TÜRKMENISTANYŇ BILIM MINISTRLIGI

MAGTYMGULY ADYNDAKY TÜRKMEN DÖWLET UNIWERSITETI

N.ORAZOWA, D. GADAMOW

ÝOKARY MOLEKULÝAR BIRLEŞMELERIŇ HIMIÝASY

AŞGABAT – 2010

N.Orazowa, D. Gadamow
Ýokary molekulýar birleşmeleriň himiýasy. Okuw kitaby. -A.: 253 sah.

GIRIŞ

Tebigatda duş gelýän köp sanly maddalar özleriniň käbir aýratyn fiziki häsiýetleri erginiň ýokary şepbeşikligi, örtük, süým we ş.m. emele getirip bilmek ukyby bilen beýleki birleşmeleriň toparyndan tapawutlanýarlar. Bu maddalara sellýuloza, lignin, pentozalar, krahmal, proteinler we nuklein kislotalar degişlidir, olar ösümlik hem-de haýwan organizmlerinde giň ýaýrap, organizmleriň ýaşaýyş işjeňligi netijesinde emele gelýärler.

Sanalan maddalar ösümlik we haýwan organizmleriniň gury agramynyň esasy bölegine barabardyr.

Geohimiýa ugrundan işleýän alymlaryň hasaplamalaryna görä okeanlar, gury ýerde we atmosferada ýaşaýan ähli ösümlik we haýwan organizmleriniň gury massasy takmynan 10^{17} tonna barabardyr, bu bolsa ýer gabygyndaky nikeliň, hromyň, misiň, sinkiň, gurşunyň, kümşüň we altynyň hemmesini bilelikde alnanda hem 2,5 esse köpdür.

Şonuň üçinem bu maddalaryň adamyň durmuşy we ýaşaýyş işjeňliginde agirt uly ähmiýetiniň bardygyna göz ýetirýäris.

Ýöne bu adamyň durmuşy bilen şeýle bagly bolmagyna garamazdan olaryň ýaýraýyş we elýeterligi, gurluşy hem-de tebigaty ýaňy-ýakynda aýdyňlaşdyryldy.

Köp ýyllaryň dowamynda geçirilen ylmy işleriň netijesinde proteinleriň sellýulozanyň, krahmalyň, ligniniň we käbir beýleki möhüm maddalar, meselem kauçuk we tebigy smolalaryň makromolekulalardan ybaratlygy kesgitlendi. Bu maddalar ýokary molekulýar birleşmeler diýen umumy ady aldylar.

Ýurdumyzda bilim ulgamyny düýpli kämilleşdirmek halatynda Hormatly Prezidentimiz Gurbanguly Berdimuhamedowyň ýaş-nesil baradaky atalyk aladasy netijesinde uly işler amala aşyryldy.

Döwletimizde bu ulgamy kämilleşdirmeklik uly depgn bilen alnyp barylýar.

Hormatly Prezidentimiz her bir çykyşynda güýçli döwletde ylmyň esasy orny eýeleýändigini, ylmyň iň täze gazananlaryny öz işiçizde peýdalanyp döwür bilen aýakdaş gitmelidigini, her bir bilim işgäri okadýan sapagynyň hiliniň döwür talabyna laýyk gelmegini, işjeň usullardan, ösen tehnologiýalardan giňden peýdalanmagyň nygtaýar.

Ýokary molekulýar birleşmeleriniň himiýasy janly organizmleriň dümünde duş gelýän we önümçilikde sintez arkaly alynýan polimerleri öwrenýän ylym.

Köp sanly ylmy-barlag işleriň netijesinde himik, fizik we tehnolog alymlaryň gatnaşmagynda diňe bir käbir tebigy ýokary birleşmeleriň gurluşy kesgitlenmän, eýsem olary çalşyjylaryň elýeterli çig mallardan sintezlenmegiň ýollary tapylýar. Senagatyň täze pudaklary döredi, sintetiki kauçugyň, emeli we sintetiki süýmleriň, plastmassalaryň, laklaryň we reňkleriň we beýleki önümçiligi başlandy.

Ilkibaşda sintetiki materiallar tebigy materiallary çalşyjylaryň häsiýetine eýe boldy. Soňraky ýyllarda täze tipli ýokary molekulýar birleşmeleri sintezlemegiň usullary işlenip düzüldi.

Berkligi boýunça polatdan yza galmaýan aýna plastikler we uglerod süýmleri alyndy.

Häzirki wagtda himiýanyň we fizikanyň üstünligi netijesinde ýokary molekulýar birleşmeleriň tehnologiýasy we önümçiligi ösdürilýär.

Häzirki wagtda ýer gabygynyň esasy düzüm bölekleri bolan kremniý we alýuminiý oksidleriniň ýokary molekulýar birleşmelerdigi kesgitlendi. Köp sanly mineral gelip çykyşly maddalar (slýuda, asbest, toprak) makromolekulalardan ybaratdyrlar. Ýöne organiki ýokary molekulýar birleşmeler, organiki dällere garaňda az öwrenilendir.

Ýokary molekulýar birleşmeleriň tehnikada ähmiýeti

Ýokary molekulýar birleşmeler köp sanly konstruksion materiallaryň esasy düzüm bölegi bolup hyzmat edýär, olaryň peýdalanylmagy ol ýa-da beýleki funksiýalary ýerine ýetirmegi bilen baglanyşyklydyr. Şeýle materiallar ýokary berk, elastiki, gaty bu babatda Ýokary molekulýar birleşmeler bilen diňe metallar bäsleşip biler.

Diňe senagatyň käbir pudaklary tebigy ýokary molekulýar birleşmeler materiallary haýsy hem bolsa himiko-tehnologiki hadysalary ulanmazdan işleýärler. Munda arassa mehaniki senagaty, pagta kagyz, ýüň, dokma süýmleri, natural ýüpek.

Senagatyň käbir pudaklarynda tebigy ýokary molekulýar birleşmeler iýmit önümleri we tehniki pes molekulýarmateriallary bölmek bilen meşgullanýar. (etil spirtiniň önümçiligi), piwo, krahmal-patoka önümçiligi.

Olaryň käbiri himiki durnuklygy boýunça Au we Pt hem durnukly, öz mehaniki häsiýetleri -50^0S çenli sowadylanda we $+500^0$S çenli gyzdyrylanda saklaýar. Berkligi boýunça metallar bilen bäsleşýär, gatylygy boýunça almaza ýakynlaşýar.

Sintetiki polimerlerden örän ýeňil we berk gurluşyk materiallary, örän oňat elektroizolýasiýa häsiýetlerine eýe. Rezin senagatynda öndürilýän rezin köp babatlarda kauçuklardan öňde, meselem gaz geçiriji däl, benzine we ýaga durnukly, -80^0,$+300^0$S çenli elastiki häsiýetini ýitirmeýär.

Ýokary molekulýar birleşmeleri peýdalanýan senagat aýna, keramiki, silikat senagaty. Ýokary molekulýar birleşmeler raketa tehnikasynda hem peýdalanylýar. Ýurdumyzda ýokary molekulýar birleşmeleriň önümçiligi hem ýola goýuldy. Ruhabat etrabynda bolsa polipropilen plýonkasyny öndürýän zawod guruldy.

Bölüm 1. Polimerleriň klassifikasiýasy

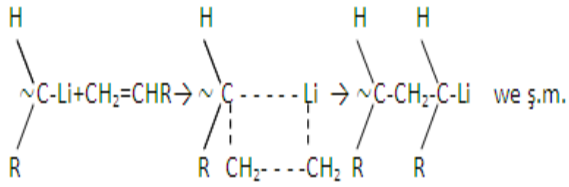
Koordinasion-ion polimerizasiýasy

Soňky wagtlarda, senagatda Sigler-Nattanyň kompleks katalizatorlarynyň gatnaşmagynda stereoregulýar polimerleri sintezlemek üçin koordinasion-ion polimerizasiýasynyň usullaryndan giňden peýdalanýarlar.

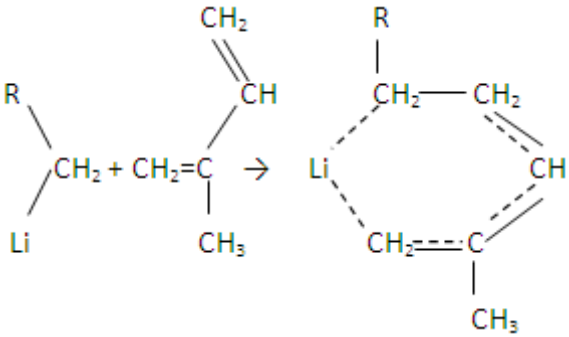
Sigler-Nattanyň katalizatorlarynyň düzümine, periodiki sistemanyň I-III toparlarynyň metalo-organiki birleşmeleri we IV-VIII toparlarynyň üýtgeýän walentli metallarynyň hloridleri giryärleri. Bu katalizatorlar monomeriň ikili baglanşygyny üzmezden, ony koordinasion kompleksine baglanşdyrýar. Şeýle prosesse koordinasion-ion polimerizasiýasy diýilýär.

Bu katalizatorlarynyň gatnaşmagynda alynýan polimerleriň stereolegulýar gurluşy bardyr. Monomer zwenolarynyň birleşmek prosessinde stereolegulýarpolimerleriň emele gelmegine ýardam edýän katalizatorlara stereospesifiki - katalizatorlar diýilýär.

Metalloorganiki birleşmeleriň gatnaşmagynda koorsinasion-ion polimerizasiýasynyň iň oňat öwrenilen görnüşi koordinasion-anion polimerizasiýadyr. Ol, iki sany reaksion merkeziň gatnaşmagynda geçýär. Olaryň biri-ösýän zynjyryň ujy ýa-da organiki radikal-katalizator bolup, beýleki metal atomydyr. Şeýlelikde, dört çlenli halka görnüşli, iki merkezli siklleýin aralyk kompleks emele gelýär. Netijede, birleşen monomer we onuň düzüm bölejikleri, ösýän zynjyra garanyňda, giňişleýin ýagdaýa eýe bolýar we onuň kompleksindäki zwenosy, bellenen konfigurasiýany saklaýan stereoregulýar polimer emele gelýär:

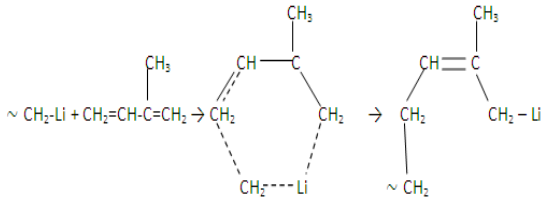


Litiýorganiki birleşmäniň gatnaşmagynda, izopreniň polimerizasiýasy esasynda aktiw merkeziň kompleksi şeýle emele gelýär:



Şeýle kompleksde, metal monomer bilen koordinasion baglanyşygy arkaly baglanyşandyr. Şoňa görä bu kompleksleriň emele gelmegi esasynda amala aşyrylýan polimerizasiýa – anion-koordinasion polimerizasiýasy diýilýär.

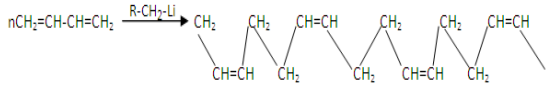
Bu prosessi shemada şeýle görkezmek bolar.



1,4 – sis gurluşly polimer

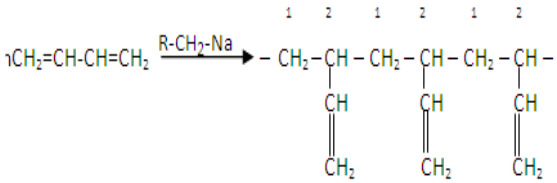
Şeýlelikde litiýorganiki birleşmeleriniň we polýar däl eredijileriň (benzol, geptan) gatnaşmagy izoprenden gurluşy boýunça tebigy kauçuga golaý we zwenosy tutuşlygyna diýen ýaly 1,4-sis-strukturasy bolan polimerleriň emele gelmegine ýardam edýär.

Inert eredijileriň (uglewodorodlar) sredasynda litiýorganiki birleşmeleriň gatnaşmagynda stereoregulýar polimerleriň emele gelmegi anion-koordinasion mehanizmi boýunça geçýär. Mysal üçin, erediji hökmünde uglewodordlary ulanmak bilen, litiýorganiki birleşmesiniň gatnaşmagynda butadiýeniň (polimerizasiýasy) netijesinde 90% 1,4-sis strukturasy bolan polibutadiýeni sintezlemek bolýar.



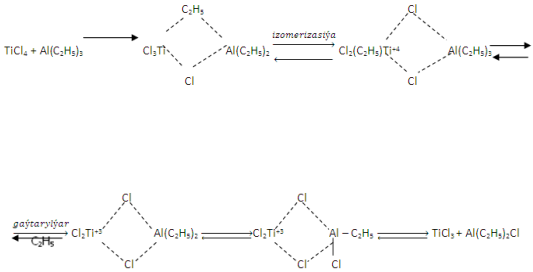
Sis – 1,4-polibutadiýen

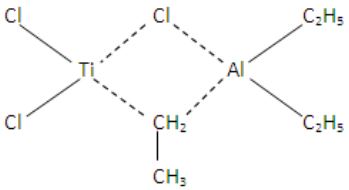
Muňa garamazdan, natriniň ýa-da kaliniň organiki birleşmeleriniň gatnaşmagynda bolsa, ikili baglanşyk saklaýan gapdal toparsy bolan 1,2-ýagdaýdaky polimer emele gelýär:



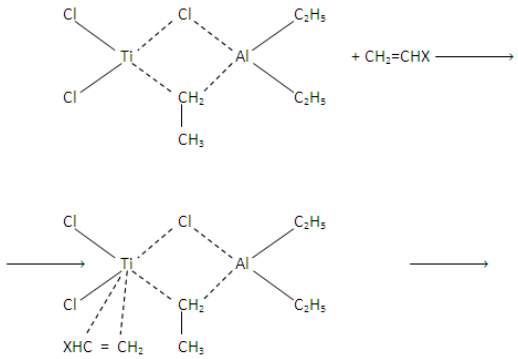
1,2-polibutadiýen

Sigler-Nattanyň metallorganiki katalizatorlarynyň geterogen kompleksi, polimerizasiýanyň iň möhüm we ýokary effektli stereospesifik katalizatorlarydyr. Olardan, senagatda has giňden ulanylýany Titanyň tetrahloridi ($TiCl_4$) bilen trietil alýumininiň $Al(C_2H_5)_3$ özara täsirleşmegi esasynda emele gelýän kompleksidir. Bir näçe himiki reaksiýalaryň üsti bilen, şeýle özara täsirleşme netijesinde, üýtgeýän walentli metallaryň birleşmesi alkilirlenýär we $TiCl_4$ bolsa $TiCl_3$ gaýtarylýar. Şeýlelikde, titanyň trihloridi kristallaşan çökündisiniň ýokarsynda dört burçly kompleks emele gelýär.

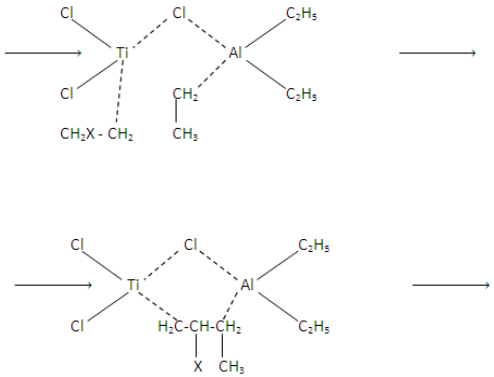




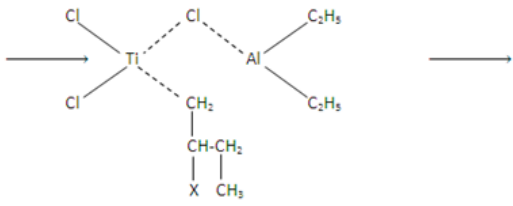
Emele gelen dört çlenli kompleksiň gatnaşmagynda etilen önümleriniň polimerizasiýasyny şu aşakdaky shema boýunça görkezmek bolar:

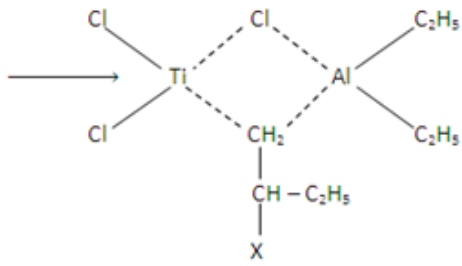


Aktiw merkez (bu megerem monomeri metal-uglerod baglanşygyna ornaşdyrmak arkaly emele gelýändir. Şoňa görä ýokardaky ýagdaýda ol Ti-C baglanşygy.



Soňra sikl tanyşyp birigýär.





Şeýlelikde, regenerirlenen dört burçly sikle monomer molekulasynyň haýsydyr bir uglerod atomy Ti we Al atomlarynyň üsti bilen birleşýändir. Başdaky etil toparsy bolsa, beýleki winil monomerleriniň uglerod atomy bilen birlikde sikilden aýrylýar.

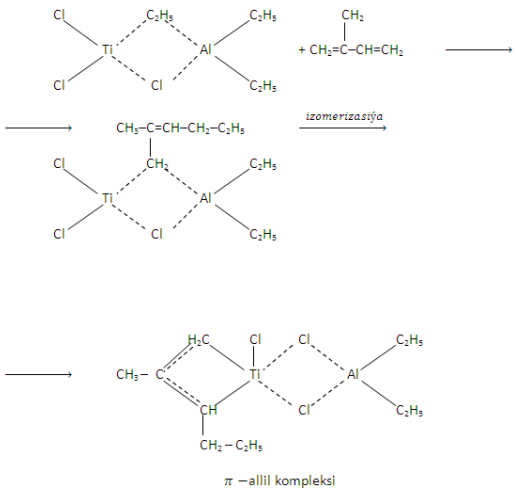
Monomerleriň mundan buýanky birleşmesi bolsa adaty ýagdaýda bileşmegi bolsa adaty ýagdaýda bolşy ýaly, emele gelýän polimeriň strukturasyndan kompleksleýin katalizatory gysyp çykarmakdan ybaratdyr.

Dien uglewodorodlaryň polimerizasiýasy prosesinde, üýtgeýän walentli metallaryň kompleks birleşmesiniň dienler bilen özara täsirleşmegi netijesinde emele gelýän π-allil kompleksine uly orun berilýär. π-allil kompleski kataliki sistemanyň aktiw merkezi bolup, ol polimer zynjyrynyň ösmegine ýardam edýär.

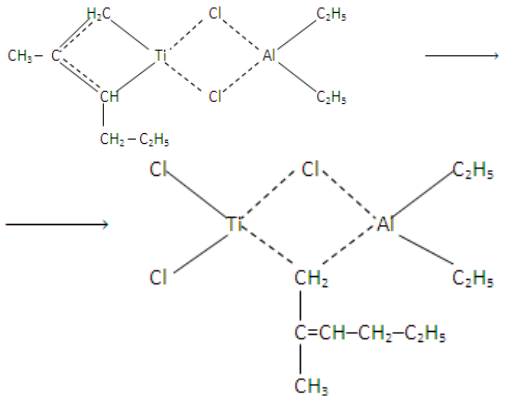
Zynjyryň ösüşi, üýtgeýän walentli metallaryň π-kompleksiniň emele gelişi bilen dieniň gezekleşmegi, olaryň π-kompleksine öwrülmegi

we indiki monomer molekulasynyň π-allil kompleksi bilen sazlaşykly gelmegi esasynda amala aşyrylýar, ýagny reaksiýa girýän her bir monomer molekulasynyň, öňki monomer zwenosyny gysyp çykarmagy ýa-da süýşürmegi netijesinde geçýär.

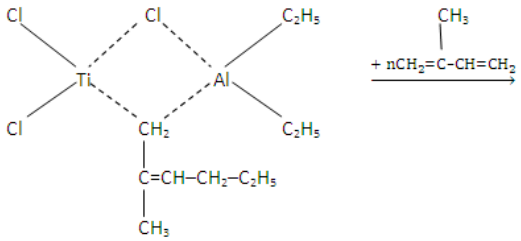
π-allil kompleksiniň emele gelişini şeýle shemada görkezmek bolar:



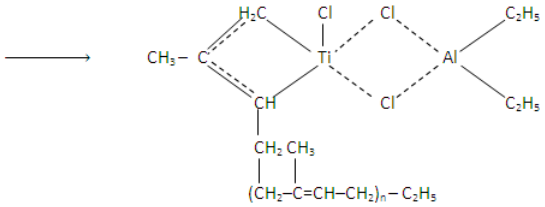
Soňra başdaky kompleksiniň strukturasyna gaýtarylmagy (monomer zwenosynyň gysyp çykarylmagy) geçýär



Zynjyryň ösüşi, (indiki monomer molekulalarynyň sazlaşykly gelmegi we olary Ti-C baglanyşygyna girizilmegi bilen



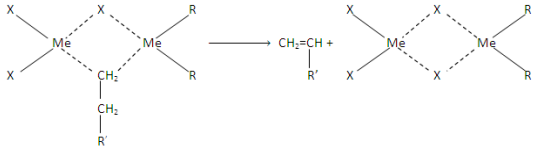
şertlendirilýär)



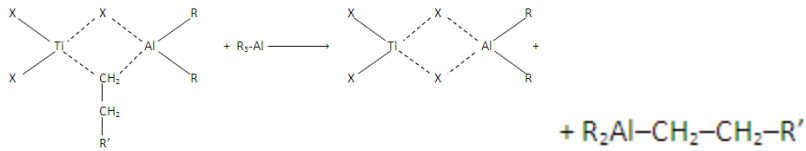
Şeýle kataliki sistema –giňişleýin regulýar (sazlaşykly) polimeriň emele gelmegini üpjün edýär. Şonuň ýaly hem polimeriň zwenosynyň stereoregulýarlygy we konfigurasiýasy, monomeriň tipine, polimerisaziýanyň şertine we kompleksiň düzümine baglydyr.

Koordinasion-ion polimerizasyýasynda zynjyryň üzülmegi dürli ýollar bilen amala aşyrylýar:

a) Ösýän zynjyryň ujyndaky gidrid-iony garşylykly göçürmek arkaly:



b) Zynjyry metalalkile geçirmek arkaly:



Garyndylar bilen özara täsirleşmegi köplenç halatlarda aktiw merkeziň ýok bolmagyna getirýär.

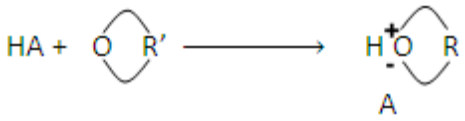
b)sikilleýin monomerleriň ion polimerizasiýasyna mysallar.

Sikilleýin monomerleriň polimerizasiýasy olaryň gurluşyna baglylykda kation ýa-da anion tipli katalizatorlaryň gatnaşmagynda geçýär. Mysal üçin, sikleýin ýönekeý efirleriň epoksidden özgesi kation mehanizmi boýunça polimerleşýär. Muňa garamazdan laktamlaryň, laktonlaryň, siklosilok sanlaryň we beýlekileriň polimere öwrülişmeleri, anion ýa-da kation katalizatorlarynyň gatnaşmagynda amala aşyrylýar. Sikilleýin monomerleriň göni zynjyrly polimerleri emele getirmeginde siklleriň ion polimerizasiýasy uniwersal usullaryň biridir. Sikilleriň ion polimerizasiýasyny – siklerini kation we anion polimerizasiýasy ýaly tapawutlandyrýarlar.

<u>Sikilleýin monomerleriň kation polimerizasiýasy</u>

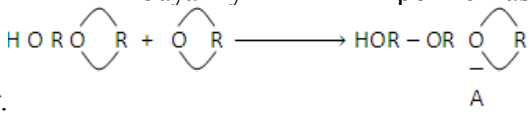
Sikilleýin kation polimerizasiýasynda katalizator hökmünde güýçli kislotalar ($HClO_4$, H_2SO_4, THU we ş.m.) we Lýusiň kislotalary ($SbCl_5$, PF_5, BF_3, $AlCl_3$, $TiCl_4$) we beýlekiler ulanylýar.

Sikilleýin efirleriň polimerizasiýasynda aktiw bölejik bolup oksoniýanyň üçülenji iony hyzmat edýär. Mysal üçin kislotalaryň gatnaşmagyndaky polimerizasiýa prosesinde kislota monomer bilen özara täsirleşip oksoniýanyň ikilenji ionyny emele getirýär.



Şeýle ion monomeriň 2-nji molekulasy bilen özara täsirleşmegi netijesinde oksoniýanyň üçülenji iony emele gelýär.

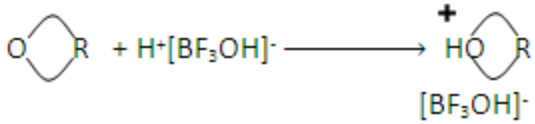
Soňra emele gelen oksoniýanyň üçülenji ionynyň üsti bilen mundan buýaňky polimerizasiýa amala aşyrylýar.



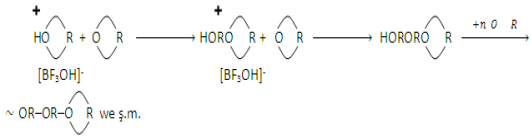
Lýuisiň kisltotalarynyň gatnaşmagynda polimerizasiýa reaksiýasy adatça sokatalizatorlaryň gatnaşmagynda geçýär. Sokatalizator hökmünde suw, galogen wodorod kislotalary, spirtler, galogen alkenler, kislotlotalaryň angidritleri we hloragidritleri ulanylýar. Şoňa görä has ýokary aktiwligi bolan kompleks emele gelýär.

$$BF_3 + KOH \longrightarrow H^+[BF_3OH]^-$$

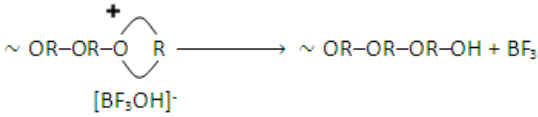
Bu kompleks polimerizasiýany inisiirleýär



Şeýlelikde emele gelen oksoniýa iony 2-nji monomer molekulasy bilen özara täsirleşip oksoniýanyň üçülenji ionyny emele getirýär.

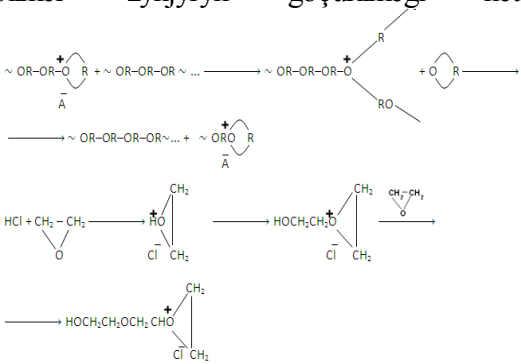


Sikleriň kation polimerizasiýasynda polimer zynjyrynyň üzülmegi oksoniý ionynyň garşylyk iony bilen özara täsirleşmegi netijesinde bolup



biler.

ýa-da polimer zynjyryň göçürilmegi netijesinde amala



aşyrylýar.

Sikleriň anion polimerizasiýasy

Sikleýin monomerleriň anoin polimerizasiýasy, aşgar metallaryny we olaryň gidroksidleriniň, alkogolýatalaryň, metal oksidleriniň we metalloorganiki birleşmeleriniň gatnaşmagynda geçýär.

Anion mehanizmi boýunça alfa oksidler (etilenoksidi, propilenoksidi, laktamlar we laktonlar) polimerleşýärler. Şeýlelikde, polimerizasiýa alkoksianionyň emele gelmek stadiýasynda başlaýar.

Polimer zynjyrynyň ösüşi, aktiw merkeziň regenerirlenmegi bilen ösýän bölejigiň monomere nukleofil birleşmegi netijesinde amala aşyrylýar.

Şeýle ýagdaýda haýsydyr bir goşmaça madda goşulmasa polimer zynjyry üsülmeýän we reaksiýa dowam edip "sanly" polimer emele gelýär.

Polikondensasiýa

1. Polikondensasiýa reaksiýasynyň görnüşleri gomo we geteropolikondensasiýa.

2. Polikondensasiýa önümleriniň mol.massasyna we onuň tor şekilli strukturasynyň emele gelmegine, stehiometriýanyň, monofunksional garyndylaryň we gaýry reaksiýalaryň täsiri.

Polimerizasiýa we polikondensasiýa proseslerinin esasy tapawutlary.

Deňagramly we deňagramsyz polikondensasiýa.

Polikondensasiýany geçirmegiň usullary (rasplawda, erginde we iki fazanyň araçäginde polikondensasiýanyň geçirilişi).

