деструк—ция газ атмосферасида олиб борилганда кичик тезликдаги диффузияга эга бўлган полимердан ҳосил бўлган мономер ва реакция натижасида ҳосил бўлган қуйимолекуляр моддалар билан реакцияга киришиши мумкин.

Термик деструкциянинг хусусиятлари шундан иборатки, у нафақат макромолекуланинг полимерланиш даражасини камайтирибгина қолмай, унинг структуравий ўзгаришига, шунингдек деполимерланишга ҳам олиб келади. Мономернинг ҳосил бўлиши деструкция шароитига ва полимернинг синтез усулига, макромолекула табиатига боғлиқ бўлади.

Деполимерланиш асосида реакциянинг қайтарлиги ётади, у ҳам бўлса, иницирлаш, полимер радикалидан мономер ажралиши (жараён макромолекуляр занжирнинг ўсишига тескари), занжир узилиши ва занжир узатилиш реакцияларидан иборат бўлади. Агар метилметакрилатнинг полимерланишида занжирнинг узилиши диспропорцияланиш билан тутаса, макромолекуланинг сўнгги звеноларида 50% га яқин иккиламчи боғ тутган полимер ҳосил бўлади. Бундай ПММА деструкцияси тўйинган макромолекулага нисбатан кам энергия талаб қилади (2-реакция), чунки бунда нисбатан барқарор аллил радикали ҳосил бўлади.

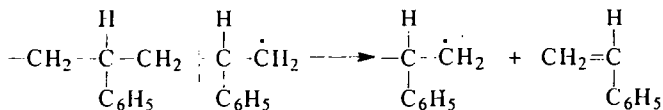


Полистиролнинг деструкциясида димер ва тример фракцияларнинг ҳосил бўлиши полистиролнинг фенил гуруҳидаги фаол водород атомининг мавжудлиги билан боғлиқлигини куйидагича тушунтириш мумкин:



Занжирни узатиш реакцияси стирол звеносидан водородни кўчириш ва звенолараро юз бериши мумкин.

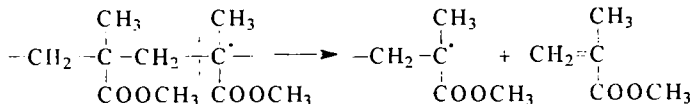
Мономер ҳосил бўлиши макромолекуланинг деполимерлашиш реакцияси туфайли содир бўлади.



Мономер, димер, тример фракцияларнинг нисбати ҳосил бўлаётган бошқа учувчан маҳсулотларнинг миқдори биринчи навбатда жараённинг ҳароратига боғлиқ. Полистирол деструкциясида ҳарорат 280⁰С дан 500⁰С га кўтарилса, деструкция маҳсулотида мономер миқдори ошади ва 40 фоизга етади.

Полистиролдаги учламчи углерод атомидаги водород метил гуруҳига алмаштирилса, бошқача ҳодиса кузатилади. Масалан, полиметилстирол худди шундай шароитда термик деструкцияга учратилса, 95 фоизгача мономер ҳосил бўлади. Поли- α -метилстиролни осон деструкцияга учраб мономер ҳосил қилишга катта мойиллиги, унда тўртламчи углерод атомининг борлиги, макромолекуладаги аралаш C-C боғларнинг бўшатириши оқибатидир. Текшириш учун полиметилметакрилат ва полиметилакрилатнинг термик деструкцияси қизиқарли мисолдир.

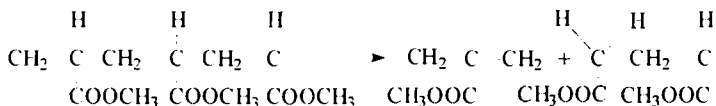
Деполимерланиш реакциясининг бориши натижасида деструкция маҳсулотининг асосий қисми (80%) мономердан иборат бўлиши полиметилметакрилат учун характерлидир:



Деструкция маҳсулотининг анчагина қисмини спирт, CO_2 ва бошқалар ташкил қилади.

Полиметилакрилат $290 - 380^\circ\text{C}$ ҳарорат оралигида, полиметилметакрилатга қарама-қарши ўлароқ, атиги 35% гача мономер, шу билан бирга CO_2 , метанол ва бошқа учувчан моддалар ҳосил қилади.

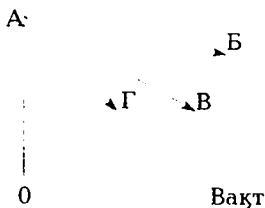
Юқоридагиларга асосланиб, шуни айтиш мумкинки, полистирол ва полиметилметакрилатнинг термик деструкцияси тасодифий боғларнинг узилишидан бошланмасдан, балки реакцияон қобилиятли макромолекулалар ҳосил бўлиши билан бир вақтда кимёвий боғларнинг тасодифий узилган жойига водород атомининг ўтишини қуйидагича ифодалаш мумкин:



Полимернинг ўртача молекуляр массасининг ўзгаришига қараб термодеструкция механизми устида фикр юритиш мумкин.

1. Боғларнинг тасодифий узилиши билан борадиган реакцияларда полимернинг деполимерланиши ўртача молекуляр массанинг тез камайиши АГ чизиғи орқали ифодаланади. (3.5 – расм).
2. Поғонали деполимерланиш борганда ўртача молекуляр масса секин камаяди, аммо жараённинг тезлиги ҳосил бўлган мономернинг миқдорига мутаносиб бўлади. Бу АВ тўғри чизиғидан иборат бўлади.
3. Полимерланиш жараёнининг акси, яъни фақат деполимерланиш жараёни борган тақдирда ўртача молекуляр масса секинроқ камаяди ва умумий тезлик АВ чизиғи орқали ифодаланади. Масалан, полиметилметакрилат учун молекуляр масса ортиши билан поғонали деполимерланиш унуми ошади.

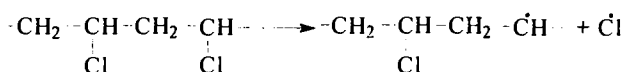
ММ:



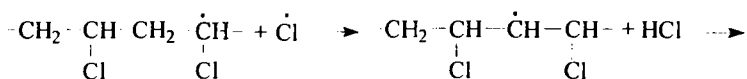
3.5 – расм. Термик деструкциянинг вақтга боғлиқлиги.

Термик деструкцияда учувчан маҳсулотнинг тез ёки секин ҳосил бўлиши жараённинг механизми ҳақида фикр юритишга имкон беради. Худди шунингдек, ўртача молекуляр массанинг камайиши билан деполимерланишга учраётган полимернинг бошланғич тезлигининг ортиши охириги звеноларнинг миқдори ва табиати билан боғлиқдир. Кўпчилик карбозанжирли поли- мерлар, жумладан поливинилхлорид ва поливинил спирти юқори ҳароратларда парчаланганда турли қуйи молекуляр би- рикмалар (HCl, H₂O, CH₃COOH ва бошқалар) ҳосил бўлади. Поливинилхлориднинг дегидрохлорланиши қуйидаги босқичлар орқали кузатилади:

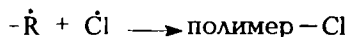
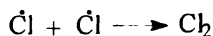
1. Иницирлаш:



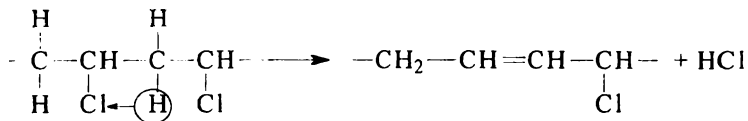
2. Занжир ривожланиши:



3. Занжирнинг узилиши:

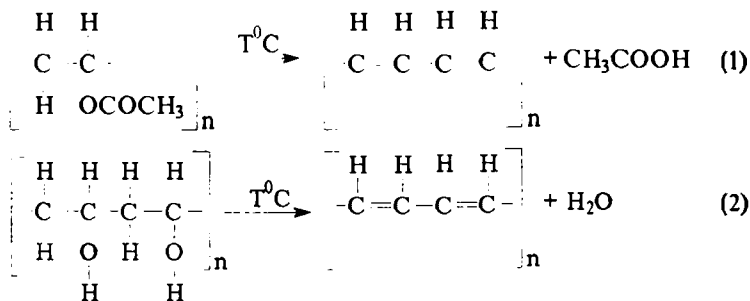


Поливинилхлоридни дегидрохлорлаш реакцияси 300⁰С дан паст ҳароратда қуйидаги схема бўйича боради:



C—Cl боғи бўш боғ бўлгани учун Cl[•] радикалини ҳосил қилиб парчаланади, натижада қўшни водород атоми узилиб макрозанжирда иккиламчи боғ пайдо бўлади, учламчи ҳолатда жойлашган хлор атоми иккиламчи боғни фаоллаштиради.

Худди шундай, фаолланиш поливинилацетат (1) ва поливинил спиртининг (2) термик деструкциясида ҳам кузатилади:



Бундай занжирли жараёнларда тўйинмаган боғ тутган макрозанжирнинг ҳосил бўлиши углерод–гетероатом ўртаси – даги β–ҳолатга нисбатан тўйинмаган боғнинг узилишини осонлаштиради. Деструкция натижасида полиен структурали, рангли, эримайдиган ва физик–механикавий хоссалари ўз–гарган маҳсулот ҳосил бўлади.

Гетерозанжирли полимерларнинг термик деструкцияси гетероатом – углерод боғининг узилиши билан карбозанжирли полимерлардан фарқланади. Худди шунингдек, углерод–гетероатом боғи миқдорининг кўпайиши бир вақтда занжирда учламчи ва тўртламчи углерод атоми борлиги билан боғлиқ бўлиб полимер термостабиллигини пасайтиради.

3.4. ПОЛИМЕРЛАРНИНГ ФОТОКИМЁВИЙ ДЕСТРУКЦИЯСИ

Ҳар хил тўлқин узунлигига эга бўлган нурлар таъсирида макромолекула деструкцияга учраши кимёвий реакцияда қатнашиши мумкин бўлган озод радикаллар ва макрорадикаллар ҳосил бўлиши молекуляр массани, эрувчанликни, занжир қаттиқлигини ва мустаҳкамлигини ҳамда бошқа хоссаларининг ўзгаришига олиб келади.

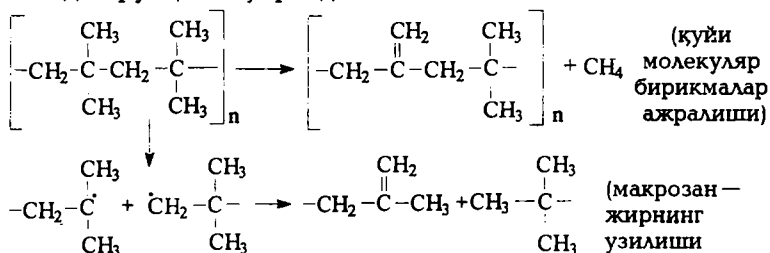
Нур ютилганда макромолекуланинг кимёвий боғлари узи–либ, озод радикаллар ҳосил бўлади. Иницирлаш натижасида макромолекуланинг молекуляр массаси, тузилиши ва хоссалари ўзгаради. Масалан, каучукнинг суюлтирилган эритмасини азот атмосферасида ультрабинафша нурлар билан нурлантирилса, унинг молекуляр массаси камаяди. Агар шу полимер 150⁰С дан юқорида нурлатилса, деполимерланиш кетиб, каучукдан изо–прен ҳосил бўлади.

Нурлар таъсирида борадиган кимёвий деструкция жараёни фотолиз дейилади. Бир вақтнинг ўзида нурлар, кислород, на — млик, кимёвий агентлар таъсир этса, макромолекулада мураккаб жараёнлар, яъни уларнинг фотооксидланиши ва гидролизи со — дир бўлади. Полимерларнинг фотокимёвий деструкцияси фо — тосенсибилизаторлар иштирокида тезлашади.

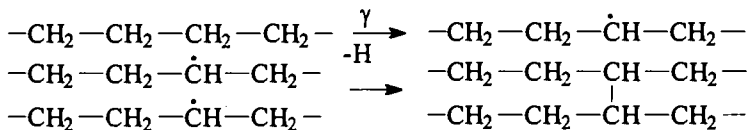
3.5. ПОЛИМЕРЛАРНИНГ РАДИОАКТИВ НУРЛАР ТАЪСИРИДА ДЕСТРУКЦИЯСИ

Радиоактив нурлар таъсирида полимер юзасида эркин ра — дикаллар ҳосил бўлиши электрон парамагнит резонанс (ЭПР) усули ва нурлатилган полимернинг полимерланишни иницирлаш орқали кўрсатилган. С — С ва С — Р боғларнинг узилиши макро — радикал ва қуйимолекуляр радикаллар ҳосил бўлишига олиб келади.

Радиоактив нурлар таъсирида полимерларда эркин ради — калларнинг ҳосил бўлиши занжирларнинг ўзаро чокланиши, деструкцияси, оксидланиш, тўйинмаган боғларнинг характери ва сонига боғлиқ бўлади. Ўзида тўртламчи углерод атоми тутган полимерлар радиоактив нурлар таъсирида қуйидаги механизм бўйича деструкцияга учрайди:



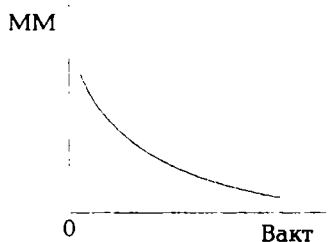
Тўртламчи атомлар бўлмаганида, масалан, полиэтиленда чокланиш реакцияси қуйидагича кетади:



Қаттиқ занжирли полимерлар юзасида макрорадикаллар ҳосил бўлишининг аҳамияти катта. Массада ҳосил бўлган ра — дикаллар диффузия жиҳатидан чегараланган бўлиб, ўзининг реакцияга киришиш қобилиятини сақлаган ҳолатда бўлади. Бундай макрорадикалларни полимерларни модификациялашда, масалан, пайвандли сополимерлар олишда ишлатиш мумкин.

3.6. ПОЛИМЕРЛАРНИНГ МЕХАНОКИМЁВИЙ ДЕСТРУКЦИЯСИ

Полимерлар ёки уларнинг аралашмаси механик куч таъсирида ҳам механик – кимёвий деструкцияга учрайди. Агар целлюлоза, крахмал, полистирол, поливинилхлорид сингари полимерлар майдаланса ёки куч остида сиқилса турли хил деструктив жараёнлар юз беради. Механик энергия таъсирида биринчи навбатда уларнинг молекуляр массаси камаяди. Механо – кимёвий деструкциядан фойдаланиб, техникада, халқ хўжалигида ва саноатда ишлатиладиган ҳар хил маҳсулотлар олиш мумкин. 3.6 – расмда механик куч таъсирида молекуляр массани камайиш эгриси берилган.



3.6 – расм. Механик куч таъсирида полимер молекуляр массасининг камайиши

Полимерлар механик куч таъсирида парчаланганда ҳам эркин радикаллар ҳосил бўлади. Бу макрорадикаллар ташқаридан киритилган мономерни полимерланишга учратиши мумкин. Бу йўл билан пайвандли ва блок – сополимерлар олиш мумкин. Худди шунингдек, полимер эритмасига ультратовуш таъсир қилганда ҳам полимер деструкцияга учрайди. Масалан, молекуляр массаси 300000 ва 100000 бўлган полистирол эрит – масини 20 минут давомида нурлатилса, бу қийматлар 40000 ва 30000 гача камаяди. Полимерлар таркибидаги турли кимёвий боғлар турлича энергия таъсиридан узилади.

боғ	дина/ 1 боғга	боғ	дина/ 1 боғга	боғ	дина/ 1 боғга
C – C	4,5	C=C	9,8	C≡N	16,0
C – O	5,8	C=N	12,0	C=C	17,2

Демак, полимерларнинг молекуляр массаси қанчалик катта бўлса, у шунча тез деструкцияга учрайди, чунки молекула қанча узун бўлса, ундаги боғларни узиш учун шунча кам энергия сарфланади.

3.7. ПОЛИМЕРЛАРНИНГ ЭСКИРИШИ ВА УНГА ҚАРШИ КУРАШ ЙУЛЛАРИ

Турмушда ва техникада полимер материалларининг эскириши, кўпинча, турли ташқи омилларнинг биргаликда таъсири натижасида деструкциянинг тезлашиши билан рўй беради. Полимер материаллари қуёш ва радиация нурлари, микроорганизмлар, ёмғир, совуқ, иссиқ, механик кучлар ва бошқалар таъсирига учрайди. Буларнинг таъсирида полимернинг деструкцияси тезлашади. Шунинг учун полимер материалларига бу асоратлар таъсирини камайтириш ва эскиришнинг олдини олиш вазифалари долзарб масаладир.

Юқорида келтирилган деструкциянинг олдини олиш учун полимер материалларини иссиқлик, ёруғлик ва турли нурлар таъсирига чидамлилигини ошириш мақсадида уларнинг таркибига турли қуйимолекуляр бирикмалар – стабилизаторлар, пластификаторлар, тўлдирувчи моддалар киритилади.

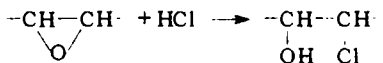
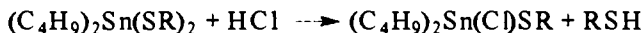
Стабилизаторлар деструкция реакциясини секинлаштиради, ажралаётган қуйи молекуляр агрессив маҳсулотларни нейтраллайди, реакция механизмига кераксиз маҳсулотлар чиқishiни камайтиришга ёрдам беради.

Стабиллаш икки асосий усул билан полимер таркибига стабилизатор киритиш ва физик – кимёвий усуллар билан модификациялаш орқали амалга оширилади.

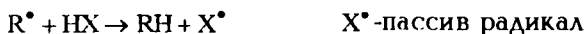
Стабилизаторлар қуйидаги реакцияларда иштирок этиши мумкин:

1. Деструкция жараёнида ажралаётган қуйимолекуляр маҳсулотларни ўзаро таъсирини камайтириш.
2. Бўш боғларнинг фаол марказининг бандланишини таъминлаш.
3. Радикал занжирларнинг узилиш реакциясида ҳосил бўлган эркин радикаллар билан ўзаро таъсирлашиши.
4. Пероксидларнинг парчаланиши.
5. Металлар билан комплекс бирикмалар ҳосил қилиши.
6. Ультрабинафша нурларнинг филтрацияси.

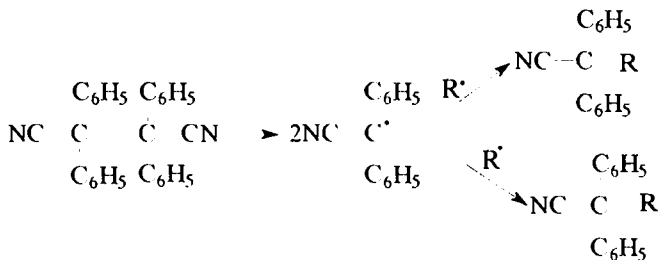
Масалан, поливинилхлориднинг стабилланишида HCl акцептори вазифасини ўтовчи моддалар сифатида металлорганик ва эпоксид бирикмалар ишлатилади.



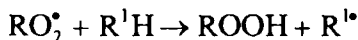
Фаол эркин радикаллар ва макрорадикалларнинг ўзаро реакциясини қуйидаги схема орқали кўрсатиш мумкин:



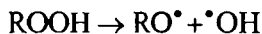
Радикал жараёнларнинг кўпчилик стабилизаторлари барқарор эркин радикалларга ажралиб, сўнгра фаол радикалларнинг рекомбинациялаш йўли билан уларни фаолсизланти — ради:



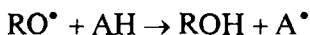
Стабилизаторлар — антиоксидантларнинг деструкцияни секинлатиш таъсири, уларнинг эркин радикаллар билан боғланишига, асосий занжирнинг оксидланишига асосланади:



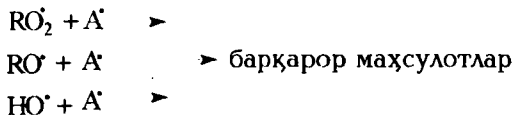
Водороднинг узилиши натижасида ҳосил бўлган ROOH гидроперокси қуйидаги схема бўйича парчланади:



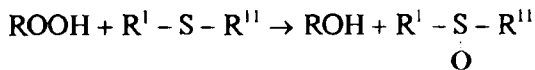
Оксид радикали антиоксидантлар билан ўзаро бирикиб, барқарор маҳсулотлар ҳосил қилади:



Деструкция давомида ҳосил бўлган радикаллар рекомбинация йўли билан ҳам фаолсизланади:

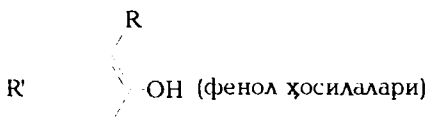


RO₂[•] ва RO[•] радикаллари билан сульфидлар, сульфоксидлар яхши реакцияга киришиб уларни парчалаши мумкин. Шунинг учун улар антиоксидант вазифасини бажаради:



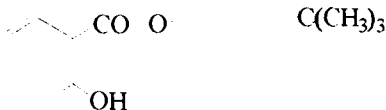
Антиоксидантлар сифатида ҳар хил ароматик аминлар, фенол бирикмалари, таркибида олтингугурт тутган органик бирикмалар ишлатилади. Булардан ташқари таркибида ҳара – катчан водород атоми бўлган органик моддалар ҳам ишлати – лади. Масалан:

R NII R' (иккиламчи ароматик аминлар)



R'

Нур стабилизаторлари сифатида салицил кислотасининг ароматик эфирлари, бензофенон бирикмалари ва бошқалар қўлланилади.



4 – трет – бугилфенилсалицилат

CO

HO OCH₃

2 – гидрокс – 4 – метоксибензофенон

Стабилизаторларнинг унуми: моляр нур ютиш коэффици – енти, нур ўтказиш чегараси, нур таъсирига чидамлилиги, но – лимерга мойиллиги, ютилган энергияни тарқатиш қобилияти билан белгиланади.

HAZOPAT UCHUN SAVOLLAR

1. Polimerlarning destruksiyası qanday reaksiya; uning xususiyati nimadan iborat?
2. Fizikaviy va kimёviy destruksiyalanishlarni tavsiflang.
3. Destruksiya jarayonlarining foydali va ziёarli xususiyatlari nimadan iborat?
4. Depolimerlanishni xususiyati nima? Qanday polimerlarni depolimerlanishi qiyin?
5. Polimerlarni eskirishi qanday mexanizmda boradi; unga qarshi qanday choralar bor?
6. Stabillovchi moddalarni qanday tanlash kerak?
7. Gidroliz reaksiyalariga misol keltiring.
8. Polimerlarning termik destruksiyası va uning mexanizmi.

ADABIYETLAR

1. **Грасси У.** Химия процессов деградации полимеров. М.: Мир, 1959.
2. **Шур А.М.** Высокомолекулярные соединения. М.: Высшая школа, 1981.
3. **Феттес Е.** Химические реакции полимеров. М.: Высшая школа, 1974.
4. **Қурбонов Ш.А., Мусаев Ё.Н., Қиличев С.** «Полимерларнинг кимёвий хоссалари ва деградацияси». Тошкент, «Университет», 1998.
5. «Практикум по химии и физики полимеров». Под ред. Куренкова В.Ф. М.: «Химия», 1990.
6. «Практикум по высокомолекулярным соединениям». Под ред. Кабанова В.А. М.: «Химия», 1985.

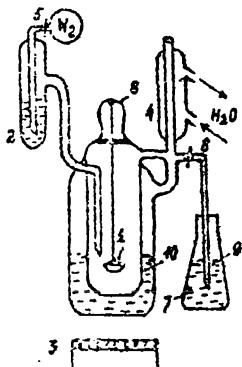
АМАЛИЙ МАШҒУЛОТЛАР

3.1-иш. Поливинилхлориднинг термик деструкцияси

Ишнинг мақсади: поливинилхлорид (ёки перхлорвинил) нинг термик деструкциясини инерт газ атмосферасида тек — шириш.

Реактивлар: поливинилхлорид (ёки перхлорвинил), NaOH ва HCl нинг 0,05 н эритмаси.

Жихозлар: поливинилхлориднинг термик деструкциялаш учун ишлатиладиган ускуна (3.7-расм), электр плиткаси, азотли газ баллони, 6 дона 250 млли конуссимон колба.



3.7-Расм. Термик деструкциясини ўтказиш учун фойдаланиладиган ускуна.

Ишнинг бажарилиши: 1) поливинилхлорид (перхлорвинил)нинг термик деструкциясини инерт газ атмосферасида ўтказиш; 2) деструкция натижасида ҳосил бўлган хлорид ки — слотаси орқали деструкция даражасини аниқлаш.

3.7-расмда кўрсатилган ускунанинг герметиклигини тек — ширилади. Бунинг учун (2) қуритгич орқали газ баллонидан 1 секунда 1 та пуфакча ҳосил бўладиган ўзгармас тезликда азот юборилади. Ўзида 15 мл дистилланган сув тутган 250 млли конуссимон колба (7) орқали газ чиқишини кузатиш. Етарли герметикликка эришгач (2) ва (7) идишлардаги газнинг бур — киши тенглашади ва (5) кран беркитилади. Электр плиткани (3)

тоққа, совуттич (4) ни эса сувга улаб, (10) сувни қайнагунча қиздирилади. NaOH нинг 0,05 н ли эритмасидан 5 та 250 мл ли конуссимон колбага 15 мл дан қуйилади. Колбаларни навбат билан ажралиб чиқаётган водород хлорид газини юттириш учун (9) найчани колбага туширилади. (8) қалпоқсимон қоп – қоқни олиб (1) косачага (0,12–0,20 г) поливинилхлорид (перхлорвинил) намунасини (1) косачага жойлаштириб, махсус илгичга осилади ва колбага туширилади. Аста – секинлик билан (6) кран очилади. Ўтаётган водород хлорид газининг ўтиши секундига 1 та пуфакча бўлиши керак. Газнинг ютилишини 10, 15, 20, 25 ва 30 минут давомида ўтказилади ва ҳар бир колба – даги ортиқча NaOH эритмасини водород хлориднинг 0,05 н ли эритмаси билан титрланади.

Олинган натижалар қуйидаги жадвалга ёзилади.

№	0,05 н ли NaOH миқдори мл	Газнинг ютилиш вақти, минут	Титрлаш учун кетган HCl миқдори, мл	Ажралган HCl миқдори, мл	Реакция бошланишидан ажралган HCl миқдори, мл
0	15	0			
1	15	10			
2	15	15			
3	15	20			

Топшириқ: а) ажралган HCl нинг миқдорини деструкция вақтига боғлиқлик графигини чизинг; б) деструкция механизми ёзинг; в) қолдиқнинг эрувчанлигини текширинг.

3.2–иш. Ўзгармас ҳароратда полиметилметакрилатнинг термик деструкцияси

Ишнинг мақсади: полиметилметакрилат (ёки полистирол) нинг вакуумда термик деструкциясини текшириш.

Реактивлар: полиметилметакрилат, полистирол, поли- α -метилстирол.

Жихозлар: полимернинг термик деструкциясини ўтказиш учун ишлатиладиган Мак – Бен тарозиси (3.8 – расм), катето – метр, 350°C ли термометр, намуна учун шиша таёқча, суюқ азотли Дьюар идиши.

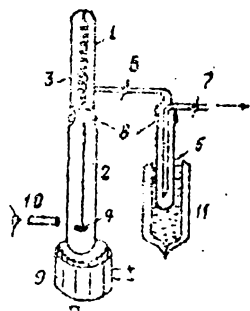
Ишнинг бажарилиши: полиметилметакрилат (полистирол) –нинг термик деструкциясини вакуумда ўтказиш:

1. Мак – Бен тарозисида ишлаш қоидалари билан танишиш.
2. Катетометрни созлаш.

3. 3 г полимерни вольфрам спиралига илинган (4) косачага жойлаштирилади.

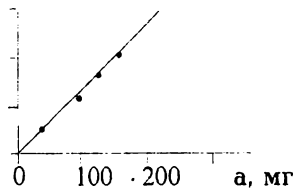
4. Мак – Бен тарозисининг (2) пастки қисмини (1) юқори қисми билан бирлаштириб системани вакуум насосга уланади. Системани 15 минут давомида ҳавоси сўриб олингандан сўнг, (9) қиздиргич (электр плиткани) ни ҳарорати кўтарилади.

5. Қиздириш бошлангандан 5 минут ўтгандан кейин (10) катетометр ёрдамида биринчи кузатиш натижаси ёзилади ва уни бошланғич сифатида қабул қилинади. Ўлчаш вақтида (6,7) кранларни ёпиш тавсия этилади. Кейин ўлчаш 10–15 минут ўтгандан кейин давом эттирилади. Ҳаммаси бўлиб 8–10 марта ўлчаб, йўқотилган оғирликни вольфрам спиралининг даража – лаш графигидан ҳисобланади (3.9 – расм).



3.8– расм. Полимерларнинг термик деструкциясини ва – куумда ўрганиш қурилмаси.

Чўзилиши, мм



3.9– расм. Мак – Бен та – розиси спиралнинг оғирлик таъсирида чўзилиш даражаси (шартли равишда берилган).

Масалан: $r = \frac{a}{\ell} = 0,12$ мг/мм; йўқотилган оғирлик (%) = $\frac{r \cdot \Delta \ell}{q} \cdot 100$;

r — спиралнинг сезгирлиги; $\Delta \ell$ — спиралнинг чўзилиши, мм;
 q — намунанинг оғирлиги, мг; α — даражалаш учун қўйилган юк, мг.

Олинган натижалар қуйидаги жадвалга жойлаштирилади.

Вақт, мин.	Катетометр- нинг кўрса- тиши	Йўқо- тилган оғирлик, г.	Йўқо- тилган оғирлик, %	Бошланғич тезлик, %/мин.
0				
5				

Топширик: а) полимернинг термик деструкцияланиш механизмини ёзинг ва тушунтиринг; б) йўқотилган оғирлик (%) ни вақтга боғлиқлик графигини чизинг.

Мак — Бен тарозиси ва унда ишлаш тартиби

Мак — Бен тарозиси (3.8 — расм) икки бўлакли (1,2) шиша идиш дан иборат. Пастки ярим бўлак (2) олинадиган бўлиб, у полимерни жойлаштириш учун хизмат қилади. Юқори қисмининг ичида, қўзгалмайдиган илмоққа даражаланган вольфрам ёки кварц (3) спирали илинган, у полимер намунаси жойлаштириладиган (4) чашка билан туташтирилади. Ёғ насоси ёрдамида босими 10^{-1} торрга келгунча ҳавоси сўрилади. Деструкция давомида ажралган енгил учувчан маҳсулотларни ушлаб олиш учун системага (5) ушлагич бириктирилади. Системани кранлар (6,7) ёрдамида бошқарилади. (6) кран ушлагични системадан, (7) кран эса системани насос ва ҳаво билан ажратиш учун хизмат қилади. (8) туташтиргич шифтги, (9) иситиш манбаи, (10) катетометр.

Ишлаш тартиби:

1. Асбобда бирор камчилиги бўлмаслиги учун уни кузатиб чиқилади;
2. Дьюар идишига суyoқ азот солинган, (5) ушлагични системага туташтирилади ва (11) Дьюар идиши кўтарилади.
3. Пастки (2) ярим бўлакни ажратиб, полимер намунаси солинган (4) косачани (3) вольфрам симига илинади;
4. туташтирувчи шифтгни вакуум ёглагичи билан ёглаб, пастки (2) ярим бўлакни эҳтиёткорлик билан юқори (1) қисмга кийгизилади ва туташган қисми шаффоф бўлгунча ишқаланади.

5. кран беркитилади, (7) кранни "насос" ҳолатига келгунча буралади ва насос уланади.

6. Эҳтиётлик билан (6) кран очилади ва 10 минут давомида системанинг ҳавоси сўрилади ва (7) кран бекитилади.

7. Иситиш манбаини жадвалда келтирилган режим асосида керакли ҳароратгача қиздирилади ва иситгични керакли ба – ландликкача кўтарилади (полимер намунаси солинган косача 10–15 см чуқурликда жойлашиши-жерак).

8. Катетометр ёрдамида ишлаш ўқитувчи томонидан тушун – тирилади. Вольфрам спиралини мувозанатдан чиқмаслиги учун (6) кран берк туриши керак. Ҳар гал ўлчаб бўлингандан сўнг (6) кран қайтадан очилади.

9. Тажриба тугагач иситиш манбаи узилади ва иситгич пастга туширилади.

Иситгични мейорга келтириш учун тавсия

Керакли ҳарорат, °С	Кучла – ниш, в	Вақт, минут	Кучла – ниш, в	Вақт, минут	Кучла – ниш, в	Вақт
290±5°С	50	15	100	15	110	дои – мий
310±5°С	50	15	120	15	130	дои – мий

3.3–иш. Стабилланган поливинилхлориднинг термик деструкцияси

Ишининг мақсади: стабилланган ва стабилланмаган поли – винилхлориднинг дегидрохлорланиш реакциясини текшириш.

Реактивлар: лакмус қоғози, поливинилхлорид намуналари, хўргошин стеарат.

Жиҳозлар: иккита иссиққа чидамли пробирка, 170–175°С гача қиздириладиган мой ҳаммоми.

Ишнинг бажарилиши: турли хил поливинилхлоридларнинг термик деструкциясини ўтказиш.

Биринчи пробиркага 0,5 г поливинилхлорид, иккинчи про – биркага 0,5 г поливинилхлорид билан 0,05 г кўргошин стеарати аралаштириб солинади. Пробиркаларнинг пастки қисмига сув билан хўлланган лакмус қоғозини жойлаштириб, астагина ёғоч (пўкак) ёпқич билан ёпилади. Пробиркаларни мой ҳаммомига тушириб 10–15 минут давомида қиздириб деструкция даво – мида индикатор ва полимер рангининг ўзгариши кузатилади.

Топширик: а) стабилланмаган поливинилхлориднинг дегидрохлорлаш реакцияси механизмини тушунтиринг ва ёзинг; б) стабилизаторнинг роли қандай?

3.4-иш. Полимерларнинг термооксидланиш деструкцияси

Ишнинг мақсади: гравиметрик усул билан полимерларнинг термооксидланиш деструкцияси кинетикасини ўрганиш.

Реактивлар: полиметилметакрилат, полистирол.

Жиҳозлар: торсион тарози, ҳаво совуттичи билан термо-стат, 350°C ли термометр, шиша таёқча, косачани осишга мўлжалланган шиша илмоқча.

Ишнинг бажарилиши: гравиметрик усул билан полиметил-метакрилат (полистирол) нинг термооксидланиш кинетикасини ўрганиш.

1. Торсион тарозисига бўш косача илинади ва унга 0,2 г полимер намунасини жойлаштириб, тарозига тортилади ва кўрсаткичлар фарқидан полимер намунасининг оғирлиги топилади.

2. Тортилган намунани шиша илмоқча билан биргаликда олинади. Газ горелкаси ёрдамида тезда термостат ҳарорати 280–282°C гача қиздирилади ва аланга баландлиги шундай соланадики, бунда иссиқлик сақлагич бир меъёрга қайнасин.

3. Тортилган намуна билан косачани термостатга жойлаштирилади ва 5 минут ўтгандан сўнг биринчи ўлчашни бошла-нади. Деструкция давомида торсион тарозининг арретири ёпиқ ҳолатда туради.

4. Кейинги ўлчашлар ҳар 10–15 минутда ўтказилади. Ҳам-маси бўлиб 8–10 марта ўлчаб, йўқотилган оғирликни (%) вақтга боғлиқлик графиги чизилади.

Олинган натижаларни жадвалга кўчирилади.

Намуна оғирлиги –

Реакция вақти, минут	Тарози кўрсаткичи	Йўқотилган оғирлик, мг	Йўқотилган оғирлик, %

Топширик: а) полиметилметакрилат (полистирол)нинг термооксидланиш деструкцияси механизмини ёзинг; б) йўқотилган оғирлик (%) – вақт графигини чизинг; в) деструкциянинг бошланғич ҳолатдаги тезлигини (%/мин) ҳисобланг.

3.5-иш. Поливинил спиртининг оксидланиш деструкцияси

Ишнинг мақсади: вискозиметрик усул билан поливинил спирти (ПВС) нинг оксидланиш деструкциясининг кинетика – сини текшириш.

Реактивлар: ПВС нинг 3% ли сувли эритмаси, перйодат кислотасининг ($\text{HIO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 3,2% ли эритмаси, дистилланган сув.

Жиҳозлар: Оствальд вискозиметри, (капиллярининг диаметри 0,4–0,6 мм), сув термостати, 5 мл.ли пипетка – 2 дона, секундомер, ноксимон резина.

Ишнинг бажарилиши: 1) Вискозиметрик усул билан поливинил спиртининг оксидланиш деструкцияси кинетикаси ўрганиш; 2) Оксидланган ПВС нинг молекуляр массасини аниқлаш.

1. Сув термостати ҳароратини 25°C га тўғриланади.
2. Эритма тайёрлаш: 5 мл 3,2% ли перйодат кислотаси эритмасига 5 мл дистилланган сув қўшиб 25°C да 10–15 минут сақлаганидан кейин Оствальд вискозиметри ёрдамида эритманинг оқиб ўтиш вақти аниқланди ва τ_0 – деб белгиланади. Эритмани айнан вискозиметрнинг ўзида тайёрланади.
3. Вискозиметр эҳтиётлик билан дистилланган сув билан ювилади, бунинг учун капилляр орқали бир неча марта сув тортиб қўйиб юборилади ва сувни тўкиб ташлаб, унинг ўрнига 5–10 мл ацетон қуйиб ювилади. Кейин вискозиметри ноксимон резина орқали пуфлаб қуригилади.
4. 5 мл 3% ли ПВС эритмасига 5 мл сув қўшиб, эритманинг оқиш тезлигининг ўртача қиймати, яъни t_1 аниқланади.
5. 5 мл 3% ли ПВС эритмасига 5 мл 3,2% ли перйодат кислотаси қўшиб аралаштирилади ва эритманинг ўртача оқиш вақти 3–6 марта аниқланади. ПВС эритмаси ва перйодат кислотасини 1 мин. давомида термостатда ушланади ва аралашманинг оқиш вақти t_2 ни 4–5 марта ўлчаб, ўртачаси олинанади.
6. Кейинги ўлашлар ҳар 5 минутда давом эттирилади. Ҳаммаси бўлиб 6–7 марта ўлаш керак бўлади.

Олинган натижалар жадвалга ёзилади.

Текши- рила- ётган эритма кон- центра- цияси, г/100 мл	Оқиш вақти τ, сек.	Солиштирма қовушқоқлик,		Харак- теристик қовуш- қоқлик, [η], дЛ/г	Мо- ле- ку- ляр мас- са	Конс- танта (ўзгар- мас)	
		$\eta_c = \frac{t_1}{t_0} - 1$	$\eta'_c = \frac{t_2}{t_0} - 1$			K_m	α

Характеристик қовушқоқлик Шульц – Блашке тенгламаси орқали ҳисобланади: $[\eta] = \frac{\eta_c c}{1 + K_2 \cdot \eta_c}$;

бунда: $K_c = 0,27$ га тенг деб олинади.

Молекуляр масса Кун – Хаувинк тенгламасидан топилади:

$$\lg[\eta] = \lg K_M + \alpha \lg M$$

бунда $K_M = 3 \cdot 10^{-4}$, $\alpha = 0,50$ га тенг.

Топшириқ: а) ПВС нинг молекуляр массасининг деструкция давомида ўзгариш графигини чизинг; б) деструкция механизми ёзинг.

3.6–иш. Полиамидларнинг гидролитик деструкцияси

Ишнинг мақсади: гравиметрик усул билан полиамидларнинг гидролитик деструкциясининг кинетикасини сульфат кислота эритмасида текшириш.

Реактивлар: полиамид (капрон, нейлон) доначалари; 15, 20, 25 ва 30% ли сульфат кислота эритмалари, дистилланган сув.

Жиҳозлар: гидролиз олиб боришга мўлжалланган асбоб, тескари совутгич, электр плиткаси (3.10 – расми).

Ишнинг бажарилиши: гравиметрик усул билан капрон (нейлон) нинг гидролитик деструкцияси кинетикасини сульфат кислотаси эритмаларида ўтказиш.

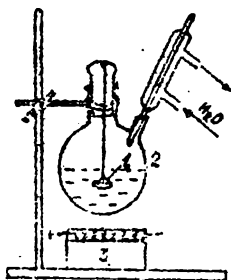
1. Асбобнинг бутунлиги ва совутгичда сув борлигини текширилади.

2. 0,1 г капрон доначаларини аналитик тарозида тортиб, уни махсус чашка (2) га жойлаштирилади.

3. Колба (2) га намуна ботадиган бўлгунча сульфат кислота эритмаси қуйиб, асбоб ичига полимерли косача (1) ни жойлаштирилади ва кислота эритмаси қайнагунча электр плитка (3) сида тез қиздирилади.

4. Реакция давомиди ҳар 10 минутда полимерли косача (1) ни олиб намунани филтр қоғоз орасига қўйиб сиқилади ва намунани аналитик тарозидида тортилади. Ҳаммаси бўлиб ўлчаш 6—8 марта такрорланади.

Топшириқ: а) полиамиднинг кислотали гидролизи механизмини ёзинг ва тушунтиринг; б) намуна оғирлигини вақтга боғлиқлик графигини чизинг ва унинг йўналишини тушунтиринг.



3.10—расм. Гидролитик деструкция ўтказиладиган қурилма

3.7—иш. Чизиқсимон алифатик полиэфир эритмасининг деструкцияси

Ишнинг мақсади: чизиқсимон полиэфир эритмасининг гидролитик деструкцияси натижасида молекуляр массанинг ўзгаришини аниқлаш.

Реактивлар: чизиқсимон полиэфир намунаси, этил спирти, 30% ли сульфат кислота эритмаси, калий гидроксидининг 0,1 н ли спиртли эритмаси.

Жиҳозлар: 100 мл ли стаканлар (2 та), 250 мл ҳажмли стаканлар, 5 мл ли пипетка, 10 мл ли ўлчов цилиндри, Бюхнер воронкаси, Бунзен қолбаси, Петри косачаси, тесқари совуттич (2 та), сув ҳаммоми, соат шишаси (6 та), шпатель.

Ишнинг бажарилиши:

1. Полиэфирнинг гидролитик деструкциясини ўтказиш;
2. Полиэфирнинг реакцион аралашмасидаги кислоталар сонини аниқлаш;
3. Полиэфирнинг деструкция жараёнида молекуляр массанинг ўзгаришини аниқлаш.

100 мл ли 2 та қолбага 10 г полиэфир ва устига 50 мл этил спирти солиб уй ҳароратида аралаштириб эритилади. Полиэфир эригандан кейин қолбаларнинг бирига сульфат кислота — сининг 30% ли эритмасидан 6мл қўшилади. Қолбалар тесқари

совутгичга уланади ва сув қаммомида 40°C гача қиздириб, ҳар соатда реакцион аралашмадан 3 мл намуналар олинади. Олинган эритма намуналарини стаканларга солиб, уларни чўктириш учун 50 мл дан дистилланган сув қўшилади. Чўккан полимерии фильтрлаб қуритилади ва полимердаги кислоталар сонини топиб, сўнгра уларнинг молекуляр массасини аниқланади (5.11. ишга қаранг).

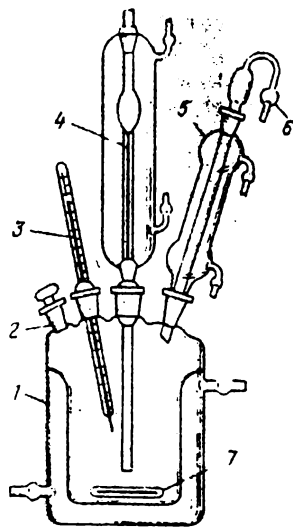
Олинган натижалар асосида катализатор иштирокида ва катализаторсиз деструкцияга учраган полимернинг молекуляр массасининг ўзгаришини вақтга боғлиқлик графиги чизилади.

Топшириқ: а) полиэфирнинг гидролитик деструкция реакциясини ёзинг; б) полиэфирнинг деструкциягача ва деструкциядан кейинги молекуляр массаларини таққосланг.

3.8-иш. Полиакриламидни эритмада деструкцияланиши

Ишнинг мақсади: Калий персульфат таъсирида полиакриламидни деструкцияланишида молекуляр массасини ўзгаришини текшириш.

Реактивлар: Полиакриламиднинг ($\bar{M} > 10^6$) 0,1% ли сувли эритмаси, дистилланган сув, калий персульфат, ош тузининг 0,5M ва 1M эритмалари.



Расм 3.11. Полимернинг деструкциясини олиб бориш учун қурилма.

1—реактор; 2—эритма қуйиш учун штуцер; 3—термометр; 4—вискозиметр; 5—совутгич; 6—кальций хлорид трубкаси; 7—аралаштиргич.

Жихозлар: деструкция ўтказиш учун ускуна (расм 3.11), вискозиметр ВПЖ–3 (капилляр диаметри $0,56 \cdot 10^{-3}$ м, термостат, магнитли аралаштиргич, секундомер, вискозиметрия учун термостат, 5 мл ли узун игнали шприц, 2 мл ли микробюретка, соат ойнаси, штатив, 50мл ли ўлчов цилиндри.

Ишлаш тартиби: 1) Калий персульфат ишгирокида полиакриламидни деструкциялаш; 2) деструкция давомида полиакриламид эритмасининг қовушқоқлигини ўлчаш; 3) деструкциядан олдин ва кейин полиакриламиднинг молекуляр масса-сини вискозиметрик усулда аниқлаш.

Ишнинг бажарилиши: 70 мл ҳажмли реакцион идишга (раем 3.11.) 50 мл полиакриламиднинг 0,1%ли сувли эритмаси қуйилиб, 50°C да аралаштирилиб турган холда эритмани термостатланади.

Реакцион аралашмада харорат турғунлангач 0,04 г калий персульфат солинади ва деструкция вақти белгиланиб олинади. Реакцияни 50°C да 3 соат давомида олиб борилади. Реакция бошлангандан 5 минут ўтгач ва бир соат давомида, ҳар 15 минутда вискозиметр ёрдамида эритмани оқиш даври ўлчанади. Бир соатдан сўнг, ҳар 30 минутда эритмани вискозиметрда оқиш вақти ўлчаниб борилади. Олинган натижалар жадвалга ёзилади. Жадвалдаги $t = t_1 + t_2 / 2$ ифода бўйича ёзиб борилади. t_1 – деструкция бошланган вақтдан то қовушқоқлик ўлчангунча кетган вақт; t_2 – вискозиметр капилляридан эритманинг ўтиш вақти.

№	Эритмани олиш вақти t, мин.	Полимер кон – центрацияси, г/мл.	$\eta_{\text{нисб.}}$	$\eta_{\text{сол.}}$	$\eta_{\text{сол.}} / C$

Олинган натижалардан фойдаланиб полиакриламид эритмасининг келтирилган қовушқоқлигини вақт билан ўзгариши эгриси чизилади. Полиакриламидни мол. массасини ўзгаришини аниқлаш учун вискозиметрик усул билан деструкциядан олдинги ва кейинги мол. массалар топилади. Вискозиметрик усул билан мол. массани топиш учун эритмадан 5 мл ни шприц билан олиниб, тоза вискозиметрга қуйилади ва устига 5 мл 1M NaCl эритмасидан қуйилади. Қовушқоқлик 25°C ўлчанади. Сўнгра 0,76; 1,00; 1,25; 2; 4 мл дан 0,5M NaCl эритмасидан қуйиб туриб, кетма – кет қовушқоқлик ўлчанади. Келтирилган қовушқоқлик ҳисобланиб, уни концентрация билан ўзгариш графиги чизилади ва характеристик қовушқоқликнинг қиймати топилади. Марк – Кун – Хаувник тенгламасидан M ҳисобланади (5.1 ишга қаранг).

$$[\eta] = 7.19 \cdot 10^{-3} \cdot M^{0.77}$$

Топшириқ. Полиакриламиднинг деструкцияланиш схема — сини ёзиш; келтирилган қовушқоқликнинг жараён давомида ўзгаришгине тушунтириш ва деструкциядан олдинги ва кейинги мол. массаларини солиштириш.

3.9—иш. Турли хил ҳароратда полиакриламиднинг эритмада деструкциясини ўрганиш

Ишнинг мақсади: Полиакриламидни сувли эритмада калий персульфат иштирокида деструкцияланишига ҳароратни таъ — сирини ўрганиш ва жараённинг фаолланиш энергиясини топиш.

Реактивлар: Қисман гидролизланган полиакриламидни 0,4%ли эритмаси, дистилланган сув, калий персульфат.

Ўлчовлар: 3.11 — расмда кўрсатилган реактор, вискозиметр ва бошқа 3.8 ишда кўрсатилган жиҳозлар.

Ишлаш тартиби: 1) турли хил ҳароратларда полиакрил — амидни эритмасини калий персульфат ёрдамида деструкциялаш; 2) қисман гидролизланган полиакриламидни ва уни деструк — циядан кейинги эритмаларини қовушқоқлигини ўлчаш; 3) де — струкцияни фаолланиш энергиясини қийматини топиш; 4) полимерии вискозиметрик усулда мол. массасини топиш.

Ишнинг бажарилиши. Ишнинг бажарилиши 3.8. ишда баён этилгандек усулда олиб борилади. Деструкцияни 40, 50, 60, 70⁰С да 2 соат давомида олиб борилади. Деструкция жараёни реак — ция бошлангандан сўнг 5 минутда ва 2 соат давомида ҳар 15 минутда вискозиметрик усулда эритмани қовушқоқлиги ўлчаб борилади. Олдинги ишда келтирилган жадвал бўйича натижа — лар ёзиб борилади.

Ишни бажарилгандан сўнг. Ҳар бир ҳароратда келтирилган қовушқоқликнинг қийматини вақт билан ўзгариши графиги чизилади.

Графикдан чизиқларни бошланғич тўғри чизиқли қисмидан $\lg \alpha$ хисобланиб деструкция тезлиги топилади. Сўнгра $\lg V$ ни $1/T$ га боғлиқлик графиги чизилиб, ҳосил бўлган тўғри чи — зиқнинг $\lg \alpha$ дан фаолланиш энергиясининг қиймати ҳисоб — ланади.

$$E = 19,15 \cdot \lg \alpha$$

Топшириқ. Қисман гидролизланган полиакриламиднинг эритмаларини турли ҳароратда деструкциядан олдинги ва кейинги қовушқоқликлари ва полимернинг мол. массалари солиштирилади.

IV БОБ. ПОЛИМЕР ЭРИТМАЛАРИ

НАЗАРИЙ ҚИСМ

4.1. ПОЛИМЕР ЗАНЖИРИНИНГ БУКИЛУВЧАНЛИГИ

Юқоримолекуляр бирикмаларнинг физикавий хоссалари кимёвий тузилиши билан белгиланади.

Полимерларнинг кимёвий тузилиши ва физикавий хоссалари орасидаги ўзаро боғланиш жуда мураккаб бўлиб, XX асрнинг ўрталаригача бунинг сабабларини ва моҳиятини тушунтириш имконияти бўлмади, чунки полимер бирикмаларнинг тузилиши ҳақидаги назариялар (айниқса мицелляр назария, яъни полимерларни коллоидлар деб тушуниш) юқоримолекуляр моддаларнинг хоссаларини тушунтира олмади. XX асрнинг буюк кашфиётларидан ҳисобланган макромолекулаларнинг Штаудингер томонидан очилиши ҳам ҳали узил-кесил макромолекула хоссаларини тўла тушунтира олмади, чунки бу назарияга асосан макромолекулалар узун қаттиқ таёқчасимон ҳолатда бўлади деган тушунчага асосланган эди. Лекин бу тушунча билан полимерларнинг жуда муҳим қатор хоссаларини тушунтириб бўлмас эди. Шунинг учун ҳам, масалан, каучукнинг жуда юқори қайтар деформацияга эга эканлигини макромолекуласининг спиралсимон эканлиги билан тушунтиришга ҳаракат қилинар эди, аммо бу илмий асосланмаган эди.

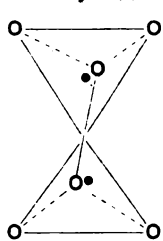
Макромолекулаларнинг шакли ҳақидаги тўғри тасаввурлар молекулалардаги ҳаракатларнинг хиллари — молекулани ташкил қилувчи алоҳида қисмларининг бир-бирига нисбатан ички айланма ҳаракатларнинг кашф қилиниши билан пайдо бўлди.

Ички айланма ҳаракат ходисасини энг оддий органик бирикма — этан ва унинг ҳосилалари мисолида кўрамиз.

Этан молекуласидаги углерод атомлари водород атомлари билан ковалент боғлар (σ -боғлар) орқали боғланган. Бу эса ўриндошларнинг тетраэдрик шаклда жойланишини таъминлайди, шу билан бир қаторда — боғлар (ковалент боғларнинг) йўналишлари орасидаги бурчак $109^{\circ}28'$ ни ташкил қилади.

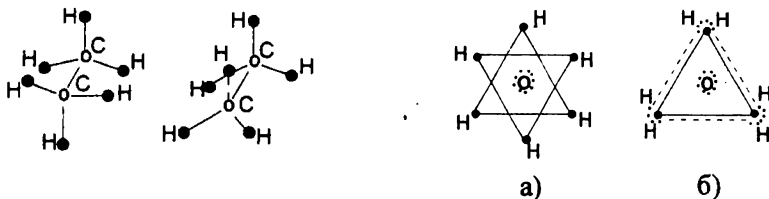
Вант-Гофф иккала тетраэдрнинг чексиз эркин айланиши, яъни иккала CH_3 гуруҳнинг уларни боғлаб турувчи кимёвий

боғ атрофида айланиши мумкинлигини тахмин қилди. Моле— кула қисмларининг бир—бирига нисбатан бундай айланиши молекуладаги ички айланишлар деб номланади.



Маълумки, эркин айланишда энергия ўзгаради. Этан молекуласида ҳамма водород атомлари бир хил қийматга эга ва шунинг учун улар фазода қандай жойланишидан қатъий назар молекула— нинг потенциал энергияси бир хил бўлиши, яъни эркин айланиш бўлиши керак эди. Лекин этан молекуласидаги ички айланиш кимёвий боғланмаган қўшни атомлар орасидаги ўзаро таъсир туфайли эркин эмас, аммо бу энергия жуда кичик.

Этан молекуласидаги атомларнинг жойланиши 4:1— а рас— мадагидек деб фараз қилсак, молекуланинг потенциал энергияси қиймати U_1 бўлади. Янги ҳолатга ўтиш учун битта CH_3 гуруҳи иккинчисига нисбатан 60° га бурилиши керак (4.1—6 расм). Бу янги ҳолатга U_2 қийматга эга бўлган потенциал энергия тўғри келади. CH_3 гуруҳ яна 60° га бурилганда молекула ўз ҳолатига қайтади (4.1— а расм).

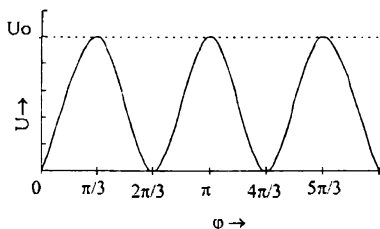


4.1— расм. Этан молекуласидаги водород атомларининг ҳар хил фазовий жойланиши (пастда— молекуланинг сояси).
а — цис— ҳолат; б — транс— ҳолат.

Келтирилган мисолдан кўриниб турибдики, $U_1 \neq U_2$, яъни бир метил гуруҳининг иккинчисига нисбатан ҳар хил ҳолатлари энергетик жиҳатдан тенг эмас.

Этан молекуласи потенциал энергиясининг метил гуруҳи бурилиш бурчаги ϕ га боғлиқлиги 4.2— расмда келтирилган. Молекуланинг потенциал энергияси минимал қийматга эга бўлган ҳолатдан максимал қийматга эга бўлган ҳолатга ўтиши учун зарур бўлган энергия потенциал тўсиғи дейилади. Этан молекуласидаги айланиш потенциал тўсиғи $\sim 2,8$ ккал/мол ни ташкил қилади. Оддий шароитларда молекула ноқулай ҳолат— дан қулай ҳолатга ўтишга интилади. Этан молекуласининг

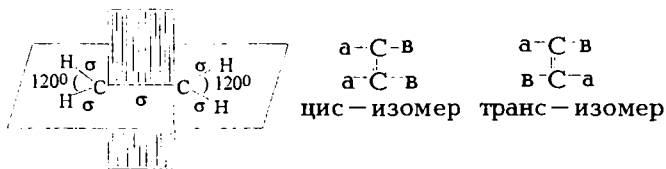
заҳира энергияси 2,8 ккал/мол дан юқори бўлганда энг қулай ҳолатдан (потенциал чуқурлик) энг ноқулай ҳолатга (дўнглик) ўтиши мумкин.



4.2— расм. Этан молекуласи потенциал энергиясининг метил гуруҳи бурилиш бурчагига боғлиқлиги.

Шундай қилиб, молекуладаги иссиқлик ҳаракати туфайли ички айланиш имкониятлари натижасида атомларнинг фазовий жойланишининг ўзгариши содир бўлади. Бунда кимёвий боғ узилмайди ва молекуланинг конформацияси ўзгарди дейилади. Энди этан молекуласидан бошқа молекулаларга ўтсак, масалан, дихлорэтанга, унда кичик айланма ходисалар ва уларга тўғри келган энергия қийматлари бир қанча бўлади.

Энди таркибида қўшбоғ бўлган, яъни икки углерод атомига тегишли бўлган икки жуфт электронлар туфайли вужудга келган молекулани кўрайлик. Бунда бир жуфт электронлар одатдаги ковалент σ —боғни ҳосил қилса, иккинчиси π —боғни ҳосил қилади. π —боғдаги электрон булутнинг махсус конфигурацияси икки углерод атомидаги 4 та ковалент σ —боғнинг фиксацияланган йўналишини кўрсатади. Бу боғлар бир текисликда бир—бирига нисбатан 120° бурчак орқали жойлашган бўлиб, қўшбоғ орқали боғланган углерод атомлари орасидаги σ —боғга нисбатан йўналган (4.3—расм). Углерод атомларида иккита ҳар хил (а ва в) ўриндошлар тутган қўшбоғли бирик—маларни схематик тарзда қуйидаги формулалар билан ифодалаш мумкин:



4.3— расм. Этилен молекуласи модели

Кўриниб турибдики этилен ҳосилалари учун қўшбоғга нисбатан ўриндошларнинг турлича жойлашиши туфайли фа—

зовий изомерия (стереоизомерия) бўлиши мумкин. Фазовий изомериянинг бу кўриниши цис–транс–изомерия деб аталади. Бунга малеин ва фумар кислоталари мисол бўла олади.

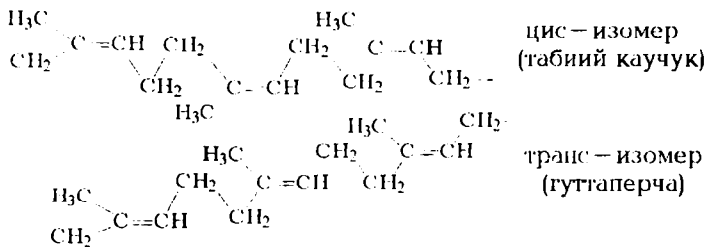
Атомлар гуруҳининг қўшбоғ атрофида айланиши (масалан, этилендаги метилен гуруҳлар) стереоизомерларнинг ўзаро бир–бирига алмашинишига олиб келган бўларди. Демак, бундай бурилишлар углерод атомлари орасидаги π -боғнинг вақтинчалик узилиши ва яна қайтадан ҳосил бўлиши билан содир бўлади деган фикрга олиб келади. Лекин кимёвий боғнинг узилиши катта миқдордаги энергияни талаб қилади. Одатдаги ҳароратларда иссиқлик ҳаракатининг энергияси (молекуланинг кинетик энергияси) кимёвий боғ энергиясидан анчагина кам. Шунинг учун бир стереоизомернинг бошқасига айланиши кузатишмайди, аммо ҳарорат юқори бўлган ҳолатларда бундан мустасно.

