



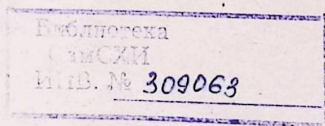
А.А.ГЕЛЛЕР
Б.Э.ГЕЛЛЕР

ТОЛА ХОСИЛ
ҚИЛУВЧИ
ПОЛИМЕРЛАРНИНГ
ФИЗИКА-
ХИМИЯСИДАН

ҚЎЛЛАНМА

ТОЛА ҲОСИЛ ҚИЛУВЧИ
ПОЛИМЕРЛАРНИНГ
ФИЗИКА-ХИМИЯСИДАН
АМАЛИЙ
ҚЎЛЛАНМА

~~ССР~~ Олий ва махсус ўрта таълим ми-
нистрлиги олий ўқув юртларининг химия-тех-
нология ихтисосига ўқийдиган студентлари
учун ўқув қўлланма сифатида рухсат этган



4

Таржимонлар: химия фанлари кандидати
 М. Тоиров,
 техника фанлари кандидати
 А. Хамраев.

Ушбу китобда илмий ва технологик ишлар практикасида тез-тез учрайдиган кўпгина масала ва мисолларда тола ҳосил қилувчи полимерлар физика-химиясининг асослари ўзига хос услубда баён этилган.

Китобда тола ҳосил қилувчи полимерларда структура ҳосил бўлиши ҳозирги назариясининг умумий принциплари баён этилган, полидисперсликни макромолекулаларнинг молекуляр массаси ва ўлчамларини аниқлаш усуллари баён этилган, полимерланиш ва поликонденсатланиш методлари билан тола ҳосил қилувчи полимерлар синтез қилиш масалалари батафсил кўриб чиқилган шунингдек целлюлоза химиясидан асосий маълумотлар берилган.

Китоб ўқитувчилар ва тола ҳосил қилувчи полимерлар химияси ва химиявий технологияси соҳасидан ихтисос олувчи студентларга мўлжалланган; унда илмий ходимлар ва химиявий толалар саноатининг инженер-техник ходимлари ҳамда химия технологиясига яқин соҳаларнинг ходимлари ҳам фойдаланиши мумкин.

Г $\frac{1805000000 - 102}{353(04) - 81}$ 163 - 84

© «Ўқитувчи» нашриёти, русчадан таржима, Т., 1983.

СЎЗ БОШИ

Юқори молекуляр бирикмалар физика-химиясининг асосларини ўрганиш ҳозирги пайтда фақат илмий ходимлар тайёрлашдагина эмас, балки химия саноатининг турли соҳалари учун инженер-технологлар етиштиришда ҳам муҳим босқичдир.

Полимерлар физика-химияси курсининг назарий қисмига В. А. Каргин ва Г. Л. Слонимскийларнинг „Полимерлар физика-химияси“ нинг қисқача очерклари, А. А. Тагернинг „Полимерлар физика-химияси“, А. А. Стрепихеев, В. А. Деревицкая ва Г. Л. Слонимскийларнинг „Юқори молекуляр бирикмалар химиясининг асослари“, Ч. Тенфорднинг „Полимерларнинг физика-химияси“, З. А. Роговиннинг „Целлюлоза химияси“ ва бошқа фундаментал монографиялар бағишланган. Аммо одатда келтириладиган конкрет мисол, савол ва масалаларнинг камлиги бу предметни ўзлаштиришни қийинлаштиради. „Илм эгаллаб, унга амал этмаган кимса бахтсиздир“ деган эски ҳақиқат шубҳасиздир. Юқори молекуляр бирикмалар технологияси соҳасида мутахассислар тайёрлашдаги кўп йиллик тажриба шуни кўрсатадики, назарий материални пухта ўзлаштириш ва тўғри тушуниш учун тегишли бўлимларга доир масалаларни мунтазам равишда ечиш ва машқларни бажариш керак экан.

Ушбу китобда кўп йиллик дарс бериш давомида тўпланган мисол, масала ва саволлар келтирилган. Кўп масала ва машқларда келтирилган маълумотлар технологик ва лаборатория ишларидаги тажрибалардан олинган. Асосан тола ҳосил қилувчи полимерларга тааллуқли материаллар берилган. Юқори молекуляр бирик-

малар физика-химияси асослари курсини мисоллар, масала ва машқлар билан баён этиш қанчалик муваффақиятли эканини ўқувчиларга ҳавола этамиз.

Ушбу китобда полимерларнинг молекуляр масса хараактеристикаларига ҳамда уларни синтез қилиш ва химиявий ишлашнинг физик асосларига алоҳида эътибор берилган. Тола ҳосил қилувчи полимерларнинг эриш процесси хусусиятлари, эритма ва суюқланмаларнинг структура-механик хоссалари, полимерларнинг структурасини аниқлаш (баҳолаш) методлари баён этилмаган бўлса ҳам, ҳар ҳолда, бу китоб тола ҳосил қилувчи полимерларнинг синтези, тадқиқоти ва ишлатилиши масалалари билан шуғулланадиган кишиларнинг ўқиши ва амалий ишларида фойдали қўлланма бўлади, деб умид қиламиз.

Ушбу китобнинг қўлёзмасини кўриб чиқишда ва тақризда қимматли маслаҳатлари учун С. П. Папков, А. Б. Пакшвер, А. А. Тагер, Ю. С. Липатов, Е. С. Роскинларга самимий миқнатдорчилигимизни билдирамыз.

Авторлар китобхонларнинг барча танқидий мулоҳазаларини самимият билан қабул қиладилар.

КИРИШ

Халқ хўжалигида техника тараққиётининг асосий йўналишларидан бири полимерлар химияси ва химиявий технологиян жадал ривожлантиришдир.

Маълумки, полимер материаллар ишлаб чиқариш уч йўналишда ривожланади: пластик массалар, химиявий толалар ва эластомерлар (каучуклар). Химиявий толалар олиш технологик жиҳатдан айниқса мураккаб, бунда толанинг шаклланишида полимерларнинг структура ҳосил қилиш процесси энг қийин ҳисобланади.

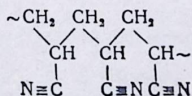
Полимерларнинг юқорида қайд этилган уч группасини бири-биридан ажратиш қийин. Уларнинг кўпи учун бир хил хом ашё ишлатилади. Масалан, целлюлозанинг оддий ва мураккаб эфирлари, чизиқли полиамидлар ва полиэфирлар, кўп карбозанжирли полимерлар пластмасса ҳамда толалар олишда хом ашё сифатида ишлатялади, баъзилари, масалан „спандекс“ типигаги толалар эластомерлар асосида олинади ва ҳоказо.

Кўпинча тола ҳосил қилувчи материалларни текшириш методлари бошқа тип полимерларнинг хоссаларини таърифлашга кифоя этади.

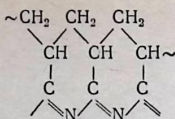
Тола ҳосил қилувчи полимерларни қуйидаги: а) макромолекулаларининг шаклига кўра, б) асосий занжирининг химиявий тузилишига кўра, в) келиб чиқишига кўра классификациялаш мумкин.

Макромолекулаларининг шаклига кўра классификациялаш

1. *Чизиқсимон полимерлар.*
2. *Нарвонсимон полимерлар* кўпинча икки босқичли ишлов бериш натижасида олинади. Масалан, полиакрилонитрил



термик ишлов берилгандан кейин қуйидаги тип структура ҳосил қилади:

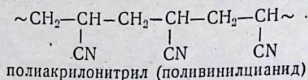
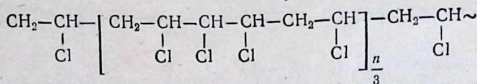
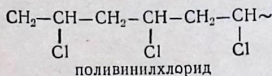
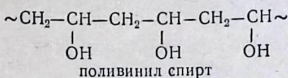
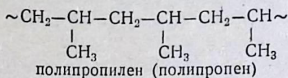
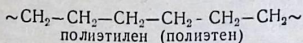


3. *Тармоқланган полимерлар.* Тармоқланган полимерларни ориентациялаш ва текис жойлаштириш қийин бўлгани сабабли улардан пишиқ толалар олиб бўлмайди. Аммо бир хил структурали толалар олишда тармоқланган полимерларни, шу жумладан пайванд сополимерларни, чизиқсимон тола ҳосил қилувчи полимерларга ёки ҳар хил полимерлар аралашмасига қўшиб ишлатилиши катта аҳамиятга эга.

Асосий полимер занжирининг химиявий тузилишига кўра классификациялаш

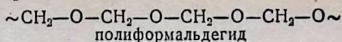
Полимерлар номи „поли“ олд қўшимчаси ва полимерлар занжирининг элементар звеноси (мономер) номидан ҳосил қилинади.

Гомозанжирли полимерлар. Бу полимерларнинг асосий занжирлари бир хил атомлардан тузилган. Булар орасида асосий ўринни занжирлари фақат углерод атомларидан ташкил топган карбозанжирли полимерлар эгаллайди.

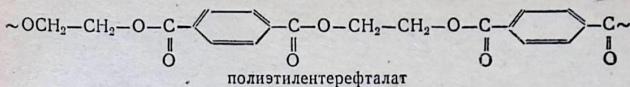


Гетерозанжирли полимерлар. Бу полимерларнинг асосий занжирларида ҳар хил элементларнинг атомлари бўлади.

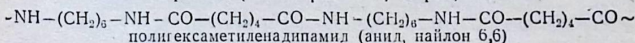
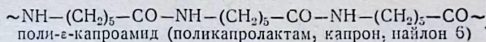
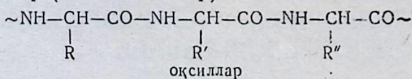
Полиацеталлар



Полиэфирлар



Полиамидлар (полипептидлар)



Аелиб чиқишига кўра классификациялаш

1. *Табий толали материаллар* — жун, табий ипак, пахта, луб толалар (зиғир, каноп, жут ва бошқалар).

2. *Сунъий толали материаллар* — табий хом ашё (ўсимлик ва ҳайвонлардан олинадиган) ни химиявий қайта ишлаб, тегишли полимерни ажратиб ва тозалаб ҳосил қилинади (целлюлоза, оқсиллар).

3. *Синтетик толали материаллар* турли қуйи молекуляр бирикмалардан (мономерлардан) полимерларни синтез қилиш йўли билан ҳосил қилинади.

Маълумки, толали материалларнинг комплекс структура-механик хоссалари: а) ўртача полимерланиш даражаси, б) полидисперслиги, в) полимернинг химиявий тузилиши, г) химиявий таркибининг бир хиллиги, д) макромолекулаларнинг иккиламчи сруктураси билан белгиланади.

Шунинг учун молекуляр массани ва макромолекулаларнинг эгилувчанлигини аниқлаш усулларини, тола ҳосил қилувчи полимерларни синтез қилишда ва полимераналогик ўзгаришларда химиявий реакцияларни ҳамда структура ҳосил қилиш процессларини кетма-кет кўриб чиқиш мақсадга мувофиқдир.

ТОЛА ҲОСИЛ ҚИЛУВЧИ ПОЛИМЕРЛАРНИНГ ПОЛИДИСПЕРСЛИГИ, МОЛЕКУЛЯР МАССАЛАРИ, МАКРОМОЛЕКУЛА ЎЛЧАМЛАРИ

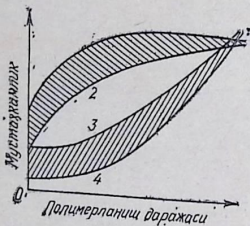
Тола ҳосил қилувчи полимерларнинг физик ва химиявий хоссалари асосан макромолекулаларининг ўлчами ҳамда химиявий тузилиши, шунингдек уларнинг агрегацияланиш хусусиятлари иккиламчи структураси билан аниқланади.

Полимер ўртача молекуляр массасининг (полимерланиш даражасининг) ортиши толаларнинг пишиқлик ҳамда бўшашиш хусусиятларини оширади (1-расм).

1-мисол. Полиэтилентерефталат ва полипропилендан бир хилда пишиқ толалар олиш учун полипропилендан олишда нисбатан юқори молекуляр массага бўлган полимер қўллаш керак. Бунинг сабабини тушунтиринг.

Жавоб. Полимерларни бир хил даражали ориентациялашда уларнинг пишиқлиги молекулаларо ва структураларо контактларнинг умумий энергиясига боғлиқ бўлади. Бир хил энергетик эффектга эришиш учун полипропиленнинг занжири бирмунча узун бўлиши керак.

Полимерлар макромолекулаларининг шакли ҳамда молекуляр массасига кўра бир жинсли бўлмаган системадан иборат. Бунда физика-химиявий жиҳатдан ҳар хиллик полимерларни синтез қилиш ва тозалаш шароитлари билан боғлиқ. Шуни эслатиб ўтиш керакки, „молекуляр масса“ тушунчаси фақат чизиқсимон ёки тармоқланган макромолекулалар учун маънога эга. Полимерлар, қуйи молекуляр бирикмалардан фарқли ўлароқ, кўпинча ҳар хил молекуляр массадаги фракциялар аралашмасидан иборат бўлиб, ҳатто улар химиявий жиҳатдан ҳам (сополимерлар, целлюлоза эфирлари, оксиллар) бир-биридан фарқ қилади.



1-расм. Ўртача полимерланиш даражасининг толанинг узилиш пишиқлигига (1, 2) ва толиқиш мустақамлигига (3, 4) таъсири:

1, 3—қаттиқ занжирли полимерлар; 2, 4—қайишоқ занжирли тола ҳосил қилувчи полимерлар. Штрихланган қисмлар реал полимерларнинг механик хусусиятларини белгилайдиган соҳадир.

2-мисол. Тармоқланган полимерлар асосида комплекс механик хоссалари бутунлай қониқарли тола олиб бўлмайди. Аммо бир полимерни иккинчисига пайванд қилиб олинадиган тармоқланган полимерлар ўзаро аралашмайдиган тола ҳосил қилувчи икки полимер аралашмасининг ҳар хиллик структурасини камайтиради.

Ўзаро аралашмайдиган бундай полимерлар аралашмасига пайванд сополимерлар қўшиш билан ҳосил қилинган тодалар механик пишиқлиги юқори кўрсаткичларга эга бўлади. Ацетилцеллюлоза ва полиакрилонитрил пайванд сополимери қўшилган иккиламчи ацетилцеллюлоза ва полиакрилонитрил аралашмасидан ҳамда полиакрилонитрил ва поливинил спирт билан уларнинг пайванд сополимери қўшилган аралашмалар асосида олинган тодалар бунга мисол бўла олади. Бундай тодаларнинг комплекс структура-механик хоссалари аралашмадаги полимерлар компонентларининг нисбатига боғлиқ.

Бундай уч хил полимерлар аралашмасини уни ташкил қилувчи компонентларига ажратиш методларини кўрсатинг.

Жавоб. Иккиламчи ацетилцеллюлоза полиакрилонитрил ва уларнинг пайванд сополимери аралашмасини компонентларга ажратиш компонентларнинг эрувчанлиги ҳар хиллигига асосланган.

Иккиламчи ацетилцеллюлозани ацетон билан экстракция қилиш мумкин. Сўнгра аралашма қолдиғи КСНС нинг 60% ли сувли эритмаси билан ишланганда унда полиакрилонитрил яхши эриб, пайванд-сополимер эримайди. Шунга асосланиб қолган икки компонент бир-биридан ажратилади.

Поливинил спирт, полиакрилонитрил ва улар асосида олинган пайванд сополимер аралашмасини ажратиш ҳам ана шундай усул билан олиб борилади: поливинил спирт сув билан экстракция қилинади, аралашма қолдиғи эса диметилформамиднинг сувли эритмаси билан ишланганда сополимер эриб полиакрилонитрил эримайди.

Химиявий таркиби бир жинсли бўлмаган макромолекулаларни ажратиш нисбатан оддий бўлса, бир хил тузилишга эга бўлган жуда узун молекулаларни гомологик қатордаги қўшни аъзоларининг хусусиятлари деярли бир хил бўлгани сабабли индивидуал бирикмаларга ажратиб бўлмайди.

Шу сабабли полимерларнинг молекуляр массаси ўртача қиймат бўлиб, бу қийматлар ҳисоблаш усулига қараб ҳар хил бўлади.

Ўртача молекуляр массалар

Агар N_i — молекуляр массаси, M_i — молекулалар сони бўлса, u ҳолда полимергомологлар аралашмасининг ўртача молекуляр массасининг қиймати \bar{M} қуйидагига тенг бўлади:

$$\bar{M} = \frac{\sum_i N_i M_i^{a+1}}{\sum_i N_i M_i^a} \quad (1.1)$$

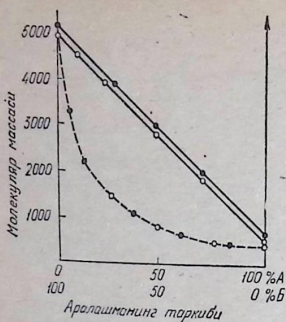
бунда, a — ўртачалаш даражаси.

Шунга асосланиб ўртача ададий, ўртача вазний ва ўртача Z -молекуляр массаларга бўлинади.

Ўртача ададий молекуляр масса \bar{M}_n ($a^* = 0$), ўртача гармоник қиймат маъносини билдиради:

$$\bar{M}_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i} = \frac{1}{\sum_i \frac{f_i}{M_i}} \quad (1.2)$$

бунда, f_i — молекуляр массаси M_i бўлган молекулаларнинг вазний улуши.



2-расм. Ўртача вазний M_w (—) ва ўртача ададий M_n (---) молекуляр массанинг полимергомолонлар (полиэфирлар) аралашмаси таркибига боғлиқлиги:

A ва B—аралашма компонентлари; $M_A = 800$ ва $M_B = 5000$; ●—ҳисобланган; ○—топишган.

Ҳозиргача амалий жиҳатдан аҳамиятли бўлган \bar{M} қийматларини (яъни 10^3 дан 10^7 гача) топишнинг универсал методи йўқ.

3-мисол. Полимерларнинг икки фракцияси аралашмаси учун \bar{M}_n ва \bar{M}_w қийматларини таққосланг:

$$\begin{aligned} f_1 &= 90\% & M_1 &= 100\,000 \\ f_2 &= 10\% & M_2 &= 10\,000. \end{aligned}$$

Ечиш.

$$\bar{M}_n = \frac{100}{\frac{90}{100000} + \frac{10}{10000}} = 52600$$

$$\bar{M}_w = 100\,000 \cdot 0,9 + 10\,000 \cdot 0,1 = 91\,000$$

Ўртача ададий молекуляр масса полимердаги қуйи молекуляр фракцияларга, ўртача вазний масса эса юқори молекуляр фракцияларга анча "сезгир" бўлади (2-расм).

Амалда қўлланилиши мумкин бўлган маълум диапазондаги қийматга тенг молекуляр массани аниқлаш учун умумий методнинг йўқлиги ва бу полидисперсликнинг ўртача хусусиятга таъсири туфайли молекуляр массани ҳисоблашда ҳар хил усуллардан фойдаланишга тўғри келади.

Ўртача вазний молекуляр масса \bar{M}_w ($a = 1$):

$$\bar{M}_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i} = \sum_i f_i M_i \quad (1)$$

Z-ўртача молекуляр масса \bar{M}_z ($a = 2$):

$$\bar{M}_z = \frac{\sum_i N_i M_i^3}{\sum_i N_i M_i^2} = \frac{\sum_i f_i M_i^2}{\sum_i f_i M_i} \quad (1)$$

\bar{M} нинг қийматини a нинг бошқа катталиклари учун ҳам ҳисоблаш мумкин, лекин амалда фақат илгари кўрсатилган a нинг учта қиймати ($a = 0, a = 1, a = 2$) қўлланилади.

Бир хил макромолекулалар аралашмаси учун $\bar{M}_n = \bar{M}_w = \bar{M}_z$, полидисперс системалар учун эса $\bar{M}_n < \bar{M}_w < \bar{M}_z$ бўлишини кўриш осон.

ЎРТАЧА АДАДИЙ МОЛЕКУЛЯР МАССАНИ АНИҚЛАШ УСУЛЛАРИ

Ўртача ададий молекуляр масса M_n молекулалар сони N_i ни ҳисоблашга асосланган ўлчашлар натижасидир; бунда ҳар бир молекуладан бир хил қўшилган бўлиб, унинг молекуляр массасига боғлиқ эмас.

ХИМИЯВИЙ УСУЛЛАР

Чекка группаларни аниқлаш усули

Чизиқли макромолекулада ҳар хил чекка группалар (полимернинг химиявий тузилишига кўра) бор: OH, COOH, NH₂ ва бошқалар. Чекка группалар сонини химиявий ва физика-химиявий методлар билан (спектроскопик, радиометрик ва ҳ. к.) аниқлаш M_n ни 10^3 дан 10^7 гача бўлган диапазондаги қийматини аниқлашга ёрдам беради.