Polikondensasiýa

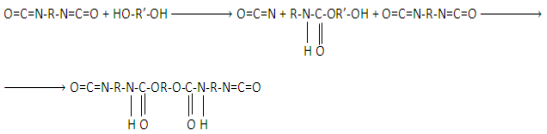
70-80 ýyl mundan ozal himik-organikleri (himikleri) polimerleriň sintezi onçakly gyzyklandyrmandyr. Has hem beteri, kristallaşýan we kowulýan pes molekulaly maddalaryň sintezinde, polimer tipli önümleriň emele gelmegini bolsa ujypsyzlyk diýip hasap edipdirler. Şoňa görä esasan tebigy polimerleri öwrenmeklige we olary kämilleşdirmeklige köp üns beripdirler. 1920-nji ýylda Ştaudinger özüniň köp sanly polimerler adaty kowalent baglanşygy arkaly birleşen göni zynjyr şekilli makromolekulalardyr diýen çaklamasyny aýdýança polimerleriň strukturasy düýpden aýdyňlaşdyrylmandyr.

1929-njy ýylda Karozers özüniň şägirtleri bilen, kondensasiýa esasynda emele gelen polimerleri öwrenmeklige girişýär. Şeýlelikde geçirilen birnäçe derňewleriň netijesinde kondensasiýanyň käbir ýönekeý reaksiýalaryň ýokary molekulýar polimerleri emele getirýändigi anyklanylypdyr. Şeýlelikde bu geçirilen ylmy işler, Ştaudingeriň çaklamalaryny doly suratlandyrýar.

Soňra Korozers tarapyndan işlenilen poliamidleriň sinteziniň usulikasy, senagatda neýlon süýümlerini öndürmekligiň esasyny goýdy. Häzirki wagtda, bu usul käbir üýtgemeler girizmek bilen, ony has ýönekeýleşdirip poliamid süýümlerini sintezlemekde giňden ulanylýar.

Polikondensasiýa diýip – bir näçe monomer molekulalarynyň özara reaksiýa girip, ýönekeý maddalaryň (H_2O, NH_3, CO_2, HCl) bölünmegi esasynda ýokary molekulýar birleşmeleriň emele gelmegine getirýän reaksiýa aýdylýar.

Şeýle kesgitleme, polikondensasiýanyň köp sanly reaksiýalaryna adalatly hem bolsa, ol umumy däldir, sebäbi käbir belli reaksiýalar esasynda ýönekeý maddalar bölünmeýär, ýöne polikondensasiýanyň ähli kanunyna boýun egýär. Oňa mysal edip, dioldan wwe diizosianatdan poliuretanyň sintezini görkezmek bolar:



We ş.m.

Kondensasiýa esasynda emele gelýän polimeriň elementar düzümi, başlangyç maddanyň elementar düzümine gabatgelmeýär. Şoňa görä, ol polimerizasiýanyň önümlerinden tapawutlanýandyr.

Polikondensasiýa reaksiýasy – düzüminde funksional toparlaryny saklaýan birleşmeler üçin mahsusdyr. Şeýle toparlaryň özara täsirleşmegi netijesinde ýönekeý maddalar bölünip, reaksiýa girýän monomer molekulalarynyň galyndysyny baglanyşdyrýan täze topar

emele gelýär: polikondensasiýa essynda polemerleri sintezlemek üçin himiki reaksiýalaryň dürli görnüşlerinden peýdalanylýar. Olardan has giňden ulanylýanlary – eterifikasiýa, amidirlendirme reaksiýasy, aromatiki orun çalşyrma we başgalary görkezmek bolar.

Polikondensasiýa reaksiýasyny gomopolikondensasiýa we geteropolikondensasiýa ýaly tapawutlandyrylýar. Molekulasynda 2 dürli funksional toparsy bolan bir tipli monomerileriň ganaşmagyndaky polikondensasiýa prosesine – gomopolikondensasiýa diýilýär.

Bu prosesi umumy görnüşde şeýle aňlatmak bolar:

n X-R-Y ⟶ X-(R-Z-)n-1-Ry + (n-1)a

Bu ýerde X we Y funksional toparlar

Z – reagirleşýän molekulalary baglanyşdyrýan molekula

a – bölünýän ýönekeý madda

na-A-b ⟶ a-(A)n-b + (n-1)ab,

bu ýerde a-A-B – monomer molekulasy, a we b – funksional toparlar, ab – bölünýän ýönekeý madda.

Gomopolikondensasiýa reaksiýasyna mysal edip aminoenant kislotasynyň kondensirlenip – polienantoamid pomerini görkezmek bolar.

$$H_2N\text{-}(CH_2)_5\text{-}COOH + HNH\text{-}(CH_2)_5\text{-}COOH \longrightarrow \underbrace{H_2N\text{-}(CH_2)_5\text{-}CO\text{-}NH\text{-}(CH_2)_5\text{-}COOH}_{\text{dimer}} + H_2O$$

Ýa-da oksilotalardan çylşyrymly polimerleriň sintezi:

$$nHO\text{-}R\text{-}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}\text{-}OH \longrightarrow H[O\text{-}R\text{-}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}\text{-}]_n\text{-}OH + (n\text{-}1)H_2O$$

Diýmek molekulasynda funksional toparsy bolan monomeriň biri-biri bilen täsirleşip polimer emele getirip bilýändir.

$$H_2N\text{-}(CH_2)_5\text{-}CO\text{-}NH\text{-}(CH_2)_5\text{-}COOH + HNH\text{-}(CH_2)_5\text{-}COOH \longrightarrow \underset{\text{trimer}}{H_2N\text{-}(CH_2)_5\text{-}CO\text{-}NH\text{-}(CH_2)_5\text{-}CO\text{-}NH\text{-}(CH_2)_5\text{-}COOH} + H_2O$$

$$H_2N\text{-}(CH_2)_5\text{-}CO\text{-}NH\text{-}(CH_2)_5\text{-}CO\text{-}NH\text{-}(CH_2)_5\text{-}COOH + HNH\text{-}(CH_2)_5\text{-}COOH \longrightarrow \text{tetramer} + H_2O \text{ we ş.m.}$$

$$H\text{-}[NH(CH_2)_5\text{-}CO\text{-}]_{n\text{-}1}\text{-}OH + HNH\text{-}(CH_2)_5\text{-}COOH \longrightarrow H\text{-}[NH(CH_2)_5\text{-}CO\text{-}]_n\text{-}OH + nH_2O$$

Shemada görnüşi ýaly, Kondensasiýanyň her bir elementar reaksiýasy netijesinde başlangyç monomeriň funksionallygyny saklýan örän durnukly birleşme emele gelýär. Şeýlelikde, zynjyryň ösmegi monomer molekulasynyň polimer molekulasy bilen özara täsirleşmegi, şeýle hem polimer molekulalarynyň özara täsirleşmegi esasynda amala aşyrylýär. Özem monomer molekulasy harçlandygyça ikinji proses agdyklyk edýär.

Bifunksional topary bolan dürli monomerleriň gatnaşmagyndaky polikondensasiýa prosesine geteropolikondensasiýa diýilýär.

Bu prosesi umumy görnüşde şeýle shemada aňlatmak bolar:

$$nX\text{-}R\text{-}X + nY\text{-}R'\text{-}Y \longrightarrow (2n\text{-}1)a + X\text{-}(R\text{-}Z\text{-}R'\text{-}Z\text{-})n\text{-}1 - R\text{-}Z\text{-}R'\text{-}Y$$

$$na\text{-}A\text{-}a + nb\text{-}B\text{-}b \longrightarrow a\text{-}(A\text{-}B)n\text{-}b + (n\text{-}z)ab$$

Şeýle reaksiýa mysal edip, adipin kislotasyndan we geksametilendiaminden polikondensasiýa esasynda poligeksametilenadipamidiň emele geliş reaksiýasyny görkezmek bolar:

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

Ýa-da tereftal kislotasy etilenglikol bilen polikondensasiýasy esasynda polietilentereftalatyny emele getirýär:

[redacted]

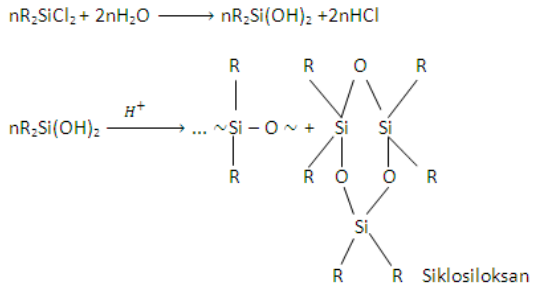
Görnüşi ýaly, bifunksional birleşmeleriň polikondensasiýasy esasynda göni zynjyrly polimer emele gelýär. Funksionallygy (funksional toparsy) ikiden köp bolan monomerleriň polikondensasiýasy esasynda bolsa, şahalanan we giňişleýin gurluşly polimerler emele gelýär. Bu prosese mysal edip gliserin bilen ftal kislotasynyň polikondensasiýa reaksiýasyny görkezmek bolar:

Polikondensasiýa reaksiýasy, geterozynjyrly we karbozynjyrly polimerleriň dürli klaslaryny, şeýle hem belemetoorganiki polimerleri sintezlemekde giňden ulanylýar:

a) Poliamidleriň sintezi (poliamidirleme):

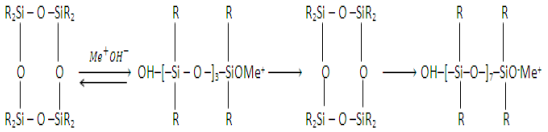
Bu polimerlere polisiloksanlar, polialýumosiloksanlar, polititansiloksanlar we beýleki elementoorganiki polimerler degişlidir.

Gönimel gurluşly (strukturaly) poliorganosiloksanlary dihlorsilanlary gidrolizlendirip soňra gidroliz önüminden polikondensasiýa ýa-da polimerizasiýa esasynda emele gelýän siloksanlardan alynýar.

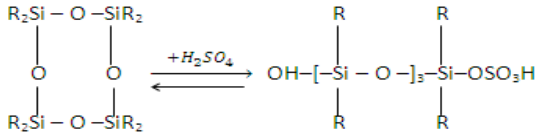


Polikondensasiýa prosesinde – üçden alta çenli zweno saklýan siklooligomerler emele gelýär.

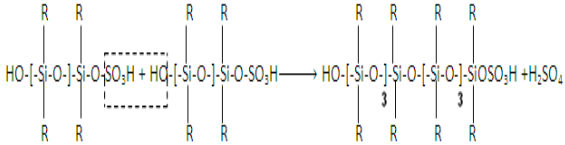
Gönimel strukturaly ýokary molekulýar polisiloksanlar polimerizasiýanyň anion ýa-da kation mehanizmi boýunça siklosiloksanlaryň anion polimerizasiýasy şeýle shema boýunça geçýär:



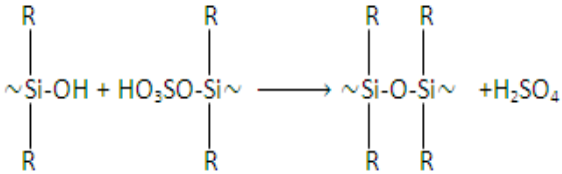
Kislotanyň gatnaşmagynda (mysal üçin H_2SO_4) siklosiloksanyň polimerizasiýasy Si-O baglanyşygynyň üzülmegi bilen silanol toparsynyň emele gelmegi we kislotanyň anion galyndysynyň kremniý atomyna birleşmegi netijesinde amala aşyrylýar.



Soňra gönümel gurluşly tetrameriň bir molekulasynyň silanol toparsy beýleki molekulanyň sulfotoparsy bilen özara täsirleşip H_2SO_4 bölüp çykarýar. (ýa-da regenirleýär).



Ýa-da gysgaldylan görnüşde:



Polikondensasiýa prosesiniň elemntar tapgyrlary

Beýleki proseslerde bolşy ýaly, polimerleriň emele gelmegi, polikondensasiýa prosesinde hem üç sany esasy stadiýadan ybaratdyr.

1) Reaksion merkeziň emele gelmegi ýa-da döremegi;
2) Makromolekulanyň ösüşi;
3) Ösüşiň togtamagy we makromolekulanyň üzülmegi.

1.Reaksion merkeziň döremegi

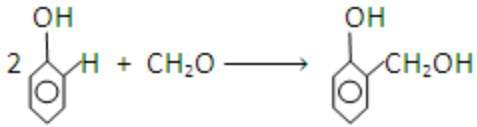
Polikondensasiýa prosesinde reaksion merkeziň döremegi adatça hususy polikondensasiýanyň reaksiýasyna çenli amala aşyrylýar. Şeýle hem, käbir polikondensasiýa prosesinde, reaksion merkez

polimeriň emele geliş ugryna döreýär. Ýöne beýle ýagdaý bolan şertlerinde (mysal üçin radikal polikondensasiýasynda) mümkindir.

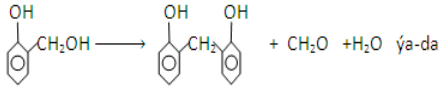
Oňa mysal edip, Fittigiň reaksiýasy boýunça geçýän polikondensasiýa prosesini görkezmek bolar:

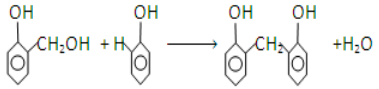
Görnüşi ýaly bu reaksiýa reaksion merkeziň döremeginden başlanýar. Özem erkin radikalyň döremegi bilen, soňra polimer zynjyry emele gelýär.

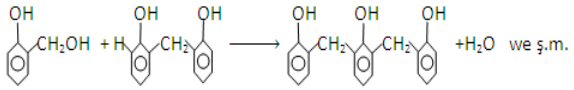
Şonuň ýaly hem polikondensasiýa prosesinde, “gizlin” funksional toparsy bolan monomerleriň sistemasy ulanylanynda reaksion merkeziň döremegi, polimeriň emele gelmegi bilen bir wagtda geçýär. Mysal üçin, fenol-formaldegid polimeri sintezleneninde, onuň reaksion merkezi (metilol toparsy), diňe fenol bilen formaldegidiň özara täsirleşmegi netijesinde alynýar.(emele gelýär)



Soňra fenolyň emele getiren metilol önümi kondensirlenýär (ösüş reaksiýasy):







2) Zynjyryň ösüşi

Polimer emele geleninde her bir prosesiň şol sada polikondensasiýasynyň stadiýasy, polimer zynjyrynyň ösüş reaksiýasydyr. Polikondensasiýa prosesinde zynjyryň ösüşiniň esasy aýratynlygy (kesgitlemesinden belli bolşy ýaly) ösüşiň onuň elementar aktlarynyň biri-birine bagly däldigidir.

Şoňa görä, polikondensasiýa prosesini- monomeriň, dimeriň, trimeriň we ş.m. molekulalaryň arasynda geçýän birmeňzeş reaksiýalaryň toplumy hökmünde göz öňüne getirmek mümkindir.

3.Ösüşiň togtamagy we zynjyryň üzülmegi.

Ösüşiň togtamagy we zynjyryň üzülmegi netijesinde emele gelýän polimeriň molekulýar massasy peselýär.

Ösüşiň tamamlanmagy (bes edilmegi) bilen zynjyryň üzülmeginiň arasyndaky esasy tapawudy – ol ösüş bes edileninden (togtadylandan) soň hem, reaksiýanyň şertlerini üýtgetmek bilen polimeriň molekulýar massasyny mundan buýana ýokarlandyrmak mümkindir (ýagny polikondensasiýa dowam edip biler). Emma, zynjyryň üzülmegi bolsa, reaksion merkeziň himiki aktiwligini ýitirýändigi bilen şertlenendir. Şoňa görä, polimeriň mol.

Massasynyň mundan buýana ýokarlanmagy prinsipal taýdan mümkin däldir.

Eger-de monomeriň realsion merkeziniň aktiwligi saklanýan bolsa, onda makromolekulanyň ösýän zynjyrynyň togtamagy adatça arassa fiziki faktorlara baglydyr. Mysal üçin, örän ýokary şepbeşikligi bolan sredada ýa-da gaty fazada makromolekulalaryň biri-birine bolan diffuziýa hereketiniň örän azlyk etmegi netijesinde zynjyryň ösüşi togtap biler. Reaksion sredada monomeriň tamamlanmagy hem makromolekulanyň ösüşini togtadyp bilýändir. Zynjyryň ösüşiniň togtamagynyň ýene-de bir sebäbi, ol reaksiýa gatnaşýan monomerleriň haýsydyr biriniň agdyklyk etmegi netijesinde polimer zynjyrynyň iki ujynda hem özara täsirleşmeýän bir tipli funksional toparlaryň emele gelmegidir.

Zynjyryň üzülmek reaksiýasy (ýagny reaksion merkeziň himiki taýdan üýtgemegi) hem dürli faktorlara baglydyr.

1. Ösýän polimer zynjyrynyň reaksion merkezi bilen monofunksional birleşmeleriň özara täsirleşmegi netijesindäki üzülmek reaksiýasy-zynjyryň üzülmeginiň esasy reaksiýalarynyň biridir.

$\sim O\text{-}R\text{-}O\text{-}CO\text{-}R'\text{-}COOH + HO\text{-}CH_3 \longrightarrow \sim O\text{-}R\text{-}O\text{-}CO\text{-}R\text{-}CO\text{-}OCH_3 + H_2O$ Üzülmek reaksiýasynyň ýeke bir mysaly ýokary temperadurada karboksil (-COOH) toparlaryň dekarboksilirlenmegidir.

$\sim COOH \longrightarrow CO_2 + \ldots - H$ ýa-da $\sim O(CH_2)_2\text{-}O\text{-}OC(CH_2)_4\text{-}CH_2\text{-}COOH \longrightarrow CO_2 +$

$\longrightarrow \sim O(CH_2)_2\text{-}O\text{-}OC(CH_2)_4\text{-}CH_3$

Şeýle hem ahyrky toparnyň kislotalar bilen duz emele getirmegi we başga bir näçe faktorlar zynjyryň üzülmegine sebäp bolup biler:

$\sim NH_2 + HCl \longrightarrow \sim \overset{+}{N}H_3^{-} + \overset{-}{Cl}$

Ýa-da ahyrky hlorangidrid toparsynyň (sabynlaşmagy gidrolizi) netijesinde

$$\sim COCl + H_2O \longrightarrow \sim COOH + HCl$$

Şeýlelikde, ösýän zynjyryň üzülmegini goldaýan faktorlaryň tebigatyny, mehanizmini we reaksiýasynyň tizligini bilmeklik örän möhümdir. Sebäbi emele gelýän polimeriň molekulýar massasynyň ululygy zynjyryň ösüş we üzülmek tizlikleriniň gatnaşmagyna baglydyr. Şoňa görä, polikondensasiýanyň ortaça polimerleşme derejesini şeýle gatnaşykda kesgitlemek bolar.

$$\bar{P} = \frac{reagiremek\ monomer\ molekulasynyň\ umumy\ sany\ (N_m)}{emele\ gelen\ polimer\ molekulasynyň\ umumy\ sany\ (N_n)}$$

$$\bar{P} = \frac{N_m}{N_n}$$

Gysga wagt aralygynda reagirleşen monomer molekulasynyň ösüş tizligini V_θ bilen we emele gelýän polimer molekulasynyň (üzülmek) tizligini hem V_γ belläp, soňra polikondensasiýa metody boýunça makromolekulanyň üzülmek reaksiýasy zynjyryň iki ujynyň gatnaşmagynda geçýändigini gözöňünde tutup şeýle gatnaşygy alarys:

$$P = \frac{\text{ösüş}\ tizligi}{\text{üzülmek}\ tizligi} = \frac{2V_\theta}{V_\gamma} \quad (1)$$

$$P = \frac{2V_\theta}{V_\gamma}$$

2. Polikondensasiýa önüminiň mol. Massasyna wwe tor şekilli strukturasyna-stehiometriýanyň, monofunksional garyndynyň we goşmaça gaýry reaksiýalaryň täsiri

Monomerleriň ýa-da has takygy reaksion merkezleriň gatnaşygynyň – emele gelýän polimeriň mol. Massasyny örän uly täsiri bardyr.

Eger $nA+nB \longrightarrow (AB)_n$ shemasy boýunça polikondensasiýa prosesinde, sistemadaky A we B monomerleriniň mol sanyny degişlilikde N_A we N_B bilen bellense we olaryň gatnaşygyny $N_A/N_B=q$ diýip alsak, onda sistemadaky AB struktura birlikleriniň (zwenolarynyň) umumy sany(ny şeýle deňleme bilen aňlatmak bolar)

$$\frac{N_A+N_B}{2} = \frac{N_A\left(1+\frac{1}{q}\right)}{2}$$ (2) deňdir

Sistemadaky ähli makromolekulalaryň ahyrky toparlarynyň mukdary $N_A+N_B = N_A\left(\frac{1-q}{q}\right)$ (3) deňdir.

Stehiometriýa reaksiýa giren reagentiň mukdary bilen emele gelýän önümiň arasyndaky gatnaşyk $N_A/N_B=q$ – stehiometrik gatnaşyk

Her bir makromolekulanyň iki sany (ahyrky) ujynyň bardygyna görä makromolekulanyň sany $\frac{N_A}{2}\left(\frac{1-q}{q}\right)$ deňdir. (4)

Polikondensasiýa derejesi – reagirleşen monomer molekulalarynyň sanynyň emele gelýän makromolekulanyň mukdaryna bolan gatnaşygyna deňdir, ýaşy (2) deňlemäniň (4) deňlemä bölünmek hasylyna (netijesine) deňdir:

$$P = \frac{\frac{N_A}{2}\left(1+\frac{1}{q}\right)}{\frac{N_A}{2}\left(1-\frac{1}{q}\right)} = \frac{(1+q)}{(1-q)} (5)$$

(5)

Bu deňleme öwrülişli derejesi 100% bolan ýagdaýynda hakykydyr. Plikondensasiýa derejesiniň monomerleriň gatnaşygyna baglylygyny (5) deňleme boýunça hasaplanan grafigini şeýle görkezmek bola (1 sur)

Eger $N_A<N_B$ onda q>1 we (5) deňleme şeýle görnüşi alar:

$$P = \frac{1+q}{q-1}$$

(5) deňleme eksperimental maglumatlar bilen örän gowy ylalaşýar.

(5) deňleme boýunça polikondensasiýa derejesini monomerleriň hatnaşygyna baglylygy. Görkezmek nokatlar - geksametilendiamin – adini kislotasynyň sistemasy üçin eksperimental maglumatlar.

Polikondensasiýa gatnaşygynyň az-owlak ýitmegei hem, emele gelýän plimeriň molekulýar massasyny örän uly täsiri bardyr.

Polikondensasiýa prosesinde polimeriň molekulýar massasynyň başlangyç monomerleriň gatnaşygyna monomerleriň gatnaşygyna baglydygy gumansyzdyr. Pliuretanyň mol. Massasynyň – geksametilenziizosianatyň we tetrametilenglikolyň mol/% gatnaşyklaaryna baglydygy 2-nji sur. Aýdyň görkezilendir we onuň (5) deňleme bilen açyk ylalaşýandygy bütüleýn dogry zatdyr.

Görnüşi ýaly ýokary molekulýar massaly önümi almak üçin, monomerleýin ekwimolýar gatnaşyklaryny örän dogry berjaý etmeli.

Eger polikondensasiýa prosesinde monomerleriň haýsydyr biri artykmaçlyk (agdyklyk) etse, onda pes molekulýar trimeer emele gelýär.

$$B+\underline{A} \longrightarrow ABA$$

Artykmaç

$$\underline{B}+A \longrightarrow BAB$$

artykmaç

Polimeriň mol. Massayna monofunksional birleşmeleriň täsiri.

Mälim bolşy ýaly, köplenç halatlarda polikondensasiýa reaksiýasy iki sany dürli funksional toparlaryň (amin we karboksil, karboksil we turoksil, aldegid we amin we ş.m.) özara täsirleşmegi netijesinde amala aşyrylýar.

Eger-de reaksion sistema, polikondensasiýa gatnaşýan funksional toparlaryň biri bilen reaksiýa girmäge ukyply monofunksional birleşme goşulsa, onda ol birleşme polimer zynjyrynyň ujyndaky degişli funksional toparsy gabaýar we polikondensasiýa prosesini togtadýar. Şonuň ýaly haçanda funksional toparlaryň bir tipi doly harçalananyndan soň reaksiýa togtaýar. Şeýlelikde funksional toparnyň beýleki tipi, sistema girizmek monofunksional birleşmäniň ekwiwalent mukdaryndan artykmaç ýagdaýda bolýar.

Eger bifunksional birleşmäniň bir molyna, monofunksional birleşmäniň bir moly goşulsa, onda önümiň reaksiýasynyň polimerleşme derejesi 1 deň bolar.

$$HOOC(CH_2)_6 - NH_2 + HOOC - C_3H_7 \longrightarrow HOOC(CH_2)_6 - NH - OC - C_3H_7 + H_2O$$

Monofunksional birleşmäniň mikdary azadygyça, polimerleşme derejesi hem ýokarlanýar (ösýär).

Polimeriň molekulýar massasynyň goşulýan monofunksional komponentiň B^1 mol sanyna N_B^1 baglygyny (5) deňlemeden peýdalanyp taparys. Bu ýagdaýda:

$$P = \frac{\left[1 + \frac{N_A}{N_A + N_{B^1}}\right]}{\left[\frac{N_A}{N_A + N_{B^1}} - 1\right]} \quad (6)$$

$N_A=N_B$ diýip kabul edilse (zynjyryň üzlmegi diňe monofunksional birleşmeäniň goşulmagynyň hasabyna bolýar) onda (6) deňlemäni özgerdip (üýtgedip) şeýle deňlemäni alarys(7)

$$P = \frac{2N_B}{N_{B^1}} + 1 \quad (7)$$

B monomeriň mol sanyna N_B, goşulan monofunksional birleşmäniň B^1 mol sanynyň $N_B{}^1$ bolan gatnaşygyny $q^1= N_B{}^1/N_B$ ýaly bellesek we birlik hem hasaba alynjagy, üns berilmese (sebäbi ýokary molekulýar birleşmeler üçin P>>1), onda şeýle gatnaşygy alarys. $P = \frac{2}{q^1}$ (8)

Başgaça aýdylanda, molekulýar massa (käbir deň şertlerde), goşulýan monofunksional birleşmänň mukdaryna ters proporsionaldyr.

Polikondensasiýa derejesiniň P monofunksional birleşmäniň mukdaryna baglylygyny (1) deňlemeden çykarmak hem bolar, ýagny: $P = \frac{2V_\theta}{V_y}$ we $V_\theta = k_\theta[M_A][M_B]$ $V_y = k_y[M_A][M_{B^1}]$ bolýandygyna görä.

Bu ýerde $[M_A]$- A monomeriň konsentrasiýasy

$[M_B]$- B monomeriň konsentrasiýasy

$[M_{B^1}]$ – goşulýan monofunksional birleşmäniň konsentrasiýasy

Şeýlelikde V göwrüm üçin $N_B=[M_B]V$ diýip gözöňünde tutsak, onda ýenede (8) deňlemäni alarys $P = \frac{2N_B}{N_{B^1}}$ ýa-da $P = \frac{2}{q^1}$

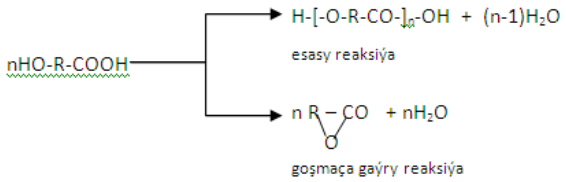
Polikondensasiýa prosesinde ýüze çykýan goşmaça gaýry reaksiýalar:

Bir näçe himiki reaksiýalarda bolşy ýaly, polikondensasiýa reaksiýasynda hem (aýratyn hem agyr şertlerde ýokary temperaturada, reaksiýanyň uzak dowamlylygynda we ş.m.) käbir ugurdaş goşmaça prosesler ýüze çykýar. Şeýle ýagdaýlar esasy reaksiýany basýar, sintezlenýän önümiň hilini peseldýär, başlangyç çig malyň artykmaç harçlanmagyna getirýär we alynýan önüm gymmat düşýär.

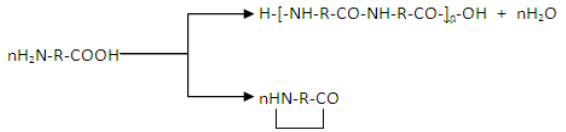
Polikondensasiýa prosesinde (ugurdaş) goşmaça gaýry reaksiýalara esasan monomerleriň we oligomerleriň sikllleşme reaksiýasy, şeýle hem polimer zynjyrynyň destruksiýasy we başgalar degişlidir.

Reaksiýanyň mehanizmine baglylykda sikllleşme prosesi- molekulanyň içinde we molekulalaryň arasynda bolup biler.