Шундай қилиб, молекуланинг бир қисми иккинчисига нисбатан бурилиши кимёвий боғнинг узилиши билан ҳам, узилмаслиги билан ҳам содир бўлиши мумкин. Иккинчи ҳолатда бурилишдан аввал ва кейин молекула ҳар хил конфигурацияга эга бўлади, яъни атомлар фазода турли ҳолатларни эгаллайди.

Иссиқлик ҳаракати таъсирида ёки ташқи таъсир натижасида кимёвий боғ узилмасдан содир бўладиган молекула шаклининг ўзгариши конформацион ўзгариш дейилади. Кимёвий боғлар узилмасдан бир–бирига айланадиган молекуланинг энергетик жиҳатдан тенг бўлмаган шакллари конформация дейилади.

Полимер занжирининг конформацияси. Занжир букилувчанлиги

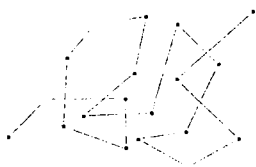
Узун иолимер занжири турлича конфигурация ва конформация шаклларида бўлиши мумкин. Масалан, 1–4 ҳолатда изопрен қолдиқларидан тузилган занжир иккита барқарор конфигурацияда: цис–конфигурация (табiiй каучук) ва транс–конфигурацияда (гуттаперча) бўлиши мумкин:



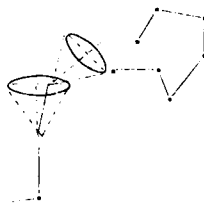
Полимер занжирининг конформацияси ҳақидаги тасав—
вурлар биринчи марта В.Кун, Г.Марк ва Е.Гут томонидан кири—
тилди. Уларнинг фикрича полимер занжирининг ҳар хил кон—
формацияси кимёвий боғлар узилмаган ҳолда звеноларнинг
бир—бирига нисбатан эркин айланишидир.

Углерод атомлари фақат σ —боғлар билан боғланган алоҳида
олинган полимер занжирини кўриб чиқайлик. Бундай занжир
звенолари иссиқлик ҳаракатида бўлади, яъни бир звено қўшни
звенога нисбатан айлана олади. Бундай занжирнинг валент
бурчаклари фиксацияланмаган бўлиб, айланиш σ —боғлар ат—
рофида эркин бўлсин деб фараз қилайлик. Бундай занжир эр—
кин аъзоланган деб аталиб, фазода қўшни звенолар ҳолатидан
қатъий назар ҳар қандай ҳолатни эгаллаши мумкин. Бундай
занжир ҳар хил конформацияда бўлиши мумкин, яъни у ўта
букилувчандир (4.4—расм).

Полимерларнинг реал занжирли молекулаларида валент
бурчаклар аниқ қиймат ($109^{\circ}28'$) га эга бўлиб, звеноларнинг
айланма ҳаракати натижасида ўзгармайди. Фиксацияланган ва—
лент бурчакли занжирда ҳар бир звено ҳолати ёнидаги зве—
нога боғлиқ бўлади. (4.5—расм). Шунинг учун эркин ай—
ла—ниш бўлади деб фараз қилганимизда ҳам бундай занжир эркин
аъзоланган занжирга қараганда кам сонли конформацияни
эгаллайди, лекин у ҳам яхши букилиш хусусиятига эга бўлади.



4.4—расм. Эркин
аъзоланган занжир
конформациялари.



4.5—расм. Фиксацияланган
валент бурчакли занжир
конформациялари.

С.Е.Бреслер ва Я.И.Френкел полимер молекулаларидагидаги
ички айланиш бир—бири билан кимёвий боғланмаган атомлар
таъсири натижасида тормозланишини кўрсатдилар. Бу битта
макромолекуладаги атомларнинг ўзаро таъсири (ички молеку—

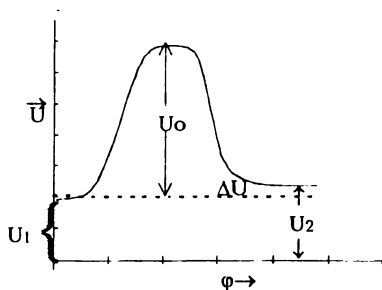
ляр таъсир) ва қўшни занжирлардаги звенолар атомлари ўзаро таъсири (молекулалараро таъсир) натижасида бўлиши мумкин. Реал системаларда полимер молекулалари ўзига ўхшаш молекулалар билан ўралган, шунинг учун айланишнинг тормозланиш даражасига таъсир қилувчи у ёки бу хилдаги молекулалараро таъсирлар бўлади. Лекин бу ўзаро таъсирларни ҳисобга олиш мураккаб вазифадир. Шунинг учун бундай таъсирларни ҳисобга олиш билан чегараланилади. Икки хил ичкимолекуляр таъсир бўлади:

1. Яқин тартибли ўзаро таъсир, яъни ораларидаги масофа яқин бўлган атомлар ва атомлар гуруҳлари таъсири. Масалан, қўшни звенолар атомлари орасидаги таъсир.

2. Узоқ тартибли таъсир, яъни занжирдаги бир—биридан анча узоқ масофада жойлашган звенолардаги атомлар ёки атомлар гуруҳи орасидаги таъсир. Бундай таъсир фақат узун занжир жуда букилган ҳолатда бўлиши мумкин. Шундай қилиб, полимер макромолекуласининг потенциал энергияси молекуланинг бир қисми иккинчи қисмига нисбатан бурилганда ичкимолекуляр таъсир натижасида ўзгаради.

Агар занжирдаги звено бир ҳолатининг потенциал энергия — сини U_1 , иссиқлик ҳаракати туфайли вужудга келган ҳолатини U_2 десак, бир ҳолатдан иккинчи ҳолатга ўтиш энергияси $\Delta U = U_2 - U_1$ бўлади (4.6—расм).

Энергиялар фарқи ΔU полимер занжирининг букилув — чанлигини белгилайди ва у термодинамик букилувчанлик дейилади.



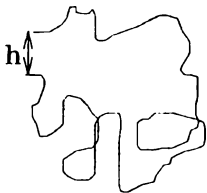
4.6—расм. Углеводородли занжир айланиши активланиш энергия — сининг звенонинг бурилиш бурчагига боглиқлиги.

Занжирнинг термодинамик букилувчанлиги унинг кон—формацион ўзгаришларига қобилияти ҳақида тасаввур қилиш имконини беради. Лекин букилишдан ташқари бир ҳолатдан иккинчи ҳолатга ўтиш тезлиги ҳам катта аҳамиятга эга. Кон—формацион ўзгаришлар тезлиги активацион ёки потенциал тўсиқлар нисбати (U_0) га ва ташқи таъсирлар энергияси (ис—сиқлик ҳаракати, механик ёки бошқа таъсир кучлар)га боғлиқ. U_0 қиймати қанча катта бўлса, звенолар бурилиши шунча секин амалга ошади. Демак, букилувчанлик шунча кам бўлади. Шунинг учун U_0 —кинетик букилувчанликни характерлайди. Термодинамик ва кинетик букилувчанлик бир хил бўлмаслиги ҳам мумкин: занжир термодинамик букилувчанлиги юқори бўлса, бурилишлар тезлиги суст бўлади, яъни занжир жуда қаттиқ бўлади.

Шундай қилиб, полимер макромолекулалари иссиқлик ҳаракати ва атом ҳамда гуруҳларнинг бошқа молекулалараро таъсир натижасида маълум конформацион кўринишга эга бўлади. Макромолекулаларнинг турли конформацияда бўла олиши эса уларнинг букилувчанлиги билан тушунтирилади. Лекин ҳар бир конформация маълум ўлчамга эга. Конформациянинг ўлчами маълум жиҳатдан эркин аъзоланган макромолекула учун ҳи—собланиши мумкин. Бу макромолекула, масалан, ўралма (клубок) шаклида бўлиши мумкин. Шунинг учун ҳам макромолекуланинг маълум конформацияси ўлчами сифатида унинг икки четки қисми орасидаги масофа (h) ни таклиф қилинган. h нинг қиймати 0 дан ℓ —гача бўлиши мумкин. Бу ерда ℓ —макромолекуланинг ёйилган деб қарагандаги узунлиги. Масалан: молекуляр массаси 280000га тенг бўлган полиэтиленда 20000 та C—C боғи бор. Ҳар бир C—C боғнинг узунлиги 0,154нм бўлса, тўла ёйилган деб ҳисобланган узунлиги $\ell = 20000 \cdot 0,154 = 3080 \text{ нм} = 0,003080 \text{ мм}$ бўлади. Лекин амалда бу узунликда макромолекула тура олмайди, чунки звенолар орасида валент бурчаклари сақланиши керак ва макромолекула маълум конформацияга эга бўлади. Бундай макромолекуланинг ҳаракати фақат қисман бўлиши мумкин. Демак, п мономер звеноларидан ташкил топган реал занжирни $N_{\text{та}}$ мустақил статистик элементлардан (қисмлардан) ташкил топган деб қараш мумкин. Бу қисмларнинг ҳаракати бир—бирига боғлиқ эмас. Узунлиги A бўлган ана шундай макромолекулалар қисмларини термодинамик сегмент деб аталади. Бу сегмент Кун сегменти деб ҳам юритилади. Ҳар бир сегмент S —мономер звеноларидан

ташкил топган бўлади, яъни сегментлар сони $N = \frac{\bar{P}}{S}$ бўлади.

Бунда \bar{P} — полимерланиш даражаси.

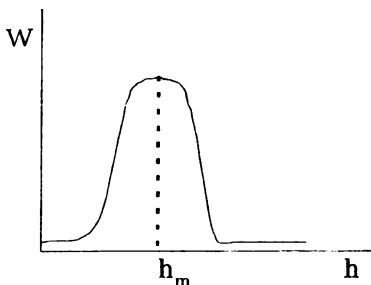


Макромолекуланинг узунлиги $\ell = A \cdot N$. ℓ — эса валент бурчаклари сақланган ҳолда максимал чўзилган макромолекуланing контур узунлиги ёки макромолекуланинг гидродинамик узунлиги дейилади. Макромолекуланинг ҳосил қила оладиган конформациялари

максимал сони ёки уларнинг ҳосил бўлиш термодинамик эҳти-моллиги Гаусс формуласи билан ҳисобланиши мумкин:

$$W(h) = \left(\frac{3}{2\pi \cdot N \cdot A^2} \right)^{3/2} \cdot 4\pi \cdot e^{-\frac{3h^2}{2N \cdot A^2}} \cdot h^2$$

Бу тенглама график усулда 4.7 — расмдаги кўринишга эга. Расмдан кўришиб турибдики $h=0$ бўлган ҳолат, яъни макромолекуланing энг буралган ҳолати ёки $h=\ell$ бўлган ҳолат, бошқача қилиб айтганда макромолекуланинг энг ёйилган ҳолати амалда жуда кам эҳтимолликка эга.



4.7 — расм. Макромолекуланинг икки четки қисмлари орасидаги масофанинг тақсимланиш эгри чизиғи.

4.7 — расмдаги h_m га тўғри келган ҳолат энг катта эҳтимолликка эга. Шу ҳолатга тўғри келган макромолекула конформациясининг ўлчами қуйидаги:

$$h_m^2 = \frac{2}{3} N \cdot A^2$$

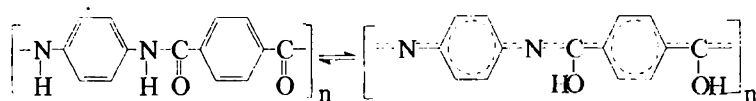
ифодага тенг бўлади. Бунда $dW/dh = 0$ деб олинади. Эркин аъзоланган макромолекула учун икки четки қисмининг ўртача квадратик масофасини ҳисоблаш қабул қилинган бўлиб, у қуйидаги тенглама билан топилади.

$$(\bar{n}_{эрк})^{0,5} = N^{0,5} \cdot A$$

бунда N – сегментлар сони, A – сегмент узунлиги.

Шундай қилиб, букилувчанликни баҳолаш учун Кун сегменти A ни топишни кўрдик. Юқоридаги ибораларни таҳлил қилганда, сегментнинг қиймати термодинамик тушунчага эгаллигини эслаб, макромолекуланинг аниқ ўлчанган бир қисми деб қараш керак эмас. A – эса звено узунлиги деб қаралиши керак. Шунинг учун A нинг қиймати қанча катта бўлса, букилувчанлик шунча кичик бўлади. Демак, полимер макромолекулалари букилувчанлиги уларни ташкил этувчи звеноларнинг кимёвий тузилишига боғлиқ. Масалан, полимерлар ичида полидиметилсилоксаннинг букилувчанлиги жуда катта ҳисобланади. Бу полимер учун $A = 14 \overset{\circ}{\text{A}}$, сегменти эса 5 мономер звеносидан иборат бўлади. Полиамидларда $-\text{NHCO}-$ боғларнинг молекулалараро таъсири кучли, звеноларнинг бир-бирига нисбатан ҳаракати қийин. Лекин полиамидларда амид боғлари бир-биридан узоқроқ жойлашса, яъни улар орасида $-\text{CH}_2-$ гуруҳлар бўлса, букилувчанлик ортади. Аммо, амид боғлари бир-бирига яқин турса, айниқса агар полимер занжири фақат амид боғларидан ташкил топса, букилувчанлик жуда камайиб кетади ва A нинг қиймати $500-100 \overset{\circ}{\text{A}}$ гача етиши мумкин.

Поли- n -фенилентерефталимид полимернинг тузилишини кўрайлик. Бу полимерда фенил гуруҳлари амид гуруҳлари билан жуда таъсирчан тузилишга эга.



Бундай звенолардан ташкил топган сегментларнинг ҳаракати қийин, макромолекула жуда қаттиқ, таёқчасимон тузилишга эга. Шунинг учун бу полимер асосида кевлар толаси олиниб, ундан ўқ ўтмас нимчалар тайёрлашда фойдаланилади.

Полимер эритмалари

Юқоримолекуляр бирикмалар қўйи молекуляр бирикма — ларда эриш қобилиятига эга. Ҳосил бўлган эритмалар молекуляр — кинетик ҳоссалари бўйича (осмотик босимнинг жуда пастлиги, диффузия ҳаракатининг кичиклиги, ярим ўтказгич мембраналардан макромолекуланинг ўта олмаслиги) коллоид эритмаларни эслатади. Бундай ўхшашликнинг сабаби шундан иборатки, иккала хил эритмадаги заррачаларнинг ўлчами бир — бирига яқин бўлиб, оддий молекулаларда бунинг аксидир.

Лекин полимер эритмалари коллоид эритмалардан тубдан фарқ қилади. Коллоид эритмалардаги ҳаракатчан заррачалар мицелла шаклида, яъни Ван — дер — Ваальс кучлари ёрдамида боғланган молекулалар йиғиндиси шаклида бўлади, полимер — ларда эса ҳаракатчан заррачалар жуда катга ўлчамга эга бўлган мустақил молекулалардир. Шундай қилиб, полимер эритмалари коллоид системалардан фарқ қилади ва оддий эритмаларга ўхшаб бир жинсли ва термодинамик барқарор бўлиб, стабил — лизагорсиз ҳам турғун бўла оладилар, яъни полимерлар маълум шароитда чин эритмалар ҳосил қиладилар.

Эриш нима? Эриш — бир компонентнинг иккинчи компонентда тарқалишининг хусусий ҳолидир. Эриш даврида ҳосил бўладиган чин эритмалар учун қуйидагилар характерлидир:

- 1) компонентлар орасидаги мойилликнинг мавжудлиги;
- 2) эриш жараёнининг ўз — ўзича бориши;
- 3) вақт ўтиши билан эритма концентрациясининг ўзгар — маслиги;
- 4) бир жинслик;
- 5) термодинамик барқарорлик ва боиқалар.

4.2. ПОЛИМЕРЛАРНИНГ БЎКИШИ ВА ЭРИШИ

Юқоримолекуляр бирикмалар, худди қуйи молекуляр мод — даларга ўхшаб, ҳар қандай суюқликларда эримайди. Баъзи бир суюқликларда полимер ўз — ўзича эриса, баъзиларида умуман эримаслиги мумкин. Масалан, полистирол бензолда ўз — ўзича эрий олади, лекин сувда эримайди. Желатин эса сувда яхши эриб, спиртда эримайди. Демак, биринчи кўрсатилган ҳолларда полимер ва эритувчи орасида ўзаро мойиллик кузатилади, бошқа ҳолларда эса мойиллик кузатилмайди.

Юқоримолекуляр бирикмаларнинг эриши қуйи молекуляр бирикмаларнинг эришидан фарқ қилади. Полимерлар эришдан

олдин бўкади, яъни бўкиш эришнинг биринчи босқичидир. Бўкиш даврида юқори молекуляр модда суюқликни ютади, огирлиги ортади, юмшоқ ва чўзилувчан бўлиб қолади, ҳажмини ҳатто 10 – 15 марта орттиради.

Юқоримолекуляр бирикмаларнинг эриш даврида эритувчи молекулалари дастлаб полимер модда орасида тарқалади ва патижада бўкиш жараёни кузатилади. Эритувчи молекулалари асосан аморф полимерларнинг макромолекулалари орасидаги ғовакларда жойланади ва аста – секин макромолекулаларни бир – бирдан ажрата бошлайди. Вақт ўтиши билан макромолекулалар орасидаги боғланиш сусаяди ва макромолекулалар аста – секин эритувчи молекулалари орасида тарқалади, натижада чин эритма ҳосил бўлади. Кўриниб турибдики, бўкиш эриш олдидан бўладиган кинетик эффектдир. Полимернинг молекуляр массаси қанчалик катта бўлса, унинг эриши ва бўкиши шунчалик қийинлашади ва аксинча, қанчалик молекуляр масса камайса шунчалик полимернинг эриши қуйи молекуляр моддаларнинг эришига ўхшаб кетади. Ҳақиқатан ҳам, қуйи молекуляр модда эриганида эриган модданинг молекулалари эритувчи молекулалари орасида тарқалади, яъни бўкиш жараёни кузатилмайди. Бўкиш чекли ва чексиз бўлади.

Чексиз бўкиш. Юқорида айтиб ўтилганидек чексиз бўкиш эришнинг биринчи босқичи бўлади, сўнгра полимер занжирлари бир – бирдан ажрайди ва қуйи молекуляр эритувчи молекулалари билан аралашади. Полимер эришининг асосий хусусияти шундан иборатки, эриш давридаги аралашаётган компонентларнинг молекулалари катталиги ва ҳаракатчанлиги бўйича бир – бирдан бир неча минг мартаба фарқ қилади. Одатда қуйи молекуляр эритувчининг молекулалари жуда ҳаракатчан бўлади ва полимерга эритувчи қўшилганда суюқлик молекулалари полимер орасига кира бошлайди ва полимер занжирларини бир – бирдан ажратади, яъни бўкиш содир бўлади; кам ҳаракатчан бўлган макромолекулаларнинг қуйи молекуляр суюқлик фазасига тарқалиши эса маълум вақт талаб қилади. Демак, полимернинг эриш жараёнидан олдин доим бўкиш кузатилади.

Бўккан полимер, яъни қуйи молекуляр суюқликнинг полимердаги эритмаси, маълум вақт тоза суюқлик билан биргаликда мавжуд бўла олади. Сўнгра макромолекулалар бир – бирдан ажрай бошлайди ва аста – секин эритувчи молекулалари орасига тарқаб бир жинсли эритма ҳосил қилади. Демак

чексиз бўкиш икки суюқликнинг ўзаро аралашмасига ўхшаган жараёндир. Унинг ўзига хос фарқи компонентлардан бирининг занжирсимонлиги ва букилувчанлигидадир. Шунинг учун агар полимер молекулалари сферик тузилишга эга бўлса, улар эриш даврида бўкмайди. Масалан, молекуляр массаси 800000 бўлган гликоген молекулалари сферик тузилишга эга бўлганлиги учун эриш даврида бўкмайди.

Чекли бўкиш. Бўкиш ҳар доим ҳам эриш билан тугайвер – майди. Кўпинча жараён маълум бўкиш даражасига етиши билан тўхтайдди. Бунинг сабаби полимер билан эритувчининг чекли аралашшидир. Натижада жараён охирида системада иккита фаза ҳосил бўлади, юқори молекуляр бирикманинг эритувчидаги тўйинган эритмаси ва эритувчининг полимердаги тўйинган эритмаси (ивик). Бундай чекли бўкиш доимо муво – занатда бўлади, яъни маълум даражагача бўккан полимернинг ҳажми ўзгармас бўлиб қолади (агар системада кимёвий ўзга – риш бўлмаса). Бўкишнинг бундай тури суюқликларнинг чекли аралашшига ўхшашдир. Чекли эриш билан борадиган бў – кишни поливинилхлорид – ацетон ва полихлоропрен – бензин ва бошқа системаларда кузатиш мумкин.

Чизиқли ва тўрсимон полимерларнинг бўкиши бир – биридан фарқ қилади. Чизиқли полимерлар учун бу жараён икки суюқликнинг чекли аралашшига ўхшашдир: маълум шароитда (яъни ҳарорат ёки компонентлар концентрацияси – нинг маълум қийматида) чекли бўкиш чексиз эришга ўтиши мумкин.

Чекли бўкишнинг сабаби қуйидагича: полимер занжирла – рининг ўзаро таъсирланиш энергияси уларнинг эритувчи мо – лекулалари билан таъсирланиш энергиясидан юқорироқ бўла – ди, натижада занжирлар бир – биридан тўлиқ ажрамайди. Ҳа – роратнинг орғиши занжир молекулалари орасидаги боғларни узади ва чекли бўкишга ўтади. Чекли бўкишнинг яна бир са – баби, полимер занжирларининг чокланишидадир. Чокланиш натижасида полимер тўрсимон моддага айланиб қолади ва мо – лекулалараро кимёвий боғлар полимер молекулаларининг эритмасига ўтишига ҳалақит қилади. Мисол тариқасида вулқонланган каучукнинг бензолда бўкишини кўриш мумкин.

Бўкиш жараёни бўкиш даражаси α билан тавсифланади:

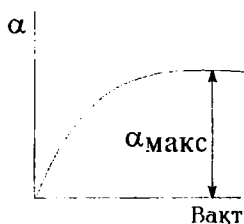
$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0} \quad \text{ёки} \quad \alpha = \frac{V - V_0}{V_0} \quad \text{ёки} \quad \alpha = \frac{V - V_0}{m_0} \quad (4.1)$$

бу ерда: m_0, V_0 полимернинг бўқишгача бўлган массаси ва ҳажми; m, V – полимернинг бўккандан кейинги массаси ва ҳажми.

Бўқиш даражаси α вақт билан ўзгаради. Полимер бўқи – шининг кинетик эгри чизиғи 4.1 расмда келтирилган. Эгри чизиқнинг абсцисса ўқиға параллел бўлган қисмиға тўғри келган қисми максимал ёки мувозанатли бўқиш даражаси $\alpha_{\text{макс}}$ дейилади. $\alpha_{\text{макс}}$ қиймати полимернинг бўқишға бўлган қоби – лиятини миқдорий баҳоловчи ўлчов ҳисобланади. Бўқишнинг вақт билан ўзгариши қуйидаги тенглама билан ифодаланади:

$$\frac{d\alpha}{dt} = K(\alpha_{\text{макс}} - \alpha_{\tau}) \quad (4.2)$$

бу ерда: $d\alpha/dt$ – бўқиш тезлиги; K – бўқиш тезлиги кон – стантаси; $d\tau$ – τ вақтда ютилган суяқлик миқдори.



4.8 – расм. Чокланган полимерларнинг бўқиш кинетикаси.

Полимерларнинг бўқиши ва эришиға таъсир этувчи омиллар

Полимерларнинг бир жинсли термодинамик барқарор системалар ҳосил қилиш қобилияти қуйидагиларға боғлиқ:

1. Эритувчи ва полимерларнинг табиати. Аморф полимер – лар занжирларининг ва эритувчи молекулаларининг кимёвий тузилиши ҳамда уларнинг қутблилиги, полимерларнинг бўқиши ва эришини белгиловчи асосий омиллардир. Полимер занжири звеноларининг ва эритувчи молекулаларининг қутблилиги яқин бўлса бир хил ва ҳар хил молекулалар орасидаги таъсир энер – гияси бир хил бўлади ва полимер бўқади. Агар юқорида кўр – сатилган омиллар полимер ва эритувчи учун катта фарқ қилса бўқиш ва эриш кузатилмайди.

Полиизопрен, полибугадиен ва бошқа қутбланмаган поли – мерлар тўйинган углеводородлар билан чексиз миқдорда ара – лашади ва юқори қутбланган эритувчилар (сув, спирт ва бошқалар) билан умуман таъсирланмайди.

2. Полимер занжирининг букилувчанлиги. Полимерларнинг бўкиши ва эриши занжир букилувчанлиги билан узвий боғланган. Юқорида айтилганидек, эриш жараёнида полимер занжирлари бир – бирдан ажраган ҳолатда эритувчига диф – фузияланади. Букилувчан занжирнинг қисмлари алоҳида ҳа – ракат қила олади ва уларнинг бир – бирдан ажраши ва диф – фузияланиши енгиллашади.

Қутбланмаган полимерлар юқори букилувчанликка эга бў – лади ва улар қутбланмаган эритувчилар билан кучли таъсир – лашади. Шунинг учун букилувчан занжирларга эга бўлган қутбланмаган полимерлар ҳар қандай қутбланмаган эритувчида чексиз эрийди.

3. Полимерларнинг молекуляр массаси. Полимерларнинг молекуляр массаси ортиши билан уларнинг занжирлари ора – сидаги таъсир энергиялари ортиб боради. Шунинг учун битта полимергомологик қатордаги полимерларнинг молекуляр массаси ортиши билан бир хил эритувчида эриш қобилияти камайиб боради. Бундай фарқ полимерни молекуляр массаси бўйича қисмларга ажратиш имконини беради.

4. Полимерларнинг кимёвий таркиби. Қатор полимерлар олинишига қараб ҳар хил кимёвий таркибга эга бўлиши мум – кин ва бу уларнинг эрувчанлигига сезиларли таъсир этади. Масалан, нитроцеллюлозанинг эрувчанлиги унинг таркибидаги нитрогуруҳлар сонига боғлиқ. 10 – 12% азот тутган нитроцел – люлоза ацетонда чексиз эрийди, учнитрат целлюлоза эса фақат чекли бўкади.

5. Полимерларнинг устмолекуляр тузилиши. Кристалл ту – зилишга эга бўлган полимерлар аморф тузилишдаги юқори молекуляр бирикмаларга қараганда анча қийин бўкади ва эрийди. Бунинг сабаби, кристалл полимерларда занжирлар бир – бирига нисбатан тартибли жойлашган бўлиб, улардаги молекулалараро таъсир энергияси жуда юқори қийматга эга бўлади. Шунинг учун, кристалл полимердаги занжирларни бир – бирдан ажратишга катта энергия талаб қилинади ва бундай полимерлар қутблилиги яқин бўлган эритувчиларда ҳам уй ҳароратида эримайди.

6. Ҳарорат. Ҳарорат ортиши, кўпинча, полимерларнинг бўкиши ва эришини осонлаштиради.

7. Занжирлараро кимёвий боғлар. Чокланган полимерлар, яъни занжирлар орасида кўприкли кимёвий боғга эга бўлган полимерлар эритувчиларда эримайди. Чунки, макромолекула –

лар орасидаги кўндаланг боғлар занжирларни бир—биридан ажраб, эритмага ўтишига ҳалақит беради. Нисбатан юқори ҳарорат ҳам эриш жараёнини юзага келтира олмайди.

Фазалар қоидасининг полимер эритмаларига татбиқ этилиши

Фазалар қоидаси чин эритмалардаги фазалар (Ф) ва ком—понентлар (К) сони ҳамда эркинлик даражаси (F) орасидаги боғланишни кўрсатади. Гиббс бўйича:

$$F = K - \Phi + 2 \quad (4.3)$$

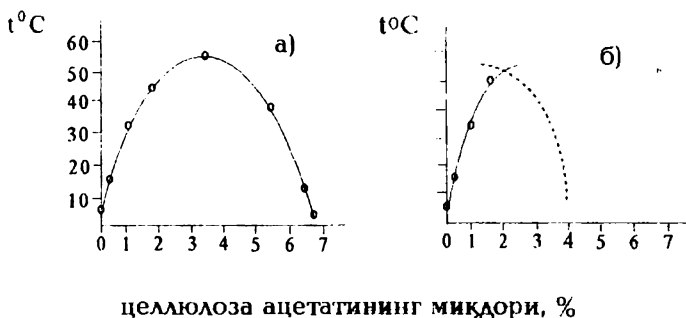
Одатда фаза деб, системанинг бошқа қисмларидан сирт чегараси билан ажралиб турган бир жинсли қисмига айтилади. Компонент деб, системани ташкил этувчи ва системадан ташқарида ҳам мавжуд бўла оладиган таркибий қисмларига айтилади.

Фазалар қоидаси системанинг мувозанат ҳолатидаги кў—ринишни ифодалайди. Эркинлик даражаси эса системада фазалар соини ўзгартирмасдан туриб ўзгартириш мумкин бўлган мустақил параметрлар сонини билдиради.

Гиббс тенгламасидан (4.3) кўриниб турибдики, икки ком—понентли системада эркинлик даражасининг энг юқори қиймати учга тенг бўлиши мумкин, яъни системанинг ҳолати босим, ҳарорат ва компонентлардан бирининг концентрацияси билан ифодаланиши мумкин. Системанинг ҳолати, одатда, уч координатлик чизма орқали ифодаланади. Юқоримолекуляр бирикмаларнинг эритмалари юқорида айтиб ўтилганидек, термодинамик барқарор система ҳисобланади; шунинг учун улар чин эритма деб қаралади. Полимер эритмаларининг чин эритма деб қаралишига сабаб, уларнинг фазалар қоидасига бўйсунушидир.

Одатда полимер эритмаларининг ҳолат диаграммалари икки компонентли суюқлик—суюқлик системалари ҳолат диаграм—маларига ўхшаб кетади. Бундай системаларда газ фаза бўл—маганлиги учун, босимни доимий деб, ҳолат диаграммасининг икки координатини ҳарорат ва концентрацияларидан иборат бўлган чизма ёрдамида ифодалаш мумкин. Полимер эритма—ларида ҳолат диаграммасини ифодаловчи аралашинг эгри чи—зиқлари полимернинг паст концентрациялари томон силжиган бўлади. Масалан, ацетат целлюлозанинг 6,5% лидан юқори эритмалари ҳар қандай ҳароратда ҳам бир жинсли бўлади. 6,5% дан суюқроқ бўлган эритмалар 55°C дан пастда қатламларга

ажраб кетади (4.9 расм). 55°C аралашининг юқори критик ҳарорати дейилади. Этилцеллюлоза – сув системаси эса ара – лапишнинг пастки критик ҳароратига ҳам эгадир.

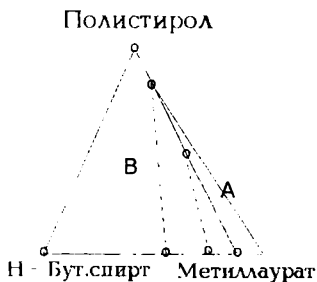


4.9 – расм. Ҳолат диаграммаси: а) целлюлоза ацетати – хлороформ; б) целлюлоза ацетати – дихлорэтан.

Полимер тутган уч компонентли системаларда ҳолат диаграммасининг кўриниши аралашаётган компонентларнинг табиатига боғлиқ. Агар икки суюқликнинг бирида полимер чексиз бўкса ва иккинчисида чекли бўкса аралашини ҳолат диаграммасининг катта қисмини ташкил этади (4.10 расм). Агарда полимер чексиз бўкадиган ва умуман бўкмайдиган суюқликлар аралашмаси олинса, аксинча ҳолат кузатилади (4.11 – расм). Суюқликлардан бирида полимер чексиз бўкса – ю, иккинчиси билан мутлақо таъсирланмаса чексиз аралашини ҳолат диаграммасининг янада кичик қисмини эгаллайди.



4.10 – расм. Полистирол – м – крезол ацетат системасининг ҳолат диаграммаси; а) чексиз аралашадиган қисм; б) чекли аралашадиган қисм.



4.11-расм. Полистирол-метиллаурат-н-бутил спирти системанинг ҳолат диаграммаси;
 а) чексиз аралашадиган қисм;
 б) чекли аралашадиган қисм.

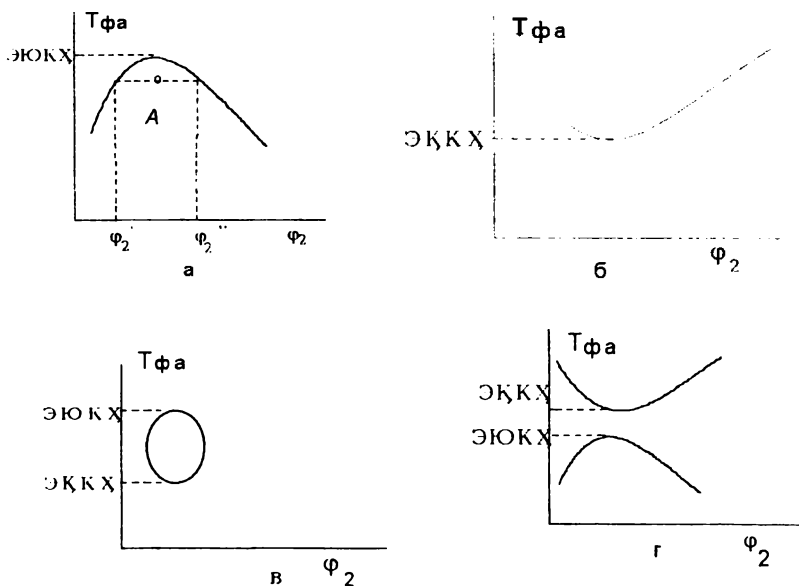
Демак чекли бўкиш жараёнида фазаларнинг битгасида фақат иккита суюқлик, иккинчисида уччала компонент бўлади. Шуни ҳам айтиб ўтиш керакки, полимерларга бефарқ бўлган суюқлик полимер билан таъсирланадиган суюқлик иштирокида полимерга ютилиши мумкин. Хулоса шуки, ўз-ўзича ҳосил бўладиган полимер эритмалари термодинамик барқарор системалардир. Улар чин эритмалар бўлиб, уларда полимерлар молекула ҳолида тарқалган бўлади.

Полимер-эритувчи системалари учун ҳар хил турдаги фазавий диаграммалар мавжуд (4.12 расм). Полимер молеку-ласининг ўлчамлари эритувчи молекулалари ўлчамларидан жуда катта бўлгани учун бу диаграммаларда таркиб массавий ва ҳажмий бирикларда берилади.

Эришнинг юқори критик ҳарорати (ЭЮКХ) га эга бўлган системалар мавжуд. Бу ҳароратдан юқорида полимер концен-трацияси қандай қийматга эга бўлишидан қатъий назар сис-темада қаватланиш (фазаларга ажралиш) содир бўлмайди. (4.12-расм, а). Бунда эгри чизиқдан юқорида система гомоген (бир фазали), пастда эса икки фазали гетероген система бўла-ди. Масалан, А нуқтада система таркиблари ϕ'_2 ва ϕ''_2 бўлган иккита мувозанатдаги фазага ажралади. ЭЮКХ га эга бўлган системаларга целлюлоза ацетати-хлороформ, полиизобути-лен-бензол, полистирол-циклогексан ва бошқалар мисол бўла олади.

Эришнинг қуйи критик ҳарорати (ЭҚКХ) билан тавсифла-нувчи системалар ҳам бор. ЭҚКХ-шундай ҳароратки, бундан паст ҳароратда полимернинг ҳеч бир концентрациясида сис-тема қаватланиши содир бўлмайди (4.12 расм, б). Масалан, полиэтиленоксид-сув, метилцеллюлоза-сув, нитрат целлю-лоза-этанол системалари ЭҚКХ га эга. Баъзи системалар, масалан, полипропиленоксид-сув учун ЭЮКХ ва ЭҚКХ ли эриш эгри чизиқлари ёпиқ ҳолда бўлади, шу билан бир қаторда

ЭҚКХ ЭЮКХ эритувчининг қайнаш ҳароратидан наstdа бўлади (4.12 расм, в).



4.12 – расм. 1 Полимер – эритувчи системасининг фазаларга қават – ланиш ҳароратининг полимер ҳаж – мий улушига боғлиқлиги. а – ЭЮКХ ли система; б – ЭҚКХ ли система; в – ЭЮКХ > ЭҚКХ система; г – ЭЮКХ < ЭҚКХ ли система.

Фазавий диаграммаларнинг яна бир хили мавжуд. Булар учун ЭҚКХ < ЭЮКХ дан ва эритувчининг қайнаш ҳароратидан юқорида, аммо эритувчи учун суюқдан бугга ўтиш критик ҳароратидан наstdа бўлади. Бундай системаларга полиэтилен – алканлар, полистирол – циклогексан, поливинилацетат – этилацетат, поливинилспирт – сув ва бошқаларни мисол тариқасида кўрсатиш мумкин (4.12 – расм, г).

4.3. ПОЛИМЕРЛАРНИНГ ЭРИШ ТЕРМОДИНАМИКАСИ

Полимер эритмаларига чин эритмаларга хос бўлган барча термодинамик қонунларни ишлатиш мумкин, чунки ўз – ўзича ҳосил бўладиган полимер эритмалари термодинамик бар – қарордир. Одатда полимер эритмаларининг концентрацияси массавий, ҳажмий ва моляр улушларда берилади.

Бинар эритма учун компонентнинг моляр улуши қуйидаги тенглама ёрдамида топилади:

$$N_2 = \frac{n_2}{n_2 + n_1} = \frac{g_2/M_2}{g_2/M_2 + g_1/M_1} \quad (4.4)$$

бу ерда n_1 —эритувчининг моллар сони; n_2 —полимернинг эритмадаги моллар сони g_1 ва g_2 —эритувчи ва полимернинг массалари, г; M_1 ва M_2 —эритувчи ва полимернинг моляр массаси, г/моль.

Полимернинг молекуляр массаси M_2 жуда катта бўлганлиги учун (4.4) тенгламадаги касрнинг сурати жуда кичик бўлади. Демак жуда катта миқдорда полимер эритилганда ҳам унинг моляр улуши жуда кичик бўлади, эритувчининг моляр улуши эса 1 га яқин бўлади. Шунинг учун полимер эритмаларида компонентлар концентрацияси массавий ва ҳажмий улушларда берилади.

Компонентнинг ҳажмий улуши унинг парциал моляр ҳажм — минн эритманинг умумий ҳажмига нисбати билан белгиланади:

$$\varphi_1 = \frac{\bar{V}_1}{\bar{V}_1 + \bar{V}_2} \quad \varphi_2 = \frac{\bar{V}_2}{\bar{V}_1 + \bar{V}_2} \quad (4.5)$$

Компонентнинг масса улуши унинг массасининг барча компонентлар массалари йиғиндисининг нисбатига тенг:

$$\omega_1 = \frac{g_1}{g_1 + g_2} \quad \omega_2 = \frac{g_2}{g_1 + g_2} \quad (4.6)$$

Кўрииб турибдики,

$$\varphi_1 + \varphi_2 = 1 \text{ ва } \omega_1 + \omega_2 = 1 \quad (4.7)$$

Амалда (4.4) тенглама ёрдамида моляр улушни ҳисоблашда полимернинг молекуляр массаси ўрнига звенонинг моляр массаси ($M_{эв}$) қўлланади:

$$N_1 = \frac{g_1/M_1}{g_1/M_1 + g_2/M_2} \quad (4.8)$$

Эритмадаги полимер концентрациясини 100 мл эритувчида эритган полимернинг грамм (г) миқдори билан ифодалаш мумкин (г/100 мл).

Полимерларнинг ўз—ўзича эриши, худди бошқа моддаларнинг эришига ўхшаб, изобар термодинамик потенциалнинг камайиши билан боради. Системанинг мувозанат ҳолати одатда физик—кимёвий қийматлар орасидаги умумий нисбатни кўрсатувчи термодинамик ҳолат функциялари билан ифода—

ланади. Ўзгармас босим ва ҳароратда системанинг ҳолатини ифодалаш учун энтальпия ва энтропиялар билан боғлиқ бўлган изобар – изотермик потенциал G (одатда эркин энергия деб ҳам аталади) дан фойдаланилади:

$$G = H - TS = U + PV - TS \quad (4.9)$$

бу ерда H – энтальпия; S – энтропия; U – жисмнинг ички энергияси; V – жисмнинг ҳажми.

Полимерларнинг эриш жараёни изобар – изотермик потенциал (ΔG) нинг камайиши билан содир бўлади:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (4.10)$$

бу ерда ΔG , ΔH , ΔS – тегишли қийматларнинг эритмадаги ва бошланғич ҳолатдаги айирмалари. Агар система ўз ҳажмини ўзгартирмаса, (бу ҳолат одатда эриш жараёнида кузатилади) (4.10) тенгламани қуйидаги тенглама билан ўзгартириш мумкин:

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S \quad (4.11)$$

бу ерда F – изохор – изотермик потенциал ёки эркин энергия.

Кўришиб турибдики, системанинг термодинамик потенциали ёки озод энергиянинг камайиши ва полимернинг ўз – ўзича эриши учун ΔG ва ΔF ларнинг қиймати манфий ишорага эга бўлиши керак. Бу қуйидаги ҳолларда бўлиши мумкин:

1. $\Delta H < 0$ (ёки $\Delta U < 0$). Бу ҳолат эриш жараёнида иссиқлик ажралиб чиққан вақтда кузатилади, чунки ички энергия ёки энтальпиянинг ўзгариши интеграл эриш иссиқлигининг тескари ишорали қийматига тенг. Бундай ҳолат амалда қутбли полимерларни эритувчида эриш жараёнида кузатилади, яъни мусбат иссиқлик эффекти кузатилади. Бунини қуйидагича изоҳлаш мумкин: макромолекула атрофида эритувчида сольват қобиқлар ҳосил бўлиши жараёнида ажралиб чиқадиган иссиқлик эриётган молекулалар орасидаги боғларни ҳамда эритувчи молекулалари орасидаги боғларни узиш учун сарф бўладиган энергиядан юқори бўлади.

2. $\Delta S > 0$. Аралashiш энтропияси доим мусбат қийматта эга бўлгани учун амалда эриш жараёнида бу шарт амалга ошади. Модданинг масса улушига ҳисобланган полимер ва эритувчининг аралashiш энтропияси қуйи молекуляр модданинг эриш энтропияси ва коллоид системаларнинг ҳосил бўлиш энтропияси оралиғида бўлади. Шунинг учун полимерлар эриганда энтропиянинг аҳамияти қуйи молекуляр моддалар эришидаги

энтропиянинг таъсирдан кам бўлади ва энергетик омил (сольватланиш) нисбатан катта қийматга эга бўлади. Шу билан бир қаторда тенгламадаги энтропиянинг қиймати нолга тенг бўлмай, баъзи ҳолатларда жуда катта қийматга эга бўлиши мумкин, чунки полимерларнинг эриши иссиқлик чиқариш билан эмас, балки иссиқлик ютилиши билан боради. Статистик физика нуқтаи назаридан юқори молекуляр бирикмалар эриши жараёнида энтропия ортиши натижасида макромолекулалар эритмада ҳар хил жойлашади ва ҳар бир макромолекула турли-туман конформацион шакллар эгаллаши мумкин. Одатда, макромолекулалар орасида эритувчи молекулаларининг жойланиши натижасида макромолекулаларнинг ўзаро ҳаракатига тўсқинлик қилиш йўқолади ва жуда суюлтирилган эритмаларда макромолекулалар бир-биридан жуда узоқда бўлади ва улар хоҳлаган конформацияни эгаллаши мумкин. Демак, макромолекуланинг жойланиши эҳтимоллиги суюлтирилган эритмаларда бошланғич ҳолатга қараганда анча катта бўлади.

Макромолекуланинг эриш олдидан жойланиш эҳтимоллигини W_n эригандан сўнг жойланиш эҳтимоллигини W_k деб белгилаймиз. Эҳтимоллик (W) энтропия (S) билан Больцман тенгласи орқали боғланган:

$$S = K \ln W \quad (4.12)$$

бу ерда K —Больцман константаси. Бунда моддаларнинг эритмага ўтишида энтропия ўзгариши қуйидагича ифодаланади:

$$\Delta S = S_k - S_n = K \ln W_k - K \ln W_n = K \ln \frac{W_k}{W_n} \quad (4.13)$$

Эҳтимоллик $W_k > W_n$ дан доим катта бўлади, шунинг учун эриш жараёнида энтропия ортиши доим мусбат бўлади.

Демак, букилувчан занжирга эга бўлган юқоримолекуляр бирикмалар қаттиқ занжирли полимерларга нисбатан яхшироқ эрийдилар, чунки эритмада улар ҳар хил конформацион ҳолатлар эгаллашга қодирдилар. Ундан танқари, шуни ҳам таъкидламоқ керакки, қаттиқ занжирли макромолекулалар одатда бир-бирига параллел жойлашади, улар орасидаги тортинув энергияси анча катта бўлади ва занжирлар бир биридан қийин ажрайди. Масалан, целлюлоза ва полиамидларда шундай ҳолат кузатилади.

Полимерлар эришининг термодинамик омиллари

Полимерлар эрувчанлигини термодинамик қонуниятлар асосида айтиб бериш мумкин. Юқорида айтилганидек ўз – узича эриш изобар – изотермик потенциалнинг камайиши билан боради ($\Delta G > 0$), бу ҳолат эса ΔP ва ΔS ларнинг маълум нисбатларида кузатилиши мумкин. Юқори эластик полимерлар эриганида $\Delta H > 0$ ва $\Delta S > 0$ бўлади. $T\Delta S > \Delta H$ бўлганлиги учун $\Delta G < 0$ бўлади. Шу сабабли юқориеластик полимерлар қутбсиз эритувчиларда чексиз эрийди. Уларнинг эришига занжирнинг букилувчанлиги сабаб бўлади, чунки букилувчан занжирлар эркин бўлаклари (сегментлари) билан ҳаракат қилиб эритмага диффузияланади, бу эса энтропиянинг орғишига олиб келади. Ҳовак молекуляр тузилишга эга бўлган шишасимон полимерларда эриш экзотермик бўлади, яъни $\Delta H < 0$ ва $\Delta S > 0$. Агар $|\Delta H| > |T\Delta S|$ бўлса эриш содир бўлади (полистирол мўл эритувчида, полиметилметакрилат дихлорэтанда). $|\Delta H| < |T\Delta S|$ бўлганда эса, чекли бўкиш содир бўлади (целлюлоза сувда, агар – агар сувда ва ҳ.к.).

Занжирлари тартибли зич жойлашган шишасимон полимерларда аксинча ҳолат кузатилади. Бундай полимерлар қуйимолекуляр суюқликларда иссиқлик ютиш билан эрийдилар (яъни $\Delta H > 0$). Энтропия ўзгариши ҳам жуда оз бўлади. Шунинг учун $|T\Delta S| < |\Delta H|$ ва $\Delta G > 0$ бўлганлиги учун эриш ўз – ўзича бормайди ва полимер чекли бўкади. Бундай ҳолат, айниқса кристалл полимерларда яққол кузатилади ва улар фақатгина $\Delta H < 0$ ва $|\Delta H| > |T\Delta S|$ бўлгандагина эриш қобилиятига эга бўлади. Ундан ташқари, молекуляр масса орғиши билан юқориеластик полимерларда ΔH ўзгармайди, ΔS эса камайиб боради. Шишасимон полимерларда эса, эриш жараёнида молекуляр масса орғиши билан ΔH ва ΔS камайиши ортади, шунинг учун ΔS камайиши тезроқ содир бўлади ва ΔG нинг камайиши камроқ бўлади. Бу эса юқоримолекуляр полимергомологларнинг эриши термодинамик жиҳатдан фойдасизроқ бўлиши ва қуйимолекуляр полимерларнинг юқоримолекуляр полимерларга қараганда осонроқ эришининг сабабини тупун – тиради ва макромолескулаларни фракциялаш ёрдамида ажратишга ёрдам беради.

Эришнинг интеграл ва дифференциал иссиқликлари, аралашининг Флори–Хаггинс назарияси

Эриш иссиқлиги деб, компонентлар аралашishi жараёнида ажраб чиқаётган ёки ютилаётган иссиқлик миқдорига айтилади. Агар иссиқлик ютилса — эндотермик, ажраб чиқса — экзотермик ва нолга тенг бўлса атермик эриш деб айтилади.

Ўзгармас ҳарорат ва босимда кузатишган иссиқлик эффекти энтальпия ўзгаришининг тескари ишора билан олинган қийматига тенг бўлади:

$$Q_p = -\Delta H \quad (4.14)$$

1 моль эриган компонентга нисбатан олинган эриш иссиқлик эффекти дифференциал эриш иссиқлиги деб айтилади: q_i/dn_i бўлади ва у парциал энтальпия қийматининг ўзгаришига тенг.

$$q_1/dn_1 = \Delta \bar{H}_1 \quad q_2/dn_2 = \Delta \bar{H}_2 \quad (4.15)$$

Агар иссиқлик ажралса, $\Delta \bar{H}_i < 0$; иссиқлик ютилса, $\Delta \bar{H}_i > 0$; агар $q_i=0$ бўлса $\Delta \bar{H}_i = 0$. Маълумки $\Delta H = \Delta U + P\Delta V$. Демак, эриш вақтидаги энтальпиянинг ўзгариши ички энергиянинг ўзгариши (молекулалараро таъсир) ва ҳажм ўзгариши билан ўлча — нади.

Айни миқдордаги бир компонентни маълум миқдордаги иккинчи компонентда эритилганда ажраб чиқадиган ($Q > 0$) ёки ютиладиган ($Q < 0$) иссиқлик интеграл эриш иссиқлиги дейилади. Одатда бу иссиқлик 1 г модда учун ҳисобланади.

Интеграл ва дифференциал эриш иссиқликларини калориметрик усул билан аниқлаш ва назарий ҳисоблаш мумкин.

Эритманинг энтропияси ва компонентларнинг эриш олди — даги энтропияларининг фарқига аралашish энтропияси дейилади.

$$\Delta S_{ар} = S_{эритма} - \sum S_{комп.} \quad (4.16)$$

Эритмада компонентнинг парциал моляр энтропияси билан тоза компонентнинг моляр энтропияси орасидаги фарқ парциал аралашish энтропияси дейилади:

$$\Delta \bar{S}_{ар} = \bar{S}_i - \bar{S}_i^0 \quad (4.17)$$

Эриш иссиқлик эффекти, яъни энтальпия ўзгариши, молекулалараро таъсир энергиясининг қийматига боғлиқ бўлади. А модданинг 1 молида молекулалараро таъсир энергиясини E_{11} , Б модданикини E_{22} ва А—Б лар орасидаги таъсир энергиясини E_{12} деб қабул қиламиз.

Амалда

$$-\Delta H_{ap} = k(-E_{11} - E_{22} + 2E_{12}) \quad (4.1B)$$

k – пропорционаллик коэффициенти.

Бунда уч ҳолатни кузатиш мумкин:

1) Атермик аралашш.

$$\text{Унда } E_{11} = E_{22} = E_{12} \text{ ва } -\Delta H = 0 \quad (4.19)$$

(4.19) тенгламага кўра эритмада молекулалар худди идеал газлардагидек бўлади ва $\Delta\mu_i = -T \Delta S_{i,ид}$.

2) Экзотермик аралашшда $2E_{12} > E_{11} + E_{22}$ ва $\Delta H < 0$.

Эриш иссиқлик ажралиши билан боради. В молекулалар А молекулалар ва А молекулалар Б молекулалар атрофида тўп – ланади ва агар А ва Б лар орасидаги таъсир жуда кучли бўлса $\Delta S_i < 0$ бўлиши ҳам мумкин ва агар $[T\Delta \bar{S}_i] > |\Delta H|$ бўлса $\Delta\mu > 0$ бўлади ва эриш содир бўлмайди.

3) Эндотермик аралашш жараёнида $2E_{12} < E_{11} + E_{22}$ $\Delta H > 0$ бўлади. Флори – Хаггинс назариясига кўра

$$\Delta H = \Delta E_{12} P_{12} \quad (4.20)$$

бу ерда $\Delta H_{12} = \frac{E_{11} + E_{22}}{2} - E_{12}$ полимер звеноси ва эритувчи молекулалари орасида таъсир бўлганда ажраб чиқувчи энергия;

$$P_{12} = \bar{\delta} N_1 \Phi_2 \quad (4.21)$$

(N_1 – эритувчи молекулаларининг сони, $\bar{\delta}$ – ўртача координацион сон (битта звено ва эритувчи молекуласи орасидаги умумий таъсирлар сони). Φ_2 – полимернинг ҳажмий улуши. (4.21) тенгламага P_{12} – қийматини ва 1 моль эритувчига тўғри келадиган молекулалараро ортиқча таъсир энергиясини ҳисобга олувчи Флори – Хаггинснинг χ – параметрини киритсак:

$$\chi = \frac{\bar{\sigma} \Delta E_{12}}{KT} \text{ ёки } \bar{\sigma} \Delta E_{12} = \chi KT$$

$$\Delta H_{ap} = \chi KT N_1 \Phi_2 = \chi RT n_1 \Phi_2 \quad (4.22)$$

келиб чиқади.

Энди (4.10) тенгламага H_{ap} ва ΔS_{ap} қийматларини қўямиз:

$$\Delta F_{ap} = \Delta H_{ap} - T \Delta S_{ap} = RT (n_1 \ln \Phi_1 + n_2 \ln \Phi_2 + \chi n_1 \Phi_2) \quad (4.23)$$

Бу тенгламани дифференциаллаб қатор ўзгартиришлар қиритиб полимер эритмаси ҳосил бўлишида эритувчи кимёвий потенциалининг ўзгариш қийматини ҳосил қиламиз.

$$\Delta\mu_1 = \Delta\bar{H}_1 - RT \phi_1 \Phi_2^2 \quad (4.24)$$

$$\Delta \bar{H}_1 = RT \left(\chi - \frac{1}{2} \right) \Phi_2^2 + RT \varphi_1 \Phi_2^2 = RT \left(\chi - \frac{1}{2} + \varphi_1 \right) \Phi_2^2 = RT k_1 \Phi_2^2 \quad (4.25)$$

бу ерда $k_1 = \chi - \frac{1}{2} + \varphi_1$

Демак $\chi = \frac{1}{2} - (\varphi_1 - k_1)$ бўлади, яъни ўзаро таъсирланиш параметри χ ўз ичига K_1 энергетик ва φ_1 – энтропик ҳадларни олади. Қуйидаги

$$\frac{\Delta H_1}{\Delta S_1} = \frac{RT k_1 \Phi_2^2}{R \varphi_1 \Phi_2^2} = \frac{K_1}{\varphi_1} \cdot T = 0$$

нисбат Флори ҳарорати (θ – ҳарорат) дейилади. Агар $k_1 / \varphi_1 \cdot T = 0$ тенгликни $k_1 = \theta / T \cdot \varphi$ кўринишга келтирсак, θ – ҳароратда ($T = \theta$) $k_1 = \varphi$ ва $\chi = \frac{1}{2} - (\varphi_1 - k_1) = \frac{1}{2}$ бўлади. Ундан ташқари $\Delta \mu_1 = -RT \varphi_1 (1 - \theta / T) \Phi_2^2$ лигини ҳисобга олсак, θ – ҳароратда $\Delta \mu_1 = \mu_1 - \mu_1^0 = 0$, яъни эритувчининг кимёвий потенциал эритмада (μ_1) ва соф ҳолатда (μ_1^0) бир хил бўлади. Демак θ – шароитда полимер эритмаси идеал эритмаларга ўхшаш бўлиб, эритма ҳосил бўлишидаги араланиш озод энергияси қиймат жиҳатдан идеал араланиш энергиясига тенг бўлади. Аммо идеал ҳолатнинг бошқа шарглари, яъни $\Delta H_{ар} = 0$, эритма компонентлари ҳажмининг аддитивлиги, ΔS араланиш $\Delta S_{ар.ид}$ тенглиги бажарилмайди. Шунинг учун θ – ҳароратдаги полимер эритмасини идеал эмас, балки квази идеал деб ҳисоблаш мумкин.

Шуни айтиб ўтиш керакки, кўриб чиқилган назарий хулосаларда полимерларнинг полидисперслиги, араланиш жараёнида ҳажмининг сиқилиши, макромолекулалар ва сегментларнинг эритма ҳажми бўйича нотекис жойлашиши ҳисобга олинмаган. Ундан ташқари П.Флори ва М.Хаггинс назарияси соддалаштирилган физикавий модел қўлланиши учун араланишнинг пастки критик ҳарорати ва у билан боғлиқ бўлган иккинчи θ – ҳарорат борлигини кўрсатиб бера олмайди.

* П.Флорининг янги назарияси И.Пригожин, Д.Паттерсон изланишларини ҳисобга олади ва юқорида кўрсатилган баъзи бир камчиликлардан ҳолидир.

Юқорида айтилганларга қарамай, жуда суюлтирилган полимер эритмалари учун келтирилган назария полимер эритмалари термодинамикасини анча яхши ифодамайди. Эритмаларнинг статистик назариясига асосланиб, Флори ва Ренер тўрсимон чекли бўладиган полимерлар учун махсус тенглама яратилган. Бу тенглама $\Delta\mu_1$ ва $\Delta\chi$ – тўрнинг зичлигини харақтерловчи ва полимер занжири тугунлари орасидаги кесмасининг молекуляр массаси билан боғлиқлигини кўрсатади:

$$\Delta\mu_1 = RT[\ln(1 - \Phi_2) + \Phi_2 + \chi_1\Phi_2^2 + \frac{d_2\bar{V}_1}{M_c}(\Phi_2^{1,3} - \frac{2\Phi_2}{f})] \quad (4.26)$$

бу ерда Φ_2 – бўккан намунада полимернинг ҳажмий улуши; d_2 – полимер зичлиги; \bar{V}_1 – эритувчининг парциал ҳажми ва f – тўрнинг функционаллиги, кўпинча унинг қиймати 4 га тенг бўлади.

Бўкиш жараёни мувозанатта етганда $\Delta\mu=0$ бўлади, демак тенгламанинг ўнг томони ҳам 0 га тенг бўлиб қолади. Бундан фойдаланиб ва осмометрик усул билан χ_i ни аниқлаб $\Delta\chi$ ни ҳисоблаб топиш мумкин. Бир қатор полимер эритмаларини ўрганиш шуни кўрсатдики, ΔS_1 ва ΔS_2 ларнинг тажриба қийматлари идеал қийматдан анча фарқ қилади ва юқори молекуляр бирикмаларнинг фазовий кўринишига боғлиқ бўлади.