Агарда m — макромолекуладаги чекка группалар сони (унинг „асослилиги“), L — унинг эквивалент массаси бўлса, у ҳолда

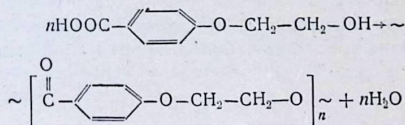
$$\bar{M}_n = Lm$$

Модомики, $L = a/e$, бунда a — модданинг миқдори, e — чекка группалар эквивалентининг умумий сони бўлса, у ҳолда

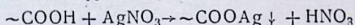
$$\bar{M}_n = \frac{ma}{e} \quad (1.5)$$

4-мисол. *n*-оксизтоксibenзой кислотанинг поликонденсатланиш реакциясини ёзинг ҳамда чекка карбоксил группасини аниқлашда 3,0000 г полимерни титрлаш учун 2,6 мл 0,01 н AgNO₃ эритмаси сарфланган бўлса, полимернинг молекуляр массасини ҳисобланг

Ечиш. *n*-оксизтоксibenзой кислота асосида полимерни синтезлаш қуйидаги схема бўйича боради:



Бу полимерда чекка группалар OH ва COOH дир. COOH билан Ag⁺ ўзаро реакцияга киришиб, қийин эрувчан туз ҳосил қилади:



Карбоксил группаларнинг эквивалент сонини e_{COOH} (г-эқв. да) ҳисоблай-
миз:

$$e_{\text{COOH}} = \frac{2,6 \cdot 0,01}{1000} = 2,6 \cdot 10^{-5}$$

Чекка COOH группаларнинг сони OH-группалар сонига тенг бўлгани учун умумий эквивалентлар сони e (г-эқв. да) нинг қиймати қуйидагига тенг бўлади:

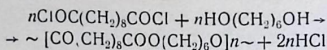
$$e = 2 \cdot 2,6 \cdot 10^{-5}$$

Бундан

$$\bar{M}_n = \frac{2 \cdot 3,0000}{2 \cdot 2,6 \cdot 10^{-5}} = 1,1 \cdot 10^5$$

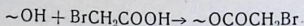
Чекка группалар сонини аниқламай тўғридан-тўғри M_n ни топиш мумкин. 5-мисол. Себационат кислота хлорангидридининг ва 1,6-гександиолнинг поликонденсатланиш реакциясини ёзинг ҳамда хлорангидрид группани гидролизлагандан сўнг 1 г полимерда $1,3 \cdot 10^{-5}$ г-эқв COOH группа борлиги химиявий анализ асосида тасдиқланган бўлса, ҳосил бўлган полимернинг молекула массасини ҳисобланг. OH группаси миқдорини аниқлашда массаси 1,5000 бўлган полимерни бромли сирка кислота билан этерификациялашдан сўнг натижада $4,8 \cdot 10^{-4}$ г-эқв бром борлиги аниқланган.

Ечиш. Реакцияга киришадиган моддаларнинг ўзаро таъсирлашуви қуйидаги схема билан ифодаланади:



Поликонденсатланиш реакцияси ва хлорангидрид группанинг гидролизлаши натижасида бир учида гидроксил группа, иккинчи учида эса карбоксил группа бўлган полимер ҳосил бўлади.

Полимерни бромли сирка кислота билан этерификациялаб, чекка OH группаларни аниқлаш қулай:



Шундай қилиб, полимер занжирининг бир учида одатдаги усуллар билан осон аниқланадиган бром бўлади.

1 г-эқв гидроксил группа 1 г-эқв бромга тўғри келишини назарда тутиб, OH -группалар e_{OH} (г-эқв/гда) сонини ҳисоблаймиз:

$$e_{\text{OH}} = \frac{4,8 \cdot 10^{-4}}{1,5} = 3,2 \cdot 10^{-4}$$

Демак,

$$\bar{M}_n = \frac{2 \cdot 1}{3,2 \cdot 10^{-4} + 1,3 \cdot 10^{-5}} = 0,6 \cdot 10^4$$

Декарбоксилланиш, туз ҳосил қилиш, этерификация ва ҳ. к. қўшимча реакциялар натижасида айрим макромолекулаларнинг чекка группалари химиявий табиатининг ўзгариши \bar{M}_n ни чекка группаларни аниқлаш усули билан топишни қийинлаштиради. Аниқлаш хатоси X (%) да) ни қуйидаги тенглама билан ҳисоблаш мумкин:

$$X = q \frac{\bar{P}}{2}$$

бунда q — чекка группаларнинг „йўқолиши“ (ёки ортиқчаси), моль %; \bar{P} — ўртача полимерланиш даражаси.

6-мисол. Полимерланиш даражаси $\bar{P} = 100$ бўлган полимер чекка группасининг „йўқолиши“ 2 моль % га тенг \bar{M}_n ни аниқлаш хатосини топинг.

Ечиш.

$$X = 2 \cdot \frac{100}{2} = 100\%$$

Полимерланиш даражаси юқори бўлиб, чекка группани аниқлашда хато 0,1 моль % ни ташкил этса, M_n ни аниқлашдаги хато 100% га тенг бўлади.

Полимердаги чекка группаларни аналитик ҳисоблашда химиявий усулни қўллаш бирмунча ноаниқликка олиб келади. $\bar{M}_n \leq \leq 5 \cdot 10^4$ ни аниқлаш учун чекка группаларни аниқлаш методи қўлланилади.

ФИЗИКАВИЙ УСУЛЛАР

\bar{M}_n нинг қиймати эритмаларнинг коллигатив хоссалари орқали фақат заррачалар сони ёрдамида аниқланади. Намуна g ва модданинг моллар сони n орқали молекуляр массани ҳисоблаш осон: $\bar{M}_n = g/n$.

Эритмаларнинг осмотик хусусиятлари парциал эркин энергиянинг (химиявий потенциали) ўзгариши билан ўзгаради, яъни

$$\mu_1 - \mu_1^0 = RT \ln a \quad (1.6)$$

бунда, μ_1 ва μ_1^0 — тегишли химиявий потенциал ва стандарт химиявий потенциал; a — эритмадаги эритувчининг активлиги.

Эриган заррачалар орасидаги таъсирни ҳисобга олмаганда чексиз суюлтирилган эритмалардаги эритувчининг активлиги камайиши эриган модданинг моль улушига тенг бўлади. Демак, эритувчининг активлиги камайишини ҳисоблаш билан полимернинг молекуляр массасини топиш мумкин. Асосан эритувчининг активлиги a ни, тегишлича эритма p ва эритувчи p_0 устидаги эритувчи бугининг мувозанатдаги босимлари нисбати (изотермик шароитда) орқали осон ҳисобланади: $a = p/p_0$. Аммо тажрибада p/p_0 ни топиш қийин. Коллигатив хоссаларни баҳолашда бошқа усуллар ҳам кенг тарқалган:

эритманинг қайнаш температураси ΔT_s нинг кўтарилиши — эбулиоскопия;

эритма музлаш температураси ΔT_k нинг пасайиши — криоскопия;

Изотермик дистилляция;

Осмотик босим π ни топиш — осмометрия.

Эбулиоскопия

Чексиз суюлтирилган эритмаларда эритмадаги эритувчининг активлиги тоза эритувчининг активлигига яқинлашади. Бундай шароитларда буг босимини p дан p_0 гача кўтариш учун температура ΔT_s нинг ўзгариши қуйидаги тенглама билан топилади:

$$\lim \left(\frac{\Delta T_s}{C} \right)_{C \rightarrow 0} = \frac{RT^2}{\rho L} \cdot \frac{1}{M_1} \quad (1.7)$$

бунда, R — универсал газ доимийлиги, Дж/(град·моль); T — эритувчининг қайнаш температураси, °К; ρ — эритувчининг зичлиги, г/см³; L — буг ҳосил қилиш иссиқлиги, Дж/г; C — эриган модданинг концентрацияси, г/см³.

$C = g_i/b$ бўлгани учун g_i — полимер фракциясининг массаси; b — эритувчининг ҳажми, у ҳолда

$$\Delta T_s = K_s \frac{g_i}{M_i} \quad (1.8)$$

бундан

$$K_s = \frac{RT^2}{\rho b \cdot L}$$

1- жадвал

Айрим эритувчиларнинг эбулиоскопик константалари

| Эритувчи | K_s | | Температура, °C |
|---------------------|-------------------------|----------------------|--------------------|
| | эксперимент натижаси | ҳисоблаш натижаси | |
| Ацетон | 1,725 | 1,720 | 56,3 |
| Бензол | 2,61 | 2,62 | 80,1 |
| Сув | 0,52 | 0,514 | 100,0 |
| Диметилсульфоксид | 3,0 | 3,06 | 189,0 |
| Диметилформамид | 3,40 | 3,26 | 151,5 |
| Диоксан | 3,13 | 3,23 | 101,3 |
| Дихлорметан | 2,6 | 2,47 | 40,1 |
| 1, 2-Дихлорэтилен | 3,44 | 3,31 | 60,0 |
| Диэтил эфир | 2,16 | 2,14 | 35,6 |
| Метил спирт | 0,785 | 0,860 | 64,6 |
| Чумоли кислота | 2,4 | 2,31 | 100,7 |
| Нитрометан | 2,86 | 3,17 | 101,0 |
| Пиридин | 2,687 | 2,888 | 115,8 |
| Тетралин | 5,58 | 5,78 | 207,3 |
| Тетрагидрофуран | 3,1 | 3,00 | 64,5 |
| Тетрахлорэтилен | 5,5 | 6,19 | 121,9 |
| Толуол | 3,84 | 3,36 | 110,6 |
| Сирка кислота | 3,07 | 3,14 | 118,1 |
| Сирка ангидрид | 3,53 | 3,62 | 140,0 |
| Хлорбензол | 4,15 | 4,20 | 132,0 |
| Хлороформ | 3,66 | 3,75 | 60,1 |
| Углерод (IV)-хлорид | 5,0 | 5,25 | 76,8 |
| Этил спирт | 1,2 | 1,10 | 78,4 |

2- жадвал

Айрим эритувчиларнинг криоскопик константалари

| Эритувчи | K_k | | Температура, °C |
|---------------------------------------|-------------|----------|--------------------|
| | эксперимент | ҳисоблаш | |
| Ацетон | 2,4 | 2,66 | -95,4 |
| Бензол | 5,1 | 5,07 | 5,5 |
| Сув | 1,863 | 1,859 | 0 |
| Диметилсульфоксид | 4,52 | 4,34 | 18,4 |
| Диоксан | 4,63 | 4,71 | 11,7 |
| o - Крезол | 5,6 | 6,06 | 30 |
| п - Крезол | 7,0 | 7,26 | 37 |
| Чумоли кислота | 2,77 | 2,67 | 8,4 |
| Нитробензол | 6,90 | 6,83 | 5,7 |
| Сульфат кислота $H_2SO_4 \cdot 2H_2O$ | 4,8 | 5,0 | -39,5 |
| Трихлорсирка кислота | 12,1 | 10,73 | 57,5 |
| Сирка кислота | 3,9 | 3,57 | 16,55 |
| Хлороформ | 4,9 | 4,73 | -63,2 |
| Циклогексанол | 38,2 | 40,9 | 23,6 |
| Углерод (IV)-хлорид | 2,98 | 2,98 | 23,8 + 28,6 |

1000 г эритувчига ҳисобланган K_9 қиймати эбулиоскопик константа деб аталиб, унинг қиймати танланган эритувчининг химиявий табиатига кўра аниқланади (1-жадвал).

Полидиспер препаратлар учун

$$\Delta T_9 = K_9 \sum_i \frac{g_i}{M_i} \quad (1.9)$$

Аммо $g_i/g = f_i$ бўлгани учун (1.2) тенгламага кўра

$$\Delta T_9 = \frac{K_9 g}{M_n} \quad (1.10)$$

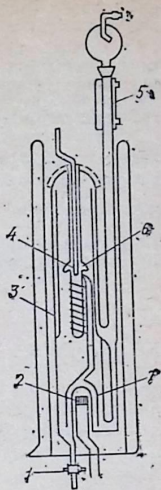
Эбулиометрнинг принципаал схемаси 3-расмда кўрсатилган. Тескари совиткич 5 билан жиҳозланган асосий идиш 3 га маълум миқдор эритувчи қуйилади. Суюқлик иситгич 2 ёрдамида қайнагунча қиздирилади. Коттрел насоси 7 нинг кўнғироқсимон қисми тубида қайнаган эритувчининг бир қисми регистрация асбоби билан боғланувчи термopара 4 ўрнатилган чеклагич 6 да қисман конденсатланади. Коттрел насоси суюқликни ортиқча қизитиб юбормасдан бир текисда қайнашига ёрдам беради. Сўнгра асбоб совитилади; тескари совиткич 5 орқали полимер намунаси солиниб, шундан сўнг суюқлик яна қайнагунча қиздирилади. Эритувчи билан маълум концентратсияли эритманинг қайнаш температуралари айирмаси ёзиб олинади. Тажириба тугагач эритма жўмракли най 1 орқали қуйиб олинади.

Молекуляр массани эбулиоскопик метод билан аниқлашнинг афзаллиги шундаки, бу усул юқори молекуляр моддалардаги ҳамма молекулалар сонини, ҳатто анча қуйи молекуляр фракциялардаги молекулалар сонини ҳам топишга имкон беради.

Эбулиоскопик методнинг қўлланилиши, асбобнинг температурани ўлчаш сезгирлиги билан белгиланади. $T_9 \approx 10^{-5}$ град. қийматни, масалан, термисторлар ёрдамида қайд қилиш мумкин бўлганда, молекуляр массаларни $5 \cdot 10^4$ гача аниқлаш мумкин. Бунда эритувчи танлаш ҳам муҳим аҳамиятга эга.

7-мисол. Эритувчилар: ацетон, бензол ёки хлороформдан қайси бири поливинилацетатнинг молекуляр массасини эбулиоскопик метод билан аниқлашда қўл келади ва нима учун?

Жавоб. ΔT_9 нинг қиймати қанча катта бўлса, молекуляр массанинг эбулиоскопик метод билан ҳисобланган қиймати шунча аниқ бўлади. Берилган M_n да K_9 ортиши билан ΔT_9 нинг қиймати ортиб боради. Қайд қилинган учта эритувчилан хлороформ K_9 максимум қийматга эга (1-жадвалга қаранг), шунинг учун поливинилацетатнинг эбулиоскопик молекуляр массасини топиш учун энг қулайин хлороформдир.



3-расм. Эбулиометрнинг принципаал схемаси;

1—эритмани тўкиш найчаси; 2—иситгич; 3—асосий идиш; 4—термопара; 5—тескари совиткич; 6—чеклагич; 7—Коттрел насоси.

8-мисол. Стирол углерод IV-хлорид муҳитида бензоил пероксид иштирокида полимерланганда нисбатан қуйи молекуляр маҳсулотлар ҳосил бўлади. Улар реакция муҳитида чўктирилиб тозалангандан сўнг бензолда \bar{M}_n эбулюскопик метод билан аниқланди. 1000 г эритувчида концентрацияси 0,4 г полимер бўлган бензолли эритманинг қайнаш температураси тоза эритувчининг қайнаш температурасидан 0,0003 градус юқори бўлса, стиролнинг мумкин бўлган молекуляр массасини ва полимерланиш даражасини ҳисобланг.

Ечиш. Бензол учун $K_p = 2,61$ (1.8) тенгламага (1-жадвалга қаранг) асосан ҳисобланган. (1.8) тенгламада $\rho_p = 1000$ г бўлиб, полимерни эритмадаги концентрацияси сон жиҳатдан 1000 г эритувчида эриган полимернинг грамм билан ифодаланган қиймати (г/1000) g га тенг, демак $\bar{M}_n = \frac{K_p g}{\Delta T_p} = \frac{2,61 \cdot 0,4}{0,0003} = 3470$

Полистиролдаги элементар звено $\sim [\text{CH}_2 - \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)]_n$ нинг молекуляр массаси 104 га тенг бўлгани сабабли:

$$\bar{p} = \frac{3470}{104} = 33.$$

КРИОСКОПИЯ

Эритмадаги эритувчининг активлиги тоза эритувчининг суюқланиш температурасидаги активлигига яқин бўлган эритма музлаш температурасининг пасайиши ΔT_k молекуляр массага қуйидаги нисбатда боғлиқ;

$$\lim \left(\frac{\Delta T_k}{C} \right)_{C \rightarrow 0} = \left(\frac{RT^2}{\rho L_k} \right) \left(\frac{1}{M_i} \right) \quad (I. 11)$$

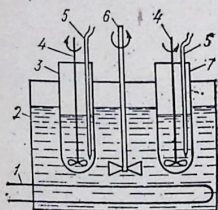
бунда L_k — 1 г эритувчига ҳисобланган суюқланиш иссиқлиги.

Полидисперс препаратлар учун

$$\Delta T_k = \frac{K_k g}{\bar{M}_n} \quad (I. 12)$$

1000 г эритувчига ҳисобланган K_k нинг қиймати криоскопик константа дейилади (2-жадвал).

4-расмда криоскопнинг принципиал схемаси кўрсатилган. Сувиткич 1 ва қорғич 6 билан жиҳозланган ҳамда қовушоқлиги кам силикон ёғи солинган катта идиш 2 га криоскопнинг (эритувчи солинган) 7 ва (маълум концентрацияли эритма солинган) 3 кичик идишлари ўрнатилган. Текшириладиган суюқликларни аралаштириш учун қорғич 4 хизмат қилади. Қайд қилувчи приборларга уланган датчиклар (термопаралар, термисторлар ва ҳ. к.) ёрдамида эритувчи ва эритмаларнинг музлаш температурасидаги фарқ ΔT_k ҳисобга олинади.



4-расм Криоскопнинг принципиал схемаси:

1—сувиткич; 2—идиш; 3—криоскопнинг эритма солинган ячейкаси; 4 ва 6—қорғичлар; 7—криоскопнинг эритувчи солинган ячейкаси.

9-мисол. Полиамидларни эритиш учун сульфат ва чумоли кислоталар ҳамда диметилсульфоксидлар ишлатилади. \bar{M}_n ни крио-

скопик усулда топиш учун шу эритувчилардан қайси бири афзал ва нима учун?

Жавоб. Жавобини 7-мисолдан кўринг.

Криоскопик усул асосан $\overline{M}_n = 10^3 \div 2 \cdot 10^4$ бўлганда кенг қўлланилади.

10- мисол. Эритма концентрацияси 0,3/100 мл бўлган чумоли кислотадаги эритма учун $\Delta T_k = 0,0012$ град, $K_k = 2,77$ га тенг. Криоскопик маълумотларга асосланб, полиқапроамиднинг молекуляр массасини ва полимерланиш даражасини ҳисобланг.

Ечиш. $\sim [\text{NH}(\text{CH}_2)_5\text{CO}]_n \sim$

Звенонинг молекуляр массаси $m_0 = 113$.

K_k нинг қиймати 1000 г эритувчига ҳисобланганлиги учун чумоли кислотанинг зичлиги 1,22 г/см³ бўлгани сабабли 0,3 г полимер 122 г эритма ёки 121,7 г эритувчида бўлади. Бунда полимернинг миқдори g(г/1000 г эритувчида) қуйидагига тенг бўлади:

$$g = \frac{0,3 \cdot 1000}{121,7} = 2,46$$

Молекуляр масса \overline{M}_n ва полимерланиш даражаси \overline{P} ни ҳисоблаймиз;

$$M_n = \frac{K_k g}{\Delta T_k} = \frac{2,77 \cdot 2,46}{0,0012} = 6522$$

$$\overline{P} = \frac{65,22}{113} = 57$$

Изотермик дистилланиш

Агар учмайдиган икки хил модда аралашмаси бир хил эритувчида изотермик шароитларда берк идишга солинса, эритувчиларнинг активлиги турлича бўлгани сабабли ҳар қайси эритмадаги эритувчи активликлари тенглашгунича бир очиқ идишдан иккинчисига „ҳайдалади“. Натижада қуйидаги мувозанат қарор топади:

$$\frac{n_1}{n_1 + n_p} = \frac{n_i}{n_i + n_p} \quad (1.13)$$

бунда n_1 ва n_i — эриган модданинг моллар сонлari;
 n_p — эритувчининг моллар сони.

$$n_1 = \frac{C_1}{M_1} \cdot V_1 \quad n_i = \frac{C_i}{M_i} \cdot V_i$$

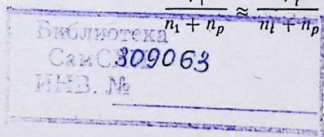
бунда C_1 ва C_i — эриган моддаларнинг вазний концентрацияси;
 V_1 ва V_i — тегишли эритмаларнинг ҳажми.

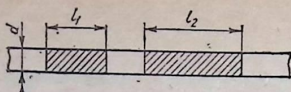
Жуда суюлтирилган эритмаларда $n_1 \ll n_p$ ва $n_i \ll n_p$. Шунинг учун мувозанат қарор топганда

$$\frac{C_1}{M_1} = \frac{C_i}{M_i} \quad (1.14)$$

Бу тенгликнинг эквивалентлигини кўрсатиш осон:

$$\frac{V_1}{n_1 + n_p} \approx \frac{V_i}{n_i + n_p} \quad (1.15)$$





$$\frac{C_1}{M_1} = \sum \frac{C_i}{M_i} = \frac{C}{\bar{M}_n} \quad (1.1)$$

5-расм. Бергер-Раст методининг принципал схемаси.

Изотермик дистилляция метод одатда Бергер-Раст таклиф этган вариант билан амалга оширилади.

Диаметри d бўлган капиллярга бир эритувчида эритилган икки хил модда эритмаси жойланади (5-расм). Эритмалардан бири эталон, иккинчиси эса синалаётган эритмадир. Эталон модданинг молекуляр массаси M_1 .

Капиллярлар термостатга жойланади ва катетометр ёрдамида уларнинг узунлиги l_1 ва l_2 ўзгариши билан мувозанат қарор топунига қадар эритмаларнинг ҳажми ўзгариши қайд этилади. Сўнгра эталон ва синалаётган эритмаларнинг мувозанат концентрацияси ҳамда тенглама (1.16) га кўра молекуляр массаси ҳисобланади.

\bar{M}_n ни изотермик дистилляция методи билан тўғри аниқлаш учун эталон моддани яхши тозалаш ҳамда текшириляётган полимерни, шунингдек эталон моддани яхши эритадиган учувчан эритувчи ишлатиш керак.

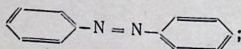
Изотермик дистилляция методи нисбатан оддий ва \bar{M}_n қиймати 10^3 дан 10^5 гача бўлган чегарада анча аниқ ҳисоблаш имконини беради.

11-мисол. Триацетатцеллюлоза, полиакрилонитрил ва поливинил спиртларнинг \bar{M}_n ни топиш учун эритувчи ва эталон моддани айтиб беринг.

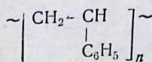
Жавоб. Триацетатцеллюлозанинг молекуляр массасини изотермик дистилляция методи билан аниқлашда эталон модда сифатида хроматографик тоза октаацетат целлюлоза, эритувчи сифатида эса метилен хлорид ишлатиш мумкин. Полиакрилонитрил учун эталон модда сифатида азобензо, эритувчи сифатида тозаланган диметилсульфоксид ишлатиш мумкин. Поливинил спиртнинг молекуляр массасини топиш учун эталон модда сифатида сахароза, эритувчи сифатида эса сувдан фойдаланиш мумкин.