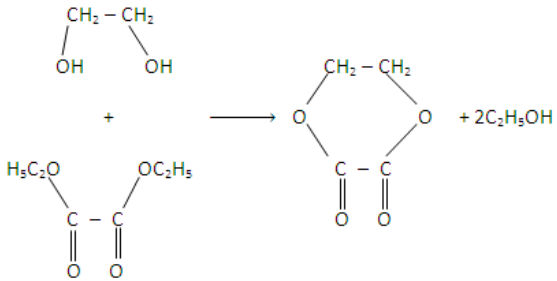
Molekulanyň içindäki sikllleşme reaksiýasy, şol bir monomer molekulasynda degişli bir monomer molekulasynda degişli funksional toparlaryň özara täsirleşmegi netijesinde geçýär. Mysal üçin, oksikislotalar gyzdyrlanynda poliefirler bilen bir hatarda goşmaça gaýry reaksiýa esasynda laktonlar emele gelýär:



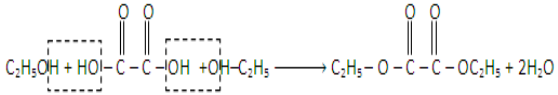
Ýa-da



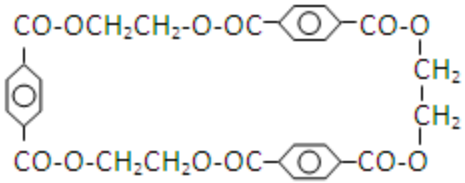
Dürli monomer molekulalarynyň funksional toparlarynyň özara täsirleşmegi netijesinde molekulalara sikllleşme reaksiýasy geçýär:



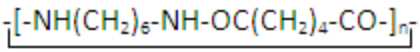
Mysal üçin, etilenglikol bilen dietiloksalatyň polikondensasiýasy netijesinde şeýle siklleýin gurluşly birleşme emele gelýär.



Siklleşme reaksiýasynyň käbir halatlarda örän uly sikller hem (20-40 atomdan ybarat bolan sikller) emele gelýär. Olary siklleýin oligomerler diýip atlandyrýarlar. Mysal üçin, polietilenteriftalaty trihloretilen bilen ekstrgirlemek gurluşly siklleýin önüm alypdyrlar:

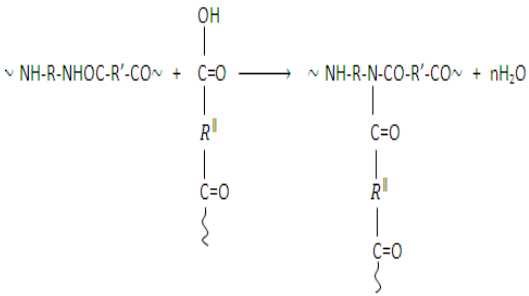


Poligeksametilenadinamidden hem şeýle siklleýin önüm emele gelýär.



Şeýlelikde, polikondensasiýa ýüze çykýan goşmaça gaýry reaksiýalar ýeke bir funksional toparlaryň ekwiwalenti gatnaşyklaryny bozmak we degişlilikde polimeriň molekulýar massasyny peseltmek bilen çäklenmän, eýsem ol makromolekulanyň sostawyny we strukturasyny hem bozýandyr. Mysal üçin, diamin bilen dikarbon kislotasyndan emele gelýän polimeriň açyk zynjyryndaky imin (X)

polikondensasiýa gatnaşmagy ukyplydyr. Şoňa görä, ol dikarbon kislotasy bilen reaksiýa girip gapdal zynjyrynyň emele gelmegine ýardam edýär we makromolekulanyň (ozalky) sazlaşykly strukturasyny bozýar:



Polikondensasiýa prosesinde destruksiýa reaksiýasy

Destruksiýa prosesi (makromolekulanyň bozulmagy), polikondensasiýanyň ýokary molekulýar önüminiň pes molekulaly birleşmeler bilen özara täsirleşmegi, ýagny öwrülişikli reaksiýa netijesinde ýüze çykýar.

Polikondensasiýa prosesinde ýüze çykýan destruksiýa reaksiýasy W.W.Korşak tarapyndan doly suratda deňlendi. Şeýlelikde ol, poliefiriň sintezinde, gidroliz bilen bir hatarda pereeterifikasiýa we poliamidleriň sintezinde bolsa pereamidirlenme reaksiýalarynyň ýüze çykýandygyny anyklady. Mysal üçin poliefirleriň pereeterifikasiýa reaksiýasy – başlangyç komponentleri – spirtiň ýa-da kislotanyň gatnaşmagynda amala aşyrylýar. Kislotanyň gatnaşmagynda asgedoliz reaksiýasy geçýär:

Spirtiň gatnaşmagynda bolsa alkogoliz reaksiýasy geçýär:

$$\sim O\text{-}R\text{-}O\text{-}OC\text{-}R'\text{-}CO\sim + H\text{-}OR \longrightarrow \sim O\text{-}R\text{-}OH + R\text{-}O\text{-}OC\text{-}R'\text{-}CO\sim \ldots$$

Bu reaksiýalar esasynda efir baglanyşygynyň we funksional toparlaryň umumy sany üýtgemeýär, ýöne poliefiriň ortaça massasy kemelýär.

Şeýle hem, pereeterifikasiýa reaksiýasy molekulanyň içinde, makromolekulanyň ahyrky toparsynyň (-COOH ýa-da –OH) gatnaşmagynda geçip biler. Bu reaksiýalarda polimerler ortaça molekulýar massasy üýtgemeýär, ýöne makromolekulanyň molekulýa massa boýunça ýaýraýşy, ýagny poliefiriň fraksion sostawynyň üýtgemegi mümkindir. Bu reaksiýa şu aşakdaky shema boýunça geçip biler:

$$3)\ \sim O\text{-}R\text{-}O\text{-}OC\text{-}R'\text{-}CO\sim \ldots + \ldots\sim O\text{-}R\text{-}O\text{-}OC\text{-}R\text{-}CO\text{-}OH \longrightarrow \ldots\sim O\text{-}R\text{-}O\text{-}OC\text{-}R'\text{-}CO\text{-}O\text{-}R\text{-}CO\text{-}O\text{-}R\text{-}O\sim \ldots$$

$$+ HO\text{-}OC\text{-}R'\text{-}CO\sim \text{ ýa-da}$$

$$\sim O\text{-}R\text{-}O\text{-}OC\text{-}R'\text{-}CO\sim \ldots + H\text{-}O\text{-}R\text{-}O\text{-}OC\text{-}R'\text{-}CO\sim \longrightarrow \sim O\text{-}R\text{-}OH + \sim O\text{-}R\text{-}OH$$

$$+ \sim OC\text{-}R'\text{-}CO\text{-}O\text{-}R\text{-}O\text{-}OC\text{-}R'\text{-}CO\sim$$

Poliamidleriň pereamidirleme reaksiýasy – kislota we amin ýaly başlangyç kompanentleriň gatnaşmagynda, şeýle hem makromolekulanyň ahyrky ($-NH_2$ ýa-da –COOH) toparlarynyň gatnaşmagynda bolup biler:

Kislotanyň täsiri esasynda amid baglanyşygynyň asidoliz reaksiýasy geçýär:

$$\sim NH\text{-}(CH_2)_6\text{-}NH\text{-}OC\text{-}(CH_2)_4\text{-}CO\sim \ldots + R\text{-}CO\text{-}OH \longrightarrow \sim NH(CH_2)_6\text{-}NH\text{-}OC\text{-}R + HO\text{-}OC\text{-}(CH_2)_4\text{-}CO\sim$$

Aminleriň täsirinde bolsa aminoliz reaksiýasy geçýär.

$$\sim NH\text{-}(CH_2)_6\text{-}NH\text{-}OC(CH_2)_4\text{-}CO\sim \ldots + H\text{-}NH\text{-}R \longrightarrow \sim NH(CH_2)_6\text{-}NH_2 + R\text{-}NH\text{-}OC(CH_2)_4\text{-}CO\sim \ldots$$

Şeýlelikde, reaksiýalaryň ikisi hem poliamidiň molekulýar massasynyň peselmegine getirýär.

Makromolekulanyň ahyrky toparsynyň amid baglanyşygy bilen özara täsirleşmegi esasynda ýüze çykýan pereamidirlenme reaksiýasynda

poliamidleriň ortaça molekulýar massasy üýtgemeýär,diňe onuň fraksion sostawy üýtgeýär.

$$\sim NH\text{-}(CH_2)_6\text{-}NH\text{-}OC(CH_2)_4\text{-}CO\sim\ldots + \sim NH(CH_2)_6\text{-}NH\text{-}OC(CH_2)_4\text{-}CO\text{-}OH \longrightarrow$$

$$\sim NH(CH_2)_6\text{-}NH\text{-}OC(CH_2)_4\text{-}CO\text{-}NH(CH_2)_4\text{-}NH\sim + OH\text{-}OC\text{-}(CH_2)_4\text{-}CO\sim\ldots$$

Bölüm 2. Polimerleriň himiki häsiýetleri we himiki öwrüşmeleri

I Makromolekulanyň polimerleşme derejesini (koeffisientini) üýtgetmeýän himiki reaksiýalar

1) Polimeranalogik öwrülişme we molekulanyň içindäki öwrülişme
2) Molekulanyň içindäki sikllleşme (sikllenme)

II Makromolekulanyň polimerleşme derejesini (koeffisientini) üýtgedýän himiki reaksiýalar

a) Polimer zynjyrynyň tikilişi. Kauçugyň wulkanizasiýalanyşy.
b) Himiki, fiziki we mehaniki hadysalaryň täsiri esasynda polimer zynjyrynyň bölünmegi (Destruksiýa)

<u>Polimerleriň himiki öwrülişmesi</u>

Polimerleriň himiki öwrülişmesi ýokary molekulýar birleşmeleriň dürli görnüşindäki täze klasslaryny döretmekde we olaryň himki häsiýetlerini giň diapozonda üýtgedip alynýan taýýar polimerleri dürli ugurlarda ulanmaklyga mümkinçilik berýär.

Sintetiki polimerler (ýüze, belli bolýança alynýança), tebigy ýokary molekulýar birleşmeleriň (sellýuloza, krahmal, beloklar) himiki häsiýetlerine we olary modifikasiýalaşdyrmaklyga has köp üns berilipdir. Olardan, aýratyn hem sellýuloza himiki öwrülişmeleri has çuňňur öwrenilipdir.

Sellýulozadan himiki öwrülişmeler esasynda onuň asetatyny, nitraty, ksantogenaty we beýleki ýönekeý we çylşyrymly efirleri alyndy we olar häzirki wagtda senagatda giňden ulanylýarlar.

Haçanda, sintetiki polimerler ýüze çykanyndan soň, olaryň himiki sostawyny we häsiýetlerini üýtgetmegiň ýeke täk usuly – täze başlangyç monomerleri seçip almakdan ybarat bolupdyr.

Polimerleriň himiki öwrülişmelerinde dürli görnüşdäki himiki reaksiýalary jemlemek bilen, ol makromolekulanyň himiki gurluşynyň we polimerleşme derejesiniň üýtgemegine getirýär.

Polimerleriň himiki öwrülişmesiniň üç sany esasy tipleri bardyr:

1) Makromolekulanyň polimerleşme derejesini üýtgetmeýän reaksiýalary, oňa polimeranalogik öwrülişmesi we molekulanyň içindäki reaksiýa degişlidir.
2) Polimerleşme derejesini ýokarlandyrýan reaksiýa – ýagny makromolekulany tikmek; sapmak we bileleşik-beşeleşen polimerleşme
3) Polimerleşme derejesini peseldýän reaksiýa-destruksiýa

I. Makromolekulanyň P-ni üýtgetmeýän reaksiýalar

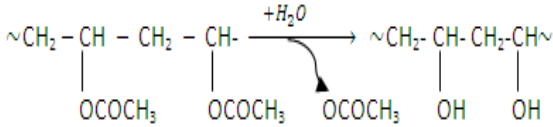
a) Polimeranalogik öwrülişme – bu esasy zynjyryň gapdal aýratyn hem funksional toparlarynyň ýa-da atomlarynyň pes molekulýar birleşmeler bilen, makromolekulanyň himiki baglanyşygyny üzmezden we onuň skletiniň gurluşyny üýtgetmezden geçýän himiki reaksiýalardyr.

Polimeranalogiki reaksiýanyň peýdalanmaklygyň iki sany esasy ugry belli boldy:

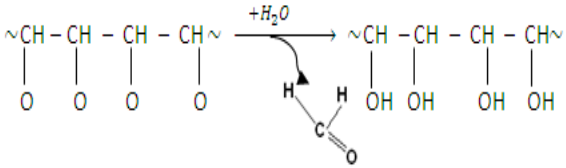
1. Käbir başlangyç monomerleriň durnuksyzlygy sebäpli, bir näçe polimerleri pes molekulýar birleşmelerden göniden-göni sintezläp bolmaýandygy anyklanyldy.

Mysal üçin, sintetiki süýümleri öndürmekde, matalary bolmak üçin şirelendirmekde (şlihtowka) emulgator hökmünde we iýmit

senagatynda ulanylýan poliwinil spirtini gönüden-göni monomeri polimerleşdirmek arkaly sintezläp bolmaýar. Ony taýýar polimeri – poliwinilasetaty ýa-da gidroliz geçirmek (sabynlaşdyrmak) esasynda alynýar.



Şeýle hem, poligidroksimetilen poliwinilenkarbonaty gidrolizlendirmek esasynda alynýar:

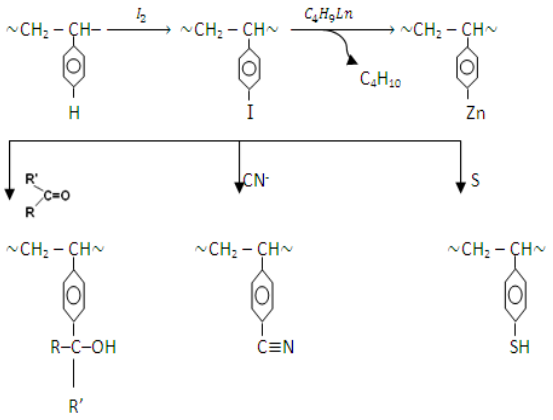


2. Makromolekulanyň funksional toparlaryny himiki özgertmek esasynda täze häsiýetli polimerleriň alynşy anyklanyldy.

Mysal edip sellýulozanyň dürli görnüşdäki önümlerini (asetatyny, nitratyny we beýlekilerini) görkezmek bolar.

Himiki taýdan modifikasiýalaşdyrmagyň örän giňden ýaýran usullarynyň biri hem, başlangyç polimerde ozal bolmadyk reaksiýa ukyply funksional toparlary girizmekdir.

Mysal üçin, polistiroly metallaşdyrmaklyk, dürl görnüşdäki önümleri almaga mümkinçilik döredýär.



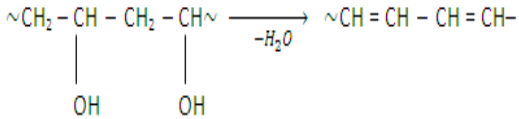
b) Molekulanyň içinde bolýan öwrülişmeler

Molekulanyň içindäki öwrülişmeler – bu esasan – ýagtylygyň, ýokary energiýaly şöhlelenmegiň, ýygylygygyň, polimeriň düzümine girmeýän himiki reagentleriň täsiri esasynda ýüze çykýar.

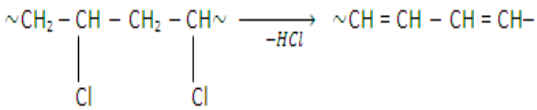
Molekulanyň içindäki reaksiýany iki topara bölmek bolar:

a) Makromolekulasynda ikili baglanşygyň (ýagny doýgun däl baglanşygyň) emele gelmegini üpjün edýän reaksiýa
b) Molekulanyň içindäki sikllleşme reaksiýasy

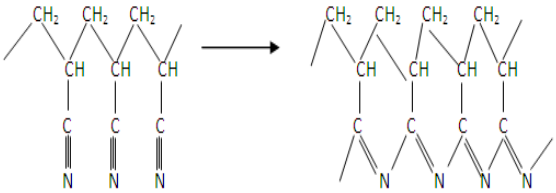
Birinji reaksiýa mysal edip poliwinil süýminden alynýan zynjyrynda gezekleşip gelýän ikili baglanşygy bolan poliwinileni görkezmek bolar:

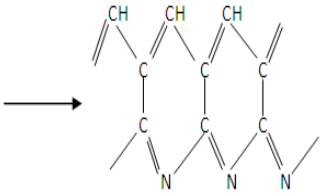


Ýa-da poliwinilhloridden alynýan poliwinleni:



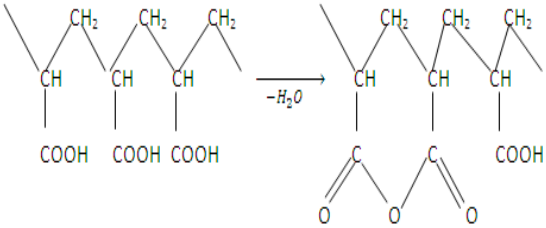
Ikinji reaksiýa mysal edip, poliakrilnitrilden emele gelýän – gezekleşikli ikili baglanşygyboş polisiklleýin polimeri görkezmek bolar:





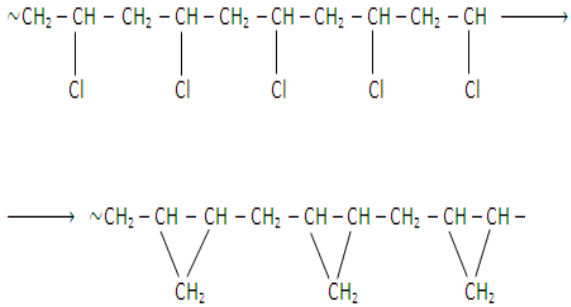
Şeýle sikllеýin birleşmeler, ýokary termodurnuklylyk we ýarymgeçirijilik häsiýete eýedir.

Ýa-da poliakril kislotasyndan alynýan sikllеýin angidrid zwenolaryny görkezmek bolar.

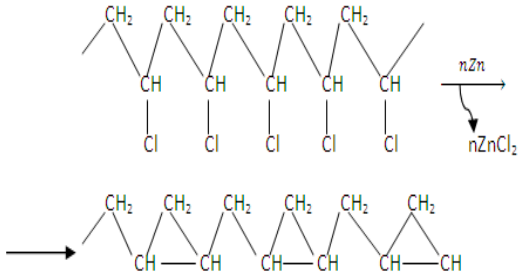


Şeýle hem molekulanyň içindäki sikllеşme reaksiýasy pes molekulýar reagentleriň gatnaşmagynda hem bolup biler. Mysal

üçin, Sinkiň gatnaşmagynda poliwinilhloridi gyzdyrmak bilen, esasy zynjyrynda üç çlenli sikli bolan polimeri almak mümkindir.



Şeýlelikde, molekulanyň içindäki himiki öwrülişikler esasynda himiki öwrülişikler esasynda ozal belli bolan polimer üçin häsiýetini örän giň gerimde üýtgedip bolýandyr.



II) Makromolekulanyň polimerleşme derejesini üýtgedýän himiki reaksiýala

Polimerleriň (makromolekulasynyň) molekulýar massasyny üýtgetmeýän himiki reaksiýalar bilen bir hatarda, olara polimerleşme derejesini üýtgedýän reaksiýalar hem mahsusdyr. Şeýle reaksiýalary iki topara bölýärler:

1) Makromolekulanyň polimerleşme derejesini ýokarlandyrýan reaksiýalar
2) Makromolekulanyň polimerleşme derejesini peseldýän reaksiýalar. Reaksiýanyň birinji toparyna molekulalaryň arasynda

geçýän reaksiýalar (molekula-ara). Oňa mysal edip, tikmek (sşiwaniýa)(depjemek) reaksiýasy- ýagny makromoleklalary keseligine baglanşyk arkaly biri-birine birikdirmek (elastomerleri wulkanizasiýalaşdyrmak we ş.m.)

3) Reaksiýanyň kinji toparyna - destruksiýa reaksiýa degişlidir. Ol himiki, fiziki we mehaniki faktorlar esasynda amala aşyrylýar.

1) Makromolekulanyň polimerleşme derejesini ýokarlandyrýan reaksiýa

a) Makromolekulalary biri-birine birikdirmek (tikmek) (çatmak) (depjemek)

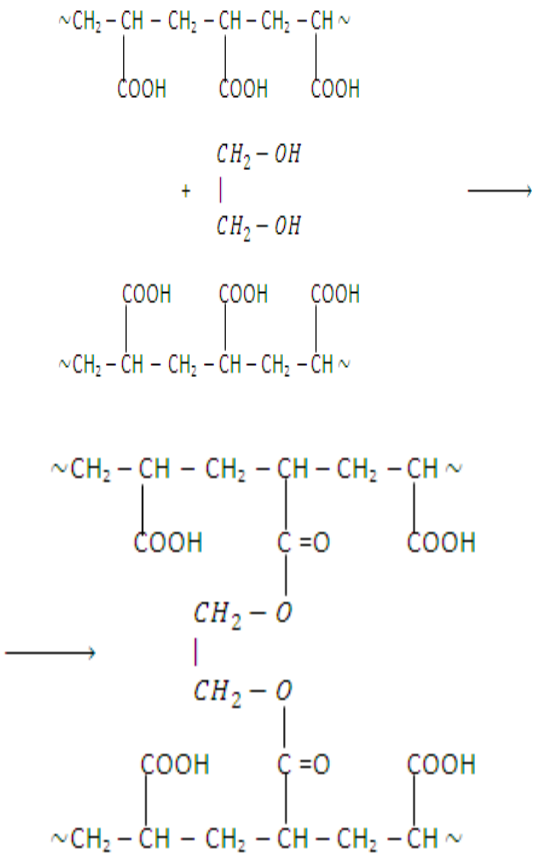
Göni we şahalanan gurluşly molekulalary birikdirmek reaksiýasynda tikmek ýa-da strukturalaşdyrmak (strukturiwaniýe) diýilýär. Şeýle reaksiýalar, käbir birleşdiriji himiki reagentleriň, ýylylygyň, ýagtylygyň, radiasion şöhlelenmäniň we ş.m. üsti bilen amala aşyrylýar. Şeýlelikde, emele gelýän tikilen (tor şekilli) polimerler özleriniň ereýjilik ukybyny we beýleki bir näçe häsiýetlerini üýtgedýärler. Olaryň fiziko-mehaniki häsiýetleri ýokarlanýar.

Polimerler torunyň ýygylandygyça, tor kesiminiň çatrygynyň arasyndaky kinetiki hereketjeňlik azalyp, polimeriň gatylygy, ýumşamak temperaturasy termodurnuklylygy ýokarlanýar.

Polimerleri tikmek hadysasy senagatda giňden ulanylýar. Mysal üçin, kauçuklary wulkanizasiýalaşdyrmakda, plastmasslary gatatmakda, lak-reňk örtüklerini guratmakda, deri eýlemekde we ş.m. uly ähmiýeti bardyr.

Polimeriň iki sany makromolekulasy bilen bifunksional birleşmelriň özara täsirleşmegi netijesinde molekulaýarara himiki baglanşyk emele gelýär we polimer zynjyrlary biri-birine tikilýär(dejelýär). Şeýlelikde göni zynjyr gurluşly polimerler giňişleýin gurnalan tor şekilli polimere öwrülýär.

Mysal üçin, poliakril kislotasyna iki atomly spirti täsir edip, makromolekulalary çylşyrymly efir baglanyşygy arkaly birigen giňişleýin gurluşly polimer alynýar.



Şeýlelikde, göni zynjyr gurluşly polimeriň, giňişleýin gurluşly polimere öwrülmegi netijesinde onuň molekulýar massasy çürt-kesik ýokarlanýandyr, şeýle hem onuň ereýjiligi we beýleki fiziko-himiki häsiýetleri hem üýtgeýändir.

Giňişleýin polimerleriň fiziko-himiki häsiýetleri olaryň himiki gurluşyna we molekulaara baglanşyklarynyň ýygylygyna baglydyr.

Kauçuklary wulkanizasiýalaşdyrmak – bu tehnologiki proses bolup, onuň netijesinde kauçuklar rezine öwrülýär.

Wulkanizasiýa prosesini – kükürtli we kükürtsiz wulkanuzasiýalar ýaly tapawutlandyrýarlar.

Kükürtli wulkanusasiýany – ikili baglanyşykly kauçuklary kükürt bilen 130-1600C gyzdyrmak arkaly geçirýärler: Bu prosesi umumy görnüşde şeýle shemada görkezmek bolar:

$$\sim CH_2 - CH = CH - CH_2 \sim$$

$$+ nS \longrightarrow$$

$$\sim CH_2 - CH = CH - CH_2 \sim$$

$$\sim CH_2 - \underset{\underset{\displaystyle S}{|}}{CH} - \underset{\underset{\displaystyle S}{|}}{CH} - CH_2 - CH_2 - \underset{\underset{\displaystyle S}{|}}{CH} - \underset{\underset{\displaystyle S}{|}}{CH} \sim$$

$$\longrightarrow$$

$$\sim CH_2 - \underset{\underset{\displaystyle S}{|}}{CH} - \underset{\underset{\displaystyle S}{|}}{CH} - CH_2 - CH_2 - \underset{\underset{\displaystyle S}{|}}{CH} - \underset{\underset{\displaystyle S}{|}}{CH} \sim$$

Bulardan başgada kükürt polimerleriň ikili baglanşygyna golaý α-ýagdaýynda ýerleşýän hereketjeň wodorod atomalry bilen hem özara täsirleşip biler:

$$\sim CH_2 - CH = CH - CH_2 \sim$$

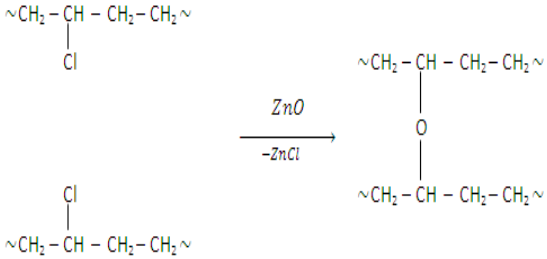
$$+ 2S \xrightarrow[-H_2S]{}$$

$$\sim CH_2 - CH = CH - CH_2 \sim$$

$$\sim CH_2 - CH = CH - \underset{\underset{\displaystyle S}{|}}{CH} \sim$$

$$\sim CH_2 - CH = CH - \underset{\underset{\displaystyle S}{|}}{CH} \sim$$

Makromolekulasynda ikili baglanşygy bolmadyk kauçuklary kükürtsiz wulkanizasiýalaşdyrýarlar. Mysal üçin, (hlorlandyrylan) polietileni metal oksidleri bilen wulkanizasiýalaşdyrýarlar:



Şeýle hem wulkanizasiýa – erkin radikallar gatnaşmagynda ýa-da ýokary energetiki şöhlelendirmegi netijesinde geçip biler.

Bölüm 3. Polimerleriň sintezi

1. Ýokary molekulýar birleşmeleri sintezlemekde maddalaryň (monomerleriň) funksional ähmiýeti
2. Polimerleriň (polimerleşme). Zynjyr polimerleşmäniň synplaşmasy.
   a) Radikal polimerizasiýasy. Radikal polimerizasýasyny inisirlemek, Inisiatorlaryň sipleri. Zynjyryň ösüş, üzülmek (tamamlamak) we zynjyr geçirmek reaksiýalary. Ingibitorlar.

Her bir polimer sintezlemek hadysasy iki tapgyrdan amala aşyrylýar. Olaryň biri – monomeri almak, beýlekisi bolsa alynan monomeri polimere öwürmekden, ýagny polimerleşdirmekdden ybaratdyr. Şoňa görä, ýokary molekulýar birleşmeleriň sintezi üçin başlangyç maddalar bolup pes molekulaly monomerler hyzmat edýärler, ýöne, käbir halatlarda, özara täsirlenişip makromolekulalary emele getirýän – oligomerler hem ulanylýar.

Reaksiýanyň şowly geçmegi üçin, monomer molekulasynyň ikili (üçli) baglanşyklary, durnuksyz sikli, ýa-da hökmany suratda iki sany funksional topary bolmalydyr. Şeýlelikde, ýokary molekulýar birleşmeleriň sintezlenmegi üçin, monomer molekulasy hökmany suratda azyndan iki sany başga molekula bilen özara täsirleşmelidir, ýagny başlangyç monomer azyndan bifunksional bolmalydyr.

Eger-de, monomer molekulasyny M bilen bellesek, ýokary molekulýar birleşmeleriň sadalaşdyrylan sinteziniň shemasyny şu aşakdaky deňleme boýunça görkezmek bolar. Bu ýerde, zynjyrdaky "M" makromolekulanyň elementar zwenolarydyr. Ýokary molekulýar birleşmeleriň sintezi üçin maddalaryň funksionallygynyň örän uly ähmiýeti bardyr. Maddalaryň funksionallygyny bir maddanyň saklaýan funksional toparlarynyň sany bilen kesgitlenilýär.

We ş.m. ýaly funksional gruppalar degişlidir. Şeýlelikde, birleşmeler, monofunksional, bi-, tri-,tetra- we polifunksional bolup bilýärler.

Monofunksional birleşmelere – ähli bir atomly spirtler (CH_3OH, C_2H_5OH we ş.m.), asetildegid, bir esasly karbon kislotalary, metilamin CH_3NH_2, etilamin $C_2H_5NH_2$ we ş.m. degişlidir.