Полимерлар учун "яхши", "ёмон" ва "тэта" эритувчилар ҳақида тушунча

Юқорида баён қилинганлардан шундай хулоса қилиш мумкинки, полимер ҳар қандай суюқликда ҳам чин эритма ҳосил қилмайди. Баъзи бир суюқликларда полимер ўз – ўзича эрийди, баъзи бирлари билан умуман аралашмайди, яъни берилган полимер учун бир суюқлик яхши эритувчи бўлса, бошқаси ёмон бўлиши мумкин.

Яхши эритувчи деб шундай қуйимолекуляр суюқликка ай – тиладики, бундай суюқликда полимер термодинамик барқарор система ҳосил қилади ($\Delta G < 0$) ва бу системанинг барқарорлиги ҳар қандай концентрация ва ҳароратда сақланиб қолади.

Ёмон эритувчи эса полимер билан ҳеч қандай концентрация ва ҳароратда термодинамик барқарор система ҳосил қилмайди, лекин оралиқ ҳолатлар ҳам кузатилади. Масалан, полимер қуйи

молекуляр эритувчи билан маълум бир таркибда ёки ҳароратда чин эритма ҳосил қилади (кўпинча бундай ҳолат сополимерларда кузатилади) ва таркиб ёки ҳароратда ўзгариши системанинг фазаларга ажралишига олиб келади, яъни бу ҳолда чекли аралашиниш кузатилади.

Эритувчининг полимерни эритиш қобилиятини миқдорий баҳолашда термодинамик мойиллик қийматидан фойдаланилади. Агар эриш ёки аралашиниш ўзгармас босим ва ҳароратда содир бўлса, термодинамик мойилликнинг ўлчами сифатида компонентлар билан эритманинг изобарик—изотермик потенциалли айирмаси (ΔG) ёки компонентнинг эритмадаги ва соф ҳолатидаги кимёвий потенциаллари айирмаси ($\Delta\mu_i$) қўлланилади. Ўз—ўзича эриш жараёнида бу иккала қиймат манфий бўлади ($\Delta G < 0$; $\Delta\mu_i < 0$). Бу катталиқнинг абсолют қиймати қанчалик катта бўлса, яъни система мувозанат ҳолатда қанча узоқ турса, компонентлар орасидаги термодинамик мойиллик шунча юқори бўлади ва эритувчи яхши ҳисобланади.

Термодинамик мойилликни ΔG ва $\Delta\mu_i$ лар билан тўғридан—тўғри ҳар қандай қиймат орқали миқдорий баҳолаш мумкин, масалан эритмадаги эритувчининг буғ ёки осмотик босими орқали.

$$\Delta\mu_i = RT \ln \frac{P_i}{P_i^0} \text{ тенгламадан кўриниб турибдики } P_i^0 \text{ дан}$$

қанчалик P_i кичик бўлса, шунчалик $\Delta\mu_i$ манфийроқ бўлади. $\Delta\mu_i$ осмотик босим билан қуйидаги муносабатда боғланган $\Delta\mu_i = -\pi \bar{V}_1$. Агар қатор эритувчиларнинг парциал моляр ҳажмлари бир хил бўлса, осмотик босимнинг қиймати мойиллик ўлчами бўлиб ҳисобланиши мумкин ва унда эритманинг осмотик босими қанча катта бўлса, шунча шу эритмани ҳосил қилувчи сувоқлик яхшироқ эритувчи ҳисобланади.

Демак, эритувчиларнинг берилган полимерга нисбатан мойиллигини полимер эритмаси устидаги буғ босимининг пасайиши ёки эритманинг осмотик босимини ўлчаш орқали солиштириш мумкин. Агар стандарт эритувчи сифатида берилган компонент билан идеал эритма ҳосил қиладиган сувоқликни олсак, яъни

$$\Delta\mu_i = RT \ln N_i \quad (4.27)$$

Унда яхши эритувчиларда $\frac{P_i}{P_i^0} < N_i$ дан, яъни Рауль

қонунидан манфий чекланиш ва ёмон эритувчиларда мусбат чекланиш $\frac{P_i}{P_i^0} > N_i$ кузатилади. Баъзан полимер билан эритувчи

орасидаги таъсирланиш Хаггинс константаси (χ) қиймати билан баҳоланади. Бу константа $\pi/C_2=f(C_2)$ эгри чизигининг бурчак тангенсидан аниқланади (шу китобнинг полимерлар молекуляр массасини осмометрик усулда аниқлаш деган бўлимга қаралсин). Қанчалик бурчак тангенси катта бўлса, шунчалик χ – нинг қиймати кичик бўлади, демак яхши эритувчиларда χ – қиймати кичик бўлади. θ – ҳолатда бурчак тангенси нолга тенг бўлиб, $\chi = \frac{1}{2}$ бўлади. Одатда θ – ҳолатга тўғри келадиган эри-

гувчига θ – эритувчи дейилади. Шунинг ҳам айтиб ўтиш керакки, яхши эритувчида полимер эритмасининг қовушқоқлиги ҳам катгароқ бўлади. Эритувчининг яхши, ёмонлигини $\tau_{\text{вис}}/C_2 = f(C_2)$ эгри чизигининг бурчак тангенси қийматига қараб баҳолаш мумкин. Бурчак тангенси қанча катта бўлса, эритувчи шунча яхши ҳисобланади. Яхши эритувчида полимер звенolari билан эритувчи орасидаги таъсир кучли бўлганлиги учун макромолекула чизиқсимон конформация шаклида бўлади. θ – ҳолатда у ўрама шаклига ўтади ва ёмон эритувчида макромолекуланинг конформацияси гужанак шаклга (ўрамадан ҳам зичроқ шакл) ўтади. Натижада яхши эритувчида қовушқоқлик анча юқори бўлади. Штаудингер тенгламаси ($[\eta]=KM^\alpha$) даги α – нинг қиймати ҳам макромолекуланинг конформацион шаклига боғлиқ бўлганлиги учун унинг қийматлари яхши эритувчида 0,5 дан катта, θ – ҳолатда 0,5 га тенг ва ёмон эритувчида 0,5 дан кичик бўлади (шу китобдаги полимерлар молекуляр массасини визкозиметрик усулда аниқлаш деган бўлимга қаралсин). Шундай қилиб, полимер яхши эритувчида эриганда буғ босимининг катта миқдорда камайиши, юқорироқ осмотик босим, Хаггинс константасининг қийматлари кичиклиги, қовушқоқлик ва Δc нинг абсолют қийматларининг катталиги кузатилади.

Эритувчи танлашда полимернинг чексиз аралashiш ҳарорати оралиги, яъни аралashiшнинг критик ҳарорати муҳим аҳамиятга эга. Агар ўлчанаётган ҳароратлар оралигида полимер барча текширилаётган эритувчиларда чексиз аралашса, уларнинг ҳаммаси яхши эритувчилар ҳисобланади. Агар ҳарорат ўзгариши билан фазалар ажралиши кузатилса, унда юқори критик ҳарорат (θ – ҳарорат) пастроқ ва пастки критик ҳарорат юқорироқ бўлган суюқлик яхши эритувчи ҳисобланади, чунки бу ҳолда чексиз аралashiш ҳароратининг оралиги анча кенг бўлади.

НАЗОРАТ УЧУН САВОЛЛАР

1. Полимер занжирининг букилувчанлиги нима ва у қандай омилларга боғлиқ?
2. Полимер занжирининг конформацияси нималарга боғлиқ?
3. Полимер чин эритмалари белгиларини сананг.
4. Полимерлар эриш термодинамикасининг ўзига хос қандай томонлари бор?
5. Чексиз ва чекли бўқиш нима?
6. Полимер эритмаларининг қандай амалий аҳамияти бор, полимерлар синтези ва уларни қайта ишлаш технологик жараёнларида эритмалар қандай аҳамият касб этади?

АДАБИЁТЛАР

1. Шур А.М. Высокомолекулярные соединения. М.: Высшая школа, 1981.
2. Тагер А.А. Физикохимия полимеров. 3–е изд., перераб. и доп. М.: Химия, 1978.
3. Рафиков С.Р., Павлова С.А., Твердохлебова И.И. Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений. М.: Изд. АН СССР, 1963.
4. Моравец Г. Макромолекулы в равновесии. М.: Мир, 1967.
5. Практикум по высокомолекулярным соединениям. Под. ред. В.А.Кабанова. М.: Химия, 1985.

АМАЛИЙ МАШҒУЛОТЛАР

4.1–иш. Тўрсимон полимернинг бўкиш тезлигига эритувчи табиатининг таъсири

Ишнинг мақсади: Вулқонланган натрий бутадиен каучуги (резина)нинг толуол ва этилацетатда бўкиш тезлиги ва бўкиш коэффициентини ўлчаш.

Реактивлар: СКБ–2 резинаси, толуол, этилацетат.

Ўқиҳозлар: набухометр (2 дона), секундомер, резина нок, аналитик тарози.

Ишнинг бажарилиши: Бўкиш тезлиги набухометрда ҳажмий усул билан ўлчанади. 0,1–0,2 г атрофида 2 та резина бўлак – ларини аналитик тарозида тортиб бирига толуол, иккинчисига этилацетат солинган, аввалдан даражаланган, набухометрларга туширилади. Резинанинг бўкишини ҳар икки эритувчида параллел ҳолда ҳар 10 дақиқада 3 соат давомида ютилган суюқлик миқдорини ўлчаш орқали кузатилади.

Натижаларни ёзиш шакли:

Текширилаётган системалар:

Шартли белгилар: t – тажриба бошланишидан ўлчанаётган вақт, дақиқа; h – набухометр найчасидаги суюқлик баландлиги (даражаланган найчадаги бўлинишларга тўғри келадиган суюқлик миқдори набухометрда кўрсатилган); V_1 – ютилган суюқлик ҳажми, мл; m_0 – резинанинг дастлабки оғирлиги, г; q_∞ – максимал бўкиш даражаси, ρ – суюқликнинг зичлиги.

t	h	V_1	$q = V_1 \rho / m_0$	$\lg(q_\infty - q)$

Олинган натижалар асосида бўкиш даражаси q ва $\lg(q_\infty - q)$ ларнинг вақтга боғлиқлик графикларини иккала эритувчи учун ҳам чизилади. Резинанинг толуол ва этилацетатдаги бўкиш доимийларини

$$\lg(q_\infty - q) = \lg q_\infty - k \cdot t \quad (4.28)$$

тенглама асосида топилади. $\lg(q_\infty - q)$ нинг вақтга боғлиқлик графигидаги тўғри чизиқ оғишининг тангенс бурчаги k (бўкиш доимийси)нинг қийматини беради.

Топшириқ. Резинанинг иккала эритувчида бўкиш тезлик – лари ҳар хил бўлишини тушунтириш.

4.2–иш. Чокланган полимер тўрининг баъзибир структуравий параметрларни мувозанатли бўкиш даражаси бўйича баҳолаш

Ишнинг мақсади: Чокланиш даражаси билан фарқланувчи натрий бутадиен каучуги асосида олинган иккита резина на – мунасининг толуолда бўкиш тезлигини ўлчаш ва фазовий тўрининг қўшни тугунлари орасидаги занжир бўлақларининг ўртача молекуляр массасини ҳисоблаш.

Реактивлар: Чокланиш даражаси ҳар хил бўлган СКБ – 2 ва СКБ – 8 резиналари, толуол.

Жихозлар: Набухометр (2 та), секундомер, аналитик тарози.

Ишнинг бажарилиши: Бўкиш тезлигини ҳажмий усул билан набухометрда ўлчанади (4.1 – ишга қаранг). Чокланиш дара – жаси ҳар хил бўлган резинадан унча катта бўлмаган иккита бўлак (0,2 г) ни аналитик тарозида тортиб олиб, толуол со – линган набухометрга жойлаштирилади. Намуналарнинг бўкиш даражасини параллел равишда ҳар 10 дақиқада 3 соат давомида ютилган толуол миқдорини ўлчаш орқали аниқланади.

Натижаларни қуйидаги жадвалга ёзилади:

t	h	V ₁	q = V ₁ ρ / m ₀

Бу ерда t – тажриба бошланишидан ўлчанган вақт, (дақиқа); h – набухометр найидаги толуол сатҳининг баландлиги; V₁ – ютилган толуолнинг ҳажми, мл (набухометр найининг ҳар бир даражаси неча мл.га тўғри келиши ўқитувчи томонидан бери – лади); m₀ – резина намунасининг бўкишгача бўлган дастлабки массаси, ρ – суюқликнинг зичлиги.

Натижаларни ҳисоблаш. Олинган натижалар асосида ик – кала резина намунаси учун бўкиш даражаси q нинг t вақт бўйича ўзгариш графиги чизилади.

Полимер фазовий тўрининг қўшни тугунлари орасидаги занжир бўлагининг молекуляр массаси M_c ни ҳисоблаш учун мувозанатли бўкиш қийматидан фойдаланилади. Бўккан гел – даги дастлабки полимернинг ҳажмий улушини қуйидаги фор – мула орқали ҳисоблаб топилади:

$$\varphi_2 = \frac{m_0 / \rho_2}{m_0 / \rho_2 + V_{1\infty}}$$

бунда V_{1∞} – мувозанат вақтида ютилган суюқлик (толуол) нинг ҳажми; ρ₂ – СКБ асосидаги резинанинг зичлиги (0,91 г/см³ деб олинади).

Сулоқликнинг моляр ҳажмини толуолнинг молекуляр мас-саси (92,1) ва зичлиги (0,87 г/мл) орқали ҳисобланади. СКБ асосида олинган резина—толуол системаси учун Флори—Хаггинс параметри 0,40 га тенг деб олинади.

M_c нинг қиймати қуйидаги тенглама орқали ҳисобланади:

$$\overline{M}_c = \frac{\rho_2 \cdot \bar{V}_1 (\varphi_2^{1/3} - \varphi_2 \cdot 2)}{\ln(1 - \varphi_2) + \varphi_2 + \chi \varphi_2^2}$$

\overline{M}_c маълум бўлгач резинанинг чокланишгача бўлган эла—стомернинг битга макромолекуласига тўғри келадиган фазовий тўр тутунлари ўргача сопи γ ҳисобланади:

$$\gamma = \frac{M_0}{\overline{M}_c}$$

M_0 — чокланишгача бўлган резинанинг молекуляр массаси, натрийбутадиен каучути учун (0,85—2,0)·10⁵. Бунда вулқонлаш дастлабки полимерда деструкция жараёни содир бўлмайди, деб олинади. Олинган натижалар қуйидаги жадвалга ёзилади:

Система	φ_2	\overline{M}_c	γ
I резина — толуол			
II резина — толуол			

Топшириқ. Чокланган полимер тўрининг структуравий па—раметрларини аниқлаш нимага асосланганлигини тушунтиринг.

4.3—иш. Полимер эритмаларининг реологик хоссаларини ўрганиш

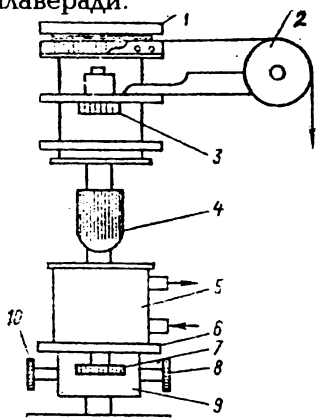
Ишнинг мақсади: полимер эритмасининг оқиш графигини чизиш ва эритманинг эффектив қовушқоқлигини аниқлаш.

Реактивлар: сувда эрийдиган полимер (поливинил спирти ёки полиакриламиднинг 2% ли эритмаси), дистилланган сув, глицерин.

Жиҳозлар: коаксиал цилиндрли ротацион вискозиметр, 100 см³ ҳажмли ўлчов цилиндри, секундомер, 200 см³ ҳажмли ста—кан, соат ойнаси, шиша таёқча.

Ишнинг бажарилиши: Полимернинг 1—5% эритмасини гайёрлаш учун аналитик тарозида тортиб олинган полимер намунасини стаканга солиб, устига дистилланган сув қуйилади

ва шиша таёқча билан полимер тўлиқ эриб кетгунча аралаш – тириб турилади. Вискозиметрда (4.7 – расм) аввал Ньютоннинг стандарт суюқлиги – глицерин қовушқоқлиги ўлчанади. Бунинг учун глицеринни цилиндрлар орасидаги бўшлиққа қуйилади ва ташқи цилиндрни чиқариб олиб ички цилиндрнинг даража – ланган белгилари бўйича цилиндрнинг суюқликка ботиш чуқурлиги h ўлчанади. Сўнгра асбобни йиғиб асбоб кўрсатки – чини нолга келтирилиб минимал юк қўйилади ва шкив фикса – торини бўшатиб ички цилиндрни айлантирилади. Секундомерда цилиндрнинг уч марта айланиш вақти ўлчанади. Агар қўйилган юкда цилиндр бир текисда айланмаса, юк кўпайтирилади. Гли – церин билан ишлаганда секундомер айланиш бошланиши билан, полимер эритмаси билан ишлаганда эса цилиндр айланиш ста – ционар ҳолатга келганда (цилиндр 3–4 марта айлангандан кейин) юргизилади. Ўлчашлар тугаллангандан кейин фиксатор яна маҳкамлаб қўйилади. Ҳар бир юк қўйилганда ўлчашлар сони учтадан кам бўлиши керак эмас. Кейин юкни ошириб тажриба яна қайтарилади. Цилиндрнинг 3 марта айланиш вақтини аниқ ўлчаб олмагунча юкни орттириб бориб ўлчашлар давом этти – рилаверади.



4.7 – расм. Ротацион вискозиметр:
1 – лимб; 2 – блок; 3 – стопор; 4 – ички цилиндр; 5 – термостатдаги ташқи ци – линдр; 6 – кўтарма майдонча; 7 – винт; 8 – маховик; 9 – кўтарма механизм; 10 – стопар винти.

Тажриба натижалари жадвалга ёзилади.

Суюқ – лик	Цилиндрнинг уч марта айланиш вақти τ , сек				Юк, q , г	Айланиш сони N , айл./сек
	τ_1	τ_2	τ_3	$\tau_{\text{ўр}}$		

Натижаларни ҳисоблаш. Қовушқоқлик қийматини ротацион вискозиметрда ўтказиладиган тажрибаларга татбиқ қилиш мумкин бўлган Ньютон тенгламаси бўйича ҳисобланади:

$$N = k \frac{q}{\eta}$$

бу ерда: N – вискозиметр ички цилиндрининг айланиш со – ни; q – қўйилган юк; k – вискозиметр доимийси (суюқликка ички цилиндрнинг ботиш чуқурлиги ва вискозиметр ўлчамига боғлиқ [$k=f(h)$] (стандарт суюқлик учун вискозиметрга қўшиб бериладиган даражалаш графигидан топилади); η – қовушқоқлик.

Олинган натижалар асосида стандарт (глицерин) суюқлик ва полимер эритмасининг оқиш графиги $N-q$ координатала – рида чизилади. Графикдаги стандарт суюқлик учун эгрининг абсцисса ўқи билан кесишгандаги кесмаси вискозиметр коор – диналарида ишқаланиш кучи қийматига тўғри келади.

Вискозиметрга илова қилинган $k=f(h)$ даражалаш графигидан стандарт суюқлик ва полимер эритмаси учун k нинг қиймати топилади ва η ҳисобланади: $\eta = k(q/N)$

Шундан сўнг стандарт суюқлик қовушқоқлиги ва ҳар хил огирликдаги юклар (q) учун эффектив қовушқоқлик топилади ва $\eta=f(q)$ графиги чизилади.

Топпириқ. Полимер эритмасининг эффектив қовушқоқ – лигини баҳоланг; полимер эритмаси учун олинган оқиш эгри чизигини таҳлил қилинг ва у қандай суюқликлар хилига ман – суб эканлигини аниқланг.

4.4 – иш. Полимернинг эриш критик ҳароратларидан 0 ҳароратини аниқлаш

Ишнинг мақсади: Полистирол фракцияларининг фазавий диаграммасини ҳосил қилиш ва полимернинг циклогександаги θ – ҳароратини аниқлаш.

Реактивлар: ҳар хил молекуляр массали полистирол фрак – цияларининг циклогександаги турли концентрацияли эритма – лари.

Жиҳозлар: ҳаво термостати, $T-16$ хилидаги термостат, эритмалар солинган ампулалар.

Ишнинг бажарилиши: Фазавий диаграммаларни ҳар хил таркибли аралашмани кетма – кет қиздириш ва совитиш орқали лойқаланиш ҳароратини нуқталаридан ҳосил қилинади.

Полистирол фракциялари ва циклогексаннинг ҳар хил таркибли аралашмалари солиб кавшарланган ампулаларни 40 –

50°C гача қиздирилган ҳаво термостатига киритиб шу ҳароратда гомоген тиниқ эритмалар ҳосил бўлгунча вақти – вақти билан ампулалардаги аралашмаларни аралаштирган ҳолда 30 дақиқа ушлаб турилади.

Сўнгра ампулаларни 35°C ли сувли термостатга кўчирилади. Ампулаларни шу ҳароратда 6 дақиқа давомида ушлаб туриб, кейин уларни совута бошланади. Бунинг учун термостат ҳароратини 5°C га камайтирилади ва ҳ.к. Сувли термостатнинг ҳарорати ҳар 10 дақиқада 1 – 2°C га камайиши керак. Ампулалардаги эритмаларнинг лойқаланишини оддий кўз билан кузатилади. Фазавий бўлиниш ҳарорати $T_{ф.б.}$ деб, термостатдаги ампулалар орқасига жойлаштирилган газетадаги босма матнни эритма орқали ўқиб бўлмайдиган даражадаги лойқаланиш ҳарорати олинади. Ҳароратни сувли термостатга жойлаштирилган назорат термометри бўйича белгиланади. Ҳамма ампулалардаги эритмалар лойқаланиб бўлгач термостат ҳароратини ошириш орқали уларни қиздира бошланади. Эритмалар орқасидаги газета матнни ўқиш мумкин бўлган ҳолдаги ҳароратни белгилаб олинади. Полимер – эритувчи аралашмасини қиздирилгандаги ва совугандаги фазаларга бўлиниш ҳароратлари 0,5°C дан кўпга фарқ қилиши керак эмас. Ҳар бир аралашма учун ўртача $T_{ф.б.}$ топилади. Натижалар жадвалга туширилади.

Натижаларни ёзиш шакли:

Фракция – нинг молекуляр массаси	Ампу – лалар тартиб рақами	Кон – цен – трация, г/дл	$T_{ф.б.}$		
			совуг – гандаги	қиздир – гандаги	ўрта – ча

Натижаларни ҳисоблаш. Олинган натижалар асосида ордината ўқига $T_{ф.б.}$ абсцисса ўқига эса эритма концентрацияси C ни қўйиб полимернинг ҳамма фракциялари учун фазавий диаграммалар чизилади. Циклогександаги ҳар хил молекуляр массали полистиролнинг эриш критик ҳароратлари $T_{кр}$ аниқланади. θ – ҳароратни топиш учун $1/T_{кр} = f(1/M^{0.5})$ боғланишда график чизилади. Бунда M – полимернинг молекуляр массаси. Ҳосил бўлган чизиқни $1/M^{0.5}=0$ гача экстраполяция қилиб $1/\theta$ нинг қиймати топилади.

Натижаларни ёзиш шакли:

M	$1/M^{0.5}$	$T_{кр}, K$	$1/T_{кр}$	θ, K	$\theta, ^\circ C$

Топшириқ : Полистирол – циклогексан системасининг фазавий диаграммасини таҳлил қилинг ва тушунтиринг.

У БОБ. ПОЛИМЕРЛАРНИНГ МОЛЕКУЛЯР МАССАСИ ВА МОЛЕКУЛЯР–МАССАВИЙ ТАҚСИМЛАНИШИ

НАЗАРИЙ ҚИСМ

5.1. ПОЛИМЕРЛАРНИНГ МОЛЕКУЛЯР МАССАСИНИ АНИҚЛАШ УСУЛЛАРИ

Полимерларнинг синтез бўлишида полимерланиш даражаси ҳар хил бўлган макромолекулаларнинг вужудга келиши уларнинг ҳосил бўлиш механизмига бевосита боғлиқ бўлади. Ҳатто табиий полимерлар ҳам (баъзи оқсиллардан ташқари) молекуляр массаси бўйича кўн жинсли бўлади. Шунинг учун полимерларнинг молекуляр массаси ўртача статистик қийматга эга. Ўртачалаштириш усулига кўра ўртача молекуляр масса ўртача арифметик, ўртача вазний (массавий) ва Z – ўртача бўлади.

Ўртача арифметик молекуляр масса – \bar{M}_n полимер намунаси умумий массасининг умумий макромолекулалар сонига нисбати билан аниқланади:

$$\bar{M}_n = \frac{N_1 M_1 + N_2 M_2 + N_3 M_3 + \dots}{N_1 + N_2 + N_3 + \dots} = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} = \sum n_i M_i \quad (5.1)$$

бу ерда N_1, N_2, \dots, N_i – молекуляр массаси M_1, M_2, \dots, M_i бўлган макромолекулалар сони; i – полимер фракциясининг тартиб рақами; $n_i = \frac{N_i}{\sum N_i}$ – аралашмадаги M_i молекуляр массали фракциянинг рақамий улуши.

\bar{M}_n – ни аниқлашда макромолекула учларидаги гуруҳ усули ва термодинамик (эбулиоскопия, криоскопия, осмометрия) усулларидан фойдаланилади.

Ўртача вазний молекуляр масса \bar{M}_w – M_i молекуляр массали ҳар бир фракциянинг аралашмадаги масса улуғини ҳисобга олади:

$$\begin{aligned} \bar{M}_w &= M_1 \frac{N_1 M_1}{\sum_i N_i M_i} + M_2 \frac{N_2 M_2}{\sum_i N_i M_i} + \dots \\ &\dots + M_i \frac{N_i M_i}{\sum_i N_i M_i} = \frac{N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i} = \sum_i \omega_i M_i \end{aligned} \quad (5.2)$$

бу ерда $\omega_i = N_i M_i / \sum_i N_i M_i$ – ҳар бир молекуляр массани умумий молекулаларнинг молекуляр массадаги улуши. Ўртача вазний молекуляр массани аниқлаш учун ёруғлик нуруни ёйиш ва седиментацион мувозанат усуллари қўлланилади. Z – ўртача молекуляр масса \overline{M}_Z ни қуйидаги ифода орқали аниқланади:

$$\overline{M}_Z = \frac{\sum_i N_i M_i^3}{\sum_i N_i M_i^2} \quad (5.3)$$

Z – ўртача молекуляр массани седиментацион мувозанат усули билан баҳолаш мумкин. Полимерларнинг молекуляр массасини тавсифлаш учун ўртача гидродинамик молекуляр массалардан кенг фойдаланилади. Уларни вискозиметрик (\overline{M}_η), седиментацион (\overline{M}_s) ва диффузион (\overline{M}_D) усуллар билан аниқланади:

$$\overline{M}_\eta = \left[\frac{\sum_i N_i M_i^{1+\alpha}}{\sum_i N_i M_i} \right]^{1/\alpha} \quad (5.4)$$

Бу ерда α Марк – Кун – Хаувинк тенгламасидаги кўрсаткичдир

$$[\eta] = K \cdot M^\alpha \quad (5.5)$$

Амалда \overline{M}_η қиймати жиҳатидан \overline{M}_w дан катта фарқ қилмайди. Одатда бу фарқ 20% атрофида бўлади. $\alpha=1$ га тенг бўлганда $\overline{M}_\eta = \overline{M}_w$ бўлади.

Ҳар хил макромолекулалардан иборат полимерлар учун ўртача молекуляр массалар қуйидаги тартибда жойлашади: $\overline{M}_Z \geq \overline{M}_w > \overline{M}_\eta$. Молекуляр масса бўйича бир жинсли бўлган полимерлар учун $\overline{M}_w = \overline{M}_\eta > \overline{M}_n$, молекуляр массаси бўйича бир жинсли бўлмаган, яъни полидисперс полимерлар учун эса $\overline{M}_w > \overline{M}_\eta > \overline{M}_n$ бўлади.

Термодинамик усуллар. Полимерлар молекуляр массасини аниқлашнинг термодинамик усуллари полимер – эритувчи системаси статик мувозанатдаги суолтирилган эритмаларнинг термодинамик қонунларига асосланган. Полимер эритмалари

одатда ишлатиладиган концентрацияларда идеал эритмалар учун ҳақди бўлган термодинамик қонуларга бўйсунмайди, шунинг учун ҳамма термодинамик усуллар билан олинган на – тижаларни чексиз суюлтирилган концентрацияларгача экстраполяция қилиш лозим. Термодинамик усуллар асосида эритмалар коллигатив хоссалари (қайнаш ҳароратининг ор – тиши, музлаш ҳароратининг камайиши, осмотик босим ва х.к.) нинг эриган модда молекулалари сонига муганосиблиги ўтади. Шунинг учун термодинамик усуллар полимернинг ўргача арифметик молекуляр массасини аниқлаш имконини беради.

Криоскопик усул полимер эритмасининг музлаш ҳаро – тини наслатиши бўйича \bar{M}_n ни топишга асосланган. Эбулоскопик усул эса полимер эритмасининг қайнаш ҳароратини кўтарилиши бўйича \bar{M}_n ни топишга асосланган. Осмометрик усулда \bar{M}_n ни полимер эритмасининг осмотик босимини ўлчаб аниқланади.

Эбулоскопия ва криоскопия усуллари. Полимер молекуляр массасини аниқлашнинг бу усуллари Рауль қонунига асос – ланган. Рауль қонунига биноан идеал эритмаларнинг қайнаш ҳарорати ортиши (ёки музлаш ҳароратининг пасайиши) ΔT эриган модданинг моляр қисмига тенг бўлади:

$$\Delta T = \frac{RT_1^2}{\Delta H} \cdot N_2 \quad (5.6.)$$

Бу ифодада R – газ доимийлиги; T_1 – эритувчининг қайнаш (ёки музлаш) ҳарорати; ΔH – япирин қайнаш (ёки музлаш) иссиқ – лиги; N_2 – эриган модданинг моляр қисми.

Полидисперс полимерлар реал эритмаларининг қайнаш (ёки музлаш) ҳароратининг ўзгариши қуйидаги ифода билан топи – лади.

$$\left(\frac{\Delta T}{C}\right)_{C \rightarrow 0} = \frac{K}{M_n}; \quad K = \frac{M_1 RT_1^2}{1000 \cdot \Delta H}; \quad (5.7.)$$

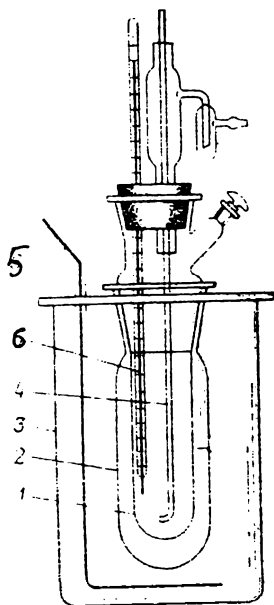
бу ерда M_1 – эритувчининг молекуляр массаси; K – эбулоскопик ёки криоскопик константа. Одатда K нинг қийматини топиш учун тоза эритувчида бирнеча концентрацияли моле – куляр массаси маълум бўлган моддадан эритмалар тайёрланиб

$\frac{\Delta T}{C}$ топилади. Сўнгра (5.7.) ифодадан K ҳисобланади. Стандарт моддалар сифатида нафталин (мол.массаси 128), сахароза (мол. массаси 342) ва бошқалар олиниши мумкин.

Баъзи эритувчилар учун эбулиоскопик ва криоскопик константалар китобнинг илова қисмида берилган.

Бу усул билан $(2 - 2,5) \cdot 10^5$ дан (Бекман термометридан фойдаланиб) $5 \cdot 10^4$ (термометрлардан фойдаланиб) гача бўлган молекуляр массалар топилади.

Қуйимолекуляр полимерларнинг молекуляр массасини аниқлашда криоскопдан фойдаланилади. Энг оддий криоскоп 5.1 – расмда кўрсатилган.



5.1 – расм. Криоскопик усул билан полимернинг молекуляр массасини аниқловчи асбоб. 1 – криоскопик ячейка; 2 – пробирка; 3 – стакан; 4, 5 – аралаш – тиргичлар; 6 – Бекман термометри.

Криоскопик ячейка 1 га Бекман термометри 6 ва аралаш – тиргич 5 жойланган. Ҳарорат алмашинишини камайтириш мақсадида криоскопик ячейка пробирка 2 га туширилган. Криоскопик ячейка пробирка билан биргаликда совутиш аралашмаси солинган стакан 3 га жойланган. Совутиш аралашмасининг ҳарорати эритувчининг кристалланиш ҳароратидан $2 - 3^\circ\text{C}$ паст бўлиши керак.

Осмометрик усул. Полимер молекуляр массасини осмометрик усулда аниқлаш учун ярим ўтказгич мембрана билан ажратилган қисмлардан (бири полимер эритмаси ва иккинчиси тоза эритувчи учун) иборат асбобдан фойдаланилади. Агар полимер эритмаси осмометрда фақат эритувчи молеку-

лаларини ўтказувчи мембрана билан ажратилган бўлса, бундай система мувозанатланмаган ҳисобланади, чунки эритмадаги эритувчининг кимёвий потенциали μ тоза эритувчидан кичик бўлади. Агар эритувчининг кимёвий потенциаллари қийматини мембрананинг иккала томонида тенглаштирсак, система му – возанатланади. Бунга полимер эритмасига ташқаридан босим бериб эришиш мумкин. Бундай ортиқча босим осмотик босим π деб аталади ва у кимёвий потенциал ўзгаришига қуйидагича боғлиқ:

$$\Delta\mu = -\pi V_1 \quad (5.8)$$

бунда V_1 – эритувчининг моляр ҳажми. Чексиз суюлти – рилганда эриган модданинг моляр қисми полга интилади:

$$\pi V_1 = -RT \ln x_1 = RT x_2 \quad (5.9)$$

x_1 ва x_2 – эритувчи ва эриган модданинг моляр қисмлари.

$$\text{Бунда} \quad x_2 \approx c_2 V_1 / M_2 \quad (5.10)$$

c_2 ва M_2 – эриган модданинг концентрацияси ва молекуляр массаси.

(5.10) ифодани (5.9) га қўйсақ, Вант – Гофф тенгламаси ке – либ чиқади:

$$\left(\frac{\pi}{c_2}\right)_0 = \frac{RT}{M_2} \quad (5.11)$$

Бу тенглама идеал эритмалар учун тўғри келади, полимер – ларнинг реал эритмалари жуда суюлтирилганда ҳам идеаллик – дан анча узоқ. Шунинг учун уларга қуйидаги тенгламани тат – биқ қилиш мумкин:

$$\frac{\pi}{c_2} = \frac{RT}{M_2} + A c_2 + B c_2^2 + \dots \quad (5.12)$$

$\frac{\pi}{c_2}$ – келтирилган осмотик босим; A ва B – вириал коэф – фициентлар. A – коэффициенти полимернинг молекуляр мас – саси ва макромолекулалар тузилишига боғлиқ. Эритма чексиз суюлтирилганда (5.12) тенглама қуйидаги кўринишга эга бўлади:

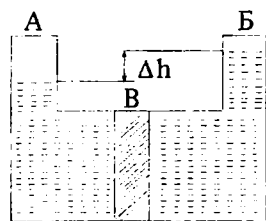
$$\lim_{c_2 \rightarrow 0} \left(\frac{\pi}{c_2}\right) = \frac{\pi}{c} = \frac{RT}{M_2} \quad (5.13)$$

π/c нинг қиймати тажриба йўли билан эритманинг осмотик босимини бир нечта концентрацияда ўлчаб $\pi/c = f(c)$ графиги – даги тўғри чизиқни чексиз суюлтирилган концентрация ($c=0$) гача экстраполяция қилиб топилади. Полимер молекуляр массаси 5.14 – формуладан ҳисобланади:

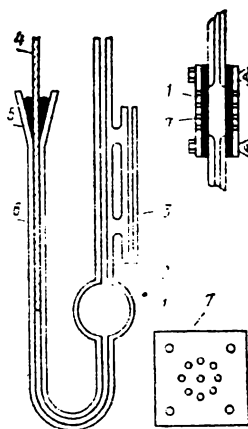
$$\overline{M}_n = \frac{RT}{\pi/c} \quad (5.14)$$

Бу усул ўртача арифметик молекуляр массани ($3 \cdot 10^4 - 2 \cdot 10^6$ гача) топиш имконини беради, чунки осмотик босим полимер молекулалари сонига боғлиқ. Осмометрик усул криоскопик ва эбулиоскопик усулларга қараганда анча аниқ, аммо ярим ўтказгич пардалар тайёрлаш етарлича такомиллашмаганлиги туфайли аниқлик бир мунча пасаяди.

5.2—расмда осмометр схемаси кўрсатилган. Осмометр бир—биридан ярим ўтказгич парда В орқали ажратилган икки қисмдан (камера) иборат, босимни ўлчаш учун хизмат қилувчи А ва Б капиллярлар билан жихозланган. Камераларнинг бирига эритувчи, иккинчисига—полимер эритмаси қуйилади. А ва Б капиллярлардаги суюқлик баландлигини ўзгартирмай сақлаш учун Б капиллярдаги суюқликка кўрсатиладиган ташқи босим эритманинг осмотик босимига тенг бўлади.



эритувчи эритма



5.3.—расм. Цимм—Мейерсон осмометри.

5.2—расм. Осмометр схемаси:
А, Б—капиллярлар; В—ярим
ўтказгич мембрана.

5.3—расмда Цимм—Мейерсон осмометри келтирилган. У шиша ячейка (1) (ҳажми 3 мл) дан иборат бўлиб, унга иккита капилляр уланган. Капиллярнинг биттаси ($d=0,5$ мм) (2) ўлчаш учун, иккинчи капилляр (6) эса ($d=2$ мм) ускунани эритма билан тўлдиришга хизмат қилади.

Ячейканинг (I) икки томони жуда текис қилиб шифланган, унинг иккала томони целлофандан ёки бошқа материалдан тайёрланган мембрана билан қопланиб, 7—мослама билан сиқиб кўйилади. Капилляр эритма билан тўлгазилган металлдан ясалган стержен билан капиллярни юқори қисми беркитилади. 3—капилляр солиштирилиш учун хизмат қилиб, эритувчининг сатҳини кўрсатиб туради.

Молекуляр массани нур ёйиш ёрдамида аниқлаш. Ёруғлик нури ёруғлик тўлқинининг 0,1 қисмига тенг ўлчамли заррача — лар билан тўқнашганда нурнинг қайтиши ва дифракцион тарқалиши кузатилади. Нур ёйишнинг сабаби қуйидагилардан иборат: Ёруғлик тўлқинларининг ўзгарувчан электр майдон — лари заррачаларнинг электронлари тебранишига, зарядлар орасидаги масофанинг доим камайиши ёки ортишига (индукцион қутиларда) олиб келади, бу эса, ўз навбатида ҳар томонлама тарқаладиган иккиламчи нурланишга олиб келади. Заррачалар қанчалик йирик бўлса уларда шунчалик кўп ин — дукцион қутблар пайдо бўлади ва электронлар поғоналарининг қутбланиши осон бўлади ва индукцион қутбларнинг ҳосил бў — лишини осонлаштиради.

Сууюқлик ёки қаттиқ моддаларга ўхшаш модданинг зарра — чалари (молекулалари) бир — бирига яқин жойлашган бўлса, бир заррачадан ёйилган нур бошқа заррачалардан ёйилган нурлар билан интерференцияланиши мумкин, агар молекула — лар тартибли қаторларга жойлашган бўлса улардаги интерфе — ренция бутунлай нур ёйилишини йўқ қилади.

Полимер эритмаларида тасодифий молекулаларнинг бир жойда тўпланиши (флуктуация) берилган жуда кичик ҳажмда узлуксиз концентрациянинг ўзгариши эритмада қандай бўлса, шундай бўлади. Бу флуктуациялар интерференция натижасида нур тарқалишининг тўлиқ ўчишига ҳалақит беради ва кузати — лаётган нур ёйилишига сабаб бўлади.

Демак эритмада зичлик ва концентрация флуктуациялари кўп бўлса нур ёйилиши катта бўлади. Концентрация ўзгариши озод энергиянинг ўзгариши билан боради ва бу ўзгаришни осмотик босимнинг бажарган иши деб қараш мумкин. Бу эса нур ёйилишининг интенсивлиги осмотик босимга боғлиқ — лигини кўрсатади.

Добай Эйнштейннинг нур ёйилиши флукуацион назария – сизга асосланиб полимерларнинг суолтирилган эритмалари қуйидаги муносабатта бўйсунганини кўрсатади:

$$\frac{HC}{\tau} = \frac{1}{RT} \left(\frac{dP}{dC} \right) \quad (5.15)$$

бу ерда
$$H = \frac{32\pi}{3} \cdot \frac{n_0^2}{N_A \lambda^4} \left(\frac{dn}{dC} \right)^2.$$

C – концентрация; τ – эритманинг лойқалиги^{*}; n_0 ва n – эритувчи ва эритманинг синдириш кўрсаткичлари; N_A – Авагадро сони; λ – ёруғликнинг тўлқин узунлиги; P – осмотик босим. Амадда қўлланаётган концентрациялар оралиғида ($n - n_0$) концентрация ўзгаришига муносабат бўлгани учун градиент $\frac{dn}{dC}$ ни $\frac{(n - n_0)}{C}$ ишора билан алмаштириш мумкин.

(5.12) тенгламадаги осмотик босимни ифодаловчи қаторни биринчи иккита аъзоси билан чекланиб дифференциалласак:

$$\frac{dP}{dC} = \frac{d\left(\frac{RTC}{M} + RTA_2C^2\right)}{dC} = RT\left(\frac{1}{M} + 2A_2C\right)$$

ифодани оламиз ва уни (5.15) га қўйсак:

$$\frac{HC}{\tau} = \frac{1}{RT} \cdot RT\left(\frac{1}{M} + 2A_2C\right) = \frac{1}{M} + 2A_2C$$

тенглама келиб чиқади. Амадда молекуляр массани аниқлаш учун HC ни C га боғлиқ бўлган чизмадаги эгри чизиқни C=0

гача экстраполяция қилиб, $\left(\frac{HC}{\tau}\right)_{C \rightarrow 0} = \frac{1}{M}$ топилади. Афсуски, бу

тенглама $\frac{\lambda}{20}$ дан катта бўлмаган (λ – тушаётган нурнинг тўлқин

узунлиги) заррачаларнинг молекуляр массасини аниқлаш мумкин, чунки улар нурланишнинг иккиламчи марказлари бўлиб, бир хил фазада тебранаётган тўлқинларни тарқатади. Агар макромолекула ўлчамлари 0,05–0,1 λ дан юқори бўлса, у бир–бирдан салгина узоқланган ва ҳар хил фазаларда нур

* Ёйилган ва бошланғич нурларнинг интенсивлиги нисбатидан аниқ – ланади (I/I_0). Полимер эритмалар учун τ – қиймати 10^{-3} қийматни ташкил қилади.

ёядиган маркаслар йиғиндисидан иборат бўлади. Нур ёйиш бурчаги θ қанча катта бўлса, фазалар фарқи ҳам шунча катта бўлади. Ундан ташқари, ички молекуляр интерференция нагжасида ҳар хил θ —лар учун ёйилаётган нурнинг интенсивлиги бир хил бўлмайди, натижада топилган M пинг қиймати ҳам ҳар хил бўлади. Бундай молекуляр массанинг ёйилиш бурчагига боғлиқлигини $P(\theta)$ функция ёрдамида ҳисобга олиб молекуляр массани қуйидаги тенглама орқали аниқлаш мумкин:

$$\frac{HC}{\tau} \cdot P(\theta) = \frac{1}{M} \quad (5.16)$$

Келтирилган функциянинг мураккаб кўринишда эканлигига қарамай $\theta=0$ бўлган $P(\theta) = 1$ лиги аниқдир (чунки бирламчи нурнинг йўналишида фазалар фарқи бўлмайди ва шунинг учун интерференция ҳам, нур ёйилишнинг сусайиши ҳам кузатилмайди). Бу эса ўз навбатида $P(\theta)$ функция кўринишини аниқлашдек мураккаб масалани чеклаб ўтиб Б.Зимм усулида,

яъни $\frac{HC}{\tau} C=0$ ва $\theta=0$ экстраполяция қилиб, (икки ёқлама экстраполяция) M ни аниқлашга ёрдам қилади. Бунинг учун аввал $\frac{HC}{\tau} = f(C)$ эгри чизиқлар туркуми чизилади ва уларнинг ҳар

бири θ пинг битта доимий қийматига жавоб беради, сўнг $C=0$ га тенг ҳар хил бурчакли нуқталар умумий $\frac{HC}{\tau} = f(\theta)$ эгри чи

зиги билан туташтирилади ва кейинчалик $\theta=0$ гача экстраполяция қилинади (5.4 — расм). Шундай қилиб ордината ўқидан ажратилган кесма бўйича $(\frac{HC}{\tau})_{C=0}$; $\theta=0 = \frac{1}{M}$ қийматни ва бу

қийматдан қидирилаётган молекуляр масса аниқланади.

Лойқаланиш одатда, фотоэлектрик нефелометрда ҳар хил бурчак остида ёйилган нурнинг интенсивлигини ўлчаш орқали аниқланади. Ёруғлик манбаи сифатида симоб спектрининг фақат яшил нурларини ўтказувчи светофилтр билан мосланган симоб чирोगи қўлланади.

Нур ёйиш усулининг бошқа усуллардан фарқи шуки, унда ўлчашлар тез амалга оширилади. Бу усул ўртача массавий молекуляр массани беради, чунки умумий лойқаланиш ҳар бир фракциянинг лойқаланиш йиғиндисидан иборат:

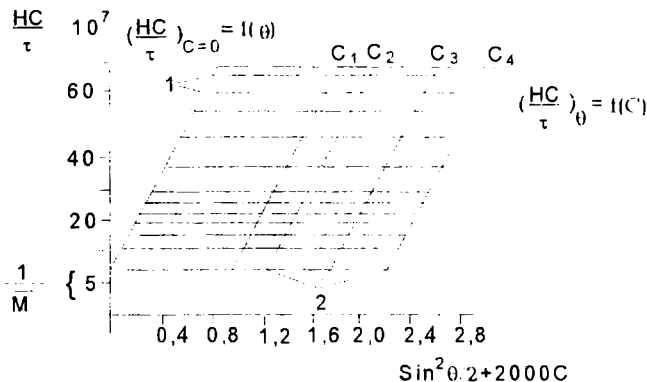
$$\tau = \sum_i \tau_i$$

бу ерда $\tau = HC\bar{M}$ ва $\tau_i = HC_i M_i$ (H – барча фракциялар учун бир хил бўлади). τ ва τ_i ларнинг қийматларини қўйсак

$$HC\bar{M} = H(C_1 M_1 + C_2 M_2 + \dots + C_i M_i) \quad \text{ёки}$$

$$\bar{M} = \frac{C_1}{C} M_1 + \frac{C_2}{C} M_2 + \dots + \frac{C_i}{C} M_i = f_1 M_1 + f_2 M_2 + \dots = \sum f_i M_i = M_{\text{W}}$$

бўлади.



5.4 – расм. Нур ёйиш ёрдамида олинган натижаларни экстраполяция қилиш учун қўлланадиган Б.Зимм диаграммаси (нитрат целлюлозанинг ацетондаги эритмаси), C ни 2000 марта ошириш чизма қурилишини осонлаштириш учун қилинган. 1 – ўзгармас θ ларда $c=0$ гача экстраполяция қилиш натижалари; 2 – ўзгармас C ларда $\theta=0$ гача экстраполяция қилиш натижалари.

Молекуляр массани диффузион усул билан аниқлаш. Макромолекулаларнинг эритмадаги диффузияси уларнинг ўлчамлари ва шакли билан бевосита боғланган. Диффузия коэффициентини D ва полимер зичлиги ρ ёрдамида молекуляр массани аниқлаш мумкин.

Тажрибада D ни аниқлашда тўсиқ орқали икки қисмга бўлинган ва ўзгармас ҳароратда ишлайдиган махсус идишдан (кювета) фойдаланилади. Аниқ вақтда ажратувчи тўсиқ олинади ва эритма билан эритувчи тўқнашиб ўзаро диффузия бошланади. D нинг қиймати қуйидаги тенглама орқали топилади:

$$D = \frac{X_1^2 - X_2^2}{4t \ln C_2 / C_1} \quad (5.17)$$

бу ерда C_1 ва C_2 лар c_1 ва c_2 масофалардаги полимер кон-
центрациялари ва τ -диффузия вақти. Молекуляр масса (M)
Эйнштейн тенгламаси орқали аниқланади:

$$\bar{M} = \frac{K' \rho}{D^3 (f/f_0)^3} \quad \text{бунда} \quad K' = \frac{R^3 T^3}{16 \pi^2 \eta^3 N_A^2} \quad (5.18)$$

бу ерда T – мутлоқ ҳарорат; η – муҳит қовушқоқлиги, r –
диффузияланаётган шарсимон заррача радиуси; N_A – Авогадро
доимийси, f/f_0 – асимметрия омили; D – диффузия коэффици-
енти (D_0 – текширилаётган полимер ўлчамга эга бўлган шар-
симон заррачанинг диффузияланиш коэффициенти), u асим-
метрик заррачалар суспензияларининг қовушқоқлик назария –
лари асосида ҳисоблаб топилади.

Ультрацентрифугалаш усули. Қаттиқ модда суспензияси
баланд цилиндрга солинганда, заррачалари муҳит қаршилигини
енгиб аста – секин идиш тубига чўка бошлайди. Седиментация
(чўкиш) тезлиги заррачаларнинг ўлчами ва шаклига, муҳит
билан осилиб турган заррачалар зичликларининг (ρ_0 ва ρ)
фарқига ва муҳит қовушқоқлиги (η) га боғлиқ. Стокс қонуни
бўйича сферик заррачаларнинг чўкиш тезлиги

$$\frac{dx}{dt} = \frac{2}{9} \frac{r^2 (\rho - \rho_0) g}{\eta} \quad \text{га тенг бўлади.}$$

бу ерда X – тушаётган заррачанинг τ – вақт ичида юриб
ўтган масофаси; g – оғирлик кучининг тезланиши.

Бу тенгламага асосан заррачанинг радиуси r – кичрайиши
билан $\frac{dx}{dt}$ камайиб боради. Агар суспензияларда чўкиш тезлиги

катта бўлиб ва у осон ўзгарса, майдароқ заррачаларга ўтганда
у шунчалик камайиб кетадики уни амалда аниқлаш жуда
қийин бўлади. Макромолекулалар ўлчамига тенг бўлган зар-
рачаларга бундай чўкиш учун кўп йиллар керак бўлар эди, бу
эса молекуляр массани амалда седиментация усули билан
аниқлаш мумкин эмаслигини кўрсатади. Аммо, агар муҳитнинг
қаршилиги чўкишига ягона тўсиқ бўлса, унда кичик заррачалар
ҳам маълум вақтдан кейин идиш тубига етиб боради. Лекин бу
ҳодиса кузатилмайди, чунки заррачалар ўлчами кичрайиши
билан Броун ҳаракатининг аҳамияти орта бошлайди, бу эса
заррачаларнинг дисперс фаза бўйича бир текисда тақсим –
ланишига олиб келади.

Полимер молекулалари чўкишини тезлаштириш учун ультрацентрифугадан фойдаланилади. Центрифугалаш жа – раёнида сферик заррачаларнинг седиментация тезлигини аниқлаш учун Стокс тенгламасидаги g – ни марказдан қочувчи тезланиш $\omega^2 x$ (ω – ротор айланишининг бурчак тезлиги, x – айланиш ўқигача бўлган масофа) билан алмаштириш лозим, чунки у g – дан фарқ қилиб X га боғлиқ бўлади. Демак, мак – ромолекуларнинг седиментация тезлиги уларнинг чўкиши билан ортиб боради:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{2}{9} \cdot r^2 (\rho - \rho_0) \omega^2 x = \frac{2}{9} \cdot r^2 \rho \left(1 - \frac{\rho_0}{\rho}\right) \omega^2 x \quad (5.19)$$

η – ни $f_0/6\pi r$ га (Стокс қонуни бўйича сферик заррачалар ишқаланиш коэффициенти $f_0/6\pi r$) алмаштириб, олинган ифодани Авогадро сонига бўлиб кўпайтирсак ва $M = \frac{4}{3} \pi r^3 \rho N_A$ лигини ҳисобга олсак қуйидаги тенглама келиб чиқади:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{M(1 - \frac{\rho_0}{\rho}) \omega^2 x}{f_0 N_A}$$

Носферик заррачалар учун $f = \frac{6\pi r \eta}{D} = \frac{RT}{N_A D}$ бўлганлиги учун

$f \cdot N_A = \frac{RT}{D}$ бўлади, натижада $\frac{dx}{dt} = \frac{M D (1 - \frac{\rho_0}{\rho}) \omega^2 x}{RT}$ ни ҳосил қиламиз.

Агар $\rho = \frac{1}{\bar{V}}$ деб тахмин қилсак (\bar{V} – парциал солиштирма ҳажм) ва $\frac{dx}{dt} = S \omega^2 x$ деб белгиласак, унда

$$M = \frac{RTS}{D(1 - \rho_0 \bar{V})} \quad (5.20)$$

бўлади.

Нолинчи концентрациягача экстраполяция қилиб олинган S – қиймат седиментация доимийси дейилади ва макромолекуларнинг эригмадаги ифодаловчиларидан бири бўлади. У чўкиш тезлигининг майдон кучланишига нисбатини кўрсатади ва

2 дан ($M=10000$) 200 гача ($M=10000000$) қийматларни қабул қила олади. ρ нинг молекуляр масса билан боғлиқлиги $\rho=K_S M^{1-b}$ тенглама билан ифодаланиши мумкин; бу ерда K_S —доимий сон, b —макромолекуланинг эритмадаги конформацион шакли билан боғлиқ бўлган ўзгармас катталиқ.

Ультрацентрифугада молекуляр массани фақат седиментация тезлиги орқали эмас, балки заррачаларнинг чўкиши ва қайта диффузияланиши жараёнларидаги мувозанат найтидаги (седиментация мувозанат) концентрациялар тақсимланишини ўрганиш йўли билан ҳам аниқлаш мумкин. Агар биринчи усулда диффузион жараёнларнинг аҳамияти унча катта бўлмаса, седиментация мувозанатда нисбатан кучсиз марказдан қочувчи майдонлар қўлланганлиги учун моддаларнинг седиментация ва диффузион кўчиш тезликлари бир—бирига яқин бўлади. Мувозанат пайтида бу тезликлар бир—бирига тенг бўлади ва эриган полимер модданинг кўчиши тўхтабди. Бу усулда молекуляр массани ҳисоблаш учун қуйидаги тенглама қўлланилади:

$$M = \frac{2RT \ln \frac{C_2}{C_1}}{\omega^2 (1 - \bar{V} \rho_0) (\chi_2^2 - \chi_1^2)} \quad (5.21)$$

Олинган ифодада диффузия коэффициентини қўлланмаганлиги заррачалар шаклини ҳисобга олмаслик имконини беради ва ундан ташқари олинган натижаларга солватланиш ҳам таъсир этмайди. Молекуляр массани бу усулда аниқлаш мувозанат ташкил топгандан сўнг айланаётган ротор ўқидан X_1 ва X_2 масофаларда C_1 ва C_2 концентрацияларни ўлчаш билан амалга оширилади. Ультрацентрифугадаги барча аниқлашлар жуда суюлтирилган эритмаларда, иложи борича "ёмон" эригувчи ва аралашининг критик ҳароратларига яқин ҳароратда олиб борилиши керак.

Вискозиметрия усули. Молекуляр массани аниқлаш учун, кўпинча вискозиметрик усул қўлланилади. Чизиқсимон макромолекулалар эритмаларда худди қаттиқ таёқчалардек ҳаракатланади, деб тахмин қилиб Штаудингер молекуляр массани аниқлаш учун қуйидаги тенгламани таклиф қилган:

$$\eta_{\text{сол}} = K_M \cdot C \cdot M \quad (5.22)$$

бу ерда $\eta_{\text{сол}}$ —солингирма қовушқоқлик; K_M —ўзгармас сон; C —полимернинг эритмадаги концентрацияси.

Тенгламадан кўриниб турибдики солиштирма қовушқоқлик полимер концентрацияси ва молекуляр массасига мутаносиб ва

$$\frac{\eta_{\text{сол}}}{C} = K_M \cdot M$$

Демак $\eta_{\text{сол}}/C$ концентрация ортиши билан ўзгармай қолиши ва $\eta_{\text{сол}}/C$ ни C билан боғланиш чизмаси C ўқига параллел бўлган тўғри чизиқдан иборат. Лекин $\eta_{\text{сол}}/C$ (келтирилган қовушқоқлик) концентрацияга боғлиқ бўлади ва жуда кичик молекуляр массалар учун (5.22) тенглама бажарилади. Шунинг учун амалда бир неча концентрациялардаги қовушқоқлик аниқланади ва $C \rightarrow 0$ гача экстраполяция қилиниб "қовушқоқлик ҳади" аниқланади: $[\eta] = \frac{\eta_{\text{сол}}}{C_{C \rightarrow 0}} = K_M \cdot M$ ва ундан молекуляр

массани аниқлаш учун фойдаланилади. Ҳатто занжирли полимер молекулалари букилмас таёқчалар сифатида ҳаракат қилади, деган Штаудингер тахмини маълум даражада тўғри бўлса ҳам, лекин букилувчан макромолекулалар учун бу тахмин бутунлай потўғридир, чунки улар жуда суюлтирилган эритмаларда ўрама шаклини қабул қилишга интилади. Шуни ҳам айтиб ўтиш жоизки, ички ишқаланиш фақат молекула ўлчамига боғлиқ бўлмай, балки унинг шаклига ҳам боғлиқдир. Шунинг учун Штаудингер тенгламасида солиштирма қовушқоқликни қовушқоқлик ҳадига алмаштирилиши (яъни, жуда ҳам суюлтирилган, умуман макромолекулалар орасида таъсирланиш бўлмаган эритмаларга ўтиш) ҳар қандай полимернинг молекуляр массасини ҳисоблашга керак бўлган аниқ тенгламага олиб келмайди. Ундан ташқари $[\eta]$ қиймат эритувчи сифатига, яъни "яхши" ёки "ёмон"лигига ҳам боғлиқ.

М.Хаггинс қовушқоқликнинг концентрацияга боғлиқлигини кўрсатувчи аниқроқ тенглама яратди:

$$\frac{\eta_{\text{сол}}}{C} = [\eta] + K'[\eta]^2 C \quad (5.23)$$

бу ерда K' –Хаггинс доимийси бўлиб, у полимер ва эритувчи орасидаги таъсирланишни ифодалайди ва айни система учун ўзгармас қиймат бўлади. У эритувчи табиатига боғлиқ бўлиб, молекуляр массага боғлиқ бўлмайди. Шуни ҳам айтиб ўтиш керакки, кўриниши бўйича Хаггинс тенгламаси осмотик босимнинг концентрацияга боғлиқлигини ифодаловчи тенгламага ўхшашдир:

$$\frac{\eta_{\text{сөл}}}{C} = [\eta] + K'[\eta]^2 \cdot C; \quad \frac{P}{C} = \frac{RT}{M_2} + \frac{RT}{M_1} \rho_1 (1_2 - \chi)C \quad (5.24.)$$

ёки умумий кўринишда $\eta_{\text{сөл}}/C = A + BC$; $P/C = A' + B'C$.