12-мисол. Изотермик дистилляция методи билан полистиролнинг бензолдаги молекуляр массасини топишда таққословчи модда сифатида азобензол олинади. Полистиролнинг бензолдаги концентрацияси $C = 0,95\%$ ва азобензолники эса $C = 0,1\%$ бўлганда капиллярдаги эритманинг миқдори ўзгармаслиги аниқланди. Полистиролнинг молекуляр массасини ва полимерланиш даражасини ҳисобланг.

Ечиш. Азобензолнинг молекуляр массасини M_1 ва полистиролнинг элементар звеносининг молекуляр массаси m_0 ни ҳисоблаймиз:



$$M_2 = 182$$



$$m_0 = 104$$

Изотермик дистилляция қондасига кўра (1.16) тенгламага қаранг).

$$M_n = \frac{182 \cdot 0,95}{0,1} = 1730$$

$$P = \frac{1730}{104} = 16$$

13-мисол. Полигексаметиленадипамиднинг абсолют метил спиртдаги эритмасини ва таққословчи модда сифатида олинган эйкозандибензоат эритмасини изотермик дистилляция методи билан текширилганда полимер эритмасининг мувозанатдаги концентрациясини 0,407% ва эталонники 0,013% бўлса, полигексаметиленадипамиднинг молекуляр массаси ва полимерланиш даражасини ҳисобланг.

Ечиш. Эйкозандибензоатнинг молекуляр массаси M_1 ва полигексаметиленадипамиднинг элементар звеноси молекуляр массаси m_0 ни ҳисоблаймиз:

$$\begin{aligned} C_{20}H_{40}(OCOC_6H_5)_2; & \quad \sim [CO(CH_2)_4CONH(CH_2)_6NH]_n \sim \\ M_1 = 522 & \quad m_0 = 226 \\ \bar{M}_n = \frac{522 \cdot 0,407}{0,013} = 16\,300 & \quad \bar{P} = \frac{16300}{226} = 71 \end{aligned}$$

Осмометрия

Полимер эриганда эритмадаги эритувчининг химиявий потенциали μ_1 тоза эритувчининг потенциали μ_1^0 га нисбатан камаяди. Натижада эритувчи заррачалари эритма ва тоза эритувчини ажратиб турган ярим ўтказгич мембрана тўсиқ орқали эритма томон бир томонлама ҳаракати вужудга келади. Мембрананинг икки томонидаги эритувчилар молекуласининг активлиги тенглашгандан сўнг эритмани суюлтириш тўхтатилади. Эритма чексиз суюлтирилгандагина бунга эришиш мумкин. Бунда эритманинг ҳажми кўпаяди, бунинг оқибатида босим ҳам тегишлича ортади. Бундай мувозанатдаги гидростатик босим осмотик босимга эквивалент бўлади.

Агар π — осмотик босим бўлса, у ҳолда Вант-Гофф тенгламасига мувофиқ

$$\pi V = nRT \quad (I. 17)$$

бунда n — эриган модданинг моллар сони,
 V — эритманинг ҳажми.

Шундай қилиб π эритманинг коллигатив характеристикаси бўлиб, фақат заррачалар сонига боғлиқ, эриган модда ва эритувчининг тузилишига боғлиқ эмас. Юқорида баён этилганига кўра

$$\pi V_1 = -RT \ln a_1 \quad (I. 18)$$

бунда a_1 — эритувчининг активлиги.

Иккинчи томондан

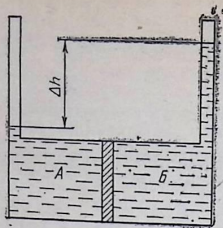
$$n = \frac{C_1 V}{M_1} \quad (I. 19)$$

бунда, C_1 — эриган модданинг вазний концентрацияси.

(I.16) ва (I.18) тенгламалар таққосланганда қуйидаги тенглама ҳосил бўлади:

$$-\frac{\mu_1 - \mu_1^0}{V_1} = \pi \quad (I. 20)$$

яъни эритманинг концентрацияси ўзгариши билан осмотик босимнинг қиймати ўзгариши унинг химиявий потенциали ўзгаришини кўрсатади.



6-расм. Осмометрнинг принципал схемаси.

Осмометрнинг принципал схема 6-расмда келтирилган. Иккита билим капилляр билан жиҳозланган идиш мембрана билан ажратилган бўлиб, фақат эритувчи заррачаларини ўтказиши мумкин. Идишнинг А қисмига эритувчи, В қисмига эса синаладиган эритувчи қўйилади. Осмометр жуда аниқ билим температурага келтирилади. Осмометр натижасида идишнинг В қисмидаги сууюқлик ҳажми В қисмига ўрнатилган капиллярдаги сууюқлик устунининг гидростатик босими осмотик босимнинг қийматига тенглашгунча ортади боради.

(1.19) тенгламадаги n нинг қийматини (1.17) тенгламага қўйиб

$$\pi = \frac{RTC_i}{M_i} \text{ келиб чиқади} \quad (1.21)$$

ёки полидисперс маҳсулотлар учун

$$\pi = RT \sum_i \frac{C_i}{M_i} = RT \frac{C}{M_n} \quad (1.22)$$

Вант-Гофф тенгламаси идеал системалар учун қўлланилади, унда эриган заррачалар орасидаги ўзаро таъсирни эътиборга олмасам ҳам бўлади.

Реал системаларга ўтилганда макромолекулалар орасидаги бўлиши мумкин бўлган ўзаро таъсирларни назарда тутиш керак бўлади, буни баъзи даражада қаторга эга бўлган математик тенглама билан баён этиш мумкин. Эритманинг химиявий потенциаллини ўзгартириш учун қуйидаги тенгламадан фойдаланилади:

$$-(\mu_1 - \mu_1^0) = \frac{RTV_1C}{M_n} (1 + BC + DC^2 + \dots) \quad (1.23)$$

Осмотик босимга мувофиқ:

$$\pi = \frac{RTC}{M_n} (1 + BC + DC^2 + \dots) \quad (1.24)$$

Бундай тенгламаларга вириаль тенгламалар, B, D ва кейинги коэффициентлар эса вириаль коэффициентлар дейилади.

Сууюлтирилган полимер эритмаларининг осмотик хусусияти кўпинча вириаль тенгламанинг олдинги икки аъзоси билан ифодаланади:

$$\frac{\pi}{C} = \frac{RT}{M_n} (1 + BC) \quad (1.25)$$

(1.25) тенглама тангенс бурчакли $\operatorname{tg} \alpha + RTB/\overline{M}_n$ оғма тўғри чизиқли график билан ифодаланиб, бу тўғри чизиқ оордината ўқи билан кесишгунча экстраполяция қилинганда RT/\overline{M}_n ни

ифодаловчи кесим ҳосил бўлади (7-расм). π/C катталиги келтирилган осмотик босим дейилади; $RT/\bar{M}_n = [\pi/C]_{C \rightarrow 0} = [\pi]$ катталик характеристик осмотик босим дейилади (эритманинг концентрацияси C г/мл билан ифодаланади).

Демак, осмотик босимни ўлчаш натижаларидан фойдаланиб полимернинг молекуляр массасини қуйидаги тенглама билан ҳисоблаш мумкин:

$$\pi = \frac{RT}{\bar{M}_n} \quad (I. 26)$$

бунда, T — абсолют температура, $^{\circ}\text{K}$;
 R — универсал газ доимийлиги; $R = 82,06$ мл·атм/(град моль);
 π — осмотик босим, атм.

Одатда осмотик босим бир вақтнинг ўзида ҳар хил концентрацияли эритмалар учун бир термостатга ўрнатилган 4—5 та осмометрда аниқланади. Молекуляр массани осмометрик метод билан аниқлашда икки усул қўлланилади: статик усул — осмометрдаги суюқликнинг мувозанат баландликлари фарқи ўлчанганда; динамик усул — босимга мувофиқ эритманинг мембранадан ўтиш тезлиги ўлчанганда қўлланилади. Органик эритувчиларда эрийдиган полимерлар учун амалда ярим ўтказгич мембрана сифатида бактериал целлюлозадан тайёрланган плёнка, янги олинган целлофан, шунингдек поливинил спиртдан тайёрланган плёнкалар ҳам ишлатилади.

Осмотик босимнинг қиймати капиллярдаги суюқлик стунининг баландлиги Δh ўзгариши билан ўлчанади (6-расмга қаранг). Агар ρ — эритманинг зичлиги (амалда эритувчининг зичлигига тенг) бўлса, у ҳолда π (атм. да) ни қуйидаги формуладан ҳисоблаш мумкин:

$$\pi = \frac{\Delta h \cdot \rho}{1033,3} \quad (I. 27)$$

14-мисол. Узоқ сақланган плёнка-мембрана ишлатилганда \bar{M}_n нинг юқори қиймати олинади. Сабабини тушунтиринг.

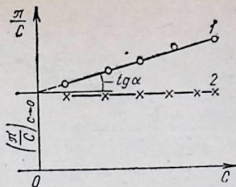
Жавоб. Узоқ сақланган мембрана ишлатилганда \bar{M}_n нинг юқори қиймати олинишининг сабабларидан бири унинг эскиришидир, яъни плёнка структурасининг релаксация натижасида зичланиши унинг ўтказувчанлигини пасайтиради.

15-мисол. Поли- α -метилстиролнинг ўртача молекуляр массасини ва полимеризация даражасини ҳисобланг; 25°C да осмотик босимни улчашда унинг толуолдаги эритмалари учун қуйидаги маълумотлар олинган:

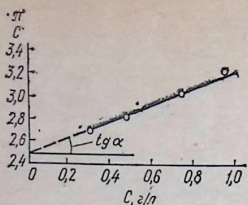
| | | | | |
|-----------------------------------|------|------|------|------|
| $C \cdot 10^3$ г/мл | 0,3 | 0,5 | 0,78 | 0,98 |
| Δh , мм | 0,96 | 1,65 | 2,83 | 3,75 |
| $\rho = 0,8623$ г/см ³ | | | | |

Ечиш. C нинг г/мл да ифодаланганлигини назарда тутган ҳолда (I.27) тенгламага кўра осмотик босим π ва π/C нисбатини ҳисоблаймиз:

| | | | | |
|----------------------------------|-----|------|------|------|
| $\pi \cdot 10^3$, атм | 0,8 | 1,38 | 2,36 | 3,12 |
| π/C | 2,7 | 2,8 | 3,04 | 3,24 |



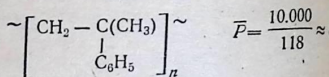
7-расм. Полимер эритмалари учун $\pi/C = f(C)$ га боғлиқлиги: 1 — яхши эритувчида; 2 — ё эритувчида.



8-расм Поли- α -метилстиролнинг толуолдаги эритмаси учун $\pi/C = f(C)$ га боғлиқлиги.

π/C нинг C га боғлиқлигини график тарифодалаймиз (8-расм) ва $[\pi] = 2,47$ эканлигини топамиз. (1.26) тенгламага асосан:

$$\bar{M}_n = \frac{82,06 (273 + 25)}{2,47} \approx 10^4$$



$$m_0 = 118$$

Иккинчи вириаль коэффициентининг B нинг қиймати ўртача молекуляр массасининг катталигига, полимернинг тармоқланганлигига ва полимернинг эритувчининг химиявий тузилишига мақромолекулалар билан эритувчининг ўзаро таъсири интенсивлигига, шунингдек эритмадаги мақромолекулаларнинг ассоциациясига боғлиқ.

Бошқача айтганда, B коэффициентини, молекуляр тугунчаннинг «бўкиши» натижасида реал эритмалардаги осмотик босимни идеал эритмаларникига нисбатан фарқланиш ўлчови бўлиб хизмат қилади. Бу процесс (осмос) мақромолекулаларнинг янги энергетик ҳолатга ўтиши билан уларнинг конформацияси ўзгаришига боғлиқ.

Мувозанат ҳолатдаги иккала энергетик даражалар орасидаги фарқ молекулани дастлабки ҳолатга қайтаришга интиляётган қайишқоқлик кучига тўғри келади. Осмотик куч қайишқоқлик кучига тенглашганида тугунчаларнинг бўкиши тўхтайди.

Коэффициент B нинг қиймати мақромолекулаларнинг тармоқланганлигига боғлиқ. $\bar{M}_n = \text{const}$ бўлганда тармоқланишнинг ортиб бориши иккинчи вириаль коэффициентнинг камайишига олиб келади. Берилган эритувчида чизиқли ва тармоқланган полимерларнинг тегишли иккинчи вириаль коэффициентлари B_1 ва B_2 нинг ўзаро нисбати $m = B_1/B_2$ тармоқланиш даражасининг ўлчами бўлиб хизмат қилиши мумкин.

16-мисол. Юқори босимда олинган полиэтиленнинг икки намунаси декалинда осмотик босимнинг концентрацияга боғлиқлигини 120°C да ўрганиш иккала намуна учун $[\pi] = 1,93$ эканлигини кўрсатди. Аммо осмометр капиллярдаги охириги концентрацияга эришган эритманинг кўтарилиш баландлиги намуналардан бири учун юқори эди. Шу ҳодисанинг сабабини тушутиринг.

Жавоб. Капиллярдаги эритмалардан бирининг юқорироқ кўтарилишига сабаб ва, демак, $\pi/C = f(C)$ аини ҳолда таққосланаётган полиэтилен намуналарининг полидисперслиги ҳамда тармоқланганлиги даражасидаги фарқидир.

B нинг қиймати эритувчи билан полимер ўртасидаги мойиллик ўлчови ҳам бўлиши мумкин. Полимернинг эриши — химиявий потенциалларнинг камайиши билан юз берадиган процесс. Шунинг учун коллигатив характеристикалар, шу жумладан осмотик босим ҳам полимер билан эритувчи орасидаги ўзаро таъсирлашув тезлигининг ўлчовидир.

Барча эритувчилар термодинамик мойиллик катталигига кўра „яхши“ ва „ёмон“ эритувчиларга бўлинади. Полимер яхши эритувчида эритилганда коллигатив хоссалар анча ўзгариши, B нинг қиймати эса максимумга етиши кузатилади. Полимерлар ёмон эритувчида эритилганда коллигатив хоссалар минимал даражада ўзгаради.

$B=0$ бўлгандаги эритувчи Θ —эритувчи дейилади. Бундай эритувчида макромолекулалар статистик тугунчага ўралади, ундаги сегментларнинг ўзаро жойланиши Гаусснинг эҳтимоллик эгри чизиғи билан ифодаланади. Температуранинг бир оз пасайиши ҳамда озроқ чўктирувчи қўшиш бундай эритманинг фазаларга ажралишига, яъни полимернинг чўкмага тушишига сабаб бўлади. Θ эритувчи учун $\pi/c = f(c)$ боғлиқлиги тўғри чизиқ 2 билан кўрсатилган (7-расмга қаранг).

17-мисол. Айни битта полистрол намунасининг ҳар хил эритувчилардаги эритмасининг осмотик хоссаларини изотермик шароитларда ўрганиш натижа-сида $B[100 \text{ см}^3(\text{г}^2 \cdot \text{моль}) \text{ да}]$ нинг қуйидаги қийматлари топилган:

| | |
|-----------------------|-----------------------|
| Толуол | $3,12 \cdot 10^{-2}$ |
| Дихлорэтан | $2,88 \cdot 10^{-2}$ |
| Циклогексан | $-0,24 \cdot 10^{-2}$ |

Бундай фарқларнинг сабабини тушунтиринг.

Жавоб. Коэффициент B қийматининг бундай фарқланиши эритувчининг полимерга турлича термодинамик мойиллиги билан тушунтирилади (эритувчининг сифатига асосланиб).

Полимернинг молекуляр массаси ортиши билан кўпинча коэффициент B нинг қиймати қуйидаги тенгламага мувофиқ камайиб боради.

$$B = \varphi \bar{M}_n^{-\beta} \quad (1.28)$$

бунда φ ва β —ўзгармас сонлардир.

Масалан, полиакрилонитрил—диметилформамид системаси учун $\varphi = 2,25 \cdot 10^{-2}$, $\beta = 0,23$.

Тола ҳосил қилувчи баъзи полимерларнинг эритмалари учун коэффициент B нинг қиймати 3-жадвалда келтирилган.

3-жадвал

Баъзи полимер—эритувчи системалар учун иккинчи вириал коэффициент қийматлари

| Полимер | Эритувчи | Температура, °С | $\bar{M}_n \cdot 10^{-4}$ | $B \cdot 10^2, 100 \text{ см}^3 (\text{г}^2 \cdot \text{моль})$ |
|--|-------------------|-----------------|---------------------------|---|
| Поливинилхлорид | Циклогексанон | 48 | 7 | 29,7 |
| Поливинилацетат | Ацетон | 30 | 20 | 6,0 |
| Полиакрилонитрил | Диметилформамид | 25 | 5,2 | 19,0 |
| Полистирол | Бензол | 20 | 15 | 2,73 |
| Полиэтиленоксид | Сув | 25 | 7 | 1,01 |
| Целлюлозанинг иккиламчи ацетати ($\gamma=240$) | Тетрахлорэтилен | 25 | 5,9 | 2,4 |
| Целлюлоза триацетати | Диметилсульфоксид | 25 | 9 | 12,6 |
| Карбоксиметилцеллюлоза ($\gamma=70$) | Сув | 25 | 7,5 | 0,29 |
| Целлюлоза нитрати ($\gamma=210$) | Ацетон | 20 | 8 | 4,3 |

18-мисол. 15-мисолда берилган маълумотлар асосида иккинчи вир коэффициентни ҳисобланг.

Ечиш. $\pi/C = f(C)$ боғлиқлик графигидан $\operatorname{tg} \alpha$ ни топамиз (8-расмга қара

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{0,14}{0,2} = 0,7$$

$\operatorname{tg} \alpha = RTB/M_n$ бўлгани сабабли

$$B = 3,1 \cdot 10^{-2} \cdot 100 \text{ см}^3/(\text{г}^2 \cdot \text{моль}) \text{ га тенг.}$$

Эритма суюлтирилганда эритувчининг химиявий потенциал ўзгариши қуйидаги тенглама билан ифодаланади:

$$-(\mu_1 - \mu_1^0) = \pi V_1 = RTV_1 C \left[\frac{1}{M_n} + \frac{\rho_1}{\rho_n^2 m} (0,5 - \mu) C \right] \quad (1.29)$$

бунда V_1 — эритманинг моляр ҳажми; ρ_1 — эритувчининг зичлиги; m — эритувчининг молекуляр массаси; ρ_n — полимернинг зичлиги; μ — берилган полимер—эритувчи система учун характерли бўлган ўзаро таъсирлашув параметри.

(1.29) ва (1.23) тенгламаларни таққослаб, коэффициент B нинг μ билан қуйидаги нисбатда боғланганлигини кўриш осон

$$B = \frac{RT \rho_1}{\rho_n^2 m} (0,5 - \mu) \quad (1.30)$$

19-мисол. NaCl нинг сувдаги 0,5 M эритмасида эритилган карбоксиметилцеллюлоза эритмаси учун ўзаро таъсирлашув параметри μ нинг қийматини ҳисобланг, 25°C да $B = 1,45 \cdot 10^{-3} \cdot 100 \text{ см}^3/(\text{г}^2 \cdot \text{мол})$ га тенг.

Ечиш. 25°C да $\rho_n = 1,502 \text{ г/см}^3$; $\rho_1 = 1,020 \text{ г/см}^3$. Туз эритмаси учун m нинг қийматини компонентларнинг аддитив моллар йиғиндисига тенг деб қабул қиламиз.

(1.30) тенгламадан:

$$\mu = 0,5 - \frac{B \rho_n^2 m}{\rho_1} = 0,431 \quad \text{га тенг.}$$

Осмотик босимни аниқ ўлчаш мембранани тўғри танлашга боғлиқ. Қуйидаги сабаблар осмотик босимни тўғри аниқлашни қийинлаштиради; а) „мембраналарнинг ассиметрияси“ — плёнка структурасининг бир хил бўлмаслиги натижасида осмометрнинг иккала камерасидаги эритувчи стунининг кўтарилиш даражаси ҳар хиллиги ва б) мембрана юзасига эритмадан полимер макромолекуласининг бирмунча адсорбцияланиши заррачалар сонини камайишига олиб келади.

Бактериал целлюлоза асосида олинган бир хил структурали мембрана қўлланиш осмотик босимни, ва демак, молекуляр массасани ҳам ўлчашдаги хатони анча камайишига ёрдам беради.

20-мисол. Нима учун целлюлозадан тайёрланган мембрана ишлатилганда диметилформамидда эритилган полиакроленнинг \bar{M}_n ни осмометрик метод билан аниқлаш мумкин эмас. Бунинг икки полимернинг химиявий тузилиш хусусиятларини ҳисобга олган ҳолда тушутириш.

Жавоб. \bar{V}_n ни осмометрик метод билан тўғри аниқлашга халал берадиган асосий сабаб мембрананинг целлюлоза субстрати билан унда сорбцияланган полиакролен макромолекулалари орасидаги ўзаро таъсирдир.

Молекуляр массани осмометрик метод билан аниқлаш имкониятлари Δh ни аниқ топиш ва синалаётган модда заррачалари учун мембрананинг сингдирувчанлиги билан чегараланади. Молекуляр масса $1 \cdot 10^4$ дан $7 \cdot 10^5$ гача бўлганда \overline{M}_n қиймати етарлича аниқлик билан ҳисобланади.