Bifunksional birleşmelere –

Etilenglikol $OH\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}OH$

Adipin kislotasy $HOOC\text{-}(CH_2)_4\text{-}COOH$

Ýantar aldegidi

Geksametilendiamin $H_2N(CH_2)_6NH_2$

δ-oksiwalerian kislotasy $OH\text{-}(CH_2)_4\text{-}COOH$ we ş.m.

Trifunksional birleşmelere –

Gliserin $CH_2OH\text{-}CHOH\text{-}CH_2OH$

Trikarballil kislotasy

Maddalaryň funksionallygy, molekulalaryndaky ikili we üçli baglanşyklary bilen, ýa-da benzolyň önümlerinde bolşy ýaly hereketjeň wodorod atomlary bilen hem kesgitlenilýär.

Etilen we onuň gomologlary bifunksionaldyr, sebäbi etilen iki atom wodorody ýa-da galogeni özüne bileşdirip bilýändir:

$$xCH_2{=}CH_2 \rightarrow \cdots{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}\cdots$$ Asetilen tetrafunksional birleşmedir. Şoňa görä, ol dört atom wodorody ýa-da galogeni birleşdirip bilýändir. Himiki birleşmeleriň funksionallygy hemişelik ululyk däldir, ol reaksiýanyň şertine baglylykda üýtgeýändir. Mysal üçin, benzolyň emele geliş reaksiýasynda, asetilen tetrafunksional däldir, ol bifunksionallygy ýüze çykarýar. Mylaýym (ýumşak) şertlerde, kislotanyň artykmaç bolmadyk ýagdaýynda, gliserin kislota bilen özara täsirleşeninde bifunksionallygy ýüze çykarýar. Sebäbi şeýle ýagdaýda, glisseriniň reaksiýa has ukyply ilkinji spirt toparlary gatnaşýar.

$$ClCH_2CH_2Cl + 2Na + ClCH_2CH_2Cl + 2Na + ClCH_2CH_2Cl + \cdots \xrightarrow[-xNaCl]{}$$
$$\rightarrow \cdots{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}\cdots$$

Reaksiýanyň, kyn şertlerinde, kislotanyň artykmaç ýagdaýynda, gliserin üçfunksionallygy ýüze çykarýar.

Fenol ýönekeý we çylşyrymly efirleriň emele gelmeginde (mysal üçin, kislotalaryň hlorangidrileri bilen özara täsirleşeninde) monofunksionallygy ýüze çykýar.

Orun çalyşma reaksiýasynda galogenleşdirmek, sulfirlemek, nitritlemek we aldegidler bilen kondensirlemek reaksiýasynda, fenol üçfunksionaldyr. Şeýlelikde, birleşmeleriň funksinallygy, reaksiýanyň geçirilýän şertlerine we häsiýetine baglydyr.

Monofunksional birleşmeleriň iki molekulasynyň özara täsirleşmegi netijesinde reaksiýa ukyply toparlary gutaran birleşme emele getirýärler. Mysal üçin, etil spirt uksus kislotasy bilen özara täsirleşip kondensileme reaksiýasyna ukypsyz etilasetaty emele getiýär. Emma, bifunksional birleşmeler özara täsirleşse, başdaky maddalaryň funksinal toparlaryny birleşmeleri emele getiýär. Mysal üçin, etilenglikol bilen dikarbon kislotasy özara täsirleşip iki sany funksinal toparyny saklaýan efir emele getirýär. Şeýlelikde, emele gelen efir, kislota we glikol bilen kondensirlenme reaksiýasynda täzeden gatnaşmaga ukyplydyr. Şeýlelik bilen, molekulanyň ösmegi reaksiýa gatnaşýan komponentler doly gutaryança dowam edýär. Bifunksional birleşmelerden sintezlenen polimerleriň molekulasy göni zynjyr şekillik bolýar. Eger-de başlangyç maddanyň funksinallygy ikiden köp bolsa, onda giňişleýin gurluşy bolan gözenek şekilli polimer emele gelýär. Kähalatlarda göni zynjyr şekilli polimeriň emele gelmegi bilen bir wagtda zynjyrda elementar ülüşleriň siklleýin gurluşlary hem ýüze çykýar.

2.Polimerleşme

Häzirki zaman ýokary molekulýar birleşmeleriň sinteziniň şu aşakdaky esasy usullary bellidir:

1. Zynjyr polimerleşmesi
2. Polikondensirleme
3. Siklleýin monomerleriň göni zynjyr şekilli polimerlere öwrülmegi

Bu usullaryň hemmesi, predel däl ýa-da siklleýin birleşmeleri, şeýle hem reaksiýa ukyply funksional toparlary bolan maddalaryň polimere öwrülmekligine esaslanylandyr.

Zynjyr polimerleşmesi

-Ýokary molekulýar birleşmeleri iň esasy usullaryň biridir. Tehnikada ulanylýan sintetiki kauçuklar, plastmassalar we

sintetiki süýümler ýaly polimerler karbo-zynjyr polimerleşme esasynda alynýar.

Polimerleşme reaksiýasy netijesinde köp sanly monomer molekulalary özara birleşip emele getirýän polimerleriniň elementar zwenosynyň düzümi reaksiýa girýän başdaky monomerleriň düzüminden tapawutlanmaýar we goşmaça pes molekulaly önüm bölünmeýär.

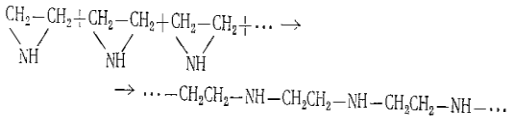
Polimerleşme reaksiýasyny umumy görnüşde şeýle deňleme bilen aňlatmak bolar:

$$CH_2{=}\underset{\underset{R}{|}}{CH} + CH_2{=}\underset{\underset{R}{|}}{CH} + CH_2{=}\underset{\underset{R}{|}}{CH} + \dots \rightarrow$$

$$\rightarrow \dots - CH_2\underset{\underset{R}{|}}{CH} - CH_2\underset{\underset{R}{|}}{CH} - CH_2\underset{\underset{R}{|}}{CH} - \dots$$

Molekulasynda ikili we üçli baglanyşyklary bolan monomerler polimerleşip bilýärler. Oňa mysal edip, ikili baglanyşygyň açylmagy netijesinde polimerleşýän olefinleri we olaryň önümlerini görkezmek bolar. Molekulasynda iki we ondan hem köpürak ikili baglanşyk saklaýan poliýenler – asetilen we onuň önümleri we molekulasynda bir wagtda ikili we üçli baglanyşyk saklaýan birleşmeler hem polimerleşip bilýärler. Polimerleşme esasynda bir sany ikili baglanyşygy bolan monomerlerden emele gelýän ýokary molekulýar birleşmeler ikili baglanyşyk saklamaýar we olar doýdurlan bolýarlar. Molekulasynda bir näçe ikili baglanyşygy bolan birleşmeler, mysal üçin diýenleriň polimerleşmegi netijesinde emele gelýän ýokary molekulýar birleşmeler ikili baglanyşyk saklaýarlar, ýöne başdaky monomerleriňkä garanyňda ol baglanyşyklar azdyr. Predel däl uglewodorodlaryň we olaryň önümleriniň polimerleşmegi netijesinde karbo-zynjyrly polimerler emele gelýär. Olardan, etilenden, butilenden we olaryň önümlerinden alynýan polimerleriň senagat ähmiýeti bardyr. Ýeke bir uglerod-uglerod

(C=C) arasynda ikili baglanyşygy bolan birleşmeler polimerleşmän, eýsem uglerod bilen beýleki atomlarynyň (N,O, S) arasynda ikili baglanyşygy bolan birleşmeler hem polimerleşip bilýärler. Olara mysal edip formaldegidiň we formalosimiň polimerleşmek reaksiýasyny görkezmek bolar:



Şeýle monomerleriň polemerleşmesi netijesinde getero-zynjyrly polimerler emele gelýär. Şonuň ýaly hem, siklinde geteroatom saklaýan siklleýin gurluşly doýgun birleşmeler hem polimerleşýärler. Polimerleşmäniň bu ýagdaýynda sikliň arasy üzülip getero-zynjyrly göni gurluşly polimer emele gelýär. Şeýle polimerleşme hadysasyna – siklleýin monomerleriň göni-zynjyr şekilli polimere öwrülmegi diýilýär.

Her bir zynjyr reaksiýasynda bolşy ýaly, polimerleşme hem üç tapgyrdan ybaratdyr:

1) Aktiw merkeziň emele gelmegi
2) Zynjyryň ösmegi (ösüşi)
3) Zynjyryň ýolunmagy (üzülmegi, tamamlanmagy)

Zynjyr polimerleşmäniň pes molekulaly birleşmeleriň himiýasyndaky zynjyr reaksiýasyndan düýpli tapawudy – zynjyryň yzygiderli elementar özüş hereketine gatnaşýan ähli molekulalar himiki baglanşyklar arkaly birleşip bir bütewi makromolekulany emele getirýärler.

Şeýlelikde, reaksion zynjyr polimeriň molekulýar zynjyryny döredýär, onuň uzynlygy bolsa (ýagny ahyrky önümiň polimerleşme derejesi) reaksion zynjyryň uzynlygyna (ýagny ösýän zynjyryň yzygiderli aktynyň sanyna) barabardyr.

Zynjyr polimerleşmesindäki elementar reaksiýanyň umumy ähmiýeti adaty zynjyr hadysasynyň şol tarapyndaky häsiýetinden tapawutlanmaýar. Mysal üçin, aktiw merkeziň emele gelmegi üçin elmydama köp mukdarda energiýa harçlanýar we reaksiýa örän haýal geçýär.

Zynjyryň özüşi we üzülmeg (tamamlanmak) hadysasy az energiýa talap edýär we bu reaksiýalaryň tizligi örän ýokarydyr.

Görnüşi ýaly, zynjyryň üzülmek tizligine garanyňda özüş tizligine näçe ýokary bolsa, şonça hem reaksion zynjyryň uzynlygy ulydyr we molekulanyň massasy hem ýokary bolýar.

Şeýlelikde, reaksion zynjyryň uzynlygy (şonuň ýaly hem polimeriň molekulýar massasy) polimerleşme hadysasyndaky elementar reaksiýasynyň tizligine bolan gatnaşygyna baglydyr.

Erkin radikallar (bir ýa-da iki sany jübütleşmedik elektrony bolan elektroneýtral bölejikler), ionlar (položitel ýa-da otrisatel zarýadlanan bölejikler), ýa-da ion-radikallary zynjyr polimerleşme reaksiýasynyň aktiw merkezi bolup bilerler.

Aktiw merkeziň häsiýetlerine baglylykda zynjyr polimerleşme radikal we ion polimerleşmelerine bölünýärler. Polimerleşmäniň bu iki görnüşiniň mehanizmi we oýandyrmak usuly dürli-dürlidir.

Häzirki wagtda, termik polimerleşme, fotopolimerleşme we perekisleriň, azo- we diazo- birleşmeleriň gatnaşmagynda erkin radikallaryň emele gelmegi bilen geçýän polimerleşmeler ýaly görnüşleri bardyr.

Ion polimerleşmesi – $AlCl_3$, BF_3, $SnCl_4$, aşgar we aşgar-ýer metallary, kislotalar we metalorganiki birleşmeleriň, kompleks katalizatoryň täsiri esasynda amala aşyrylýar, şoňa görä, polimerleşmäniň bu görnüşine katalitiki polimerleşme hem diýilýär.

a) Radikal polimerleşmesi

- Pes molekulaly birleşmelerden polimerleri sinztezlemegiň esasy usullarynyň biridir.

Radikal polimerleşmesiniň aktiw merkezi – erkin radikallardyr. Erkin radikallar özlerindäki jübütleşmedik elektronlaryň hasabyna dürli maddalar bilen şol sanda predel däl birleşmeler bilen örän aňsatlyk bilen reaksiýa giryärler.

Radikal polimerleşmäniň inisiirlemegiň usullary

Radikal polimerleşmesini inisiirlemegiň esasy maksady – monomer molekulasyndan ilkinji aktiw erkin radikaly emele getirmekden ybaratdyr. Erkin radikaly almak üçin – termiki (ýylylygyň täsiri), fotohimiki (ýagtylygyň täsiri), radiasion (ionlaşdyrlan şöhleler – γ-şöhelsiniň, retgen şöhlesiniň täsiri), himiki inisiirlemek (inisiiatorleryň täsir etmegi) we okislenme-gaýtarylmy esasynda inisiirlemek ýaly dürli usullardan peýdalanýarlar.

Termiki inisiirlemek. Monomerler gyzdyrlannynda molekulalar biri-biri bilen çakyşyp, ikili baglanşygyň açylmagy netijesinde biradikal emele gelýär:

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

Emele gelen biradikal soňra monomer bilen birleşip polimer zynjyryň ösüşi başlanýar:

$$R'CH_2\dot{C}HR + CH_2{=}CHR \rightarrow R'CH_2CHRCH_2\dot{C}HR$$

$$R'CH_2CHRCH_2\dot{C}HR + CH_2{=}CHR \rightarrow R'(CH_2CHR)_nCH_2\dot{C}HR$$

Ýöne biradikallaryň polimerleşme reaksiýasynda oňa bäsleşikli hadysalar netijesinde biradikal birleşmeleriň durnukly sikle öwrülmegi hem mümkindir:

$R'(CH_2CHR)_nCH_2\dot{C}HR + \dot{R}' \rightarrow R'(CH_2CHR)_nCH_2CHRR'$ Termiki polimerleşmäniň aktiwleşme energiýasy 20-30 Kkal/Mol barabardyr. Termoinisiirleme hadysasyny öwrenmeklik düýpli kynçylyklar bilen baglanyşyklydyr. Mysal üçin, polimerleşme ulgamynda kislorodyň ujypsyz mukdarynyň bolmagy, kislorod saklaýan radikallaryň emele gelmegine getirýär. Ol bolsa inisiirlenmek we zynjyryň ýolunmak (tamamlanmak) mehanizmini has-da çylşyrymlaşdyrýar. Mundan başga-da, temperaturanyň ýokarlanmagy bilen, destruktirlenme hadysasynyň hem artmagy mümkindir. Bu bolsa arassa termiki inisiirlemäni öwrenmekligi has-da beter çylşyrymlaşdyrýar.

Fotohimikiinisiirlemek. Polimerleşme reaksiýasnda ýagtylyk bilen inisiirlemek, termoinisiirlemä garanyňda effekti ýokarydyr. Maddalary şöhlelendirmek ýagtylyk çeşmesi bolup simap lampasy (çyrasy) hyzmat edýär. Fotoinisiirlemek, kwars gapda azodyň ýa-da naşga inert gazlarynyň gurşawynda geçirilýär.

Fotohimiki inisiirlemek netijesinde monomer molekulasy ýagtylyk energiýasynyň kwantyny özüne siňdirip ýandyrlan ýagdaýa geçýär. $H\upsilon$ - ýagtylyk energiýasynyň bir kwanty, plankyň mydamalygynyň, h yrgyldynyň ýygylygyna bolan köpeltmek hasylyna deňdir.

Monomolekulýar öwrülişmeler netijesinde, oýandyrlan monomer biradikal emele getiýär. Ýöne, termiki polimerleşmede bolşy ýaly, biradikalyň inisiirlemegi bilen zynjyryň mundan buýana ösmeginiň mümkinçiligi azdyr.

Okislenme-gaýtarylma esasynda inisiirlemek.

Radikal polimerleşmesinde köplenç halatlarda okislenme-gaýtarylma esasynda inisiirlemekden hem peýdalanylýar. Bu ýagdaýda, ulgam inisiator bilen birlikde gaýtaryjy madda (oňa promotor diýilýär) goşulýar.

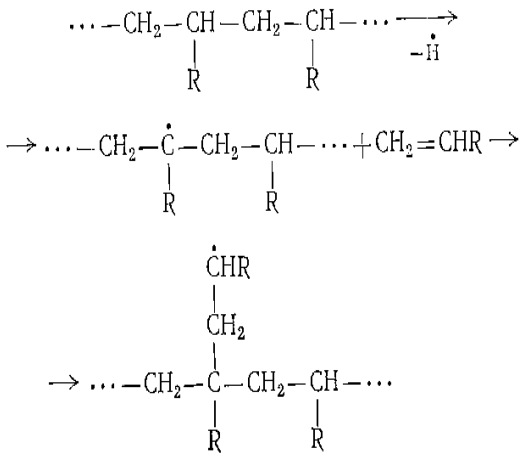
Şeýlelikde okislenme-gaýtarylma reaksiýasy netijesinde polimerleşmäni inisiirleýän erkin radikal emele gelýär. Okislenme-gaýtarylma inisiirlemäniň esasy aýratynlygy, onuň aktiwleşmek energiýasy örän pesdir, ýagny 146 kJ/Mol, ýa-da 35Kkal/Mol energiýanyň deregine bary-ýogy 50, I- 83,6 kJ/Mol ýa-da 12-20 Kkal/Mol energiýa talap edýär (harçlaýar). Bu bolsa polimerleşmäniň has pes temperaturada geçirmek ýaly mümkinçilik döredýär, we reaksion gurşawda-da goşmaça hadysalaryny ýüze çykmagyndan goraýar.

Gaýtaryjy (promotr) hökmünde, esasan iki walentli demiriň we beýleki metallaryň duzlary – sulfatlary, tiosulfatlary, oksikislotalar we ş.m. ulanylýar.

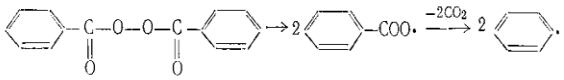
Okislenme-gaýtarylma reaksiýasy esasynda wodorodyň perekisi bilen iki walentli demiriň özara täsirleşmeginde erkin gidroksil radikaly emele gelýär. Emele gelen gidroksil (OH) radikaly soňra molekulalary bilen özara täsirleşip reaksion zynjyryň başlanmagyna ýol açýar

Radiasion inisiirlemek

Monomerleri α-, β-, γ- şöhleleri we rentgen şöhlesi bilen, ýokary energiýanyň örän ýyndam elektronlary we beýleki bölejikleri bilen şöhlelendirmek netijesinde örän intensiw (ýokary derejede) ýagdaýda aktiw merkezler emele gelip, polimerleşme reaksiýasynyň inisiirlenmegi ýardam edýär. Radiasion polimerleşme, az derejeli öwrülişmelerde, fotohimki polimerleşmäniň kanunyna boýun egýär.



Himiki inisiirlemek. Polimerleşme hadysasyny inisiirlemegiň iň köp ýaýran usullarynyň biri hem, reaksion gurşawda gyzdyrlanynda erkin radikallara dargaýan durnuksyz maddalary girizmeden ybaratdyr. Şeýle erkin radikallara inisiator diýilýär. Bu inisiatorlara – perekisler, gidroperekisler, käbir azo- we diazo- birleşmeler degişlidir.



Polimerleşme hadysasynda inisiatorlar hökmünde erkin radikallar dargaýan perekis birleşmeleriniň iň köp ulanylýanlary:

a) H_2O_2 wodorodyň perekisi

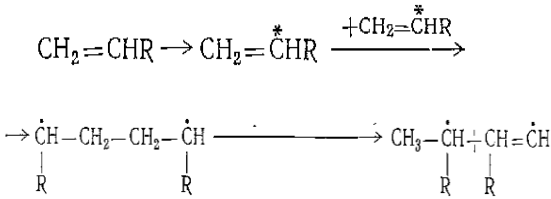
Praktikada, bu peroksidlerden başgada birnäçe azobileşmeler giňden ulanylýar. Olardan has köp ulanýanlary 2,2'-azo-bis-zobutironitril, tetrametiltetrazen we ş.m.

Polimer zynjyryň ösüş, üzülmek (tamamlanmak) we zynjyra geçirilmek reaksiýalary.

Ozal bellenişi ýaly, radikal polimerleşmäniň aktiw merkezi erkin radikallar bolup, olar özlerindäki jübütleşmedik elektronlaryň hasabyna dürli birleşmeler bilen aňsatlyk bilen reaksiýa girip bilýärler.

Perekis we beýleki birleşmeleriň termiki dargamagy netijesinde erkin radikallar emele gelýärler we olar radikal polimerleşmesi üçin inisiiator ýa-da katalizator bolup hyzmat edýärler.

I. Peroksidleriň termiki ýagdaýda dargamagy netijesinde erkin radikallaryň emele gelşi.
II. Zynjyryň ösüşi. Emele gelen erkin radikalyň aktiwleşen bölegi (ol anion ýa-da kation hem nolup niler) monomer molekulasy bilen π-baglanyşygyň üzülmegi netijesinde birleşip täze radikallar emele getirýär we polimer zynjyrynyň ösüşi başlanýar.



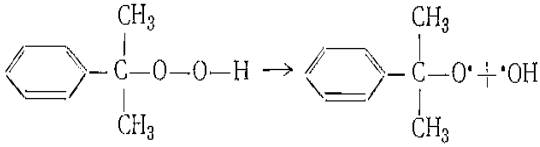
Bu hadysanyň bir näçe gezek gaýtalanmagy netijesinde täze-täze monomer molekulalary ösýän aktiw merkeze yzygiderli birleşýär.

Şeýlelikde gysga wagtyň içinde, ösýän zynjyra köp sanly monomer molekulalary birleşip – makroradikal emele gelýär.

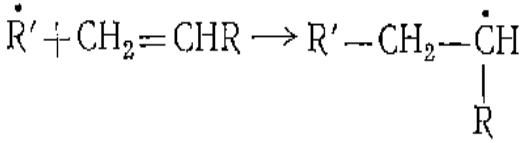
III. Polimer zynjyrynyň üzülmegi (tamamlanmagy)

Radikal polimerleşmesinde zynjyryň üzüzlmegi dürli ýollar bilen amala aşyrylýar: rekombinirlenme reaksiýasy we makroradikallaryň diproporsionnirlenmegi netijesinde.

Rekombinirleşme reaksiýasy – bu iki sany radikalyň birleşmegi (çakyşmagy) netijesinde bir sany aktiw däl “jansyz” makromolekulanyň emele gelmegidir:



Disproporsionirlenme reaksiýasy – bu bir radikalyň ikinji radikaldan hereketjeň atomyny (adatça wodorod atomy) ýa-da toparyny goparyp almagy netijesinde iki sany “jansyz” makromolekula emele gelip, olaryň biriniň (polimer) zynjyryň ahyryna (ujynda) ikili baglanşyk ýüze çykýar (bolýar):



Adatça reaskion zynjyryň üzülmegi jübütleşmedik elektronyň ýitmegi bilen baglanyşyklydyr. Şoňa görä, iki sany radikalyň özara täsirleşmegi (rekombenirlenme) netijesinde zynjyryň üzülmegi ýüze çykýar.

Disproporsionirlenmek netijesinde zynjyryň üzülmegi ösýän makroradikallaryň biri beýleki radikaldan H, Cl we ş.m. atomlary goparyp almagy bilen doýdurylýar, beýlekisiniň bolsa zwenosenda ikili baglanyşyk emele gelýär.

Zynjyra geçirmek reaksiýasy

Zynjyr polimerleşme reaksiýasy köplenç halatlarda zynjyra geçirmek reaksiýasy bilen birlikde geçýär.

Köp sanly polimerleşme ulgamynda polimerleriň real molekulýar massasy, rekombenirleşme ýa-da disproporsionirlenme reaksiýasy sebäpli zynjyryň üzülmegi esasynda garaşylýan massasyndan has pes bolýar. Şeýle effekti ilki bilen reaksion gurşawdaky monomerden, inisiatordan ýa-da eredijiden – wodorodyň ýa-da başga bir atomyň ýa-da atomlaryň toparynyň ösýän radikala göçürilmegi sebäpli zynjyryň üzülmegi bilen şertlendirmek bolar.

Radikallaryň şeýle çalyşma reaksiýasynda – zynjyra geçirmeklik reaksiýasy diýilýär. Ony şeýle görnüşde aňlatmak bolar:

$$R'(-HC\vdots H\vdots-CHR''-)_nR' + \dot{R}\cdot \rightarrow RH + R'\dot{C}H-CHR''(-CH_2-CHR''-)_{n-1}R'$$

Egerde polimerleşme hadysasynda inisiatorlar gerek bolan mukdaryndan köp harçlanylsa, onda ösýän radikal inisiatora geçýär. Oňa zynjyryň inisiatora geçirilmegi diýilýär:

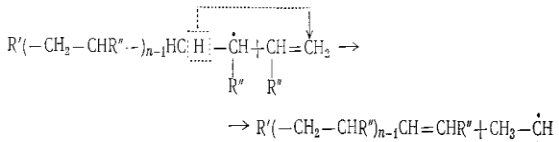
$$\dot{R} + CCl_4 \longrightarrow R-Cl + \dot{C}Cl_3$$

Şeýle hem polimerleşme hadysasynda zynjyry geçirmeklik, polimerleşýän makromolekulanyň reaksion ulgamynda ýörite goşulýan eredijileriň üsti bilen hem bolup biler. Eredijiniň üsti bilen zynjyry geçirmeklik reaksiýasynyň shemasyny, dörthlorly uglerodyň gatnaşmagynda (CCl_4) etileniň polimerleşmegini görkezmek bolar. Şeýlelik bilen CCl_4 we monomeriň gatnaşyklaryny ütgetmek bilen dürli molekulýar massaly plimerleri sintezlemek bolar. Zynjyra geçirmekligiň tizligi esasan ösýän radikala göçürilýän atomlaryň ýa-da atomlar toparynyň hereketjeňligine baglydyr. Polimerleşýän monomerleriň radikallarynyň reaksiýa ukyplylygy aýratyn hem polýar birleşmeleriň gatnaşmagynda polimerleşme geçirileninde ýokarydyr. Egerde zynjyra geçirmeklik polimerleriň (makromolekulanyň) üzti bilen geçse, onda ösýän radikalyň polimer bilen çakyşmagy netijesinde polimer wodorod atomyny ýitirip makroradikala öwrülýär. Şeýle makroradikal bilen inisiirlenen

monomerler mundan buýana polimerleşmegi netijesinde polimeriň şahalanan strukturasy emele gelýär. Polimerleriň üsti bilen zynjyra geçirmek netijesinde şahalanan polimerleriň emele gelmegi reaksiýanyň çuňlaşma tapgyrlarynda köp sanly monomerleriň polimerleşmeginde synlanylýar. Bu reaksiýa (tikilen, depjelen) ýa-da urnalan polimerleri almakda peýdalanylýar. Reaksion gurşaw. Käbir maddalary goşmak bilen polimerleriň ortaça molýar massasyny sazlamak bolýar we polidispersliligini hem-de şahalanmasyny azaltmak bolýar. Şeýle maddalara regulýator (sazlaýjy) diýilýär. Sazlaýjy maddalar hökmünde esasan hlorlanan uglewodorodlar (CCl_4, tetrahloretilen $Cl_2C=CCl_2$, geksahloretan Cl_3-C-C-Cl_3), merkaptanlar, tioglikol kislotasy we başgalar ulanylýarlar. Sazlaýjylar polimerleriň senagat önümçiliginde (senagatda öndürilmeginde) – aýratyn hem sintetiki kauçuklary öndürmekde giňden ulanylýar.

Reaksion gurşaw goşulýan sazlaýjy maddalaryň agramy 2-6% çenlidir. Käbir maddalaryň gatnaşmagynda monomerleriň polimerleşmesi togtadylýar. Sebäbi, şeýle maddalar inisiatorlar ýa-da ösýän radikallar bilen reaksiýa girip, olary örän pes reaksion ukyby bolan radikal däl birleşmelere öwrülýär. Şoňa görä, polimer zynjyryň ösüşi örän haýallaýar ýa-da togtaýar. Şeýle maddalary effekti boýunça ingibitorlara (reaksiýany togtadyjy maddalar) we haýallandyryjylara bölýärler.

Ingibitorlar, reaksiýany ulgamdaky radikallary düýpden ýatyrýarlar. Şeýlelikde, ulgamdaky ingibitor doly gutarýança polimerleşme geçmeýär. Şeýle maddalara hinon ýa-da benzohinon degişlidir. Ol, ösýän zynjyrdan wodorod atomyny goparyp semihinona öwrülýär we reaksiýa ukyplylyk effektiniň azalmagy sebäpli reaksion zynjyry üzüp ösýän radikala birleşýär.



Şeýlelikde emele gelýän radikal ýa-ha monomerler bilen reaksiýa giríär ýa-da ingibitoryň molekulasy bilen readirleşýär.

Ingibitorlar monomerleri köp wagtyň dowamynda saklamak üçin giňden ulanylýar. Haýalandyryjykaryň effekti azdyr, oalr diňe radikallaryň bir bölegini neýtrallaşdyrýarlar. Şoňa görä, olaryň gatnaşmagynda polimerleşme togtamaýar, ýöne örän haýal geçýär. Şeýlelikde, ingibitor bilen haýallandyryjynyň tapawudyny hil taýdan dälde, mukdar taýdan häsiýetlendirmek bolar.