Иккала ҳолда ҳам тенгликнинг ўнг томонидаги биринчи ҳади ўзгармас қиймат бўлиб, полимернинг молекуляр массаси билан бевосита боғлиқдир; иккинчи ҳад эса эритувчи ораси — даги таъсирни ҳисобга олувчи қийматни ўз ичига олади. Жуда ҳам кўп эмпирик тенгламалар таклиф қилинган, уларнинг му — аллифлари Штаудингер тенгламаси камчилигини бартараф қилишга ҳаракат қилишган. Булардан энг кўп қўлланиладигани Штаудингернинг умумлашган Марк — Кун — Хаувинк тенгла — масидир:

$$[\eta] = K \cdot M^\alpha \quad (5.25)$$

Бу тенгламада макромолекуланинг ўралиш даражаси (занжир букилувчанлиги)га боғлиқ α қиймат бор. K — ҳар бир полимергомологик қатор ва берилган эритувчи учун ўзгармас катталиқ. Чизиксимон макромолекулалар учун $\alpha \approx 0$; букилувчан, шакли ўрамага яқин бўлган полимер молекулалари учун $\alpha \approx 0,5$ ва таёқчасимон, масалан, кучли зарядланган полиэлектролитлар учун $\alpha \approx 2$. α — эритувчи табиатига боғлиқ бўлиб "яхши" эри — тувчиларда 0,5 дан катта, "ёмон" эритувчида 0,5 дан кичик ва 0 — эритувчида 0,5 га тенг бўлади.

Полимерлар суолтирилган эритмаларининг қовушқоқлиги кўпинча капилляр вискозиметрларда V ҳажмли суоқликни ламинар оқиш вақти t орқали аниқланади. Пуазейль қонуни бўйича капиллярдаги ламинар оқим учун

$$[\eta] = \frac{\pi^4 p \cdot \tau}{8V \cdot \ell} \quad (5.26)$$

бу ерда p — босим; ℓ ва r — капиллярнинг узунлиги ва ра — диуси. Нисбий қовушқоқлик эса қуйидаги тенглама орқали топилади:

$$\eta_{\text{висб}} = \frac{t_1}{t_0} \quad (5.27)$$

бу ерда t_0 ва t_1 — эритувчи ва эритманинг капиллярдан оқиб ўтиш вақти. Келтирилган қовушқоқлик ва эритма концентра — цияси орасидаги муносабатдан $C=0$ гача экстраполяция қилиб характеристик қовушқоқлик $[\eta]$ топилади.

Полимер молекуляр массасини фақат вискозиметрик ўлчашлар орқали аниқлаш мумкин эмас, чунки Марк—Кун—Хаувинк тенгламаси ёрдамида ҳисоблаш учун $[\eta]$ дан ташқари K ва α ҳам маълум бўлиши керак. Бу қийматлар одатда аниқ полимергомологик қатор ва эритувчи учун бошқа бирорта, масалан осмометрик усул билан молекуляр масса топилиб, аниқланади. Агар буида яхшилаб фракцияларга ажратилган полимер намуналаридан фойдаланилса вискозиметрик усул билан аниқланган молекуляр масса осмометрик усул билан аниқланган билан бир хил бўлади (чунки монодисперс полимерлар учун барча ўртача молекуляр массалар тенгдир). Штаудингернинг умумлашган тенгламасини логарифмласак, $\lg[\eta] = \lg K + \alpha \lg M$ ифодани оламиш, у $\lg[\eta] - \lg[M]$ координатлардаги тўғри чизиқнинг математик ифодасидир. K ни $\lg[\eta]$ ўқидаги тўғри чизиқ ажратган кесмадан, α ни эса шу тўғри чизиқнинг тангенс бурчагидан топилади. Шу йўл билан топилган K ва α лардан кейинчалик айни шу система учун молекуляр массани вискозиметрик ўлчашлар ёрдамида аниқлашда фойдаланилади. Ана шундай текширишлар натижасида каучуксимон букилувчан полимерлар учун $\alpha=0,64-0,67$ қийматларни, қаттиқ целлюлоза молекулалари учун $\alpha=0,8$, нитрат целлюлоза молекулалари учун $\alpha=1,0$ топилган. Молекуляр масса камайиши билан макромолекуланинг ўралиш қобилияти ва α нинг қиймати бирга яқинлашиб боради. K нинг қиймати 10^{-1} атрофида бўлади. Демак, вискозиметрик ўлчашлар макромолекуланинг ўралиш даражаси ва конформацион шакли ҳақида ахборот бера олади.

Юқорида кўрсатилган қовушқоқлик қопулари фақат тармоқланмаган полимерлар учун қўлланиши мумкин.

Кимёвий усуллар. Бу усул макромолекула учларидаги функционал гуруҳлар (гидроксил, карбоксил, амин ва бошқалар) ни, инициаторларнинг нишонланган фрагментлари (пероксид, азобирикмалар ва бошқалар) ёки макромолекуладаги алоҳида атомлар (хлор, бром, олгингургурт ва бошқалар)ни аниқлашга асосланган.

Кимёвий усул асосан поликонденсатланиш ёки полибирикиш реакциялари орқали олинган чизиқли полимерларни таҳлил қилиш учун қўлланилади. Бу усулни радикал полимерла-

ниш орқали олинган полимерларни, улар макромолекулалари учларида таҳлил қилиш мумкин бўлган гуруҳлар, (масалан, нишонланган инициатор ёки занжир узатгичлар) бўлганда ҳам ишлатиш мумкин. Бунда занжир узилиш механизми ва моно— мерга занжир узатилиш имкониятларини ҳисобга олиш керак, чунки улар макромолекулага тўғри келувчи гуруҳлар сонини ва полимерни олиш ва тозалаш жараёнида занжир учларидаги гуруҳлар тавсифининг ўзгариш имкониятларига таъсир ўтқа— зади. Макромолекулалар учларидаги гуруҳлар улуши занжир— ларда кам бўлгани сабабли, уларни жуда аниқ усуллар ёрда— мида аниқланади. Уларни кимёвий ва физикавий (спектроскопик, калориметрик, радиометрик ва ҳ.к.) усуллар билан аниқланади. Полимернинг молекуляр массаси ортиши билан макромолекула учларидаги гуруҳларнинг занжирдаги улуши камайиб боради ва кимёвий усулнинг аниқлиги пасаяди. Кимёвий усул билан $\bar{M} \leq 5 \cdot 10^4$ бўлган молекуляр массани аниқлаш мумкин.

Занжир учларида гуруҳларнинг таҳлили асосида ўртача арифметик молекуляр массани қуйидаги формула воситасида аниқланади:

$$\bar{M}_n \leq 5 \cdot 10^4 \frac{xy}{z} \quad (5.28)$$

бунда x — битта занжирга тўғри келган гуруҳлар сони; y — занжир учларидаги гуруҳнинг молекуляр массаси; z — тажрибада топилган занжир учларидаги гуруҳлар миқдори.

Кимёвий усул ўртача арифметик молекуляр массанинг қийматини беради.

ПОЛИЭФИРЛАРНИНГ МОЛЕКУЛЯР МАССАСИНИ АНИҚЛАШ

Полиэфир макромолекулалари учларида карбоксил ва гид— оксил гуруҳлар тугади. Полиэфирларнинг молекуляр масса— сини кислота сони (К.С) ва гидроксил сони (Г.С) ни аниқлаш орқали қуйидаги формулалар воситасида топилади:

$$\bar{M}_n = \frac{56,11 \cdot 1000}{\text{К.С.}} \quad (5.29)$$

$$\bar{M}_n = \frac{56,11 \cdot 1000}{\text{Г.С.}} \quad (5.30)$$

Полиэфирда учларида иккита карбоксил ёки иккита гид–роксил гуруҳ тутган маълум миқдордаги макромолекулалар–нинг бўлиши молекуляр массани ҳисоблашда хатоликка олиб келиши мумкин. Шунинг учун молекуляр массанинг аниқ қийматларини топиш мақсадида макромолекула учларидаги иккала гуруҳнинг миқдори аниқланади. Молекуляр массани қуйидаги формула билан ҳисобланади:

$$\overline{M}_n = \frac{56,11 \cdot 2 \cdot 1000}{K.C.+Г.C.} \quad (5.31)$$

ПОЛИАМИДЛАРНИНГ МОЛЕКУЛЯР МАССАСИНИ АНИҚЛАШ

Полиамидлар макрозанжири учларида амин ва карбоксил гуруҳлар тутади. Полиамидлар молекуляр массаси ана шу гу–руҳларни аниқлаш орқали топилади.

$$\overline{M}_n = \frac{36,5 \cdot 1000}{A.C.} \quad (5.32)$$

$$\overline{M}_n = \frac{56,11 \cdot 1000}{K.C.} \quad (5.33)$$

Биттадан гуруҳ тутган полимер молекуляр массасини аниқлашдаги хатоликларни минимумга келтириш учун ҳисоб–лашни учлардаги иккита гуруҳни ҳисобга олиб амалга ошири–лади. Агар амин сони 1 г полимерга тўғри келган КОН мг ла–рида ифодаланган бўлса молекуляр масса қуйидаги формула билан ҳисобланади:

$$\overline{M}_n = \frac{56,11 \cdot 2 \cdot 1000}{A.C.+K.C.} \quad (5.34)$$

ЭПОКСИД СМОЛАЛАР МОЛЕКУЛЯР МАССАСИНИ АНИҚЛАШ

Эпоксид смолалар макромолекулалари учларида эпоксид гуруҳлар бўлади. Чизиқсимон эпоксид смоланинг молекуляр массасини эпоксид гуруҳлар таркибига (Э) кўра ҳисобланади:

$$\overline{M}_n = \frac{43 \cdot 2 \cdot 1000}{Э} \quad (5.35)$$

Гель–фильтрация ёки гель–хроматография усули. Гель–хроматография усулида махсус колонкалар (одатда улар занг–ламайдиган пўлатдан тайёрланган бўлади) ҳар хил суяқ–лиқларда яхши бўкадиган тикилган полимер ивиқлар билан

тўлдирилган бўлади. Сувли эритмаларда ишлаш учун сефа – декс – С (эпихлоргидрин билан тикилган декстран), биогель – Р (бис – метилен – диметакриламид билан тикилган полиакриламид), сферон – Р (диметакрилат – этиленгликол билан тикилган полиоксиэтилметакрилат), органик эритмалар учун сефадекс – LII, стиратель (дивинилбензол билан тикилган полистирол) ва махсус тайёрланган ғовак шишалар қўлланади.

Юқоримолекуляр бирикманинг молекуляр массасини аниқлаш учун, у эритилади ва эритмаси ивиқ тўлдирилган колонкага юборилади. Сўнг бу колонка эритувчи билан ювилади. Полимер молекуляр массасининг катталигига қараб ивиқнинг ғовакларида тақсимланади. Молекуляр массаси катта бўлган полимер колонкадан оддироқ ювилиб чиқади. Молекуляр массани ҳисоблаш учун Мур тенгласидан фойдаланилади:

$$V = C_1 - C_2 I g M \quad (5.36)$$

бу ерда V – макромолекуланинг колонкадан ювилиб чиққан ҳажми, C_1 ва C_2 – лар макромолекула ва эритувчи табиатига боғлиқ бўлган катталиклар. C_1 ва C_2 ларни аниқлаш учун қўлланаётган колонка даражаланади (калибровкаланади), яъни қўлланаётган полимернинг молекуляр массаси аниқ бўлган 7 – 8 та фракцияси колонкадан ювиб чиқарилади ва уларнинг чиқиш ҳажми аниқланади. Сўнгра $V - I g M$ координатларда график чизилиб C_1 ва C_2 ларнинг қиймати аниқланади (C_1 – эгри чизиқ билан ордината ўқининг кесишган қисми, C_2 – эса эгри чизиқ ҳосил қилган бурчак тангенсига тенг бўлади).

ПОЛИМЕРЛАРНИНГ МОЛЕКУЛЯР МАССАЛАРИНИ АНИҚЛАШНИНГ БОШҚА УСУЛАРИ

Юқоримолекуляр массани аниқлаш учун берилган усуллар асосан полимер эритмасининг у ёки бу хусусиятини текширишга асосланган. Лекин ҳар доим ҳам полимерни эритиш учун қулай эритувчи танлаш имконияти бўлавермайди ёки полимер умуман эримаслиги мумкин. Бундай ҳолларда макромолекула узунлигига боғлиқ бўлган ҳар қандай физикавий хоссалардан фойдаланиш мумкин.

а) Чизиқсимон аморф полимерларнинг молекуляр массасини уларнинг оқувчанлик ҳарорати орқали аниқлаш. Полиизобутилен асосида олиб борилган тажрибалар шуни кўрсатадики, полимерларнинг оқувчанлик ҳарорати T_f молекуляр масса ортини билан тез ортади, шишаланиш ҳарорати T_g эса ўзгар –

майди. Полимерланиш даражаси ва ҳароратлар фарқи $T_f - T_g$ орасида жуда оддий муносабат бор

$$\lg \bar{P} = A + B \frac{T_f - T_g}{C + (T_f - T_g)} \quad (5.37)$$

бу ерда \bar{P} – полимерланиш даражаси; A, B, C – лар берилган полимергомологик қатор учун мос келадиган ўзгармас катта – ликлардир.

б) *Полимерлар молекуляр массасини уларнинг суяқлан – малари қовушқоқлиги ёрдамида аниқлаш.* Бу усул полимер суяқланмаларининг қовушқоқлиги ва полимерланиш даражаси орасидаги боғланишга асосланган:

$$\lg \eta = 6.40 + \frac{1897}{T} + 0.176 + \sqrt{\bar{P}_w} \quad (5.38)$$

бу ерда η – суяқланма қовушқоқлиги; T – мутлоқ ҳарорат; \bar{P}_w – полимерланиш даражаси.

Бу тенглама полиэфирлар учун тоңилган. Бошқа полимер – лар учун ҳам шундай боғланишларни аниқлаш мумкин.

5.2. ПОЛИМЕР ЗАНЖИРЛАРИНИНГ БУКИЛУВЧАНЛИГИНИ ТЕР – МОДИНАМИК УСУЛЛАР БИЛАН АНИҚЛАШ

Полимерларнинг механик ва термодинамик хоссаларини белгилаб берувчи асосий омиллардан бири макромолекула – ларнинг букилувчанлигидир. Шунинг учун макромолекула – ларнинг букилувчанлигини аниқлаш полимер моддалар хосса – ларини оддиндан бошқариш имкониятини яратиб беради.

Полимер занжирининг термодинамик букилувчанлигини икки хил йўл билан баҳолаш мумкин:

1. Аралашиш энтропиясини ҳисоблаш орқали. Унинг қий – мати эриётган полимер букилувчанлигининг катта – кичик – лигига узвий боғлиқ бўлади.

2. Полимер эритмалари буғ босимининг камайиши ҳисобига (Рауль қонуни асосида). Буғ босимининг нисбий пасайишини аниқлаб, эритмани идеал эритма деб ҳисоблаб туриб, полимер сегментининг молекуляр массасини аниқлаш мумкин.

5.3. ПОЛИМЕРЛАРНИ ФРАКЦИЯЛАШ

Полимерланиш ва поликонденсатланиш жараёнида ҳосил бўлаётган макромолекулаларнинг узунлиги ҳар хил бўлади, яъни полимергомологик қатор ҳосил бўлади. Полимергомо – логларнинг кимёвий таркиблари бир хил бўлади, занжирла –

рининг тузиллини (чизиқли ёки тармоқланган ва ҳоказолар) ўқшаш бўлади. Бошқача қилиб айтганда, полимерлар молекуляр массалари бўйича полидисперс бўлади.

Юқори молекуляр бирикмаларнинг полидисперслиги полимерларнинг бўкиши ва эришга, улар эритмаларининг хоссаларига, физик-механик ва бошқа хоссаларига таъсир этади. Шунинг учун полидисперсликни аниқлаш, тартибга солиш жуда ҳам катта амалий аҳамиятга эга.

Одатда полидисперсликни аниқлаш учун полимерлар фракцияланади. Фракциялаш деб полимерни ташкил этган ҳар хил узунликдаги полимергомологларга ажратишга айтилади. Фракциялаш усуллари полимерларнинг эрувчанлигига, уларнинг эритмалари хоссаларига асослангандир.

Ажратиш йўлига қараб фракциялашнинг асосий усуллари қуйидаги гуруҳларга бўлиш мумкин (жадвал 1). Лабораторияда ҳар хил усуллардан фойдаланилади. масалан, чўктириб ажратиш, экстракциялаш ва ҳоказолар.

Чўктириш йўли билан ажратишда полимер намунаси суюқликда эритилади. Ҳосил бўлган бир жинсли тиниқ эритмани аралаштириб туриб аста-секин барқарор лойқа ҳосил бўлгунча чўктирувчи қўшилади. Бу ҳолда бир-биридан яққол чегара сирти билан ажралиб турган иккита фаза (қатлам) ҳосил бўлади. Фазалардан бири муҳитнинг эритувчилик қобилиятининг йўқолиши ҳисобига чўкмага тушган энг юқори молекуляр фракциялардан ташкил топган бўлади. Бу фаза, юқори молекуляр фракция бўкиши мумкин бўлган, эритувчи ва чўктирувчи аралашмасидан оз миқдор тутати. Иккинчи фаза – қолган полимер фракцияларининг эритмасидир.

Жадвал 1.

Полимерларни фракциялаш усуллариининг умумий асослари

№	Усул	Фракцияларга ажратиш сабаблари
1	2	3
1	Чўктириб ажратиш а) чўктирувчи қўшиш билан чўктириш; б) эритувчини буғлатиш; в) ҳароратни пасайтириш	Эрувчанлик молекуляр масса ортини билан камайиб боради ва молекуляр массаси юқори бўлган фракция биринчи ажралади.

1	2	3
2	Эритиб ажратиш а) ҳароратни ўзгартириш йўли билан; б) диффузия тезлиги бўйича	Эрувчанлик ва диффузия тезлиги молекуляр масса ортиши билан камаяди. Молекуляр массаси энг кичик бўлган фракциялар биринчи ажралади.
3	Иккита аралашмайдиган суюқлик орасида тақсимланиш	Тақсимлаиш коэффициенти молекуляр массага боғлиқ.
4	Адсорбцион хроматография	Катта молекулалар яхшироқ адсорбланади.
5	Ультрафилтрация.	Элап самарасига асосланган.
6	Ультрацентрифугалаш.	Седиментация тезлиги молекуляр массаси ортиши билан ортади.
7	Турбидиметрик титрлаш.	Чўкиш оstonаси молекуляр масса ва концентрацияга боғлиқ.
8	Термодиффузия.	Диффузия ва термодиффузия коэффициентларининг нисбатлари молекуляр массага боғлиқ.

Қатламлар бир-биридан ажратилгандан сўнг иккинчи қатламга яна лойқа ҳосил бўлгунча чўктирувчи қўшилади. Бу бир неча марта қайтарилди ва натижада бир нечта (одатда 8—12) бўккан, молекуляр массаси ҳар хил бўлган полимер фракциялари олинади. Уларнинг ҳар бири яна эритувчида эритилиб кўп миқдор чўктирувчида чўктирилиб тозаланади, вакуумда қурилади сўнгра масса улушлари тортиб аниқланади.

Эритиш йўли билан фракциялашда полимер намунаси кетма-кет эритувчи ва чўктирувчи ҳар хил нисбатда олинган аралашмаси билан ишланади. Аралашма тайёрлашда чўктирувчи миқдори камайтириб борилди. Биринчи аралашма кўп миқдорда чўктирувчи тутанлиги учун унда фақат қуйимолскуляр полимер фракциялари эрийди. Эритма қуйиб олингач қолган полимер чўктирувчи камроқ бўлган аралашма билан ишланади. Бу аралашмада молекуляр массаси аввалгидан каттароқ бўлган фракция эрийди; эритма яна ажратиб олинади ва қолган полимер кейинги таркибдаги аралашма билан ишланади ва ҳоказо. Охириги аралашмаларда чўктирувчи кам бўлганлиги учун энг юқори молекуляр массага эга бўлган фракциялар эрийди. Шундай қилиб қатор полимер эритмалари

олинади ва полимер эритмадан чўктириб ажратилади. Чўктириш учун эритмани аралаштириб туриб катта миқдорда чўктирувчи қўшилади ва ҳосил бўлган чўкма ажратиб олиниб ва куумда қуритилади.

Кўрилган усуллардан ҳар бирининг афзал ва камчилик томонлари бор. Чўктириш билан фракцияланнинг асосий камчиликларидан бири, чўкиш жараёнида бонқа молекуляр массали фракцияларнинг механик равишда аралашиб чўкишидир. Эритиш усули бу камчиликлардан ҳоли, лекин бу усул жуда узоқ вақтни талаб қилади, чунки полимерни эритувчига диффузияланиш тезлиги жуда ҳам кам.

Молекуляр—массавий тақсимланишни ифодалаш учун массалар тақсимланишининг турли хил функцияларидан фойдаланилади.

НАЗОРАТ УЧУН САВОЛАР

1. Полимерларнинг молекуляр массаси қуйимолекуляр модданинг молекуляр массасидан қандай фарқланади?
2. Полимерларнинг ўртача вазний молекуляр массаси қандай топилади?
3. Полимернинг ўртача арифметик молекуляр массаси қандай аниқланади?
4. Полимернинг ўртача қовушқоқли молекуляр массаси қандай аниқланади?
5. Полимернинг полидисперслиги нима ва у сифат ҳамда миқдорий жиҳатдан қандай тавсифланади?
6. Полимер молекуляр массасини аниқлашнинг қандай усуллари бор?

АДАБИЁТЛАР

1. **Шур А.М.** Высокомолекулярные соединения. М.: Высшая школа, 1981.
2. **Тагер А.А.** Физикохимия полимеров. 3—е изд., перераб. и доп. М.: Химия, 1978.
3. **Рафиков С.Р., Павлова С.А., Твердохлебова И.И.** Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений. М.: Изд. АН СССР, 1963.
4. Практикум по высокомолекулярным соединениям. Под. ред. В.А.Кабанова. М.: Химия, 1985.
5. **Мусаев У.Н., Бабаев Т.М., Хақимжанов Б.Ш.** Полимерларнинг физик—кимёси. Тошкент, Университет, 1994.

АМАЛИЙ МАШҒУЛОТЛАР

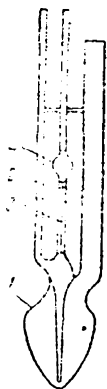
5.1-иш. Полимерларнинг молекуляр массасини вискозиметрик усул билан аниқлаш

Ишнинг мақсади: Турли хил концентрацияли полимер эритмалари қовушқоқлигини аниқлаб, молекуляр массани ҳисоблаш.

Реактивлар: полиакриламид, поливинилпирролидон, полистирол, полиметилметакрилат ёки бошқа полимерлар (ўқитувчи томонидан берилади) ни 0,2 г/100 мл концентрацияли эритмалари.

Жиҳозлар: термостат, модификацияланган Уббелоде вискозиметри (расм 5.5), секундомер, пипетка, (10 мл ли), резина найча, резина нок.

Ишнинг бажарилиши: Ишнинг бажарилиши учун полимер, эритувчи ва харорат китобнинг илова қисмида келтирилган жадвалга асосан танланади. Бу жадвалда тажриба шароити учун Марк-Кун-Хаувинк тенгмасининг К ва α қийматлари ҳам келтирилган.



Расм – 5.5. Вискозиметр.

Аввало тоза қурилган вискозиметрга (1) эритувчи қуйилади ва 4 шарчанинг юқори қисмигача, 2 найча беркитилиб турган холда, резина нок билан кўтарилади. 2-найчанинг огзи очилганда эритувчи шарчадан вискозиметрнинг пастки қисмига оқиб туша бошлайди. Шарчанинг тепасига қўйилган белгидан то капиллярнинг юқори қисмидан оқиб ўтиш вақти 3-4 марта секундомер ёрдамида ўлча-нади. Шундан сўнг тоза, қурилган вискозиметрга биринчи эритма қуйилади. Эритманинг ҳажми (одатда 7-8 мл) вискозиметрнинг капилляр, юқори ва пастки шарчаларининг тўлишига етарли бўлиши керак. Полимер эритмаси пипетка орқали аниқ ўлча-ниши лозим.

Биринчи қуйилган эритмани ҳам худди эритувчи билан ишланган тартибда вискозиметр шарчасидан ўтиш даври ўлчанади. Полимер эритмаларини суюлтириш шу вискозиметр —

нинг ўзида бажарилади. Бунинг учун дастлаб олинган эрит-
манинг устига тенг ҳажмда пипетка орқали эритувчи қуйилади,
15–20 дақиқа эритмани мувозанатга келгунча ва унинг харо-
рати термостат хароратига тенглашгунча кутиб турилади.
Эритмани суюлтириш камида 3 марта амалга оширилади.
Эритманинг ҳар бир концентрациясида бажариладиган ишлар
худди юқорида баён этилганидек бажарилади. Олинган нати-
жалар қуйидаги жадвалга ёзилади:

Жадвал

N	Эрит- манинг кон- цен- тра- цияси	тоза эри- тувчи- нинг оқини вақти, сек, τ_0	эрит- манинг оқини вақти, сек, τ_1	$\eta_{\text{чисб}} = \frac{t_1}{t_0}$	$\eta_{\text{сст}} = \frac{t_1}{t_0} - 1$	$\eta_{\text{кел}} = \frac{\eta_{\text{сст}}}{C}$

Тошпирик: Олинган натижалардан $\eta_{\text{кел}}$ қовушқоқликнинг
концентрацияга боғлиқлик графити чизилади. Графикдан ха-
рактеристик қовушқоқлик топилади ва Марк–Кун–Хаувинк
тенгламаси $[\eta]=KM^{\alpha}$ дан фойдаланиб полимернинг молекуляр
массаси ҳисобланади. K ва α ларнинг қийматлари иловада
келтирилган жадвалдан олинади.

5.2.–иш. Макромолекуланинг бўқиш коэффициентини аниқлаш

Ишнинг мақсади: Полимер запжирининг қўзғалмаган ўл-
чамлариши, полистирол макромолекулаларининг яхши эри-
тувчида бўқиш коэффициентини ва макромолекуланинг ста-
тистик сегменти ўлчамини аниқлаш.

Реактивлар: 0,5 г/дл концентрацияли полистирол фракция –
ларининг циклогексанли эритмалари.

Жиҳозлар: T–16 хиладаги термостат, Уббелодде вискози-
метр, секундомер, резина нок, 10 мл ли пипетка (2 дона),
магнитли аралаштиргич.

Ишнинг бажарилиши: Ушбу ишда циклогександаги поли-
стирол эритмасининг характеристик қовушқоқлигини θ -
хароратда (полистирол – циклогексан системаси учун 34⁰C) ва
44⁰C да аниқлаш. Ҳар иккала ҳароратда тоза эритувчи ва ундан
кейин полимер эритмасининг оқини вақтини ўлчанади. Бунинг
учун хона ҳароратида бир–бирдан ажралиб қаватланиб

қоладиган полистирол ва циклогексан аралашмасини магнитли аралаштиргичда қиздириб туриб эритма ҳолига келтирилади.

Ишни Уббеллоде вискозиметрида амалга оширилади. Вискозиметрни термостатга (34⁰С) ўрнатиб ундаги тоза эритувчининг оқиш вақтини камида 3 марта ўлчанади. Бунда секундомерда ўлчанган вақт 0,4 секунддан кўнга фарқ қилмаслиги керак. Вискозиметрдаги эритувчини тўкиб ташлаб уни қуриқтиб полимер эритмасидан 7 мл қуйилади ва унинг ҳам капиллярдан оқиб ўтиш вақтини ўлчанади. Эритмани суюлтиришни бево-сита вискозиметрнинг ўзида аввал 7, кейин 14 ва охириги суюлтиришда 28 мл тоза эритувчи қўшиб амалга оширамыз, ва ҳар суюлтиришдан сўнг эритманинг оқиш вақти аниқланади.

Олинган натижаларни жадвалга ёзилади. Ҳар бир ҳарорат учун алоҳида жадвал тузилади.

Жадвал

Эритма ҳажми, мл	Эритма концен-трацияси, г/дл	Эрит-манинг оқиш вақти, сек	$\eta_{\text{нис}} = \frac{t}{t_0}$	$\eta_{\text{сол}} = \frac{t - t_0}{t_0}$	$\eta_{\text{кел}} = \frac{\eta_{\text{сол}}}{c}$

Натижаларни ҳисоблаш. Олинган натижалар асосида келтирилган қовушқоқликнинг эритма концен-трациясига боғлиқлик графигини иккала ҳарорат (34 ва 44⁰С) учун чизилади ва ҳосил бўлган тўғри чизиқларни ордината ўқиғача давом эттириб характеристик қовушқоқликни ҳар бир ҳарорат учун топилади. Полистирол қўзғалмаган макромолекуласининг ўлчамини қуйидаги формула орқали ҳисоблаймиз:

$$[\eta]_0 = \Phi \cdot \frac{(\bar{h}^2)^{3/2}}{M}$$

бунда \bar{h}^2 — занжир учлари орасидаги ўртача квадратик масофа; Φ — доимий қиймат, 2,84·10²³; M — мономер звеносининг молекуляр массаси.

Полистирол макромолекулалари ўрамасининг яхши эри-тувчидаги (44⁰С да циклогександа) бўкиш коэффициентини

$$\alpha = \left(\frac{[\eta]}{[\eta]_0} \right)^{1/3}$$

орқали аниқланади.

Полистирол статистик сегментининг ўлчами, карбозан – жирли винил полимерлар учун C – C боғининг узунлиги 0,154 нм ва валент бурчаги $\vartheta = 109,5^\circ$ ($\sin V/2 = 0,816$) эканлигини ҳисобга олган ҳолда қуйидаги формула ёрдамида ҳисобланади:

$$b = \frac{\bar{h}_0^2}{n \cdot l \cdot \sin \vartheta / 2}$$

Булар асосида сегментдаги мономер звенолари сонини ҳи – соблаш мумкин:

$$n_s = \frac{b}{2l \cdot \sin \vartheta / 2}$$

Олинган натижаларни жадвалга ёзилади:

$(\bar{h}^2)_0^{1/2}$, нм	α_{44}^0	b, нм	n_s

Тошшириқ. Ҳароратнинг эритувчи сифатига ва макромоле – кула ўлчамларига таъсирини; полимернинг статистик сегменти ва унинг ўлчами нималарга боғлиқ эканлигини тушунтиринг.

5.3–иш. Марк–Кун–Хаувинк тенгламасидаги K ва α параметрларини аниқлаш

Ишнинг мақсади: Полистирол – циклогексан системаси учун 34°C да Марк – Кун – Хаувинк тенгламасидаги K ва α доимий – ларни аниқлаш.

Реактивлар: циклогексан ва концентрацияси 0,5 г/дл бўлган полистирол 3 та фракциясининг циклогександаги эритмалари.

Жиҳозлар: T–16 хилидаги термостат, Уббелодде вискози – метри, секундомер, резина нок, 10 мл.ли пипетка (2 дона), магнитли аралаштиргич.

Ишнинг бажарилиши: 5.1 – ишда кўрсатилган усул билан полистиролнинг 3 та фракцияси характеристик қовушқоқ – лигини 34°C да аниқланади. Хона ҳароратида полистирол ва циклогексан аралашмаси қаватларга ажралиб қолиши сабабли уни қиздириб магнитли аралаштиргич ёрдамида аралаштириб эритма ҳолига келтирилади.

Ўлчаш ишларини Уббелоденинг капилляр вискозиметрида амалга оширилади (5.1–ишга қаранг). Натижаларни ёзиш шакли ҳам худди 5.1–дагидек. Келтирилган қовушқоқликнинг

концентрацияга боғлиқлик графиги чизилади ва ундан полистирол 3 та фракцияси учун характеристик қовушқоқлик топилади. Молекуляр масса ва характеристик қовушқоқликни билган ҳолда $\lg[\eta]$ нинг $\lg M$ га боғлиқлик графиги чизилади. Ундан фойдаланиб $\lg[\eta] = \lg K + \alpha \lg M$ тенгласидаги K ва α аниқланади.

Натижалар қуйидаги жадвалга ёзилади:

Фракцияларнинг молекуляр массаси	$\lg M$	$\lg[\eta]$	K	α

Тошчирик: эритмадаги полистирол макромолекуласининг шакли ҳақида хулоса қилинг; полистиролнинг ҳамма фракциялари учун қўзғалмаган ўлчамлар ва сегментни ҳисобланг (5.1–ишга қаранг); полимер молекуляр массаси билан сегментнинг ўлчами орасида боғлиқлик бор ёки йўқлигини тунтиринг.

5.4–иш. Ультрабинафша нур билан нурлантирилган полимернинг молекуляр массасини аниқлаш

Ишнинг мақсади: Полиметилметакрилат эритмасини ультрабинафша нур билан нурлантириб, унинг молекуляр массасини аниқлаш.

Рсактивлар: полиметилметакрилатнинг 0,5 г/дл концентрацияли хлороформдаги эритмаси, хлороформ.

Жиҳозлар: Т–16 хилидаги термостат, Уббелоде вискозиметри, симоб–кварц чироғи, секундомер, резина пок, 10 мл.ли пипетка, 10 мл.ли ўлчов цилиндри, кварц пробирка.

Ишнинг бажарилиши: Ўлчов ишлари 25⁰С да Уббелоде вискозиметрида бажарилади (5.1–ишга қаранг). Аввал нурлантирилмаган полимер эритмасининг характеристик қовушқоқлиги 5.1–ишда кўрсатилганидек аниқланади. Ўша эритмадан кварц пробиркага 8 мл қуйилиб ультрабинафша нур билан нурлантирилади. Нурлатиш вақти ўқитувчи томонидан белгиланади (10–30 мин.). Нурлатилган эритмадаги полимер характеристик қовушқоқлигини аниқланади. Натижалар 5.1–ишдаги жадвал шаклида ёзилади.

Натижаларни ҳисоблаш. Нурлантирилмаган ва нурлантирилган полимер эритмалари келтирилган қовушқоқлигининг

концентрацияга боғлиқлик графигини ($\eta_{\text{кел}} = f(C)$) чизилади. Экстраполяция йўли билан характеристик қовушқоқлик ҳар икки эритма учун аниқланади. Нурлантирилмаган ва нурлан-тирилган эритмалардаги полиметилметакрилатнинг молекуляр массасалари $[\eta] = KM^a$ формуласи ёрдамида ҳисобланади. По-лиметилметакрилат – хлороформ системаси учун 25°C да $K = 0,48 \cdot 10^{-4}$ ва $a=0,80$.

Тошширик. Полимер молекуляр массасининг ўзгариш са – бабларини тушунтиринг ва нурлантиришда содир бўладиган реакциялар тенгламаларини ёзинг.

5.5–иш. Полимер макромолекулаларининг полидис-перслигини вискозиметрик усулда баҳолаш

Ишнинг мақсади: Полистирол молекуляр массасини яхши ва ёмон эритувчиларда аниқлаш ҳамда полимер полидисперс – лик даражасини баҳолаш.

Реактивлар: полистиролнинг толуолдаги 1 г/дл концен-трация эритмаси, толуол, этанол.

Жиҳозлар: Т–16 хилидаги термостат, Уббелодде вискози – метри, секундомер, резина нок, 10 мл.ли пипетка, 50 мл.ли ясси тагли қолба.

Ишнинг бажарилиши: Яхши эритувчи сифатида толуол, ёмон эритувчи сифатида эса таркибида 25 ҳаж.% этанол туган толуол – этанол аралашмаси ишлатилади. Ўлчамлар 25°C да Уббелодде вискозиметрида бажарилади (5.1 – ишга қаранг). Дастлаб полистиролнинг яхши эритувчидаги характеристик қовушқоқлиги аниқланади.

Ёмон эритувчида полистирол эритмасини тайёрлаш учун полистиролнинг толуолдаги 5 мл эритмасига ($C=1$ г/дл) 2,5 мл толуол ва 2,5 мл этанол қўшилади. Эритма тиниқ қолиши учун этанолни эритмага аралаштириб туриб аста – секинлик билан қўпилади. Натижада полистиролнинг толуол ва этанол ара – лашмасидаги 10 мл эритмаси ($C=0,5$ г/дл) ҳосил бўлади. Ўл – чашларни бажариш вақтида суюлтириш учун 30 мл толуол ва 10 мл этанолдан иборат аралашма тайёрлаб олинади. Сўнгра ёмон эритувчидаги полистирол эритмасининг характеристик қовушқоқлиги аниқланади. Натижаларни 5.1 – ишдагидек жад – валга ёзилади.

Натижаларни ҳисоблаш. Полистиролнинг яхши ва ёмон эритмалари учун $\eta_{\text{кел}} = f(C)$ боғлиқлик графиги чизилади. Ҳо –

сил бўлган тўғри чизиқларни нолишчи концентрациягача экстраполяция қилиб характеристик қовушқоқлик қиймати топилади ва яхши, ёмон эритувчиларда полистиролнинг молекуляр массалари (\overline{M}_{η_1} ва \overline{M}_{η_2}) ҳисобланади. Молекуляр массаларни $[\eta] = KM^\alpha$ формуласи ёрдамида ҳисобланади. Бунда K ва α доимийларининг қийматлари 5.2–жадвалидан олинади.

5.2–жадвал.

Марк – Кун – Хаувинк тенгламаси доимийлари

Полимер – эритувчи системаси	$K \cdot 10^{-4}$	α	$T, ^\circ C$
Полистирол – толуол	1,18	0,72	25
Полистирол – толуол (75%) + этанол (25%)	10,80	0,50	25

Яхши ва ёмон эритувчиларда топилган молекуляр массалар қийматларининг нисбати ҳисобланади.

Полимер – эритувчи	$[\eta]$	\overline{M}_η	$\overline{M}_{\eta_1}/\overline{M}_{\eta_2}$

Топшириқ. Полимер эритмаси қовушқоқлигига эритувчи сифатининг таъсирини тушунтиринг.

5.6–иш. Полимер макромолекулалари пойдис–перслигини турбидиметрик титрлаш усули билан баҳолаш

Ишнинг мақсади: Полимер эритмаларининг турбидиметрик титрлаш интеграл ва дифференциал эгри чизиқларини олиш.

Реактивлар: полиметилметакрилатнинг ацетондаги 0,01% ли эритмаси, ацетон, сув.

Ўқиҳозлар: фотозлектрик колориметр (ФЭК), 18x50 мм 3 дона қювета, магнитли аралаштиргич, 25 млли бюретка, 50 мл – ли ясси тагли колба.

Ишнинг бажарилиши: Полиметилметакрилатнинг ацетонли эритмасини чўктирувчи (сув) ёрдамида турбидиметрик титрлаш хона ҳароратида ФЭК да бажарилади. Дастлаб қўпол титрлаш амалга оширилади. Бунинг учун ясси тагли колбага 15 мл полиметилметакрилатнинг ацетонли эритмасидан қуйиб магнитли

аралаштиргичнинг таёқчаси туширилади ва колбани магнитли аралаштиргич устига қўйиб эритмада сезилар – сезилмас лойқа ҳосил бўлгунча сув билан титрланади. Титрлашга сарф бўлган чўктирувчининг ҳажмини аниқланади.

Шундан сўнг кюветада аниқ титрлаш ўтказилади. Кюветага полимер эритмасидан 15 мл қўйиб, эритмага магнитли ара – лаштиргич таёқчаси туширилади ва тўхтовсиз аралаштириб туриб кюветага тезлик билан сув қўшилади (бунда қўшилган сув қўпол титрлашдагига қараганда 2 мл кам бўлиши керак). Бошқа иккита кюветага тоза эритувчи қўйилади. Бунда кю – веталарнинг нур ўтаётган деворлари тоза бўлишига алоҳида аҳамият бериш керак. Кюветаларни ФЭК нинг махсус қисмига жойлаштириб полимер эритмасининг оптик зичлиги ўлчанади. Сўнгра эритмали кюветани магнитли аралаштиргичга қўйиб аста – секинлик билан чўктирувчи қўшиб бориб титрлаш давом эттирилади. Ҳар 0,3 мл чўктирувчи қўшгандан сўнг эритманинг оптик зичлиги ўлчанади. Бу оптик зичлик ўзгармай қолгунча давом эттирилади. Натижалар жадвалга ёзиб борилади.

Натижаларни ёзиш шакли:

Текширилаётган система:

Эритманинг дастлабки концентрацияси ва ҳажми:

Қўпол титрлашга сарфланган чўктирувчининг ҳажми:

Шартли белгилар: V – қўшилган чўктирувчининг ҳажми; D – полимер эритмасининг оптик зичлиги; D_0 – чўкиш бў – сағасигача бўлган оптик зичлик, яъни эритмадан полимер аж – ралиб чиқиши бошлангунча бўлган тиниқ эритманинг оптик зичлиги; γ – чўктирувчининг ҳажмий қисми; D_1 – полимер аж – раб чиққандаги эритманинг оптик зичлиги; D_2 – эритмани чўктирувчи билан суюлтирилганда киритилган тузатмали оптик зичлиги.

V	$\gamma = \frac{V}{V_0 + V}$	$1 - \gamma$	D	$D_1 = D - D_0$	$D_2 = \frac{D_1}{1 - \gamma}$

Натижаларни ҳисоблаш. Абсцисса ўқига γ нинг, ордината ўқига эса D_2 нинг қийматларини қўйиб турбидиметрик титр – лашнинг интеграл эгри чизиғи чизилади. γ бўйича ҳосил қилинган эгри чизиқни график дифференциаллаб титрлаш

дифференциал эгриси олинади. Бунинг учун абсцисса ўқидан бир—бирдан бир хил масофада бўлган нуқталар олинади ва шу нуқталар орқали эгри чизиқ билан кесишадиган перпен—дикуляр чизиқлар ўтказилади ва шу кесишган нуқталардан абсцисса ўқига параллел бўлган тўғри чизиқлар ўтказилади. Ҳар бир танланган нуқта учун $\Delta D_2/\Delta y$ ўсиш нисбати ҳисобланади. Абсцисса ўқига γ ни, ордината ўқига $\Delta D_2/\Delta y$ нишқийматларини қўйиб дифференциал эгри чизиқ чизилади. Интеграл ва дифференциал эгри чизиқлар битта графикка чизилади.

Топшириқ. Турбидиметрик титрлашнинг интеграл ва диф—ференциал эгри чизиқларини ва турбидиметрик титрлаш эгри чизиқларидан молекуляр—массавий тақсимланиш эгри чизиқларига қандай ўтиш мумкинлигини тушунтиринг.

5.7—иш. Полимер макромолекулалари полидисперс—лигини гель—хроматография усули билан баҳолаш

Ишнинг мақсади: Поливинилпирролидон фракциялари учун элюирланиш эгри чизиқларини чизиш ва полимер макромолекулаларнинг молекуляр массаси ҳамда ҳажмий тақсимланиш коэффициентини баҳолаш.

Реактивлар: поливинилпирролидон фракцияларининг 0,5 г/дл концентрацияли сувли эритмалари.

Ўқиҳозлар: хроматографик колонка, СФ—26 хилидаги спектрофотометр, 10x10 мм.ли кювета (2 дона), пробиркалар гўлами билан штатив, 10 мл.ли ўлчов цилиндри 1 мл.ли пипетка.

Ишнинг бажарилиши ва натижаларни ҳисоблаш. Ишни С—100 русумли сефадекс—декстраннинг сувда бўккан гели билан гўлдирилган хроматографик колонка ёрдамида бажарилади. Колонкада гель қаватининг баландлиги 30 см бўлиши керак. Ишни бошлашдан аввал гель қавати устидаги ортиқча дистилланган сувни тушириб юборилади. Пипетка ёрдамида колонкага 1 мл поливинилпирролидон эритмаси қуйилади ва эритма гелга шимилиб кетгунча кутилади. Сўнгра гель устида қалинлиги 1 см бўлган сув қатлами ҳосил бўлгунча пипетка ёрдамида дистилланган сув қуйилади. Ишчи эритма гелга шимилиб кетиши билан колонкага тўхтовсиз дистилланган сув юбориб туриб ва ўлчов цилиндрига фракцияларни йиғиб полимерни элюирлашни бошланади. Ҳар бир фракцияни алоҳида

пробиркага қўйилади. Фракция ҳажми аниқ ўлчаниши лозим. Биринчи фракция ҳажми 10 мл, кейинги ҳар бириники эса 3 мл бўлиши керак. Жараёни элюатнинг умумий ҳажми 50 мл.га етгунча давом эттирилади. Элюат фракцияларидаги полимер концентрациясини УФ–спектроскопик усулда аниқланади. Бунинг учун спектрофотометр ёрдамида ҳар бир фракциянинг оптик зичлиги D ($\lambda=225$ нм ва кюветадаги эритма қатламчисининг қалинлиги 1 см) ўлчанади. Иккинчи кюветада албатта эритувчи – дистилланган сув бўлиши керак.

Натижаларни ёзиш шакли:

Пробирка тартиб рақами	Элюатнинг умумий ҳажми, V_e , мл	$D_{225 \text{ нм}}$

Ордината ўқига фракцияларнинг оптик зичлиги D , абсцисса ўқига эса – элюирилган фракциялар ҳажми V_e қўйиб поливинилпирролидоннинг элюириланиш эгри чизиги чизилади. Элюириланиш эгриси полимернинг молекуляр–массавий тақсимланиш эгрисига мос келади. Поливинилпирролидон молекулаларининг аини молекуляр массадаги ҳажмий тақсимланиш коэффициентини K_α ни қўйидаги формула билан ҳисобланади:

$$V_e = V_0 + K_\alpha \cdot V_i$$

бунда V_e – элюириланаётган ҳажм; V_0 – гелнинг эркин ҳажми, яъни гель заррачалари орасидаги ҳажм; V_i – гелнинг ички ҳажми.

Одатда, энг йирик молекулалар биринчи бўлиб элюириланади. Шунинг учун $V_e = V_0$.

Колонканинг V_0 ва (V_0+V_i) параметрлари ўқитувчи томонидан берилади. Улар жуда катта ва жуда кичик заррачаларнинг элюириланиш ҳажмлари бўйича аввал аниқланган бўлади. V_e нинг қиймати сифатида элюириланиш эгри чизигидаги максимумга тўғри келган элюириланувчи ҳажм олинади. Шу ҳажмга кўра даражаланган эгри чизиқ бўйича молекуляр масса баҳоланади.

Тошпириқ. Хроматографик колонканинг ишлаш принципи ва олинган элюириланиш эгриси орасидаги ўхшашлик (мостушиш) ни тушунтиринг. Ҳажмий тақсимланиш коэффициентини қандай маънога эга?

Ишнинг мақсади: Ҳар хил концентрацияли полимер эритмаси музлаш ҳароратини аниқлаш ва унинг молекуляр массасини ҳисоблаш.

Реактивлар: полимер, эритувчи, совитувчи аралашма.

Жиҳозлар: криоскоп, (расм 5.1) сув ҳаммоми, 25 мл.ли пипетка, шпатель, соат ойнаси.

Ишнинг бажарилиши: Криоскоп ячейкасини тортиб олиб, унга 25 мл тозаланган эритувчи қуйилади ва эритувчи криоскопни аналитик тарозида тортиб эритувчининг оғирлиги (P_0) аниқланади. Криоскоп ячейкасини криостатга жойлаштириб, эритувчини аралаштирган ҳолда (криостатдаги совитувчи аралашманинг ҳарорати эритувчининг музлаш ҳароратидан 1–2°C пасг бўлиши керак) музлаш ҳарорати аниқланади. Бекман термометри ёрдамида ячейкадаги эритувчи ҳароратининг ўзгариши кузатилади.

Эритувчининг ўта совутилганлиги натижасида аввалига ҳарорат кристалланиш ҳароратидан пасгга тушиб кетади, сўнгра кристалланиш иссиқлиги ҳисобига ҳарорат кўтарилиб кейинчалик ўзгармай қолади. Шу ҳарорат эритувчининг кристалланиш ҳароратига тўғри келади.

Ячейкани криостатдан олиб илиқ суви сув ҳаммомига туширилади (сув ҳаммомининг ҳарорати эритувчи кристалларининг суюқланиш ҳароратидан 2–5°C юқори бўлиши керак). Эритувчи кристаллари суюқлангандан кейин унинг кристалланиш ҳарорати яна қайтадан аниқланади. Иккала тажрибада аниқланган кристалланиш ҳароратларининг ўртачаси эритувчининг кристалланиш ҳарорати (T_0) сифатида олинади.

Аналитик тарозида полимер намунаси 0,05 г атрофида тортиб олиниб (P_1) эритувчи криоскоп ячейкасига солинади ва тўлиқ эритилади. Сўнгра эритманинг кристалланиш ҳарорати (T_1) аниқланади. Сув ҳаммомида ячейкадаги эритма эритилиб, тажриба яна қайтарилади. Худди шундай тажрибалар шу эритувчидаги полимернинг уч хил концентрацияли эритмаси билан ҳам қилинади. Буца полимернинг қолган намуналари ҳам ячейкадаги эритувчига солинаверади ($\Delta p^I = \Delta p^{II} = \Delta p^{III} = 0,05$ г).

Натижалар жадвалга ёзилади.

№	Полимер миқдори, г	Полимер эритмаси концен-трацияси, %	Эритма-нинг кристал-ланиш ҳарорат, °C	Музлаш ҳарорати нинг на-сайиши
1	P ₁	C ₁ =(P ₁ ·100)/P ₀	T ₁	ΔT ₁ =T ₀ -T ₁
2	P ₁ +ΔP ^I =P ₂	C ₂ =(P ₂ ·100)/P ₀	T ₂	ΔT ₂ =T ₀ -T ₂
3	P ₂ +ΔP ^{II} =P ₃	C ₃ =(P ₃ ·100)/P ₀	T ₃	ΔT ₃ =T ₀ -T ₃
4	P ₃ +ΔP ^{III} =P ₄	C ₄ =(P ₄ ·100)/P ₀	T ₄	ΔT ₄ =T ₀ -T ₄

Натижаларни ҳисоблаш. Олинган натижалар асосида полимер эритмасининг ҳар бир концен-трацияси учун ΔT/C ҳи-собланади ва ΔT/C нинг C бўйича графиги чизилади. Ҳосил бўлган тўғри чизиқни чексиз суюлтиришгача экстраполяция қилиб (ΔT/C)_{c→0} топилади. Топилган(ΔT/C)_{c→0} қиймати ва эритувчи криоскопик доимийси (иловадаги жадвалга қаранг) полимернинг ўртача рақамий молекуляр массаси қуйидаги формула бўйича ҳисобланади.

$$M_n = \frac{K_k}{(\Delta T_k/c)_{c \rightarrow 0}}$$

5.9 – ИШ. ПОЛИМЕР МОЛЕКУЛЯР МАССАСИНИ ОСМОМЕТРИК УСУЛ БИЛАН АНИҚЛАШ

Ишнинг мақсади: полимер эритмасининг қар хил концен-трацияли эритмалари осмотик босимини аниқлаш ва поли-мернинг молекуляр массасини ҳисоблаш.

Реактивлар: полимер – полистирол, эритувчи – толуол, симоб.

Ўқиҳозлар: Цимм – Мейерсон (5.2 – расм), осмометри, ос-мометр учун идиш (5.3 – расм), ярим ўтказгич мембраналар, термостат, катетометр, 100 см³ ҳажмли ўлчов колбалари, шифли қошқоғи билан (4 та), 50 см³ ҳажмли стакан, узун иг-наси билан 10 см³ ли шприц, шпатель, соат ойнаси.

Ишнинг бажарилиш: Полимернинг тўрт хил концен-трацияли эритмасини тайёрлаш учун ҳажми 100 см³ бўлган 4 та ўлчов колбасига 0,05, 0,075, 0,100 ва 0,125 г миқдорида қайта

чўктирилган ва доимий огирликка эга бўлгунча қуритилган полимер солиб устига тозаланган эритувчидан 50 см^3 дан қуйилади. Полимер тўлиқ эриб кетгач шприц ёрдамида ячей— кага капилляр орқали эритма қуйилади. Сўнгра капиллярга нихром сим киритиб, капиллярнинг кенгайган жойига симоб қуйилади. Тўлдирилган ушбу осмометрни идишга солинади ва эритувчи сатҳи солиштириш капилляри пастки қисмидан 1 см юқорида қилиб эритувчи қуйилади. Идишни қопқоғи билан ёпиб, $30 \pm 0,01^\circ\text{C}$ ли термостатга жойлаштириб 30 дақиқа даво— мида эритма ҳарорати мувозанатга келтирилади. Сўнгра сим (4) воситасида капилляр (2) даги эритма сатҳини 3 капиллярдаги эритувчи сатҳига тўгтриланади. Бу ўлчашларнинг бошланиши деб олинади. Катетометр ёрдамида Δh ўзгармас қийматга эга бўлгунча осмометр каниллярларидаги суюқликлар сатҳлари— нинг фарқи ҳар соатда ўлчаб турилади. Мувозанатга келган Δh 3—4 соат мобайнида ўзгармаслиги керак.

Олинган натижааларнинг ишончли эканлигини текшириш учун сим (4) воситасида ўлчов капилляри (2) даги сатҳни му— возанат қийматидан $0,5 \text{ см}$ юқори кўтарилади ва унинг ўзга— ришини тескари йўналишда ўлчанади. Суюқлик сатҳининг сўнгги ҳолати билан дастлабки ҳолати орасидаги фарқ $0,05 \text{ см}$ дан ортиқ бўлиши керак эмас.

Энг паст концентрацияли полимер эритмасини ўлчаб бўлгандан сўнг юқори концентрацияли эритмалар ўлчанади. Ҳар бир концентрацияли эритмани ўлчаб бўлгандан кейин осмометрни навбатдаги концентрацияли эритманинг $2—3 \text{ см}^3$ миқдори билан $2—3$ марта ювилади. Осмометрни ўлчашлар олдидан эритувчи билан ювиш мумкин эмас.

Тажрибани тугатиб осмометр бўшатилади ва эритувчи би— лан камида 3 марта ювилади, сўнгра шу эритувчи билан тўл— дириб қуйилади.

Полимер эритмасининг ҳар бир концентрацияси учун ўлчов капилляри (2) даги (h_1) ва солиштириш капилляри (3) даги (h_2) суюқликлар сатҳининг вақт бўйича ўзгариши ўлчанади ва ка— пиллярдаги суюқликлар сатҳининг фарқи (Δh) топилади. На— тижалар жадвалга ёзилади.

Вақт τ , соат	h_1 , мм	h_2 , мм	Δh , мм

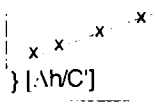
Натижаларни ҳисоблаш. Осмотик босими ўлчаниши лозим бўлган полимер эритмаси концентрациясини (C' , г/100 г) қуйидаги формула орқали топилади: $C' = \frac{p \cdot 100}{P + p}$

бунда: p – полимер миқдори, г; P – эритувчи миқдори, г.

Тажрибада топилган Δh асосида полимернинг тўри хил концентрацияли эритмаси учун $\Delta h/C'$ топилади ва $\Delta h/C' = f(C')$ графиги чизилади. Графикдаги тўғри чизиқни экстраполяция қилиб ордината чизиғида ҳосил бўлган кесмани $\Delta h/C'$ деб олинади.

Агар $\Delta h/C' = f(C')$ графиги тўғри чизиқ ҳосил қилмаса, у ҳолда $\sqrt{\Delta h/C'}$ нинг C' боёқлик графиги чизилади ва ҳосил бўлган тўғри чизиқни экстраполяция қилиб $\sqrt{\Delta h/C'}$ қиймати топилади. Олинган натижани квадратга кўтариб $\Delta h/C'$ қиймат топилади.

$\Delta h/C'$



\bar{M}_n ни ҳисоблаш учун $\bar{M}_n = RT/(\pi/C)$ тенглама ёрдамида топилган $\Delta h/C'$ қийматидан π/C қийматига ўтилади. π нинг қиймати (Па да) $\pi = 0,0980665 \Delta h \cdot \rho$ (а) (ρ – эритувчи зичлиги) формула билан ҳисобланади.

Полимер эритмаси концентрациясини (г/см³) қуйидаги нисбат орқали аниқланади: $C = \frac{C' \cdot \rho}{100}$ нинг қиймати (а) тенгламага қўйиб қуйидаги ифодани оламиз:

$$\frac{\pi}{C} = \left(\frac{\Delta h}{C'} \right) \cdot 0,0980665 \rho (100/\rho) = \left(\frac{\Delta h}{C'} \right) \cdot 9,8066$$

π/C қиймати (а) тенгламага қўйиб:

$$\bar{M}_n = \frac{RT}{\left(\frac{\Delta h}{C'} \right) \cdot 9,8066} = \frac{8,3134 \cdot 10^3 T}{\left(\frac{\Delta h}{C'} \right) \cdot 9,8066} = \frac{8,479 T}{\frac{\Delta h}{C'}}$$

ифодани оламиз.

30⁰ да $T = (273 + 30), K$;

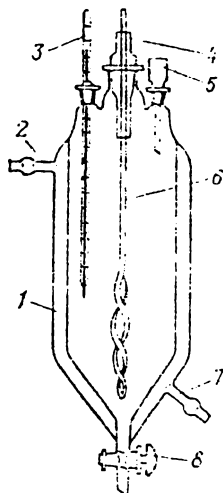
$$\bar{M}_n = \frac{257000 \Delta h}{C'}$$

5.10 – ИШ. ФРАКЦИЯЛАБ ЧЎКТИРИШ УСУЛИ БИЛАН ПОЛИМЕР – НИНГ МОЛЕКУЛЯР – МАССАВИЙ ТАҚСИМЛАНИШИНИ АНИҚЛАШ.

Ишнинг мақсади: полимерни фракцияларга ажратиш, ҳар бир фракциянинг миқдори ва молекуляр массасини аниқдаш ҳамда молекуляр – массавий тақсимланишининг интеграл эгри чизигини чизиш.

Реактивлар: намуна – полистирол, эритувчи – метилэтил – кетон, чўктирувчи – метил спирти, толуол – бензол.

Жиҳозлар: фракцияларга ажратиш қурилмаси (5.6 – расм), электромеханик аралаштиргич, U – 10 хилидаги термостат (2 та), 0,1°С аниқликдаги 50°С ли термометр, 50 см³ ҳажмли бюретка, 1000 см³ ҳажмли конуссимон колба, 300 см³ (5 та) ва 500 см³ ҳажмли стаканлар, Шотта шиша фильтри (№3), шиша воронка, шиша пахта, сув насоси, вакуум – эксикатор, шпатель, соат шишаси. Фракциялаб чўктириш қурилмаси (5.6 – расм), термо – метр (3), электромеханик аралаштиргич (6), воронка (5) фрак – цияларни ажратиб олиш крани (8) ва термостатловчи қават билан жиҳозланган ҳажми 500 см³ уч огизли колбадан иборат.



5.6 – Расм. Фракцияларга ажратиш қурилмаси.

1 – термостатловчи қобик; 2, 7 – найчалар; 3 – термометр; 4 – аралаштиргич учун шлифли найча; 5 – воронка; 6 – аралаштиргич; 8 – кран.

Ишнинг бажарилиши: Фракциялашни полимер эритмасига чўктирувчи қўшиб бориш йўли билан амалга оширилади. Ҳар гал чўктирувчи миқдорини ошира бориб, молекуляр массаси камайиб борувчи полимер фракциялари олинади. Фракциялаш

колбасини 2 та учтармоқли кран воситасида 2 та сувли тер – мостатга уланади. Колбадаги эритма ҳароратини қурилмани термостатларга навбати билан улаб бошқариб турилади.