ЎРТАЧА ВАЗНИЙ МОЛЕКУЛЯР МАССАНИ ТОПИШ УСУЛЛАРИ

Ўртача вазний молекуляр масса M_w ни полимерлар суюлтирилган эритмаларининг гидродинамик хоссаларини текшириб (вискозиметрик, диффузия, ультрацентрифугалаш), шунингдек уларнинг оптик хоссаларини ўрганишда олинган маълумотлардан ҳисоблаб топиш мумкин. Гидродинамик методлар билан аниқланган молекуляр массалар учун юқори молекуляр бирикманинг молекуляр массалари полидисперслик даражасига ва қўлланиладиган эритувчига боғлиқлиги характерлидир. Бундан турли эритувчиларда гидродинамик хоссаларни ўрганиш натижасига кўра полидисперсликни баҳолаш имкониятлари келиб чиқади. \overline{M}_w ни аниқлашда гидродинамик усуллардан фойдаланиш олдиндан топилган молекуляр масса бўйича калибровка қилишни талаб қилади. Аксинча, нур тарқалиш методи катта аниқликка эга, чунки бу метод фақат бурчак ўлчашни ва асосий физик константаларни билишни талаб этади.

ГИДРОДИНАМИК УСУЛЛАР

Вискозиметрия

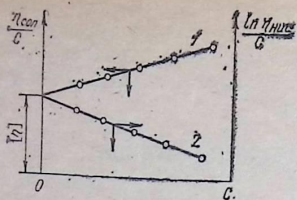
Ньютон қонунига кўра суюқликнинг икки қўшни гипотетик қаватини бир-бирига нисбатан силжитиш учун юза бирлигига келган куч (силжитиш кучланиши τ деб аталувчи) силжитиш тезлигига (ёки силжитиш тезлигининг градиенти D га) пропорционалдир:

$$\tau = \eta D$$

Пропорционаллик коэффиценти η қовушоқлик коэффиценти (ёки қовушоқлик) дейилади. τ ва D нинг ҳар қандай қийматларида суюқлик қовушоқлиги изотермик шароитда ўзгармай қолса Ньютон қовушоқлиги деб, қолганлари эса Ньютонмас қовушоқлик (аномал қовушоқлик) дейилади.

Полимерларнинг қовушоқлигини аниқлашда одатда қуйидаги ифодалар ишлатилади:

η —эритманинг қовушоқлиги, η_3 ; η_0 —эритувчининг қовушоқлиги, η_3 ; ν —кинематик қовушоқлик—қовушоқликнинг суюқликнинг зичлигига бўлган нисбати, η/ρ ; $\eta_{\text{нисб}} = \frac{\eta}{\eta_0}$ — нисбий қовушоқлик — эритма қовушоқлигининг эритувчининг қовушоқлигига нисбати; $\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \eta_{\text{сол}}$ — солиштирма қовушоқлик—эритма ва эритувчи қо-



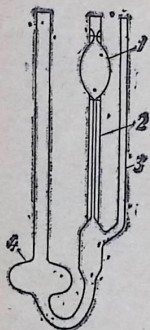
9-расм. Келтирилган (1) ва келтирилган логарифмли (2) қовушоқликнинг концентрацияга боғлиқлиги.

— келтирилган ёки келтирилган логарифмли қовушоқликнинг но-концентрацияга экстраполяциялашда $C \rightarrow 0$ олинган қиймат (расм).

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \left(\frac{\eta_{\text{сол}}}{C} \right) \quad (1.33)$$

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \left(-\frac{\ln \eta_{\text{инс}}}{C} \right) \quad (1.33)$$

Юқори молекуляр бирикмаларнинг \bar{M}_w одатда концентрацияси $1/[\eta]$ ($[\eta]$ характеристик қовушоқлик) дан юқори бўлмаган су-юлтирилган эритмаларнинг қовушоқлиги бўйича топилади. Суюқ-тирилган эритмаларнинг қовушоқлигини аниқлаш учун капилляр-вискозиметрлар ишлатилади. Улардан бирининг схемаси 10-расм-



10-расм. Осилувчан белгиди вискозиметр схемаси:

1—улчов баллони; 2—калибрланган найча (капилляр); 3—патрубка; 4—баллон.

да келтирилган. Текшириладиган суюқлик вискозиметрга солинади ва термостатда аниқ бир температурага келтирилади. Сўнгра у резина нок ёрдамида ўлчов баллони 1 га оли-нади ва суюқликнинг калибрланган капилляр орқали оқиш вақти қайд этилади. Оқиб ўта-ётган суюқлик баллон 4 га йиғилади. Виско-зиметрдаги босимни бир хил сақлаб туриш учун унга ён найча 3 кавшарлаб ёпиштирилади.

Гаген—Пуазейл қонунига кўра:

$$\eta = \frac{\pi r^4 \Delta P \cdot t}{8 Q l} \quad (1.34)$$

бунда r —капилляр (найча) радиуси; l —капилляр узунлиги; ΔP —суюқликка таъсир этувчи босим; Q — t вақт оралиғида оқиб ўтган суюқлик миқдори.

Демак, $\Delta P = \Delta h \cdot \rho$ бўлади, бунда Δh —суюқлик стунининг баландлиги, ρ —суюқликнинг зичлиги. Демак

$$\eta = K \rho t \quad (1.35)$$

бунда $K = \frac{\pi r^4 \Delta h}{8 Q l}$ аини вискозиметр учун ўз-гармас қиймат.

вушоқликлари айирмасининг э-тувчи қовушоқлигига нисба-

$\frac{\eta_{\text{сол}}}{C}$ — келтирилган қовушоқли-

— солиштирма қовушоқликни

эритма концентрацияси (C г/мл билан ифодаланади) га н-

бати; $\frac{\ln \eta_{\text{инс}}}{C}$ — келтирилган л-

рифмик қовушоқлик— нисбий

вушоқлик логарифмининг эри-

ма концентрациясига нисба-

$[\eta]$ — характеристик қовушоқ-

логарифмли қовушоқликнинг но-

концентрацияга экстраполяцияла-

шда $C \rightarrow 0$ олинган қиймат

(расм).

да келтирилган. Текшириладиган суюқлик

вискозиметрга солинади ва термостатда аниқ

бир температурага келтирилади. Сўнгра у ре-

зина нок ёрдамида ўлчов баллони 1 га оли-

нади ва суюқликнинг калибрланган капилляр

орқали оқиш вақти қайд этилади. Оқиб ўта-

ётган суюқлик баллон 4 га йиғилади. Виско-

зиметрдаги босимни бир хил сақлаб туриш

учун унга ён найча 3 кавшарлаб ёпиштирилади.

Демак, $\Delta P = \Delta h \cdot \rho$ бўлади, бунда Δh —суюқлик

стунининг баландлиги, ρ —суюқликнинг зичлиги.

Демак $\eta = K \rho t$

бунда $K = \frac{\pi r^4 \Delta h}{8 Q l}$ аини вискозиметр учун ўз-

гармас қиймат.

Суюлтирилган эритма ва эритувчининг зичлиги амалда бир хил бўлгани учун $\eta = K't$ бўлади. У ҳолда

$$\eta_{\text{инс}} \approx \frac{t}{t_0}$$

бунда t ва t_0 эритма ва эритувчининг оқиш вақти.

Шунга мувофиқ:

$$\eta_{\text{сол}} \approx \frac{t - t_0}{t_0} \quad (1.36)$$

Вискозиметрик метод билан одатда ўртача қовушоқлик деб аталувчи молекуляр масса \bar{M}_v топилади.

$[\eta]$ қиймати молекуляр масса қийматига қуйидагича боғланган (Марк—Хувинк—Флори тенгламаси):

$$[\eta] = KM^\alpha \quad (1.37)$$

бунда K ва α берилган полимер эритувчи системаси учун эмпирик топиладиган константалар.

α нинг қиймати макромолекуланинг конформациясига, эритувчининг термодинамик сифатига ва температурага боғлиқ. Унинг қиймати 0,5 дан 0 эритувчидаги статистик молекула тугуни учун то 2,0 гача абсолют қаттиқ занжирли молекулалар учун бўлган оралиқда ўзгаради. K нинг қиймати одатда 10^{-2} билан 10^{-5} атрофида ўзгаради ва у танланган полимер—эритувчининг системасига, полидисперслигига, тармоқланганлигига, полимернинг тактиклигига, хусусиятига, температурага ва бошқа омилларга боғлиқ. Бу жиҳатдан K ва α қийматлари \bar{M}_v ни ҳисоблаш учун шартли бўлади.

4-жадвалда тола ҳосил қилувчи қатор полимерлар учун K ва α қийматлари келтирилган.

\bar{M}_v натижаларини таққослаш мумкин бўлган қийматларни олиш учун ҳар бир полимерга мувофиқ стандартлаштирилган шароит $[\eta]$ ни аниқлаш (температура, эритувчи) ва K ва α ларнинг ўзгармас қийматларини қўллаш керак.

21-мисол. Звенолари занжир бўйлаб тасодифий жойлашини билан ва фракцияларининг химиявий таркиби ҳар хил бўлган (карбозанжирли сополимерлар, қисман этерификацияланган целлюлоза эфирлари) ўзгарувчан таркибга эга сополимерлар учун K ва α ни топишнинг ҳождати йўқ. Бунинг сабабини тушунтиринг.

Жавоб. Статистик сополимерлар доимий химиявий тузилишга ва таркибга эга эмас. Шунинг учун \bar{M}_v қийматини аниқлашда K ва α қийматларини фақат берилган полимер фракцияси ва эритувчи учун танлаш мумкин. Шу сополимернинг ҳеч бўлмаганда полимер занжиридаги звеноларнинг жойлашини тартиби билан фарқланувчи бошқа намунаси ўзгача гидродинамик кўрсаткичлар ва демак K ва α нинг бошқача қийматлари билан характерланади.

$[\eta] = KM^\alpha$ тенгламасидаги K ва α константалари

| Полимер | Эритувчи | Температура, °C | $K \cdot 10^4$ | α |
|--------------------------|---|-----------------|----------------|----------|
| Полиэтилен | Декалин | 135 | 4,6 | 0,73 |
| | <i>n</i> -Ксилол | 105 | 1,65 | 0,83 |
| | Тетралин | 80 | 8,8 | 0,64 |
| | γ -Хлорнафталин | 125 | 4,3 | 0,67 |
| Полипропилен | <i>n</i> -Ксилол | 85 | 9,6 | 0,63 |
| | Декалин | 135 | 1,04 | 0,80 |
| | Тетралин | 135 | 0,80 | 0,80 |
| | Толуол | 85 | 9,6 | 0,63 |
| | α -Хлорнафталин | 145 | 0,49 | 0,80 |
| Полистирол | Бензол | 25 | 4,17 | 0,60 |
| | Толуол | 25 | 1,18 | 0,72 |
| Поливинилхлорид | Сув | 20 | 0,137 | 1,0 |
| | Циклогексанон | 25 | 1,63 | 0,77 |
| | Тетрагидрофуран | 25 | 1,63 | 0,79 |
| Поливинил спирт | Диметилформамид | 25 | 2,07 | 0,63 |
| | Сув | 25 | 5,95 | 0,79 |
| Поливинилацетат | Диметилсульфоксид | 30 | 0,26 | 0,79 |
| | Этилацетат | 25 | 1,95 | 0,68 |
| | Ацетон | 20 | 1,74 | 0,70 |
| | Хлороформ | 20 | 1,58 | 0,74 |
| Полиакрилонитрил | Диметилформамид | 25 | 17,5 | 0,66 |
| Полиформальдегид | Диметилформамид | 150 | 4,4 | 0,66 |
| Полиэтиленоксид | Метил спирт | 20 | 1,61 | 0,76 |
| | Сув | 35 | 0,64 | 0,82 |
| | 0,45 MK_2SO_4 | 35 | 13,0 | 0,50 |
| | 0,39 $M MgSO_4$ | 45 | 10,0 | 0,50 |
| | Фенол | 50 | 5,517 | 0,70 |
| Полиэтилентерефталат | Фенол: дихлорэтан (40:60) | 20 | 0,92 | 0,85 |
| | Фенол: тетрахлорэтан (50:50) | 20 | 0,9 | 0,87 |
| | <i>o</i> -хлорфенол | 25 | 6,56 | 0,73 |
| | <i>o</i> , <i>m</i> , <i>p</i> -Крезол | 25 | 0,745 | 1,0 |
| | 85% ли чумоли кислота | 20 | 7,5 | 0,70 |
| | 40% ли сульфат кислота | 20 | 24 | 0,51 |
| | Концентранган сульфат кислота ($\rho=1,84$) | 20 | 12 | 0,67 |
| Полигексаметиленадипамид | <i>o</i> , <i>m</i> , <i>p</i> -крезол | 20 | 38 | 0,55 |
| | 85% ли чумоли кислота | 20 | 6,7 | 0,72 |
| Целлюлоза | Мис-аммиакли эритма | 25 | 1,96 | 0,65 |
| | Кадоксен | 25 | 3,85 | 0,76 |
| Триацетат целлюлоза | Вино кислотанинг натрий-темирли нордон комплексу тузи | 25 | 0,85 | 0,81 |
| | Хлороформ | 25 | 2,51 | 1,02 |
| | Метиленхлорид | 25 | 3,8 | 0,74 |
| | Метиленхлорид: этил спирт (80:20) | 25 | 5,6 | 0,83 |

22-мисол. Калий персульфат иштирокида полимеризация йўли билан синтез қилинган полиакрилонитрилнинг K ва α қийматларини ҳисоблаш учун полимер фракцияланган. Натижада, $[\eta]$ қиймати билан фарқланувчи 8 та фракция олинган. Ҳар бир фракцияни диметилформамиддаги эритмалари учун $25^\circ C$ да M_n нинг қийматлари осмометрик усул билан топилди. Мана шу ша-

ронда фракцияланмаган полиакрилонитрилнинг беш намунаси учун $[\eta]$ ва \bar{M}_n қийматлари топилган. Олинган қийматлар натижаси 11-расмда келтирилган.

Ечиш. (1.37) тенгламини логарифмласак:

$$\lg[\eta] = \lg K + \alpha \lg \bar{M}_n \text{ ҳосил бўлади}$$

Тўғри чизиқнинг абсцисса ўқи билан ҳосил қилган тангенс бурчаги α га тенг экан. Айни ҳолда 1 ва 2 тўғри чизиқлар учун бурчаклар бир хил ва тенг (11-расм):

$$\alpha = \frac{0,33}{0,50} = 0,66$$

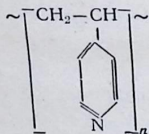
K нинг қиймати 1 ва 2 тўғри чизиқларни ордината ўқи билан кесишгунча экстраполяция қилиб топилади ($\lg M = 0$). Фракцияланмаган полиакрилонитрил учун $K = 2,37 \cdot 10^{-4}$, фракцияланган полиакрилонитрил учун эса $K = 17,5 \cdot 10^{-4}$ га тенг.

23-мисол. Поливинилпиридиннинг фракциялари учун характеристик қовушоқлик ва молекуляр массасининг қуйидаги қийматлари (седиментация усули билан) олинган.

| | I | II | III | IV | V |
|----------------|------------------|------------------|------------------|------------------|-------------------|
| $[\eta]$. . . | 0,148 | 0,251 | 0,348 | 0,619 | 0,879 |
| M | $1,2 \cdot 10^4$ | $2,6 \cdot 10^4$ | $4,2 \cdot 10^4$ | $9,8 \cdot 10^4$ | $16,4 \cdot 10^4$ |

Поливинилпиридиннинг сувдаги эритмаси учун вискозиметрик усул билан K ва α ни ҳисобланг.

Ечиш. Поливинилпиридин учун $\lg[\eta]$ ни $\lg M$ га боғлиқлик графиги 12-расмда кўрсатилганидек тўғри чизиқ билан ифодаланади.



Тўғри чизиқ ҳосил қилган бурчакдан α нинг қийматини топамиз:

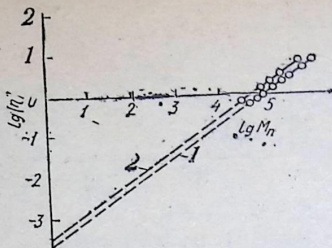
$$\alpha = \operatorname{tg} \varphi = \frac{0,18}{0,27} = 0,67$$

$[\eta]$ ва M қийматларини (1.37) тенгламага қўйиб, K нинг қийматини ҳисоблаш мумкин, масалан:

$$K = \frac{[\eta]}{M^\alpha} = \frac{0,348}{42000^{0,67}} = 2,8 \cdot 10^{-4}$$

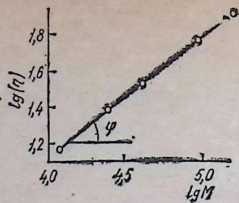
Бундай ҳисобларнинг бир неchtасидан сўнг K нинг ўртача қиймати топилади.

24-мисол. Поливинилацетатнинг ацетондаги эритмалари учун K ва α қийматларини аниқлашда унинг ўзаро яқин фракциялари олинган, уларнинг молекуляр массалари (осмометрик усул билан) ва характеристик қовушоқлиги аниқланган. $\bar{M}_n = 22500$ га тенг бўлган фракция учун $[\eta] = 0,194$ га, $\bar{M}_n = 40000$ бўлган фракция учун эса $[\eta] = 0,289$ га тенг, K ва α ни ҳисобланг.



11-расм. 25°C да полиакрилонитрилнинг диметилформамиддаги эритмаси учун $[\eta] = f(\bar{M}_n)$ га боғлиқлиги:

1—фракцияланган полимер; 2—фракцияланмаган полимер.



Ечиш. Тенгламалар системасини туз

$$\begin{cases} 0,194 = K \cdot 22500^\alpha \\ 0,289 = K \cdot 40000^\alpha \end{cases}$$

Бу тенглама системасини ечиш билан K ни топамиз:

$$\frac{0,289}{0,194} = \left(\frac{40000}{22500} \right)^\alpha; \quad \alpha = 0,686$$

$$K = \frac{0,194}{22500^{0,686}} = 2,0 \cdot 10^{-4}$$

12-расм. Поливинилпиридиннинг сувдаги эритмаси учун $\lg[\eta] = f(\lg M)$ га боғлиқлиги.

Вискозиметрик усул билан аниқланган ҳамда ўртача қовушоқлик M_v

молекуляр масса деб аталадиган, M_v полимер таркибидаги юқори молекуляр фракцияларга боғлиқ;

$$\bar{M}_v = \sum_i f_i M_i^\alpha = \left[\frac{\sum_i N_i M_i^{\alpha+1}}{\sum_i N_i M_i} \right]^{\frac{1}{\alpha}} \quad (1.3)$$

Ўртача қовушоқлик молекуляр масса берилган полимернинг $[\eta]$ қийматидек қийматга эга бўлган гипотетик фракциянинг ҳақиқий молекуляр массасига эквивалент бўлади.

Нисбатан қайишоқ макромолекулалар учун $0,5 \leq \alpha \leq 1$ бўлганда

$$\bar{M}_n < \bar{M}_v < \bar{M}_w$$

Қаттиқ занжирли молекулалар учун $\alpha > 1$ бўлганда

$$\bar{M}_v > \bar{M}_w$$

\bar{M}_v ва \bar{M}_w қийматлари орасидаги фарқ баъзан 40% га етади.

25-мисол. Поливинилспиртнинг $K = 5,95 \cdot 10^{-4}$, $\alpha = 0,63$ келтирилган логарифм қовушоқлик қиймати маълум:

| | | | | |
|---|-----|-----|-----|-----|
| C , г/100 мл | 0,1 | 0,2 | 0,3 | 0,4 |
| $\frac{\lg \eta_{\text{нис}}}{C}$ | 2,1 | 1,6 | 1,0 | 0,2 |

Унинг 25°C да сувдаги ўртача қовушоқлик молекуляр массасини ва полимерланиш даражасини ҳисобланг.

Ечиш. Поливинилспиртнинг сувдаги эритмаси учун $\frac{\ln \eta_{\text{нис}}}{C}$ нинг C га боғлиқлик графиги 13-расмда келтирилган. Графикдан $[\eta] = 2,8$ эканлигини топамиз. (1.37) тенгламага асосан:

$$M_v^\alpha = \frac{[\eta]}{K}; \quad M_v^{0,63} = \frac{2,8}{5,95 \cdot 10^{-4}}$$

$$\bar{M}_v = 6,7 \cdot 10^5$$

Поливинилспирт учун $\sim [CH_2 - CH(OH)]_n \sim m_0 = 44$ эканлигини назарда тутган ҳолда полимерланиш даражасини ҳисоблаймиз.

$$\bar{P} = \frac{\bar{M}_V}{m_0} = \frac{6,7 \cdot 10^5}{44} = 1,22 \cdot 10^4$$

Полимер концентрацияси $1/[\eta]$ дан ортиши билан макромолекуларнинг ўзаро таъсирланишини кучайтириши натижасида $\eta_{\text{инс}}/C = f(C)$ боғлиқлик тўғри чизиги ўзгаради. $\eta_{\text{сол}}$ нинг C га боғлиқлиги қуйидаги даражали қатор бифодаланиши мумкин:

$$\eta_{\text{сол}} = A_0 C + A_1 C^2 + A_2 C^3 + \dots \quad (1.39)$$

Хаггинс $A_0 = [\eta]$, ва $A_1 = [\eta]^2 \cdot k'$ эканлигини кўрсатди. Кўпгина полимер — эритувчи системалари учун қуйидаги тенглама қўлланилади:

$$\frac{\eta_{\text{сол}}}{C} = [\eta] + k' [\eta]^2 C + \dots \quad (1.40)$$

Келтирилган логарифмик қовушоқлик бир қаторга қўйилса қуйидаги нисбат келиб чиқади:

$$\frac{\ln \eta_{\text{инс}}}{C} = [\eta] + \beta [\eta]^2 C + \dots \quad (1.41)$$

Бундан

$$k' = \frac{1}{2} + \beta \quad (1.42)$$

эканлигини кўрсатиш осон.

k' қиймати Хаггинс константаси — полимер — эритувчи система-сининг молекуляр массасига ҳамда ҳоссаларига боғлиқ ва полимернинг эритувчи билан ўзаро таъсирлашув интенсивлигини характерлаши мумкин. k' нинг қиймати эритувчининг термодинамик сифати ёмонланиши билан ортади ва температура пасайиши билан камаяди.