Radikal polimerleşmäniň kinetikasy

1. Radikal polimerleşmesinde polimerleriň molekulýar agramy
2. Ýokary derejeli öwrülişmelerde radikal polimerizasiýasynyň aýratynlygy "gel-effekti"

1. Radikal polimerleşmäniň kinetiki deňlemesini çykarmak üçin, Bodenşteýniň stasionar ýagdaýynyň prinsipinden peýdalanýarlar. Bu ýagdaýyň esasy manysy – kä halatlarda reaksion gurşawda aktiw merkez V_a tizlik bilen bir wagtda $V_{üz}$ tizliginde zynjyryň üzülmegi netijesinde (şeýle hem) aktiw merkeziň konsentrasiýasynyň ýokarlanmagy bilen, zynjyryň üzülmek reaksiýasynyň tizligi hem artýar. Netijede, belli bir aralyk wagtda aktiw merkeziň stasionar konsentrasiýasy [n] kadalaşýar. Döreýän awtir merkeziň sany, ýitirilýän (ýitýän) aktiw merkeziň sanyna deň bolýar, ýagny aktiw merkeziň (emele geliş) tizžigi V_a, zynjyryň üzülmek tizligine $V_ü$ deňdir

$V_a=V_{üz}$ (1)

Stasionar ýagdaýdan peýdalanyp (ýagny, aktiw merkeziň döremek reaksiýasynyň tizligini V_a zynjyryň üzülmek tizligine $V_{üz}$ deňleşdirip), aktiw merkeziň stasionar konsentrasiýasyny [n] hasaplamak we polimerleşme derejes bilen zynjyr polimerleşmäniň beýleki görkezijileriniň arasyndaky baglylyklary tapmak mümkindir.

Zynjyryň üzülmeginiň iň ähtibarly usuly, iki sany ösýän zynjyryň özara täsirleşmegi netijesinde, onuň (zynjyryň) üzülmegidir. Şoňa görä, zynjyryň üzülmek reaksiýasynyň tizligini $V_{üz}$ şeýle deňlemede aňlatmak bolar:

$V_{üz}=k_ü[n]^2$ (2)

bu ýerde $k_ü$-zynjyryň üzülmek reaksiýasynyň konstantasy (hemişeligi)

[n]- aktiw merkeziň stasionar konsentrasiýasy

Onda, hadysanyň stasionar akymynda aktiw merkeziň döremek tizligi hem

$V_a=k_ü[n]^2$ (3)

Aktiw merkeziniň monomer molekulasy bilen özara täsirleşmegi netijesinde zynjyryň ösüş reaksiýasy amala aşyrylýar. Şoňa görä, bu reaksiýanyň tizligini şeýle deňleme bilen aňlatmak bolar:

$V_\theta = k_\theta[n][M]$ (4)

k_θ - zynjyryň ösüş reaksiýasynyň konstantasy (hemişeligi)

[M] – monomeriň konsentrasiýasy

Hadysanyň stasionar akymyndaky şertlerde, polimerleşmäniň umumy tizligi (V) zynjyryň ösüş tizligine V_θ deňdir:

$V=V_\theta = k_\theta[n][M]$ (5)

Bu deňlemede aktiw merkeziň stasionar konsentrasiýasy [n] üçin, (3) deňlemedäki aňlatmadan ugr alyp. Emele gelen polimeriň ortaça polimerizasiýa derejesini ($\overline{P}$), zynjyryň ösüş reaksiýasynyň tizliginiň üzülmek reaksiýasynyň tizligine bolan gatnaşygy bilen kesgitlemek bolar. Aktiw merkeziň stasionar konsentrasiýasynyň [n] bahasyny (3) deňlemeden alyp, polimerizasiýasynyň ortaça derejesini (8) ýaly aýtmak bolar.

Egerde inisiirlenen polimerleşmede aktiw merkeziň döreýiş reaksiýasynyň tizligi V_a, inisiatoryň konsentrasiýasyna proporsional diýip kabul etsek, onda polimerleşmäniň umumy tizliginiň we emele gelen polimeriň ortaça polimerleşme derejesiniň inisiatoryň konsentrasiýasyna (I) baglydygyny göreris.

Aktiw merkeziň döreýiş tizliginiň aňlatmasyny (6) deňleme bilen deňeşdirip:

$V_a=k_a[I]$ (9)

Bu ýerde k_a-aktiw merkeziň döreýiş reaksiýasynyň hemişeligi. Eger [M] hemişelik hasap edip we ähli konstatalaryň hemişelik ulylyklaryny k bilen belläp polimerleşmäniň umumy tizligini şeýle deňlemede kesgitleýäris. Şeýlelikde, polimerleşmäniň umumy tizligi, kwadrat kök içindäki inisiatoryň konsentrasiýasyna proporsional artýandyr. Aktiw merkeziň döreýiş reaksiýasynyň tizliginiň bahasyny (9) deňlemeden (8) deňlemä goýup aňlatmany alarys.

Monomeriň konsentrasiýasynyň [M] ulylygyny hemişelik hasap edip we ähli hemişelikleriň ulylygyny k bilen belläp polimerleşmäniň ortaça derejesiniň şeýle aňlatmasyny alarys. Diýmek, polimerleşmäniň ortaça polimerleşme derejesi, kwadrat kök içindäki inisiatoryň konsentrasiýasyna ters proporsional üýtgeýändir.

Her bir ýagdaýyň aýratynlykda degili hasabyny çykarmak üçin, elementar reaksiýalaryň mehanizmine düşünmeklik zerurdyr.

Radikal polimerleşme hadysasyna we alynýan polimerleriň molekulýar massasyna, häsiýetine dürli faktorlaryň täsiri bardyr.

a) Temperaturanyň täsiri

Temperaturanyň ýokarlanmagy bilen ähli himiki reaksiýalaryň tizligi, şol sanda polimerizasiýa prosesiniň elementar reaksiýalarynyň tizligi hem ýokarlanýar.

Aktiw merkeziň döreýiş tizliginiň we zynjyryň ösüş reaksiýasynyň ýokarlanmagy, monomerleriň polimere öwrüliş prosesiniň umumy tizliginiň artmagyna getirýär. Şol bir wagtda zynjyryň üzülmek reaksiýasynyň tizliginiň ýokarlanmagy bolsa, onuň tersine, bu prosesleri haýalladýar, reaksion zynjyry gysgaldýar we pes molekulýar massasy bolan polimeri emele getirýär. Zynjyryň ösüş tizliginiň ýokarlanmagy bolsa reaksion zynjyryň uzalmagy we ýokary molekulýar massaly polimeriň emele gelemgine getirýär.

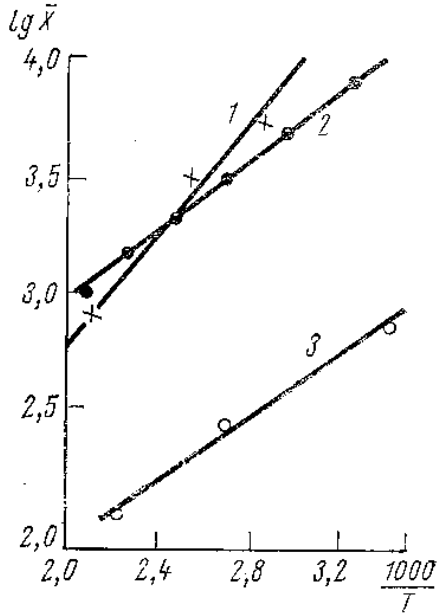
Aktiw merkeziň reaksiýasy, ýokary aktiwleşen energiýada geçýär; zynjyryň ösüş we üzülmek aktwleşen energiýasynyň ähmiýeti örän azdyr we olar biri-biri bilen deňeçerdir.

Temperaturanyň ýokarlanmagy esasynda elementar reaksiýany tizliginiň artmagy näçe köp bolsa, şol reaksiýanyň aktiwleşme energiýasy hem şonça köpdir. Şoňa görä, temperaturanyň artmagynda aktiw merkeziň döreýiş tizliginiň otnositel ýokarlanmasy, zynjyryň ösüş we üzülmek reaksiýalarynyň otnositel üýtgeýşinden epesli ýokarydyr.

Aktiw merkeziň döreýiş tizliginiň ösmegi netijesinde, onuň konsentrasiýasy hem köpelýär, ol bolsa zynjyryň ösüş tizliginiň $V_\theta = k_\theta[\mathrm{n}][\mathrm{M}]$ we üzülmek tizliginiň $V_{üz}=k_{üz}[n]^2$ ýokarlanmagyna getiýär. Ýöne, deňeşdirilýän deňlemelerden görnüşi ýaly, zynjyryň üzülmek tizligi $V_{üz}$, ösüş tizligine V_θ garanyňda has ýokarydyr. Sebäbi, zynjyryň üsülmek deňlemesinde aktiw merkeziň stasionar

konsentrasiýasy [n] bahasy kwadratda alynýandyr. Şeýlelikde, emele gelýän polimeriň ortaça polimerleşme derejesi $\overline{P}$ azalýar.

Emele gelýän polimeriň polimerleşmeginiň umumy tizliginiň we molekulýar massasynň temperatura,



Fotohimiki we radiasiýa esasynda inisiirlendirmekde, polimerleşmäniň tizligi, temperatura örän az derejede baglydyr we ol esasan şöhlelenmek intensiwligi U_n bilen kesgitlenýär.

Bu baglanyşyk suratda görkezilendir

b) Inisiatoryň konsentrasiýasynyň täziri

Inisiatoryň konsentrasiýasynyň ýokarlanmagy bilen onuň dargamagy netijesinde emele gelýän erkin radikallaryň sany hem köpelýär. Ol bolsa, aktiw merkeziň artmagyna we polimerleşmaniň umumy tizliginiň hem ýokarlanmagyna getiýär. Şoňa görä, temperaturanyň

ýokarlanmagynda bolşy ýaly, emele gelýän polimeriň molekulýar massasy peselýär.

ç) Monomeriň konsentrasiýasynyň täsiri

eredijiniň gurşawyn polimerleşme geçirleninde monomeriň konsentrasiýasynyň köpelmegi bilen, polimerleşmäniň umumy tizligi we emele gelýän polimeriň molekulýar massasy artýar.

d) Basyşyň täsiri

Polimerleşme hadysasynda onlarça basyşyň praktiki taýdan täsiri ýokdyr. Ýokary we has ýokary basyşlarda 3000-5000 atm. polimetleşme hadysasy tizleşdirilýär.

Howanyň kislorodynyň gatnaşmagynda, 100°C we pes atmosfera basyşynda metilmetakrilatyň polimerleşme hadysasy 6 sagat dowam edýär, emma, 3000atm. basyşda, ol nary-ýogy 1 sagat dowam edýär, ýagny polimerleşmäniň jemleýji tizligi 6 esse artýar. Ýokary basyş esasynda polimerleşmäniň tizliginiň ýokarlanmagy – stirolyň; winilasetatyň, izopreniň we beýleki birleşmeleriň polimerleşme hadysasynda hem synlamak bolýar. Basyş astyndaky polimerleşmänň esasy aýratynlygy – ol reaksiýanyň tizliginiň artmagy bilen emele gelýän polimeriň molekulýar massasy peselmeýär (peselýän däldir).

Radikal polimerleşmesinde polimerleriň molekulýar massasy

- Kinetiki zynjyryň uzynlygyna (*l*) we polimerleşmäniň ortaça san derejesine $\overline{P}_n$ baglydyr.

Radikal polimerleşmesinde kinetiki zynjyryň uzynlygy (*l*) bir sany aktiw merkeziň emele gelmegi üçin bolan monomer molekulasynyň ortaça sany bilen kesgitlenýär. Bu ulylygy, polimer zynjyryň ösüş tizliginiň

$$V_\theta = k_\theta[\mathrm{n}][\mathrm{M}] \quad (1)$$

üzülmek tizliginiň

$V_{üz}=k_{üz}[n]^2$ (2)

Bolan gatnaşygy esasynda tapmak bolar.

(1),(2) we (3) deňlemelerden. (5) deňleme radikal polimerleşmesi üçin örän möhüm häsiýetnamadyr.

Ortaça san polimerleşme derejesi $\overline{P}_n$, polimer molekulasyndaky monomer molekulalarynyň ortaça sanyny kesgitleýär we ol kinetiki zynjyryň uzynlygyna baglydyr.

Egerde ösýän zynjyryň üzülmegi, çelyşma reaksiýasy netijesinde amala aşyrylýan bolsa, onda ahyrky "jansyz polimer" kinetiki zynjyryň iki sany uzynlygyndan ybarat bolýar:

$\overline{P}_n=2l$ (6)

Zynjyryň üzülmegi disproporsionirleşme reaksiýasy esasynda geçse, onda kinetiki zynjyryň uzynlygy, ortaça polimerleşme derejesinde ekwiwalentdir:

$\overline{P}_n=l$ (7)

Polimeriň ortaça san molekulýar massasy

$\overline{M}_n=M_0\overline{P}_n$ (6)

Bu ýerde M_0 – monomeriň molekulýar massasy.

2. Ýokary öwrülişme derejesinde radikal polimerleşmesiniň aýratynlygy, "gel-effekt"

Radikal polimerleşmesiniň esasy aýratynlygy, monomerleriň polimere öwrülişmesiniň çuň stadiýasynda onuň öz-özünden tizleşmesidir.

Eger umumy düzgüne esaslansak, reaksiýanyň dowamlylygynyň artmagy bilen polimerleşmesiniň tizliginiň peselmegine garaşmak bolar, sebäbi, şeýle ýagdaýda monomeriň we inisiatoryň konsentrasiýalary hem peselýär. Ýöne, şeýle-de bolsa polimerizasiýanyň köp sanly reaksiýasy gapma-garşylykly häsiýete eýedir. Mysal üçin, reaksion sredada polimer emele geldigiçe, polimerizasiýanyň tizligi ýokarlanýar.

Benzoil perekisiniň inisiator hökmünde gatnaşmagynda, 50^0C metilmetakrilatyň benzol ergindäki dürli konsentrasiýasynyň polimerizasiýa prosentiniň öz-özünden tizleşmesi.

Egriçyzykdan görnüşi ýaly, metilmetakrilatyň 10%-li ergini adaty düzgüne boýun egýär.

Arassa monomeriň polimerleşmesinde – polimerleşme tizliginiň örän güýçli depgin bilen ýokarlanýandygyny synlamak bolýar. Polimerleşmesiniň şeýle häsiýetine "gel-effekti" diýilýär. Gel-effektiň peýda bolmagy, polimerleşme çuglaşdygyça üzülmek reaksiýasynyň tizlik hemişeliginiň peselmegi bilen baglanşyklydyr. Polimerleşme geçdigiçe reaksion sistemanyň şepbeşikligi ýokarlanýar (artýar) we zynjyryň üzülmek mümkinçiligi bolsa kem-kemden azalýar. Şeýlede bolsa, zynjyryň ösüş tizligi hem haýallaýar. Şoňa görä, bu effekt örän pes derejede duýulýar, sebäbi, ösüş tizliginiň hemişeligi k_θ, üzülmek tizliginiň hemişeliginden $k_{üz}$ 4-5 esse diýen ýaly pese düşýär.

Iki sany makroradikalyň özara täsirleşmegi netijesinde zynjyryň üzülmegi amala aşyrylýar. Zynjyryň ösüş prosesinde bolsa, br sany makroradikal bilen bir sany hem kiçiräk monomer molekulasy gatnaşýar. Şoňa görä, sistemanyň ýokary şepbeşikliginiň täsiri ilki

bilen zynjyryň ösüş prosesine bolman, eýsem onuň üzülmek prosesine bolýandyr.

Öz-özünden tizleşmek reaksiýasynyň häsiýeti, monomeriň tebigatyna, inisiirlemek prosesiniň tizligine we polimerleşmäniň geçiriliş şertlerine baglydyr.

Gel-effekti, ilkinji gezek XX asyryň 30-njy ýyllarynda, käbir winil monomerleriniň polimerleşme derňeleninde (ýüze çykýar) mälim bolupdyr.

Gel-effekti, reaksion sredanyň şepbeşikliginiň has çalt artmagy netijesinde, diffuziýa prosesiniň kynlaşmagy bilen şertlendirilýär. Ol bolsa, polimeriň molekulýar massasynyň has hem ýokarlanmagyna getirýär. Hakykatdan hem, ösýän radikalyň "ömrüni" uzaltmaklyk, reaksion garyndyda onuň konsentrasiýasynyň ýokarlanmagyna getirýär. Ol bolsa, öz gezeginde, belli wagt birliginde, radikala birleşýän monomer molekulalarynyň sanynyň artmagyna, ýagny polimerleşmäniň umumy tizliginiň ýokarlanmagyna getirýär. Şonuň bilen bir wagtda, makroradikalyň örän giç üzülmegi netijesinde polimerleşme derejesi hem artýar.

Sopolimerleşme (dürli monomeriň bilelikdäki polimerleşmesi)

1. Sopolimerleşme düzüminiň deňlemesi
2. Polimerleşme gçirmegiň usullary (polimerleşmegiň massada, erginde, gaty fazada, suspenziýada we emulsiýada geçirilişi) "ganly" polimerleşme.
1. Belli bolşy ýaly, polimerleşme boýunça polimer almak üçin, diňe bir dürli monomer gerek bolýar. Emma, polimerleşme prosesinde, iki we ondan hem köpüräk monomerleriň garyndysyny ulanmak bilen, dürli strukturadan ybarat bolan polimeri hem almak bolýandyr.

Şoňa görä, monomerleriň iki we ondan hem köpräk garyndysynyň bir wagtda polimerleşmegine sopolimerleşme diýilýär. Emele gelýär önüme bolsa sopolimer diýilýär.

Sopolimerleşme prosesini şeýle görnüşde aňlatmak bolar:

$$nM_1+nM_2 \longrightarrow \sim M_1\text{-}M_2\text{-}M_2\text{-}M_1\text{-}M_2\text{-}M_2\text{-}M_2\text{-}M_1\text{-}M_1\text{-}M_2\text{-}\ldots$$

Monomerleriň ikisi hem (özbaşdaklaýyn) baş-başdaklaýyn sopolimerleşmä gatnaşýar. Şoňa görä, olaryň polimerdäki mukdary – otnositel konsentrasiýalaryna we reaksiýa ukyplylyklaryna baglydyr.

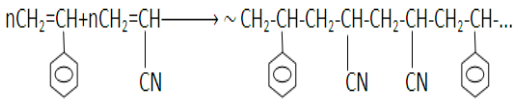
Şeýlelikde, emele gelýän sopolimer, splaw ýa-da iki gomopolimeriň garyndysy bolman, eýsem onuň her bir makromolekulasy monomeriň ikisiniň hem zwenosyny saklaýandygyny bellemek gerek. Şonuň ýaly hem, üç ýa-da ondan hem köpüräk monomerleriň garyndysyny bir wagtda sopolimerleşmedik bolýandyr. Polimerleşmäniň şeýle proseslerine adatça – köp komponentli sopolimerleşme diýilýär.

Sopolimerleriň köpüsiniň regulýar gurluşy ýokdur, olaryň molekulýar zynjyryndaky elementar zwenolary örän tertipsiz ýerleşendir. Şoňa görä, zynjyryň belli wagtda (periodiki) gaýtalanýan uçastogy ýokdyr. Sopolimerleşmäniň praktiki ähmiýeti ulydyr. Sebäbi, ol polimerleriň häsiýetlerini belli derejede üýtgeýändir. Mysal üçin, akrilonitrilden we winilhloridden alynýan sopolimer asetonda gowy ereýär.

$$nCH_2{=}CHCl + nCH_2{=}\underset{\underset{CN}{|}}{CH} \longrightarrow \sim CH_2\text{-}\underset{\underset{CN}{|}}{CH}\text{-}CH_2\text{-}\underset{\underset{CN}{|}}{CH}\text{-}CH_2\text{-}\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}\text{-}CH_2\text{-}\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}\text{-}CH_2\text{-}\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}\sim$$

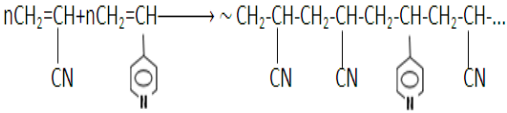
Emma poliakrilonitril we poliwinilhlorid polimerleri, diňe ýokary temperaturada gaýnaýan eredijilerde ýa-da örän seýrek tapylýan eredijilerde ereýärler.

Stirol bilen akrilonitriliň sopolmerleşmesi esasynda alynýan sopolimer has ýokary ugra durnuklylyk häsiýete eýe bolýar, şeýle hem ol, dürli eredijilere durnuklydyr.

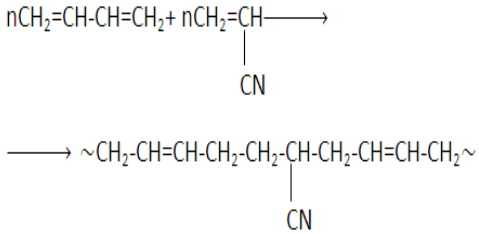


Poliakrilonitril polimerinden alynýan süýümler, häsiýeti boýunça ýüňe golaýdyr, ýöne olar örän ýaramaz boýag (reňk) alýarlar (boýalýarlar).

Akrilnitriliň winilpiridin bilen emele getirýän sopolimeri boýag maddalaryna meňzeşdir.

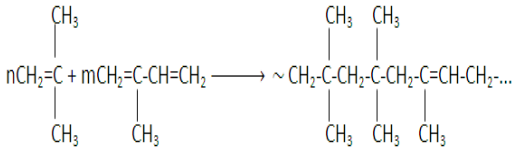


Sopolimerleşme metody sintetik kauçuklary öndürmekde senagatda örän giňden ulanylýar. Mysal üçin, butadiýen bilen akrilonitriliň sopolimerleşmegi netijesinde butadiýennitril kauçugy alynýar. Oňa SKN dýip at beryärler.



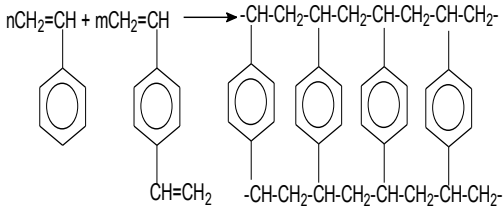
Şeýle kauçuk – ýaga we benzine durnuklydyr.

Şonuň ýaly hem, izobutilen bilen azyrak mukdardaky izopreniň sopolimerleşme esasynda butil kauçugy alynýar:



Bu kauçuk ýokary gazsyzdyrmaklyk (geçirmezlik) häsiýete eýedir.

Giňişleýin gurluşly polimerleri almakda hem sopolimerleşme metodynyň, örän uly ähmiýeti bardyr. Mysal üçin, azyral mukdarda diwinilbenzolyň gatnaşmagynda stiroldan giňişleýin gurluşly sopolimer alynýar.



Şeýlelikde, dürli häsiýetleri we gurluşlary bolan aýry-aýry sopolimerleri öndürmekde sopolimerleşme metodynyň ähmiýetiniň örän ulydygyna göz ýetirýäris. Tehnologiýa nuktaýy-nazaryndan hem, sopolimerleşme metodynyň ähmiýeti çäksizdir. Ol, öňünden belli bolan spesifik häsiýetli sopolimerleri öndürmekde hem, epesli derejede mümkinçilik döredýär.

a) **Sopolimerleriň düzümininň deňlemesi**

Dürli tipdäki monomerleriň sopolimerleşme reaksiýasyna bolan ukyplylygy dürli-dürlidir. Mysal üçin, monomerleriň sopolimerleşmä bolan otnositel meýilliligi, olaryň gomopolimerleşme tizligine garanyňdaky meýli bilen gabat gelmeýär.

Käbir monomerler, sopolimerleşme reaksiýasyna örän ukyply bolýarlar. Emma olaryň gomopolimerleşmä bolan ukyby örän pesdir. Beýleki bir monomerler olaryň tersine, sopolimerleşme ukyby örän peselip, gomopolimerleşmä bolan ukyby ýokarydyr. Şonuň ýaly, malein angidridi we fumar kislotasynyň efirleri gomopolimerleşme reaksiýasyna düýpden ukypsyz ýa-da örän az ukyply bolsalarda, olar radikal sopolimerleşmä örän aňsatlyk bilen gatnaşýarlar. Şoňa görä, sopolimeriň düzümini, monomeriň gomopolimerleşe tizligi bilen kesgitlemek bolmaýar. Sopolimerleşme prosesinde, ösýän zynjyryň

(ol – radikal karbonil iony ýa-da karbonion bolup biler) reaksiýa ukyplylygy umumy zynjyryň gurluşyna baglydyr.

Indi, iki sany – M_1 we M_2 monomerleriň sopolimerleşme reaksiýasyna seredeliň. Bu monomerleriň sopolimerleşmesi esasynda zynjyryň ujynda ösýän bölejikleriň iki tipi emele gelýär. Olaryň biri zynjyryň ösýän ujynda M_1 bölejigini, beýlekisi bolsa M_2 bölejigini saklaýandyr. Şeýlelikde, ösýän bölejikleriň bu tiplerini M_1^+ we M_2^+ ýaly görkezmek bolar. Bu ýerde ýyldyzjyk (inisiirlemegiň mehanizmine baglylykda) radikaly, karbonil iony ýa-da karboniony aňladýar.

Egerde, ösýän bölejikleriň reaksiýa ukyplylygy zwenonyň diňe konsentrasiýasyna bagly bolsa, onda zynjyryň ösüş reaksiýasynyň dört warianty bolup biler (emele geler):

M_1 we M_2 monomerleriň her biniň M_1^+ ýa-da M_2^+ zwenoly ujy bolan ösýän zynjyra birleşmegi mümkindir, ýagny:

$$M_1^* + M_1 \xrightarrow{k_{11}} M_1^*(1)$$

$$M_1^* + M_2 \xrightarrow{k_{12}} M_2^*(2)$$

$$M_2^* + M_1 \xrightarrow{k_{21}} M_1^*(3)$$

$$M_2^* + M_2 \xrightarrow{k_{22}} M_1^*(4)$$

Bu ýerde K_{11} – monomer zwenosy M_1^+ tamamlanýan ösýän zynjyryň M_1 monomer bilen reaksiýasynyň tizlik hemişeligi.

K_{12} – monomer zwenosy M_1^+ tamamlanýan ösýän zynjyryň M_2 monomer bilen reaksiýasynyň tizlik hemişeligi we ş.m.

Şol bir meňzeş monomerleriň birleşmegi netijesinde (1 we 4 reaksiýalar) aktiw merkeziň ösmegine gomoösüş diýilýär; dürli monomerleriň (2 we 3 reaksiýalar) birleşmegi esasynda aktiw merkeziň ösmegine bolsa atanaklaýyn ösüş diýilýär. Şeýlelikde, M_1 monomeri (1) we (3) reaksiýalarda harçlanýan bolsa, M_2 monomeri (2) we (4) reaksiýalarda harçlanýandyr. Şoňa görä, monomerleriň ikisiniň hem harçlanmak tizligi sopolimerleşme reaksiýasyna girmek tizlikleri bilen gabat gelýär we olar şeýle deňlemeler bilen kesgitlenilýär:

$$\frac{d[M_1]}{dt} = k_{11}[M_1^*][M_1] + k_{12}[M_2^*][M_1] \quad (5)$$

$$\frac{d[M_2]}{dt} = k_{12}[M_1^*][M_2] + k_{22}[M_2^*][M_2] \quad (6)$$

(5) deňlemäni (6) deňlemä bölüp monomerleriň sopolimere giriş tizliginiň gatnaşygyny alarys, ýagny, sopolimeriň düzümini şeýle deňleme bilen aňlatmak bolar:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{k_{11}[M_1^*][M_1] + k_{12}[M_2^*][M_1]}{k_{12}[M_1^*][M_2] + k_{22}[M_2^*][M_2]} \quad (7)$$

Eger M_1^+ we M_2^+ bölejikleriň özara öwrülişmeleriniň tizligi bir meňzeş bolsa, onda olaryň konsentrasiýa hemişelik bolup galýar. Başga bir söz bilen aýdanyňda (2) we (3) reaksiýalar deňdir:

$$k_{21}[M_2^*][M_1] = k_{12}[M_1^*][M_2] \quad (8)$$

(8) deňlemäni üýtgetmek mümkindir we ony (7) deňleme bilen birikdirip şeýle deňlemäni alýarlar:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{\frac{k_{11}k_{12}[M_2^*][M_1]^2}{k_{12}[M_2]} + k_{21}[M_2^*][M_1]}{k_{12}[M_1^*][M_2] + k_{22}[M_2^*][M_2]} \quad (9)$$

(9) deňlemäniň sag tarapyndaky sanawjysyny we maýdalowjysyny $k_{12}[M_1^*][M_2]$ bölüp we alynan aňlatmanyň bahasyny r_1 we r_2 çalşyryp ($\frac{k_{11}}{k_{12}} = r_1$ we $\frac{k_{22}}{k_{21}} = r_2$) iň soňunda şeýle deňlemäni alarys:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1](r_1[M_1]+[M_2])}{[M_2][M_1]+r_2[M_2]} \quad (10)$$

Şeýlelikde, (10) deňleme, sopolimerleşme deňlemesi ýa-da sopolimeriň deňlemesi hökmünde bellidir.