1000 см³ ҳажмли конусли колбага 5 г қайта чўктирилган ва массаси ўзгармас ҳолга келтирилган полистирол кукуни ва 500 см³ метилэтилкетон қуйилади. Полимер батамом эригандан сунг қаттиқ заррачалардан тозалаш учун эритма пиша пахта – дан ўтказиб филтрланади ва фракцияловчи қурилмага қуйиб аралаштирган ҳолда 20±0,1°С да термостат ҳароратигача иситилади. Эритмага воронка орқали бюреткада барқарор лойқа ҳосил бўлгунча томчилатиб метил спирти қўшилади. Метил спирти заҳарли ва осон аланганади. Шунинг учун тажриба чўрили шкаф остида алангандан ҳоли ҳолда бажарилиши керак. Сўнгра полимер эритмасини лойқа йўқолгунча аралаштириб гуриб қиздирилади ва аралаштирмасдан бошланғич ҳароратга келгунча аста – секин совутилади, буида полимер фракцияси чўкмага тушади. Фазалар тўлиқ қаватларга ажраганидан кейин гельсимон фазани жўмрак (8) орқали йиғич – стаканга қуйиб олинади.

Ажратиб олинган гелни озроқ толуолда эритилади ва аралаштириб туриб эритма ҳажмига нисбатан ўн марта кўп метил спирти қуйилади. Тушган чўкмани бир неча марта метил спирти билан ювиб декантация қилинади ва №3 филтр орқали филтраб, филтрдаги чўкмани яна метил спирти билан ювилади. Чўкмани филтрдан тортилган бюксга солинади. Бюксни вакуум – эксикаторга жойлаштириб 60°С да массаси ўзгармасдан қолгунча қуритилади.

Навбатдаги фракцияни олиш учун полимер эритмасига 20°С томчилатиб метил спирти қуямиз. Спирт аралашмани аралаштириб турган ҳолда оқ лойқа ҳосил бўлгунча қўшилади. Фракциялаш шу тарзда давом этаверади. 10 та фракция ажратиб олингандан сўнг қолган эритма жуда суюлиб кетади, бу эса кейинги фракцияларни олишни мураккаблаштириб қўяди ва кўп вақт талаб қилади. Фракциялаш самарасини ошириш учун полимер эритмаси концентрланади. Бунинг учун 1% ли эритма ҳосил бўлгунча вакуумли сув насоси воситасида эритмадаги эритувчининг маълум қисми буғлатилади ва фракциялаш давом эттирилади. Сўнгги фракцияни эритувчини тўлиқ буғлатиш натижасида олинади.

Дастлабки 3–5 фракцияларни юқоридаги усул билан қайта фракцияланади ва яна 3–5 та фракция олинади.

Дастлабки ва қайта фракциялаш натижасида 15–20 та фракция олинади. Ҳар бир фракциянинг массаси P_i ва виско–симетрик усул билан молекуляр массалари M_i аниқланади. Тажриба натижалари жадвалга ёзилади.

1-жадвал

Дастлабки фракциялаш			Қайта фракциялаш		
Фрак – циялар тартиб рақами №	Фрак – циялар масса – си P_i	Фрак – циялар моле – куляр масса – си, \bar{M}_i	Фрак – циялар тартиб рақами №	Фрак – циялар масса – си, P_i	Фрак – циялар молекуляр массаси, \bar{M}_i

2-жадвал

Фрак – циялар тартиб рақами №	Фрак – циялар массаси, P_i , г	Фрак – циянинг масса улуши, W_i	Фракция нинг ин – теграл масса улуши $W_x = \sum_{i=1}^x W_i$	$[\eta]$, см ³ /г	\bar{M}_i

Натижаларни ҳисоблаш. Олинган натижалар асосида ҳар бир фракциянинг масса улуши ҳамма фракциялар масса улушига нисбати ҳисобланади:

$$W_i = \frac{P_i}{\sum_{i=1}^x P_i}$$

Ҳамма фракцияларни M_i қийматининг ортиб бориши тартибида бир қаторга жойлаштирилади ва энг кичик молекуляр массали фракциядан бошлаб ҳамма фракциялар улуши йигиндисидagi ҳар бир фракциянинг интеграл масса улуши аниқланади. Натижалар 2-жадвалга ёзилади.

Фракциялашнинг тўғри амалга оширилганлигини текшириш куйидаги формула орқали амалга оширилади:

$$[\eta] = \sum_{i=1}^x W_i [\eta]_i$$

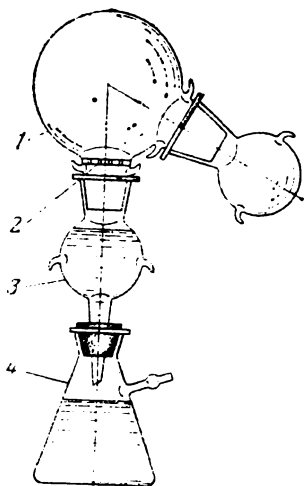
Ҳамма фракциялар учун $\sum_{i=1}^N W_i[\eta]_i$ қиймати фракцияланмаган

полимернинг $[\eta]$ га тенг бўлиши керак. Юқоридаги тенглама билан ҳисобланган $[\eta]$ қиймати ва тажриба йўли билан топилган $[\eta]$ фарқлари орқали полимер фракцияларининг йўқолган қисми аниқланади. Агар $[\eta]$ нинг ҳисоблаб топилган қиймати тажрибадагидан катга бўлса, у ҳолда йўқотиш қуйи — молекуляр фракциялар ҳисобига бўлади. Ҳисоблаб топилган $[\eta]$ қиймати тажриба асосида топилган $[\eta]$ қиймагидан кичик бўлса йўқотиш юқоримолекуляр фракциялар ҳисобига бўлади.

2 — жадвалдаги натижалар асосида $W_x - M_x$ координатала — рида полимернинг молекуляр — массавий тақсимланиш интеграл эгри чизиги чизилади.

5.11 — ИШ. ПОЛИМЕРНИНГ МОЛЕКУЛЯР — МАССАВИЙ ТАҚСИМЛАНИШИНИ ФРАКЦИЯЛАБ ЭРИТИШ ОРҚАЛИ АНИҚЛАШ.

Ишнинг мақсади: полимерни фракциялаш, ҳар бир фракция учун полимернинг массаси ва молекуляр массасини аниқлаш ва молекуляр — массавий тақсимланиш интеграл эгри чизигини чизиш.



5.7 — расм. Бўлаклаб эритиш орқали фракционирлаш қурилмаси.

Реактивлар: полимер — полистирол, эритувчи — бензол, ("криоскопия учун"), чўқтирувчи — метил спирти (х.ч).

Жиҳозлар: фракцияловчи қурилма (5.7 — расм), термостат, кристаллизатор ($d=15-20$ см), вакуум — эксикатор, сув вакуум — насоси, ректификацион колонка учун шиша насадка ($d=0,5$ мм, айланиш сони 1—2), сув ҳаммоми, Эрленмейер колбаси, кенг оғизли 200 см^3 ҳажмли колба, 100 см^3 ҳажмли цилиндр, Петри товоқчаси, шпатель, соат ойнаси.

Эритиш йўли билан фракциялаш ҳажми 500 см^3 бўлган шифли икки оғизли колбадан иборат қурилмада (5.7 — расм) олиб борилади. Колбанинг битта

оғзига шиша фильтр (№2) уланган. Экстрактни ажратиб олиш учун икки оғизли колба (1) кенгайтирувчи қувур (3) орқали Бунзен склянкаси (4) га ва сувли вакуум – насосга уланган.

Ишнинг бажарилиши: Фракциялаш полимер пардасидан навбатма – навбат алоҳида фракциялар ажратиб олиш билан амалга оширилади. Бунинг учун аввал ҳар хил таркибли эри – тувчи – чўктирувчи аралашмалари тайёрлаб олинади. Полимер пардасини навбатма – навбат эритувчи билан бойиб борувчи аралашма билан ишлаш усули воситасида молекуляр массаси ошиб борувчи полимер фракциялари олинади.

Фракциялаш тажрибасини шиша доначаларни полимер пардаси билан қоплашдан бошланади. Бунинг учун 60 см³ миқдордаги шиша доначалар бензол билан ювилиб қуритилади, тортилади ва бир хил қалинликда кристаллизаторга солинади, сўнгра полистиролнинг бензолдаги 1% ли эритмаси қуйилади. Мўрили шкаф остида эритувчи буғлатиб юборилгандан сўнг доначалар тортилган Петри товоқчасига солинади ва вакуум – эксикаторда 50°С да массаси ўзгармай қолгунча қуритилади.

Полимер парда билан қопланган доначаларни фракциялаш учун колба (1) га солинади ва таркибида 20% (ҳажмий) бензол тутган бензол ва метил спирти аралашмасидан 100 см³ қуйилади. Бензол ва метил спирти буғлари заҳарли ва тез алангаланувчи бўлганлиги сабабли тажрибани мўрили шкафда олиб борилади.

Фракциялаш колбасини қопқоқ билан ёпиб ҳарорати 20±0,1°С бўлган термостатга жойлаштириб 15 дақиқа давомида чайқатилади. Термостатдан колбани чиқариб олиб фильтрли оғиздаги қопқоғи олиб ташланади ва кенгайтирувчи қувур орқали Бунзен склянкасига уланади, сўнгра сувли вакуум – насос воситасида экстракт Бунзен склянкасига сўриб олинади. Экстрактда биринчи фракция бўлади.

Полимерли доначалар бор колбага яна 100 см³ таркибида 25 – 30% (ҳажмий) бензол бўлган бензол – метил спирти аралашмаси қуйиб экстракциялаш қайтарилди. Кейинги фракциялашларда аста – секин бензол – метил спирти аралашмаси – даги бензол миқдори 100% гача ошириб борилади. Охириги, яъни энг катта молекуляр массали фракцияни ажратиб олиш учун полимерли доначаларга бензол қуйиб 1 сутка давомида қолдирилади.

Полимер фракцияларини ажратиб олиш учун эритмани Бунзен склянқасидан 200 см³ ҳажмли кенг оғизли қолбага солинади ва 70°C ли сув ҳаммомида 10–15 см³ эритма қолгунча мўрили шкаф остида буғлатилади. Қолган эритмани шиф қоққоқли Эрленмейер қолбасига қуйиб олинади. Буғлатиш амалга оширилган қолбага озгина бензол билан чайқаб Эрленмейер қолбасини вакуумли қуритиш шкафида массаси ўзгармай қолгунча 50°C да қуритилади. Сўнгра ҳар бир фракция массаси P_i ва ўртача қовушқоқ молекуляр масса M_i аниқланади. Натижалар жадвалга ёзилади.

Фракциялар тартиб рақами	Фракциялар массаси, P_i , г	Молекуляр масса, M_i

Натижаларни ҳисоблаш. Амалга оширилган фракциялашнинг тўричилигини аниқлаш ва ҳисоблашларнинг аниқлиги 5.9-ишда кўрсатилганидек текширилади. Фракциялаб эритиш натижалари қуйидаги жадвалга ёзилади:

Аралашма таркиби (ҳажм, %)		Фракция массаси, P_i , г	Фракциянинг масса улуши, W_i	Фракциянинг интеграл масса улуши $W_x = \sum_{i=1}^x W_i$	$[\eta]_i$	\bar{M}_i	$[\eta]_i W_i$
бензол	метил спирти						

Натижалар асосида $W_x - M_i$ координатларида молекуляр-массавий тақсимланиш интеграл эгри чизини чизилади.

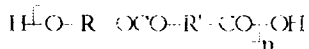
5.12 – ИШ. ПОЛИЭФИРЛАР МОЛЕКУЛЯР МАССАСИНИ АНИҚЛАШ

Ишнинг мақсади: Полиэфир полимернинг молекуляр массасини кислота ва гидроксил сопларини аниқлаш орқали топиш.

Реактивлар: полиэфир полимери, КОН нинг 0,1 н.ли спиртдаги эритмаси, 0,1 н.ли HCl эритмаси, фенолфталеин, сирка ангидриди билан пиридин аралашмаси, КОН нинг 0,1 н.ли эритмаси.

Жиҳозлар: қайтарма совутгич, кальций хлоридди шиша найлар, 25 мл ҳажмли пипетка, 250 мл.ли конуссимон колбалар, бюреткалар, сув ҳаммоми.

Ишнинг бажарилиши: Агар чизиқли полиэфирларни юқоримолекуляр оксикислоталар сифатида қабул қилинса, уларнинг молекуляр массасини макромолекулалар учудаги карбоксил гуруҳлар сонини аниқлаш орқали топиш мумкин:



Бундай полимернинг эритмасини кальций ишқори билан титрлаб кислота сони (К.С.) топилади ва ундан молекуляр масса қуйидаги формула бўйича ҳисобланади:

$$M = \frac{56 \cdot 1000}{\text{К.С.}}$$

бунда 56 – КОН нинг молекуляр массаси; К.С. – 1 г полимерга тўғри келган КОН нинг миллиграммларда олинган миқдори, яъни кислота сони.

Полиэфир синтезида учларида иккита гидроксил ёки ик – кита карбоксил гуруҳлар тутган макромолекулалар ҳам ҳосил бўлиши мумкин. Буни ҳисобга олган ҳолда ҳам гидроксил (гидроксил сони Г.С.), ҳам карбоксил (кислота сони К.С.) гу – руҳларни аниқлаш мақсадга мувофиқ бўлади. У ҳолда юқоридаги ҳисоблаш формуласи қуйидагича ёзилади:

$$M = \frac{56 \cdot 2 \cdot 1000}{\text{К.С.} + \text{Г.С.}}$$

Макромолекула учларидаги гуруҳларни аниқлашдан аввал полимер қайта чўктирилиши керак.

Кислота сонини аниқлаш. 250 мл ли конуссимон колбаларга иккита (1–2 г) аниқ тортилган қайта чўктирилган полимер намунаси солиб устига КОН нинг 0,1 н.ли спиртли эритмаси – дан 25 мл.дан қуйилади. Бир вақтнинг ўзида полимер намунаси солинмаган назорат тажрибаси ҳам ўтказилади.

Икки соатдан кейин эритмалар филтрланади ва филт – ратдан 10 мл олиб 0,1 н HCl эритмаси билан фенолфталеин – нинг пушти ранги йўқолгунча титрланади. Кислота сони қуйидаги формула ёрдамида ҳисобланади:

$$\text{К.С.} = \frac{(a-b) \cdot 25 \cdot 1000}{g}$$

бунда а – назорат тажрибасида сарф бўлган 0,1 н HCl эритмасининг миқдори (мл); b – намунали эритма учун сарф

бўлган 0,1 н НСІ эритмасининг миқдори (мл); g —полимер миқдори (г); T —НСІ нинг КОН бўйича титри (г/мл).

Иккита тажриба натижалари асосида К.С. нинг ўртача қиймати олинади.

Спиртда эрийдиган полимерлар К.С. ни полимернинг спиртли эритмасини КОН нинг 0,1 н спиртли эритмаси билан бевосида титрлаб аниқлаш мумкин.

Гидроксил сонини аниқлаш. Шлифлар орқали уланган қайтарма совуттичли иккита конуссимон колбаларнинг ҳар бирига 1 г дан полимер ва ацетилловчи аралашмадан (12 хисса сувни сирка ангидриди билан 88 хисса пиридин) 25 мл соли—нади. Учинчи колбага эса назорат тажриба учун фақат ацетилловчи аралашмадан 25 мл солинади. Ҳар бир совуттич те—насига кальций хлорли шиша найлар ўрнатилиб, колбаларни 60⁰ ли сув ҳаммомида 2 соат қиздирилади.

Уччала колбани совуттач ҳар бирига 25 мл дан дистилланган сув қуйилади ва ҳосил бўлган сирка кислотасини фенолфта—леин илтирокида 0,5 н КОН эритмаси билан титрланади.

1 г гидроксил тутган бирикмага тўғри келган КОН (мг) миқдори—гидроксил сони қуйидаги формула ёрдамида ҳисоб—ланади:

$$Г.С = \frac{(a - b)T \cdot 2,5 \cdot 1000}{g}$$

бунда a —КОНнинг назорат тажрибада титрлашга сарфланган 0,1 н ли эритмаси миқдори (мл); b —КОНнинг намунали таж—рибада титрлашга сарфланган 0,1 н ли эритмаси миқдори (мл); g —намунанинг массаси (г); T —КОН эритмасининг титри (г/мл).

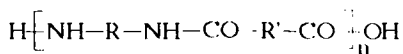
5.13—ИШ. ПОЛИАМИДЛАРНИНГ МОЛЕКУЛЯР МАССАСИНИ АНИҚЛАШ.

Ишнинг мақсади: полиамидлардаги амин гуруҳларини (амин сонини) аниқлаб полимернинг молекуляр массасини ҳисоблаш.

Реактивлар: полиамид намунаси, НСІ нинг 0,1 н ли спиртдаги эритмаси, КОН нинг 0,1 н ли спиртдаги эритмаси, мети—лоранж.

Жиҳозлар: ҳажми 250 мл ли шлифли конуссимон колбалар, бюреткалар.

Ишнинг бажарилиши: Полиамидлар кимёвий тузилишига кўра юқоримолекуляр аминокислоталар деб қаралиши мумкин:



1 г полимерга тўғри келадиган карбоксил гуруҳлар сони унинг молекуляр массасига боғлиқ. Бу аминогуруҳларга ҳам тегишли.

Қатор полиамидлар оддий органик эритувчиларда эримайдиган, аммо крезол ва фенолда осон эрийди. Шундай полиамидлар (масалан, баъзи сополимерлар ва N-ўриндош полиамидлар) ҳам борки, улар спиртларда яхши эрийди. Полиамидлар таҳлили учун уларнинг эрувчанлигига қараб тайёрлаш усулини танлаш лозим. Спиртда эримайдиган полиамидни аввал май-далаб, сўнг крезол ёки диметилформаидда эритилади. Шу эритмани жуда тез аралаштирган ҳолда спиртга қуйилади. Хосил бўлган кукунсимон полимер Бюхнер воронкасида филтрланиб эритувчи батамом чиқиб кетгунча спирт билан ювилади ва ҳавода совитилади. Спиртда эрийдиган полиамиднинг спиртли эритмасидан сувда чўктирилади. Бюхнер воронкасида чўкма филтрланиб, иссиқ сув билан кўп марта ювилади ва вакуум эксикаторда сульфат кислота устида қуригилади.

Амин сонини аниқлаш. Иккита аниқ тортилган (0,5–1,0 г) полиамид намунасини шлифли ёпқичи бўлган конуссимон қолбага солинади ва устига 25 мл 0,1 н ли HCl нинг спиртли эритмасидан қуйилади. Бир вақтнинг ўзида полимерсиз назорат тажрибаси қўйилади. 3 соатдан сўнг қолбалардаги аралашмалар филтрланиб, 10 мл филтрат олинади ва кальций гидроксиднинг спиртдаги 0,1 н эритмаси билан метилоранж ишгирокида титрланади.

1 г полиамидга тўғри келган хлорид кислота миқдори (мг) амин сони (А.С.) дейилади ва ушбу формула орқали ҳисобланади:

$$\text{A.C.} = \frac{(aT - bT') \cdot 1000 \cdot 25}{g}$$

бу ерда а – назорат тажрибасида сарф бўлган 0,1 н HCl эритмасининг миқдори, мл; b – KOH 0,1 н ли эритмасининг полимерли тажрибада сарф бўлган миқдори, мл; g – намуна массаси, г; T – HCl титри, г/мл; T' – KOH нинг HCl бўйича титри, г/мл.

Спиртда эрийдиган полимерларнинг амин сонини поли— мернинг спиртли эритмасини НСІ 0,1 н ли спиртли эритмаси билан бевосита титрлаб аниқлаш мумкин.

Молекуляр массани қуйидаги формула билан ҳисобланади:

$$M = \frac{36 \cdot 1000}{A.C.}$$

Макромолекула иккала учидаги гуруҳлар бўйича молекуляр массани ҳисоблаш учун амин сонини 1 г моддага тўғри келган КОН нинг миқдори (мг) билан ифодалаш мақсадга мувофиқ бўлади. Бунинг учун 0,1 н ли кислотанинг миллилитрдаги миқдорини (а) КОН бўйича олинган 0,1 н ли кислота эритмаси титрига кўпайтириш керак. У ҳолда молекуляр массани ушбу формула билан ҳисобланади:

$$M = \frac{56 \cdot 2 \cdot 1000}{K.C. + A.C.}$$

Полиамидлар кислота сонини полиэфирлар кислота сони каби аниқланади.

Амин сони ва кислота сонини сувсиз эритмаларни потен— циометрик титрлаш усули билан (бу айпиқса, кучсиз асос ху— сусиятига эга бўлган, ароматик диамиплардан олинган поли— мерларни таҳлил қилишда катта аҳамиятга эга), ёки полимер эритмаларини хлорид кислота билан бевосита тайёрлагандаги электр қаршилиқни ўлчаш усули билан ҳам аниқлаш мумкин.

5.14— ИШ. ЭПОКСИД СМОЛАЛАРНИНГ МОЛЕКУЛЯР МАССАСИНИ АНИҚЛАШ.

Ишнинг мақсади: Эпоксид смоласидаги эпоксид сонини аниқлаш орқали унинг молекуляр массасини ҳисоблаш.

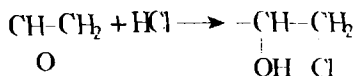
Реактивлар: эпоксид смоласи, НСІ нинг 0,2 н ли ацетондаги эритаси, ацетон, 0,1 н ли NaOH эритмаси, фенолфталеин.

Жиҳозлар: 250 мл ли конуссимон колбалар, пипетка, бю— ретка.

Ишнинг бажарилиши: Эпоксид смолаларнинг макромоле— кулалари учларида эпоксид гуруҳлар тугади. Эпоксид гуруҳлар миқдорини (Э) аниқлаш орқали чизиқсимон эпоксид смолалар молекуляр массасини қуйидаги тенглама орқали ҳисоблаш мумкин:

$$M_n = \frac{(43 \cdot 2 \cdot 1000)}{Э}$$

Эпоксид гуруҳларни аниқлаш усули макромолекуладаги эпоксид гуруҳларнинг водород хлорид бириктириб олиб, хлоргидрин ҳосил қилиш қобилиятига асосланган:



Кўпинча эпоксид гуруҳлар фоизини эмас, балки «эпоксид эквивалент» ёки «эпоксид сопи» аниқланади.

Эпоксид эквивалент—граммларда ифодаланган бир грамм эквивалент масса дир.

Эпоксид сопи—100 г олигомердаги эпоксид гуруҳлар со—нидир. Эпоксид сонини 100 га бўлиб эпоксид эквивалент қийматини топилади.

0,0002 г аниқликда тортилган олигомер намунасини (0,2—0,6 г) конуссимон колбага солиб устига HCl нинг ацетондаги 0,2 н ли эритмасидан пипеткада 30 см³ қуямиз. Колбани ёпқич билан ёпиб 2,5 соатга ўз холича қолдирилади ва 10 см³ ацетон қўшилади (титрлаш вақтида эритма лойқаланишини олдини олиш учун). Колбадагини аралаштириб кейин ортиқча HCl ни фенофталеин иштирокида 0,1 н ли NaOH эритмаси билан титрланади. Иккита намуна таҳлил қилинади. Нагизжалеининг ўртача қиймати олинади. Параллел равишда полимер намуна—сисиз тажриба қўйилади.

Эпоксид гуруҳлар миқдори X ни (% да) қуйидаги формула билан ҳисобланади:

$$X = (V_1 - V_2) \cdot F \cdot 0,0043 \cdot 100 / g$$

бунда V₁—полимерсиз эритмани титрлаш учун сарф бўлган 0,1 н ли NaOH эритмасининг ҳажми, см³; V₂—таҳлил қилинаётган намунани титрлаш учун сарф бўлган 0,1 н ли NaOH эритмасининг ҳажми, см³; F—0,1 н ли NaOH эритмаси—нинг тузатма коэффиценти; 0,0043—0,1 н ли NaOH эритма—сининг 1 см³ га тўғри келган эпоксид гуруҳлар миқдори, г; g—намуна миқдори, г.

Эслатма: 1) HCl нинг ацетондаги 0,2 н ли эритмасини тай—ёрлаш учун ҳайдалган қуруқ ацетоннинг 1000 см³ ига 17 см³ концентрланган HCl (d=1,18—1,9 г/см³) қўйилади.

2) таҳлил қилишдан аввал полимернинг кислотали ёки ишқорлигини аниқланади (0,1 н ли ишқор ёки кислота эритмаси билан титрланади) ва ҳисоблаш вақтида тегишли тузатма киритилади.

VI БОБ. ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТЛАРНИНГ ФИЗИК-КИМЁВИЙ ХОССАЛАРИ

НАЗАРИЙ ҚИСМ

6.1. ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТЛАР ҲАҚИДА УМУМИЙ ТУШУНЧА

Эритмаларда ионларга ажрай оладиган юқоримолекуляр бирикмаларга полиэлектрولитлар дейилади. Полиэлектрولитлар саноатда кенг қўлланилади ва табиий полимерларнинг энг кўп қисмини ташкил қилади.

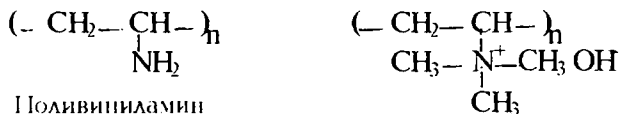
Полиэлектрولитлар ионланадиган гуруҳларнинг табиатига қараб уч турга бўлинади:

1. Поликислоталар—таркибида кислотали гуруҳлар тугган полимерлар. Масалан:



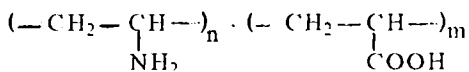
Полиакрил кислотаси (кучсиз кислота) Повинилсульфокислота (кучли кислота)

2. Полиасослар—таркибида асосли гуруҳлар тугган полимерлар. Масалан:

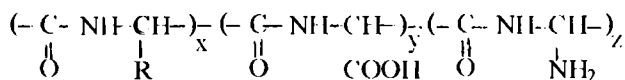


Повиниламин (кучсиз асос) Повинилтриметиламмоний (кучли асос)

3. Полиамфолитлар—таркибида кислотали ва асосли гуруҳлар тугган полимерлар. Масалан:



Вивиламин билан акрил кислотасининг сополимери



Оқсил моддалар

Чизиқсимон тузилишга эга бўлган полиэлектродитлар сувда яхши эрийдилар ва сапоатда флокулянт ва стабилизаторлар, тиббиётда дори моддаларга ҳар хил тўлдиргичлар сифатида қўлланиладилар. Баъзибир полиэлектродитлар эса ионитлар сифатида жуда кенг ишлатиладилар.

Полиэлектродитлар баъзи бир хоссалари билан қуйимолекуляр электродитларга ўхшаб кетадилар ва электр токини яхши ўтказадилар, лекин гидродинамик хоссалари бўйича электродит эритмалари ва электродитмас полимерлар — нинг эритмаларидан тубдан фарқ қиладилар.

Полиэлектродитларнинг ўзига хос хусусиятлари уларнинг макромолекулаларида жойлашган зарядларнинг зичлигига боғлиқ бўлади ва бу хоссалар полиионларнинг таркибидаги зарядланган гуруҳларни ўзаро ва қарама — қарши ионлар билан таъсирланиши орқали аниқланади. Шунинг учун полиэлектродитларнинг сувли эритмаларида бўладиган ионланиш мувозанатини ўрганиш катта аҳамиятга эгадир.

6.2. ПОЛИЭЛЕКТРОДИТЛАРНИНГ СУВЛИ ЭРИТМАЛАРИДА БЎЛАДИГАН ИОНЛАНИШ МУВОЗАНАТИ

Полиэлектродитларнинг сувли эритмаларида бўладиган ионланиш мувозанатини потенциометрик титрлаш ёрдамида ўрганиш мумкин. Мисол тариқасида поликислоталарни потенциометрик титрланишини кўриб чиқайлик.

Поликислоталарни кўп асосли кислоталар сифатида кўриш мумкин бўлганлиги учун уларни потенциометрик титрлаш эгри чизиқларида pH — нинг яққол сакраши кузатилмайди (6.1 — расмдаги 2 — чизиқ). Одатда потенциометрик титрлаш эгри чизиқлари Гендерсон — Хассельбах тенгламаси ёрдамида ифодаланади:

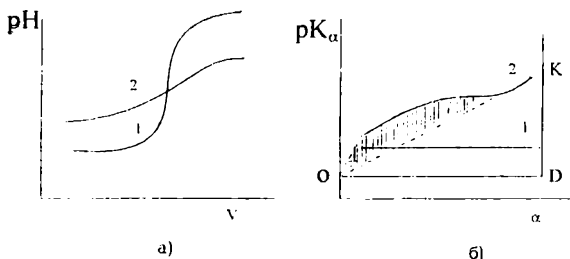
$$pH = pK\alpha \pm \lg \frac{\alpha}{1-\alpha} \quad (6.1)$$

Полиэлектродитларга бу тенгламани қўллаш учун полиион қарама — қарши ион орасидаги электростатик тортишув ва макромолекулани конформацион ўзгаришининг энергияларини ҳисобга олувчи аъзо қўшилмоғи лозим:

$$pH = pK\alpha \pm \lg \frac{\alpha}{1-\alpha} + \Delta pK(\alpha); \quad \Delta pK\alpha = \frac{0,43(\Delta G_{эл} + \Delta G_{конф})}{RT} \quad (6.2)$$

бу ерда $\Delta G_{эл}$ — иротонни полиионнинг электростатик май — донидан чиқариб юбориш учун керак бўлган энергия миқдори;

$\Delta G_{\text{конф}}$ – глобула калава, спираль – калава каби конформацион ўзгаришларни бажариш учун керак бўладиган энергия миқдори. $\Delta G_{\text{эл}}$ ва $\Delta G_{\text{конф}}$ қийматларини pK_0 қиймат аниқ бўлган ҳолда, потенциометрик титрлаш ёрдамида аниқлаш мумкин. pK_0 ни аниқлаш учун эса, $pK\alpha$ ни α га боғлиқ бўлган эгри чизиги чи – зилади (расм 6.1 (б)) ва бу эгри чизиққа $\alpha \rightarrow 0$ қийматга экстро – поляция қилинади, pK_0 – қиймати шу эгри чизиқ ордината ўқидан кесилган кесмани ўлчамига тенг бўлади.



6.1 – Расм. Потен – циометрик титрлаш эгри чизиқлари. (а) – $pH - V$ координата – сида, (б) – $pK\alpha - \alpha$ координатасида 1 – сирка кислотаси, 2 – поли – метакрил кислотаси.

$\Delta G_{\text{эл}}$ қиймати $2,3RT$ кўпайтирилган 6.1 (б) – расмдаги ОКД учбурчакнинг майдонига, $\Delta G_{\text{конф}}$ қиймати эса $2,3RT$ кўпайти – рилган, бўялган шаклнинг майдонига тенг бўлади. Ҳисоблар шуни кўрсатадики $\Delta G_{\text{эл}}$ ва $\Delta G_{\text{конф}}$ қийматлари полимернинг молекуляр массасига боғлиқ бўлмайди, аммо лекин уларнинг қиймати макромолекуланинг конформацияси, конфигурацияси ва эритмадаги қуйи молекуляр ионларнинг миқдорига боғлиқ бўлади. Кўп ҳолларда $pK\alpha$ нинг қиймати $\lg \alpha / 1 - \alpha$ ни қийматига тўғри пропорционал бўлади ва потенциометрик титрлаш эгри чизиқларини қуйидаги тенглама орқали ифодалаш мумкинли – гини кўрсатади:

$$pH = pK_0\alpha + n \lg \frac{\alpha}{1 - \alpha}$$

бу ерда $n > 1$ ва у электростатик тортишув қийматини ифо – далайди. Жуда қизиқ ва аҳамиятга эга бўлган натижаларни потенциометрик титрлашни ҳар хил ҳароратда олиб бориш йўли орқали аниқлаш мумкин. Хусусан термодинамикада кенг қўлланиладиган:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (6.4)$$

тенгламасидан фойдаланиб электростатик тортишув ва кон – формацион ўзгаришлар энергияларини энтропия ва энтальпия ташкил қилувчи қисмларини аниқлаш мумкин. Глобула – калава

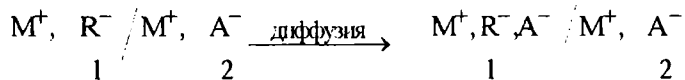
конформацион шаклларнинг ўзгариши энтропия ортиши билан, спираль – калава энтропия камайиши билан боришларини ҳисобга олсак, унда бу термодинамик функцияларни аниқланиши, ҳар хил полиэлектродитлардаги тартибли жой – лашган конформацион шаклларнинг барқарорлигини таъминловчи кучларнинг табиатини кўрсатиб беради. Текширишлар шуни кўрсатадики полиметакрил кислотасининг сувдаги эритмасида глобула ҳолатидаги тартибли конформациянинг барқарорлигини метил гуруҳларининг гидрофоб таъсирланиши ҳисобига таъминланади ва таъсирларни йўқолиши системада энтропияни ортиши билан боради ($\Delta S = 1.1$ э.б). Полиглутамин кислотаси эса, барқарорлиги водород боғлари билан таъминланган, α – спираль кўринишидаги конформацион шаклда бўлади ва бу боғларнинг узилиши энтропия камайишига олиб келади ($\Delta S = -14,4$ э.б).

Полиэлектродит эритмаларининг термодинамик хоссалари оддий полимерлар ва қуйи молекуляр электродит моддаларнинг эритмаларини термодинамик хоссаларидан фарқ қилади. Донан ёки мембрана мувозанати фақатгина полиэлектродит эритмалар учун мавжуд бўлган хусусиятдир. Донан мувозанати, чегара сирти билан ажраган ва шу чегарани ўта оладиган ва ўта олмайдиган системаларда қарор топади. Чегара сиртини ўта олмайдиган ионларга полиионлар ёки катта ҳажмдаги органик ионлар қиради. Полиионлар, масалан полианионлар, иштирокидаги Донан мувозанати қуйидаги икки хил системаларда пайдо бўлиши мумкин:

а) M^+R^- полиэлектродит эритмаси M^+A^- қуйи молекуляр электродит эритмасидан ярим ўтказгич парда билан ажратилган бўлса;

б) M^+R^- чекли бўлган ва чокланган полиэлектродит M^+A^- қуйи молекуляр электродитни эритмасига туширилганда.

Иккала ҳолатда ҳам системани қуйидаги шартли схема ёрдамида ифодалаш мумкин:



дастлабки ҳолат

мувозанат ҳолат

бу ерда R^- – 1 – нчи томондан 2 – нчи томонга ўта олмайдиган полианион; M^+, A^- – қуйи молекуляр ионлар, улар сирт чегарасидан 1 ва 2 – нчи томонларга ўта оладилар. Мувозанат

ташқил топган ҳолатда M^+A^- — электролитнинг фаоллиги че— гарани иккала томонида ҳам бир хил бўлади, яъни:

$$([M^+][A^-] \gamma^+)_1 = ([M^+][A^-] \gamma^+)_2$$

Анча наст концентрацияларда $\gamma=1$ деб олиш мумкин, унда:

$$([M^+][A^-])_1 = ([M^+][A^-])_2$$

C_1 деб полиэлектролитни ионоген гуруҳларини, C_2 деб электролитнинг дастлабки моляр концентрацияларини белги— лаймиз. Мувозанат ташқил топганда қуйи молекуляр электро— литни бир қисми 1—нчи томонга ўтади ва унинг 2—нчи то— монидagi концентрацияси ΔC га камаяди. Қабул қилинган қийматларни юқоридagi тенгламага қўямиз:

$$(C_1 - \Delta C)(\Delta C) = (C_2 - \Delta C)^2 \quad \text{бу ердан}$$

$$C = \frac{C_2^2}{C_1 + 2C_2} \quad (6.5)$$

Юқоридан берилган ифодадан қуйидagi хулосага келиш мумкин:

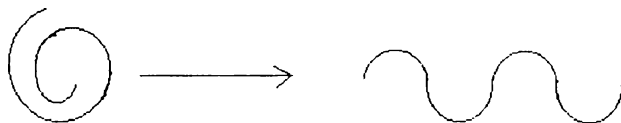
$$1) C_1 \gg C_2; C \rightarrow 0 \quad 2) C_1 \ll C_2; C = \frac{C_2}{2}; \quad 3) C_1 = C_2; C = \frac{C_2}{3}$$

Шундай қилиб, полиэлектролитнинг концентрацияси қуйимолекуляр электролитнинг концентрациясига яқин бўлса, қуйимолекуляр электролит ярим ўтказгич мембрананинг ик— кала томонида бир текис тарқалмас экан. Агар полиэлектро— литнинг концентрацияси юқори бўлса у эгаллаган томонга ташқарида жойлашган электролит ўта олмас экан. Бундай ҳо— лат, масалан, биологик системаларда кузатилади. Биологик ҳужайраларда нисбатан кўп миқдорда (10%—гача) амфотер характерга эга бўлган полиэлектролит бўлади. Полиэлектро— литнинг ионоген гуруҳларининг ҳужайрадаги концентрацияси, ҳужайрани ўраб олган ташқи муҳитдаги ионларнинг концен— трациясидан бир даража юқори бўлади. Шунинг учун ташқаридаги ионлар ҳужайранинг ичига жуда оз миқдорда киришади ва бу ҳолат ҳужайрадаги тузларнинг таркибини доимий ушлаб туришга ёрдам беради.

Полиионлар билан уларга қарама—қарши зарядланган ионларнинг таъсирланиши, қуйимолекуляр ионларнинг боғ— ланишига олиб келади. Қарама—қарши ионларнинг боғланиши эса уларнинг эритмадаги мувозанат концентрацияларининг камайишига, макроионни координацион атрофида эса орти— шига олиб келади. Ион алмашинув смолаларининг сизими

юқорида айтиб ўтилган ходисаларга анча боғлиқ бўлади. Боғланган ионларнинг миқдорини потенциометрик титрлаш ёки электрофорез орқали топиш мумкин. Бунинг учун дастлабки ва ион боғланган полиэлектролитлар бошқа-бошқа титрланади ва потенциометрик эгри чизиқларидаги фарқ ёрдамида "α" – ни ҳар хил қийматларидаги боғланган ионларнинг сони топилади. Электрофорез усулида эса полиион ва ионлар билан боғланган полиионни электрофоретик ҳаракатчанлиги аниқланади, бирикмаларнинг зарядларини ҳисоблаш орқали боғланган қарши ионларнинг зарядларини йиғиндиси топилади.

Полиэлектролитлар ёрдамида кимёвий энергияни механик энергияга айлантириш ҳам мумкин бўлади. Полиэлектролитларни кимёвий машинани модели сифатида қўллаш мумкинлигини биринчи бўлиб В.Кун кўрсатиб берди. У глицерин билан тикилган винил спирти ва акрил кислотасининг сополимеридан сувда бўкадиган ип яратди. рН га қараб акрил кислотасининг звенолари икки хил: диссоциацияланган ва диссоциацияланмаган кўринишда бўладилар:



рН >> 7 бўлганда акрил кислотасининг звенолари тўлиқ диссоциацияланган бўладилар. Зарядларнинг итарилиши ҳисобиға макромолекула ёйилади ва сополимердан ясалган ип энг максимал узунликка эга бўлиб қолади. Эритмага кислота қўшилганда карбоксил гуруҳлар диссоциацияланмаган ҳолатга ўгадилар, макромолкулалар ўрала бошлайди, натижада ип қисқаради ва механик иш бажаради. Ишнинг қиймати полиэлектролитнинг эркин энергиясини ўзгаришини миқдорига тенг бўлади:

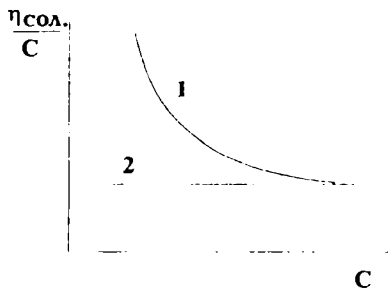
$$A = RT \ln K - RT \ln K_0$$

бу ерда K ва K_0 чўзилган ва чўзилмаган ипни таркибидаги карбоксил гуруҳларининг ионланиш константалари.

Юқорида кўрсатилган жараёнлар мушакларнинг чўзилиши ва қисқаришининг биологик модели сифатида ҳам кўрилиши мумкин.

6.3. ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТ ЭРИТМАЛАРИНИНГ ГИДРОДИНАМИК ХОССАЛАРИ

Полиэлектролит эритмаларининг қовушқоқлигини концен-трацияга боғлиқлиги электролитмас полимерларникидан фарқ қилади.



6.2 – Расм. Полиэлектролит эритмасининг келтирилган қовушқоқлигини концентрацияга боғлиқлиги:
1 – полиакрил кислотасининг сувдаги эритмаси;
2 – полиакрил кислотасининг КСI ли эритмаси.

6.2 – расмдан кўриниб турибдики, полиэлектролит эритма – сини суюлтирилиши билан унинг келтирилган қовушқоқлиги, электролитмас полимерларникига ўхшаб камайиши ўрнига, ак – синча ортиб боради. Бу ҳодисани қуйидагича тушунтириш мумкин: эритманинг суюлтирилиши полиэлектролит молеку – лаларидаги ионоген гуруҳларни кўпроқ диссоциланишига олиб келади, натижада макромолекула ичидаги бир хил зарядлар орасида электростатик итарилиш кучаяди ва у ёйилади. Юқорида кўрсатилган ҳодисага "полиэлектролит бўқиши" дей – илади. Бундай "бўқишдан" электролит қўшиш билан қути – лиш мумкин, чунки электролит таркибидаги ионлар макромолеку – ланинг зарядларини экранилайди натижада электростатик ита – ришув йўқолади (2 – расмдаги иккинчи чизма). Айниқса қовушқоқликни ўрганишда изоион суюлтириш усули катта аҳамиятга эгадир. Эритманинг ион кучини доимий қилиб ушлаб туриш учун, унинг камайишини қуйи молекуляр электролит қўшиш ёрдамида қоплаш мумкин. Эритманинг умумий ион кучи (I) қуйимолекуляр электролит ($I_{KMЭ}$) ва полиэлектролитнинг ($I_{пэ}$) ион кучларини йиғиндисидан иборат бўлади.

$$I = I_{KMЭ} + I_{пэ}$$

Ион кучини доимий ушлаб туришнинг мураккаблиги $I_{пз}$ қийматини ноаниқлигидадир. Агар полиэлектролит кучли бўлса:

$$I_{пз} = c \varphi \quad (6.6)$$

бу ерда c —полиэлектролитни концентрацияси моль/л, φ —боғланмаган қарама—қарши ионларнинг улуши. Одатда $\varphi < 1$, чунки қарама—қарши C_0 концентрацияга эга бўлган полиэлектролитни тузли сувдаги эритмасини X_{∞} доимий концен—трацияли нейтрал қуйи молекуляр тузнинг эритмаси билан суюлтирилади. Амалда суюлтиришни то келтирилган қовуш—қоқликнинг концентрацияга боғлиқлиги тўғри чизиқ кўрини—шига келмагунча, тузнинг ҳар хил концентрацияли эритма—лари билан олиб борилади. Бу ҳолда тузнинг концентрацияси дастлабки полиэлектролит эритмасининг ион кучига тенг бўлиб қолади, яъни

$$X_{\infty} = C_0 \varphi \quad (6.7)$$

(6.7) тенгламадан фойдаланиб боғланмаган қарама—қарши ионларнинг ва $(1 - \varphi)$ боғланган қарама—қарши ионларнинг улушини топиш мумкин.

Полиэлектролит эритмаларини қовушқоқлигини концен—трацияга боғлиқлигини ифодалаш учун Фуосс қуйидаги эмпи—рик тенгласини таклиф қилган:

$$\frac{n_{\text{сол}}}{C} = \frac{A}{1 + B\sqrt{C}} \quad (6.8)$$

бу тенгламадан кўришиб турибдики қовушқоқлик $\frac{1}{\sqrt{C}}$ га тўғри пропорционалдир. Агар $C \rightarrow 0$ бўлса, тенглама қуйидаги кўри—нишга келади:

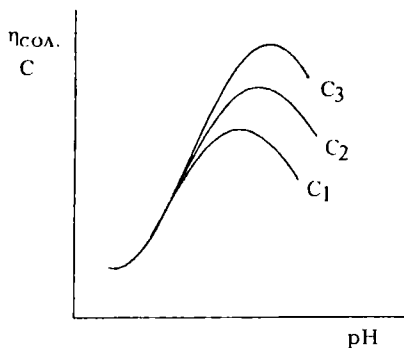
$$\frac{C}{n_{\text{сол}}} = \frac{1}{A} + \frac{B}{A} \sqrt{C} \quad (6.9)$$

бу ерда A ва B константалардир: A —максимал ионланган по—лимер молекуласини ҳажмини кўрсатади, B —полион ва унга қарама—қарши зарядланган ионлар орасидаги электростатик тортишув қийматини белгилайди.

Полиэлектролит макромолекуласида ҳар хил табиатли гу—руҳлар бўлганлиги макромолекула ичида ҳар хил таъсирлар (яъни: электростатик, гидрофоб ва водород боғлар) пайдо бў—лишига олиб келади ва нейтрал полимерга қараганда, поли—

электролит занжирларни ҳарорат, рН ва эритувчилар таъсирида конформацион ўзгаришларга мойиллиги ошади. Макромолекула конформациясини ўзгариши ҳақида Марк-Кун-Хаувинкнинг $[\eta]=KM^\alpha$ тенгласидаги α нинг қийматига қараб айтиб бериш мумкин. Маълумки α макромолекула эритмадаги конформациясига боғлиқ бўлиб макромолекула глобула шаклида бўлганда 0 қийматни ва таёқчасимон бўлганда 2 қийматни қабул қилиши мумкин. Полиэлектролит эритмасида ион кучи анча катта бўлган ҳолларда $\alpha=0,5$ га, яъни занжир статистик калава шаклини эгаллайди, ион кучи камайиши билан α параметрни қиймати ортиб боради. Зарядланган ҳолдаги кучсиз полиэлектротролитлар ва α -спираль ҳолатидаги полипептидлар учун $\alpha=1,5-2$ оралиғида бўлади.

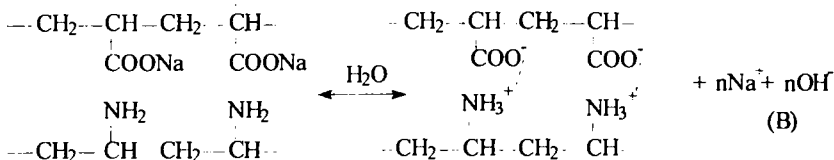
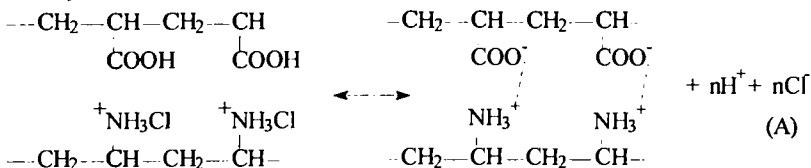
Полиэлектролит бўкиш, қовушқоқликни рН га ёки ионланиш даражасига боғлиқлигини ўрганилганда ҳам, кузатилади. Кучсиз поликислотага ишқор қўшилганда, сувли эритмада ионларга тўлиқ ажрайдиган полимер туз ҳосил бўлади. Шунинг учун нейтралланиш даражаси ортиши билан занжирдаги бир хил зарядларнинг миқдори кўпайиб боради ва уларнинг орасидаги электростатик тортишув кучлари пайдо бўлади. Бу эса полиэлектролитларнинг конформациясини ёйилишига олиб келади. Конформацияни ўзгариши эса эритманинг қовушқоқ-лигини бир неча маротаба ортишига олиб келади (6.3-расм). Макромолекула максимал ёйилиши $\alpha=0,5-0,8$ қийматларида кузатилади. Диссоциацияланиш даражаси юқори бўлган нуқталарда қовушқоқликнинг камайиши эса ион кучини ошиши билан тушунтириш мумкин.



6.3— Расм. Ҳар хил концентрацияли поликислота эритмасининг келтирилган қовушқоқлигини муҳитнинг рН га боғлиқлиги ($C_1 > C_2 > C_3$).

6.4. ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТ МАКРОМОЛЕКУЛАЛАРИ ОРАСИДАГИ КООПЕРАТИВ РЕАКЦИЯЛАР

Қуйимолекуляр электролитлар орасида борадиган кимёвий реакциялар билан полиэлектролитлар орасида борадиган реакциялар кооператив хусусиятга эга бўлганликлари билан фарқ қиладилар. Мисол тариқасида, кислотали ва ишқорий муҳитда борадиган, полиакрил кислотаси ва поливиниламин орасидаги алмашув реакцияни кўриб чиқамиз:



Иккала реакцияда ҳам мувозанат ўнг томонга силжиган, яъни кучсиз полимер кислотаси кучли қуйимолекуляр кислотани, унинг полимер асос билан берган тузидан сиқиб чиқаради, кучсиз полимер асос эса полимер кислотанинг тузи билан таъсирланиб кучли асос ҳосил қилади. Агар юқорида кўрсатиб ўтилган реакциялар қуйимолекуляр электролитлар ораларида борганда, мувозанат асосан чап томонга қараб силжиган бўлар эди. (А) ва (Б) реакцияларнинг маҳсулотларидан бири, дастлабки полимер компонентларнинг стехиометрик нисбатда олингандаги ва реакция тўлиқ борганда, туз ҳолдаги комплекслари бўлиб, улардаги ионоген гуруҳларни ўзаро ёпилиши ҳисобига сувда эримайдиган бўладилар ва мувозанат ўнг томонга силжиган бўлади.

Полиэлектролитлар орасида борадиган реакцияни тугалла — ниш даражаси θ — ни туз ҳосил қилган функционал гуруҳларни умумий функционал гуруҳлардаги улуши сифатида аниқлаш мумкин (қарама — қарши зарядланган полиэлектролитлар аралашмада эквиволь нисбатда бўлганда):

$$\theta = C_K/C_0$$

бу ерда C_K ион богларни ҳосил қилувчи функционал гуруҳларнинг концентрацияси (моль/л звено бўйича); C_0 – полиэлектролитнинг дастлабки концентрацияси.

Кучсиз кислота ва полиасос тузининг аралашмасини потенциалометрик титрлаш эгри чизигидан, эритмани ҳар хил рН ларидаги θ – ни қиймагини қуйидаги формула орқали ҳисоблаш мумкин:

$$C_K = \theta C_0 = \frac{q_{\text{NaOH}}}{V_0} + [H^+] - [H^+]_{\text{пк}} \quad (6.8)$$

бу ерда q_{NaOH} қўшилган ишқорнинг миқдори, моль – экв, V_0 – реакция аралашманинг ҳажми, л; $[H^+]$ – эритмадаги водород ионларининг концентрацияси, моль/л; $[H^+]_{\text{пк}}$ – реакцияга кириша олмаган поликислотани эритмага чиқараётган протонларнинг концентрацияси, моль/л.

Тенгламадаги учинчи аъзо $[H^+]_{\text{пк}}$ амалий усул билан аниқлаб бўлмаслиги учун, уни $[H^+]_{\text{пк}} = \sqrt{K_{\text{хар.пк}} C_0}$ тенглама

ёрдамида ҳисоблаш мумкин. Бу ерда $K_{\text{хар.пк}}$ – полиэлектролитнинг характеристик ионланиш константаси. Лекин 6.8 тенглама бўйича ҳисоблар эритманинг рН кўрсаткичи шу концентрациядаги поликислота эритмасининг рН дан кичик ёки унга тенг вақтдагина бажарилиш мумкин.

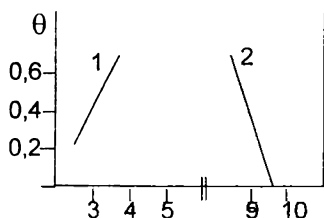
Ишқорий муҳитда борадиган кучсиз асос ва поликислота тузи орасидаги реакцияларда θ қуйидаги тенглама орқали топилади:

$$C_K = \theta C_0 = \frac{q_{\text{HCl}}}{V_0} + [OH^-] - [OH^-]_{\text{ПА}} \quad (6.9)$$

бу ерда q_{HCl} – қўшилган кислотанинг эквивалент миқдори, $[OH^-]$ – реакция аралашмадаги гидроксил ионларининг концентрацияси, моль/л; $[OH^-]_{\text{ПА}}$ – реакцияга киришмаган полиасоснинг гидроксил ионларини концентрацияси, моль/л, уни $[OH^-]_{\text{ПА}} = \sqrt{K_W C_0 / K_{\text{хар.ПА}}}$ тенглама ёрдамида ҳисобланади. K_W – сувнинг ион кўпайтмаси, $K_{\text{хар.ПА}}$ – полиэлектролитнинг характеристик ионланиш константаси.

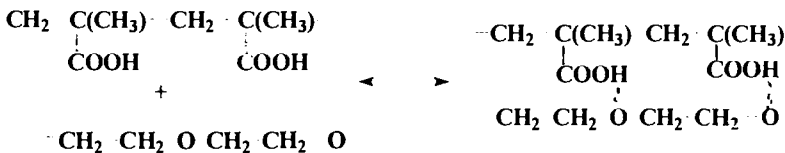
Юқорида кўрсатилган тенглама бўйича ҳисобларни фақатгина эритмани рОН⁻ кўрсаткичи полиасоснинг рОН⁻ дан катта ёки унга тенг бўлганида бажариш мумкин.

Тажрибада келтирилган θ -ни рН га боғлиқлиги, полиэлектролитлар орасида борадиган реакциялар рН ўзгаришининг жуда ҳам тор оралиғида, кооператив механизм бўйича бо-ришларини кўрсатади. Бу реакцияларни муҳим хусусиятларидан бири, қатнашаётган реагентларнинг полимерланиш даражаси етарли даражада катта бўлса, реакцияни мувозанати функцио-нал гуруҳларни локал концентрациясига боғлиқ бўлган тарзда, полимерларнинг эритмадаги умумий концентрациясига боғлиқ эмаслигидир. Шунинг учун полиэлектролитларни концентра-цияси бир неча баробар оширилиши ҳам θ -ни рН га боғлиқлигига таъсир қилмайди. 6.4 расмда поликислота ва по-лиасоснинг тузи орасида ҳамда полиасос билан поликислота тузи орасида борадиган реакциянинг рН га боғлиқлиги келтирилган.



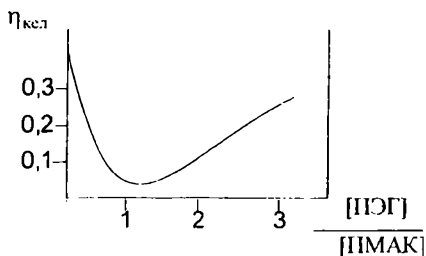
6.4 — расм. Поликислота билан полиасосни тузи орасида (1) ҳамда полиасос билан поликислота тузи (2) орасида борадиган алмашув реакциясининг унумини муҳитнинг рН га боғлиқлиги.

Кооператив реакциянинг яна бир мисоли сифатида полиметакрил кислота билан полиэтиленгликоль орасидаги таъсирланишни кўрсатиш мумкин:



Бу реакция макромолекулалар орасида кетма-кет водород боғлар ҳосил бўлиши билан боради. Макромолекулаларни қутбли гуруҳларини ўзаро боғланиши поликомплекс заррачаларининг гидрофоблиги ошишига ва уларни глобула шаклига ўтишига олиб келади. Шунинг учун реакцияни боришини системанинг қовушқоқлигини ўзгариши орқали кузатиш мумкин. Полиметакрил кислотасини сувдаги эритмасига полиэтиленгликолни эритмасини қўшилса, системани қовушқоқлиги кескин камаяди ва эквимоляр нисбатда энг минимал қийматга эга бўлади. 6.5—расмда полиметакрил кислотаси (ПМАК) билан полиэтиленгликолни (ПЭГ) аралашмасини сувли эритмаларини

келтирилган қовушқоқлигини таркибга боғлиқлиги келтирилган.



6.5–расм. ПМАК билан ПЭГ аралашмасини сувли эритмаларини келтирилган қовушқоқлигини таркибга билан ўзгариши.

Поликомплекснинг барқарорлигини таъсирланаётган макромолекулаларнинг узунлигига боғлиқ бўлишлиги

ПОЛИМЕР + ОЛИГОМЕР = ПОЛИКОМПЛЕКС

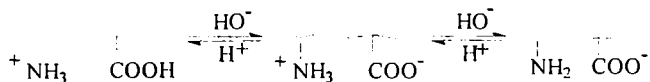
кўринишидаги реакцияларда яққол намоён бўлади, бу ерда полимер ва олигомерлар ўзаро таъсирлана оладиган макромолекулалар бўлиб, олигомер занжирининг узунлиги полимер занжирининг узунлигидан анча кичикдир. Бундай реакцияларда мувозанат константасининг қиймати олигомер занжири узайиши билан ортиб боради. $\Delta G = -RT \ln K = \Delta H - T\Delta S$ тенгламада кўриниб турибдики, K – мувозанат константасининг қиймати $\Delta H = n \cdot \Delta H_{зв}$, $\Delta S = n \Delta S_{зв}$ қийматларига боғлиқ бўлади. Масалан "n" та қуйимолекуляр молекулалар полимер занжири билан таъсирлашса $\Delta H = n \cdot \Delta H_{зв}$ миқдоридаги энергия ютуғига эга бўлган ҳолда $\Delta S = n \cdot \Delta S_{зв}$ энергия йўқолишини кузатамиз. Агар "n" та звенолардан иборат бўлган олигомер занжири полимер молекуласи билан таъсирлашса энергия ютуғи $n \cdot \Delta H_{зв}$, дан иборат бўлади, лекин энтропия ҳисобига энергия камайиши, звенолар занжирга боғланган бўлганлиги учун, камроқ бўлади. Бу эса мувозанатни доим поликомплекс ҳосил бўлиш томонига силжитади.

Агар системада олигомер молекулалари ҳар хил узунликда бўлса, полимер танлаш йўли билан занжири узунроқ бўлган олигомер билан таъсирланади, Агар бир хил узунликдаги ҳар хил олигомер матрица билан реакцияга киришса, унда матрица биринчи ҳолда боғланиш энергияси юқорироқ бўлган олигомер билан боғланади.

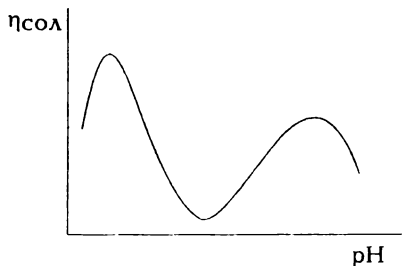
6.5. ПОЛИАМФОЛИТЛАРНИНГ ЎЗИГА ХОС ХУСУСИЯТЛАРИ

Полиамфолит макромолекулалари бир вақтда ҳам кислотали қам асосли гуруҳларга эгадир, муҳитни рН га қараб улар ёки поликислота ёки полиасос хоссаларини нимоён қилишлари мумкин, ва бу ҳолатларда уларга, юқорида баён этилган поли—электролитлар хоссаларининг барчаси хосдир. Лекин, полиам—фолитлар, ҳар хил табиатли гуруҳлар тутганлари учун ўзларига хос хусусиятларга ҳам эга бўладилар.