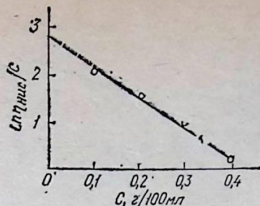
k' нинг қийматига кўра полимернинг тармоқланганлик даражасини билиш мумкин эмас.

26- мисол. 125°C да изотактик полипропиленнинг тетралиндаги эритмаси учун $K = 0,8 \cdot 10^{-4}$, $\alpha = 0,8$ ва қуйидаги солиштирма қовушоқлик қийматлари олинган:

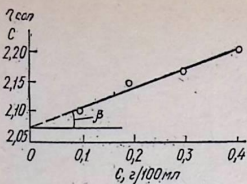
| | | | | |
|-------------------------------|------|------|------|------|
| C , г/100 мл | 0,1 | 0,2 | 0,3 | 0,4 |
| $\eta_{\text{сол}}$ | 0,21 | 0,43 | 0,65 | 0,88 |

Бу эритманинг ўртача қовушоқлик молекуляр массаси ва Хаггинс константасини ҳисобланг.

Ечиш. Ҳар бир концентрация учун келтирилган қовушоқлик $\eta_{\text{сол}}/C$ ни ҳисоблаймиз: 2,1; 2,15; 2,17; 2,2 ва $\eta_{\text{сол}}/C$ ни C га боғлиқлик графигини туза-



13- расм. 25°C да поливинилспиртининг сувдаги эритмаси учун $(\ln \eta_{\text{инс}}) / C = f(C)$ га боғлиқлиги.



14-расм. 125° С да изотактик полипропиленнинг тетралиндаги эритмаси учун $\eta_{\text{сол}}(C=f(C))$ га боғлиқлиги.

миз (14-расм). Графикдан $[\eta] = 2,08$ эканлигини топамиз ва (1.37) тенглама бўйича молекуляр массани ҳисоблаймиз:

$$\overline{M}_V^{0,8} = \frac{2,08}{0,8 \cdot 10^{-4}}; \quad \overline{M}_V = 3,56 \cdot 10^5$$

Графикдан A_1 нинг қийматини тўғриликнинг оғишидан ҳосил бўлган танга бурчакдан топамиз:

$$A_1 = \text{tg} \beta = 0,3$$

Бундан

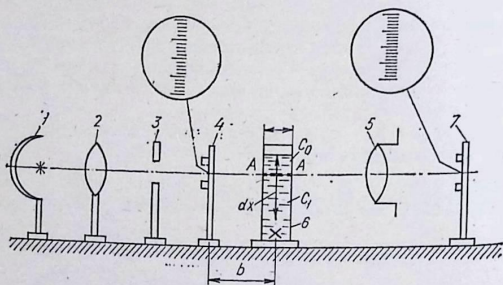
$$k' = \frac{A}{[\eta]^2} = \frac{0,3}{2,08^2} = 0,07$$

Диффузион методлар

Макромолекуланинг иссиқлик ҳаракати натижасида эритмадаги заррачалар юқори концентрациядан паст концентрация йўналишида силжийди (диффузия). Агар полимернинг C_1 концентрацияли эритмаси юзасида жуда эҳтиётлик билан эритувчи (C_0) „қаватини“ ҳосил қилсак, у ҳолда икки суюқлик чегараси $A-A$ секин-аста „ювилиб“ кетади (15-расм). Эритувчи молекулалари x йўналишида эритма томон диффузияланади, макромолекулалар эса қарама-қарши томон, яъни эритма қавати томон диффузияланади. Концентрациянинг dx кесимида ўзгариши концентрация градиенти дейилади. Диффузия натижасида концентрациянинг ўзгариш тезлиги (диффузия тезлиги) қуйидаги нисбат билан ифодаланади:

$$\frac{dC}{dt} = \frac{d}{dx} \left(D \frac{dC}{dx} \right) \quad (1.43)$$

бунда D — диффузия коэффиценти, см²/сек.



15-расм. Диффузион усул билан молекуляр массани аниқлашда қўлланиладиган қурилманинг схемаси:

1—иур манбан; 2—линза; 3—диафрагма; 4—шкала; 5—узуи фокусли объектив; 6—ишчи кювета; 7—қайд қилувчи мослама.

Эритмадаги сферик заррачаларнинг диффузия коэффициенти температура ва илгарилаб боришдаги ҳаракатнинг ишқаланиш кучи билан қуйидагича боғланади:

$$D_0 = \frac{k \cdot T}{6\pi r \eta_0} \quad (1.44)$$

бунда, D_0 — жуда чексиз суюлтиришдаги диффузия коэффициенти; k — Больцман константаси; T — температура, $^{\circ}K$; η_0 — муҳит қовушоқлиги; r — диффузияланувчи заррача радиуси.

Сферик шаклдаги молекуляр тугунча учун молекуляр масса r^3 га пропорционал бўлади. Шу сабабли молекуляр масса D_0^3 га тесқари пропорционал бўлиши керак. Аммо эритмадаги молекуляр тугунчанинг шакли шарсимон шаклдан тубдан фарқланиши сабабли молекула шаклини характерловчи тузатиш коэффициентлари киритилади. Полимернинг молекуляр массаси қуйидаги тенгламага кўра ҳисобланади:

$$\bar{M}_D = \frac{q}{D_0^3 \left(\frac{f}{f_0}\right)^3 \cdot \nu} \quad (1.45)$$

бунда q — эритувчининг қовушоқлиги ва температурасига боғлиқ ўзгармас сон; f/f_0 — молекуляр тугунча шаклини белгиловчи фактор (нисбий ишқаланиш коэффициенти), ν — эритилган модданинг парциал ҳажми.

q қиймати қуйидаги формула бўйича топилади:

$$q = \frac{(RT)^3}{162\pi\eta_0^2 N_A^2} \quad (1.46)$$

бунда N_A — Авогадро сони.

Молекуляр тугунчанинг шаклини белгиловчи фактор f/f_0 тугунчанинг асимметрия даражаси b/a дан ҳисобланади (бунда b ва a орасида молекуляр тугунча жойлашган кичик ва катта гипотетик эллипсоиднинг тегишлича айланиш ярим ўқлари). Кун тенгламаси бўйича b/a нисбатларини топиш мумкин:

$$\frac{\tau_{\text{сол}}}{C} = 2,5 + \frac{1}{16} \left(\frac{b}{a}\right)^2 \quad (1.47)$$

Герцог ва Перрен томонидан жадваллаштирилган f/f_0 қийматлари 5-жадвалда келтирилган.

Диффузия коэффициенти D концентрацияга боғлиқ. Шунинг учун кўпинча диффузия коэффициентининг қийматлари полимернинг ҳар хил концентрацияли 4—5 эритмалари учун топилиб (лекин концентрация $1/[\eta]$ дан катта бўлмаслиги керак), сўнг $C \rightarrow 0$ экстраполяциялаб D_0 топилади.

D нинг концентрацияга боғлиқлигини қуйидаги тенглама билан ифодалаш мумкин:

$$D = D_0(1 + K_D C) \quad (1.48)$$

Нисбий ишқаланиш коэффициентлари f/f_0 нинг айланишдаги чўзиш ва ялпайган эллипсоид ўқларининг нисбати b/a га боғлиқлиги

| $\frac{b}{a} \left(\frac{b}{a} > 1 \right)$ бўлганда) | Чўзилган эллипсоидлар | Ялпайган эллипсоидлар | $\frac{b}{a} \left(\frac{b}{a} > 1 \right)$ бўлганда) | Чўзилган эллипсоидлар | Ялпайган эллипсоидлар |
|---|--------------------------|--------------------------|---|--------------------------|--------------------------|
| $\frac{a}{b} \left(\frac{b}{a} < 1 \right)$ бўлганда) | $\frac{b}{a} > 1$ | $\frac{b}{a} < 1$ | $\frac{a}{b} \left(\frac{b}{a} < 1 \right)$ бўлганда) | $\frac{b}{a} > 1$ | $\frac{b}{a} < 1$ |
| 1 | 1,000 | 1,000 | 15 | 1,784 | 1,636 |
| 2 | 1,044 | 1,042 | 20 | 1,996 | 1,782 |
| 3 | 1,112 | 1,105 | 25 | 2,183 | 1,908 |
| 4 | 1,182 | 1,165 | 30 | 2,356 | 2,020 |
| 5 | 1,255 | 1,224 | 40 | 2,668 | 2,212 |
| 6 | 1,314 | 1,277 | 50 | 2,946 | 2,375 |
| 8 | 1,433 | 1,374 | 60 | 3,201 | 2,518 |
| 10 | 1,543 | 1,458 | 80 | 3,658 | 2,765 |
| 12 | 1,645 | 1,534 | 100 | 4,067 | 2,974 |

бунда K_D — тажриба йўли билан олинган (эмпирик) коэффициент бўлиб, изотермик шароитда танланган полимер-эритувчи системага боғлиқ.

Диффузия коэффициентини ўлчаш методлари полимер эритмаси билан эритувчи орасидаги чегаранинг „ювилиб“ кетиш тезлигини баҳолашга асосланган.

Перпендикуляр чегара юзасида концентрация градиентининг аналитик тарқалиш йўналиши қуйидаги тенглама билан ифодаланadi:

$$\frac{dC}{dx} = \frac{\Delta C}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad (1.49)$$

бунда ΔC — эритма концентрациясининг ўзгариши, t — диффузия бошлангандан буён ўтган вақт, сек. x — текширилаётган қават билан чегараланиш юзаси орасидаги масофа, см.

Кўпинча полимернинг диффузияланиш тезлиги макромолекуланинг концентрацияси юқори бўлган эритмадан тоза эритувчи томон диффузияланишда эритма синиш кўрсаткичи n нинг ўзгариш тезлиги билан баҳоланади.

Кўпгина органик бирикмалар учун n ни C дан тўғри чиқиқлиги боғланиши кузатилиши маълум. У қуйидаги тенглама билан ифодаланadi:

$$n = n_0 + \frac{dn}{dC} \cdot C \quad (1.50)$$

бунда n_0 ва n — эритувчи ва эритманинг тегишли синиш кўрсаткичлари.

Тўғри чиқиқни абсцисса ўқи билан ҳосил қилган тангенс бурчаги dn/dC синиш кўрсаткичининг инкременти дейилади.

27- мисол. Дифференциал рефрактометр ёрдамида эритма ва эритувчи синиш кўрсаткичларининг қуйидаги айирмалари олинган:

| | | | |
|---------------------------------|------|------|-------|
| $C \cdot 10^3$, г/мл | 8,63 | 5,77 | 3,99 |
| $\Delta n \cdot 10^3$ | 1,98 | 1,29 | 0,876 |

Толуолдаги полистирол эритмаси учун синиш кўрсаткичининг инкременти-ни ҳисобланг.

Ечиш. $\Delta n/C$ нинг қийматларини ҳисоблаймиз. Тегишлича: 0,230; 0,225; 0,220 келиб чиқади. Ўртача қиймати 0,225 га тенг.

n ва C орасидаги тўғри пропорционаллик концентрация градиентини синиш кўрсаткичининг градиенти орқали ифодалашга имкон беради:

$$\frac{dC}{dx} \cdot \frac{dn}{dC} = \frac{dn}{dx}$$

Бунинг натижасида (1.49) тенгламани қуйидагича ёзиш мумкин:

$$\frac{dn}{dx} = \frac{\Delta n}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad (1.51)$$

бунда $\Delta n = n - n_0$.

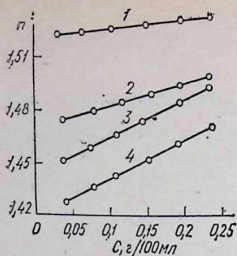
28- мисол. Хлорланган поливинилхлориднинг (перхлорвинилни) молекуляр массасини диффузион метод билан топишда D_0 ни 25°C даги қиймати турли эритувчиларда: циклогексанонда, диметилформамидда, диметилсульфоксидда хлорбензолда ўлчанди. Агар полимер эритмасининг синиш кўрсаткичи концентрацияга боғлиқлиги, 16- расмда кўрсатилгандек, графикда тўғри чизик билан ифодаланган бўлса, қайси эритувчида D_0 ўлчаш афзал эканлигини тушунтириш.

Жавоб. Тўғри чизик ҳосил қилган бурчакнинг $n = f(C)$ катталашиб бориши синиш кўрсаткичининг инкременти ва унинг градиенти ортиб боришини ифодалайди. Бу эса (1.49) тенгламасига асосан D_0 камайиб боришининг гувоҳи бўлади. Чунки диффузия коэффициентини D_0 нинг кубини \bar{M}_D билан тескари боғланган, шунинг учун циклогексанонда ва диметилформамидда \bar{M}_D нинг қийматини катта аниқлик билан топиш мумкин.

Молекуляр массани диффузион усул билан аниқлаш қурилмасининг схемаси 15- расмда келтирилган.

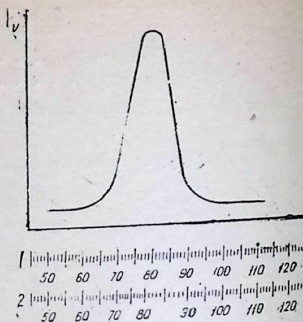
Нур манбаи (1) дан линза (2) ва диафрагма (3) орқали параллел нур тарами иш қюветасига ва синган нур узун фокусли объектив орқали қайд қилиш мосламасига тушади. Кювета таъига полимернинг маълум концентрацияли эритмаси солиниб, устида жуда эҳтиётлик билан эритувчи „қавати“ ҳосил қилинади. Кювета қунт билан термостатда керакли температурага келтирилади. Ўзара диффузияланиш натижасида эритма концентрацияси ва натижада синиш кўрсаткичи ўзгаради. Δn ни ўлчаш учун ҳар хил усуллар қўлланилади.

Δn ни Ламма методи ёрдамида топиш мумкинлигини тасвирлаймиз. Бу метод нур тарами йўлига шкала f ўрнатилдиганлигига асосланган. Шкала ўзгармас концентрация C га эга бўлган эритма суратга олинганда фотопластинкада шкаланинг текис тарқалган тасвири ҳосил бўлади. Диффузия натижасида концентрация C нинг ўзгариши билан штрихларнинг силжиши ν 17-



16-расм. Ҳар хил эритувчидаги перхлорвинил эритмасининг синиш кўрсаткичининг концентрацияга боғлиқлиги:

1—хлорбензол, 2—диметилсульфоксид, 3—циклогексанон, 4—диметилформамид.



17-расм. Стандарт шкаладаги штрихларнинг эритма-эритувчи чегарасида силжиши: 1—стандарт шкала, 2— t вақтдан кейинги шкала.

расмда кўрсатилгандек содир бўлади. Агар a' — кюветанинг кенглиги, b' — шкалалар билан оптик ўқи бўйича қатламлар оралиғи, τ — штрихлар орасидаги стандарт масофа бўлса:

$$D = \frac{F^2}{4\pi\tau \cdot \nu} \quad (1.52)$$

бунда

$$F = a'b'(n - n_0)$$

Маълум вақт интервалида шкаланинг расми олинади.

Турли температураларда $T_{оп}$ ўлчанганда олинган маълумотларни стандарт шароитларга (25°C) келтириш учун тажриба ёрдамида олинган D нинг қийматини

$$K^\circ = \frac{25}{T_{оп}} \cdot \frac{\eta_{оп}}{\eta_{25}} \quad (1.53)$$

га кўпайтириш керак, бунда η — эритувчининг қовушоқлиги.

29-мисол. Поливинилспиртнинг сувдаги диффузия коэффиценти 30°C да $D = 2,7 \cdot 10^{-7}$ см²/сек: $\eta_{30} = 0,8007$; $\eta_{25} = 0,8937$ олинган бўлса, поливинил спиртнинг сувдаги диффузия коэффицентини 25°C учун ҳисобланг.

Ечиш,

$$K = \frac{25}{30} \cdot \frac{0,8007}{0,8937} = 0,7466$$

$$D = 2,7 \cdot 10^{-7} \cdot 0,7466 = 2,01 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{сек}$$

Ўргача вазний молекуляр масса \bar{M}_w ни диффузион метод билан аниқлашнинг бошқа гидродинамик методлардан афзаллиги шундан иборатки, бу усулда макромолекулалар ташқи муҳит таъсирида (механик, элекрик ва ҳ. к.) активланган ҳолатда бўлмайди.

Диффузион ва вискозиметрик методлар асосида аниқланган молекуляр массанинг ўртача қийматлари қуйидаги формула билан таърифланади:

$$\bar{M}_{DV} = \left\{ \left[\sum_i M_i f_i \right] \left[\sum_i M_i^{-\frac{a+1}{3}} f_i \right] \right\}^{-1} \quad (1.54)$$

Амалда $\bar{M}_n < \bar{M}_D < \bar{M}_w$ бўлиб, лекин \bar{M}_D ва \bar{M}_w орасидаги фарқ 10—15% гача бўлади.

Диффузия константасининг молекуляр массага боғлиқлигини қуйидаги тенглик билан ифодалаш мумкин:

$$D_0 = K_D \bar{M}_D^{-b} \quad (1.55)$$

бунда K_D — берилган полимер-эритувчи учун характерли коэффициент; b — макромолекула шаклини ифодаловчи қиймат ($b \geq 0,5$). K_D ва b нинг қийматлари 6-жадвалда келтирилган.

6-жадвал

Айрим полимер-эритувчи системалар учун

$D_0 = K_D \bar{M}_D^{-b}$ тенгламадаги K_D ва b нинг қийматлари

| Полимер-эритувчи системаси | $\bar{M} \cdot 10^{-6}$ диапазонда | $K_D \cdot 10^4$ | $-b$ |
|---------------------------------------|---------------------------------------|------------------|------|
| Полистирол — углерод IV-хлорид | 0,7—0,04 | 1,20 | 0,55 |
| Полистирол — дихлорэтан | 1,32—0,25 | 1,12 | 0,56 |
| Полистирол — толуол | 1,90—0,51 | 1,66 | 0,51 |
| Полиметилметакрилат — хлороформ | 4,32—0,07 | 4,5 | 0,60 |
| Полибутилметакрилат — хлороформ | 8,0—0,04 | 3,9 | 0,59 |
| Полифенилметакрилат — бутилацетат | 1,1—0,023 | 2,52 | 0,56 |
| Полн- β -винилнафталин — бензол | 1,23—0,07 | 3,5 | 0,57 |
| Полиакрилонитрил — диметиформамид | 0,20—0,05 | 2,19 | 0,58 |

30-мисол. Полистиролни дихлорэтандаги диффузия коэффициенти $1,2 \cdot 10^{-7}$ см²/сек га тенглиги топилган. Диффузион усул билан олинган маълумотга асосланиб полистиролнинг молекуляр массасини ҳисобланг.

Ечиш. (1.55) тенгламага кўра:

$$\lg \bar{M}_D = \frac{\lg D_0 - \lg K_D}{-b} = \frac{3,0300}{0,55} = 5,3035$$

$$\bar{M}_D = 201 \cdot 10^5$$

Ультрацентрифугалаш

Заррачаларнинг вазний жиҳатдан вертикал бўйича ўз-ўзича тақсимланиши эритмада макромолекулаларнинг диффузияланиши билан боғлиқ. Бундай тақсимланиш Лапласнинг гипсометрик қонуни билан изоҳланади:

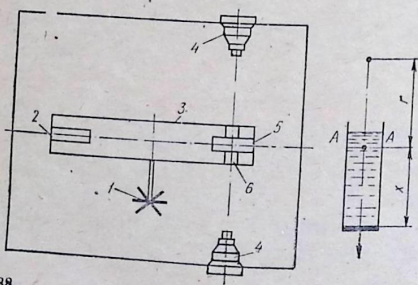
$$h = \frac{RT \ln \frac{C_1}{C_2}}{M_i g} \quad (1.56)$$

бунда, C_1 ва C_2 — модданинг ноль нуқта ва h баландлик концентрацияси; g — оғирлик кучининг тезланиши.

Ҳар бир заррача (макромолекула) эритмада икки куч: силлик кучи ва иссиқлик ҳаракати таъсирида бўлади. Мувозанат қарор топганда суяқлик устундаги (эритмада) вазний жиҳат ва ўлчов бўйича бир хил бўлган заррачаларнинг концентрацияси юқорида пастдагига нисбатан кам бўлади. Икки нуқтадаги (юқорида ва юқоридаги) модданинг концентрациясини аниқлаш билан молекуляр массанинг қийматини баҳолаш мумкин. Аммо шунинг мувозанат қарор топиши учун амалда жуда кўп вақт талаб келинади. Тажриба муддатини қисқартириш учун заррачаларга беландиган тезланишни ошириш мумкин.

Ультрацентрифугалаш методи билан аниқлашнинг моҳир марказдан қочма майдон ҳосил қилиш билан заррачалар тезланишини бир неча бор оширишдан иборат. 18-расмда ультрацентрифуганинг тузилиш схемаси тасвирланган. Дюрал ёки титан қотишмадан тайёрланган ротор 3 мойли ёки ҳаволи турбина 1 ёки махсус электропривод билан айлантирилади. Синалаётган эритма солинган кювета 5 роторга маҳкамланади, у посанги — кўпинча эталон эритма солинган кювета билан мувозанатга келтирилади. Приборнинг конструкцияси ва тажриба мақсадига мувофиқ роторни минутига 30 дан 150 минггача айлантириш мумкин, бу эри заррача тезланишини уч-тўрт даражага оширади.

Ультрацентрифугалаш жараёнида полимер заррачаларнинг чўкиши секин-аста кювета остига силжиб борувчи эритувчи эритма чегараси $A-A$ ни ҳосил қилади (18-расмга қараганда). Натижада марказдан қочма майдон таъсирида берилган кювета кесимидаги эритма концентрациясини ўзгариши рўй беради. Чўкиши жараёнини кўрсатувчи усуллардан жуда кенг тарқалган рефрактометрик усулдир. Назорат қилиш-ҳисоблаш қурилмаси билан вақт бўйича эритма кўрсаткичинини ўзгариши қайд қилинади. Ультрацентрифуга ёрдамида молекуляр массани топиш асосан мувозанат қарор топган ҳолатда, ёки макромолекуланинг чўкиши тезлиги бўйича амалга оширилиши мумкин. Агар r — заррачадан то айланиш ўқигача бўлган t — вақт пайтидаги масофа ҳамда ω — бурчак тезлиги бўлса, у ҳолда чўкиши натижасидан



18-расм. Ультрацентрифуганинг принцип схемаси:
1—турбина, 2—посанги, 3—ротор, 4—назорат қилиш-ҳисоблаш қурилмаси, 5—эритма солинган кювета, 6—кўзгу ўрнатилган „дарча“.