Sopolimeriň düzümi – bu sopolimerdäki iki sany monomer zwenosynyň molýar gatnaşygydyr:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]}$$

Bu gatnaşyk (10) deňlemede monomerleriň ikisiniň hem başdaky garyndysynyň konsentrasiýasy $[M_1]$ we $[M_2]$ we sopolimerleşmäniň konstantasy diýip atlandyrylýan parametrleri r_1 we r_2 ýaly aňladylandyr.

2. **Polimerleşme geçirmeriň usullary.**
   Häzirki döwürde polimerleşme geçirmegiň dürli usullary bellidir:
   1) Massadaky polimerleşme
   2) Ergindäki polimerleşme
   3) Emulsiýa polimerleşmesi we beýlekiler

1) **Massadaky polimerleşme**
   Eredijiniň gatnaşmazlygynda, monomeriň kondensirlenen fazadan polimerleşmegine massadaky polimerleşme diýilýär. Polimerleşme netijesinde, reaksiýa geçirilýän gaplaryň formasynda blok şekilli bütewi gaty massa emele gelýär. Şoňa görä, oňa blok polimerleşme hem diýilýär. Adatça massadaky polimerleşme prosesi organiki inisiatorlaryň gatnaşmagynda

geçirilýär. Bu metod boýunça, SSSR-de ilkinji gezek sintetik natri-butadiýen kauçugynyň senagat ödürilişi ýola goýuldy (S.S.Lebedewiň metody). Bu usul boýunça, stiroldan we metilmetakrilatdan dury organiki çüýşeleri öndürýärler.

Massadaky polimerleşmäniň esasy ýetmezçiligi, ol, monomer polimerleşdigiçe reaksion sredanyň şepbeşikligi artyp, ýylylygyň çykmagyna päsgelçilik döredýär. Ol bolsa, sredanyň dürli nokatlarynda polimerleşmäniň dürli temperaturalarda geçmegine getirýär. Şeýlelikde, dürl molekulýar massaly polimer emele gelýär. Şoňa görä, massadaky polimerleşmäni az göwrümde we pes tizlikde geçirilýärler. Şonuň üçin, häzirki döwürde bu usulyň ulanylşy örän çäklidir.

2) Ergindäki polimerleşme

Bu polimerleşme iki usulda geçirilýär: a) "Lak" usuly boýunça. Bu usulda sreda hökmünde monomeri we polimeri eredýän erediji ulanylýar. Eredijide alynan polimer ergini – şeýle görnüşde "lak" hökmünde ulanylýar; ýa-da erediji bugardyp polimer goçdürilýär. b) ikinji usul boýunça, polimerleşme suwuklykda geçirilýär. Ol suwuklykda monomer ereýär, emma polimer eremeýär. Şeýlelikde, polimer emele geldigiçe, ol gaty halynda çökündä öwrülýär. Emele gelen polimeri suwuklyk sredasyndan süzmek arkaly ýygnaýarlar. Ergindäki polimerleşmäniň temperaturasyny sazlamak, massadaky polimerleşmä garanyňda has ýeňildir (aňsatdyr). Ýöne, monomer azaldygyça pes molekulýar massaly polimer alynýar.

3) Emulsiýa polimerleşmesi

Emulsiýadaky polimerleşme, sintetiki polimerleri almagyň iň giňden ýaýran senagat usulydyr. Bu usulda monomer suwuklykda emulgirlenýär. Şoňa görä, monomer we polimer eremeýär. Şeýle suwuklyk hökmünde arassalanan suw ulanylýar we onda 30-60% monomer saklaýan emulsiýa taýýarlanylýar. Emulsiýanyň durnuklylygyny ýokarlandyrmak üçin bolsa, oňa emulgator goşulýar.

Emulgator hökmünde bolsa, köplenç halatlarda sabyn (ýagny, aşgar metallarynyň oleatlary, palmitatlary we lauratlary) ulanylýar, şeýle hem, aromatik sulfokislotalaryň natriý duzlary peýdalanylýar (Mysal üçin, diizobutilnaftalinmonosulfokislotasy).

Emulsiýa polimerleşmesi otnositel pes temperaturada ýokary tizlik bilen geçýär, ol bolsa, ýokary molekulýar polimerleriň emele gelmegine getirýär.

Polimerleşmäniň bu usuly, suw sredasynda polimeriň iň owunjak bölejiklerini, ýagny sintetiki lateksleri almaklyga mümkinçilik döredýär. Lateksler bolsa, kleýonkalary, emeli teletinleri we beýleki önümleri öndürmekde aralyk material bolup hyzmat edýär.

Ion polimerleşme

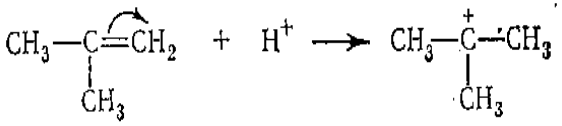
1. Kation polimerleşmesi:
   a) Kation polimerleşmäniň katalizatorlary we bileleşenkatalizatorlary;
   b) Kation polimerleşmesinde zynjyryň ösüşi we ony çäklendirmek.
2. Anion polimerleşmesi:
   a) Anion polimerleşmesiniň katalizatorlary;
   b) Anion polimerleşmesinde inisiirlemek, zynjyryň ösüşi we ony çäklendirmek prosesleri.
3. Koordinasion-ion polimerleşmesi:
   a) Gomogen we geterogen katalizatorlaryň gatnaşmagynda koordinasion-ion polimerleşmesi;
   b) Stereoregulýar polimerleriň sintezi;
   c) Sikleýin monomerlerden ion polimerleşmesi boýunça alynýan polimerlere mysallar.

1. Ion polimerleşmesi, katalizatorlaryň gatnaşmagynda geçýär we ol katalizatorlar inisiatorlaryň tersine polimerleşme hadysasynda harçlanmaýar we polimeriň düzümine hem girmeýär. Ion polimerleşmesi, esasan karbon ionyň ýa-da karbanionyň emele gelmegi we soňra zynjyra (+) ýa-da (-)

zarýadlaryň geçirilmegi netijesinde amala aşyrylýar. Şoňa görä, ion polimerleşmesi, zynjyra jübütleşmegik elektronlaryň geçirilmegi esasynda amala aşyrylýan radikal polimerleşmesinden tapawutlanýandyr. Ion polimerleşmesiniň esasy aýratynlygy, pes temperaturada reaksiýanyň örän ýokary tizlikde geçmegidir. Ol bolsa, aktiw merkeziň emele gelmek prosesinde aktiwleşme energiýanyň pesligi bilen şertleşdirilýär. Ion polimerleşmesi erginde geçirilýär, kä halatlarda bolsa -50^{0}C den -130^{0}C temperaturada hem geçirilýär. Katalizatoryň häsiýetine we ösýän zynjyryňň ahyryndaky atomyň zarýadyna baglylykda - ion polimerleşmesini kation we anion polimerleşmeleri ýaly tapawutlandyrýarlar.

Kation polimerleşmesi

Kation polimerleşmesi, esasan kislotalaryň we Fridel-Kraftsyň katalizatorlarynyň ($AlCl_3$, BF_3, $TiCl_4$, $SnCl_4$) gatnaşmagynda geçýär. Bu katalizatorlar, monomerleri birleşip karbon iony emele getirýän elektronoakseptorlardyr. Shemada bu prosesi şeýle aňlatmak bolar:



Emele gelen karbon ionyň monomer molekulasy bilen mundan bu ýana özara täsirleşmegi bolsa zynjyryň ösmegine getirýär, şeýle hem reaksiýa prosesinde molekulýar massasy ýokarlanýan ösýän zynjyryň hut özi kation bolup hyzmat edýär.

Zynjyryň ösüş reaksiýasy, položitel zarýadyň zynjyra geçirilmegi netijesinde amala aşyrylýan bolsa, onuň üzülmek reaksiýasy, protonyň goparylmagy bilen baglydyr.

Kation polimerleşmesinde aktiw merkeziň döremegi bir sany uglerod atomynyň elektronyny ýitirmegi we karbon ionyň gelmegi bilen baglydyr

$$MeHal_n + HA \rightleftarrows H^+[AMeHal_n]^- \xrightarrow{+CH_2=CHR} CH_3-\overset{+}{C}HR\ \overline{A}MeHal_n$$

Ozal bellenilşi ýaly, kation polimerleşmesi üçin iň möhüm we praktiki taýdan giňden ulanylýan katalizatorlary hyzmat edýär. Ýöne, köplenç ýagdaýlarda bu katalizatorlaryň polimerleşmä gatnaşmagy üçin protonlaryň donory bolan (suw, käbir kislotalar) – sokatalizatorlar gerek bolar. Mysal üçin, izobutilen çyglyk bolmasa dörthlorly galaýynyň ($SnCl_4$) täsiri esasynda polimerleşýär. Emma ol çygly howa bilen birleşip polimerleşmäni tizleşdirýär. Şeýle reaksiýalarda, suw sokatalizatoryň rolyny ýerine ýetirýär.

Sokatalizator, katalizator molekulasy bilen özara täsirleşip kompleks emele getirýär: $R-Cl + SnCl_4 \rightarrow R^+[SnCl_5]^-$

Şeýle kompleks monomerleri protonlaşdyryp aktiw merkezi – karbonil iony emele getirýär:

$$CH_2=CHR + HA \rightleftarrows \begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CHR \end{matrix} \rightarrow HA \xrightarrow{+MeHal_n} CH_3-\overset{+}{C}HR\ \overline{A}MeHal_n$$

Zynjyryň ösüşi, monomer molekulasynyň karboniýa ionyna birleşip, soňraky regenerirlenmeginden ybaratdyr.

Aktiw merkezi garşylykly ionynyň (protiwion) monomer, erediji we polimer bilen özara täsirleşmegi netijesinde zynjyryň ösüşini çäklendirmek bolar. Garşylykly ion bilen reaksiýa iki tipde bolup biler. Birinjiden, makroionlaryň kinetiki hereketjeňligi peseldileninde (azaldylanynda) katalitiki kompleksiň regenerirlenmegi bilen ion jübütleriniň üýtgedip gurnalmagy mümkindir:

$$2Al(C_2H_5)_3 + H_2O \xrightarrow{-C_2H_6} (C_2H_5)_2Al-O-Al(C_2H_5)_2 \xrightarrow{+HOH}$$
$$\rightarrow H^+[(C_2H_5)_2Al-O-Al(C_2H_5)_2OH]^-$$

Ikinjiden, sokatalizator ösýän zynjyr bilen reagirleşip kowalent baglanşygyny emele getirýär. Bu reaksiýa hem katalizatoryň regenerirlenmegi netijesinde amala aşyrylýar.

Molekulýar zynjyryň üzülmegi katalizatory zynjyrdan monomere geçirmegi netijesinde amala aşyrylýar. Ol bolsa polimer makromolekulasynyň ujynda doýgun däl gruppanyň emele gelmegine getirýär:

$$CH_3-CHR(-CH_2-CHR-)_{x-1}CH_2-\overset{+}{C}HR \xrightarrow{+CH_2=CHR}$$
$$\overline{A}MeHal_n$$
$$\rightarrow CH_3-CHR(-CH_2-CHR-)_xCH_2-\overset{+}{C}HR$$
$$\overline{A}MeHal_n$$

Şeýlelikde, kinetiki zynjyr üzülmeýär, çünki inisiirleýji ion jübüti regenerirlenýär we (her bir ýekebara) kompleks katalizator-sokatalizator, köp sanly makromolekulany emele getirýär.

Reaksiýa goşulýan sokatalizatoryň mukdary katalizator bilen stehiometrik gatnaşykdan ýokary bolmadyk ýagdaýynda, polimerleşmäniň tizligi ýokarlanýar we polimeriň molekulýar massasyny peseldýär. Sokatalizatoryň mukdarynyň, katalizator bilen gatnaşygyny has ýokary derejede artdyrmaklygyň hem, polimerleşmäniň tizligine hiç hili täsiri ýokdyr. Bu bolsa, sokatalizatoryň katalizator bilen baglanşyp bilýän belli mukdardaky molekulasynyň reaksiýa gatnaşýandygyny aňladýar.

Sokatalizatoryň roly gurşawyň häsiýetine baglydyr. Polýar eredijilerde, hlorly wodorod polimerleşme prosesinde tizleşdirýär. Sebäbi, emele gelýän kompleks, katalizator bilen dissosiirlenip polimerleşmäni oýandyrýan H^+ ionlaryny emele getirýär. Polýar däl eredijilerde, mysal üçin, dörthlorly uglerodda (dipol pursaty nol deň) kompleksiň disssiasiýasy örän azdyr we HCl bolsa diňe katalizatory baglanyşdyryp polimerleşmäniň tizligini peseldýär.

Kation polimerleşmesiniň käbir ýagdaýlary üçin, zynjyryň üzülmeginiň monomolekulýar mehanizmi ýeterlik derejede anyklanyldy. Mysal üçin, $SnCl_4$ gatnaşmagynda stirolyň polimerleşmesi eksperiment üsti bilen doly kesgitlenildi, ýagny polimerleşmäniň tizligi, katalizatoryň konsentrasiýasyny göni proporsionaldyr, polimeriň ortaça polimerleşme derejesi bolsa, katalizatoryň konsentrasiýasyna bagly däldir we ol monomeriň konsentrasiýasyna göni proporsionaldyr.

Stasionar ýagdaýyň prinsipinden peýdalanyp, polimerleşmäniň ortaça polimerleşme derejesine we reaksiýanyň umumy tizliginiň katalizatoryň konsentrasiýasyna baglylygyny tapmak bolar. Ýagny, polimerleşmäniň ortaça polimerleşme derejesi, monomeriň konsentrasiýasyna göni proporsionaldyr we katalizatoryü konsentrasiýasyna bagly däldir. Monomer konsentrasiýasynyň [M] – ululygy hemişelik diýilen şert bilen alynsa deňleme şeýle görnüşde geler, ýagny kation polimerleşmesiniň umumy tizligi, katalizatoryň konsentrasiýasyna göni proporsionaldyr.

Kation polimerleşmesiniň tizligi (her bir ion reaksiýasynda bolşy ýaly) sredanyň polýarlygyna hem baglydyr. Sredanyň polýarlygy näçe ýokary bolsa, polimerleşmäniň tizligi we polimeriň molekulýar massasy hem şonça ýokarydyr.

2. Anion polimerleşmesi

Bu metod boýunça köp sanly dürli görnüşdäki monomerleri polimerleşdirýärler. Anion mehanizmi boýunça iň aňsat polimerleşýän monomerlere – predel däl birleşmeleriň diýen we winil hatarlarynyň elektronoakseptor çalyşyjylaryny (-COOR, -CN, $-C_6H_5$ we başgalar) saklaýan monomerler degişlidir. Şeýle hem anion polimerleşmesine karbonil saklaýan birleşmeler, geterosiklli monomerler (oksidler, laktonlar, siloksanlar we ş.m.) ukyplydyr.

Elektropoložitel çalşyryjyly monomerler örän kynlyk bilen polimerleşýärler. Etilen, diňe belli şertlerde anion mehanizmi boýunça polimerleşýär. Beýleki olefinler, ýönekeý we çylşyrymly

efirler, anion mehanizmi boýunça düýpden polimerleşýärler. Anion polimerleşmesi reaksiýasyna otnositel aktiwliligi boýunça has giňden ulanylýan monomerleri hatarda şeýle ýerleşdirmek bolar: akrilonitril > metilmetakrilat>stirol>butadiýen>α-metilstirol. Anion polimerleşmesiniň katalizatorlary bolup – aşgar metallary, metaloorganiki birleşmeleri, poliwalentli metallaryň oksidleri, ýagny elektrodonor reagentleri hyzmat edýärler. Monomer molekulasy katalizator bilen özara täsirleşmegi netijesinde karbanion emele getirýär. Monomerleriň metaloorganiki birleşmeler bilen özara täsirleşmegi netijesinde karbanionlaryň emele gelişini şeýle görkezmek bolar:

$$NaNH_2 \rightleftharpoons Na^+ + NH_2^- \xrightarrow{+CH_2=CHR'} NH_2CH_2-\overset{Na^+}{\overset{|}{C}}HR'$$

$$R^-Me^+ \rightleftharpoons R^- + Me^+ \xrightarrow{+CH_2=CHR'} R-CH_2-\overset{Me^+}{\overset{|}{C}}HR'$$

Zynjyryň ösüş prosesi otrisatel zarýadyň zynjyra geçirilmegi netijesinde amala aşyrylýar. Zynjyryň üzülmegi bolsa, protonyň birleşmegi bilen geçýär.

Inisiirlemek (aktiw merkeziň döremegi). Ion polimerleşmesinde aktiw merkeziň döremegi, katalizatoryň tebigatyna, sredanyň häsiýetine, temperaturasynda baglylykda dürli mehanizmler boýunça amala aşyrylýar. Anion polimerleşmesinde inisiirlemek prosesi – inisiatorlaryň molekulasyny erkin aniony monomer molekulasyna birleşdirmek arkaly, ýa-da inisiirleýji anion-radikaldan ýa-da metaldan elektrony monomere geçirmek netijesinde amala aşyrylýar.

Erkin anion (monomer molekulasynda) birleşdirmek mehanizmi boýunça inisiirlemek – ol aşgar metallaryň ergininde ýa-da suwuk ammiakdaky metallaryň amidinde monomerleri polimerleşme geçirleninde amala aşyrylýar.

$$NH_2(-CH_2-CHR'-)_{x-1}CH_2-\underset{Na^+}{\bar{C}}HR' \xrightarrow{+CH_2=CHR'} NH_2(-CH_2-CHR'-)_xCH_2-\underset{Na^+}{\bar{C}}HR'$$

$$R(-CH_2-CHR'-)_{x-1}CH_2-\underset{Me^+}{\bar{C}}HR' \xrightarrow{+CH_2=CHR'} R(-CH_2-CHR'-)_xCH_2-\underset{Me^+}{\bar{C}}HR'$$

2) Inisiiatorlardan elektrony monomere geçirmek ýoly bilen inisiirlemek.

Bu gowşak sredada aşgar metallaryny peýdalanmak arkaly amala aşyrylýar. Mysal üçin, natri butadiýen kauçugynyň polimerleşme reaksiýasy gaz görnüşdäki ýa-da suwuk halyndaky butadiýen sredasynda geçýär. Şeýlelikde, inisiirlemegiň ilkinji stadiýasy, monomeriň enion radikalynyň emele gelmegidir. Şeýle anion-radikallaryň iki molekulasynyň erkin radikal uçlarynyň özara täsirleşmegi netijesinde polimerleşmäniň aktiw merkezi bolan – bianion emele gelýär. Bu reaksiýa hem, edil rekombinasiýa reaksiýasy ýaly otnositel pes temperaturada we polýar däl sredada geçýär.

$$H_2N(-CH_2-CHR'-)_xCH_2-\bar{C}HR'\overset{+}{Na} + \boxed{H}NH_2 \rightarrow$$

$$\rightarrow H_2N(-CH_2-CHR'-)_xCH_2-CH_2R' + NaNH_2$$

Winil monomerleriniň polimerleşmesinde – anion-radikaly aşgar metallarynyň gatnaşmagynda monomeriň iki molekulasynyň birleşmegi netijesinde emele gelýär. Ion polimerleşmesiniň mehanizmini predel däl birleşmeleriň suwuk ammiak sredasyndaky Kaliý amidiniň gatnaşmagynda polimerleşme reaksiýasynda aýdyň görmek bolar. Görnüşi ýaly, makroradikal zynjyrynyň üzülmegi, karbanion bilen ammiagyň özara täsirlemeginde, ammiak protony

birleşip, amid iony NH_2 gaýtadan döreýär. Aşgar metallarynyň metalloorganiki birleşmeleriniň (trifenil-metilnatri, butilliti, etilnatri, butilnatri we beýlekiler) gatnaşmagynda polimerleşmesiniň geçişi başgaçadyr. Bu ýagdaýdada, metaloorganiki birleşmeleriň monomere birleşmegi esasynda aktiw merkez emele gelýär. Soňra polýarlaşan metal-uglerod baglanşygyna monomeri ornaşdyrmak bilen zynjyryň ösüşi amala aşyrylýar.

Anion polimerleşmesinde zynjyryň ösüşi karbanionyň ýa-da ion jübütiniň gatnaşmagynda ösýän makromolekulanyň ahyrky gruppasy ýokary aktiwligi we durnuklylygy ýüze çykarýar. Şoňa görä, anion polimerleşmesinde, zynjyry üzmäge ukyply protonlaryň donory bolan garyndylar bolmasa, köplenç halatlarda monomer doly tamam bolýança polimerleşme dowam edýär. Şeýle ýagdaýda makromolekulasynda aktiw merkezi bolan we polimerleşmesini inisiirlemäge ukyply polimerler emele gelýär. Bu polimerlere "janly" polimerler diýilýär. Şeýle polimerler monomer goşulsa, onuň molekulýar molekulasy ýene-de ýokarlanýar. Şoňa görä, anion polimerleşmesinde zynjyryň ösbaşdak üsülmesi bolmaýar.

Bölüm 4. Monolefinleriň polimerleri, bileleşen polimerleri (sopolimeri) we olaryň önümleri

Polimerleriň çig mal çeşmeleri.

Häzirki wagtda, polimerleri öndürmekde esasy nebit-himiýa çig mallary bolup, nebitiň-ugurdaş we tebigy gazlary, şeýle hem nebiti gaýtadan işlenilende emele gelýän gazlar ýaly uglewodorod gazlarynyň dürli çeşmeleri hyzmat edýär. Mysal üçin: Metan, etan, propan, butan we pentan ýaly parafinlere degişli uglewodorodlar esasan tebigy we ugurdaş gazlara duş gelýärler. Şeýle hem olar, nebiti, kömüri we beýleki gazylyp alynýan ýangyçlary gaýtadan işleneninde termiki we kataliki hadysalarda emele gelýärler.

Etilen, propilen, butilen ýaly olefinlere gedişli uglewodorodlar, nebiti gaýtadan işleneninde termiki we kataliki hadysalarda emele gelýärler,

şeýle hem olar, parafin toparyna degişli uglewodorod gazlaryny piroliz we degidrilemek esasynda alynýar.

Diolefinlere degişli butadiýen we izopreniň örän uly praktiki ähmiýeti bardyr. Olar, parafinleri we olefinleri degidrirlemek arkaly alynýar.

Polietilen $[-CH_2-CH_2-]_n$.

Polietilenn etilen gazyndan polimerleşme esasynda alynýar. 1873-nji ýylda A.M.Butlerow ilkinji gezek etileniň polimerleşmesini öwrenýär. Soň 1884-nji ýylda rus himigi G.G.Gustawson katalizator hökmünde bromly alýumini ulanmak bilen bu işi amala aşyrýar. Ýöne, etilenden alynan önüm pes molekulýar massaly suwuk halyndaky madda bolýar.

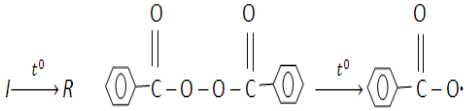
Diňe 1933-36 ýyllarda sowet alymy A.I.Dinsese we iňlis derňewçileri Fosetta we Jibsona, tejribäni 1000 at. Basyşda, 200^0C temperaturada geçirmek arkaly gaty görnüşindäki ýokary molekulýar etilen polimerini almaklyk başartdy. Şeýlelikde, 1938-41-nji ýyllarda Angliýada polietileni öndürmeklik senagat masştabynda ýola goýuldy. Soňra Germaniýada, ABŞ we SSSR- de öndürilip başlandy.

Polietileniň sintezi, perekisi tipli (wodorodyň perekisi, benzoil perekisi we ş.m.) inisiatorlaryň gatnaşmagynda radikal polimerleşme mehanizmi boýunça amala aşyrylýar.

$nCH_2=CH_2 \longrightarrow \sim CH_2-CH_2-\ CH_2-CH_2-...$ Polimerleşme hadysasy üç tapgyrda amala aşyrylýar.

1) Inisiirlemek (reaksion sredada reaksion zynjyry başlamaga ukyply aktiw bölejikleri (erkin radikallary) döretmek. Erkin radikallar – reaksiýanyň haýsydyr bir komponentiniň molekulasy özüne şöhle kwantyny siňdirip dissosirlenmegi, ýa-da ýörite fotoinisiatorlaryň goşulmagy netijesinde emele gelýär. Şeýle hem,

durnuksyz perekis tipli maddalary gyzdyrmak bilen hem erkin radikallar alynýar.

1) 
2) Polimer zynjyryň ösmegi
3) Zynjyryň üzülmegi (ýa-da reaksiýany ösüş hadysasynyň soňlanmagy.

Bu hadysada iki sany ösýän makroradikalyň ujyndaky uglerod atomlarynyň jübütleşmedik elektronlary birleşýär.

$R\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}.....\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}.....\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}R$ Şeýlelikde taýýar polietilen emele gelýär. Polimeriň iki ujyndaky perekis radikallaryny gidroliz arkasy aýrylýar.

Polietilen otag temperaturasynda hiç bir eredijide eremeýär. Ýöne 70^0C gyzgynlykda CCl_4, üçhlor etilende (C_2HCl_3), toluolda, ksilolda ilki çişýär, soňra ereýär. Ol, himiki maddalara we suwa durnuklydyr. Ony ýokary derejede fiziko-mehaniki dielektrik görkezijili bardyr. Şoňa görä, polietilen elektroizolýasion materialy hökmünde, radiotehnikada, telewizion apparatlarynda, şeýle hem himiýa senagatynda posa garşy (antikorrozion) örtük materiallary hökmünde ulanylar. Mundan başga-da gap-gaçlary, plýonkalary ýasamakda peýdalanylýar we berklik üçin, matalara, kagyza we agaçlara siňdirilýär.

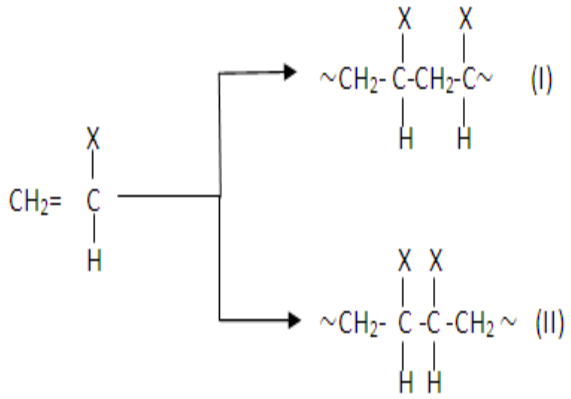
Polipropilen $[\text{-}CH_2\text{-}CH(CH_3)\text{-}]_n$,

Polimerizasiýa metody esasynda Sigler-Nattanyň ýörite streospesifik katalizatorynyň ($Al(C_2H_5)_3$ we $TiCl_3$) gatnaşmagynda propilenden stereoregulýar gurluşly ýokary molekulýar polipropilen alynýar.

Polimer zynjyrynda monomer ülüşleri dürli görnüşdäki giňişleýin konfigurasiýany eýeleýärler.

Egerde polimerleşme hadysasynda, zynjyrda makromolekulanyň gurnalmagynda mümkin bolan bir näçe konfigurasýanyň yzygiderliliklerindäki monomer ülüşleriniň diňe bir konfigurasiýasy gaýtalanýan bolsa, ýa-da bir näçe konfigurasiýa belli bir düzgün (kanun) boýunça gezekleşýän bolsa, onda oňa stereospesifik polimerleşme diýilýär. Şoňa görä, stereospesifik polimerleşme netijesinde emele gelen polimere stereoregulýar polimer diýilýär

Mysal üçin, CH_2=CHX ýa-da CH_2=CHY tipindäki monomerler polimerleşeninde, goňşy monomer ülüşleri bilen "baş-guruga" (I) ýa-da "baş-başa" (II) ýagdaýynda birleşýärler.



Ýöne, winil monomerleriniň köpüsiniň "baş-başa" ýagdaýynda birleşmegi üçin, her halda bolsa ýokary aktiwleşen barýeri eňip geçmegi gerekdir. Şoňa görä, olaryň has ähtibarly birleşmeleri "baş-guruga" ýagdaýynda bolýar.

Stereoregulýar polipropilen gatykristallik maddadyr.

Polipropileniň ýokary fiziko-mehaniki we dielektrik görkezijisi bardyr. Molekulýar massasy 60000-200000 barabardyr, eremek

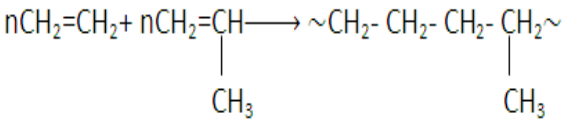
temperaturasy 164-170^{0}C. Ol, kislotalaryň, esaslaryň we ýaglaryň täsirine ýokary temperaturada hem durnuklydyr. Polipropilen, esasan plýonkalary öndürmekde, gap-gaçlary, örtük materiallaryny, turbalary, radiopriýomniklaryň, sowadyjylaryň detallaryny öndürmekde giňden ulanylýar. Polipropilenden öndürilýän süýümler berkligi boýunça ähli tebigy we sintetik süýümlerden üstün çykýar.