Полиамфолитларни ўзларига хос бўлган хусусиятларини, улар эритмаларининг қовушқоқлигини рН га боғлиқлигини ўрганишда яққол кўриш мумкин бўлади. Масалан, бирорта оқсилнинг (желатинани) эритмасини қовушқоқлигини рН га боғлиқлигини кўриб чиқайлик (расм.6.6). Эритмада, водород ионларининг маълум бир концентрациясида, қар қандай ам—фотер бирикмада ионланган асосли гуруҳларнинг сони ион—ланган кислотали гуруҳларининг сонига тенг бўлиб қолади ва бундай ҳолат изоэлектрик ҳолат деб аталади. Оқсил молекуласи изоэлектрик ҳолатида ионланган гуруҳларга эга бўлишига қарамасдан, электронейтрал бўлади, Шартли равишда бу ҳо—латни қуйидагича кўриш мумкин:



Оқсилларнинг кислоталилиги асослилигидан кучлироқ бўлганлиги учун, изоэлектрик нуқтаси $pI=7$ дан пастроқ бўлади. Яъни, изоэлектрик нуқтада, оқсил эритмасидаги ортиқча кар—боксил гуруҳларининг ионланишини босиб туриш учун, озгина кислота бўлмоғи лозим.



6.6—Расм. Полиамфолит эритмасини қовушқоқлигини рН га боғлиқлиги.

Изоэлектрик нуқтада, макромолекулали бутун узунлиги бўйича, бир хил миқдорда ионланган асосли ва кислотали гуруҳлар жойлашганлиги учун, букилувчан макромолекула ўралма (калава) шаклига ўтади. Ҳар хил зарядланган ионоген гуруҳларнинг тортилиши ҳисобига, бу ўралманинг зичлиги максимал энтропия ёки статистик эҳтимоллик ҳисобларига жавоб берадиган ўралмага қараганда зичироқ бўлади. Шунинг учун, изоэлектрик нуқтага жавоб берадиган $pH=4,7$ желатинининг эритмаси энг кичик қовушқоқликка эга бўлади ва бу ҳолатда эритмадаги макромолекулалар қўзғалмаган ўралма (глобула) шаклини эгаллаб туришади.

Ишқор ёки кислота қўшилиши желатинанинг ионланиш даражасини оширади ва pH нинг ортиши кислота гуруҳларини, pH нинг камайиши эса асосли гуруҳларни диссоциацияланишига олиб келади.

Иккала кузатилаётган ҳолатда ҳам, янги пайдо бўлган бир хил зарядлар ҳисобига полимер занжири ёйилади ва молекуляр ўралманинг зичлиги, букилувчан макромолекула ҳосил қила оладиган ўралманинг зичлигига қараганда анча камаяди ва бу эса эритманинг қовушқоқлигини жуда ҳам ортиб кетишига олиб келади. Кислотали ва асосли гуруҳларнинг диссоциацияланиши маълум бир даражага етганда (кўпинча 80%), pH нинг ўзгариши эритманинг қовушқоқлигини камайишига олиб келади. Чунки энди қўшилаётган электролитларнинг ионлари полимер занжирнинг зарядларини тўсади ва уларнинг ўзаро итарилишига ҳалақит беради.

Шуни ҳам айтиб ўтиш керакки, полимер эритмаларининг осмотик босимини қиймати уларнинг макромолекулаларини ҳажмига боғлиқ бўлади ($\Pi = \eta/M \cdot RT/(V - B)$; бу ерда B — макромолекуланинг ҳажми). Шунинг учун полиэлектролит эритмаларининг осмотик босими pH га жуда боғлиқ бўлади ва бу боғланиш $\eta - pH$ боғланишига ўхшаб кетади.

НАЗОРАТ УЧУН САВОЛЛАР

1. Полиэлектролитларнинг синфланиши ва уларга мисоллар келтиринг.
2. Полиэлектролитларнинг ионланиши қуйимолекуляр электротролитлардан қандай фарқланади?
3. Полиэлектролит эритмалардаги Доннан мувозанатига тушунча беринг.
4. «Полиэлектролит бўқиш» нима?
5. Нима сабабдан полиэлектролитларнинг сувли эритмаларининг характеристик қовушқоқлигини аниқлашда изоион суюлтириш олиб борилади?
6. Нима сабабдан полиэлектролит эритмаларининг қовушқоқлиги рН га боғлиқ?
7. Полиэлектролитлар ҳақида тушунча беринг.
8. Полиамфолитларнинг изоэлектрик нуқтаси нима?
9. Интерполимер реакцияларга мисоллар келтиринг.
10. Нима сабабдан интерполимер реакцияларнинг туталлиниш даражаси рН га боғлиқ бўлмайди?

АДАБИЁТЛАР

1. Тагер А.А. Физико – химия полимеров. М.: «Химия», 1978.
2. Моравец Г. Макромолекулы в растворе. М.: «Мир», 1967.
3. Шур А.М. Высокомолекулярные соединения. М.: Высшая школа, 1981.

АМАЛИЙ МАШҒУЛОТЛАР

6.1 – ИШ. ПОЛИМЕР ВА ҚҪЙИМОЛЕКУЛЯР КИСЛОТАНИНГ ИОНЛАНИШ КОНСТАНТАСИНИ АНИҚЛАШ

Ишдан мақсад: Полимер ва қуйимолекуляр кислоталар учун рК – нинг α – га боғлиқлик эгри чизиқларини солиштириш; поликислотанинг гидродинамик хоссаларини ва эритманинг ион кучини поликислотани потенциометрик титрланишига таъсирини ўрганиш.

Реактивлар: 0,05 м полиакрил ёки полиметакрил кислота – ларининг сувли эритмалари. Сирка, пропион ёки изомой кис – латаларининг 0,05 м сувли эритмалари, NaOH – нинг 0,1 н эритмаси, NaCl – нинг қуруқ тузи.

Жиҳозлар: рН – метр, аналитик тарози, вискозиметр, се – кундомер, резинали нок, 50 мл стакан, 20 мл бюретка.

Ишнинг бажарилиши. Поликислотани титрлаш учун унинг 20 мл 0,05 м эритмаси 0,1 н NaOH билан титрланади ва бир вақт ичида вискозиметр ёрдамида эритманинг қовушқоқлиги ўлчанади (вискозиметр билан ишлаш шу китобнинг полимер эритмалар қисмидан қаралсин). Қовушқоқлик дастлабки по – ликислотанинг эритмаси ва титрлаш жараёнида қуйидаги рН қийматлари атрофида ўлчанади: 4,0; 4,5; 5,0; 5,5; 6,0; 7,0; 8,5; 9,5; 11,0. Титрланиш тугаганидан сўнг, вискозиметр тоза қилиб ювилади ва эритувчи – сувнинг оқиш вақти аниқланади:

Олинган натижалар қуйидаги жадвалга ёзилади. Тоza эритувчи – сувнинг оқиш вақти (сек.); $\tau_0 =$

Ишқор – нинг қўшилган миқдори, мл	Эрит – манинг рН	Эритма – нинг оқиш вақти, τ (сек)	$\eta_{\text{вис.}} = \frac{\tau}{\tau_0}$	$\eta_{\text{сол.}} = \frac{\tau}{\tau_0} - 1$

Қуйи молекуляр кислотани титрлаш учун унинг 0,05 М эритмасини 0,1 н NaOH эритмаси билан титрланади.

Поликислоталарни нейтрал туз иштирокида титрлаш учун ПАК ёки ПМАК ни 0,05 М сувли эритмаларига концен – трацияси 0,1 М бўлгунча қуруқ NaCl қўшилади ва ҳосил бўлган эритма титрланади.

Олинган натижалар қуйидаги жаadwalга ёзилади:

Ишқорнинг қўшилган миқдори, V мл	Эритманинг рН

Натижаларни ҳисоблаш. Битта расмга уччала потенциал — метрик титрлаш эгри чизиқлари чизилади ($pH - V$). Полимер ва қуйи молекуляр кислоталар учун pK —нинг қиймати (6.1) — тенглама ёрдамида ҳисобланади. α —ни топиш учун, ишқор қўшилмаган вақтда $\alpha = 0$ ва нейтралланиш нуқтасида $\alpha = 1$ деб олинади ва α билан ишқорни қўшилган миқдори ораси тўғри пропорционал боғланиш бор деб ҳисобланади.

Олинган натижалар қуйидаги жаadwalга ёзилади:

α	$\lg \frac{\alpha}{1-\alpha}$	ПАК (ёки ПМАК)		Сирка (ёки пропион ки — слота)	
		pH	pK	pH	pK

Полимер ва қуйимолекуляр кислоталар учун pK —ни α га боғлиқлик эгри чизиқлари чизилади. pK —ни α га боғлиқлик эгри чизигини $\alpha = 0$ қийматга экстраполяция қилиб pK_0 — қиймат топилади. Полимер кислота учун солиштирма қовушқоқликши (η_{inh}) pH га боғлиқ бўлган эгри чизиги чизилади.

Базифа. Полимер ва қуйимолекуляр кислоталарнинг хос — салари орасидаги фарқни тушунтириш; эритманинг ион кучи полиэлектролитни эритмадаги хоссаларига таъсири қандай бўлади; полимер кислотанинг эритмасини қовушқоқлигини pH га боғлиқлигини тушунтириш.

6.2 — ИШ. ПОЛИМЕТАКРИЛ КИСЛОТАСИНИНГ КОНФОР — МАЦИОН ЎЗГАРИШЛАРИ ЖАРАЁНИДАГИ ЭРКИН ЭНЕРГИЯ ЎЗГАРИШИНИ АНИҚЛАШ

Ишдан мақсад: Полиакрил ва полиметакрил кислоталари — нинг сувли эритмаларини электрокимёвий ва гидродинамик хоссаларини солиштириш; потенциалометрик титрлаш ёрдамида полиметакрил кислотасининг конформацион ўзгаришининг ΔS қийматини аниқлаш.

Реактивлар: полиакрил (ПАК) ва полиметакрил (ПМАК) кислоталарининг 0,05 M сувли эритмалари; NaOH — нинг 0,1 n сувли эритмаси.

Жихозлар: рН–метр, вискозиметр, резинали нок, 50 млли стаканчалар, 20 мл.ли бюретка.

Ишнинг бажарилиши: 20 мл 0.05 М ПМАК (ва сўнг 20 мл 0,05 м ПАК) эритмаларини 0,1 н NaOH эритмаси билан титр–ланади. бир вақт ичида худди 6.1 ишда кўрсатилгандек, эрит–маларнинг қовушқоқлиги ҳам ҳар хил рН–ларда ўлчаб бори–лади. Натижаларни ифодалаш худди 6.1 ишда кўрсатил–гандек бўлади.

ПМАК учун рК–нинг қиймати худди 6.1 ишда кўрсатил–ганидек (6.1)–тенгламадан ҳисобланади. рК–ни α –га боғлиқлик эгри чизиги чизилади. Бу эгри чизикни конформа–цион ўзгариш (яъни юқори рН–лардаги) бўлмаган қисмини кичик α –лар томон экстрополяция қилиш учун, рН–ни $\lg\alpha/(1-\alpha)$ га боғлиқлик эгри чизиги чизилади. ПМАК учун бу боғланиш конформацион ўзгариш бўлаётган қисмида синишга эга бўлган 2 та тўғри чизикдан иборат бўлади. рН–нинг юқори қийматларига тўғри келадиган қиймати рН $\lg\alpha/(1-\alpha)$ боғлиқликнинг тўғри чизик қисми α –ни кичик қийматлари томон экстраполяция қилиниб α –ни 0,05–0,3 қийматларига мос келган рН_{экстр}–ни қийматлари топилади, улар орқали рК_{экстр}–ни қийматлари топилиб рК– α боғлиқлик расмга ту–ширилади ва конформацион ўзгаришларга эга бўлмаган ги–потетик ПМАК учун рК–ни α –га боғлиқлик эгри чизиги то–нилади.

Олинган натижалар қуйидаги жадвалга ёзилади:

α	$\lg \frac{\alpha}{1-\alpha}$	рН	$PK = pH - \lg \frac{\alpha}{1-\alpha}$	рН _{экстр}	$pK_{экстр} = pH_{экстр} - \lg \frac{\alpha}{1-\alpha}$

ПМАК–ни конформацион ўзгариш эркин энергиясини топиш учун, конформацион ўзгаришга эга бўлган ва гипотетик конформацион ўзгаришга эга бўлмаган поликислоталарнинг рК–ни α –га боғлиқ бўлган эгри чизиклари орасидаги майдон топилади (6.1 (б)–расмга қаралсин) ва бу майдонни қиймати 2,3RT га кўпайтирилади.

6.3 – ИШ. ПОЛИАМФОЛИТНИ ИЗОЭЛЕКТРИК НУҚТАСИНИ АНИҚЛАШ

Ишдан мақсад: вискозиметрия усули билан желатинанинг изоэлектрик нуқтасини аниқлаш.

Реактивлар: желатина, NaOH – нинг 0,02 н сувдаги эритма – си, HCl нинг 0.03 н сувдаги эритмаси.

Жиҳозлар: pH – метр, аналитик тарози, вискозиметр, секундомер, резинали нок, 50 мл.ли стакан, 50 мл.ли туби ясси колба, 25 м цилиндр, 20 мл.ли бюретка 2 дона.

Ишнинг бажарилиши. Желатининг изоэлектрик нуқтасини, ишқор ва кислота билан титрлаш жараёнида, унинг эритмасини қовушқоқлигини ўзгаришига қараб аниқланади. Желатинани сувдаги 1% эритмасидан 50 мл тайёрланади; тайёрлашда доимий аралаштириш ва ҳарорат 40⁰C дан ошмаслиги зарур.

20 мл тайёрланган эритма олиниб 0,03 н HCl эритмаси билан титрланади, бир вақт ичида эритманинг қовушқоқлиги худди биринчи ишда кўрсатилганидек ўлчанади. Қовушқоқлик дастлабки эритма ва титрланиш жараёнида pH – нинг 4,75; 4,5; 4,25; 4,0; 3,5; 3,0; 2,5 ва 2,1 қийматлари атрофида ўлчанади. Титрлаш тугаганидан сўнг pH – метр электродлари дистилланган сув билан, вискозиметр эса иссиқ сув билан ювилади ва дистилланган сувнинг оқиш вақти топилади.

Худди шу тарзда желатинанинг янги 20 мл эритмаси 0,02 н NaOH билан титрланади. Қовушқоқлик дастлабки эритма pH нинг 6,0; 7,0; 8,0; 9,0; 10,0 қийматлари атрофида ўлчанади.

Олинган натижалар қуйидаги жадвалга ёзилади Эритувчи (тоза сувнинг) оқиш вақти τ_0 :

Ишқор ёки кислотанинг қўшилган миқдори, мл	pH	τ – эритманинг оқиш вақти, секунд	$\eta_{\text{инс.}} = \frac{\tau}{\tau_0}$	$\eta_{\text{сол.}} = \frac{\tau}{\tau_0} - 1$

Вазифа. Желатина эритмаси учун потенциометрик титрланиш ва солиштирма қовушқоқликни pH га боғлиқлик эгри чизиқлари чизилади. Желатинани изоэлектрик нуқтаси кўрсатилади.

6.4 – ИШ. ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНИ СУВЛИ ВА ТУЗЛИ ЭРИТМА – ЛАРИНИНГ ГИДРОДИНАМИК ХОССАЛАРИ

Ишдан мақсад: Қисман нейтралланган полиакрил кислота – сининг эритмасини изоион суюлтириш шароитини топиш ва макроионлар томонидан қарама – қарши ионларни боғланиш даражасини аниқлаш.

Реактивлар: нейтралланиш даражаси 0,5 га тенг концен – трацияси 0,1 дЛ/г бўлган полиакрил кислотасининг сувли эритмаси; NaCl нинг 0,005 М; 0,0025 М; 0,00125 М; 0,000625 М эритмалари.

Жиҳозлар: термостат, вискозиметр, секундомер, резинали нок, 10 мл.ли цилиндр, 10 мл.ли пипетка.

Ишнинг бажарилиши. иш Уббелоде вискозиметрида 25⁰С да бажарилади.

Тоza термостатта қўйилган вискозиметрга 7 мл дистил – ланган сув солинади ва сувнинг оқиш вақти ўлчанади. Сувни гўкиб, полиэлектродит эритмасидан 7 мл солинади ва оқиш вақти ўлчанади. Сўнг эритмани кетма – кет 7 мл, 7 мл, 14 мл сув билан бевосита вискозиметр ичида суюлтирилиб ҳар бир ҳосил бўлган янги концен трацияли эритмани оқиш вақти ўл – чанади. Ҳар бир ўлчаш то бир – биридан 0,2 сек фарқ қиладиган учта натижа олингунга қадар бажарилади. Ўлчашлар гутаганидан сўнг вискозиметр яхшилаб тоза сувда ювилади.

Изоион суюлтиришнинг шароитини топиш учун полиэлек – тролит эритмаси олинади ва икки қатор суюлтиришлар олиб борилади. Суюлтириш ўқитувчи кўрсатган С₁ ва С₂ концен – трацияларга эга бўлган NaCl нинг сувли эритмаси билан олиб борилади.

7 мл ПАК нинг эритмаси тоза вискозиметрга солинади, оқиш вақти ўлчанади, кейин С₁ концен трацияли NaCl эрит – маси билан суюлтирилади. Суюлтириш 3,5 мл; 7 мл; 7 мл эритма миқдори билан олиб борилади ва юқорида айтиб ўтилганидек, ҳосил бўлган янги полиэлектродит эритмалари – нинг оқиш вақти ўлчанади. Ўлчашларни тугатиб вискозиметр ювилади.

Яна 7 мл ПАК нинг дастлабки эритмаси олинади, тоза вис – козиметрга солинади ва юқорида кўрсатилган ўлчашлар олиб борилади. Фақат суюлтириш учун ош тузининг С₂ концен тра – цияли эритмасидан фойдаланилади.

Олинган натижалар қуйидаги жадвалга ёзилади:

Полимернинг дастлабки эритмаси: полимер 0,1 г/дл кон-
центрацияли ПАК нинг сувдаги эритмаси, эритувчи – сув (ёки
NaCl эритмаси). Ўлчаш ҳарорати – 25⁰C. τ_0 – тоза эритувчининг
оқиш вақти – сек.

С – ПАК эрит- масининг кон- центра- цияси, г/дл	τ – эритма- нинг оқиш вақти, се- кунд	$\eta_{\text{инс.}} = \frac{\tau}{\tau_0}$	$\eta_{\text{сол.}} = \frac{\tau}{\tau_0} - 1$	$\eta_{\text{кел.}} = \frac{\tau_{\text{сол.}}}{C}$

Олинган натижаларни ҳисоблаш. Полиэлектродит эритма –
сини сув ва тузли эритмалар билан суюлтириш жараёнида
келтирилган қовушқоқликнинг концентрацияга боғлиқ бўлган
учта эгри чизиқ битта расмга чизилади. Тўғри чизиқ кўрини –
шидаги боғланишни полиэлектролитнинг нолга тенг бўлган
концентрациясига экстраполяция қилиб берилган ион кучидаги
полиэлектродитни характеристик қовушқоқлиги топилади.
(6.7) – тенглама ёрдамида полиэлектролитни дастлабки кон-
центрациясидаги боғланмаган қарама – қарши ионларнинг
улуши (ϕ) ва қарама – қарши ионларнинг боғланиш даражаси
($1 - \phi$) топилади. Шуни ҳам эслатмоқ зарурки, кўрилатган ҳо-
латда полиэлектролитнинг дастлабки концентрацияси сифати –
да, тўла сувли эритмада ионларга ажрай оладиган туз гуруҳ –
ларнинг концентрациясини ҳисобга олиш зарурдир.

Ҳисобланган натижалар қуйидаги жадвалга ёзилади.

ПАК нинг дастлабки концентра цияси (моль/л)	$ \eta $	$I_{\text{кМЭ}}$	ϕ	$1 - \phi$

Вазифа. Макроион томонидан қарама – қарши ионларнинг
боғланиш сабабларини ва боғланиш нимага боғлиқлигини ту-
шунгининг; полиэлектролит бўлиш ва унинг келиб чиқиш са-
бабларини тушунтиринг.

6.5 – ИШ. ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТ МАКРОМОЛЕКУЛАЛАРИ ОРАСИДАГИ КООПЕРАТИВ РЕАКЦИЯЛАР

Ишдан мақсад: потенциометрик титрлаш ёрдамида, кучсиз полиэлектродитлар бўлган, полиакрил кислота (ПАК) ва полидиметиламиноэтилметакрилат (ПДМАЭМА) орасидаги реакциянинг мувозанатини ўрганиш.

Реактивлар: 0.01 н ПАК ning сувли эритмаси; 0,01 н полиакрил кислотасининг натрийли (ПАК – Na) тузининг сувли эритмаси; 0,01 н полидиметиламиноэтилметакрилатни гидрохлоридини (ПДМАЭМА· HCl) сувли эритмаси; HCl ning 0,1 н эритмаси; NaOH – ning 0,1 н эритмаси.

Ўқиҳозлар: pH – метр; 10 млли цилиндр; 50 млли стаканлар; 2 та 2 млли микробюретка.

Ишнинг бажарилиши: Полиасос ва поликислотанинг эритмаларини титрлаш. 20 мл ПАК (ёки ПДМАЭМА) 0,01 н сувли эритмаси олиниб pH=11 бўлгунгача 0,1 н NaOH билан (ёки полиасос pH=3 бўлгунгача 0,1 н HCl эритмаси билан) титрланади.

Полиэлектродит аралашмаларини титрлаш. 20 мл (ПАК + ПДМАЭМА· HCl) эритмаларининг эквимоляр аралашмасини 0,1 н NaOH эритмаси билан то pH=8,5 бўлгунгача титрланади. Шунга ўхшаш 20 мл (ПАК – Na + ПДМАЭМА) эквимоляр аралашмаси pH=3 бўлгунгача 0,1 н HCl эритмаси билан титрланади.

Олинган натижалар қуйидаги жадвалга ёзилади:

V – NaOH ёки HCl ning қўшилган миқдори, мл	Эритманинг pH

Олинган натижаларни ҳисоблаш. Битта чизмага олинган тўртала потенциометрик титрлаш эгри чизиқлари чизилади. Кислотали муҳитда борадиган алмашув реакциясининг тугаланиш даражаси (θ) ни (6.8 ёки 6.9) – тенглама бўйича ҳисобланади. Ҳисоблар учун титрланиш эгри чизиғидаги ҳоҳлаган pH ning 5 та ихтиёрий нуқтаси учун олиб борилади. Лекин бу нуқталар дастлабки аралашманинг pH билан ПАК ning pH га тўғри келадиган қиймалари оралигида олиниши лозим.

Олинган натижалар қуйидаги жадвалга ёзилади:

pH	[H ⁺], моль/л	NaOH			θ C ₀	θ
		л	моль	моль/л		

Ишқорий муҳитда борадиган реакциянинг тугалланиш да – ражасини (6.11) тенгламадан ҳисобланади ва $pK_{\text{хар.ПА}}=6,7$ деб қабул қилинади. Ҳисоблар учун титрланиш эгри чизигидаги хоҳлаган рН нинг 5 та ихтиёрий нуқтаси учун олиб борилади, бу нуқталар дастлабки аралашма ва полиасос эритмаларининг рН лари оралиғида бўлишлари лозим.

Олинган натижалар қуйидаги жадвалга ёзилади:

рН	ОН ⁻ моль/л	НСІ			θC_0	θ
		л	моль	моль/л		

Олинган θ –рН бўлган эгри чизиқлар график равишда битта расмда ифодаланади.

Вазифа: кучсиз поликислота (полиасос) ва кучли диссо – циацияланган полиасос (поликислота) тузи орасидаги алмашув реакциясининг бориш сабабларини тушунтириб беринг. θ –ни рН га боғлиқ бўлган эгри чизиқлардан қандай хулоса қилиш мумкин?

Ҳисоб учун тенгламалар

$$C_K = \theta C_0 = \frac{q_{\text{NaOH}}}{V_0} + [H^+] - [H^+]_{\text{ПК}}$$

q_{NaOH} – қўшилган ишқорнинг миқдори, моль; V_0 – аралашманинг ҳажми, л; $[H^+]$ – эритмадаги водород ионлари – нинг концентрацияси, моль/л; $[H^+]_{\text{ПК}}$ – реакцияга кириша ол – маган поликислотани эритмага чиқараётган протонларининг концентрацияси, $[H^+]_{\text{ПК}} = \sqrt{K_{\text{хар.пк}} \cdot C_0}$, ПАК учун $K_{\text{хар.пк}}=3,7$.

$$C_K = \theta C_0 = \frac{q_{\text{НСІ}}}{V_0} + [OH^-] - [OH^-]_{\text{ПА}}$$

$q_{\text{НСІ}}$ – қўшилган кислотанинг миқдори, моль; $[OH^-]$ – аралашмадаги гидроксид ионларининг концентрацияси, моль/л; V_0 – аралашманинг ҳажми, л; $[OH^-]_{\text{ПА}}$ – реакцияга киришмаган полиасоснинг гидроксил ионларининг концентрацияси,

$$[OH^-]_{\text{ПА}} = \sqrt{K_w \cdot C_0 / K_{\text{хар.ПА}}}, \quad K_{\text{хар.ПА}}=6,7; \quad K_w=10^{-16}.$$

6.6 – ИШ. МАТРИЦА – ОЛИГОМЕР ТУРИДАГИ МОЛЕКУЛАЛАРАРО ТАЪСИРЛАШУВНИИ ЎРГАНИШ

Ишдан мақсад: матрица – полиметакрил кислотаси – олиго – мер – ҳар хил молекуляр массали полиэтиленгликолпи таъсир – лашишини вискозиметрик усулда текшириш.

Реактивлар: концентрацияси 0,2 г/дл бўлган юқори моле – куляр полиметакрил кислотаси (ПМАК) нинг сувдаги эритмаси; ҳар хил молекуляр массали полиэтиленгликолни концентра – цияси 0,1 г/дл бўлган эритмалари.

Жихозлар: термостат, Уббелоде вискозиметри, резинали нок, секундомер, 2 дона 5 мл.ли пипетка.

Ишнинг бажарилиши ва олинган натижаларни ҳисоблаш. Иш 15 – 60°C оралғида олинган икки хил ҳароратда Уббелоде вискозиметри ёрдамида олиб борилади.

Ишнинг бажарилиши. Тоза термостатга жойланган виско – зиметр ичига 7 мл дисгилланган сув эритувчи сифатида қуйилади ва унинг оқиш вақти ўлчанади. Сўнг сув тўкилади ва вискозиметрга 7 мл полиметакрил кислотасининг 0,1 г/дл кон – центрациядаги эритмаси қуйилади ва унинг оқиш вақти ўлча – нади. Поликислотанинг эритмаси вискозиметрдан тўкилади.

ПМАК ва ПЭГ нинг ҳар хил молекуляр массали эритмала – рини эквимоляр нисбатида тайёрланади; бунинг учун 0,2 г/дл бўлган ПМАК нинг эритмасидан 3,5 мл ва концентрацияси 0,1 г/дл бўлган ПЭГ нинг ҳар хил молекуляр массали эритмалари – дан 3,5 мл аралаштирилади. Ҳар бир аралашмадан 7 мл олиниб вискозиметрга солинади ва оқиш вақти ўлчанади. Юқоридаги ўлчашлар бошқа ҳароратда ҳам бажарилади.

Олинган натижалар қуйидаги жадвалга ёзилади:

Эритма	τ – эрит – манинг оқиш вақти, секунд	$\eta_{\text{вис.}} = \frac{\tau}{\tau_0}$	$\eta_{\text{сол.}} = \frac{\tau}{\tau_0} - 1$	$\eta_{\text{кел.}} = \frac{\eta_{\text{сол.}}}{C_{\text{ПМАК}}}$

Сўнг икки хил ҳарорат учун аралашмаларнинг келтирилган қовушқоқлигини ПЭГ молекуляр массасига боғлиқ бўлган эгри чизиқлари чизилади.

Вазифа: Аралашмаларнинг қовушқоқлигини ўзгаришини тушунтиринг; олигомернинг молекуляр массасини матрица билан боғланишига таъсирини тушунтиринг; ПМАК – ПЭГ поликомплексларини барқарорлигига ҳарорат таъсирини ту – шунтиринг.

Ишдан мақсад: карбоксил гуруҳлар тутган кучсиз катионит олиш.

Жиҳозлар: Уч огизли таги думалоқ колба, механик ара—лаштиргич, тескари совутгич, томизгич воронкаси, сув ҳаммоми, электроплитка, шишали фильтр.

Реактивлар: метакрил кислотаси, бензоил пероксид, дивинилбензол, ош тузининг 10 ва 20% ли эритмалари, HCl нинг 2 н эритмаси, поливинилспиртининг 2%ли сувдаги эритмаси.

Ишнинг бажарилиши. томизгич воронка, тескари совутгич ва механик аралаштиргич билан жиҳозланган уч огизли таги думалоқ колбага ош тузининг 20% ли эритмасидан 50 мл, поливинилспиртининг 2% ли эритмасидан 0,5 мл қуйилади. Ара—лашмани сув ҳаммомида аралаштириб туриб 80⁰С даражагача қиздирилади (унда ҳаммомнинг даражаси 90⁰С ни ташкил қилади). Сўнг томизгич воронкадан аста секин 0,1 г бензоил пероксид ва 0,1 мл дивинилбензол қўшилиб эритилган метакрил кислотасидан 5 мл қўшилади. Эритмани 2 соат кўрсатилган даражада қиздирилади ва реакция тўхтатилади. Ҳосил бўлган майда дондор полимер эритмадан ажратилади ва шиша филтрга тўлиқ Н—кўринишга ўтказиш учун 200 мл 2 н HCl билан ишланади ва оқиб тушаётган сувда нейтрал муҳит ҳосил бўлгунча дистилланган сувда ювилади. Полимер фильтр қоғоз устида, ҳавода бир неча соат доимий вазнга эга бўлгунча қуритилади.

Вазифа. Маҳсулотнинг чиқишини аниқланг. Ҳосил бўлган ионитни тузилишини ёзиб кўрсатинг.

6.8—ИШ. КАТИОНИТНИНГ СТАТИК АЛМАШИНУВ СИГИМИНИ АНИҚЛАШ

Ишдан мақсад: катионитни статик алмашинув сигимини аниқлаш.

Реактивлар: катионит, 0,1 н NaOH эритмаси, 0,1 н HCl эритмаси, аралаш индикатор (8 мг метил қизили ва 160 мг метилен кўкини 100 мл 50% этил спиртида эритиб тайёрланади).

Жиҳозлар: ҳажми 250 мл бўлган таги ясси колбалар, бюретка, 25 мл ва 100 мл.ли пипеткалар.

Ишнинг бажарилиши. Ҳажми 250 мл бўлган таги ясси колбага аналитик тарозиди тортилган 1,0 г Н—кўринишдаги (*Катионитни Н—кўринишга ўтказиш 6.6—ишга қаралсин) катионит солинади, унга 200 мл 0,1 н NaOH нинг эритмасидан қуйилади ва 24 соат қолдирилади. Эртасига катионит суюқ фазадан филтрланиб ажратилади, филтратдан 25 мл олиниб

бир неча томчи аралаш индикатор қўшилиб 0,1 н хлорид ки – слотаси билан титрланади. Титрлаш 3 маротаба олиб борилади ва ҳисоблар учун ўртача қиймат олинади.

Катионитни статик алмашинув сигими қуйидаги тенглама бўйича ҳисобланади:

$$X_1 = \frac{200K - 8aK_1}{10g}$$

бу ерда K – NaOH ни концентрациясини 0,1 н га келтириш учун қўлланиладиган тузатиш коэффициентини; K_1 – HCl ни концентрациясини 0,1 н га келтириш учун қўлланиладиган туза – тиш коэффициентини; a – титрланишга кетган HCl нинг ҳажми; g – катионитнинг массаси.

6.8. АНИОНИТНИНГ СТАТИСТИК АЛМАШИНУВ СИГИМИНИ АНИҚЛАШ

Ишдан мақсад: анионитни статик алмашинув сигимини аниқлаш.

Реактивлар: анионит, 0,1 н ва 2 н NaOH эритмаси, 0,1н HCl эритмаси, фенолфталеин эритмаси.

Жиҳозлар: Ҳажми 250 мл бўлган таги ясси колбалар, бю – ретка, 25 ва 100 мл пипеткалар, шиша фильтр.

Ишнинг бажарилиши: Анионитни тўлиқ OH – кўринишига ўтказиш учун 1,0 г ни ҳажми 250 мл бўлган таги ясси колбага солинади ва устига 50 мл 2 н NaOH эритмаси қуйилиб 3 соатта қолдирилади, сўнг шиша фильтрга олиниб, то оқиб тушаётган сув нейтрал муҳит бермагунча (индикатор қоғоз ёрдамида аниқланади) дистилланган сув билан ювилади ва фильтр қоғоз устида эксикаторда вакуумда қурилади. Сўнг ҳажми 250 мл бўлган таги ясси колбага аналитик тарозидан тортилган 1,0 г OH – кўринишдаги анионит, 200 мл 0,1 н HCl солинади ва 1 сутка қолдирилади. Эртасига анионит суюқ фазада ажратила – ди, филтратдан 25 мл олиниб фенолфталеиндан бир неча томчи қўшилиб 0,1 н NaOH ёрдамида титрланади. Титрлаш уч маротаба олиб борилади ва ҳисоблар учун ўртача қиймат оли – нади. Анионитни статистик алмашинув сигими қуйидаги тенг – лама бўйича ҳисобланади:

$$X_2 = \frac{200K - 8aK_1}{10g}$$

бу ерда K – HCl нинг концентрациясини 0,1 н га келтириш учун қўлланиладиган тузатиш коэффициентини, K_1 – NaOH ни концентрациясини 0,1 н келтириш учун қўлланиладиган туза – тиш коэффициентини, a – титрланишга кетган 0,1 н NaOH ни ҳажми, g – анионитнинг массаси.

VII БОБ. ПОЛИМЕРЛАРНИНГ ФИЗИК– МЕХАНИК ХОССАЛАРИ

НАЗАРИЙ ҚИСМ

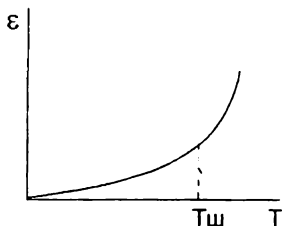
Полимерлар қуйимолекуляр бирикмалардан тубдан фарқ қилувчи ўзига хос механик хоссаларга эга. Бунга полимерлар макромолекулаларининг тузилиши ва уларнинг молекуляр массасини катталиги сабаб бўлади. Шунинг учун полимерлар – нинг молекуляр массаси ва устмолекуляр тузилишини ўзгар – тириб физик – механик хоссаларига таъсир этиш мумкин.

7.1. ПОЛИМЕРЛАРНИНГ ФАЗАВИЙ ВА ФИЗИК ҲОЛАТЛАРИ

Полимерлар аморф ва кристалл фазавий ҳолатларда мавжуд бўладилар. Ўз навбатида полимерлар уч физик – шишасимон, юқоризластик ва қовушқоқ – оқувчан ҳолатларда бўлиши мумкин. Бу физик ҳолатларнинг ҳар бири маълум физик хоссалар билан характерланади. Полимерларнинг бу физик ҳолатлари уларнинг деформациясини ўрганиш усули билан аниқланади. Полимерлар ҳолатлари юқоризластик, қовушқоқ – оқувчан, шишасимон каби механик атамалар билан номланиши ҳам табиийдир. Ҳарорат ўзгариши билан полимерлар бир фи – зик ҳолатдан иккинчи ҳолатга ўтишини термомеханик усул билан текшириш қулай. Бу усул доимий механик куч таъси – рида маълум вақт оралигида турган полимернинг деформа – цияланишини кенгроқ ҳарорат оралигида ўлчашга асосланган. Натижада ҳароратнинг полимер деформациясига таъсирини ифодаловчи "термомеханик эгри чизиғи" ҳосил бўлади.

Қуйимолекуляр кристалл жисмларнинг термомеханик эгри чизиғи 8.5 – расмда келтирилган чизиққа ўхшаш бўлади. Суюқланиш ҳароратидан паст ҳароратларда жисм қаттиқ бў – либ, унинг деформацияси кичик ва қайтардир. Суюқланиш ҳароратидан юқори ҳароратларда суяқ ҳолатга ўтгани учун деформация кескин ортади ва қайтмас бўлади. Юқори ҳаро – ратларда деформациянинг кескин ортишига сабаб ҳарорат ортиши билан суяқликнинг қовушқоқлиги камайишидир.

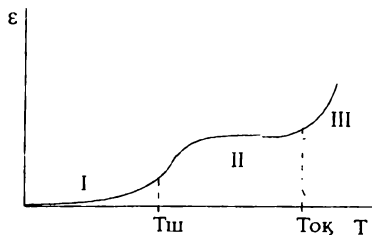
Шисаланувчи қуйи молекуляр қовушқоқ суяқликларнинг (глицерин, канифол, аморф силикатлар) термомеханик эгри чизиғи бошқача кўринишга эга бўлади (7.1 – расм).



7.1 – расм. Қуйимолекуляр ши – шаланувчи суюқликнинг термомеханик эгри чизиги.

Бундай моддаларни иситиш ёки совутиш натижасида де – формация бир текисда ва узлуксиз ўзгаради, чунки ҳароратнинг кўтарилиши билан қовушқоқлик узлуксиз камаяди. Паст ҳаро – ратларда, яъни модданинг шишасимон ҳолатида деформация оз ва қайтар, юқори ҳароратларда, яъни модданинг суюқ оқувчан ҳолатида эса деформация катта ва қайтмас бўлади. Шундай қилиб, аморф жисмларнинг шишасимон ҳолати қаттиқ кристалл жисмларга ўхшайди, лекин уларнинг суюқ ҳолатга ўтиши кристалл жисмлардан фарқли равишда кенгроқ ҳарорат ора – лиғида содир бўлади. Бу ораликнинг ўртаси шишаланиш ҳаро – ратига ($T_{ш}$) тўғри келади.

Юқори молекуляр аморф полимерларнинг термомеханик эгри чизиги (7.2 – расм) эса мураккаброқ кўринишга эга. Паст ҳароратларда деформация оз, у ҳарорат билан кам ўзгаради. Аморф полимернинг бу ҳолати шишага ўхшайди. Шу сабабли уни шишасимон ҳолат дейилади.



7.2 – расм. Аморф полимернинг термомеханик эгри чизиги.

I – шишасимон ҳолат оралиғи;
 II – юқори эластик ҳолат оралиғи;
 III – қовушқоқ – оқувчан ҳолат оралиғи.

Ҳарорат кўтарилиши билан шишаланиш ҳарорати $T_{ш}$ дан бошлаб деформацияланиш ҳам ортади; қаттиқ ва мўрт жисм юмшоқ ва эластик ҳолатга ўтади. Қиздириш давом эттирил – ганда деформация яна ҳарорат билан кам ўзгаради; бу эгри чи – зикнинг горизонтал қисми билан ифодаланади. Полимер бу вақтда кам чўзилади, у шишасимон қаттиқ ҳолатдан чиққан, лекин ҳали резинага ўхшаш эластик ҳолатда ҳам эмас. Унинг

механик хоссаси букилган тери ёки ленолиумга ўхшайди: аста – секин дастлабки ҳолатига қайтади.

Термомеханик эгри чизиқнинг ясси қисмига чиқиш ҳаро – ратида полимер равшан ифодаланган юқори эластик ҳолатга ўтади. У механик куч таъсирида осон деформацияланади ва тезда дастлабки ҳолатига қайтади. Деформация қийматининг катталиги (юзлаб фоизга) ва ташқи таъсир тўхташи билан полимернинг ўз – ўзича дастлабки ҳолига қайтиши сегментлар – нинг куч таъсирида силжишини кўрсатади. Шунингдек бу вақтда флукуацион турларнинг боғичлари узилиб, бошқа жойларда янги, камроқ тигизланган тугунлар пайдо бўлади. Бундай деформация албатта макромолекуланинг статистик ғужум шакллариинг ўзгариши билан боғланган ва шунинг учун юқори эластик деформация дейилади. Полимер эса 7.2 – расмда кўрсатилган II – оралиқдаги барча ҳароратларда юқори эластик ҳолатда бўлади.

Агар термомеханик эгри чизигини олишда полимер термик деструкцияга учрамаса аста – секин совутилганда эгри чизиқ тескари тартибда қайта тикланиши мумкин: полимер аввал юқориэластик, сўнгра шишасимон ҳолатга ўтади.

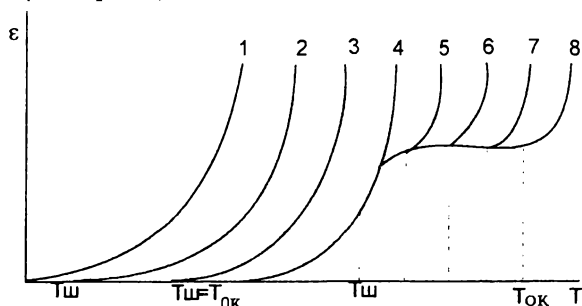
Юқори эластик ҳолат оралигида, шартли равишда оқувчанлик ҳарорати $T_{ок}$ билан белгиланган ҳароратгача, де – формация ҳарорат билан кам ўзгаради. $T_{ок}$ яқинида ҳарорат – нинг кўтарилиши натижасида қайтмас деформация пайдо бў – лиши (қовушқоқ – оқувчанлик) сабабли деформация қиймати кескин ортади. Бундан юқорироқ ҳароратларда, қовушқоқ – оқувчан ҳолатда, полимер қовушқоқ суоқлик (қиёмлар) син гари оқади.

Хулоса қилиб айтиш мумкинки, полимерларда шишаланиш ҳарорати оқиш ҳароратидан фарқ қилиб, улар оралигида юқори эластик ҳолат намоён бўлади. Худди шу ҳолат занжирли полимер молекулалар учун хос бўлган хусусият – букилув – чанликни кўрсатувчи белгидир.

Юқори молекуляр бирикмаларнинг асосан физик – кимёвий ва биринчи навбатда механик хоссалари уларнинг фазавий ҳолатларига боғлиқдир. Ҳақиқатан ҳам полимерларнинг халқ хўжалигининг қайси тармогида ишлатилиши уларнинг уч фи – зик ҳолати билан аниқланади: тўқимачилик толалари, локлар ва кинотасмалари ишлаб чиқариш шишасимон ҳолатдаги по – лимерларни; резина саноати имкони борича кенгроқ ҳарорат оралигида юқори эластик ҳолатда бўладиган полимерларни

талаб қилади. Полимерлардан ҳар қандай буюмлар тайёрлаш жараёнлари уларни суюқлантириб ёки эритмага ўтказиб оқувчан ҳолатга келтириш билан бошланади. Шунинг учун кенг ҳарорат оралигида полимер деформациясини ҳароратга боғлиқлигини ўрганиш уларнинг технологик хоссаларини ба – ҳолашнинг асосий усули ҳисобланади.

Қандай молекуляр массадан бошлаб моддада полимерлик хусусияти намоён бўлади деган савол табиийдир. Қуйимо – лекуляр бирикмалардан полимерларга ўтиш оралиги ё юқори эластик ҳолатнинг пайдо бўлиши билан, ёки шишасимон ҳолатга хос хусусиятларнинг пайдо бўлиши билан аниқланиши керак. Шунинг учун полимергомологик қаторнинг турли аъзоларида деформациянинг ҳароратга боғлиқлик графигини кўриб чиқамиз (7.3 – расм).



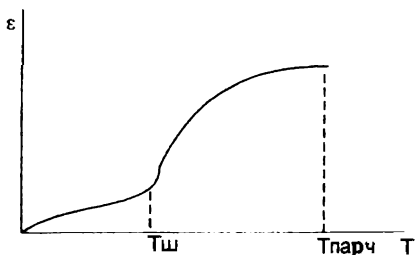
7.3 – расм. Чизиксимоон полимергомологлар қаторининг термоме – ханик эгри чизиклари. Эгри чизиклардаги тартиб сонларининг ортиб бориши полимерланиш даражасининг ошишига мос келади.

Равшанки, қуйимолекуляр бирикмалар бўлган қуйи гомо – логлар юқори эластик ҳолатни намоён қила олмайдилар. Уларга биринчи тўртта термомеханик эгри чизиклари тўғри келади. Полимерланиш даражасининг ортиши билан ўтиш ҳарорати $T_{ш}$ ва $T_{ок}$ га ажралади, яъни юқори эластик ҳолат пайдо бўлади ва термомеханик эгри чизикларда юқорида кўрсатилган уч ҳолат намоён бўлади. Қуйимолекуляр гомологлар фақат икки ҳолатда (шишасимон ва қовушқоқ – оқувчан) бўлиши мумкин. Бошқача айтганда уларда $T_{ш}$ билан $T_{ок}$ бир хил қийматга эга. Молекуляр массанинг ортиши билан полимернинг $T_{ш}$ ўзгармай қолади, $T_{ок}$ эса ортиб боради (5–8 эгри чизиклар). Демак, полимернинг юқори эластик ҳолатининг ҳарорат оралиги узунлигини ифо – даловчи $T_{ок} - T_{ш}$ интервали молекуляр масса қанча катта бўлса,

шунчалик узун бўлади. Полимергомологик қаторда $T_{ш}$ ўсиши —нинг тўхташи ва юқори эластик ҳолатнинг пайдо бўлишига сабаб — макромолекуланинг букилувчанлигидир. Бундан сегментнинг яна бир таърифи чиқади, яъни у полимернинг шишаланиш ҳарорати молекуланинг узунлигига боғлиқ бўлмай қоладиган энг кичик гомологига тенг экан.

Шундай қилиб, сегментнинг полимерланиш даражаси билан ифодаланган катталиги макромолекуланинг букилувчанлигини баҳолайди. Табиийки, молекула тузилиши қанчалик қаттиқ бўлса, сегмент шунчалик катта бўлади. Шунинг учун қаттиқ занжирли полимерларда ҳароратнинг ўсиши ҳисобига шишаланиш ва оқувчанлик ҳароратлари яқинлашади, натижада бундай полимерларнинг юқори эластик ҳолатининг ҳарорат оралиғи қисқаради.

Кўриб чиқилган термомеханик эгри чизиқлари (7.2— ва 7.3—расмлар) чизиқли аморф полимерлар деформациясининг ҳароратга боғлиқлигини акс эттиради. Макромолекулалари кўндаланг кимёвий боғлар билан сийрак тикилган аморф полимерларнинг термомеханик эгри чизиқлари 7.4—расмдаги кўринишда бўлади.



7.4—расм. Тўрсимон аморф полимернинг термомеханик эгри чизиғи.

Тўрнинг боғичлари полимер занжирларининг оғирлик марказлари силжишига қаршилик қилади. Натижада, ҳатто юқори ҳароратларда ҳам қовушқоқ оқувчанлик кузатилмайди. Юқори эластикликнинг ҳарорат оралиғи кенгайиб, у полимернинг кимёвий парчаланиш ҳарорати ($T_{парч}$) билан тутади.

7.2. ЮҚОРИ ЭЛАСТИК ДЕФОРМАЦИЯ ТЕРМОДИНАМИКАСИ

Юқори эластик ҳолат табиатини тушуниш учун юқори эластик деформацияда полимернинг термодинамик ҳолат функцияларининг ўзгаришини кўриб чиқиш керак. Энг умумий мулоҳазалар асосида, бир томондан, намунанинг узунлиги

ℓ , куч босими f ва ҳарорат T билан, иккинчи томондан, унинг ички энергияси U ва энтропияси S орасидаги боғланишни чиқариш мумкин. Узунлиги ℓ бўлган полимер f куч таъсирида $d\ell$ катталиқка чўзилган бўлсин. Бундай деформация шароитида куч таъсиридан сўнг мувозанат қарор топиши учун зарур муҳлат берилиши шарт.

Намунани $d\ell$ катталиқка чўзиш учун сарфланган иш dA фақат қўйилган куч таъсирида бўлади:

$$dA = f \cdot d\ell \quad (7.1)$$

чунки юқори эластик ҳолатдаги деформацияда полимернинг ҳажми амалда ўзгармайди ва атмосфера босимига тенг босимда PV ҳади $f d\ell$ дан тахминан $10^3 - 10^4$ марта кам.

Термодинамиканинг биринчи қонунига асосан:

$$dU = dQ + dA \quad (7.2)$$

яъни ички энергия системага берилган иссиқлик билан система учун бажарилган ишнинг йигиндисига тенг. Полимер намуна – сининг деформацияси учун:

$$dU = f d\ell + dQ \quad (7.3)$$

Маълумки, мувозанатдаги қайтар жараён учун $dQ = TdS$, демак

$$dU = f d\ell + TdS \quad (7.4)$$

Термодинамиканинг иккинчи қонунига мувофиқ система – нинг энергияси эркин dF ва боғланган TdS энергиялардан иборат:

$$dU = dF + TdS \quad (7.5)$$

(7.4) ни (7.5) га қўйсак:

$$dF = f d\ell \quad (7.6)$$

ни оламир.

Намунанинг ҳарорати ва ҳажми V ўзгармас шароитда:

$$f = (dF/d\ell)_{TV} \quad (7.7)$$

Бу (7.7) тенгламадан таъсир этувчи кучнинг физик маъноси келиб чиқади: у полимер бир бирликка чўзилганда система эркин энергиясининг ўзгаришини ифодалайди. (7.5) дан dF ни аниқлаб (7.7) тенгламага қўйсак, деформация жараёнида эластомернинг термодинамик параметрлари ўзгаришининг умумий ифодаси чиқади:

$$f = (dU/d\ell)_T - T(dS/d\ell)_T = (dF/d\ell)_T \quad (7.8)$$

Полимернинг юқори эластик деформациясида пайдо бўла – диган эластик кучга энергетик ва энтропия омилларининг қўшган улушларини экспериментал баҳолаш учун (7.8) тенг – ламанинг шаклини ўзгартириш керак. Бунинг учун Гельмгольд энергияси F нинг тўла ўзгариш тенгламасидан фойдаланамиз:

$$dF = dU - TdS - SdT \quad (7.9)$$

ва уни (7.5) тенгламага қўйиб:

$$dF = f d\ell - SdT \quad (7.10)$$

ни оламиз.

Функция F , системанинг ҳолат функцияси бўлгани учун, тўла дифференциалдир:

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_\ell dT + \left(\frac{\partial F}{\partial \ell}\right)_T d\ell \quad (7.11)$$

Тўла дифференциал ифодасини (7.10) солиштирсак:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial \ell}\right)_T = f \quad \text{ва} \quad \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_\ell = -S \quad (7.12)$$

чиқади.

Тўла дифференциалга эга бўлган функциянинг хусусий ҳосилалари хоссасидан фойдаланиб қуйидаги ифодани ёзиш мумкин:

$$\frac{\partial}{\partial \ell} \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_\ell = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial F}{\partial \ell}\right)_T \quad \text{яъни} \quad \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_\ell = -\left(\frac{\partial S}{\partial \ell}\right)_T \quad (7.13)$$

(7.13) ни (7.8) тенгламага қўйсак:

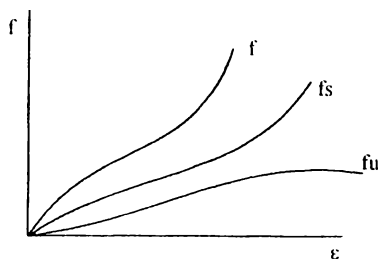
$$f = \left(\frac{\partial U}{\partial \ell}\right)_T + T\left(\frac{\partial S}{\partial \ell}\right)_T \quad (7.14)$$

ифодани оламиз.

Бу (7.14) тенгламадан кўриниб турибдики, чўзилган наму – нанинг узунлигини бир хил катталиқда ушлаб туриш учун за – рур бўлган катталиқни турли ҳароратларда ўлчаб, эластик кучга энергетик $f_U = (\partial U / \partial \ell)_T$ ва энтропия $f_S = -T(\partial S / \partial \ell)_T$ омил – ларининг қўшган ҳиссаларини баҳолаш мумкин.

7.5 – расмда сийрак тикилган табиий каучук билан ўтка – зилган тажриба натижалари кўрсатилган. Кўриниб турибдики f_S ва f_U ларнинг қийматлари чўзилишга боғлиқ бўлади. Де – формация оз бўлганда энтропия қарийиб ўзгармайди ва ички энергиянинг ҳиссаси катта бўлади. Бироқ чўзиш ортиб бориши билан таъсир этувчи тизимнинг катталиги асосан энтропия ўзгаришига боғлиқ. Юқори эластик ҳолатдаги полимерларнинг бу хусусияти қуйи молекуляр жисмлардан кескин фарқ қилади, чунки у жисмларнинг деформацияси биринчи навбатда ички

энергиянинг ўзгариши билан боради. Термодинамика нуқтаи назаридан юқори эластик жисмларнинг деформацияси сий — раклаштирилган газларнинг сиқилишига ўхшайди.



7.5—расм. Табыйй каучукка 20°C да таъсир этувчи куч (f) ва унинг энергетик (f_u) ҳамда энтропия (f_s) омиллариининг деформация даражаси (ϵ) га боғлиқлиги.

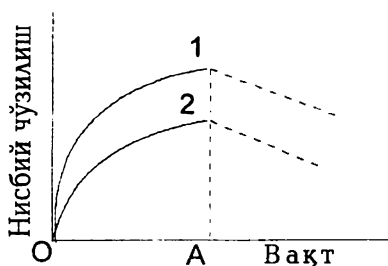
7.3. ПОЛИМЕРЛАРНИНГ РЕЛАКСАЦИОН ХОССАЛАРИ

Мувозанат қарор топиши учун зарур бўлган вақтни ҳисобга олганда ҳамда эластомерлар деформациясининг мувозанат жараёнларини термодинамика нуқтаи назаридан ўрганишда "мувозанат" тушунчаси нисбийлигини унутмаслик зарур. Ҳаракатчан молекулали (ёки сегментли) системаларда мувозанат тезда қарор топгани ҳолда кам ҳаракатчан (катта) структура бирликларига эга системаларда мувозанат умуман қарор топмаслиги мумкин. Системанинг номувозанат ҳолатдан мувозанатга келиши билан боғлиқ бўлган жараёнлар релаксацион жараёнлар дейилади.

Шишасимон, кристалл ва эластик полимерлар учун релаксацион хоссаларнинг асосий қонуниятлари умумийдир. Шу сабабли релаксацион ҳодисаларни юқори эластик полимерларда кўриб чиқамиз, чунки айнан шу ҳолатда полимерлар релаксациясининг ўзига хос хусусиятлари яққол намоён бўлади. Агар тасма шаклидаги полимерга юк осиб қўйсақ, унинг узунлиги аста секин ортиб кўндаланг кесими қисқариб боради: бу жараён жуда узоқ, баъзан йиллаб давом этиши мумкин. 7.6—расмда ўзгармас куч таъсирида полимернинг нисбий узайишини вақтга боғлиқлиги кўрсатилган.

Куч таъсирида макромолекула ўралмалари ҳосил бўлиб сегментларнинг бир қисми куч йўналиши бўйлаб жойлаша бошлайди. Сегментларнинг силжиши ўралмаларнинг ҳам бир бирига нисбатан силжишига олиб келади. Натижада намунага куч таъсир этиши билан бир вақтда ҳам қайтар юқори эластик деформация, ҳам қайтмас қовушқоқ — оқувчан деформация содир бўлади.

Агар маълум вақтдан сўнг намунага қўйилган юк олинса, у макромолекулаларни қайта ўралиши ҳисобига қисман қисқаради. Эластик хоссаларнинг бундай кечикиш билан намоён бўлиши "таъсирдан кейинги эластиклик" ёки "силжувчанлик" дейилади.



7.6 — расм. Доимий куч таъсирида полимернинг нисбий узайишининг ўзгариши (О — куч қўйилиш дақиқаси, А — кучнинг олиниш вақти).

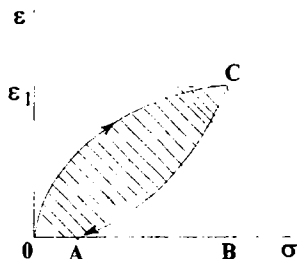
- 1 — чизиксимон полимер;
- 2 — тўрсимон полимер.

7.6 — расмда тўрсимон полимернинг силжувчанлик эгри чизиги ҳам (2 — эгри чизик) келтирилган. Унда макромолекулаларнинг ўзаро силжишига йўл қўймайдиган мус — таҳкам кўндаланг химиявий боғларнинг мавжудлиги туфайли қайтмас деформация содир бўлади. Чўзилиш фақат тўрдаги молекулаларнинг тўғриланиши ҳисобига бўлади. Куч олингач намуна дастлабки ўлчамига қадар қисқаради.

Релаксацион жараёнларни яна бир кўриниши "эластик гистерезис" бўлиб, у чўзилиш ва қисқаришда деформация эгри чизиқларининг усма — уст тушмаслиги билан ифодаланади. Қарама — қарши жараёнлар ўртасидаги бу фарқ кучнинг ортиб бориш тезлигига нисбатан деформацияни секинроқ содир бўлиши билан изоҳланади. Шунинг учун му — возанатсиз деформацияда юк чўзилиш эгри чизиқлари мос келмайди ва ҳалқа шаклида намоён бўлиб, "гистерезис ҳалқаси" дейилади (7.7 — расм).

Гистерезис ҳалқасининг катталиги ОСВ ва АСВ майдонлари ора — сидаги фарқ, яъни интеграллар йиғиндисига тенг.

$$S = \int_0^{\epsilon_1} \sigma d\epsilon + \int_{\epsilon_1}^0 \sigma d\epsilon$$



7.7 — расм. Аморф полимер деформациясида гистерезис ҳодисаси (кўрсаткичлар де — формация жараёнининг йўна — лишини ифодалайди).

Қайтариб олинмаган бу энергия иссиқликка ва қисман намунада содир бўладиган кимёвий жараёнларнинг фаолла — нишига сарф бўлиши мумкин. Гистерезис ҳалқасининг май — дони қанча катта бўлса, механик энергиянинг йўқолиши шунча кўп бўлади.

Гистерезис ҳалқаси юзасининг катталигига ҳароратнинг ва намунага таъсир этувчи юкнинг қўйилиш тезлиги таъсирини ўрганиш турли шароитларда полимер деформациясида механик энергиянинг йўқолиши ва иссиқлик ҳосил бўлиши жараёни гўғрисида фикр юритишга имкон беради.

Полимерлардан даврий равишда куч таъсирига учрайдиган буюмлар ясашда гистерезис ҳодисасини ҳисобга олиш шарт. Жумладан, автомобиль шиналарини ясашда механик йўқотишларни имкони борича камайтириш керак, акс ҳолда ишлатилаётган даврда шиналар қизиби кетади ва тез емирилиб яроқсиз бўлиб қолади.

7.4. АМОРФ ПОЛИМЕРЛАРНИНГ ҚОВУШҚОҚ—ОҚУВЧАН ҚОЛАТИ

Қовушқоқ — оқувчан ҳолатда полимер куч таъсирида икки хил: эластик қайтар ва қовушқоқ қайтмас деформацияга уч — райди. Ҳарорат кўтарилиши билан полимер деформациясининг умумий қийматида қайтмас деформациянинг улуши узлуксиз ортиб боради. Умумий деформацияни ϵ_1 , эластик ва қайтмас де — формацияларни $\epsilon_{эл}$ ва $\epsilon_{к-с}$ лар билан белгиласак: $\epsilon = \epsilon_{эл} + \epsilon_{к-с}$. Умумий деформацияда $\epsilon_{к-с}$ нинг улуши катта бўла бошлаган ҳарорат термомеханик эгри чизиқда полимернинг қовушқоқ — оқувчан ҳолатта ўтганини кўрсатувчи букилиш жойига тўғри келади (7.2 — расмга қаранг).