заррачанинг химиявий потенциали ўзгариши қуйидагича ифодаланди:

$$(\mu_1 - \mu_1^1) = \frac{\omega^2 r^2}{2} \quad (1.57)$$

Заррача (макромолекула) активлиги a ,

$$a = \exp\left(-\frac{\omega^2 r^2}{2RT}\right) \text{ га тенг} \quad (1.58)$$

Бурчак тезлиги ортиши билан чўкадиган заррачаларнинг активлиги камаяди. Берилган бурчак тезлиги ω да заррачаларнинг чўкиш тезлиги dr/dt ва бўлиниш чизиғи r нинг ҳолати ультрацентрифуганинг оптик системаси ёрдамида қайд этилади. Заррачаларнинг тезлик ҳаракатини мувозанатдан қочма майдон тезлашишга нисбатн седиментация константаси S дейилади:

$$S = \frac{dr}{\omega^2 r} \quad (1.59)$$

S нинг СГС системасида ўлчов бирлиги $-1 \text{ см} \cdot \text{сек}^{-1} \cdot \text{дин}^{-1}$, амалий ўлчови $1 \text{ сведберг} = 10^{-13} \text{ см} \cdot \text{сек}^{-1} \cdot \text{дин}^{-1}$ дир.

S нинг қиймати молекуляр массага, полимер концентрациясига ва эритувчининг турига боғлиқ. Чексиз суюлтирилишга экстраполяция қилинган S нинг қийматини чексиз суюлтирилгандаги седиментация константаси S_0 дейилади. Эритманинг сўнгги концентрациясида S ни ультрацентрифуга кюветасидаги ажралиш чегарасини силжиш кинетикаси бўйича ҳисобланади:

$$S = \frac{\ln \frac{r_2}{r_1}}{\omega^2 (t_2 - t_1)} \quad (1.60)$$

$$r = a^0 - \frac{b^0}{G}$$

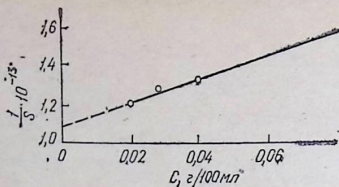
Бунда a^0 — кювета белгисидан айланиш ўқигача бўлган масофа; b^0 — бўлиниш чегарасидан белгигача бўлган масофа; G — расмга олишдаги катталаштириш.

31- мисол. Ротор минутига 11700 марта айланишида ҳар 7 минутдан сўнг ўлчанганда r_1 ва r_2 нинг қуйидаги қийматлари олинган бўлса

| | | | | |
|-----------------|------|------|------|------|
| r_1 | 5,87 | 5,82 | 5,77 | 5,67 |
| r_2 | 5,92 | 5,87 | 5,82 | 5,77 |

1% ли NaCl эритмасидаги карбоксиметилцеллюлоза натрийли тузининг 0,5% ли эритмаси учун седиментация константасини ҳисобланг.

Ечиш. (1.60) тенглама бўйича ҳисобланганда S нинг қуйидаги қийматлари олинган: $8,83 \cdot 10^{-12}$; $8,83 \cdot 10^{-12}$; $8,93 \cdot 10^{-12}$; $1,82 \cdot 10^{-11}$. S нинг ўртача қиймати $1,119 \cdot 10^{-11}$ га тенг.



19-расм. Бирламчи ацетилцеллюлозанинг диметилсульфоксиддаги эритмаси учун $1/S=f(C)$ га боғлиқлиги.

Тўғри чизиқни ноль концентрациягача экстраполяциялаймиз (19-расм) $1/S = 1,08 \cdot 10^{13}$ эканлигини топамиз. Бундан $S_0 = 0,926 \cdot 10^{-13}$ см·сек⁻¹·дин⁻¹

Берилган седиментацияга кўра молекуляр массани қуйидаги тенгламадан ҳисоблаш мумкин

$$\bar{M}_S = \frac{S_0}{D_0} \frac{RT}{(1 - \bar{V}\rho_0)} \quad (1.61)$$

Бунда \bar{V} — полимернинг парциаль ҳажми;
 ρ_0 — эритувчининг зичлиги.

Кўриниб турибдики, берилган полимер — эритувчи системаси учун диффузия коэффициенти D_0 ни алоҳида топишга тўғри келади.

33- мисол.

$$S_0 = 0,8312 \cdot 10^{-13} \text{ см} \cdot \text{сек}^{-1} \text{ дин}^{-1};$$

$$D_0 = 1,2 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{сек};$$

$$R = 8,313 \cdot 10^7 \text{ эрг}/(\text{град} \cdot \text{моль})$$

бўлиб, электромагнитли майдонда полимерни флотациялаш усули билан топишган $(1 - \bar{V}\rho_0)$ қиймати 0,216 га тенг бўлса, унинг полиэтиленнинг дифенддаги эритмалари учун 123,2°C да олинган седиментацияси бўйича молекуляр массасини топинг.

Ечиш. (1.61) тенглама бўйича топилган қиймат $\bar{M}_S = 1,06 \cdot 10^5$. Седиментация константаси молекуляр масса билан қуйидаги нисбатда боғланган:

$$S_0 = K_S \cdot \bar{M}_S^{1-b} \quad (1.62)$$

7-жадвалда айрим тола ҳосил қилувчи полимерлар учун K_S ва b нинг қийматлари келтирилган.

34-мисол. Полиизопрееннинг октаандаги эритмалари учун 20°C да ультрацентрифугалаб олинган маълумотларга асосланиб:

$$S = 5,24 \cdot 10^{-13} \text{ см} \cdot \text{сек}^{-1} \cdot \text{дин}^{-1}; \quad K_S = 6,1 \cdot 10^{-2}; \quad b = 0,620 \text{ бўлса,}$$

полиизопрееннинг молекуляр массасини ҳисобланг.

Ечиш. (1.62) тенгламага асосан

$$5,24 \cdot 10^{-13} = 6,1 \cdot 10^{-2} \bar{M}_S^{0,380}$$

$$\bar{M}_S^{0,380} = \frac{5,24 \cdot 10^{-13}}{6,1 \cdot 10^{-2}}; \quad \bar{M}_S = 1,23 \cdot 10^5$$

32- мисол. Триацетилцеллюлозанинг диметилсульфоксиддаги чексиз суюлтирилган эритмаларининг концентрациялари ва тегишли седиментация константалари маълум:

| | | | | |
|-------------------|-------|-------|-------|-------|
| C , г/100 мл | 0,020 | 0,028 | 0,040 | 0,060 |
| $S \cdot 10^{13}$ | 0,83 | 0,78 | 0,75 | 0,70 |

Бу эритмаларнинг седиментация константасини топинг.

Ечиш. $1/S$ нинг C га боғлиқлик графигини чизамиз.

(19-расм)

Кўпгина карбозанжирли полимерлар учун тахминий тенглама

$$K_s = 1,6 [\eta] \quad (1.63)$$

ишлатилади.

Седиментация тезлиги бўйича топилган молекуляр массанинг ўртача қиймати учун қуйидаги тенглама тўғри келади.

$$\bar{M}_{SD} = \left[\sum_i M_i^{\frac{2-a}{3}} f_i \right] / \left[\sum_i M_i^{-\frac{(1+a)}{3}} f_i \right] \quad (1.64)$$

Амалда

$$\bar{M}_n < \bar{M}_{SD} \cong \bar{M}_V < \bar{M}_W.$$

Марказдан қочма майдон нисбатан катта бўлмаганда (роторнинг айланиш сони 30 — 50 нинг) полимернинг молекуляр массасини кювета узунлиги бўйлаб модда тақсимланиш мувозанати бўйича баҳолаш мумкин. Марказдан қочма куч билан диффузияланиш кучлари орасидаги мувозанат натижасида концентрациянинг бундай мувозанатда тақсимланиши седиментланиш дейилади. Бу ҳолда ўртача Z -молекуляр масса \bar{M}_Z ($\bar{M}_{S\eta}$) топилади:

$$\bar{M}_Z = \frac{2RT \ln \frac{C_2}{C_1}}{(1 - V\rho_0) \omega^2 (x_2^2 - x_1^2)} \quad (1.65)$$

7-жадвал

Айрим полимерлар учун $S_0 = K_s \bar{M}_S^{1-b}$ тенгласидаги K_s ва b нинг қийматлари

| Полимер | Эритувчи | Температура, °C | $M \cdot 10^{-5}$ диапазонида | $K_s \cdot 10^3$ | b |
|-----------------------|--|-----------------|-------------------------------|---|-------|
| Полистирол | Циклогексан | 35 | 0,1—10 | 1,69 | 0,52 |
| | | 20 | 7,5—55 | 5,89 | 0,56 |
| Полиметилметакрилат | Метилэтилкетон Этилацетат | 20 | 1—10 | 3,05 | 0,52 |
| | | 20 | 0,79—9,31 | $\frac{1,64}{\sqrt{M}} +$ $+ 0,0441$ | 0,50 |
| Полиметилфенилен | Бензол | 20 | 0,34—93 | 6,76 | 0,53 |
| | | 20 | 0,056—2,7 | 1,10 | 0,48 |
| Полиакрилонитрил | Диметилформамид | 25 | 0,48—2,7 | 2,5 | 0,62 |
| Поливинил спирт | Сув | 20 | 0,0135—0,9 | 13,8 | 0,60 |
| Поливинилацетат | Метилэтилкетон | 25 | 0,17—12 | 10,5 | 0,625 |
| Поликарбонат | Тетрагидрофуран | 20 | 0,085—2,66 | 13,3 | 0,64 |
| Целлюлоза | Кадоксен | 20 | 1,15—7,45 | 2,46 | 0,60 |
| Этилцеллюлоза | Вино кислотанинг натрий-темирли нордон комплекс тузи Этилацетат | 20 | 0,5—6,5 | 1,01 | 0,57 |
| | | 20 | 0,275—0,609 | 4,6 | 0,63 |
| Этилоксиэтилцеллюлоза | Сув | 20 | 0,99—3,1 | 3,1 | 0,64 |
| | | 20 | 0,93—15 | 1,0 | 0,81 |
| Целлюлозанитрати | Этилацетат Ацетон | 20 | 1,9—2,5 | 13,2 | 0,63 |

Бунда x_1 ва x_2 —ажралиш чизигидан кювета тубигача бўлган масофа (18-расмга қаранг).

C_i рефрактометрлаш орқали топилади.

35-мисол. Капроннинг чумоли кислотадаги дастлабки концентрацияси 0,2 г/100 мл, 20°С да қарор топган седиментация мувозанатида ва ультрацентрифуга 48 минг айл/мин тезлигига эга бўлганда

$$x_1 = 4,17 \text{ см бошланғич } C \text{ га нисбатан } C_1 = 102,52\%$$

$$x_2 = 4,22 \text{ см бошланғич } C \text{ га нисбатан } C_2 = 103,93\%$$

бўлса капроннинг чумоли кислотадаги ўртача Z молекуляр массаси M_Z ни ҳисобланг.

Флотациялаш методи билан тополган $(1 - V_{p_0})$ нинг қиймати 20°С да 0,163 га тенг.

Ечиш. (1.65) тенгламаси бўйича \bar{M}_Z ни ҳисоблаймиз (1.65):

$$\bar{M}_Z = \frac{2 \cdot 8,313 \cdot 10^7 \cdot 2,3 \text{ лг} \frac{103,93}{102,52} \cdot 293}{0,163 \cdot \left(\frac{48000}{60} \right)^2 \cdot (4,22^2 - 4,17^2)} = 15300$$

Седиментацион мувозанат усулининг камчилиги унинг кўп вақт талаб қилишидир.

НУР ТАРҚАЛИШ УСУЛИ

Молекуляр массани бу усул билан аниқлаш асосан эритма тарқатган монохроматик нурнинг бурчак остида тақсимланишини ўлчашга асосланган. Умуман суюқликларни ва жумладан, полимер эритмаларининг нур тарқатишига заррачаларнинг иссиқлик ҳаракати натижасида юзага келувчи зичлик флуктуацияси сабаб бўлади. Эритманинг зичлик флуктуацияси муҳитнинг оптик жиҳатдан ҳар хил бўлишига олиб келади. Ҳажми тушаётган нур тўлқини узунлигининг λ^3 кубига нисбатан кичик бўлган статистик флуктуация вужудга келади. Бунинг натижасида эритманинг ҳар бир нуқтасида системанинг хоссаларини тенглаштиришга интилувчи осмотик куч пайдо бўлади. Эритмада монохроматик нурнинг тарқалиш даражаси τ (лойқалик) ҳақиқий эритманинг осмотик босими π билан қуйидаги нисбатда боғланган (Дебай тенгламаси):

$$\tau = \frac{32 \cdot 3,14^3 \cdot n_0^2 (n - n_0)^2}{3\lambda^4 N_A C \frac{\partial \pi}{\partial C}} \quad (1.66)$$

бунда n_0 ва n — эритувчи ва эритманинг тегишли синиш кўрсаткичи; N_A — Авогадро сони.

$\pi = \frac{RT}{M_i} [C + BC^2]$ эканлигини ҳисобга олиб, бирмунча ўзгартиришлардан сўнг лойқаликнинг молекуляр масса қийматига қуйидагича боғлиқлигини кўрамиз.

$$\frac{HC}{\tau} = \frac{1}{M_i} + \frac{2BC}{RT} \quad (1.67)$$

Бунда H — берилган полимер-эритувчи системасига хос катталиқ:

$$H = \frac{32 \cdot 3,14^3 \cdot n_0^2 \left(\frac{\Delta h}{\Delta C}\right)^2}{3\lambda^4 N_A} \quad (1.68)$$

36-мисол. Полистиролнинг толуолдаги эритмаси учун $n = 1,501$ ҳамда $\lambda = 5460 \text{ \AA}$ бўлганда $\Delta h/\Delta C = 1,07 \cdot 10^{-3}$ бўлиши маълум бўлса, полистиролнинг толуолдаги эритмаси учун Дебай тенгламасидаги ўзгармас катталиқ қийматини ҳисобланг.

Ечиш. (1.68) тенгламага асосан

$$H = \frac{32 \cdot 3,14^3 \cdot 1,501^2 \cdot (1,07 \cdot 10^{-3})^2}{3 \cdot (5460 \cdot 10^{-8})^4 \cdot 6,023 \cdot 10^{23}} = 1,58 \cdot 10^{-7}$$

Маълумки, осмотик босим эритманинг химиявий потенциалини характерлайди ва эриган модданинг активлигини кўрсатади. Эриган заррачаларнинг активлиги (a) ортиб бориши билан системанинг лойқаланиш қиймати ортиб боришини кўрсатиш мумкин. Бошқача айтганда, a нинг ортиши билан тарқалган нурнинг улуши ортади. Тушаётган монохроматик нурга нисбатан бурчак θ остида кузатилаётган нурнинг тарқалиш интенсивлиги I_θ полимернинг эриган заррачаларини оптик анизотропияга келтиради ва кузатиш бурчагининг ўзгариши билан ўзгаради. Бу заррачаларнинг оптик анизотропияси шундан иборатки, унинг тарқалиш интенсивлигини қиймати молекуляр тугунчанинг ҳар хил ўқлари бўйича бир хил бўлмайди. Нурнинг тарқалиш интенсивлигининг тарқалаётган нурни кузатиш бурчагига боғланиши Реле нисбийлиги (сон) ёки келтирилган интенсивлик дейилади:

$$R_{\theta i} = \frac{r^2 I}{I_0} \quad (1.69)$$

Бунда I ва I_0 — тарқалган ва тушаётган нурнинг тегишли интенсивлиги;

r — заррачадан кузатувчигача бўлган масофа.

Амалда лойқалиқ қийматини аниқлаш учун кўпинча τ ни топмай, балки R_θ қиймати ҳисобланади, шунинг учун

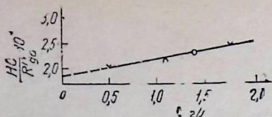
$$\frac{HC}{R_{\theta i}} = \frac{1}{M_i} + \frac{2BC}{RT} \quad (1.70)$$

C нинг қиймати кичик бўлган ҳолларда $HC/R_{\theta i} = f(C)$ боғлиқлиги тўғри чизиқ билан ифодаланиб, $C \rightarrow 0$ да ордината ўқи билан кесишиб ҳосил қилган кесма молекуляр масса қийматига тескари қийматга тенг бўлади:

$$\left| \frac{HC_i}{R_{\theta i}} \right|_{C=0} = \frac{1}{M_i} \quad (1.71)$$

Эритманинг умумий нур тарқатиши ҳар бир заррача тарқатган нурларнинг йиғиндисини ташкил қилгани учун

$$R_\theta = \sum_i R_{\theta i} = H \sum_i C_i M_i = HC \bar{M}_w \quad (1.72)$$



20-расм. Полистиролнинг толуолдаги эритмаси учун $HC/R'_{90} = f(C)$ га боғлиқлиги.

37-мисол. Лойқаланиш толуол учун $R'_{90} = 17,8 \cdot 10^{-6}$ ҳамда полимер эритмаси учун қуйидаги қийматлар олинган:
 $C \cdot 10^3$, г/мл . . . 0,2 0,175 0,14 0,11 0,08
 $R'_{90} \cdot 10^3$, см⁻¹ . . 140 126 112 98 84
 $H = 1,58 \cdot 10^{-7}$

Полистиролнинг толуолдаги молекуляр массасини ҳисобланг.

Ечиш. Эритма лойқаланиш кўрсаткичидан эритувчининг лойқаланиш кўрсаткичидан айириб $R'_{90} = R_{90} - K'_{90}$ полимер молекулаларининг нур тарқатишларининг келтирилган интенсивлиги R'_{90} ни ҳосил қиламиз ва $\frac{HC}{R}$ ни ҳисоблаймиз:

$$2,58 \cdot 10^{-6}; 2,55 \cdot 10^{-6}; 2,34 \cdot 10^{-6}; 2,16 \cdot 10^{-6}; 2,17 \cdot 10^{-6}.$$

$\frac{HC}{R'_{90}}$ ни C га боғлиқлик графигини тузамиз (20-расм). $C = 0$ га экстраполяциялаб

$$\left. \frac{HC}{R'_{90}} \right|_{C \rightarrow 0} = 1,98 \cdot 10^{-6} \text{ эканлигини топамиз.}$$

Молекуляр массани (1.71) тенглама орқали ҳисоблаймиз.

$$\bar{M}_w = \frac{1}{\left[\frac{HC}{R'_{90}} \right]_{C \rightarrow 0}} = 5,05 \cdot 10^5$$

Полимер эритмаларининг нур тарқатишини ўрганиш учун нефелометрнинг ҳар хил турлари ишлатилади (21-расм). Монохроматик нур тутами ёруғлик манбаи 1 дан оптик система 2 ва 3 да параллеллаштирилади ва оптик қурилма 4 дан асбоб 5 га тушади. Олдиндан қўшимчалардан қунт билан тозаланган текширилувчи эритма қювета 6 га солинади. Ёруғлик нурининг бир қисми эритмадан синиб ўтади ва „қора труба“ 7 да сўнади.

Тарқалган нур фотокўпайткич қурилма 8 да қайд қилинади ва ўлчов асбоби 9 билан ёзиб олинади. Қурилма 8 ни айланма бўйича силжитиб ҳар хил бурчак остида нур интенсивлиги I_0 ни кузатиш мумкин. Тарқалган нур интенсивлигининг бурчак бўйлаб тақсимланиши нур тарқалишининг индикатриссияси дейилади.

21-расм. Нефелометрнинг принцинал схемаси:

1—ёруғлик манбаи, 2—линза, 3—диафрагма, 4—оптик тузилма, 5—асбобнинг корпуси, 6—қювета, 7—„қора труба“, 8—фотокўпайткич тузилма, 9—қайд қилувчи тузилма.

Агар заррачалар $\lambda/20$ нисбатидан кичик бўлса, у ҳолда тақсим-

ланиш $\theta = 90^\circ$ га нисбатан симметрик бўлади. Агар молекуляр тугуни $\geq \lambda$ бўлса, у ҳолда заррачалар тарқатган нур симметрик бўлмайди ва макромолекуланинг шакли билан аниқланади.

Катта заррачали эритмалар учун ўлчаш натижаларини интерпретация қилиш (изоҳ бериш) учун асосан икки усул мавжуд: асимметрия ва кетма-кет икки марта экстраполяция қилиш методлари.

Асимметрия методи

Асимметрия методи интенсивликни қўшимча икки θ ва $(180 - \theta)$ бурчак остида ўлчашга асосланган.

$I_{\theta}/I_{(180-\theta)} = Z$ катталиқ асимметрия коэффициенти дейилади.

$\frac{1}{Z-1} = f(C)$ боғлиқлик графигидан Z нинг характеристик қиймати топилади. Тарқалган нурланишга молекуляр тугун ичидаги интерференцияланишнинг катта таъсир қилишини назарда тутиб, ҳисоблаш тенгласига ички интерференция деб аталувчи

фактор киритилади, $\Phi \left[\theta, \left(\frac{\bar{h}^2}{\lambda^2} \right)^{1/2} \right]$, бунда $(\bar{h}^2)^{1/2}$ — статистик молекула учлари орасидаги ўртача квадрат масофа қуйидаги тенглама билан ифодаланади:

$$\left[\frac{HC}{R\theta[1 - \cos^2\theta]} \right]_{C \rightarrow 0} = \frac{1}{\bar{M}_w \Phi \left[\theta, \left(\frac{\bar{h}^2}{\lambda^2} \right)^{1/2} \right]} \quad (1.73)$$

$\Phi \left[\theta, \left(\frac{\bar{h}^2}{\lambda^2} \right)^{1/2} \right]$ қиймати эритмада макромолекулани қабул қилган шаклига боғлиқ бўлганлиги сабабли макромолекулалар қабул қилган шакллари бўйича группаларга ажратилади (8-жадвал).