Etileniň we propileniň bileleşen polimeri

Polietileniň ýokary himiki durnuklylygynyň dielektrik häsiýeti bilen utgaşykly jemlenýändigi üçin, ony elektrokaelleriň we elektrik simleriniň izolýatory hökmünde ulanylýarlar. Ýöne, şeýle maksatlar üçin ulanylýan polietileniň ýokary maýyşgaklygy we az derejeli sürtülmesi derwaýysdyr. Şoňa görä, polietileniň kristallaşmak derejesini peseltmek arkaly, onuň maýyşgaklygyny ýokarlandyrmak bolýar. Etileniň az mukdardaky propilen bilen bilelikde polimerlerleşmegi netijesinde alynýan bileleşen polimeriň (sopolimeriň) kristallaşmak derejesini islendik ýagdaýda sazlamak bolýar.

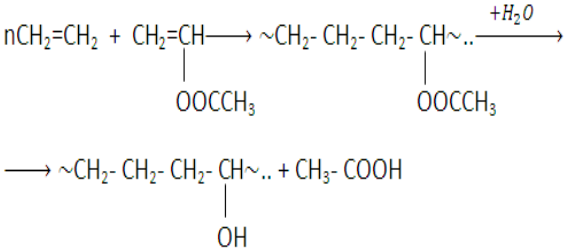
Polietileniň kristallaşmak derejesini 95%-den 62%-e çenli peseltmek üçin (sopolimere) birleşmek polimere 16% mol propileni goşmak ýeterlikdir. Eger-de bileleşen polimeriň düzüminde 25% mol propilen goşulsa, onda, ol doly suratda amorf halyna geçýär.

Etileniň propilen bilen bileleşen polimerleşme reaksiýasy, ion polimerleşmesiniň mehanizmi boýunça geçýär.



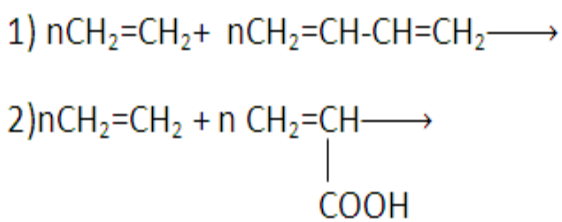
Propilen bilen az mukdardaky etileniň bilelikde polimerleşmegi netijesinde emele gelýän sopolimeriň aýaza çydamlylygy artýar, çüýşelenmek temperaturasy bolsa peselýär.

Etilen winil asetat bilen bilelikde polimerleşip, soňra hem gidrolizlenip etileniň winil spirti bilen bileleşen polimerini emele getirýär:



Şeýle bileleşen polimerden ýasalan plýonkalaryň we ýüplükleriň berkligi polietileniňkä garanyňda has berkdir we gigroskopik häsiýetleridir. Şoňa görä, olar has aňsat boýalýarlar.

Etilen, α-butilen, akril kisotasy ýaly beýleki monoolefinler bilen hem bileleşen polimerleri emele getirmäge ukyplydyr.



Polistirol $[-CH_2-CH-]_n$

Polistirolyň senagatda öndürilişi 1930 ýylda amala aşyryldy. Häzirki wagtda polistirolyň umumy peýdalanylyşy, penopolistirol, urga çydamly polistirol we birnäçe bileleşen polimerleri ödürýär.

Stirol polistiroly öndürmekde başlangyç çig mal bolup hyzmat edýär. Ol, öz bölüşli ysly, reňksiz, dury suwuklykdyr. Gaýnamak

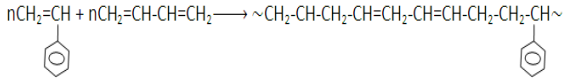
temperaturasy 140^0C. Stirol zäherli maddadyr, şoňa görä, ony polimerleşdirileninde reaksiýa ahyryna çenli dowam etmeli, alynan polimer zähersizlenýär.

Polistirol, radikal polimerleşme esasynda blok ýa-da emulsion metody boýunça, perekis inisiatorlarynyň gatnaşmagynda alynýar. Reaksiýanyň shemasy massasy 70000-200000 we 6mln barabardyr.

Ol, aromatik uglewodordlarda ereýär, kislotanyň, aşgaryň suwuň, spirtiň täsirine durnuklydyr, ýöne mehaniki taýdan berkligi, gyzgyna durnuklylygy beýlekilere görä pesiräkdir.

Polistirol esasan elektrik izolýatory hökmünde aýratyn hem ýokary ýygyllykly gurallarda, radiomehanikada ulanylýar.

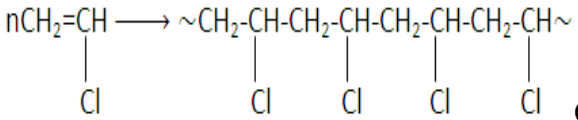
Stirolyň butadiýen bilen bileleşen polimeri senagatda sintetiki kauçugy öndürmekde ulanylýar.



Poliwinilhlorid $[-CH_2-\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}-]_n$

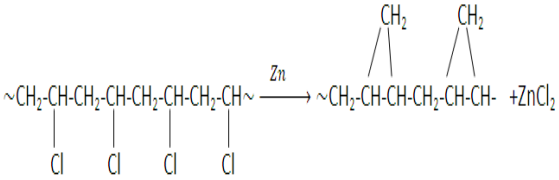
Ýokary molekulýar uglewodorodlaryň arasynda poliwinilhlorid, poliwinildenhlorid we politetraftoretilen ýaly polimerleriň uly ähmiýeti bardyr.

Himiki we struktura analizleriniň maglumatyna görä, poliwinilhloridiň molekulasyndaky hlor atomlary 1,3-ýagdaýyn ýerleşendir.

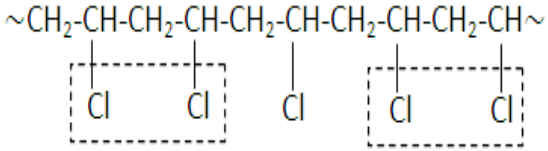


Ony, poliwinilhloridiň dioksandaky gowşak erginini sinkiň gatnaşmagynda gyzdyrylanynda,

ondan iki atom hloryň goparylmagy netijesinde metilensiklopropan ülüşleriniň emele gelýändigi bilen subut edýärler.



Şeýle, siklleýin strukturanyň emele gelmegi 1,3-galogençalşyjyly uglewodorodlar üçin mahsusdyr. Sink, poliwinilhloridiň diňe 84-87% hloryny goparyp bilýär. Ony, hlor atomlary jübütleýin goparlanynda, käbirleriniň çetde galýandygy bilen düşündirilýär:



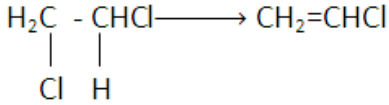
P.Floriniň hasaplamasy boýunça hlor atomynyň jübütleýin goparylmagy netijesinde, polimerden 3,5% hlor galýar. Bu bolsa, eksperimental maglumatlar boýunça doly tassyklanýar.

Tehniki poliwinilhloridiň molekulýar massasy 18000-30000 çenlidir. Ol, ketonlarda, hlorlanan uglewodorodlarda we çylşyrymly efirlerde ereýär. Aýratyn hem polýar we polýar däl eredijileriň garyndysynda gowy ereýär (aseton-kükürt uglerod bilen ýa-da benzol bilen)

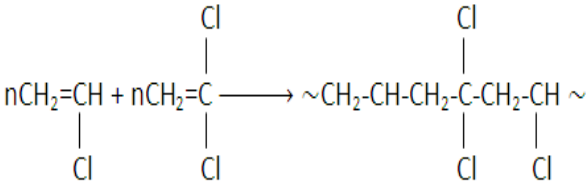
Poliwinilhlorid, listleýin we plita görnüşli materiallary örtük, kabel izolýasiýasy, truba, abzallaryň detallaryny öndürmekde giňden ulanylýar.

Çig mal hökmünde hlorly winil asetilene hlorly wodorody täsir edip alýar:

Ýa-da dihloretandan hlorly wodorody aýyrmak bilen hem alynýar:



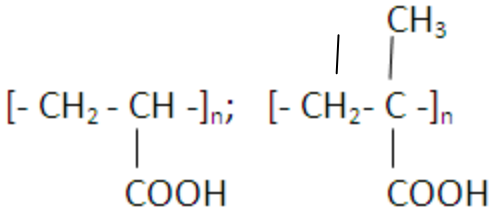
Hlorly winil bilen winiledenhloridiň bileleşen polimeri (sopolimeri)



Dürli görnüşdäki sintetiki süýümleri we suwa durnukly, mehaniki taýdan berk ýylpyldawuk plýonkalary öndürmekde giňden ulanylýar. Şeýle plýonkalar iýmit önümlerini gaplamak üçin peýdalanylýar.

Akril we metakril kislotalarynyň polimerleri

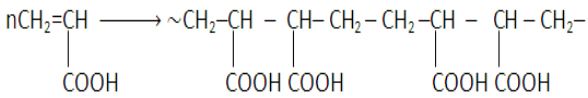
Polimerleriň bu klasynyň iň möhüm wekilleri – poliakril we polimetakril kislotalarydyr:



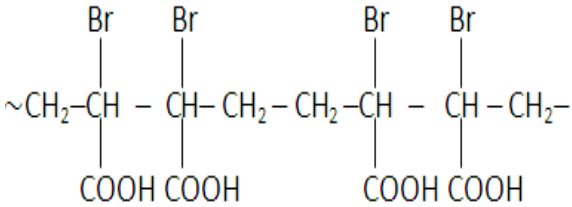
Poliakril we polimetakril kislotalary radikal polimerleşmesi esasynda perekis inisiatorlarynyň gatnaşmagynda degişli monomerleden alynýar.

Poliakril kislotasynyň makromolekulasynda elementar ülüşleri özara ýerleşiş gutarnykly anyklanylmandyr.

Ýöne, polimer zynjyryndaky –COOH toparlary 1,2-ýagdaýda ýerleşen diýip çak edilýär.

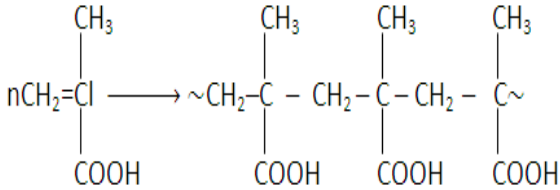


Şeýle netijä, esasan poli-α-galogenakril kislotasynyň efirini derňemek esasynda gelinipdir.



Hakykatdan hem poli-α-bromakril kislotasynyň metil efiri KI bilen özara täsirleşmegi netijesinde erkin ion bölünýär, soňra poli-α-brommetakril kislotasynyň aşgar bilen gidrolizi esasynda emele gelýän poli-α-oksiakril kislotasynyň natriý duzy iod kislotasy bilen oksilenýär. Şeýle faktorlar bolsa 1,2-glikol gruppirowaksynyň bardygyna şaýatlyk edýär.

Metakril kislotasynyň polimerleşmegi netijesinde polimetakril kislotasy emele gelýär:

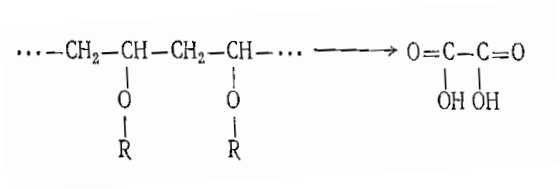


Akril we metakril kislotalarynyň polimerleri suwda ereýärler, şoňa görä olaryň tehniki taýdan ulanylşy örän çäklidir.

Akril kislotasynyň aşgar metallary bilen emele getirýän duzlary leteksi(polimeriň örän owunjak noýyrantgysyny (dispersiýasy)) goýylandyryjy we sintetik süýümleri ýaglaýjy hökmünde ulanylýar.

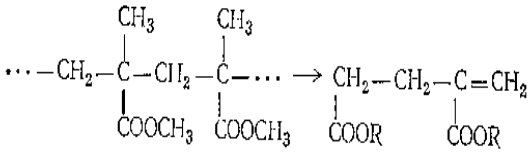
Akrilwe metakril mislotalary, esasan, beýleki winil we diýen monomerleri beýleki winil we diýen monomerleri bilen sopolimerlerleşme üçin peýdalanylýar. Şeýlelikde, emele gelmeler (köp atomly spirtler we poliwaletnli metallar) bilen özara täsirlenşip giňişleýin gurluşly polimerleri emele getirýärler. Şeýle gurluşly polimer gliserin bilen hem emele gelip biler.

Akril kislotasynyň diýen uglewodorodlary bilen emele getirýän sopolimeri – sintetik kauçuk hökmünde aýratyn gyzyklanma döredýär. Şeýle sopolimeri poliwalentli metallar bilen wulkanlaşdyrmak bolýandyr.



Alynan wulkanlaşan polimerleriň örän ýokary termodurnuklylygy bardyr.

Metakril kislotasynyň hem diwinil benzol bilen käbir sopolimerleri bardyr. Ol, ion-çalyşma smolasy hökmünde ulanylýar. Mysal üçin, metakril kislotasynyň diwinil benzol bilen sopolimeri:



Diolefinleriň polimerleri we sopolimerleri

a) polibutadiýen, butadiýen bilen izopreniň sopolimerleri

b) karbonsiklleýin polimerler (fenolformaldegid smolasy, polifenilenler we poli-n-ksililen)

polimerleriň bu klasyna (diýen polimerleri) hem diýilýär we olara tebigy kauçuk, guttaperça şeýle hem sintetik kauçuklaryň köpüsi degişlidir. Polimerleriň bu wekilleri ýokary molekulýar predel däl uglewodorodlaryň çeýe makromolekulasyndan düzülendir. Şoňa görä, olara sähelçe güýç täsir edilmegi netijesinde, beýleki polimerlere garanyňda ýüzlerçe gezek täzeden düzülmäge ukyplydyr. Predel däl uglewodorodlaryň güýçlenmek temperaturasy otag temperaturasyndan has pesdir, şoňa görä, olar has pes (0^oC - aşakda) we ýokary temperaturalarda hem özleriniň maýyşgaklyk häsiýetlerini saklaýarlar.

Polimerleşme esasynda, diazobirleşmeleriň ýa-da perekis inisiatorlarynyň gatnaşmagynda, metallik natri bilen degişli monomerlerden emele gelýän predel däl uglewodorodlaryň (diolefinleriň) polimerleriniň (polibutadiýen we poliizopren) we olaryň bileleşen polimerleriniň dürli konfigurasiýaly ülüşlerden düzülen regulýar gurluşy bardyr we olar kristallaşmaga ukyply däldir. Emma soňky ýyllarda (sintezlenenip) alynan stereoregulýar gurluşly sintetik polibutadiýen – 1,2 we sispoliizopren – 1,4 örän oňat kristallaşýar, şeýle hem, sispoliizopren – 1,4 özüniň fiziko-mehaniki häsiýetleri boýunça tebigy kauçuga örän golaýdyr.

Polibutadiýen. $[-CH_2-CH=CH-CH_2-]_n$

Senagatda polibutadiýeniň (butadiýen kauçugynyň) senagat sintezi S.W.Lebedew tarapyndan işlenildi we amala aşyryldy. Polibutadiýen uzak wagtlaryň dowamynda polimerleşme reaksiýasy esasynda blok metody boýunça, natriniň katalizator hökmünde gatnaşmagynda butadiýenden alyndy, şoňa görä oňa, natributadiýen kauçugy hem diýilýär. Häzirki wagtda polibutadiýen emulsiýa-radikal polimerleşme boýunça, perekis inisiatorynyň gatnaşmagynda

butadiýenden alynýar. Şeýle hem ol, butadiýenden ion polimerleşme boýunça hem alynýar.

Radikal polimerleşmesinde, butadiýeniň molekulalary özara 1,4-ýagdaýynda birleşip, esasy zynjyrda ikili baglanşygy bolan göni zynjyr şekilli polimeri emele getirýär.

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

$$CH_2-CH=CH-CH_2$$

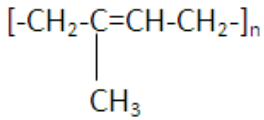
1,2 – ýagdaýynda birleşip, ikili baglanyşygy bolan gapdal toparlaryny emele getirýär. şeýlelikde reaksiýalaryň birinji tipinde, monomer molekulasyndaky ikili baglanyşyklaryň biri boýunça adaty polimerleşme geçýär. Polimerleşmäniň ikinji tipinde, bolsa ikili baglanyşyklaryň ikisi hem özboluşly ylalaşykly gatnaşýarlar. Şeýle hem monomer ülüşleri 1,2 ýagdaýda birleşen (birigen) sindiotaktiki kristallik polibutadiýen alyndy.

Gapdalky radikallar gezekleşip zynjyryň hem aşagynda, hem ýokarsynda ýerleşýärler (sindiotakt).

Tehniki polibutadiýeniň molekulýar massasy 80000-450000 barabardyr. Ol, benzolda we benzolyň galogen we alkil önümlerinde ereýär. Butadiýen kauçugy – awtomobil kamerleini, rezin aýak-gaplary, şeýle hem ebonit öndürmekde giňden ulanylýarlar. Butadiýenden ion polimerleşmesi boýunça, kompleksleýin katalizatorlaryň (mysal üçin izoamilat natriniň we $TiCl_4$) gatnaşmagynda siklleýin gurluşly polimer alynýar. Butadiýeniň stirol bilen (SKS) we akrilonitril bilen (SKH) – sintetiki kauçuklaryň iň köp ýaýran görnüşleridir. Polibutadiýene stirolyň goşulmagy bilen emele gelýän kauçuk häsiýeti boýunça tebigy kauçuga ýakynlaşýar. Ol, örän ýokary könelmezekligi we pes temperaturada maýyşgaklygyny saklaýandygy bilen tapawutlanýar. Polibutadiýen

molekulasyna polýar nitril toparynyň goşulmagy netijesinde kauçugy ýagda we nebit önümlerine çişmegini çürt-kesik azaldýar. Butadiýen nitril kauçugy himiýa senagaty üçin benzine we ýaga durnukly önümleri, posa garşy örtükleri öndürmekde ulanylýar.

b) Poliizopren



Tebigy kauçuk we guttaperça, poliizopreniň giňişleýin izomerleridir, ýagny tebigy kauçuk-izomeri, guttaperça-trans-izopmeridir.

Kauçuk maýyşgak (elastik) önüm bolup, onuň molekulýar massasy 200000-400000 P=900kg/m^3 Tg=-73°C, benzinde, kükürtli uglerodda we hlorlanan uglewodorodlarda ereýär.

Guttaperça-reňkli gaty madda, onuň molekulýar massasy 23000, dykyzlygy 945-955 kg/m^3. Ol, benzinde diňe gyzdyrylanda ereýär, sowadylanynda bolsa çökündi bolup düşýär.

Sintetiki poliizopren emulsiýa polimerizasiýasy boýunça perekis inisiatorlarynyň ýa-da diazobirleşmeleriň gatnaşmagynda izoprenden alynýar. Alynan poliizopren häsiýeti boýunça tebigy kauçukdan çürt-kesik tapawutlanýar. Ol, süýündirlenindede we sowadylanda hem kristallaşmaýar. Onuň fiziko-mehaniki görkezijisi örän pesdir.

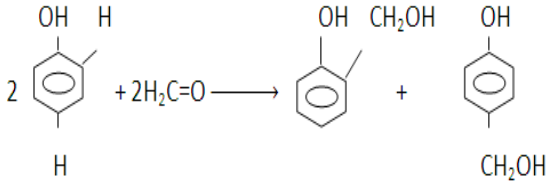
Struktura analizzleriniň berýän maglumatyna görä, sintetik poliizopreniň elementar ülüşleri özara trans -1,4 sis 1,4 we 1,2 ýagdaýynda birigýändirler:

b) Krbosiklleýin polimerler

karbosiklleýin polimerleriň arasynda, fenolformaldegid smolasynyň, polifenilenleriň we poli-n-ksillileniň uly ähmiýeti bardyr.

Ç) fenolformaldegid smolasy – polimetilen oksifenilenler, şeýle hem olara, karbozynjyrly polimerler hökmünde garamak bolar, sebäbi fenil ýadrolary metilen gruppasy arkaly baglanyşyp düzülendir.

Fenolformaldegid polimerleriniň gurluşy we alynyş şertleri A.A.Wanşeýdt we G.S.Petrow tarapyndan derňeldi. Bu polimerler fenolyň formaldegid bilen polikondensasiýa netijesinde ilki metilol önümi (fenolspirt – oksibenzil spirti) emele gelýär.

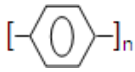


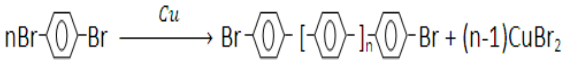
emele gelen O- we n- oksibenzol spirtleri kondensirlenip suw molekulasynyň bölünmegi netijesinde dimer emele gelýär. Emele gelen dimer öz gezeginde biri-biri bilen kondensirlenip bilýär, şeýle hem, reaksiýanyň şertine baglylykda (mysal üçin, başlangyç önümiň mukdaryna baglylykda) fenolyň we formaldegidiň molekulalary bilen hem kondensirlenip biler.

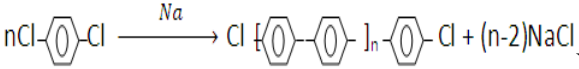
Fenol bilen formaldegidiň 7:6 gatnaşygynda, turşy katalizatoryň göni çyzyk şekilli polimer emele gelýär: molekulýar massasy 1300 Nowolak diýilýär. Ol laklary öndürmekde ulanylýar.

Poli-o-metilen oksifenilene formaldegid täsir edilende ýa-da formaldegidiň artykmaç mukdary bilen fenolyň kondensasiýasynda – şahalanan polimer – rezol emele gelýär. Rezollar, plastmassa önümçiliginde, matalara we kagyzlara siňdirilip gatlakly plastikler ýasamak üçin ulanylýar. Rezinler – elektrotehnikada, maşyngurluşygynda we beýleki maksatlar üçin ulanylýar.

Rezinler – rezollary gyzdyrylanynda aňsatlyk bilen emele gelýär.

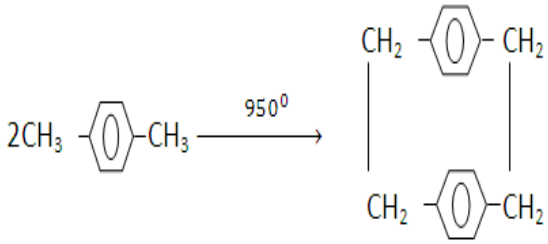
d) Polifenilen  , dürli metodlar bilen alynýar. Mysal üçin, n-digalogen önümleri – n-dibrombenzoldan, n-dihlorbenzoldan we n-dilitibenzoldan we ş.m. polikondensasiýa esasynda sintezlenýär.

Polifenilen, Ulsmanyň reaksiýasy boýunça n-dibrombenzoldan aktiwleşen mis poroşogynyň gatnaşmagynda 250^0C alynýar. 
ýa-da Wýuri-Fittigiň reaksiýasy boýunça polikondensasiýa esasynda n-dihlorbenzoldan natri metalynyň gatnaşmagy bilen 95^0C toluolda alynýar:


Ýokarda görkezilen iki ýagdaýda hem, göni gurluşly n-polifenileniňoligomeri emele gelýär. Molekulýar massasy 4000, aromatik uglewodorodlarda ereýär.

Olar, otda güýçli gyzdyrylanynda hem ýumşamaýarlar, 500^0C gyzgynlyga çydamlydyr. Ulsamnyň we Wýuri-Fittigiň metodlary boýunça alynan polifenilenler otag temperaturasynda paramagnitizm häsiýete, ýokary temperaturada bolsa ýarym geçirijilik häsiýete eýe bolýarlar.

e) Poli-n-ksililen, n-ksiloldan okislendiriji piroliz (arkaly) esasynda alynýar. N-ksilol 950^0C proliz geçirleninde di-n-ksililen emele geltirýär.



Soňra emele gelen di-n-ksilileni bölüp aýyryp arassalan 550-600^{0}C wakuuwm piroliz geçirmek netijesinde n-ksililen emele gelýär.

Emele gelen n-ksililen pes wakuumda (1mm r.süt. aşakda) 30^{0}C temperaturada saklanylanda öz erkine polimerleşýär.

Polimer zynjyrynyň (üzülmegi) tamamlanmagy makroradikalynyň rekombinasiýasy esasynda amala aşyrylýar.

Poli-n-ksililen 300^{0}C hlorlalan difenillerde ereýär. T_r=70-71^{0}C deňdir. Eremek temperaturasy 190^{0}C, şoňa poli-paraksilenden adaty usul boýunça önüm ýasamak mümkin däldir. Ony plýonka görnüşinde metalyň ýüzüne çaýýarlar.

Ýönekeý we çylşyrymly efirler

a) Ýönekeý poliefirler – polietilenoksid

b) çylşyrymly poliefirler polietilen tereftalat, gliftal smolasy

Poliefirler diýip – köp atomly spirtler bilen köp esasly kislotalardan ýa-da olaryň angidridlerinden polikondensasiýa esasynda alynýan poliefir smolalaryna aýdylýar.

Poliefir smolalaryny öndürmekde praktiki taýdan iň köp ulanylýan spirtlere – etilenglikol, gliserin we pentaeritrit degişlidir;

Kislotalar bolsa – ftal kislotasy we onuň angidridi, tereftal kislotasy, malsin kislotasy we onuň angidridi, şeýle hem ftal kislotasynyň dihlor angidridi giňden ulanylýandyr.

Ýönekeý efirleri sintezlemegiň iň giňden ýaýran metodlaryna:

1) polialkilen oksidleri emele getirýän aldegidleriň polimerizasiýasy (mysal üçin polimetilen oksidler we polietilen oksidler);

2) aldegidleriň iki atomly spirtler bilen polikondensasiýasy dürli görnüşdäki – polimetilenpoliasetatlary emele getirmegi.

3) oksideleriň polimerleşmesi (mysal üçin, polietilenoksidiň, polipropilenoksidiň alynyşy)

4) iki atomly fenolyň ýa-da fenolýatlaryň digalogen çalşyjyly ýa-da digalogenalkil çalşyjyly fenolýatlar bilen polikondensasiýasy;

5) diwinil asetatlaryň ýa-da diallil efirleriniň siklleýin polimerizasiýasy.

a) Ýönekeý poliefirler polietilen oksid – $O–CH_2–CH_2$ – katalizatoryň gatnaşmagynda anion ýa-da kation polimerizasiýa esasynda, etilen oksidden we onuň önümlerinden alynýar.

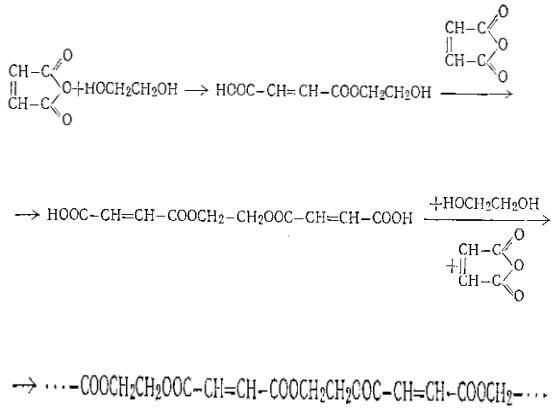
Anion polimerleşmesinde katalizator hökmünde aşgarlardan ýa-da metallaryň alkogolýatlaryndan peýdalanýarlar. Aşgarlaryň gatnaşmagynda alynýan polimerleriň polimerleşme derejesi pes polýar we ol polimerler ahyrky ülüşinde –OH toparyny saklaýarlar.

$$HOOC-(CH_2)_4-COOH+HOCH_2CH_2OH+HOOC-(CH_2)_4-COOH+HOCH_2CH_2OH \rightarrow$$

$$\rightarrow \cdots -OOC(CH_2)_4COOCH_2CH_2OOC(CH_2)_4COOCH_2CH_2-\cdots$$

Polietilenoksid – polimerleşme derejesine we düzümine baglylykda – suwuk, ýumşa we gaty madda görnüşinde bolýar.

Asetaldegid we metil spirti ýay garynylardan arassalanan etilen oksidi, örän az mukdarda suwuň gatnaşmagynda polimerleşme netijesinde ýokary molekulýar massasy we ýokary fiziko-mehaniki görkezijisi bolan polietilen oksid alynýar:



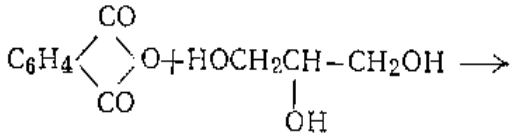
Polietilen oksidler esasan örtük materiallary görnüşinde ulanylýar.