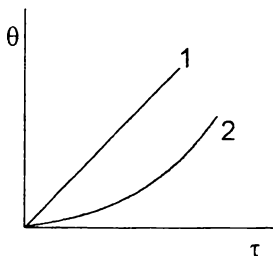
Полимернинг қовушқоқ — оқувчан ҳолати фақат ҳароратга эмас, балки полимернинг табиати, унинг молекуляр массаси ва молекуляр массавий тақсимоти, шунингдек эритма ёки суюқланманинг оқишидаги кучланиш ва силжиш тезлигига ҳам боғлиқдир. Шунинг учун полимернинг қовушқоқ — оқувчан ҳолатини фақат биргина катталик, масалан, қовушқоқлик орқали тавсифлаб бўлмайди. Қовушқоқликнинг силжиш тез — лиги ёки кучланишнинг силжиш тезлигига боғлиқлигини аниқлаб оқиш эгри чизигини олгач полимернинг бу ҳолатини тавсифлаш мумкин.

Энг оддий ҳолатда полимернинг силжиш кучланиши силжиш тезлигига пропорционал бўлади, яъни кучланиш ўсиши билан силжиш тезлиги ортади:

$$\tau = \eta_0 V \quad (7.15)$$

Бу (7.15) Ньютон қонунининг ифодаси бўлиб, ундаги τ – силжиш кучланишини, Н/м^2 , Па ; V – силжиш тезлиги, С^{-1} ; η_0 – пропорционаллик коэффициентини бўлиб, қовушқоқлик коэффициентини ёки тўғридан – тўғри қовушқоқлик (Нс/м^2 ёки $\text{Па}^\circ\text{с}$) дейилади. Қовушқоқлик полимернинг силжишига қаршилигини ёки унинг ички ишқаланишини характерлайди.

Ҳарорат ўзгармаганда қовушқоқлик (яъни кучланишнинг силжиши тезлигига нисбати) деформацияланиш тартибига боғлиқ бўлмаслиги мумкин. Ушбу шартга жавоб берадиган муқитларга Ньютон суюқликлари дейилади. Буларга кўпчилик қуйи молекуляр суюқликлар киради. 7.8 – расмда турли оқимларнинг эгри чизиқлари келтирилган.

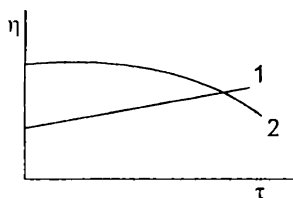


7.8 – расм. Силжиш тезлиги θ – нинг силжиш кучланиши τ га боғлиқлиги.

- 1 – идеал Ньютон суюқлиги;
- 2 – псевдопластик суюқлик.

Бу расмдаги 1 – эгри чизиқ молекуляр массавий тақсимоти қисқа бўлган полимерлар учун хос бўлиб, полимерлардан буюмлар тайёрлашда нисбатан кам учрайди. Одатда силжиш кучланиши ўсиши билан оқиш тезлиги Ньютон қонунидагидан тезроқ ортади (7.8 – расм, 2 – эгри чизиқ). Оқиш жараёни шу эгри чизиққа тўғри келадиган полимерлар псевдопластик суюқликлар дейилади. Равшанки, 2 – эгри чизиқда ифодаланган оқишнинг тезланиши полимернинг қовушқоқлигини камайтирувчи структура ўзгаришлари билан боғлиқдир. Силжиш кучланиши қанча катта бўлса қовушқоқлик шунча кам бўлади (7.9 – расм, 2 – эгри чизиқ). Силжиш кучланиши ортиши билан камаювчи қовушқоқлик аномал қовушқоқлик, силжиш кучланишига боғлиқ бўлган қовушқоқлик қиймати эса эффектив қовушқоқлик дейилади. Полимерларда қовушқоқликнинг аномал ўзгариши деформацияда содир бўладиган структура ўзга –

ришларининг натижасидир. Бундай ўзгаришларга, биринчи наватда, молекулалараро боғлар воситасида вужудга келган фазавий турларнинг парчаланиши киради.



7.9—Расм. Полимерлар қовушқоқ — лигини силжиш кучланишига боғлиқ — лигининг турлари.

1 — Ньютон суюқлиги;

2 — псевдопластик суюқлик учун.

Полимер системаларининг қовушқоқлиги ҳароратга ҳам боғлиқ бўлади. Полимернинг шишаланиш ҳароратидан анча юқори ҳароратларда қовушқоқлик ҳароратга экспоненциал равишда боғлиқ бўлади:

$$\eta_0 = Ae^{U/RT}$$

Бу ерда U — қовушқоқ оқувчанликнинг фаолланиш энергияси; A — пропорционалик коэффициенти бўлиб, қовушқоқликнинг турли структура параметрларига, хусусан молекуляр массага боғланишини ўз ичига олади. Қовушқоқ оқувчанликнинг фаолланиш энергияси қийматининг қовушқоқликни ҳароратга боғланиш графигини $\lg \eta_0 - 1/T$ координаталарга чизиб аниқлаш мумкин. Бу фаолланиш энергияси сегментнинг иссиқлик таъсирида оладиган ва уни атрофдаги қўшниларидан ажратиш учун етарли бўлган энергияни кўрсатади. Полимернинг молекуляр массаси ортиши билан " U " нинг қиймати молекуляр массага боғлиқ бўлмай қолади, лекин зевонинг кимёвий тузилишига боғлиқ бўлади ва занжирнинг букилувчанлиги камайиши билан ортади. Масалан, қуйи ва юқори зичликка эга бўлган полиэтиленларнинг оқувчанлик фаолланиш энергиялари фарқ қилади. Қовушқоқлик молекуляр массага боғлиқ бўлади, чунки у фаолланиш энергиясидан фарқли равишда макромолекуланинг барча сегментларини қўзғатишга сарф қилинган энергиялар йиғиндиси билан белгиланади. Молекуляр массанинг кичик қийматларида қовушқоқлик унга пропорционал бўлади:

$$\eta_0 = K \cdot M_w$$

Молекуляр массанинг ортиши билан макромолекулаларнинг букилувчанлиги ортади. Натижада уларнинг узун занжирлари чигаллашиб ва ўзаро илашиб қола бошлайди. Молекуляр

массанинг маълум қийматларидан бошлаб қовушқоқлик молекуланинг узунлашиши ҳисобигагина эмас, балки бир молекулага тўғри келадиган илашишлар ва кўзгалмас қисмларнинг сони ортиши ҳисобига ҳам ўсиб боради. Шунинг учун молекуляр масса қовушқоқликка янада кўпроқ таъсир қилади ва улар орасидаги боғланиш қуйидагича ифодаланади:

$$\eta_0 = K \cdot M^{3,4}$$

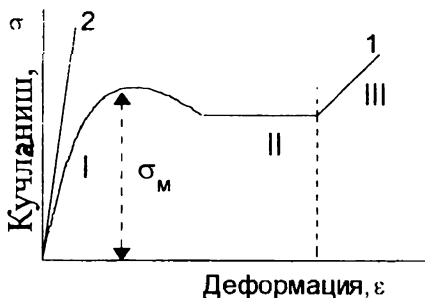
7.5. АМОРФ ПОЛИМЕРЛАРНИНГ ШИШАСИМОН ҲОЛАТИ

Полимер совутилганда юқори эластик ёки қовушқоқ оқувчан ҳолатдан шишасимон ҳолатга ўтадиган ҳароратта шишаланиш ҳарорати дейилади. Моддаларнинг бошқа ҳолатлари қаторида шишасимон ҳолатининг ўрнини аниқлагач, полимер жисмлар мисолида унинг ўзига хос хусусиятларини кўриб чиқамиз. Полимерларнинг шишаланиши, қуйи молекуляр моддалардаги каби, звеноларнинг иссиқлик ҳаракати энергияси билан ўзаро (ички молекуляр ва молекулалараро) таъсир энергияси орасидаги нисбатга боғлиқ. Юқори молекуляр шишалар қуйи молекуляр шишаларга нисбатан мураккаб манзарага эга. Қуйи молекуляр суюқликларда шишаланиш барча молекулаларнинг ҳаракатчанлиги йўқолиши билан бошланса, полимерларнинг шишаланиши учун ҳамма звеноларнинг ҳаракатчанлигини йўқолиши шарт эмас. Звеноларнинг бир қисми маълум даражада ҳаракат эркинлигини сақлаб қолади. Молекулалараро кучлар таъсирида ҳаракат эркинлигини йўқотган звенолар сони кам бўлганда полимер юқори эластик жисм ҳолида бўлади. Уларнинг сони $\Gamma_{ш}$ яқинида кескин ортади ва полимер шишланади. Шундан кейин ҳам кўпгина звенолар, занжир билан мустақкам боғлангани учун эркин юролмаса ҳам ҳаракатчан бўлиб қолади. Агар букилувчан ва қаттиқ занжирли макромолекулаларни солиштирадик, макромолекуланинг букилувчанлиги ортиши билан полимер шиша ўзининг тузилиши ва хоссалари билан қуйи молекуляр шишага яқинлашишини кўрамиз. Равшанки, занжирсимон молекула қанча букилувчан бўлса, ҳаракатчанлигини йўқотган звеноларнинг сони шунча кўп бўлиши лозим. Шунинг учун молекула қанча букилувчан бўлса, шишасимон ҳолатда полимер молекулалари шунча зич жойлашади, яъни полимер шунча мўрт бўлади. Улардан фарқли ўлароқ қаттиқ занжирли полимерларда молекулаларнинг ҳаракатланиши ва тахланиши қийин бўлади. Улар орасида "эркин фазо" — бўшлиқлар қолади. Полимернинг "ғоваклиги" макро—

молекуланинг узунлиги, полимерланиш даражаси ўсиши билан ортади. Қаттиқ занжирли полимерларда шишаланиш ҳарорати (T_{III}) билан мўртлик пайдо бўлиш ҳарорати (T_M) орасида кескин фарқ намоён бўладики, қуйи молекуляр шишаларда бу фарқ қарийб сезилмайди.

Полимер шишаларнинг қуйи молекуляр шишалардан яна бир муҳим фарқи, уларнинг T_{III} дан паст ҳароратларнинг маълум оралиғида катта куч таъсирида ўнлаб ва ҳатто юзлаб фоизларга деформацияланишидир.

7.10 – расмда шишасимон ҳолатдаги полимернинг чўзилиш эгри чизиги келтирилган. Чўзилиш жараёнини шартли 3 босқичга бўлиш мумкин.



7.10 – расм. Шишасимон полимернинг мўртлик ҳароратидан юқори (1) ва паст (2) ҳароратларда чўзилиш эгри чизиги. σ_M – мажбурий эластиклик чегараси.

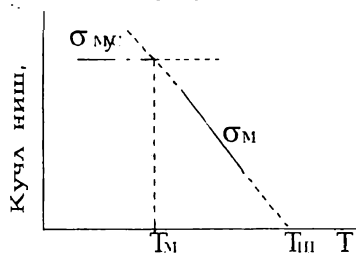
Биринчи босқичда полимер ҳамма қаттиқ моддалар каби кам чўзилади. Деформация молекулалараро масофалар ва ва – лент бурчакларнинг узайиши ёки флуктуацион тугунларнинг озгина (узилмасдан) силжиши ҳисобига содир бўлади.

Кучнинг ортиши билан намунада бўйинча пайдо бўлади. Бўйинчанинг пайдо бўлиши эгри чизиқдаги максимумнинг пайдо бўлишига мос келади. Намунанинг ҳаммаси бўйинчага айлангунча, куч доимий қолгани ҳолда, бўйинчанинг ўсиши давом этади (7.10 – расмнинг II қисми). Иккинчи босқичда де – формация юзлаб фоизга етади.

Намунани қўйилган кучдан озод қилинса, у шишасимон ҳолатда бўлгани учун ўз – ўзича қисқармайди. Лекин бу намуна T_{III} дан юқори ҳароратларгача қиздирилса, сегментлар ис – сиқлик ҳаракатига эга бўлиши билан қисқариб, ўзининг даст – лабки ҳолатига келиши мумкин. Шундай қилиб, шишасимон полимернинг чўзилишида сегментларнинг куч йўналиши бўй – лаб ориентацияланиши, яъни молекуляр ғужумларнинг бури – лиши содир бўлади. Бу ҳодиса юқори эластик деформацияга ўхшайди. Бироқ, ғужумларнинг бурилиши иссиқлик ҳаракати

натижасида эмас, балки катта таъқи куч таъсирида мажбуран амалга ошади. Шу сабабли А.П.Александровийнинг таклифи билан шишасимон полимерларнинг катта деформацияланиш қобилияти мажбурий эластиклик, деформациянинг ўзи эса мажбурий – эластик деформация деб аталади. Мажбурий – эластик деформация тезлиги чўзилиш тезлигига тенг бўладиган кучланишга мажбурий – эластиклик чегараси (σ_M) дейилади. Бўйинча шаклланиб бўлиши билан жараёнинг III босқичи бошланади: палуна бир бутунлигича чўзилади, энди устмолекуляр структураларнинг қайта тузилиши содир бўлмайди. Полимернинг учинчи босқичдаги деформацияси қаттиқ моддаларники каби бириинчи босқичдагидек бўлади, фақат шу вақтда ориентирланган ҳолатда туради.

Полимер шишаларнинг мўртлиги. Одатда ойна шишаси доим мўрт бўлади. Органик шишани ташлаб юборилса синмайди. Демак шишасимон полимерлар силикат (ойна) шишасига нисбатан камроқ мўртликка эга. Мўртлик ва уни ўзгартириш усулларига таъриф берайлик: мўртлик шишасимон полимерларнинг мажбурий – эластик чегарасидан кичикроқ деформацияларда сишиш хусусиятидир. Полимернинг мажбурий – эластиклик чегарасига эришган дақиқасидаги парчаланиш ҳароратига мўртлик ҳарорати T_M дейилади. T_M шианиқлаш учун мажбурий – эластиклик чегарасининг ҳароратга боғлиқлик графиги чизилади.



7.11 – расм. Ҳароратнинг мўртлик чегараси σ_{Myc} ва мажбурий – эластиклик чегараси σ_M га таъсири. T_M – чизикларнинг кесилиш нуқтаси.

7.11 – расмда ҳарорат пасайиши билан σ_M нинг ортиб бориши кўришиб турибди. Бунинг сабаби ҳарорат пасайиши билан занжирнинг айрим қисмлари қайта туруқланиши учун кўпроқ кучланиш талаб қилинади. Бошқача айтганда паст ҳароратларда қўйилган куч таъсирида макромолекуланинг айрим қисмлари қайта жойлангунча макромолекула парчаланади, яъни жисм синади. T_M дан паст ҳароратларда мажбурий – эластиклик бўлмайди ва бу вақтда мўрт бўлиб қолган поли –

мернинг мустаҳкамлиги $\sigma_{\text{мус}}$ аниқланади. $\sigma_{\text{м}}$ ва $\sigma_{\text{мус}}$ ларнинг ҳароратга боғлиқлик чизиқларининг кесишиш нуқтаси мўртлик ҳароратидир ($T_{\text{М}}$). Мўртлик ҳарорати ҳам $T_{\text{Ш}}$ каби молекуляр массага боғлиқ. Кичик молекуляр массаларда (олигомерларда) $T_{\text{Ш}}$ ва $T_{\text{М}}$ пинг қийматлари бир хил бўлади. Молекула узунлиги катталашиб қайишқоқлик пайдо бўлиши билан $T_{\text{Ш}}$ нинг қиймати $T_{\text{М}}$ га нисбатан тезроқ ўсади ва мажбурий эластик — ликнинг ҳарорат оралиғи пайдо бўлади.

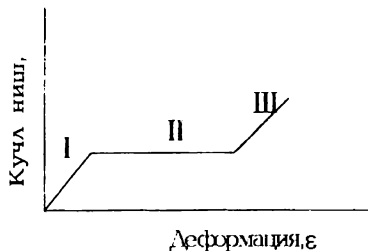
$T_{\text{М}}$ ва $T_{\text{Ш}}$ ларнинг қийматларини билган ҳолда полимернинг эластик (мўрт эмас) жисм ҳолида бўладиган ҳарорат оралиғини аниқлаш мумкин. Эластомерлар юқори эластик ҳолат ҳароратлари оралиғида ($T_{\text{Ш}}$ дан T_0 гача) ишлатилса шишасимон полимер (пластмасса) лар мажбурий эластик ($T_{\text{Ш}}$ дан T_0 гача) оралиғида ишлатилади. Полиметметакрилатдан турли буюмлар ясаш мумкин, чунки унинг $T_{\text{Ш}}=110^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{М}}=10^{\circ}\text{C}$. Полистиролни эса махсус модификация қилмай туриб ишлатиб бўлмайди, чунки унинг $T_{\text{Ш}}=100^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{М}}=90^{\circ}\text{C}$.

7.6. ПОЛИМЕРЛАРНИНГ КРИСТАЛЛ ҲОЛАТИ ВА УНИНГ МЕХАНИК ХОССАЛАРИ

Аввалги бўлимларда полимерларнинг бир фазали система — ларининг хоссалари муҳокама қилинди. Кўриб чиқилган уч ҳолат полимерларнинг аморф фазасига тўғри келади. Энди кўнгина полимерлар мавжуд бўлиши мумкин бўлган фазавий ҳолати — кристалл ҳолатининг тавсифига ўтамиз.

Қуйи молекуляр бирикмаларни амалда 100% кристалланган ҳолатга ўтказиш мумкин. Полимерлар эса тўла кристалланиши мумкин эмас. Уларда юқори тартибли кристалл қисмлар албатта бетартиб аморф қисмлар билан биргалиқда мавжуд бўлади. Аморф қисмларнинг мавжудлиги кристалл полимерларнинг физик — механик хоссаларига муҳим таъсир кўрсатади. Масалан, кристалл полимерларда қаттиқлик билан бир қаторда эгиловчанликнинг бўлиши (аморф қисмлар мавжудлигидан) бу полимерларнинг мўртлигини камайтиради. Кристалл полимерларда сегментлар ҳаракатчанлигининг чекланганлиги уларнинг механик хоссалари шишасимон полимерларникига ўхшаш бўлишига сабаб бўлади.

Шишасимон полимерлардаги каби кристалл полимерларнинг ҳам кучланиш — деформация эгри чизиги уч қисмдан иборатдир (7.12 — расм).



7.12—расм. Кристалл полимерларнинг чўзилиш эгри чизиги.

Биринчи босқичда кристаллитларнинг тузилиши бузилмаган ҳолда намунанинг чўзилиши содир бўлади. Бунда бир неча фоизгача эластик деформация бўлади: кам кристалланган полимерларда эса бир неча ўн фоизгача боради. Кристалл полимернинг кейинги чўзилишида бўйинча ҳосил бўлади. Аста-секин намуна бўйинчага айланади (иккинчи босқич), бу босқичда кучланиш доимий бўлади (7.12—расм). Агар намунада бир қанча микроғоваклар бўлса, бўйинча бир неча ерда ҳосил бўлиши мумкин. Бу вақтда эгри чизиқнинг шакли ўзгармайди. Бўйинча пайдо бўла бошлайдиган кучланишга оқувчанлик чегараси σ_T дейилади.

Сўнги III босқич шакланган бўйинчанинг деформациясига тўғри келади. Бунда сегментлари куч йўналиши бўйлаб жойлашмаган кристаллитларнинг узил—кесил синиши кузатилади. Жараён юқори ориентирланган намунани узилиб кетишига қадар давом этади.

Шундай қилиб, "бўйинча" нинг ҳосил бўлиши ва ўсиш жараёни полимернинг куч таъсирида ўзига хос қайта кристалланиш, янги фазавий ўзгаришидир. Янгидан ҳосил бўлган кристаллитлар дастлабки кристаллитлардан анизотроп жойлашиши билан фарқ қилади. Кристалл полимернинг чўзилиш эгри чизиғидаги максимумга тўғри келадиган кучланишга қайта кристалланиш кучланиши дейилади ва у полимернинг муҳим механик тавсифи ҳисобланади.

Ҳарорат ва полимернинг молекуляр массаси кристалл полимернинг деформация жараёнига кучли таъсир кўрсатади. Жуда паст ҳароратларда намуна биринчи босқичдаёқ узилади. Бунинг сабаби ҳарорат пасайиши билан қайта кристалланиш кучланиши ўсади ва полимер нишиқлигидан катта бўлиб қолади. Шунинг учун қайта кристалланиш бошлангунча узил—кесил содир бўлади. Ҳарорат кўтарилиши билан "бўйинча" пайдо бўлади, лекин қайта кристалланиш кучланиши билан полимернинг нишиқлиги тахминан тенг бўлгани учун "бўйинча"

нинг ўсиши даврида полимер узилиб кетади. Суяқланиш ҳаро — ратига яқин ҳароратларда, аморф қисмларнинг таъсири ортиши билан чўзилиш эгри чизиги юқори эластик полимернинг эгри чизигига ўхшаш шаклга киради.

Турли молекуляр массага эга бўлган кристалл тузилишли полимергомолларнинг чўзилиш эгри чизиқлари устма — уст тушади, фақат чизиқли макромолекулаларнинг узунлиги билан узилиш чоғидаги деформация қиймати камайиб боради. Моле — куляр массаси кичик бўлган полимер намуналари бўйинча пайдо бўлишидан аввал кичик деформацияларда узилади.

Ориентирланган кристалл полимерлар (толалар, пардалар ва ҳ.к.) ишлаб чиқаришда ҳарорат ва молекуляр массанинг меҳа — ник хоссаларга таъсири ҳисобга олинади. Агар полимерда "бўйинча" пайдо бўлиши учун жуда юқори ҳарорат талаб қилинса, айти мақсадга юқори молекуляр массага эга бўлган худди шундай тузилишли полимер билан эришиш мумкин.

Назорат учун саволлар

1. Полимерлар қандай фазавий ва физик ҳолатларда бўлиши мумкин?
2. Аморф полимерларнинг термодинамик эгри чизигида қандай ҳолатларга мос соҳалар кузатилади?
3. Нима учун полимерларнинг шишаланиш температураси билан оқувчанлик температураси орасида фарқ бўлади? Бу фарқнинг катталиги нимага боғлиқ?
4. Оқувчанлик температураси полимернинг сегментини кат — талигига боғлиқ бўладими? Молекуляр массанинг катталиги — чи?
5. Макромолекулалари чокланган полимерлар қовушқоқ оқувчан ҳолатда бўладими?
6. Юқоризэластик деформацияда полимернинг термодинамик функциялари қандай ўзгаради?
7. Полимерлар деформациясида нима сабабдан релаксацион ҳодисалар кузатилади?
8. «Эластик гистерезис»нинг маъносини тушунтириб беринг.
9. Полимерларнинг қовушқоқ оқувчан ҳолати қандай омилларга боғлиқ?
10. Полимернинг оқиш жараёни қуйи молекуляр суяқликлар — нинг оқишидан нималар билан фарқ қилади?
11. Полимерларнинг шишасимон ҳолатини ўзига хос хусуси — ятлари.
12. «Бўйинча» ҳосил бўлиши полимердаги қандай ўзгариш натижасида содир бўлади?
13. Кристалл полимерларнинг деформациясига температура ва молекуляр массанинг ўзгариши қандай таъсир қилади?

Адабиётлар

1. **Каргин В.А., Слонимский Г.Л.** Краткие очерки по физико—химии полимеров. М.: Химия, 1967.
2. **Тагер А.А.** Физико—химия полимеров. М.: Химия, 1978.
3. **Кулезнев В.Н., Шершиев В.А.** Химия и физика полимеров. М.: Высшая школа, 1988.

АМАЛИЙ МАШҒУЛОТЛАР

7.1—ИШ. ПОЛИМЕРАДРИНИНГ ТЕРМОМЕХАНИК ХОССАЛАРИНИ ЎРГАНИШ

Ишдан мақсад: полимернинг термомеханик хоссаларини ўрганиш, бир физик ҳолатдан бошқасига ўтиш ҳароратини аниқлаш.

Реактивлар ва намуналар: полиэтилентерефталат, поликарбонат, табиий ва бугадиен каучукларидан олинган резинанинг 2 мм қалинликдаги намуналари, полиэтилен, полипропилен, поликарпроамид, поливинилхлорид (кукуни), суюқ азот.

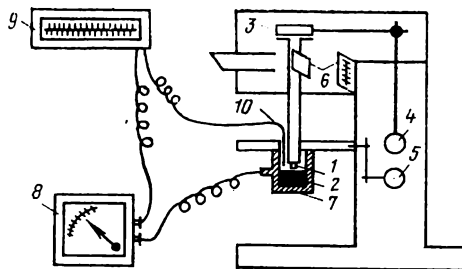
Жиҳозлар: Каргин тарозиси, иситгич элементлари бўлган Дьюар идиши, криостат, метроном, чопқич пичоқ, иситгичли зичлама қолип (пресс форма), гидравлик ўқувесси, термо—парали электрон потенциометри.

Ишнинг бажарилиши: Диаметри 10 мм ва қалинлиги 2 мм бўлган доира шаклидаги полимер намуналари кукунларини пресслаб ёки яхлит полимерни чопқич пичоқ билан кесиб гайёрланади. Кукунларни қолиплан зичлама қолипда полимернинг оқиш ёки суюқланиш ҳароратидан 20—30⁰С юқори ҳароратларда гидравлик пресс билан 0,3—0,4 МПа босим бериш орқали олиб борилади. Суюқланган масса қолипдан оқиб кетмаслиги учун политетрафторэтилен пардаси билан ёпилиши керак.

Термомеханик эгри чизиги олиш учун МДУ кимё факультети юқори молекуляр бирикмалар кафедраси таклиф қилган Каргин тарозисидан фойдаланиш қулай (7.13—рasm).

Асбобнинг асосий қисми бўлган пуансон 1 полимер намунаси 2 га мурват 4 ни бураш билан тушириладиган юк (тош) 3 билан таъсир қилади, яъни босади. Ўлчаини бошладан аввал мурват 5 ни бураб намуна пуансонга тегизилади. Пуансон билан юк таъсиридаги намуна деформацияси пуансонга бириктирилган оптик мослама 6 ёрдамида аниқланади. Тажириба турли ҳароратларда 10 с давомида доимий куч таъсирида бўлган намуна деформациясини ўлчашдан иборат. Намуна иситиш печи 7 билан қиздирилади. Ҳароратни термометр (8)

ёрдамида минутига $1,5^{\circ}\text{C}$ тезлик билан кўтариш керак. Манфий ҳароратлар оралиғидаги резиналарни текшириш учун суяқ азот оқими юбориладиган криостатдан фойдаланилади. Суяқ азот оқимининг тезлиги Дьюар идишига туширилган иситтич элементларига бериладиган ток кучини ўзгартириб бошқарилади. Деформация ҳар 10°C ҳарорат оралиғида намунага куч таъсир этиш дақиқасида метрономнинг 10 зарби (10 сек) ўтиш билан ўлчанади. Ўлчашлар тугагач пуансон дастлабки ҳолатига келтирилади. Шундан сўнг, доимий куч таъсирида турли ҳароратлардаги деформацияни ўлчаш натижалари жадвалга ёзилади.



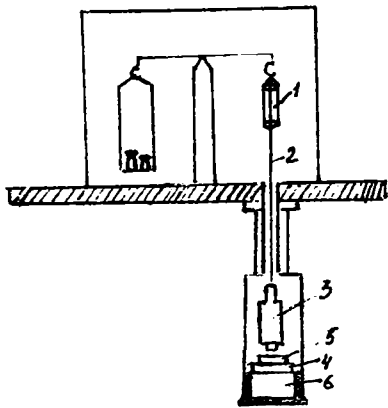
7.13— Расм. Полимерларнинг термомеханик эгри чизиқларини олишда ишлатиладиган Каргин тарозисининг кўриниши.

Юқорида келтирилган Каргин тарозиси бўлмаган тақдирда ушбу тарози елкалари бир—бирига тенг оддий аналитик тарозидан ясаши мумкин (7.14 — расм).

Натижаларни ёзиш шакли:

Полимер намунаси	Юк массаси
Ҳарорат, $^{\circ}\text{C}$	Деформация

Аналитик тарозининг бир палласи олиниб цилиндрсимон юк (1) ўрнатилади ва унинг иккинчи налласига юк қўйиш орқали мувозанатга келтирилади. Юк таъсирида пуансонга (3) полимер намунаси жойлаштирилади. Пуансоннинг диаметри 3 мм бўлса кифоя. ҳар хил ҳароратда ўлчашларни олиб бориш мақсадида суяқ азот (6) ёки термопечдан (4) фойдаланиш мумкин. Системадаги ҳароратни термомпара (5) ёрдамида ўлчанади. Намунанинг деформацияси горизонтал микроскоп ёки ойнадан ясалган қурилма орқали кузатилиб борилади. Қолган ҳисоблашларни юқоридагидек давом эттирилади.



7.14—расм. Полимерларнинг термомеханик эгри чизиқларини олишда ишлатиладиган динамометрик тарозининг кўриниши

Тошширик: 1. Жадвалдаги натижалар асосида деформациянинг ҳароратга боғлиқлик графигини чизинг;

2. Полимернинг термомеханик эгри чизигини ўрғаниб унинг шишланиш ва оқувчанлик ҳароратларини аниқланг.

7.2—ИШ. ДИНАМОМЕТРИЯ УСУЛИ БИЛАН КРИСТАЛЛА ВА АМОРФ ПОЛИМЕРАЛАРНИНГ МЕХАНИК ХОССЛАРИНИ ЎРҒАНИШ

Ишдан мақсад: Турли ҳароратлар ва куч қўйилишининг турли тезликларида кристалл ва аморф полимерларнинг куч—деформация эгри чизиқларини чизиш, қайта кристалланиш кучланиши ёки мажбурий—эластиклик чегараси ҳамда уларнинг ҳароратга ва чўзилиш тезлигига боғлиқлигини аниқлаш.

Намуна ва асбоблар: Полиэтилен (ПЭ), полиэтиленгерсеф—талат (ПЭТФ), поливинилхлорид (ПВХ) ларнинг қалинлиги 0,1—0,15 мм бўлган пардалари, чўзилиш эгри чизиқларини ёзадиган Поляни туридаги динамометр, микрометр, чопқичли пичоқ, гидравлик ўкув пресси.

Ишнинг бажарилиши: Текшириш учун намуналар гидравлик прессда чопқич пичоқ билан керакли шаклда кесиб олинади. Микрометр билан куракчанинг ишлатиладиган кесимининг узунлиги, кенлиги ва қалинлиги ўлчаниб унинг кўнда—ланг кесим юзи ҳисобланади.

Намуналар динамометр қисқичларига мустаҳкам ўрнатилади ва турли ҳароратларда ҳамда куч қўйилишининг турли тезликларида чўзилади. Намуналарнинг динамометр иситти—

чида доимий ҳароратга келиши 15 минут, ПЭТФ учун эса 140⁰С да 60 минут давом этиши керак. Қуйида тажриба ўтказиш шароитлари келтирилган.

Намуна	Фазавий ҳолати	Ҳарорат, ⁰ С	Чўзилиш тез – лиги, мм/мин
ПЭ	Кристалл	20, 40, 60, 80	6
ПЭТФ	Аморф	70, 80, 90, 140	9
ПВХ	Аморф	20, 30	8, 15, 30

Ҳар бир тажриба бир хил эгри чизиқлар олингунча 3 марта такрорланади.

Диаграмма тасмасида чиққан эгри чизиқларни $\sigma - \epsilon$ координаталар системасига ўтказилади. (σ – катталиги қўйилган юк l нинг намунанинг кўндаланг кесим юзи S_0 га нисбатига тенг бўлган шартли кучланиш; ϵ – нисбий узайиш; u намуна узун – лигининг ўзгаришини намунанинг дастлабки узунлиги l_0 га нисбатига тенг).

Графикларни чизишда диаграмма тасмасидаги вертикал бўйича M_1 нинг ва горизонтал бўйича l нинг ёзилиш масштаб – бини, шунингдек уларнинг турли чўзилиш тезликларида ўзга – ришини ҳисобга олиш керак.

Куч – деформация эгри чизиқларидан кристалл полимер – ларнинг қайта кристалланиш кучланиши σ_K ва аморф поли – мерларнинг мажбурий – эластиклик чегараси σ_M аниқланади. Тажрибаларнинг ўтказиш шароитлари ва натижалари жадвалга ёзилади.

Намуна	Тажриба ҳарорати, ⁰ С	Намунанинг чўзилиш тезлиги V , мм/мин	σ_K, σ_M

Жадвалдаги натижалар асосида ҳар бир чўзилиш тезлиги учун σ_K ёки σ_M нинг ҳароратга боғлиқлик графиги чизилади.

Тошшириқ:

1. Ҳар хил полимерларнинг $\sigma - \epsilon$ эгри чизиқларини ўрганиш, σ_K ва σ_M ларнинг ҳароратга боғлиқлик эгри чизиқларини изоҳлаб беринг.

2. Олинган эгри чизиқлардан фойдаланиб берилган чўзилиш тезлигида аморф полимерлар учун T_{III} ва кристалл поли­ мерлар учун T_C ни аниқланг.
3. ПЭТФ намуналарини (T_{III} дан юқори ҳароратларда) қиздириш ҳароратининг динамометрик эгри чизиқлар шаклига таъсирини тушунтиринг.

7.3—ИШ. ПОЛИМЕРЛАР ДЕФОРМАЦИЯЛАНИШИДА ГИСТЕРЕЗИС ҲОДИСАСИНИ ЎРГАНИШ

Ишдан мақсад: Юқори эластик полимерларда чўзилувчан — лик деформациясини кучланишга боғлиқлигини ўрганиш ва механик йўқотишлар коэффициентини ҳисоблаш.

Намуна ва асбоблар: Полибутилметакрилат, турли даражада чокланган бутадиен нитрил каучуклари асосидаги резина бў­ лаклари (қалинлиги 5 мм), куч деформация эгри чизиқларини ёзадиган КСЖ—33 туридаги узувчи машина, чопқичли пичоқ, гидравлик ўқув пресси, планиметр.

Ишнинг бажарилиши: Гидравлик прессда чопқичли пичоқ билан намуналар куракча шаклида кесилади ва узувчи маши­ нанинг қисқичларига маҳкамланади. Машинани аввал тўғри­ намунани чўзиш, кейин тескари — намунани қисқартириш йў­ налишида ишлатилади. Бу вақтда ёзувчи қурилманинг диа­ грамма тасмасида куч қўйиш—деформация ва куч олиш— деформация эгри чизиқлари ёзилади.

Гистерезис ҳалқаси билан чегараланган майдон юзаси на­ мунани чўзишда сарфланган иш A_1 билан намуна қисқаришида бажарилган иш A_2 орасидаги фарқни ифодалайди. Гистерезис ҳалқасининг юзаси планиметр билан ўлчанади. Механик йўқотишлар коэффициенти k қуйидаги тенглама билан ҳисоб­ ланади:

$$k = \Delta A / A_1$$

Тошшириқ: Турли даражада чокланган резиналарнинг ме­ ханик йўқотишлар коэффициентларини солиштиринг.

VIII–БОБ. ПОЛИМЕРЛАРНИНГ СТРУКТУРАСИ ВА ФАЗАВИЙ ЎЗГАРИШЛАРИ

НАЗАРИЙ ҚИСМ

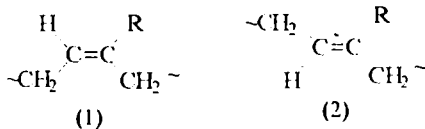
Полимер структураси икки хил молекуляр ва устмолекуляр (макромолекулаларнинг бир—бирига нисбатан жойлашиши натижасида ҳосил бўлган структура) даражасида ўрганилади. Молекуляр ҳаражадаги структурага полимер макромолекула — сидаги звеноларнинг тузилиши ва функционал гуруҳлар ўзаро жойлашиш тартиби (ҳолати) киради. Устмолекуляр структурага полимер макромолекулалари ёки уларнинг айрим қисмларининг бир—бирига нисбатан жойлашиши ва уларнинг шакли киради.

8.1. МОЛЕКУЛЯР СТРУКТУРА

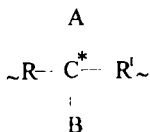
Полимерларнинг молекуляр структураси улар макромоле — куласининг конфигурацияси, конформацияси ва молекуляр тахланиши тушунчаларини ўз ичига олади.

Конфигурация молекулани ташкил этувчи атомларнинг фазовий жойлашиш тартибини ифодалайди. Бу тартиб моле — кулаларнинг бетартиб иссиқлик ҳаракати натижасида ўзгар — майди: конфигурация фақат химиявий боғларнинг узилиб, қайта қурилиши натижасида ўзгариши мумкин. Полимерлар — нинг конфигурацияси бир неча конфигурацион даражаларга бўлинади: элементар звено конфигурацияси, звеноларнинг бирикиш конфигурацияси (яқин конфигурацион тартиб), кагта блокларнинг бирикиш конфигурацияси (узоқ конфигурацион тартиб), макрозанжир конфигурацияси.

Элементар звеноларнинг конфигурацияси органик химияда ишлатиладиган тушунчалар ва таърифлар билан ифодаланади. Масалан, қўшбоғ тутган полимерлар цис—(1) ва транс—(2) изомерлар шаклида бўлиши мумкин:

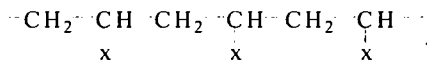


Звено конфигурациясига звено тузилишидаги d, ℓ – изомерия ҳам киради:

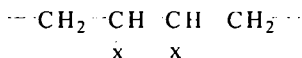


Яқин конфигурацион тартиб, яъни звеноларнинг бирикиш конфигурацияси иккига бўлинади: звеноларнинг полимер занжири бўйлаб бирикиш тартиби (структура изомерияси) ва звенолардаги атомларнинг фазовий жойлашиш тартиби (фазовий изомерия).

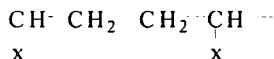
Структура изомерияси. Полимер макромолекуласи қосил бўлаётганида элементар звенолар уч хил усул билан бирикиши мумкин. Агар бир звенонинг охирига ("думига") иккинчи звенонинг бошланиши ("боши") бирикса, бирикиш "боши думга" дейилади (α, β):



Шунингдек бирикиш "боши бошига" (α, α)



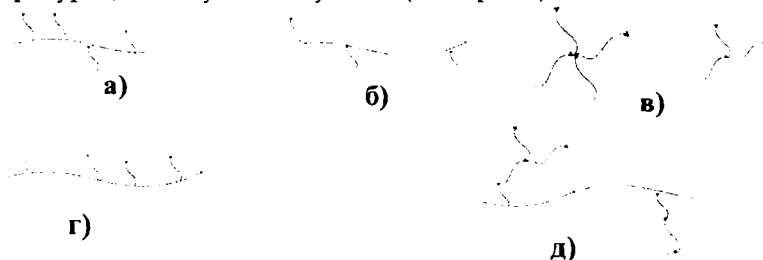
ёки "думи думига" бўлиши мумкин: (β, β)



Макромолекуласидаги звенолар "боши думига" (α, β) бириккан полимерлар тартибли структурали полимер ҳисобланади. "Боши бошига" (α, α) ёки "думи думига" (β, β) бириккан звенолар занжирнинг нерегуляр қисмларидир. Диен мономерларидан олинган полимерларда ва сополимерларда структуралар тури жуда кўп бўлади.

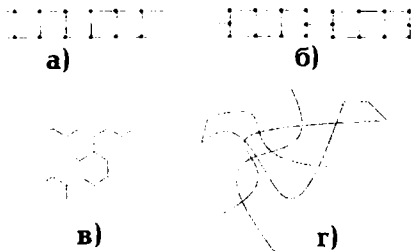
Фазовий изомерия. Винил қатори полимерлари макромолекуласининг асосий занжири жойлашган текислик стереоизомерия текислигидир. Бундай полимерлардаги барча R ўринбосарлар стереоизомерия текислигининг бир томонида жойлашса – изотактик конфигурация, навбат билан бир у томонда, бир бу томонда жойлашган бўлса – синдиотактик конфигурация дейилади. Ўринбосарлари бетартиб жойлашган макромолекула атактик конфигурациялидир. Масалан: изотактик (a), синдиотактик (б) ва атактик (в) тузилишли полиолефинлар.

Занжир конфигурацияси узоқ конфигурацион тартибли звенолар ёки блоклардан ташкил топган қисмларнинг бирикиш тартиби билан аниқланади. Бундай қисмлар чизиқли ёки тармоқланган макромолекулалар ҳосил қилиб бирикиши мумкин. Чизиқли полимерларнинг сони кўп эмас. Уларга цис – полиизопрен (табиий каучук) ва целлюлоза мисол бўлади. Кўп – чилик полимерлар тармоқланган тузилишга эга. Полимернинг L_e узунликка эга бўлган асосий занжирига L_e узунликка эга бўлган ёндош занжирлар химиявий боғлар орқали бириккан бўлса, тармоқланган полимерлар дейилади. Улар қисқа ($L_e < 1$) ёки узун ($L_e = 1$) ёндош занжирли бўлиши мумкин. Кейинги ҳолда регуляр (юлдузсимон, ўрқачсимон ёки статистик дарахтсимон) занжир конфигурацияси бўлиши мумкин (8.2 – расм).



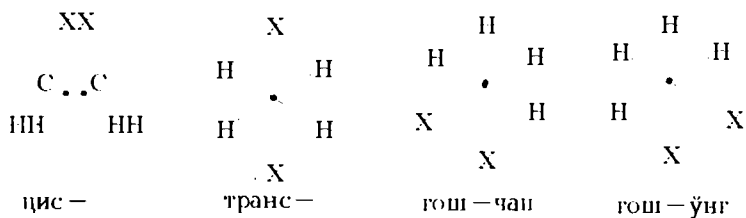
8.2 – расм. Тармоқланган полимерларнинг турлари: а, б – қисқа ва узун ёндош занжирли, в – юлдузсимон, г – ўрқачсимон, д – статистик дарахтсимон макромолекулалар.

Макромолекулалари ўзаро ягона тўр ҳосил қилиб бириккан полимерлар тикилган ёки тўрсимон полимерлар деб аталади. Тўрсимон структуралар текис ёки фазовий бўлиши, тўр ҳосил бўлишида 2 ёки бир қанча макромолекулалар иштирок этиши, тикувчи боғлар тартибли ёки статистик жойлашган бўлиши мумкин. Бундай ҳолларда нарвонсимон (а) ва ярим нарвон – симон (б), ясси тўрсимон (в) ва фазовий тўрсимон (г) полимерлар ҳосил бўлади:



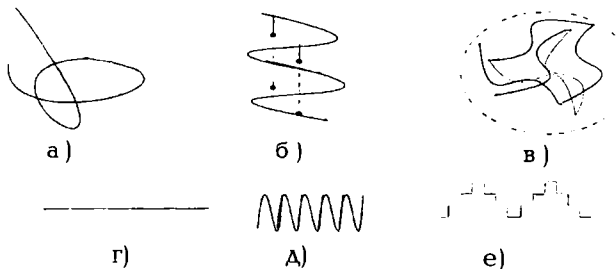
Макромолекулалар конформацияси деганда якка боғлар атрофида атомларнинг тебраниши, бурилиши ва айланиши натижасида ўзгариб турадиган фазовий шакли тушунилади. Ҳар бир сонияда макромолекула маълум бир конформацияга эга бўлади. Иссиқлик ҳаракати ёки ташқи кучлар таъсирида макромолекула бир конформациядан бошқа конформацияга ўтиб туради. Бундай конформацион ўтишлар натижасида химиявий валент боғлар узилмайди. Шунинг учун макромолекула бир-бирига ўтиб турувчи кўп сонли конформацион ҳолатларга эга бўлиши мумкин. Макромолекуланинг минимал энергетик ҳолатига мос келадиган конформациялар барқарор бўлиб, конформерлар ёки конформацион изомерлар дейилади.

Макромолекула конформацияси звено конформацияси, яқин конформацион тартиб ва узоқ конформацион тартиблардан ташкил тонади. Звено конформацияси кичик органик молекулалардаги сингари $-C-C-$ боғлар атрофида атомларнинг айланиши натижасида ҳосил бўладиган цис-, транс- ва гош шакллардан иборат бўлиб, винил полимерларда $-CH_2-CHX-$ транс ва якка (ўнг ва чан) гош шакллар барқарордир. Қуйидаги тасвирда юқорида қайд этилган изомерлар оддий органик модда мисолида ёзилган.



Яқин конформацион тартиб звеноларнинг ўзаро боғланишида эҳтимоли бўлган конформацион шаклларда ифодаланади.

Макромолекула конформацияси – иссиқлик ҳаракати ва ташқи кучлар таъсирида қуйидаги кўринишда бўлиши мумкин (8,3 – расм): статистик ўралма, спирал, глобула, таёқча, тахлама, тирсакли ўқ (вал). Масалан, полипропилен макромолекуласининг аморф ҳолатдаги конфигурацияси – статистик ўралма, кристалл ҳолатда эса тахлама шаклида бўлади.



8.3—расм. Макромолекулаларнинг конформацион турлари: а — статистик ўралма; б — спираль (• — ўзаро водород боғлари билан боғланган ўринбосарлар); в — глобула; г — таёқча; д — тахлама; е — тирсакли ўқ (вал).

Полимерлардаги молекуляр тахланиш макромолекулалар ва элементар звеноларнинг уларни шакли ва ўзаро таъсирига боғлиқ ҳолатда, фазода жойлашиш усулини ифодалайди.

Аморф ҳолатларда (шишасимон, юқори эластик ва қовушқоқ оқувчан) ҳам полимерлар структурасиз бўлмайди. Қуйи молекуляр суюқликлардаги сингари уларда ҳам алоҳида звеноларнинг жойлашишида яқин тартибли қисмларни аниқлаш мумкин. Лекин бундай қисмларнинг ўлчами занжир узунлигидан анча кам бўлиб, молекуляр тахланиш масофа ортиши билан кескин камайиб боради. Маълумки макромолекуладаги звеноларнинг жойланишида аниқ бир даврийлик кузатилади, аммо аморф полимерларда бу даврийлик занжирнинг жуда кўп бетартиб букилишлари, яъни кўп сонли конформерлари мавжудлиги билан ниқобланади.

Полимерларнинг кристалл ҳолатида, қуйимолекуляр кристалларга ўхшаб, узоқ тартибли қисмлар бўлиб улар уч ўлчамли даврийликни, яъни баркамол молекуляр тахланишни намоеён қилади. Кристаллит деб аталадиган бундай қисмларнинг ўлчами одатда макромолекула ўлчамидан кам бўлади: битта молекуляр занжир бир неча кристалл қисмлардан ўтиши мумкин. Бундай кристаллитлар элементар звенолардан юзлаб, баъзан минглаб марта катта ўлчамга эга. Кристалл қисмлардаги конформацион изомерлар сони аморф ҳолатдагига нисбатан кескин чегараланган бўлиши табиийдир. Кристалланиш жараёнида макромолекула ўқи йўналишидаги даврийликка эга бўлган конформациялар сақланиб қолади.

Полимер кристаллари қуйимолекуляр кристалллардан ҳажмий дефектларнинг (бетартиб қисмларининг) кўплиги билан фарқ қиладилар. Бунинг сабаби, биринчидан, макромолекулаларнинг тузилишидаги тартибнинг бузилиши бўлса, иккинчидан, узун занжирларнинг жойланишида пайдо бўладиган фазовий (стерик) қийинчиликлардир. Полимер кристалларининг сирти ҳам кўнгина дефектларга эга бўлади.

Кристалл полимерларнинг асосий хусусияти шундаки уларда, албатта, тоза кристалллардан ташқари аморф қисмлар ҳам мавжуд бўлади. Бунинг устига, кристалл полимерларни аниқ чегараланган фазалар тўнламадан иборат деб ҳисоблаш хато бўлар эди. Аслида кристалл ва аморф қисмлар орасида озми-кўнми тартибли қисмлар бўлади, яъни кристалл ва аморф қисмларни ажратувчи кескин чегара йўқ. Бунга битта макромолекуланинг бир қанча кристалл ва аморф қисмларида бир вақтнинг ўзида жойлашиши мумкинлиги сабаб бўлади. Полимерларнинг пухталлиги, оқибат натижада, ана шу оралиқдаги занжирларга боғлиқ, чунки полимерларга таъсир этувчи кучнинг зўри биринчи навбатда ана шу оралиқ занжирга тушади.

Полимерларнинг энг баркамол ва кам тарқалган устмоллекуляр тузилишининг шакли алоҳида монокристалллардир. Булар қуйи молекуляр модда кристалларидагидан кўпроқ камчилик (дефектлар) га эга бўлса ҳам, ягона кристалл панжара ҳосил қилади. Алоҳида монокристаллларни полимерларнинг суюлтирилган эритмаларидан олиш мумкин. Масалан, полиэтилен монокристаллари 80°C да унинг ксилотдаги 0,01% ли эритмасидан секин-аста кристалланишда ҳосил бўлади. Улар қалинлиги 10 нм атрофида бўлган ромб шаклидаги текис заррачалардир (чет элларда уларни ламеллалар дейилади), макромолекулалар ўқи текисликка перпендикуляр йўналган. Макромолекула занжирининг узунлиги (1000 нм атрофида) текислик (пластина) қалинлигидан анча катта бўлгани учун макромолекула кристаллда кўп марта букланган ҳолда бўлади. Кристалл қалинлигини белгиловчи занжирнинг букланган қисмининг узунлиги эритувчи табиати ва кристалланиш ҳароратига боғлиқ. Масалан, полиэтиленнинг кристалланиш ҳарорати 50 дан 90°C га кўгарилишида кристалл қалинлиги 9 дан 15 нм га ошади. Полимер монокристалларининг узунлиги одатда бир неча ўн микрометрдан ошмайди: полимерларнинг катта кристалларини олиб бўлмайди. Шундай қилиб, полимер кри-

сталларининг асосий хусусияти шундаки, уларда занжир бук – ланган (тахлама) конформацияда бўлади.

Эритувчининг буғланиши тез бўлганда узун (узунлиги қалинлигидан кўп марта катта бўлган) фибрилляр кристаллар ҳосил бўлиши мумкин. Булар текис (пластина) кристалл қирраларидан бири ўсиб кетиши натижасида ҳосил бўлган шакллاردир.

Эритмаларни ўта совутиш вақтидаги кристалланиш жа – раёнида ромбасимон заррачалар қўшилиб дендрит (юлдуз – симон) ва кавак пирамида шаклидаги кристаллар ҳосил бўлади. Кристалларнинг бу шакллари занжирнинг букланган қават – ларининг силжиши натижасида пайдо бўлади.

Полимерлар суюқланмаларидан ҳам монокристаллар худди эритмаларидаги сингари ҳосил бўлади: улар фақат ўлчамлари билан фарқ қилиши мумкин. Суюқланмадан кристалланиш ҳарорати полимернинг суюқланиш ҳароратига яқин бўлгани учун қалинроқ шакллар ўсади. Одатда суюқланмадан крис – талланиш кўп қаватли кристалларнинг ўсиши билан боради. Уларнинг қирраларидаги макромолекуланинг букланган жой – лари структура дефектларини пайдо қилади. Макромолекула – нинг кристаллдан чиққан қисмлари баъзида анча узун бўлиши ҳам мумкин. Бундай ҳолларда улар ҳалқа, "киприк" (ёки "дум") ва шу каби оралиқ занжирлар ҳосил қиладики, натижада кристаллнинг структура дефектлари кўпаяди. Кристалланиш ҳарорати пасайиши билан бундай бетартиб тузилишли оралиқ қаватларнинг қалинлиги, яъни структура дефектлари ортиб боради.

Полимерлар концентрланган эритмалар ёки ўта совутилган суюқланмалардан кристалланганда устмолекуляр структура – пинг бошқа бир шакли – сферолитлар ҳосил бўлади. Бу поли – мерлар структурасининг кенг тарқалган кўринишидир. Сфе – ролитлар сферик (юмалоқ) симметрияга эга бўлган уч ўлчамли поликристаллик тузилмалардир. Улар бир нуқта (марказдан) чиққан радиуслар бўйлаб жойлашган кўплаб фибрилляр ёки ясси кристаллардан тузилган. Сферолитларнинг ҳосил бўли – шига суюқланманинг юқори қовушқоқлиги ёки эритманинг ўта тўйинганлиги сабаб бўлади. Бундай ҳолларда бир йўла жуда кўп миқдордаги кристалланиш марказлари ҳосил бўлиб, улар – нинг ўсиши радиал йўналишларда содир бўлади. Одатда за – нжирларнинг тахланишидан ҳосил бўлган кичик кристаллар кристалланиш маркази бўлиб хизмат қилади.

Қуйида полимерлардаги устмолекуляр структура элемент-лари ва уларнинг ўлчамлари келтирилган:

	Энг кичик, мкм	Энг катта, мкм
Молекулалар	$2 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-4}$	$10^{-1} - 10$
Кристаллитлар	$2 \cdot 10^{-3} - 10^{-2}$	$10^{-2} - 5 \cdot 10^{-2}$
Кристаллитлар, аморф қисмлар билан биргаликда	$2 \cdot 10^{-2} - 10^{-1}$	$4 \cdot 10^{-2} - 10^{-1}$
Монокристаллар	10^{-2}	1 – 100
Сферолитларда фибриллалар	$10^{-1} - 5$	10 – 100
Сферолитлар	—	10 – 10^4

Полимерлардаги аморф ва кристалл қисмларнинг нисбати кристалланиш даражаси билан ифодаланади. Полимерларнинг кристалланиш даражаси деб полимердаги кристалл қисмларнинг массасини полимернинг умумий массасига нисбатига айтилади. Кўп тарқалган полимерларнинг кристалланиш даражаси одатдаги ҳароратида 10–90% атрофида бўлади:

	%
Полиэтилен, юқори зичликлиги	60–90
Полиэтилен, қуйи зичликлиги	40–60
Полипропилен	40–70
Целлюлоза	30–70
Поликапроамид	30–60
Полиэтилентерефталат	0–60
Полिवинилхлорид	0–40
Полихлоропрен	10–30

8.2. ПОЛИМЕРЛАРНИНГ ОРИЕНТИРЛАНИШИ

Макромолекулаларнинг ниҳоятда узун бўлиши полимерларда анизотропия ҳодисасига, яъни хоссаларнинг узунасига ва кўндалангига кескин фарқ қилишига сабаб бўлади. Бу ҳодиса ориентирланган полимерларда яққол кўринади.

Макромолекулалар ёки устмолекуляр тузилишларининг ўқлари параллел жойлашган ҳолатига полимерларнинг йўнал-

тирилган ёки ориентирланган ҳолати дейилади. Бундай поли- мерлар табиатда кенг тарқалган: пахта, ипак, жун ва зиғир то- лалари, пай ва мускул тўқималари ва ҳоказолар. Синтетик ориентирланган полимерларни уларнинг синтези жараёнида, масалан, қаттиқ фазада полимерлашда ҳосил қилиш мумкин. Кўпгина ҳолларда полимер жисмларни чўзиш билан уларни ориентирлашга эришилади.

Ориентирланган ҳолатдаги аморф полимерларда занжир- нинг алоҳида қисмлари асосан чўзилиш (ориентирлаш) ўқи бўйлаб жойлашган. Натижада полимер жисмларнинг ориен- тация ўқи бўйлаб шиқлигининг ортиши, қўш-нур синиши каби физик-механик хоссаларида ўзгаришлар намоён бўлади.

Кристалл полимерларда анизотропия аморф полимерлар- дагига нисбатан кучлироқ ифодаланган. Уларда ориентация- нинг аксиаль текстура деб аталувчи тури кенг тарқалган. Бунда барча кристаллитларнинг ўқларидан бири текстура (йўналиш) ўқиға параллел жойлашган бўлиб, қолган ўқлари бетартиб (ихтиёрий) жойлашади. Кўпгина ориентирланган полимерларда макромолекулалар ўқи текстура ўқи билан устма-уст тушади. Албатта, ориентирланган полимерларни олиш жараёнида барча макромолекулаларнинг ўқларини параллел бўлишиға эришиб бўлмайди. Макромолекулалар ва кристаллитларнинг йўналиш- ларида маълум бетартиблик бўлиши, табиий ориентациянинг бошқа тури қўш ўқли ёки текисликдаги текстура бўлиб, бунда кристаллитларнинг икки ўқи бир хил йўналишда жойлашган бўлади. Бундай текстура шиқ парда (шленка) лар олиш вақтидаги икки йўналишда тортиш натижасида пайдо бўлади. Масалан, полиэтиленгернефталат пардалари олишда қўш ўқли текстура ҳосил бўлади. Бундай текстура фақат полимер мате- риаллари учун хосдир.

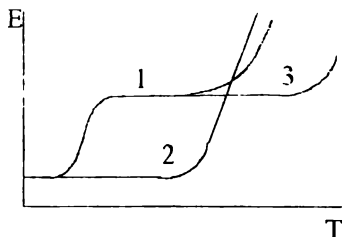
Ориентирланган полимерлар фибрилляр (толасимон) уст- молекуляр тузилишға эга бўлиб, унинг асосий элементи мик- рофибрилладир. Микрофибрилла ўз навбатида тартибли (кристалл) ва бетартиб (аморф) қисмлардан ташкил топган гетероген тузилмадир.

Микрофибриллалардаги макромолекулалар конформацияси бир неча моделлар ёрдамида ифодаланиши мумкин.

8.3. ПОЛИМЕРЛАРНИНГ ФАЗАВИЙ ҶАЗГАРИШЛАРИ

Моддаларнинг бир фазавий ҳолатдан бошқасига ўтиши фазавий ўзгаришлар дейилади. Фазавий ўзгаришларда молекулаларнинг ўзаро жойлашиш тартиби ва модданинг термодинамик хоссалари ўзгаради.

Суюқланиш ва кристалланиш, яъни полимерларнинг кристалл ҳолатдан аморф ҳолатга ўтиши ва аксинча, полимерларнинг энг умумий фазавий ўзгаришларидир. Аморф полимерларнинг кристалланиши юқори эластик ҳолатнинг ҳарорат оралиги камайиши (ёки бугунлай туғани) ва полимер мустақамлигининг ортиши билан боради (8.4 – расм).



8.4—Расм. Полимерларнинг термомеханик энг чизиклари: 1—аморф полимерлар; 2— $T_c > T_0$ ва 3— $T_c < T_0$ бўлган кристалл полимерлар.

Фазавий ўзгаришлар термодинамикаси. Полимерларнинг кристалланиши ёки суюқланиши фазавий ўзгаришларнинг биринчи турига киради. Биринчи тур фазавий ўзгаришлар системанинг ички энергияси, ҳажми, энтропияси ўзгариши ҳамда иссиқлик чиқиши ёки ютилиши билан боради. Бундай ўзгаришларда Гиббс энергияси (G) нинг биринчи ҳосилаларининг, жумладан энгальпия $H = G - T \left(\frac{dG}{dT} \right)_P$, энтропия $S = - \left(\frac{dG}{dT} \right)_P$ ва

ҳажм $V = \left(\frac{dG}{dP} \right)_T$ ларнинг қиймати сакраш билан кескин ўзгаради

(бу ерда P —босим, T —ҳарорат). Суюқланишда иссиқлик югилади (энгальпия ўзгариши $\Delta H > 0$), энтропия ортади ($\Delta S > 0$). Кристалланиш иссиқликнинг ажралиб чиқиши ($\Delta H < 0$) ва энтропиянинг камайиши ($\Delta S < 0$) билан боради.

Полимерларнинг фазавий ҳолатини аниқлаш ва фазавий ўзгаришларни ўрганишда икки тур мезон (структура ва термодинамик мезонлар) ишлатилади.