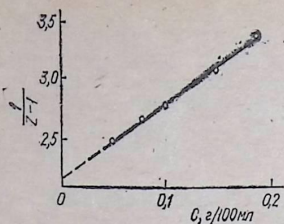
8-жадвал

Характеристик асимметрия $[Z]$ ва ҳар хил структурали заррачаларнинг нисбий ўлчамлари $(\bar{h}^2/\lambda^2)^{1/2}$

| $(\bar{h}^2/\lambda^2)^{1/2}$ | Таёқча | Тугунча | Сфера | $(\bar{h}^2/\lambda^2)^{1/2}$ | Таёқча | Тугунча | Сфера |
|-------------------------------|--------|---------|-------|-------------------------------|--------|---------|-------|
| 0,05 | 1,006 | 1,014 | — | 0,45 | 1,620 | 2,283 | — |
| 0,10 | 1,032 | 1,065 | 1,058 | 0,50 | 1,753 | 2,534 | 5,292 |
| 0,15 | 1,070 | 1,135 | — | 0,55 | 1,895 | 2,796 | — |
| 0,20 | 1,127 | 1,257 | 1,257 | 0,60 | 1,971 | 3,060 | — |
| 0,25 | 1,210 | 1,410 | — | 0,65 | 2,058 | 3,303 | — |
| 0,30 | 1,279 | 1,585 | 1,700 | 0,70 | 2,106 | 3,521 | — |
| 0,35 | 1,372 | 1,690 | — | 0,75 | 2,160 | 3,745 | — |
| 0,40 | 1,495 | 2,020 | 2,692 | 0,80 | 2,20 | 3,915 | — |

33-мисол.

| | | | | |
|--------------------------|------|------|------|------|
| C , г/100 мл | 0,05 | 0,08 | 0,15 | 0,19 |
| Z | 1,40 | 1,37 | 1,35 | 1,29 |



22-расм. Полиметилметакрилатнинг ацетондаги эритмаси учун $l(Z-1) = f(C)$ га боғлиқлиги.

эканлиги маълум бўлса, полиметилметакрилат фракцияси учун макромолекуланинг ацетондаги ўлчамларини ($n_D = 1,3391$) ва характеристик асимметрия $[Z]$ ни ҳисобланг.

Ечиш. $l/(Z-1)$ ни ҳисоблаймиз: 2,5; 2,7; 2,8; 3,1; 3,1; 3,4 ва $l/(Z-1)$ нинг C га боғлиқлик графигини тузамиз (22-расм). $C \rightarrow 0$ га экстраполяция қилиш билан $l/(Z-1)_{C \rightarrow 0} = 2,18$ ни ҳосил қиламиз, бундан $[Z] = 1,413$ га тенг. 8-жадвалдан таёқча шаклидаги заррачалар

учун $[Z] = 1,413$ да $(\bar{h}^2/\lambda^2)^{1/2} = 0,37$ эканлигини топамиз.

Интенсивлик $\lambda = 5460 \text{ \AA}$ да олиб борилгани сабабли макромолекула ўлчовини ҳисоблаш мумкин. Натижада

$$\left(\frac{\bar{h}^2}{5460}\right)^{1/2} = 0,37; \quad (\bar{h}^2)^{1/2} = 2020 \text{ \AA}$$

келиб чиқади.

$[Z]$ қийматини фақатгина асбоб кўрсатган маълумотга асосланиб ҳисоблаганимиз учун, топилган қийматни тоза эритувчи — ацетоннинг синиш кўрсаткичига бўлиш керак бўлади:

$$\left(\frac{\bar{h}^2}{5460}\right)^{1/2} = \frac{2020}{1,3391} = 1508 \text{ \AA}$$

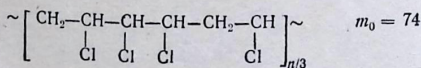
Кетма-кет икки марта экстраполяциялаш методи

Кетма-кет икки марта экстраполяциялаш методи (Зимм усули) асосан C ва θ нинг ҳар хил қийматлари учун R_{θ} ни топишга асосланган. Олинган қийматлар $\frac{HC}{R_{\theta}} = f\left(\sin^2 \frac{\theta}{2} + KC\right)$ графигига қўйилади. Ўзгармас K нинг қиймати шундай танланадики, $KC_{\text{макс}}$ кўпайтмаси касрсиз сондан иборат бўлсин.

Шундан сўнг ҳар бир C учун ўлчанган катталиклар $C \rightarrow 0$ га экстраполяция қилинади. Натижада, 23-расмда кўрсатилгандек сетка ҳосил қилинади (Зимм диаграммаси). Икки экстраполяция қилинган тўғри чизиқларнинг ($C = 0$ ва $\theta = 0$) ордината ўқида кесишган нуқтаси \bar{M}_w нинг тескари қийматини беради.

39-мисол. Перхлорвинил фракциясининг диоксандаги эритмасидан нур тарқатиш маълумотларига асосланиб олинган натижалар Зимм усули билан ишланганда ордината ўқи билан кесишиб ҳосил қилинган кесма $0,07 \cdot 10^{-6}$ га тенг бўлса, унинг молекуляр массасини ва полимерлаиш даражасини ҳисобланг.

Ечиш.



Ордината ўқи билан кесишиб ҳосил қилинган кесма $1/\bar{M}_w = 0,07 \cdot 10^{-6}$ га тенг бўлгани сабабли $\bar{M}_w = 14,3 \cdot 10^6$ га тенг бўлади.

$$P = \frac{14,3 \cdot 10^6}{74} = 1,93 \cdot 10^5$$

Иккинчи вириаль коэффициентнинг қийматини $\operatorname{tg} \varphi$ бўйича баҳолаш мумкин (23-расмга қаранг).

Кетма-кет икки марта экстраполяциялаш графигидан $(\bar{h}^2)^{1/2}$ ни ҳам топиш мумкин. Қуйидаги икки ҳолда заррача ўлчамларини бу усул билан етарлича аниқликда олиш мумкин:

1) $\frac{HC}{R_\theta} = f\left(\sin^2 \frac{\theta}{2} + KC\right)$ графигида $(\bar{h}^2/\lambda^2)^{1/2} < 0,7$ яъни, молекуляр тугунининг ўлчами $< 1200 \text{ \AA}$ бўлганда амалга ошадиган 4—5 тадан кам бўлмаган экспериментал нуқталар $\frac{\varepsilon}{3} \pi^2 \frac{\bar{h}^2}{\lambda^2} \sin^2 \frac{\theta}{2} < 1$ бўлган соҳада олинган.

2) $\frac{HC}{R_\theta} = f\left(\sin^2 \frac{\theta}{2} + KC\right)$ графигида $(\bar{h}^2/\lambda^2)^{1/2} > 0,7$ яъни, молекуляр тугунининг ўлчами $\geq 2500 \text{ \AA}$ бўлганда амалга ошадиган 4—5 тадан кам бўлмаган экспериментал нуқталар $\frac{\varepsilon}{3} \pi^2 \frac{\bar{h}^2}{\lambda^2} \sin^2 \frac{2\theta}{2} > 6$ бўлган соҳада олинган.

Эритувчида ҳатто жуда кам миқдорда чанг иштирок этса ҳам ўлчаш натижаларида жуда катта хатога йўл қўйилади. Эритувчиларнинг лойқаланиш маълумотлари 9-жадвалда келтирилган.

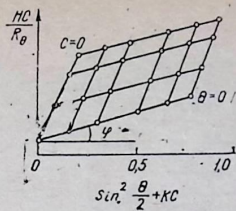
9-жадвал

Айрим эритувчиларнинг абсолют лойқаланиш қийматлари

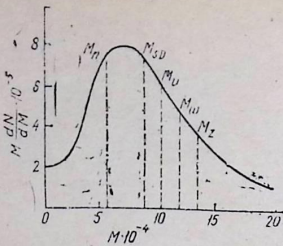
| Эритувчи | Тўлқини узунлиги λ , \AA | Лойқаланиш $R_{90} \cdot 10^6$, см^{-1} | Температура, $^\circ\text{C}$ |
|-----------------|---|---|-------------------------------|
| Бензол | 4300 | 48,4 | 25 |
| | 5460 | 16,3 | 25 |
| Толуол | 5460 | 18,6 | 25 |
| | 5460 | 70 | 25 |
| Углерод сульфид | 4360 | 15,8 | 30 |
| | 5460 | 5,6 | 25 |
| Диметил эфир | 4360 | 9,2 | 20 |
| | 5460 | 5,6 | 25 |
| Метилэтилкетон | 5460 | 4,75 | 25 |

40-мисол. Паст босимда олинган полиэтиленнинг молекуляр массаси нур гарқатиш усули билан аниқланганда кўпинча катта хатога йўл қўйилади. Мана шу ҳодисанинг мумкин бўлган сабабини тушунтиринг.

Ечиш. \bar{M}_w ни топишдаги хатоликнинг мумкин бўлган сабаби—намунда полимерланишдаги қаттиқ катализатор қолдиқларининг иштирок этишидир.

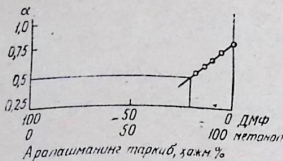


23-расм. Зимм диаграммаси.



24-расм Θ -эритувчидаги ўртача молекуляр массанинг ҳар хил қийматлари орасидаги нисбатлар:

\bar{M}_n — ўртача аладий; \bar{M}_{sz} — седиментацион; \bar{M}_w — ўртача қовушоқлик; \bar{M}_v — ўртача вазний; \bar{M}_z — ўртача — z



25-расм. Полиакрилонитрил учун α нинг эритувчи-чўктирувчи таркибига боғлиқлиги.

туранинг қиймати ($^{\circ}\text{C}$ да) келтирилган

| | |
|----------------------------------|-----|
| Диметилформамид | 131 |
| Диметилсульфоксид | 96 |
| 60% ли нитрат кислота | 47 |
| γ -Бутиролактон | 107 |
| Гидроксиацетонитрил | 57 |

Изотермик шароитда эриётган аралашма таркибини ўзгартириш билан Θ -эритувчини танлаш ҳар хил эритувчилар учун α қийматини топишга имкон беради.

41-мисол. Вискозиметрия маълумотларига кўра, акрилонитрил билан винилпиридин сополимерининг диметилформамид — метил спирт аралашмасидаги эритмаси учун α нинг қуйидаги қийматлари олинган:

| | | | | | |
|---|-------|------|-------|-------|-------|
| ДМФ: CH_3OH , ҳажм. % | 100:0 | 95:5 | 90:10 | 86:14 | 82:18 |
| α | 0,81 | 0,74 | 0,66 | 0,60 | 0,54 |

акрилонитрил билан винилпиридин сополимери учун эритувчининг Θ -нуқтадаги таркибини ҳисобланг.

Ечиш. α нинг эритувчи таркибига боғлиқлик графигини тузамиз (25-расм) ва тўғри чизиқни абсцисса ўқиға параллел қилиб $\alpha = 0,5$ дан ўтказилган тўғри

Полидисперс полимер намуналарининг ўртача молекуляр массаларининг қиймати аниқланиш усулига кўра ҳар хил бўлади (24-расм).

ЭРИТМАЛАРДА МОЛЕКУЛЯР ТУГУНЧАЛАРНИНГ ШАКЛ ВА ЎЛЧАМЛАРИНИ АНИҚЛАШ

Суюлтирилган эритмаларнинг гидродинамик хоссалари ва нур тарқатишини ўрганиш эритмадаги молекуляр тугунчаларнинг шакл ва ўлчамлари тўғрисида қизиқарли маълумотлар олишга имкон беради. Фақатгина Θ -эритувчида макромолекулалар статистик тугунча конформациясига эга бўлиб, унда звено ва сегментларнинг ўзаро жойланишини Гауссинг эҳтимоллик эгри чизиғи билан ифодалаш мумкин. Эритувчи-чўктирувчи нисбатларини ёки температуранинг ўзгартириш билан эритмани Θ -ҳолатига келтириш мумкин. Қуйида полиакрилонитрилнинг ҳар хил эритувчиларидаги эритмалари учун Θ -темпера-

чиқиқ билан кесиншгунча давом эттириб θ -эритувчи таркибига тўғри келган нуқтани топамиз: 80 ҳажм % диметилформамид + 20 ҳажм % метил спирт

Макромолекулаларнинг конформацион характеристикасини ўрганишда қайишоқлик одатда термодинамик (мувозанатдаги) ва кинетик (мувозанатда бўлмаган) қайишоқликларга бўлинади. Макромолекуланинг статистик мувозанат ҳолатдаги ўлчамлари ва шаклини ўрганиб, полимер занжирининг мувозанатдаги қайишоқлиги тўғрисида хулосага келинади; макромолекулани бир конформацион ҳолатдан бошқасига келтирувчи процессларнинг бориш тезлигини ўрганиш билан кинетик қайишоқлик тўғрисида гап юритилади.

Термодинамик қайишоқлик — макромолекулаларнинг термодинамик мувозанат ҳолатида иссиқликнинг жуда секин таъсири остида конформацияларга ўтиш хусусиятидир; термодинамик қайишоқлик умумий тушунчасини конкретлаштириб, скелет қайишоқлик, яъни изолирланган занжирнинг конформацияларга ўтиш қобилияти дейиш мумкин; изолирланган занжир изотермик шароитларда фақат макромолекулаларнинг химиявий тузилишига ва мувозанат қайишоқлигига, яъни бошқа молекулалар билан ўралган (қўшни макромолекулалар, эритувчи молекулалари ва ҳ. к.) занжирнинг конформацион ўзгаришларга бўлган хусусиятига боғлиқ.

Шу билан бирга, скелет қайишоқлик полимернинг муайян физика-химиявий хусусияти бўлиб, мувозанатдаги қайишоқлик эритувчи, температура ва бошқа омилларга боғлиқ равишда ўзгаради.

Эритмадаги макромолекулаларнинг мувозанатдаги қайишоқлик ўлчови осмотик босимни ўлчаш натижалари билан баҳоланадиган статистик сегмент катталиги бўлиши мумкин. Жуда ҳам суюлтирилганда концентрацияли эритмалар учун куйидаги тенглама қўлланилади. $\pi = RTC/M_c$, бунда M_c — статистик сегментнинг молекуляр массаси (шунингдек IV бобга қаранг).

Макромолекулаларнинг скелет қайишоқлигини ифодалаш учун изоляцияланган молекула занжирининг икки учи орасидаги ўртача квадрат масофа — $(h_0^2)^{1/2}$ нинг қийматидан фойдаланиш мумкин:

| | $(h_0^2)^{1/2}, \text{Å}$ | | $(\bar{h}_0^2)^{1/2}, \text{Å}$ |
|----------------------------|---------------------------|--------------------------|---------------------------------|
| Полиэтилен | 87 | Поливинил спирт | 143 |
| Полипропилен | 95 | Амилоза | 146 |
| Поливинилхлорид | 110 | Ацетилцеллюлоза | |
| Хлорланган поливинилхлорид | 115 | ($\gamma = 230 - 250$) | 180 |
| Полиакрилонитрил | 128 | Триацетилцеллюлоза | 210 |
| | | Целлюлоза | 240 |

Агар h_0^2 скелет қайишоқликни билдирувчи молекула тугунчасининг ўлчамларини ифодаласа, у ҳолда \bar{h}^2 берилган эритмадаги реал макромолекулалар учун юқорида айтилган маънога эга бўлгани сабабли, уларнинг нисбати ξ берилган эритувчида молекула тугунчасининг „бўкиш“ ўлчови бўлиб хизмат қилади. ξ

коэффициент макромолекуланинг чизиқли ўлчамларини макромолекула ичидаги (макромолекулани ташкил қилувчи) сольватланган қўшни сегментларнинг ўзаро таъсири натижасида қанча ўзгарганлигини кўрсатади. Бундай бўкиш конформацион ўтишлардаги эркин энергия ўзгаришининг ифодаси бўлади ва Флоренгламаси билан ифодаланади:

$$\xi^5 - \xi^3 = 2C_m \psi_1 \left(1 - \frac{\theta}{T}\right) M^{1/2}$$

Бунда M — полимернинг молекуляр массаси, ψ_1 — полимер занжиридаги сегментлар билан эритувчи молекулаларининг арашишидаги энтропиясини ифодаловчи параметр.

C_m нинг қиймати қуйидаги нисбатдан топилади:

$$C_m = \frac{27}{\sqrt{32\pi^3}} \cdot \frac{\nu_n}{N_A \nu_p} \left(\frac{M}{\bar{h}^2}\right)^{3/2} \quad (1.75)$$

бунда N_A — Авогадро сони; ν_n — полимернинг ҳажм улуши, ν_p — эритувчининг парциал моль ҳажми.

Демак, T температурада $\theta\xi = 1$ га тенг. Сегментлар ва эритувчи орасидаги ўзаро таъсирни ифодаловчи химиявий потенциал тенгламаси бу ҳолда нолга тенг бўлади:

$$\mu_1 - \mu_1^0 = -RT\psi_1 \left(1 - \frac{\theta}{T}\right) \nu_n^2 = 0 \quad (1.76)$$

θ -шароитда макромолекула конформациясининг ўзгариши фақат полимер занжирининг скелет қайишоқлиги билан аниқланади.

ξ қийматини берилган ва θ -эритувчидаги полимернинг характеристик қовушоқлигидан ҳисоблаш мумкин:

$$\xi^2 = \left(\frac{[\eta]}{[\eta]_\theta}\right)^{2/3} \quad (1.77)$$

42-мисол. Фракцияланган целлюлоза препарати ва амилозанинг кадоксендаги эритмаларини осмометрик текширишлар натижасида \bar{M}_n нинг қиймати нисбатан ҳолда ҳам ўхшаш эканлиги тасдиқланди. Аммо вискозиметрик метод билан текшириш $[\eta]$ нинг целлюлоза учун амилозага нисбатан катталигини кўрсатади. Буни қандай тушунтириш мумкин?

Жавоб. Целлюлоза ва амилозанинг кадоксенли эритмалари учун $[\eta]$ нинг бир хил бўлмаслигини уларнинг макромолекулалари қайишоқлигининг бир хил эмаслиги, таққосланаётган полиуглеводларнинг ҳамда полимер ва эритувчиларнинг термодинамик мойиллиги билан тушунтириш мумкин.

Яхши эритувчиларда $\xi > 1$. Флори тенгламасидан \bar{h}^2 ва ξ ларни ҳисоблаш мумкин:

$$[\eta] = \Phi \frac{(\bar{h}^2)^{3/2}}{M} = \Phi \frac{(\bar{h}_0^2)^{3/2}}{M} \cdot \xi^3 \quad (1.78)$$

Бунда Φ — θ -эритувчида $2,84 \cdot 10^{21}$ дан яхши эритувчида $1,60 \cdot 10^{21}$ гача камайиб борувчи баъзи ўзгармас сон (эритманинг концентрацияси г/100 мл ларда ифодаланган).

43-мисол. Полиакрилонитрилнинг диметилформамиддаги эритмасига озгина метил спирт қўшиш натижасида характеристик қовушоқликнинг камайиш кузатилади. Бундай ҳодисанинг сабабини тушунтиринг.

Жавоб. Метил спирт полиакрилонитрил учун эритувчи эмас. Диметилформамидли эритмаларга метил спирт қўшилса эритувчининг термодинамик сифати ёмонлашади, бу молекуляр тугунчаларнинг ҳажми ўралишига, уларнинг гидродинамик қаршилиги камайишига ва натижада $[\eta]$ нинг пасайишига олиб келади.

Иккинчи вириаль коэффициент B ҳам ξ ни ўзгартирувчи омиллар билан ўзгаради:

$$B = \frac{\sqrt{32\pi} N_A}{9\Phi} \frac{[\eta]}{M} \ln \left[1 + \frac{\sqrt{\pi}}{2} (\xi^2 - 1) \right] \quad (1.79)$$

Θ -эритувчида $B = 0$ га тенг.

44-мисол. $M = 8 \cdot 10^5$ бўлган полимер учун $[\eta]_{\Theta} = 0,423$ бўлса, диметилформамид — метил спирт (80:20) Θ -эритувчидаги полиакрилонитрилнинг статистик ўралган макромолекуласининг икки учлари орасидаги ўртача квадрат масофани ҳисобланг.

Ечиш. Θ -эритма учун $\xi = -1$ ва $\Phi = 2,84 \cdot 10^{21}$ бўлгани сабабли, (1.78) тенгламага кўра:

$$\begin{aligned} (\bar{h}_0^2)^{3/2} &= \frac{M [\eta]_{\Theta}}{\Phi} = 1,2 \cdot 10^{-16}; & \bar{h}_0^2 &= 1,12 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2 \\ (\bar{h}_0^2)^{1/2} &= 1,06 \cdot 10^{-6} \text{ см} = 1060 \text{ \AA} \end{aligned}$$

Полиакрилонитрил — диметилформамид системаси учун $\Phi = 2,72 \cdot 10^{21}$ эканлигини айтиб ўтаамиз.

45-мисол. Ацетонда $[\eta] = 2,52$, метилизопропил-кетонгептан Θ -эритувчида эса $[\eta]_{\Theta} = 0,92$ бўлса, поливинилацетат учун бўқиш коэффициентини ξ ни ҳисобланг.