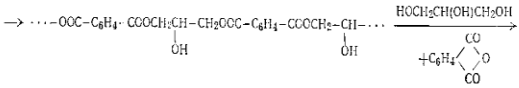
b) Çylşyrymly poliefirler

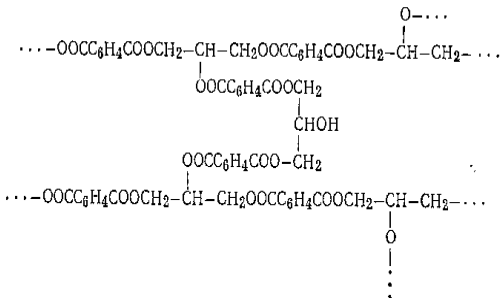
gös-göni eterifikasiýa esasynda diollardan we dikarbon kislotalaryndan alynýar.

a) Tehnikada has köp ulanylýarn aromatik poliefirler glikoldan we aromatiki ftal kislotasyndan alynýar. (Alifatik poliefirleriň eremek temperaturasynyň örän pesligi we himiki taýdan durnuksyz bolany üçin, olaryň tehnikada peýdalanylyşy örän çäklidir)

Aromatiki poliefirleri sintezlemekde başlangyç monomerler hökmünde esasan etilenglikol we tereftal kislotasy ulanylýar.

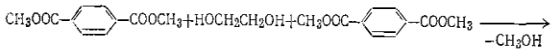


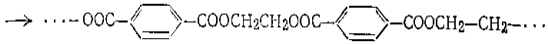




Aromatiki poliefirleri senagat masştabynda iň köp öndürilýäni – poletilen tereftalatdyr. Bu polimerden alynýan süýümler – SSSR-de “lawsan” Angliýada – “trilon”, ABŞ-da “dakron”, ady bilen goýberilýär.

Ftal kislotasyny arassalamagyň kynçylyk döredýändigi sebäpli, ony ilki metanol bilen eterifikasiýalaşdyrylýarlar. Soňra alynan dimetil tereftalat etilenglikol bilen täzeden eterifikasiýalaşdyrylýar.

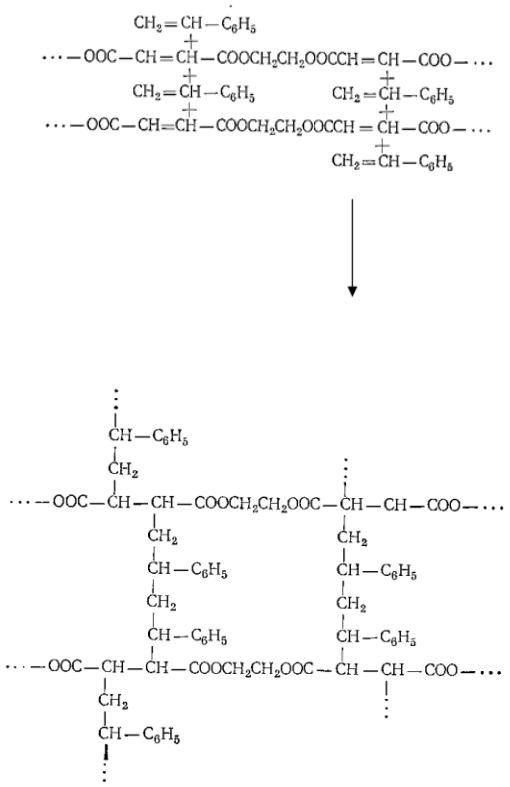




Reaksiýanyň bu stadiýasynda efir çalyşma hadysasy netijesinde, reaksiýanyň esasy önümi – bis –(-2-oksietilen)-tereftalat emele gelýär, şeýle hem az mukdarda dimeriň, trimeriň we tetrameriň emele gelmegi mümkindir.

Reaksiýanyň ikinji stadiýasynda temperaturanyň 260^0C çenli galdyrýarlar.

Şeýlelikde etilen glikolyň bölünmegi bilen polikondensasiýa reaksiýasy başlanýar. Bölünýän etilenglikoly wakuumda ýa-da reaksion garynda inert gazyny goýbermek arkaly aýyrýarlar.

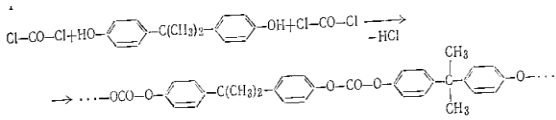


Polietilentereftalat 264^{0}C ereýär. Ol suwa, ýagtylyga durnuklydyr we örän ýokary termo-durnuklylyga eýedir. Şeýle hem, polietilentereftalatdan ýasalýan önümleri – kislota, aşgara we okislitellere durnuklylygy bardyr. Etilenglikoldan we O-, M- ftal kislotasyndan alynýan P.E.T/F. Senagatda laklary öndürmekde giňden ulanylýar, şeýle hem P.E.T/F. Ýasalýan plýonkalaryň örän durylygy we berkligi üçin, ony ses ýazylýan magnit lentalaryna düşeklik üçin, kinoplýonkalar hökmünde şeýle hem iýmit önümlerini gaplamak üçin giňden ulanylýar

Gliftal (polimeri) smolasy

Giňişleýin gurluşly aromatik poliefirleriň tehniki taýdan iň ähmiýetliliniň biri hem – gliftal polimeridir. Ol polikondensasiýa esasynda ftal angidridi bilen gliserinden alynýar. Reaksiýa bir näçe stadiýalarda geçýär:

Ilki, ekwimolýar mukdarda ftal angidridi bilen gliseriniň reaksiýa has ukyply ilkinji spirt gruppalary özara täsirleşip göni gurluşly – poligliseroftalaty emele getirýär.



Gliftal polimeri dürli ugurlar üçin gerek bolan laklare we elektrik izomerleýji materiallary öndürmekde giňden ulanylýar.

Poliasetallar

Ýönekeý poliasetallara polimerleşme esasynda aldegidlerden we ketonlardan alynýan polialkilenoksidler degişlidir.

Polioksimetilen (poliformaldegid ýa-da polimetilenoksid)

Formaldegidi polimerleşdirmek esasynda dürli molekulýar massasy polioksimetilenler alynýar.

Mysal üçin:

a) Polimerleşme derejesi 6-dan 100 çenlibolan polioksimetilenler; ýa-da paraformaldegid hem diýilýär
b) Polimerleşme derejesi 100-den ýokary bolan polioksimetilenler

ç) Polimerleşme derejesi 1000-den ýokary bolan polioksimetilenler

$$HO\text{-}CH_2\text{-}O\text{-}[\text{-}CH_2\text{-}O\text{-}]_n\text{-}CH_2OH$$

Paraformaldegid, polimetilenoksidleriň pes molekulýar fraksiýasy bolup, ony formaldegid suwdaky erginini wakuum-peregonka edip alýarlar. Sistemadan suwuň aýryldygyça peregon kubyndaky formaldegidiň konsentrasiýasy ýokarlanyp, ol paraformaldegide öwrülýär. Şeýlelikde, ilki bölekleýin metilenglikol emele gelýär:

$$H\text{-}CH{=}O + HOH \longrightarrow HO\text{-}CH_2\text{-}OH$$

Soňra, ol basgançakly polimerleşme esasynda alynýar diýip, çaklamak bolar. Bu reaksiýanyň her bir basgançagynda ösýän zynjyrydan wodorod atomy goparlyp, ol formaldegid molekulasyna birleşýär.

$$HO\text{-}CH_2OH + CH_2{=}O \longrightarrow HOCH_2\text{-}O\text{-}CH_2\text{-}OH \xrightarrow{+CH_2O} HO\text{-}CH_2\text{-}O\text{-}CH_2\text{-}O\text{-}CH_2\text{-}OH \xrightarrow{+CH_2O}$$ we ş.m.

Häzirki wagtda, metanol garyndysy bolmadyk, arassa formaldegidi gurak (gury) benzolda ýa-da toluolda polimerleşdirip polioksimetilen alynýar. Onuň molekulýar massasy 400000, dykyzlygy 1425 kg/m^3, eremek

temperaturasy 180^0C. Çüşelenmek temperaturasy T_r=-40-80^0C. Polimetilenoksid, bir näçe organiki eredijilerde diňe 80^0C çenli gyzdyrylanynda ereýär.

Şeýle polimetilenoksid örän gymmatly tehniki häsiýetleri eýedir. Ol, elektroizolýatorlary, prokladkalary we ş.m. öndürmekde giňden ulanylýar. Ony, maşyn we dürli enjamlary öndürmekde, döwülmezek gap-gaçlary ýasamak üçin, gapy tutawaçlaryny, daraklary, sabyn gaplaryny, awtoruçkalaryň korpusyny, pyçaklaryň sapyny ýasamak üçin perspektiw konstruksiýon material hasaplaýarlar.

Poliformaldegidden, örän berk plýonkalary we oňat reňklenýän süýümleri öndürýärler.

Şoňa görä, maddanyň bir wagtda suwuk we gaz halyndaky ýagdaýda görkezýän temperaturasyndan, has ýokary temperaturada, gazda molekulalaryň arasy öte daşlaşýar we ýerleşiş dykyzlygy hem örän seýrek ýerleşendir.

Maddalaryň gaty halyndaky ýagdaýynda, molekulalaryň arasy biri-birine örän golaýdyr we ýerleşiş dykyzlygy boýunça hem örän ýakyn ýerleşendirler. Şoňa görä, molekulalaryň aýlanýan we güýjeýän hereketi düýpden ýokarydyr. Şeýlelikde, molekulalar ýa-da atomlar deňagramlylyk merkeziniň töwereginde yrgyldaýarlar. Molekulalaryň ýa-da atomlaryň hereketjeňliginiň örän peselmegini, gaty jisimleriň has gatylyk formasynda garşylygyň üýtgemegi bilen düşündirmek bolar.

Maddanyň suwuklyk agregat ýagdaýy gaz we gaty halyndaky ýagdaýlaryň aralyk görnüşini eýeleýär. Sebäbi, suwuklyklardaky molekulalaryň hereket edişi häsiýetleri boýunça gaz halyna ýakynlaşýan bolsa, molekulalaryň dykyzlygy boýunça ýerleşişi gaty halyndaky jisimlere kbapdaşdyr.

Suwuklykdaky molekulalaryň örän hereketjeňligi sebäpli, olar aňsatlyk bilen ondan-oňa göçýärler. Şoňa görä, olaryň deňagramlylyk merkezi hem yzygiderli üýtgeýär. Şonuň üçin, suwuklyk özüniň formasyny aňsatlyk bilen üýtgedýär we ol uly bolmadyk (naprýajeniýaniň) güýjiň täsiri esasynda akýar.

Maddalaryň suwuk we gaty ýagdaýlarynda, molekulalaryň hereketjeňliginiň dürli-dürli-dürliligini, olaryň diffuziýa mehanizleriniň dürliligi bilen şertlendirilýär. Suwuklyk we gaz halyndaky ýagdaýlar üçin diffuziýanyň toparlaýyn mehazmi mahsusdyr. Şeýle ýagdaýda molekulalar özleriniň goňşy molekulalary bilen birlikde hereket edip, beýleki molekulalara ýer berýärler.

Gaty jisimlerde diffuziýa, real gurluşy boýunça kemala gelip ýetişmedik kristallardaky hemişe tapylýan goňşy boş ýerlere, atomlaryň böküp geçmegi netijesinde amala aşyrylýar.

Biz durmuşymyzda – plastmassalara, rezine, polimer süýümlerine we matalryna, agaç we kagyza, polimer plýonkalaryna, laklara, reňklere we beýleki polimer materiallaryna häli-şindi duş gelýäris we olar bilen iş salyşýarys. Şoňa görä hakykatdan hem şeýle ýokary molekulýar birleşmeler üçin agzalan ýagdaýlaryň ikisi – gaz we arassa kristal halyndaky ýagdaýlar mahsus däldir.

Dogrydan hem polimeri gaz halyna öwürmek üçin, makromolekulanyň uzyn massiwiniň “uçmaga” mejbur etmeli. Onuň üçin, birinjiden molekulanyň içindäki datyş güýji ýok etmeli, ikinjiden hem, ony ýokary wakuumlaryň kömegi bilen, gapda örän pes basyşda saklamaly. Şeýle adaty bolmadyk (ekzotiki) şertleri döretmeklik praktiki taýdan mümkin däldir. Şoňa görä, häzire çenli polimer gazlary barasynda hiç hili maglumat ýokdyr.

Beýleki bir sebäplere görä, polimerler kämilleşmek monokristallary hem emele getirip bilmeýär. Mysal üçin, başdaky polimer molekulasynyň erginini (2 “a”) kristallaşma temperaturasyndan has

pes temperaturada sowatmaklyk, onuň kämilleşmegi kristal (2 “b”) ýagdaýyna öwrülmegi üçin energetiki taýdan iň amatly şertleriň biridir. Ýöne, şeýle ýagdaýyň bir birden emele gelmegi mümkin däldir. Sebäbi sistemada kristallaşmak prosesinde, biri-birine otnositel garaşsyz (bagly bolmadyk) tertipsiz ýagdaýda, bölekleýin kristal gazasynyň zarodyşy (2 “b”) (kristal ýaňja dörän bölejikleri) emele gelýär. Haçanda ýaňy dörän zarodyş has köpelse,onda struktura “doňýar” (ýagny kristallik fazada polimer zynjyrynyň hereketiniň her halda bolsa ägirt uly baryeri ýeňip geçmelidigi bilen baglanyşykly bolýar we onuň mundan buýana kämilleşen kristala tarap kem-kemden ösmegi praktiki taýdan mümkin däldir. Şoňa görä, kristallaşýan polimer, diňe bölekleýin kristallik fazany (2 “b”) emele getiýär.

Amorf polimerleriň çüýşe şekilli ýokary maýyşgaklyk we süýjeşiklik hallary

Gyzdyrylyp eredilen ähli poloimer (isle ol kristallaşmaga ukyply bolsun) örän çaltlyk bilen sowadylsa, olar kristallik gözenejikleri emele getirimezden gataýarlar (çüýşeleşýärler). Bu bolsa polimer molekulasynyň otnositel tötänleýin epleşen strukturasynyň emele gelmegine getirýär. Polimerleriň şeýle ýagdaýyna amorf diýilýär. Amorf polimerleri praktiki taýdan peýdalanmaklyk, olaryň özboluşly fiziko-mehaniki häsiýetleriniň kompleksine esaslananyldandyr polimerleriň şeýle häsiýetleriniň iň möhümi, olaryň deformirlenmäge, ýagny durkuny üýtgetmäge ukyplylygydyr.

Amorf polimerleriň deformirlenmäge ukybyny häsiýetlendirmek üçin termomehaniki usulyndan peýdalanylýar.

Ýeterlik pes temperaturada islendik polimeri çüýşe şekilli halynda alamk mümkindir. Çüýşelenmäniň mehanizmi, polimeriň göni zynjyrynyň sowadylmagy netijesinde berk gatamagy bilen baglanyşyklydyr.

Şoňa görä, çüýşe şekilli halynda makromolekulanyň maýyşgaklygy örän çäklidir we polimer gaty jisimleriň häsiýetlerine eýe bolýar.

Portlyk temperaturasyndan (P.t^0) aşakdaky temperaturada polimer zynjyryndaky zwenolar hereketjeňligini doly ýitirýärler we polimerler özini port jisim ýaly alyp barýar. Şoňa görä, ol polimerler örän az deformasiýa esasynda çym-pytyrak bolýarlar.

Has ýokary temperaturada polimer zynjyrynyň zwenolary özleriniň käbir hereketjeňligini saklaýarlar. Şoňa görä daşky naprýaženiýanyň belli derejedäki täsiri esasynda, makromolekulanyň formasyny üýtgetmek mümkinçiligi hut şonuň bilen şertlendirilýär. Diýmek, jisim bozulmazdan özüniň formasyny üýtgedip bilýär. Çüýşe şekilli polimerleriň şeýle deformasiýasyna mejbury ýokary maýyşgaklyk deformasiýasy diýilýär. Şoňa görä, ýokary polimerleriň çüýşe şekili haly, pes molekulýar amorf jisimleriň gaty halyndan tapawutlanýar.

Ýokary maýyşgaklyk haly, diňe ýokary molekulýar polimerler birleşmelere mahsusdyr. Ol, örän pes derejedäki naprýaženiýanyň täsiri astynda jisimiň öwrülşikli deformasiýasydyr. Öwrülşikli deformasiýa ýokary maýyşgaklyk diýilýär.

Polimerleriň ýokary maýyşgaklyk haly, çüýşelenmek bilen akyjylyk temperaturalygy r.t^0-A. t^0 diýip atlandyrylýan belli temperatura aralygynda amala aşyrylýar. Akyjylyk temperaturasyndan (A. t^0) ýokary temperaturada, ýönekeý suwuklyklaryň molekulasynda bolşy ýaly, ýylylyk hereketiň täsiri esasynda polimer zynjyryndaky zwenolaryň käbir gruppalary bir ýerden başga bir ýere göçüp başlaýarlar. Ýöne polimer zynjyrynda ähli zwenolaryň baglanyşkly bolýandyklaryna görä, olaryň ýylylyk esasynda göçürilmegi öwrülişiksiz däldir. Onuň tersine, polimerde olaryň ösara baglanyşyklary deformasiýa esasynda, onda içki naprýaženiýe döredýär, ol bolsa ýokary maýyşgak deformasiýasyny mehaniki öwrülişi getirýär. Çüýşelenmek bile akyjylyk (intewaly) r.t^0-A. t^0 polimeriň molekulýar massasyna we makromolekulanyň maýyşgaklygyna baglydyr. Oligomerler üçin r.t^0 we A. t^0 azda-kände

gabat gelýär we olar çüýşe şekilli halyndan gös-göni şepbeşiklli akyjylyk halyna geçýär. Ýokary maýyşgaklyk haly oligomerler üçin mahsus däldir.

Akyjylyk temperaturasyna, makromolekulanyň polýarlygynyň täsiri örän ulydyr. Şeýlelikde, polimerleriň gyzdyrylmagy netijesinde çüýşe şekilli halyndan ýokary maýyşgaklyk halynda, soňra şepbeşikli akyjylyk halyna geçmegi molekulanyň içindäki hereketiň dürliligi bilinmegi ýalydyr.

Polimer maddalarynyň uly möçberliligini we makromolekulasynyň zynjyr gurluşyny şertlendirýän möhüm häsiýetleri. Polimerleriň molekulýar massasy.

Ýokary molekulýar birleşmeleriň özlerine mahsus bolan käbir umumy häsiýetleri polimerler himiýasynyň özbaşdak ylym hökmünde formirlenmegine ýardam etdi.

Ýokary molekulýar birleşmeleriniň ilkinji aýratynlygy, olaryň molekulýar massasy barasyndaky düşünjedir, ol bolsa bir näçe müňden-millionlara barabar bolup, polimerleriň adatdan daşary gymmatly häsiýetlerini daşary gymmatly häsiýetlerini şertlendirýär. Polimerleri sintezlemekde we olary ulanmakda hem molekulýar massanyň birinji derejesi ähmiýeti bardyr. Polimerleriň iň möhüm mehaniki häsiýetleri hem, molekulýar massasyna baglydyr. Nysal üçin, polimerleriň mehaniki berkligi, molekulýar massanyň 5000-10000 –den ýokaryk başlanýar. Bulardan başgada, polimerleriň dürli uzynlykdaky makromolekulalardan düzülen zynjyr şekilli gurluşy bardyr. Şoňa görä, olar molekulýar massasy boýunça biri-birinden tapawutlanýarlar.

Makromolekulalaryň sintez prosesiniň aýratynlyklary we olaryň mümkin bolan tötänleýin destruksiýasy netijesinde sintetik polimeriň köpüsi polimolekulýar (polidisşers) ýagdaýynda, ýagny dürli molekulýar massaly makromolekulalardan (düzülýär) ybarat bolýar.

Biologik polimerler tebigy halynda adatça monodispers ýagdaýynda bolýar, ýöne olary obýektlerden bölüp alynanynda käbir baglanşyklaryň üzülmegi netijesinde molekulýar massasy dürli ýagdaýda bolup biler.

Bir meňzeş himiki zwenolardan ybarat bolup, ýöne dürli uzynlygy bolan makromolekulalara polimergomolglar diýilýär.

Makromolekulanyň ortaça sany boýunça molekulýar massasyny – polimer nusganyň massasyna molekulalaryň sanyna bölmegi:

$$\overline{M_n} = M_1 \frac{N_1}{\sum_i N_i} + M_2 \frac{N_2}{\sum_i N_i} + \cdots + M_i \frac{N_i}{\sum_i N_i}$$

Bu ýerde N_1, N_2, ... N_i degişlilikde molekulýar massasy M_1, M_2, ... M_i bolan makromolekulanyň sany.

Makromolekulanyň ortaça sany boýunça molekulýar massasyny kesgitlemek üçin himiki metodlardan we termodinamiki metodlar (ebulioskopiýa, krioskopiýa, osmometriýa) peýdalanylýar.

Makromolekulanyň $(\overline{M_w})$ ortaça massasy boýunça molekulýar massasy şeýle formula bilen kesgitlenilýär:

$$\overline{M_w} = M_1 \frac{N_1 M_1}{\sum_i N_i M_i} + M_2 \frac{N_2 M_2}{\sum_i N_i M_i} + \cdots + M_i \frac{N_i M_i}{\sum_i N_i M_i}$$

$$= \frac{N_i {M_i}^2}{\sum_i N_i M_i} = \sum_i w_i M_i$$

Bu ýerde $w_i = \frac{N_i M_i}{\sum_i N_i M_i}$ - molekulýar massasy M_i bolan molekulanyň massa bölegi.

Makromolekulanyň ortaça massasy boýunça molekulýar massasy ultrosentrifugirlemek, şöhle ýaýradyjylyk, wiskozimetriýa ýaly, fidrodinamiki usullardan peýdalanylýar.

Şeýle hem polimerleriň molekulýar massasyny häsiýetlendirmek üçin, ortaça şepbeşiklik molekulýar massasyndan hem peýdalanylýar.

$$\overline{M_v} = \left(\frac{\sum_i N_i M_i^{(a+1)}}{\sum_i N_i M_i}\right) = \left(\sum_i w_i M_i^{a}\right)^{\frac{1}{a}}$$

Polimerleriň molekulýar massasy haýsydyr usul boýunça kesgitlemenen bahasy olaryň ortaça ulylygydyr. Şoňa görä, polimerleriň molekulýar massasyny häsiýetlendirmek üçin, olaryň ortaça sany, massasy we şepbikligi boýunça molekulýar massasy ulanylýar.

1. Makromolekulanyň ortaça sany boýunça molekulýar massasyny kesgitlemek

Ortaça sany boýunça molekulýar massasy $\overline{M_n}$ diýip, polimeriň massasynyň molekulanyň sanyna bolan gatnaşygyna aýdylýar:

$$\overline{M_n} = \frac{n_1 M_1 + n_2 M_2 + n_3 M_3 + \cdots}{n_1 + n_2 + n_3 + \cdots} = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i}$$

Bu ýerde n_i molekulýar massasy M_i bolan molekulanyň sany.

Ortaça massasy boýunça molekulýar massasyny kesgitlemek üçin, esasan ýagtylyk ýaýradyjy, usul ulanylýar we aşakdaky formula boýunça kesgitlenilýär:

$\overline{M_w} = \sum w_x M_x$ bu ýerde w_x - molekulýar massasy M_x bolan molekulanyň agram bölegi. Şeýle hem, $\overline{M_w}$ ululygyna formula

boýunça şu aşakdaky ýaly aňlatmak

$$\overline{M_w} = \frac{M_1 w_1 M_1}{\sum M_i n_i} + \frac{w_2 M_2 M_2}{\sum M_i n_i} + \cdots + \frac{w_i M_i M_i}{\sum M_i n_i} = \frac{n_i M_i^{\,2}}{\sum M_i n_i}$$

$$= \sum w_i M_i$$

bolar:

Bu ýerde $w_i = \frac{N_i M_i}{\sum_i N_i M_i}$ molekulýar massasy M_i bolan molekulanyň massa bölegi.

Ortaça şepbikligi boýunça molekulýar massasyny kesgitlemek. Polimerleriň ortaça şepbiklik molekulýar massasy wiskozimetriýa usuly boýunça kesgitlenilýär.

$$\overline{M_v} = \left(\frac{\sum N_i M_i^{(a+1)}}{\sum N_i M_i}\right)^{\frac{1}{a}} = \left(\sum w_i M_i^{a}\right)^{\frac{1}{a}}$$

Bu ýerde a- belli temperaturadaky berilen polimer – erediji sistemanyň empiriki mydamalygy (adatça ol 0,5<a<1).

Haçanda a=1 bolsa, onda ortaça şepbikligi we ortaça massasy boýunça molekulýar massalar özara deňdirler. Ýöne, köplenç halatlarda $(\overline{M_v} < \overline{M_w})$ $\overline{M_v}$ $\overline{M_w}$'den kiçidir. Sebäbi a-nyň bahasy düzgün boýunça 0,5-0,9 deňdir.

Molekulýar massasy boýunça polimerleriň bir meňzeş nusgasy üçin $\overline{M_n} = \overline{M_v} = \overline{M_w}$; polimerleriň polidispers nusgasy üçin bolsa $\overline{M_w} > \overline{M_v} > \overline{M_n}$

Polidispers polimerler – statistiki fizikanyň kanunyna görä, monomer birliklerinden köp sanly makromolekulalar emele geleninde, ähli makromolekuladaky monomerleriň mukdary deň bolmaýar – ýagny

polimer polidispersdir. Olar elmydama polimerleşme derejesi boýunça biri-birinden tapawutlanýan makromolekulalaryň garyndysydyr. Şoňa görä, polimerleriň polidispersligi, pes molekulaly birleşmelerden tapawutlandyrýan iň möhüm häsiýetleriniň biridir.

Polimerleriň (faza) we fiziki hallary.

Polimerler – amorf we kristal ýaly iki hili fiziki halda bolýarlar.

Amorf halyndaky polimerler, öz gezeginde – çüýşeşekilli , ýokary maýyşhaklyk we süýjeşik (şepbeşik ergin) akyjy –ýaly üç fiziki hallarynda bolýarlar.

Polimerler, daşky hadysalaryň täsiri esasynda, mysal üçin temperaturanyň üýtgemegi bilen bir haldan başga bir hala aňsatlyk bilen geçýärler. Suwuklyk halyndaky polimerleriň çüýşe şekilli gaty halyna geçmeklik temperaturasyna – çüýşelenmek temperaturasy ($T_ç$) diýilýär. Polimerleriň şepbeşik akyjylyk halynyň anyk ýüze çykýan adaty formasyny ýitirmek (deformasiýa) temperaturasyna akyjylyk temperaturasy (T_a) diýilýär. Akyjylyk temperaturasyndan (T_a) diýilýär. Akyjylyk temperaturasyndan (T_a) ýokary temperaturada, polimer şepbeşik akyjylyk halynda bolýar. Çüýşelenmek temperaturasyndan ($T_ç$) aşakdaky temperaturada – çüýşe şekilinde bolýar. Çüýşelenmek temperaturasy ($T_ç$) bilen akyjylyk temperatureasynyň (T_a) aražygynda bolsa, polimer süýjeşik-akyjylyk halynda bolýar.

Temperaturanyň üýtgemegi bilen polimerleriň bir haldan başga bir hala geçiş prosesleri termomehaniki usul bilen kesgitlenilýär we bu usul bilen polimerleriň adaty formalarynyň üýtgemeginiň (deformasiýasynyň) temperatura baglydygy öwrenilýär. Şeýle usul bilen alynan temperaturanyň egri çyzygyna – termomehaniki egri çyzyk diýilýär.

Polimerleriň termomehaniki reňelişi, mydamalyk naprýaženiýesinde, haýallyk belli bir bölejiginiň adaty formasynyň üýtgeýşini (deformasiýasyny) ölçemek arkaly amala aşyrylýar. Derňemek üçin, polimer süýümi, pýonkasy, poroşogy preslenen tabletka görnüşinde alynýar. Şeýlelikde, derňelýärn nusganyň şekilini täsir edýän güýç kesgitleýär. Termomehaniki synaglar ýörite gurallarda – Kraginiň terezinde nusgany temperatura baglylykda gysmak ýa-da süýndürmek arkaly onuň formasynyň üýtgeýşi (deformasiýasy) kesgitlenilýär.

Polimeriň belli molekulýar massasyndan başlap, egri çyzykda agzalan üç uçastogy aýdyp göz öňüne getirmek bolar. Molekulýar massanyň peselmegi bilen T_r-T_a temperaturalarynyň aralygy ýakynlaşýar we polimeri molekulýar massanyň belli bir derejesinde (M_n), ulylygy boýunça bu temperaturalar has hem golaýlaşýarlar. Şeýlelikde, maddalarda ýokary maýyşgaklyk häsiýetiniň ýüze çykmagy netijesinde pes molekulaly maddalaryň polimere öwrülýändigini çaklamak bolýar.

Mazmuny

Giriş.....-7

Bölüm 1. Polimerleriň klassifikasiýasy..-10

Bölüm 2. Polimerleriň himiki häsiýetleri we himiki öwrüşmeleri.....-41

Bölüm 3. Polimerleriň sintezi.....-50

Bölüm 4. Monolefinleriň polimerleri, bileleşen polimerleri (sopolimeri) we olaryň önümleri.....-88