Структура мезони полимер тузилишининг молекуляр даражада ўзгаришини баҳолашга асосланган. Бу ўзгариш дифракцион тадқиқот усуллари (рентгенография, электронография) билан ўрганилади. Масалан, аморф полимерларнинг

кристалланиши "бетартибликдан узоқ фазавий тартибга" ўтишнинг яққол мисолидир. Бундай ўзгаришда рентген ёки электрон сочилиши суратларида кескин ва яққол ифодала – нувчи чизгилар пайдо бўлади.

Термодинамик мезон дилатометрия, калориметрия ва дифференциал термик анализ (ДТА) каби усуллар билан аниқланадиган хоссаларнинг ўзгаришларини ўлчашга асосланган. Дилатометрия усули фазавий ўзгаришларда полимерлар ҳажмининг ўзгаришини, калориметрия усули ажралиб чиқаётган ёки ютилаётган иссиқлик миқдорини ўлчаш имконини беради. ДТА усулида фазавий ўзгаришларнинг ҳарорати ёки ҳарорат оралиғи аниқланади.

Ўзгармас босимда аморф полимерларнинг кристалланиши ҳар қандай ўз – ўзича борадиган жараёнлар сингари Гиббс энергиясининг камайиши билан бориши мумкин, яъни

$$\Delta G_{кр} = \Delta H_{кр} - T\Delta S_{кр} < 0 \quad (8.1)$$

бу ерда $\Delta G_{кр}$, $\Delta H_{кр}$ ва $\Delta S_{кр}$ – кристалл ва аморф фазаларнинг Гиббс энергияси, энтальпияси ва энтропиялари орасидаги фарқ.

Бетартибликдан батартибликка ўтишда энтропия камайгани учун ($\Delta S_{кр} < 0$) юқоридаги шарт, яъни Гиббс энергиясининг камайиши ($\Delta G_{кр} < 0$) фақат иссиқлик тушуми камайгандагина ($\Delta H_{кр} < 0$) бажарилади. Кристаллнинг суюқланиш T_C ҳароратида $\Delta G_{кр} = 0$, бундан

$$\Delta H_{кр} = T_C \Delta S_{кр} \quad (8.2)$$

Демак, (8.1) тенгсизлик фақат $T < T_C$ да амалга ошади. $\Delta T = T_C - T$ фарқи полимернинг ўга совушини ифодалайди. Хулоса қиладиган бўлсак, кристалланиш икки шарт:

$$\Delta H_{кр} = 0 \quad \text{ва} \quad \Delta T > 0$$

бўлганда содир бўлади. Бу хулоса ўз – ўзича борадиган жараёнларнинг термодинамик мезонидан келиб чиқади.

Жараёнда энтальпиянинг камайиши, яъни $\Delta H < 0$ бўлиши структуранинг икки шартининг бажарилишини кўрсатади. Буларнинг биринчиси полимер занжирининг регуляри тузилиши бўлиб, бусиз макромолекуларда фазовий мунтазам кристалл нанжараси ҳосил бўлмайди. Иккинчиси – кристалл панжара – сида звеноларнинг зич тахланиши энергетик афзалликка эга бўлган чизиқли даврий тузилишли макромолекула конформа –

циясининг мавжудлигига боғлиқдир: фақат шундай конформацияларгина кристалл панжараларда зенонларнинг зич таҳланишини таъминлайди. Масалан, изотактик полипропиленнинг стереорегуляр занжири аксиал даврийликка эга бўлган спирал кўринишида бўлади. Шунга кўра изотактик полипропилен молекула спирали ўқи бўйлаб кристалланади. Атактик полипропилен эса кристалланмайди. Изотактик ва атактик полистирол ҳам худди полипропиленга ўхшайди. Лекин изотактик поли-п-йодстирол кристаллана олмайди, чунки катта ҳажми (кўпол) ўринбосарлар регуляр спиралларнинг зич таҳланишига тўсқинлик қилади: бунда биринчи структура шarti бажарилса ҳам, иккинчиси бажарилмайди. Табиатда мутлақ регуляр тузилишга эга бўлган полимер йўқ. Исталган молекула занжирида тартиб маълум даражада бузилган бўлади ва шу сабабли кристалланиш масаласи структурадаги дефектлар (бузилишлар) даражасига боғлиқ бўлади. Полимерлардаги молекуляр таҳланмаларнинг зичлиги шу таҳлида ҳал бўлади. Кўпчилик кристалл полимерларда молекуляр таҳланмалар коэффициенти 0,62–0,67 оралигида бўлиб, қуйи молекуляр органик моддалар кристаллдаги коэффициентга яқин бўлади. Бу коэффициент кристаллдаги молекуланинг ўз ҳажмининг кристаллда эгаллаган тўла ҳажмга нисбатини ифодалайди. Айтиш мумкинки, ҳар бир молекуланинг таҳлама коэффициенти юқоридаги интервалдан кичик бўлса бундай полимер кристалланмайди.

Полимер жисмларнинг ўзига хос хусусияти шундаки, улар термодинамик жиҳатдан тақиқланган ҳароратда ҳам юқори эластик ҳолатда чўзилиш ва ориентирланиш натижасида кристаллана олади. Юқори эластик деформация молекулаларнинг тўғриланиши, уларнинг конформациялар сонини камайиши ва демак, аморф фаза энтропиясининг камайиши билан боради.

Маълум ҳароратда ориентирланмаган аморф полимер учун $\Delta G_{кр} = \Delta H_{кр} - T\Delta S_{кр} > 0$ бўлсин. Ориентирланиш натижасида энтропия хади $T\Delta S_{кр}$ нинг ўсиши $\Delta G_{кр}$ нинг ишорасини ўзга-ришига, яъни кристалланишнинг термодинамик эҳтимоллигининг пайдо бўлишига олиб келади.

Реал кристалл фазанинг Гиббс энергияси $G_{кр}$ ни қуйидаги йигинди кўринишида ифодалаш мумкин:

$$G_{кр} = G_{кр}^{\prime} + \sigma S + \gamma \quad (8.3)$$

бу ерда $G_{кр}^{\prime}$ – идеал кристалл фазанинг Гиббс энергияси; σ – сирт таранглик; S – кристалл сирти, γ – структура дефектлари ҳажмини ҳисобга олувчи катталиқ.

Тенгламадан кўришиб турибдики, кристалл фазанинг солиштирма сирти қанча катта бўлса, кристалл фазанинг термодинамик эҳтимолиги шунча катта бўлади. Идеал ҳолатта чексиз катта монокристалл тўғри келади. Кристалланиш марказлари жуда кам бўлганда қуйи молекуляр моддаларнинг кристаллари катта ўлчамга эга бўлади. Лекин полимерлар кристалланганда катта кристаллар ҳосил бўлмайди, чунки уларнинг ўлчамини чегараловчи кўшимча омиллар таъсир қилади. Бу омиллар молекуланинг узун занжирли тузилишидан келиб чиқади. Кўпгина полимерлар кристалланганда макромолекула тахлама конформацияда бўлгани учун кристалларнинг макромолекула ўқи бўйлаб ўлчами тахлamaning узунлиги билан чегараланади ва шароитга қараб 10 нм атрофида бўлади. Полимерларнинг тахлама кристалланиш сабаблари аниқ исботланмаган.

Полимерлар суюқланмасининг эркин энергиясини σ_0 билан белгиласак, (8.3) тенгламага мувофиқ реал кристалл фазанинг суюқланишида Гиббс энергиясининг ўзгариши

$$\Delta G_c = G_c - G_{кр} = G_c - G_{кр}^{\prime} - \sigma S - \gamma = \Delta G_c^{\prime} - \sigma S - \gamma \quad (8.4)$$

бу ерда ΔG_c – идеал кристалл суюқланишида эркин энергиянинг ўзгариши.

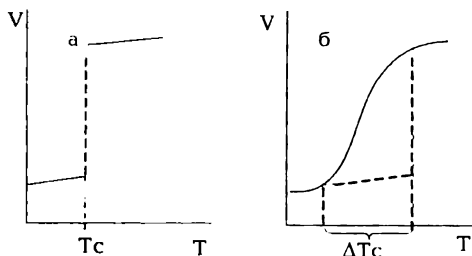
Кристаллнинг суюқланиш ҳароратида фазалар орасида мувозанат бўлгани учун $\Delta G_c = 0$, яъни $\Delta H_c^{\prime} - T_c \Delta S_c^{\prime} - \sigma S - \gamma = 0$

$$T = \frac{\Delta H_c^{\prime} - \sigma S - \gamma}{\Delta S_c^{\prime}} = T_c^{\prime} - \frac{\sigma S + \gamma}{\Delta S_c^{\prime}} = \Delta T_c^{\prime} \left(1 - \frac{\sigma S + \gamma}{\Delta H_c^{\prime}} \right) \quad (8.5)$$

бу тенгламада ΔH_c^{\prime} ва ΔS_c^{\prime} – идеал кристалл суюқланишида энтальпия ва энтропиянинг ўзгариши; $T_c^{\prime} = \Delta H_c^{\prime} / \Delta S_c^{\prime}$ – унинг суюқланиш ҳарорати.

Тенглама (8.5) дан шуни хулоса қилиш мумкинки, реал кристаллнинг суюқланиш ҳарорати ҳамма вақт идеал мувозанат температурасидан паст бўлади ва улар орасидаги фарқ солиштирма сирт, сирт таранглик ва ҳажмий дефектларнинг кўпайиши билан ортади. Бу тенглама қуйи молекуляр моддалар

учун ҳам тааллуқлидир. Лекин уларнинг кристаллари катта ва баркамол бўлади. Шунинг учун уларнинг σ , S ва γ қийматлари кичик бўлиб, улар жуда қисқа ҳарорат оралиғида суюқланадилар.



8.5 – расм. Қуйимолекуляр (а) ва юқоримолекуляр (б) моддаларнинг солиштирма ҳажмининг ҳароратга боғлиқлиги.

8.5 (а) – расмда қуйимолекуляр модданинг солиштирма ҳажми ҳароратга боғлиқлиги кўрсатилган. Ундан кўриниб турибдики суюқланиш амалда солиштирма ҳажм сакраш билан ўзгарадиган бир нуқтада содир бўлади. Кристаллари кичкина ва кўп дефектли бўлган полимерларда эса суюқланиш ҳарорати мувозанат ҳароратидан паст бўлади. Ҳароратлар орасидаги фарқ ΔT_c бир неча градусдан бир неча ўн градусгача бориши мумкин.

8.4. КРИСТАЛЛАНИШ МЕХАНИЗМИ ВА КИНЕТИКАСИ

Полимерларнинг кристалланиши қуйи молекуляр моддаларнинг кристалланишига ўхшаб икки босқичда боради:

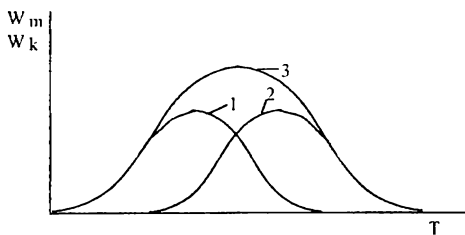
- 1) кристалланиш маркази – муртақларини ҳосил бўлиши ва
- 2) кристалларнинг ўсиши.

Кристалланиш марказларининг ҳосил бўлиши гомоген ва гетероген тарзда содир бўлиши мумкин. Гомоген жараёнда янги фазанинг заррачалари, суюқланма ёки эритмадаги статистик флукуацион уюшмалардан ҳосил бўлса, гетероген жараёнда кристалланиш муртаги вазифасини чанг заррачалари, идиш деворидаги қирилган жойлар ёки махсус киритилган кристалланиш "ташаббускорлари" бажаради.

Полимерларда ҳатто улар жуда тоза бўлса ҳам кристалланиш марказларининг гетероген ҳосил бўлиши кўпроқ учрайди. Полимер суюқланмалари ёки эритмаларида доим макромолекула –

лаларнинг уюшмалари (агрегатлари) бўлади. Улар гетероген муртак вазифасини бажаради. Гетероген муртақда кристалла — ниш системани озгина совутиш биланоқ бошланади ва қисқа индукцион давр билан характерланади. Гетероген муртак ҳосил бўлиш тезлиги система ҳароратининг ўтмишига боғлиқ бўлади. Агар маълум устмолекуляр тузилишга эга бўлган кристалл полимерни кўп маротаба суюқлантириб, кристаллантирилса дастлабки морфологик манзара (устмолекуляр тузилиш) аниқ такрорланади. Бунда суюқланма ҳар сафар T_C дан жуда юқори бўлмаган маълум ҳароратгача қиздирилса кифоя. Кристалланиш ҳар сафар бир хил муртакларда содир бўлгани учун суюқланма ўзига хос "хотира" га эга бўлади. Бу муртаклар тажриба ша — роитида ўзгармайди ва ҳатто, суюқланманинг қовушқоқлиги катта бўлгани учун, фазодаги ўз жойини ўзгартиришга ҳам улгурмайди. Лекин шу суюқланма қаттиқ қиздирилса гетероген муртаклар парчланади ва натижада кейинги кристалланиш гомоген муртакларни ҳосил бўлиши билан бошланади.

Гомоген муртакларда бошланадиган кристалланиш системи ўта совутишни талаб қилади ва узоқ индукцион даврга эга. Гомоген муртак флукуация натижасида қатлама конформацияга кирган "кристаллсимон" битта макромолекула бўлса керак, деб тахмин қилинмоқда.



8.6 — расм. Кристалланиш муртаги ҳосил бўлиш тезлиги (1), кристаллнинг ўсиш тезлиги (2) ва умумий тезликнинг (3) ҳароратга боғлиқлиги.

Кристалланиш муртагининг ҳосил бўлиш тезлиги (W_M) ва кристаллнинг ўсиш тезлиги (W_K) ҳам ҳароратга боғлиқ бўлиб, максимум орқали ўтади. Бу максимум ҳар икки босқич тезликларида ҳам полимернинг суюқланиш ва шишаланиш ҳароратлари орасидаги ҳароратга тўғри келади. $T_{Ш}$ дан паст ҳароратда муртак ҳосил бўлиш тезлиги нолга тенг (8.6 — расм).

Кристалланиш босқичларининг тезликларини алоҳида аниқлаш жуда мушкул. Шунинг учун жараённинг умумий тезлиги аниқланади. Кристалланиш тезлиги T_C дан юқори ҳа —

поратларда нолга тенг. T_C^0 дан паст ҳароратларда кристалла – ниш тезлиги аввал кескин ортади ва $(0,80 - 0,87) T_C$ ҳарорат – ларда энг катта қийматга эришади. Шишаланиш ҳароратига яқинлашиш билан молекулалар ҳаракатчанлигининг йўқолиши натижасида кристалланиш амалда тўхтайди. Демак, аморф полимерларнинг кристалланиши фақат суюқланиш ва шиша – ланиш ҳароратлари орасидаги ҳароратларда содир бўлиши кристалланишнинг кинетик шартидир.

Полимерларнинг изотермик кристалланиш кинетикаси, жараённинг икки босқичини ҳисобга олган ҳолда, Колмогоров – Аврами тенгламаси билан ифодаланади:

$$\theta = 1 - e^{-kt^n} \quad (8.6)$$

бу ерда θ – вақтнинг t дақиқасигача ҳосил бўлган кристалл фазанинг ҳажмий улуши; k – кристалланиш тезлиги дойимий – си; n – муртак ҳосил бўлиш улуши ва ўсаётган заррачанинг шаклига боғлиқ бўлган катталиқ.

Полимерларнинг кристалланишида n нинг қиймати

Ўсаётган кристалларнинг шакли	Муртак ҳосил бўлиш механизми	
	Гомоген	Гетероген
Уч ўлчамли (шарлар)	$n=4$	$3 \leq n \leq 4$
Икки ўлчамли (дисклар)	$n=3$	$2 \leq n \leq 3$
Бир ўлчамли (таёқчалар)	$n=2$	$1 \leq n \leq 2$

Полимер суюқданмаларининг кристалланишида θ нинг қиймати кристалланиш даражаси билан бир хил эмас. Кри – сталланиш даражасининг ўсиш кинетикасини ифодалаш учун Колмогоров – Аврами тенгламасининг қуйидаги шаклидан фойдаланилади:

$$\theta = \theta_{\infty}(1 - e^{-kt})^n$$

бу ерда θ – t дақиқадаги ва θ_{∞} – ушбу ҳароратда эриши мумкин бўлган максимал кристалланиш даражаси.

Шуни унутмаслик керакки, кристалланиш даражасининг қийматлари уни аниқлаш усулига боғлиқ бўлгани учун кри – тал полимернинг ҳолатини ифодаловчи универсал катталиқ бўла олмайди.

НАЗОРАТ УЧУН САВОЛЛАР

1. Полимерларнинг молекулаларини тузилишида конфигурация ва конформация тушунчалари нималарни ифодалайди?
2. Макромолекула конфигурацияларининг қандай турларини биласиз?
3. Молекуладаги кимёвий боғлар сақлангани ҳолда конфигурациянинг ўзгариши мумкинми?
4. Макромолекула конформацияси қандай шаклларда бўлиши мумкин?
5. Аморф ва кристалл ҳолатлардаги полимерларнинг тузилиши нима билан фарқланади?
6. Кристалл полимерларнинг қандай структура элементларини биласиз?
7. Дендритлар ва сферолитлар қандай тузилишга эга бўлади?
8. Полимерларнинг кристалланиш даражаси деб нимага айтилади?
9. Ориентирланган полимерларда асосан қандай усткимолекуляр тузилиш бўлади?
10. Полимерларнинг фазавий ўзгаришларида нималар ўзгаради?
11. Фазавий ўзгаришларни структура мезони билан ўрганишда қандай тадқиқот усулларидан фойдаланиш мумкин?
12. Фазавий ўзгаришларнинг термодинамик мезонлари қандай амалий усуллар билан аниқланади?
13. Полимерларнинг кристалланишида термодинамик функцияларнинг ўзгариши қандай омилларга боғлиқ?
14. Кристалланиш марказларининг ҳосил бўлишида гомоген ва гетероген жараёнлар нима билан фарқ қилади?
15. Полимерларнинг кристалланиш босқичларига ҳароратнинг ўзгариши қандай таъсир қилади?

АДАБИЁТЛАР

1. **А.А.Тагер.** Физикохимия полимеров. 3–е изд., М.: Химия, 1978, гл. III, IV.
2. **Ч.Тенфорд.** Физическая химия полимеров. Перевод с англ., М.: Химия, 1965, 402.
3. **А.Шарплез.** Кристаллизация полимеров. М.: Мир, 1968, 200 с.
4. **Ю.К.Годовский.** Теплофизические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1976, 216 с.
5. **Ф.Джейл.** Полимерные монокристаллы. Перевод с англ. Л., Химия, 1968, 552 с.

АМАЛИЙ МАШҒУЛОТЛАР

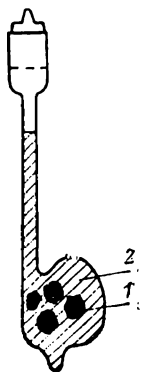
8.1—ИШ. ПОЛИМЕРЛАРНИНГ КРИСТАЛЛАНИШ КИНЕТИКАСИ

Ишнинг мақсади: Полиэтиленнинг кристалланиш изотермасини олиш ва унинг кристалланишида тезлик доимийсини аниқлаш.

Намуналар: Юқори зичликдаги полиэтилен.

Асбоблар: цилиндрсимон иситгич, ЭПВ—2 типидagi электрон потенциометр, лаборатория автотрансформатори, Т—16 типидagi термостат, симобли шиша дилатометр, секундомер.

Ишнинг бажарилиши: 8.7—расмда кўрсатилган симобли шиша дилатометрга намуна жойлаб, олдидан $160-180^{\circ}\text{C}$ гача қиздирилган цилиндрсимон иситгичга ўрнатилади. Тажриба давомида ҳароратни электрон потенциометр ва автотрансформатор ёрдамида доимий ушлаб турилади. Ўқитувчи томонидан берилган (15—30 мин) вақт туғаши билан, $122-126^{\circ}\text{C}$ га келтирилган силикон мойи тўлдирилган термостатга туширилади.



8.7—расм. Шиша дилатометр.

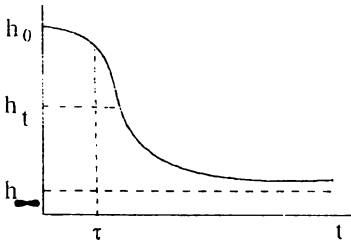
1—намуна,
2—симоб.

Изотермик кристалланиш даврини кузатишда дилатометрдаги симобни баландлиги (h) ҳар 5 мин. (t) ичида ёзиб борилади. Олинган натижаларни жадвалга ёзилади. Шундан сўнг олинган натижалар асосида h ва t орасидаги боғланиш—кристалланиш изотермаси чизилади. 8.8—расмда маълум бир индукцион вақт τ дан кейин S—симон кристалланиш кинетикаси келтирилган. Дилатометрни иситгичдан олиб настрок ҳа—

поратли муҳитга туширилганлиги сабабли кристалланишнинг бошланғич даври ҳисобга олинмайди.

Вақт оралиғидаги полимер қотишмаси ҳажмий миқдори қуйидаги нисбатдан топилади: $\alpha = \frac{h_t - h_\infty}{h_0 - h_\infty}$; Олинган натижа —

ларни $\frac{h_t - h_\infty}{h_0 - h_\infty} = e^{-kt^n}$ га қўйиб, k ва n ни қийматини аниқланади.



8.8. — Расм. Кристалланиш изо — термаси. h_0 — бошланғич даврдаги симобнинг баландлиги, h_∞ — кристалланиш охирида; $h_t - t$ вақт оралиғида.

Бунинг учун $\lg \left[-\lg \left(\frac{h_t - h_\infty}{h_0 - h_\infty} \right) \right] - \lg t$ орасидаги боғланиш чизмаси

чизилади. Ордината чизигини кесишган қисми тезлик кон — стантаси k ва тўғри чизик бурчак тангенси эса, структура па — раметри — n ни кўрсатади.

Натижалар жадвалга ёзилади:

l	lgt	h_t	$h_t - h_\infty$	$\frac{h_t - h_\infty}{h_0 - h_\infty}$	$\lg \left(\frac{h_t - h_\infty}{h_0 - h_\infty} \right)$	$\lg \left[-\lg \left(\frac{h_t - h_\infty}{h_0 - h_\infty} \right) \right]$

Вазифа: Кристалланиш индукцион вақтини аниқлаш; 10° га фарқ қиладиган 2 та кристалланиш ҳароратига тегишли K нинг қийматини солиштириш; қуйимолекуляр моддаларнинг кристалланишида ҳам тезлик доимийсининг шу каби ўзгариши кузатиладими? Гомоген ва гетероген кристалланиш муртаги — нинг ҳосил бўлишида пайдо бўладиган структура морфологиясини таърифлаб бериш.

8.2 — ИШ. ПОЛИМЕРЛАРНИНГ ТУЗИЛИШНИНГ ФИЗИК — МЕХАНИК ХОССАЛАРИГА ТАЪСИРИНИ ЎРГАНИШ

Ишнинг мақсади: Зарб қовушқоқлигини поликапроамид сферолитлари ўлчамига боғлиқлигини ўрганиш.

Намуналар ва реактивлар: 4 мм х6 мм х 60 мм ўлчамли поликанпроамид намуналари, фенолнинг сувдаги 6% ли эритмаси.

Асбоблар: МИМ–7 металлограф микроскопи, МК–0.5–1 копер маятниси, ҳаво термостати, нафис силиқдовчи айлана мослама.

Ишнинг бажарилиши: Бу ишда поликанпроамидни куйдириш натижасида сферолит ўлчамлари ва зарб қовушқоқлигини ўзгаришлари ўрганилади. Сферолит тузилиши полимернинг аморф ва кристалл қисмларини эрувчанлиги турлича бўлишига асосланган заҳарлаш (қисман эритиш) усули билан аниқланади.

Учта намуна (Т=150⁰С) бир соатга термостатга қўйилади ва худди шундай учта намуна копер маятниси ёрдамида нарчаланишини аниқлаймиз. Зарб қовушқоқлиги қуйидаги формула орқали ҳисобланади:

$$a_k = A/av$$

бунда а – намунанинг кенглиги, в – намунанинг баландлиги, а_к – зарб қовушқоқлиги.

Худди шу намуналарда структура ўрганилади. Бунинг учун намуналарнинг эгилиши (букилиши) ёки синишидан холироқ қисмлари танлаб олинади ва уларнинг сиртлари нафис сил–лиқдовчи мослама ёрдамида силлиқланади. Шундан сўнг 25–30 мин. давомида фенол эритмасига туширилиб, белгиланган вақт тугаши билан намуналар сувда яхшилаб ювиб, сўнг қуригилади. Кейин микроскон ёрдамида ушбу полимернинг структурасининг морфологик тури аниқланади. Полимер структурасининг ўлчамлари микроскон кўзгусида ёзилган масштаб орқали ҳисобланади ва учта намунанинг энг яхши морфологик кўринишларини ўртачаси олинади. Шунга ўхшаб куйдирилган полимер намуналарини ҳам ўрганилади.

Вазифа: 1) Сферолит ўлчамларини куйдиришдан кейин ўзгаришини кўрсатиш; 2) Дастлабки ва қиздирилган намуналарни зарб қовушқоқлигини солиштиринг ва кузатиш натижаларини тушунтиринг.

ИЛОВА

Шартли белгилар

- M — мономер;
 I — инициатор;
 S — занжир узатилиш реакциясида қатнашувчи агент;
 $[]$ — маълум компонентнинг концентрацияси;
 V — полимерланиш реакциясининг тезлиги;
 $V_{ин}$ — иницирланиш реакциясининг тезлиги;
 k_p — занжирнинг ўсиш реакцияси тезлик константаси;
 k_0 — занжирнинг узилиш реакцияси тезлик константаси;
 τ_S — ўсаётган радикалларни ўртача яшаш даври;
 V_0 — узилиш реакцияси тезлиги.

Жадвал 1.

Радикал полимерланиш реакциясининг кинетик катталиклари (параметрлари)

Катталик	Ўлчов бирлиги	Катталиқнинг умумий тартиби	Метакриламиднинг фотополимерланишида катталиқларнинг қийматлари
$V_{ин}$	моль/(л·с)	$10^{-8} - 10^{-10}$	$8,75 \cdot 10^{-9}$
$[I]$	моль/л	$10^{-2} - 10^{-4}$	$3,97 \cdot 10^{-2}$
$[M]$	моль/л	$10 - 10^{-1}$	0,20
k_p	л/(моль·с)	$10^2 - 10^4$	$7,96 \cdot 10^2$
k_0	л/(моль·с)	$10^6 - 10^8$	$8,25 \cdot 10^6$
τ_S	с	$10^{-1} - 10$	2,62
k_p/k_0	-	$10^{-4} - 10^{-6}$	$9,64 \cdot 10^{-5}$
$k_p/k_0^{1/2}$	л ^{1/2} /(моль·с) ^{1/2}	$1 - 10^{-2}$	$2,77 \cdot 10^{-1}$
V_0	моль/(л·с)	$10^{-8} - 10^{-10}$	$8,73 \cdot 10^{-9}$

Жадвал 2.

Мономерда занжир узатилиши константаси

Мономер	$S_M \cdot 10^{-4}$ (60°C да)
Акриламид	0,6
Акрилонитрил	0,26-0,3
Метилакрилат	0,036-0,325
Метилметакрилат	0,07-0,18
Стирол	0,6-1,1
Винилацетат	1,75-2,80
Винилхлорид	6,25 ^a
^a 30°C да	

Мономерлар ва уларнинг асосий хоссалари

Мономер	Формуласи	молекуляр массаси	зичлиги $d, \text{г/см}^3$	$T_c, ^\circ\text{C}$	$T_k, ^\circ\text{C}$	Синдириш кўрсаткичи n_D^{20}	Сувда эрувчан- лиги	Органик эригүчлари
Акриламид	$\text{CH}_2=\text{CHCONH}_2$	71.08	1.122 ³⁰	84-85	215	-	я.э.	сп., мет. ац.
Акрил кислотаси	$\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$	72.06	1.0511	12.3	141	1.4224	я.э.	сп., э.
Акрилонитрил	$\text{CH}_2=\text{CHCN}$	53.06	0.8060	-83	77.3	1.3911	э.	сп., э.
Аллилакрилат	$\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2=\text{CH}_2$	112.13	1.0452	-	122	1.4390 ⁹	қ.э.	сп., э., ац.
Аллил спирти	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OH}$	58.08	0.855	-129	96	1.4135	я.э.	сп., э.
Винилацетат	$\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_3$	86.09	0.932	-84	75	1.3953	э.	сп., э.
Винилхлорид	$\text{CH}_2=\text{CHCl}$	62.49	0.9195 ¹⁵	-153.8	-13.4	-	қ.э.	сп., э., хлф., дхэ.
2-винилпирридин	$\text{CH}_2=\text{CHC}_4\text{H}_4\text{N}$	105.13	0.9985 ¹¹	-	80 ²⁰	1.5494	қ.э.	сп., э., хлф.
N-винил-2-пирролидон	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{N}(\text{CH}_2)_2-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$	109.12	1.04 ²⁵	-	214	1.5120 ²⁵		сп., э., ац., бэ.
Глицидил спирти	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}(\text{O})-\text{CH}_2\text{OH}$	74.08	1.1143 ²⁵	-	162(парч)	-	я.э.	сп., э., бт.
ε-капролактам	$(\text{CH}_2)_5-\text{CO}-\text{NH}$	113.16	-	70	139 ¹²	-	-	сп., э.
Метакриламид	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COONH}_2$	85.10	-	110	-	-	я.э.	сп., э.
Метакрил кислот.	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOH}$	86.09	1.0153	16	163	1.4314	э.	сп., э.
Метилметакрилат	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$	100.12	0.936	-48.2	100	1.413	қ.э.	сп., э.
Метилакрилат	$\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_3$	86.09	0.956	-75	80	1.3984	қ.э.	сп., э.,
Бутилакрилат	$\text{CH}_2=\text{CHCOOC}_4\text{H}_9$	128.17	0.8896	-	70 ⁶⁰	1.4150	-	сп., э.
Стирол	$\text{CH}_2=\text{CHC}_6\text{H}_5$	104.15	0.9060	-36	145.2	1.5468	-	сп., э., CS_2
Формальдегид	HCHO	30.03	0.8153 ²⁰	-118(мүз)	-19	-	э.	э., хлф., тол., ап.
Эпихлоридрин	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Cl}$	92.52	1.1801	-25,6	118	1.4359 ²⁵	-	сп., э.
Этилакрилат	$\text{CH}_2=\text{CHCOOC}_2\text{H}_5$	100.12	0.924	-75	99,5	1.4054	қ.э.	сп., э.
Этилен	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	28.05	0.566 ¹⁰²	-169.15	-103.7	1.363 ¹⁰⁰	-	сп., э.

Жадвал 4.

Инициаторга занжир узатилиш константаси

Инициатор	60°C да полимерланиш учун C_p	
	стирол	метилмета крилат
2,2'-Азо-бис- изобутиронитрил	0	0
уч-Бутилпероксиди	0,0003-0,0013	-
Кумол пероксиди	0,01 ^a	-
Лаурил пероксиди	0,024 ^b	-
Бензонл пероксиди	0,048-0,055	0,02
уч-Бутилгидропероксиди	0,035	1,27
КуМол гидроперекиси	0,063	0,33
^a 50°C да		
^b 70°C да		

Жадвал 5.

Эритувчилар орқали занжир узатилиш константалари

Занжир узатувчи	$C_p \cdot 10^4$ (60°C да полимерланиш учун)		
	Винил- ацетат	стирол	метилмет- акрилат
Ацетон	11,7	0,40 ^b	0,195
Бензол	1,2	0,023	0,040
n-Бутилспирти	20	0,40 ^b	0,85 ^b
Гептан	17,0 ^a	0,42	1,8 ^a
Изопропил бензол	89,9	0,82	-
Изопропил спирти	44,6 ^a	-	0,583
Толуол	21,6	0,125	0,400
Триэтиламин	370	7,1	-
Углерод четыреххлористый	9600	90	5,0
Углерод четырехбромистый	28700 ^a	22000	2700
Уксусная кислота	10,0	0,20 ^b	0,24 ^b
Хлороформ	150,0	0,5	1,77
Этилбензол	55,20	0,67	-
^a 50°C да			
^b 80°C да			
^н 70°C да			

Радиқал сонолимерланишда мономерларнинг
сополимерланиш константалари

Мономер		r_1	r_2	t^0 °C
M_1	M_2			
1	2	3	4	5
Акрил кислотаси	н-Бутилакрилат	0,58±0,01	1,07±0,095	50
	н-Бутилметакрилат	0,29±0,01	3,67±0,02	50
	Винилацетат	2,0±0,03	0,1±0,01	70
	Стирол	0,025±0,02	0,15±0,01	60
Акрилонитрил	Акрил кислотаси	0,35±0,01	1,15±0,02	50
	Аллилхлорид	3,0±0,2	0,05±0,01	60
	Винилацетат	4,05±0,3	0,061±0,013	60
	Винилхлорид	3,28±0,06	0,02±0,02	60
	н-Бутилакрилат	1,2±0,1	0,89±0,08	60
	Метилакрилат	1,4±0,1	0,95±0,05	60
	Метилметакрилат	0,13±0,05	1,16±0,22	60
Винилхлорид	Стирол	0,2±0,02	0,3±0,08	40
	Метилакрилат	0,08±0,01	9,0±0,2	70
	Винилацетат	1,68±0,08	0,23±0,02	60
	н-Бутилметакрилат	0,05±0,2	13,5±0,05	45
Винилацетат	Стирол	0,045±0,01	12,4±0,04	60
	Метакрил кислотаси	0,01±0,01	20,0±2,2	70
	Метилметакрилат	0,035±0,03	28,6±1,1	30
	Стирол	0,01±0,01	55±10	60
	Тетрахлорэтилен	6,8±0,5	0	60
	Кротон кислотаси	0,33±0,02	0	68
4-Винилпиридин	Акрилонитрил	0,41±0,09	0,113±0,005	60
	Метилакрилат	1,7±0,2	0,22±0,01	60
	Метилметакрилат	0,79±0,05	0,574±0,004	60
	Стирол	0,7±0,1	0,54±0,03	60
Стирол	Алдилацетат	90±2,0	0,01±0,01	60
	Аллилхлорид	31,5±4	0,016±0,016	70
	Игакон кислотаси	0,3±0,1	0,2±0,2	70

1	2	3	4	5
	Малеин ангидриды	0,01±0,01	0	60
	Метакрил кислотасы	0,15±0,11	0,7±0,05	60
	Метилакрилат	0,75±0,07	0,18±0,02	60
Стирол	Метилметакрилат	0,52±0,026	0,46±0,026	60
	Тетрахлорэтилен	185±20	0	60
	Трихлорэтилен	16±2	0	60
	N-Винилкарбазон	5,5±0,8	0,012±0,002	70
	N-Винилпирролидон	15,7±0,5	0,045±0,05	50
β-Хлорэтил-акрилат	Аллилacetат	5,5±1,0	0	60
	Метилакрилат	0,9±0,1	0,9±0,1	60
	Стирол	0,10±0,01	0,54±0,01	60
Метакриламид	Метакрил кислотасы	0,30±0,02	2,50±0,1	70
	Метилакрилат	0,22±0,01	2,0±0,1	65
	Метилметакрилат	0,47±0,04	1,5±0,02	65
Метакрил кислота	Диэтиламиноэтилметакрилат (pH1,5)	0,98±0,16	0,90±0,23	70
	2-Винилпиридин	0,58±0,5	1,55±0,10	70
Акриламид	Акрил кислотасы	1,38±0,03	0,36±0,01	60
	Акрилонитрил	1,35±0,02	0,87±0,03	30
	Метилакрилат	1,30±0,05	0,05±0,05	60
	2-Метил-5-винилпиридин	0,56±0,09	0,01±0,09	60

Баъзи мономерларнинг Q ва e қийматлари

Мономер	e	Q
Акриламид	1,30	1,18
Акрил кислотаси	0,77	1,15
Акрилонитрил	1,20	0,60
Алил спирти	0,29	0,052
1,3-Бутадиен	-1,05	2,39
n-Бутилакрилат	1,06	0,50
n-Бутилметакрилат	-0,23	0,72
Винилацетат	-0,22	0,026
Винилкарбозол	-1,40	0,41
2-Винилпиридин	-0,50	1,30
4-Винилпиридин	-0,20	0,82
N-Винилпирролидон	-1,14	0,14
Глицидилметакрилат	0,10	0,85
m-Дивинилбензол	-1,77	3,35
Итакон кислотаси	0,64	0,76
Метакриламид	1,24	1,46
Метакрил кислотаси	0,65	2,34
Метакрилат	0,60	0,42
2-Метил-5-винилпиридин	-0,58	0,99
Метилметакрилат	0,40	0,74
Стирол	-0,80	1,00
Тетрафторэтилен	1,22	0,049
β -Хлорэтилакрилат	0,54	0,41
Этилакрилат	0,22	0,52
Этилен	-0,20	0,015
Этиленгликольдиметакрилат	0,24	0,88
Этилметакрилат	0,17	0,56

Баъзи полимерларнинг асосий эритувчилари

Полимерлар	Эритувчилар
1	2
Полиакриламид	сув, сувли буфер эритмалар
Полиакрил кислотаси	сув, ишқорларнинг сувли эритмалари
Полиакрилонитрил	диметилформамид, диметилсульфооксид, этилен карбонат, нитробензол
Поливинилацетат	мураккаб эфирлар, метанол, ацетон, хлорли углеводородлар
Поливинилспирт	сув, сувли ацетон
Поливинилхлорид	циклогексанол, нитробензол, тетрагидрофуран, хлорли углеводородлар
Полиметилметакрилат	мураккаб эфирлар, ароматик углеводородлар, хлорли углеводородлар
Полипропилен	ксилоллар, о-дихлорбензол, керосин
Полистирол	ароматик углеводородлар, хлорли углеводородлар, бутилкетон, декалин
Полиэтилен	тетралин, хлорнафталин, ксилоллар, толуол (100-135°C да)
Полиэтилентерефталат	феноллар, бензил спирти, нитробензол (қиздириш ёрдамида)
Триацетатцеллюлоза	мураккаб эфирлар, кетонлар
Целлюлоза (гидрат целлюлоза)	мис-аммак комплекслари, диаминларнинг рух хлорид ва кальций хлорид билан комплекслари
Этилцеллюлоза	метилацетат, бензол ва метанол аралашмаси, этилацетат, диоксан, дихлорэтан, сирка кислотаси
Поливинилбутираль	хлороформ, изопропил спирти, циклогексанол

Баъзи полимерларга фракциялаш усулларини
қўллаш мисоллари

Полимер	Фракциялаш усуллари	Эритувчи ва чўктирувчи ёки уларнинг аралашмаси
1	2	3
Гуттаперча	бўлакланма чўктириш	бензол ва метанол
Табий каучук	— II —	бензол ва ацетон
Полиакриламид	— II —	хлороформ ва ацетон
Полиакрил кислотаси	термодиффузия	сув ва метанол
Полиакрилонит рил	бўлакланма чўктириш	диметилформамид ва гептан
	термодиффузия	диметилформамид
Полибутадиен	бўлакланма чўктириш	бензол ва ацетон
	чўктирувчи хроматография	толуол ва н-пропанол
	седиментация	гексан+гептан (1:1)
Полибутилметакрилат	бўлакланма чўктириш	ацетон ва метанол
Полвинилацетат	— II —	ацетон ва сув
	— II —	ацетон ва н-гексан
	турбидиметрия	ацетон ва сув
	термодиффузия	толуол
Полн-2-винилпиридин	бўлакланма чўктириш	бензол ва гексан
Полн-4-винилпиридин	— II —	уч-Бутанол ва бензол
	— II —	нитрометан ва бензол
Полвинипирролидон	— II —	сув ва ацетон
	— II —	хлороформ ва эфир; этанол ва бензол

1	2	3
Поливинилхлорид	бўлаклайма чўктириш	циклогексанол ва n-бутанол
	бўлаклайма эритиш	циклогексанол ва этил- ленгликоль
	бўлаклайма эритиш	циклогексанол ва мета- нол ацетон
Полиметакрил кислотаси	бўлаклайма чўктириш	метанол ва эфир
Полиметилакрилат	— — —	ацетон ва сув+метанол (7:3)
Полиметилметакрилат	— — —	ацетон ва гексан
	— — —	бензол ва гексан
	турбидиметрия термодиффузия	хлороформ ва гептан бензол
Полипропилен	бўлаклайма чўктириш	совитин жарасида бензол
Полистирол	— — —	хлороформ ва метанол
	— — —	метилэтилкетон+бутан- ол (эритувчиш парла- тиш)
	— — —	этилацетат ва этанол
	— — —	бутилкетон ва метанол
	турбидиметрия	бензол ва метанол
	термодиффузия	толуол
Полиэтиллен	бўлаклайма чўктириш	кенил ва n-пропанол (90°C)
Акрилонитрилметилме- такрилат сополимери	— — —	диметилформамид ва n-гексан+ эфир (2:1)
Акрилонитрилстирол сополимери	— — —	хлороформ ва метанол
Метилметакрилат- стирол сополимери	— — —	бутанол ва динпро- пил эфирн
	— — —	хлороформ ва метанол

Полимерлар учун Марк – Кун – Хаувишк тенгламасининг
K ва α қийматлари

Полимер	эритувчи	$K_{\eta} \cdot 10^4$	α	T, °C	M $\cdot 10^{-3}$
1	2	3	4	5	6
Карбоксиметил-целлюлоза	NaCl (2.0% сувли эритма)	2,33	1,28	25	-
Нитроцеллюлоза	Ацетон	2,53	0,795	25	68-224
	циклогексанон	2,24	0,810	25	68-224
Полиакриламид	сув	0,631	0,80	25	10-5000
Полиакрилонитрил	диметилсульфоксид	3,21	0,75	20	90-400
	диметилформамид	3,0	0,767	35	20-400
Полибутил-акрилат	ацетон	0,715	0,75	25	50-300
Полибутил-метакрилат	ацетон	1,84	0,62	25	1000-6000
	хлороформ	0,29	0,78	20	40-8000
Поливинилацетат	ацетон	1,90	0,66	25	42,8-1300
	бензол	5,63	0,62	30	26-860
	сув	8,0	0,58	25	83,7-339
Поливинил-спирт	сув	5,95	0,63	25	11,6-195
Поли-4-винилпиридин	сув	2,2	0,657	25	100-1850
Поливинил-пирролидон	сув	6,45	0,58	20	10,6-86
	сув	1,4	0,70	25	10-20
Поливинил-хлорид	циклогексан	20,4	0,56	25	19-150
Полиэтиленгликоль адипинат	ацетон	16,2	0,50	20	0,4-2
Полиизо-бутилен	толуол	8,7	0,56	25	110-340
Полиизо-прен	бензол	5,02	0,675	25	0,4-1500
Поликарбонатлар	метиленхлорид	1,11	0,82	20	8-270

1	2	3	4	5	6
Полиметил-акрилат	ацетон	2,82	0,52	30	40-450
Полиметил-метакрилат	толуол	3,105	0,5798	30	51,5-473
	метилэтилкетон	5,907	0,5716	30	51,5-473
	хлороформ	3,221	0,678	30	51,5-473
	бензол	0,835	0,73		100-1000
Полиметакриловая кислота	метанол	24,2	0,51	26	40-200
	0,002 н HCl	6,6	0,50	30	18-21
Полистирол	бензол	2,7	0,66	25	1-200
	дихлорэтан	2,1	0,66	25	-
	толуол	1,18	0,72	25	100-600
	хлороформ	0,716	0,76	25	120-2800
Полиэтилен-терефталат	м-крезол	0,077	0,95	25	0,4-12
	фенол:дихлорэтан (40:60)	0,92	0,85	20	9-35
Этилцеллолоза	бензол	2,29	0,81	25	40-140
	метилэтилкетон	1,82	0,84	25	40-140
	этилацетат	1,07	0,89	25	40-140

Жадвал 11.

Баъзи полимерлар учун тега – нуқта ва тега – эритувчилар

Полимер	тега-эритувчи	тега ҳарорат
1	2	3
Полиакрил кислотаси	1,4-диоксан	30,0
Полиакрил кислотаси (Na-гузи)	NaBr (1,5 моль сувли эритмаси)	15,0
Полибутилметакрилат	бензол: гептан (оғирлик буйича 13:1)	44,0
Полибутилметакрилат	изопропанол	21,5
Поливинилацетат	3-гептанон	29,0
	метилизопропил кетон: н-гептан (ҳажм буйича 73,2:26,8)	25,0

1	2	3
Поливинилпирролидон	сув: ацетон (ҳажм бўйича 33,2:66,8	25,0
Бутыл каучук	бензол	25,0
Найлон-66	90% сувли HCOOH ва 2,3 мол. KCl	25,0
Поликарбонат	хлороформ	20,0
Поливинилхлорид	бензил спирти	155,4
Полиизопрен	пропил кетон	14,5
Полиметакрил кислотаси	0,002-мол. сувли HCl	30,0
Полн-2-метил-5-винилпирдин	бутилацетат	21,8
Полиметилметакрилат	ацетонитрил	27,6
	n-пропанол	84,8
	толуол:метанол (ҳажм бўйича 5:9)	26,2
Полипропилен:		
атактик	циклогексанол	92,0
изотактик	фенил эфири	145,0
Полистирол:		
атактик	циклогексанол	86,0
	хлороформ:метанол (74,7:24,3) циклогексан	25,0 34,5
Полиэтилен	нитробензол	230,0
Этилцеллолоза	метанол	25,0

Жадвал 12.

Тури эритувчилар учун криоскопик доимийлар

Эритувчи	Суюқлашми ҳарорати, °C	K °C/мол
Бензол	5,5	5,1
Сув	0	1,85
Диметилсульфоксид	18,4	4,8
Диоксан	11,7	4,7
Нитробензол	5,82	6,9
Хлороформ	-63,2	4,9
Циклогексан	6,5	20,2
CCl ₄	-23	29,8
Камфара	178,4	39,7

МУНДАРИЖА

Сўз боши	3	
I БОБ. ПОЛИМЕРЛАР СИНТЕЗИ	5	
Назарий қисм		
1.1. Полимерланиш реакцияси	5	
1.1.1. Радикал полимерланиш	6	
1.1.2. Радикал сополимерланиш реакциялари	18	
1.1.3. Ионли полимерланиш	21	
1.1.4. Босқичли полимерланиш	26	
1.1.5. Полимерланиш реакциясининг амалий усуллари	28	
1.2. Поликонденсатланиш реакциялари	30	
1.2.1. Поликонденсатланишнинг турлари	31	
1.2.2. Поликонденсатланиш термодинамикаси	32	
1.2.3. Поликонденсатланиш кинетикаси	33	
1.2.4. Карозерс тенгламаси	35	
1.2.5. Поликонденсатланишнинг деструктив реакциялари	39	
1.2.6. Поликонденсатланишнинг амалий усуллари	41	
Амалий машғулотлар		
а) Полимерланиш реакциялари		45
1.1 – иш. Метилметакрилатнинг инициаторни турли концентрацияларида полимерланиши	48	
1.2 – иш. Мономер концентрациясининг полимерланиш тезлигига таъсири	49	
1.3 – иш. Бутилметакрилатнинг радикал полимерланишида иницирлаш тезлигини аниқлаш	50	
1.4 – иш. Стиролнинг эритмада полимерланиши	51	
1.5 – иш. Акрлонитрилнинг оксидланиш – қайтарилш инициатори билан полимерланиши	52	
1.6 – иш. Стиролнинг муңоқсимон (суспензион) полимерланиши	52	
1.7 – иш. Стиролни массада полимерланиш кинетикаси	53	
1.8 – иш. Зажирни узатиш агенти иштирокида стиролнинг массада полимерланиши	55	
1.9 – иш. Метилметакрилатни турли эритувчиларда полимерланиши	56	
1.10 – иш. 2 – метилстиролнинг катионли полимерланиши	57	
1.11 – иш. Метилметакрилатни массада турли ҳароратларда полимерланиши	57	
1.12 – иш. Стиролнинг катионли полимерланиши	59	
1.13 – иш. Мономер молекуласидан зажирни узатилиш константа – сини топиш	59	
б) Сополимерланиш реакцияси		
1.14 – иш. Стиролни метакрил кислотаси билан сополимерланиши	60	
1.15 – иш. Метилметакрилатни метакрил кислотаси билан сополимерланиши	62	
1.16 – иш. Таркиби бўйича бир жинсли сополимерларнинг олиниши	63	

1.17 – иш. Стирол билан метакрил кислотасини турли эритувчилар иштирокида сополимерланиши	64
1.18 – иш. Метилметакрилат билан метакрил кислотасини турли даражада сополимерланиши	65
в) Поликонденсатланиш реакциялари	
1.19 – иш. Гексаметилендиаминнинг адипин кислотаси билан поликонденсатланиши	66
1.20 – иш. Фазалараро чегарада адипин кислотасини дихлорангидриди билан гексаметилендиаминнинг поликонденсатланиши	68
1.21 – иш. Адипин кислотасини диэтиленгликол билан поликонденсатланиши	69
1.22 – иш. Фтал ангидриднинг глицерин билан поликонденсатланиши ..	71
1.23 – иш. Чизиқсимон полиуретанининг олинishi	73
1.24 – иш. Эпоксид смоласини олинishi	74
1.25 – иш. Фтал ангидриднинг этиленгликоль билан поликонденсатланиши	76
1.26 – иш. Мочевинанинг формальдегид билан поликонденсатланиши ..	77
1.27 – иш. Фенолни формальдегид билан поликонденсатланиши	78
II БОБ. ПОЛИМЕРЛАРНИНГ КИМЁВИЙ ЎЗГАРИШЛАРИ	79
Назарий қисм	
2.1. Полимерларнинг кимёвий хоссаларининг ўзига хослиги	80
2.2. Полимерланиш даражаси ўзгармасдан содир бўладиган кимёвий реакциялар	91
2.3. Полимерланиш даражасининг ортиши билан борадиган реакциялар	97
Амалий машғулотлар	
2.1 – иш. Поливинилацетатнинг алкоғолизи	105
2.2 – иш. Поливинил спиртини сирка ангидриди билан этерификациялаш	108
2.3 – иш. Поливинил спиртини формальдегид билан ацеталлаш*	110
2.4 – иш. Поливинил спиртини мой альдегиди билан ацеталлаш*	112
2.5 – иш. Полиметакрил кислотасини ϵ – капролактан билан аминаш ..	114
2.6 – иш. Полиакриламиднинг ишқорий гидролизи ва олинган полимерни характерлаш*	115
2.7 – иш. Полиакриламид ва акриламиднинг ишқорий гидролизи	117
2.8 – иш. Полиакриламид гидролизини ишқор ва полимернинг ҳар хил концентрацияларида ўрганиш*	118
2.9 – иш. Турли ҳароратларда полиакриламиднинг ишқорий гидролизи* ..	120
2.10 – иш. Полиметилметакрилатга винилацетатни пайвандлаш	122
2.11 – иш. Синтетик (ёки табиий) каучукка метилметакрилатни пайвандлаш	123
2.12 – иш. Целлюлозанинг мураккаб эфирларини олиш (иш мўрили шкаф остида бажарилади)	124
2.13 – иш. Карбоксиметилцеллюлоза олиш	126
2.14 – иш. Целлюлозанинг цианэтил эфирини олиш	128
2.15 – иш. Ёғоч қишиғидан целлюлоза олиш	129

III БОБ. ПОЛИМЕРЛАР ДЕСТРУКЦИЯСИ ВА УЛАРНИ СТАБИЛЛАШ	130
Назарий қисм	
3.1. Полимерларнинг кимёвий деструкцияси	131
3.2. Полимерларнинг оксидланиш деструкцияси	133
3.3. Полимерларнинг термик деструкцияси	134
3.4. Полимерларнинг фотокимёвий деструкцияси	139
3.5. Полимерларнинг радиоактив нурлар таъсирида деструкцияси	140
3.6. Полимерларнинг механохимёвий деструкцияси	141
3.7. Полимерларнинг эскириши ва унга қарши кураш йўллари	142
Амалий машғулотлар	
3.1 – иш. Поливинилхлориднинг термик деструкцияси	146
3.2 – иш. Ўзгармас ҳароратда полиметилметакрилатнинг термик деструкцияси	147
3.3 – иш. Стабилланган поливинилхлориднинг термик деструкцияси	150
3.4 – иш. Полимерларнинг термооксидланиш деструкцияси	151
3.5 – иш. Поливинил спиртининг оксидланиш деструкцияси	152
3.6 – иш. Полиамидларнинг гидролитик деструкцияси	153
3.7 – иш. Чизиксимон алифатик полиэфир эритмасининг деструкцияси	154
3.8 – иш. Полиакриламидни эритмада деструкцияланиши	155
3.9 – иш. Турли хил ҳароратда полиакриламиднинг эритмада деструкциясини ўрганиш	157
IV БОБ. ПОЛИМЕР ЭРИТМАЛАРИ	158
Назарий қисм	
1.1. Полимер занжирининг букилувчанлиги	158
1.2. Полимерларнинг бўкиши ва эриши	167
1.3. Полимерларнинг эриш термодинамикаси	175
Амалий машғулотлар	
1.1 – иш. Тўрсимон полимернинг бўкиш тезлигига эритувчи табиатининг таъсири	187
1.2 – иш. Чокланган полимер тўрининг баъзибир структуравий параметрларини мувозанатли бўкиш даражаси бўйича баҳолаш	188
1.3 – иш. Полимер эритмаларининг реологик хоссаларини ўрганиш	189
1.4 – иш. Полимернинг эриш критик ҳароратларидан θ ҳароратини аниқлаш	191
V БОБ. ПОЛИМЕРЛАРНИНГ МОЛЕКУЛЯР МАССАСИ ВА МОЛЕКУЛЯР-МАССАВИЙ ТАҚСИМЛАНИШИ	193
Назарий қисм	
5.1. Полимерларнинг молекуляр массасини аниқлаш усуллари	193
5.2. Полимер занжирларининг букилувчанлигини термодинамик усуллар билан аниқлаш	212
5.3. Полимерларни фракциялаш	212

Амалий машғулотлар

5.1 – иш. Полимерларнинг молекуляр массасини вискозиметрик усул билан аниқлаш	216
5.2 – иш. Макромолекуланинг бўқиш коэффициентини аниқлаш	217
5.3 – иш. Марк – Кун – Хаувинк тенгламасидаги K ва α параметрларини аниқлаш	217
5.4 – иш. Ультрабинафша нур билан нурлантирилган полимернинг молекуляр массасини аниқлаш	220
5.5 – иш. Полимер макромолекулаларининг полидисперслигини вискозиметрик усулда баҳолаш	221
5.6 – иш. Полимер макромолекулалари полидисперслигини турбидиметрик титрлаш усули билан баҳолаш	222
5.7 – иш. Полимер макромолекулалари полидисперслигини гель – хроматография усули билан баҳолаш	224
5.8 – иш. Полимернинг молекуляр массасини криоскопик усулда аниқлаш	226
5.9 – иш. Полимер молекуляр массасини осмометрик усул билан аниқлаш	227
5.10 – иш. Фракциялаб чўктириш усули билан полимернинг молекуляр – массавий тақсимланишини аниқлаш	230
5.11 – иш. Полимернинг молекуляр – массавий тақсимланишини фракциялаб эритиш орқали аниқлаш	233
5.12 – иш. Полиэфирлар молекуляр массасини аниқлаш	235
5.13 – иш. Полиамидларнинг молекуляр массасини аниқлаш	237
5.14 – иш. Эпоксид смолаларнинг молекуляр массасини аниқлаш	239

VI БОБ. ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТЛАРНИНГ ФИЗИК–КИМЁВИЙ ХОССАЛАРИ..... 241

Назарий қисм

6.1. Полиэлектродитлар ҳақида умумий тушунча	241
6.2. Полиэлектродитларнинг сувли эритмаларида бўладиган ионланиш мувозанати.....	242
6.3. Полиэлектродит эритмаларининг гидродинамик хоссалари.....	247
6.4. Полиэлектродит макромолекулалари орасидаги кооператив реакциялар.....	250
6.5. Полиамфолитларнинг ўзига хос хусусиятлари	254

Амалий машғулотлар

6.1 – иш. Полимер ва қуйимолекуляр кислотанинг ионланиш константасини аниқлаш	257
6.2 – иш. Полиметакрил кислотасининг конформацион ўзгаришлари жараёнидаги эркин энергия ўзгаришини аниқлаш	258
6.3 – иш. Полиамфолитни изоэлектрик нуқтасини аниқлаш	260
6.4 – иш. Полиэлектродитни сувли ва тузли эритмаларининг гидродинамик хоссалари	261
6.5 – иш. Полиэлектродит макромолекулалари орасидаги кооператив реакциялар.....	263
6.6 – иш. Матрица – олигомер туридаги молекулаларо таъсирлашувни ўрганиш	265

6.7 – иш. Кучсиз катионитнинг синтези	266
6.8 – иш. Катионитнинг статик алмашинув сифimini аниқлаш	266
6.8 – иш. Анионитнинг статистик алмашинув сифimini аниқлаш	267

**VII БОБ. ПОЛИМЕРЛАРНИНГ ФИЗИК–МЕХАНИК
ХОССАЛАРИ**.....268

Назарий қисм

7.1. Полимерларнинг фазавий ва физик ҳолатлари	268
7.2. Юқори эластик деформация термодинамикаси	272
7.3. Полимерларнинг релаксацион хоссалари	275
7.4. Аморф полимерларнинг қовушқоқ – оқувчан ҳолати	277
7.5. Аморф полимерларнинг шишасимон ҳолати	280
7.6. Полимерларнинг кристалл ҳолати ва унинг механик хоссалари	283

Амалий машғулотлар

7.1 – иш. Полимерларнинг термомеханик хоссаларини ўрганиш	286
7.2 – иш. Динамометрия усули билан кристалл ва аморф полимерларнинг механик хоссаларини ўрганиш	288
7.3 – иш. Полимерлар деформацияланишида гистерезис ҳодисасини ўрганиш	290

**VIII БОБ. ПОЛИМЕРЛАРНИНГ СТРУКТУРАСИ ВА ФАЗАВИЙ
ЎЗГАРИШЛАРИ** 291

Назарий қисм

8.1. Молекуляр структура	291
8.2. Полимерларнинг ориентирланиши	299
8.3. Полимерларнинг фазавий ўзгаришлари	301
8.4. Кристалланиш механизми ва кинетикаси	305

Амалий машғулотлар

8.1 – иш. Полимерларнинг кристалланиш кинетикаси	309
8.2 – иш. Полимерларнинг тузилишини физик – механик хоссаларига таъсирини ўрганиш	310
Илова	312

Ўткур Насирович Мусаев, Тўйғун Мирзахмедович Бобоев,

Шавкат Азизович Қурбонов,

Бахтиёр Шамсутдинович Ҳақимжанов, Муҳтор Ғаниевич Мухамедиев

ПОЛИМЕРЛАР КИМЁСИДАН ПРАКТИКУМ

Муҳаррир *О.Абдуллаева*

Босишга рухсат этилди 12.06.2001. Бичими 60x84¹/₁₆. Офсет босма усулида босилди. Нанриёт ҳисоб табоғи 19.3. Шартли босма табоғи 34.4. Адади 1000 нусха. Баҳоси келишилган нарҳда. Буюртма № 3/2

«Университет» нашриёти. Тошкент /00174. Талабалар шаҳарчаси, ЎзМУ маъмурий бинос.

ЎзМУ босмахопасида босилди.