Ечиш. (1.77) тенгламасига асосан:

$$\xi = \left(\frac{[\eta]}{[\eta]_{\Theta}} \right)^{1/2} = 1,4$$

Молекуляр масса ортиб бориши билан ξ нинг қиймати ҳам ортади. Молекуляр тугунчаларнинг ўлчамларини яна ҳар хил тўлқин узунликлар λ учун бир хил бурчак Θ остида заррачаларнинг тарқатган нур интенсивлиги (нур тарқатиш дисперсияси бўйича) билан ҳам топиш мумкин. Агар қуйидаги тенгламадан фойдаланилса:

$$\left(\frac{HC}{R_{\Theta}} \right) \frac{1}{M_w} \left[1 + \frac{1}{3} \left(\frac{8\pi^2}{3\lambda^2} \right) \bar{h}^2 \sin^2 \frac{\Theta}{2} \right] \quad (1.80)$$

46-мисол. Яхши эритувчиларда $[HC/R_{\Theta}]$ нинг қиймати Θ -эритувчидан кўра эквивалентрацияли эритмалар учун катта бўлишини тушунтириш.

Жавоб. $[HC/R_{\Theta}]$ қиймати молекуляр тугунчанинг статистик ўлчамига боғлиқ бўлганлиги сабабли эритувчининг термодинамик хусусиятининг ёмонлашиши (\bar{h}^2 нинг камайиши) $M_w = \text{const}$ бўлишига қарамай уни камайтиради.

ПОЛИДИСПЕРСЛИК

Полимер материалларнинг физика-механик хоссалари фақат ўртача молекуляр масса қийматларига боғлиқ бўлмай, балки молекуляр масса бўйича тақсимланишига ҳам боғлиқ. Ўртача молекуляр масса қиймати бир хил бўлган ҳолда молекуляр масса бўйича тақсимланиб бўлган, яъни узунлиги бўйича ўртача қийматга яқинлашиб борадиган полимер занжирининг улуши

қанча кўп бўлса, полимернинг комплекс эксплуатация қилини хусусияти шунча яхши бўлади.

Молекуляр масса бўйича тақсимланиш назарий функциясининг процесс механизми маълум бўлган ҳолда, полимерланиш ёки поликонденсатланиш реакциясининг кинетикасидан чиқариш мумкин. Аммо синтезлашда ҳамда полимер реакцияга киришадиган аралашмадан ажратилаётганда борадиган ҳар хил қўшимча (ишончли даражали) процесслар кўпинча молекуляр масса бўйича тақсимланиш (ММТ) характерини салмоқли ўзгартиради.

ММТни ўрганиш полимерни мувофиқ усул билан фракцияларга ажратиш йўли билан, асосан бўлиб-бўлиб эритиш ва чўктириш методлари билан амалга оширилади. Полимер эритмасига кўпроқ миқдорда чўктирувчи қўшилганда ёки совитилганда полимер қисман чўкмага тушади. Бинар системада икки фаза орасидаги мувозанатланиш шартини шу иккала фазадаги химиявий потенциалларнинг тенглиги бўла олади. Фазаларга ажралиш содир бўладиган T_a қуйидаги соддалаштирилган тенгламага кўра топилади:

$$T_a^{-1} = \theta^{-1} \left(1 + \frac{b}{M_i^{0,5}} \right) \quad (1.81)$$

бунда b — берилган полимер — эритувчи системаси учун олинтан ўзгармас сон.

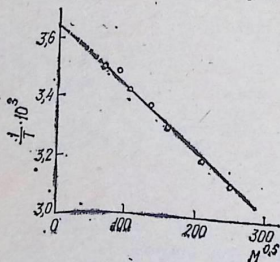
Температуранинг ўзгартириш билан полимерни фракцияларга ажратиш фракциялашнинг термоградиент усули деб номланди.

Демак, θ -температура фракциялаш температураси бўлиб бунда чексиз катта молекуляр массага эга бўлган полимер эриш бошлайди (ёки чўкади).

47-мисол. Дихлорэтан-бутил спирт (8:2) аралашмасидаги перхлорвинилнинг 0,5% ли эритмасини фракциялаш учун термоградиент усулини қўллаш натижасида қуйидаги маълумотлар олинган:

| | | | | | | | | |
|-------------------------------|-------|------|------|-------|------|------|------|------|
| Фракция миқдори, % | 6,4 | 4,5 | 6,9 | 16,4 | 21,3 | 14,4 | 27,0 | 31,0 |
| Температура, °С | 10 | 15 | 20 | 25 | 30 | 40 | 50 | 60 |
| $M_i \cdot 10^{-4}$ | 0,436 | 0,82 | 1,07 | 1,843 | 2,59 | 4,41 | 6,28 | 9,26 |

Дихлорэтан-бутил спирт аралашмасидаги перхлорвинилнинг 0,5% ли эритмаси учун θ -температура қийматини ҳисобланг.



26-расм. Дихлорэтан-бутил спирт (8:2) аралашмасидаги перхлорвинилнинг 0,5% эритмалари учун $1/T = f(M_i^{0,5})$ га боғлиқлиги.

Ечиш. T_a қийматини θ Колеб T_a^{-1} нинг $M_i^{0,5}$ га боғлиқлик графигини тузамиз (26-расм). Тўғри чизиқли ордината ўқи билан кесилишдан ҳосил бўлган кесма 273°К ёки °С га тенг бўлган θ -температуранинг кўрсатади.

Полимерни чўктириб эритма-ни фазаларга ажратишда молекуляр массаси M_i бўлган макромолекуланинг химиявий потенциални ўзгариши соддалаштирилган тенглама билан ифодаланadi:

$$\Delta\mu_{nl} = RT[\ln v_i + v_2 M_i + v_1 M_i (1 - v_2)^2] \quad (1.82)$$

Бунда v_i — молекуляр массаси M_i бўлган полимер фракциясининг моль ҳажми:

$$v_2 = \sum_i v_i.$$

Полимер фракцияси чўкмага тушганда полимернинг зичлиги ортади, яъни $v'_i \neq v_i$, бунда v'_i чўкмага тушган полимернинг моль ҳажми. Мувоzanат шартига кўра,

$$\ln \frac{v'_i}{v_i} = \varphi M_i$$

Бунда φ — эритма ва чўкма орасида полимер макромолекуласининг тақсимланиш параметри.

M_i нинг ҳамма қийматлари учун $v'_i > v_i$, яъни чўкмада ҳар қандай ўлчамдаги молекула бўлиши мумкин. Демак, ҳар қандай ўлчамдаги молекуланинг бир қисми ҳамма вақт эритмада ва чўкмада бўлади. Эритмада қолган ψ_i ва чўкмага тушган $1 - \psi_i$ M_i ли молекулалар улушини қуйидагича ифодалаш мумкин:

$$\psi_i = \left[1 + \frac{v'_i}{v_i} \exp(\varphi M_i) \right]^{-1} \quad (1.84)$$

$$(1 - \psi_i) = \frac{v'_i}{v_i} \exp(\varphi M_i) \left[1 + \frac{v'_i}{v_i} \exp(\varphi M_i) \right]^{-1} \quad (1.85)$$

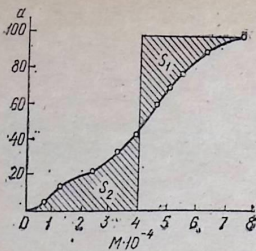
Полимерларни фақат суолтирилган эритмаларда тўғри фракцияларга ажратиш мумкин. Тақсимланишнинг назарий функцияси билан олинган экспериментал маълумотларни график тарзда ифодалаш қулай. Фракцияларнинг массаси ва уларнинг ўртача молекуляр массасини топиб, молекуляр массаларнинг интеграл тақсимланиш эгри чизигини, яъни ҳамма фракцияларнинг умумий массасини молекуляр массага боғлиқлик эгри чизиги тузилади. Диаграмма жуда кенг оралиқдаги молекуляр массаларни ўз ичига олганда молекуляр масса бўйича узлуксиз чизик кўринишидаги тақсимланиш $K = f(M)$ диаграммасини тузиш мумкин. Амалда бундай эгри чизик S шаклида бўлади.

Фракциялаш натижасида i фракция ажратилган бўлса, у ҳолда молекуляр массани тақсимланиш интеграл эгри чизик ординатаси $a_1 + a_2 + a_3 + a_4 + \dots + a_i = 1$ га тенг, яъни $\sum_i a_i = 100\%$ бўлади. Бу эса фракция сонига тенг бўлган нуқталар сони бўйича интеграл эгри чизигини ўтказиш имконини беради. Одатда ММТ нинг интеграл эгри чизигини тузишда икки усул — экспериментал нуқталар ва „ўртача нуқталар“ қабул қилинган.

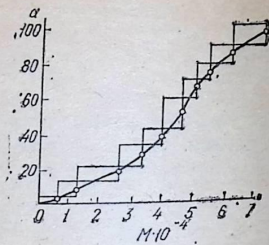
48- мисол. Перхлорвинилнинг ацетондаги 1% ли эритмасини метил спирт билан чўктириб, қуйидаги фракциялар олинган:

| | | | | | | | | | | |
|---------------------|----|----|----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| $a_i, \%$ | 10 | 12 | 8 | 11 | 18 | 7 | 12 | 9 | 10 | 3 |
| $M_i \cdot 10^{-4}$ | 75 | 62 | 54 | 5,0 | 4,6 | 3,9 | 3,3 | 2,5 | 1,2 | 0,6 |

Ечиш. $\sum_i a_i$ ни M_i га боғлиқлик графигини чизамиз (27- расм).



27-расм. Экспериментал (тажриба) нуқталар бўйича молекуляр масса тақсимланиш интеграл эгри чизиғи.



28-расм. Ордината ўртасидан ўтказиш бўйича молекуляр масса тақсимланиш интеграл эгри чизиғи.

Қуйи молекуляр массага эга бўлган фракциядан бошлаб ММТ графигини чизилади.

Иккинчи усул билан ММТ графигини тузиш анча хатоликка йўл қўйилади, чунки полимернинг ҳар бир ажратилган фракциясида ўздан олдинги фракциянинг ўртача молекуляр массасидан катта ва кичик бўлган молекулалари бўлади. Бу усул билан график тузишда ординатанинг ўртача нуқталари қуйидаги тенглама бўйича топилади:

$$a'_i = \frac{a_i}{2} + \sum_{j=1}^{i-1} a_j \quad (1.86)$$

Бунда a'_i — i — фракциянинг „тузатилган“ огирлик улуши; $\sum_{j=1}^{i-1} a_j$ — олдинги фракцияларнинг умумий огирлик улуши.

49-мисол. 48-мисол маълумотларидан фойдаланиб, i -фракцияни „тузатилган“ масса улушини назарда тутган ҳолда молекуляр массасининг тақсимланиш эгри чизигини чизинг.

Ечиш. Бу ҳолда графикни икки усулда чизиш мумкин: огирлик улуши ординатасининг ўртасида эгри чизиқ ўтказиб (28-расм) ёки олдиндан ордината нуқталарини ҳисоблаш лозим, яъни ҳар бир фракция учун тузатилган интеграл функциясини баҳолаш керак бўлади. Берилган мисол учун (1.86) тенгламага асосан

$$a'_1 = \frac{a_1}{2} = \frac{3}{2} = 1,5$$

$$a'_2 = \frac{a_2}{2} + a_1 = 8$$

| | | | | | | | | | | |
|---------------------------------------|-----|-----|------|-----|------|-----|------|-----|-----|-----|
| $a_i \cdot \dots \cdot$ | 1,5 | 8 | 17,5 | 28 | 37,5 | 50 | 64,5 | 74 | 84 | 95 |
| $M_i \cdot 10^{-4} \cdot \dots \cdot$ | 0,6 | 1,2 | 2,5 | 3,3 | 3,9 | 4,6 | 5,0 | 5,4 | 6,2 | 7,5 |

Полимер молекулаларининг узунасига тақсимланиши ММТ интеграл эгри чизиғи тўғрисида аниқ тушунча бермайди. ММТ

дифференциал эгри чизиги бундай камчиликдан холи. Уни тузишнинг энг яхши йўли — график дифференциаллаш усулидир, чунки жуда катта сондаги фракциялар олинган ҳолда ҳам фракциялаш маълумотлари тахминий бўлади.

График дифференциялаш усули қуйидагидан иборат. Интеграл эгри чизигидан дифференциялаш учун олинган ҳар бир нуқтадан абсцисса ўқиға перпендикуляр туширилади ва ҳар бир нуқтадан олдинги нуқтанинг ординатаси билан кесишгунча абсцисса ўқиға параллел қилиб тўғри чизиқ ўтказилади. Ҳар бир учбурчак томонларини ташкил қилувчилар ордината кесмасининг қийматини абсцисса кесмасининг қийматига бўлган нисбатининг масштабга кўпайтмаси $\Delta a/\Delta M$ нинг қийматини беради (29-расм).

50-мисол. 49-мисолда келтирилган интеграл эгри чизиги бўйича ММТ дифференциал эгри чизигини чизинг.

Дифференциал тақсимланишнинг экспериментал поғонали диаграммасини узлуксиз эгри чизиққа $R = da/dM = f(M)$ айлантириш учун қатор хатоликларга йўл қўйилади. График дифференциаллашда „идеал фракциялаш“ нинг узлуксиз дифференциал эгри чизиги олинади. Нуқталарнинг интеграл эгри чизиқ бўйлаб тақсимланишида намоён бўладиган экспериментал хатоликлар дифференциялаш жараёнида жуда ҳам билиниб қолинишини назарда тутиш керак. Аммо назарий жиҳатдан дифференциал эгри чизигининг фақат асосий хоссалари — база ва чўққилар (пиклар) ҳолати аҳамиятли бўлади.

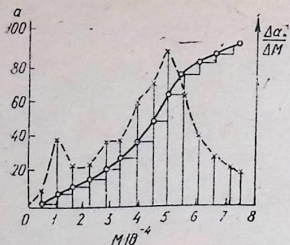
Иккита кейинги ҳолатни кўриб чиқамиз. Полимер бир хил узунликдаги макромолекулалардан ташкил топган бўлса, дифференциал эгри чизиги R ўқиға параллел бўлган чизиққа айланади. Система максимум полидисперс бўлса, $R = f(M)$ эгри чизигининг кесишишидан ҳосил бўлган юза тўғри бурчакли шаклга эга бўлади. $R = f(M)$ эгри чизигида узилиш бўлмаслиги системада молекуляр массаси M_a гача бўлган молекуляр массани ичига олган ҳамма фракциялар борлигини билдиради (30-расм).

ММТ дифференциал эгри чизигида экстремумлар мавжуд бўлганида система биринчи ҳолатга, яъни максимум бир турликка яқинлашади. Аксинича, эгри чизиқнинг тўғрилиниши, M ўқиға нисбатан параллеллашишга интилувчи қисмнинг бўлиши, полидисперслик даражасининг ортиб боришини кўрсатади.

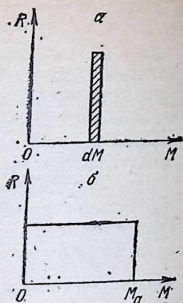
$R = f(M)$ эгри чизиги ва M ўқи билан чегараланган юза ҳар доим $Q = 100\bar{M}$ га тенг бўлади, бунда \bar{M} — полимернинг ўртача молекуляр массаси. Бундай ҳолда фракция миқдори процентда ифодаланиши керак.

51-мисол. Перхлорвишилнинг ўртача қовушоқлик молекуляр массаси 41 000 ни ташкил этса (48-мисолга қаранг), унинг тўғри фракцияланганлигини текширинг.

Ечиш. Фракцияланишнинг тўғрилигини қуйидагича текшириш мумкин. Интеграл эгри чизигида (27-расмга қаранг) полимернинг ўртача молекуляр массасига тўғри келган нуқта орқали абсцисса ўқиға перпендикуляр тикланади. Абсцисса ўқи перпендикуляр ва перпендикулярдан чапда ётган интеграл эгри чизигининг бир қисми билан чегараланган юза ва перпендикуляр давоми, унинг ўнг томонида ётган интеграл эгри чизиги ҳамда $a = 100$ дан ўтувчи ва абсцисса ўқиға параллел бўлган горизонтал тўғри чизиги билан чегараланган



29-расм. Молекуляр масса тақсимланиш интеграл — ва дифференциал --- эгри чизиқлари.



30-расм. Мономолекуляр (а) ва максимал полидисперс (б) маҳсулотнинг молекуляр масса бўйича тақсимланиш схемаси.

иккинчи юза топилади. Фракцияланиш тўғри олиб борилган бўлса унда бир-бирига тенг бўлади. Эгри чизиқли учбурчакларнинг қиймати (масштаб 1:4) $S_1 = 15,4 \text{ см}^2$, $S_2 = 15,9 \text{ см}^2$ эканлиги кўриниб турибди. S_1 ва S_2 ларнинг қийматлари бир-бирига яқин.

Эгри чизиқли юзалар туширилган кальканинг массалари бўйича ҳам юзаларнинг тенглигини аниқлаш мумкин. Кўрилатган мисолда $S_1 = 0,0556 \text{ г}$, $S_2 = 0,0570 \text{ г}$ массага тенглиги аниқланганлиги сабабли юзаларнинг тенглиги исботланди.

ПОЛИДИСПЕРСЛИК ДАРАЖАСИНИ МИҚДОРИЙ БАҲОЛАШ

Полимернинг полидисперслиги унинг хилма-хиллик даражаси U билан характерланади (Шульц бўйича):

$$U = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} - 1 \quad (1.87)$$

Монодисперс препаратлар учун $\bar{M}_w = \bar{M}_n$ ва $U = 0$.

52-мисол. Шульц бўйича 48-мисол учун полидисперсликни ҳисобланг. Ечиш. (1.2) ва (1.3) тенгламалар бўйича ўртача ададий ва ўртача вазиний молекуляр массалар ҳисобланади:

$$\bar{M}_n = 3 \cdot 10^4; \quad \bar{M}_w = 4.334 \cdot 10^4$$

(1.87) тенглама бўйича полидисперсликни ҳисоблаймиз:

$$U = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} - 1 = 0,44$$

Химиявий таркиби бир хил бўлган полимерлар учун ММТ даги ҳар хил дифференциал эгри чизиқни миқдорий таққослаш Геллер—Мескин тенгламаси бўйича олиб борилиши мумкин:

$$P = n \frac{\sum_0^n R^2}{\left(\sum_0^n R\right)^2} \quad (1.88)$$

бунда Π — бир хиллик даражаси, n — дифференциялашдаги погоналар сони, R — график дифференциялашнинг ҳар бир погонасидаги абсциссадан то дифференциал эгри чизиғи билан кесишган нуқтагача бўлган перпендикулярнинг баландлиги.

Π нинг \bar{M}_w га нисбати „келтирилган бир хиллик даражаси“ S дир:

$$S = \frac{\Pi}{M_w} \quad (1.89)$$

53-мисол. 48-мисол учун келтирилган бир хиллик даражасини ҳисобланг. **Ечиш.** Дифференциялашдаги ҳар бир поғона учун R ни ўлчаймиз (29-расмга қаранг).

| | | | | | | | | | | | | | | |
|--------|---|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| Поғона | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 |
| R | 9 | 39 | 24 | 24 | 36 | 36 | 60 | 72 | 90 | 66 | 42 | 30 | 24 | 20 |

$n = 14$

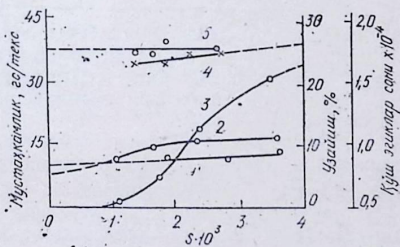
(1.88) тенглама бўйича бир хиллик даражасини ҳисоблаймиз:

$$\Pi = 0,98$$

(1.89) тенглама бўйича $\bar{M}_w = 4,334 \cdot 10^4$ эканлигини назарда тутиб келтирилган бир хиллик даражасини топамиз (52-мисолга қаранг).

$$S = \frac{0,98}{4,334 \cdot 10^4} = 2,26 \cdot 10^{-5}$$

Келтирилган бир хиллик даражасининг абсолют қиймати битта полимер учун муҳим аҳамиятга эга эмас. Бир полимернинг ҳар хил намуналари солиштирилганда келтирилган бир хиллик даражаси қанча кичик бўлса, полимер ўзининг молекуляр таркиби бўйича шунча бир текисда эканлиги маълум бўлади. 31-расмда толаларнинг физика-механикавий хоссаларига полидисперслик таъсирини ўрганиш натижалари келтирилган. Полимерда кичик молекулалари фракцияларнинг камайиши улардан олинган толаларнинг комплекс физика-механикавий хоссаларини яхшилади. Бу фракцияларнинг миқдори 3 — 5% дан ошмаслиги керак. Полимер занжирларининг қайишоқлиги ортиб борган сари полимер молекулалари бир хил бўлади. Нисбатан қайишоқ занжирли полимерлар полидисперслигининг ортиб бориши толаларнинг пишиқлигини ва айниқса толиқиш характеристикасини ёмонлашишига олиб келади. Тола ҳосил қилувчи полимер макромолекулаларининг қаттиқлиги ортиб бориши билан ММТ даги юқори молекулалари қисмининг шакли толанинг механик хусусиятига бўлган таъсирини камайтиради.



31-расм. Келтирилган бир хиллик даражасининг хлорин, нитрон ва ацетат толаларининг физика-механик кўрсаткичларига таъсири:

1 — ацетат толасининг пишиқлиги, 2 — хлорин толасининг пишиқлиги, 3 — хлорин толасининг икки ёқлама буклишга турғунлиги, 4 — нитрон толасининг чуқундучанлиги, 5 — нитрон толасининг пишиқлиги.

54-мисол. Нима учун ММТ анча кенг бўлган полимерлар асосида олинган тола ва плен-

калар улар структура элементларининг ориентациялаш даражаси бир хиллиши мумкинлигига қарамай пишиқлиги кам бўлади?

Жавоб. Ориентациялаш даражаси бир хил бўлган тола ва плёнкалар узилишидаги пишиқлиги ҳамда толиқиш характеристикалари „кучсиз жойлар“ („пишиқ бўлмаган жойлар“) сони билан аниқланади. Молекуляр даражада олганда бундай нуқсонлар макромолекулаларнинг учлари орасидаги боғларда бўлади. Полидисперслик ортиб бориши билан (ўртача полимерлар даражаси бир хил бўлганда), буюмлардаги бўш жойлар сонининг ортиб бориши механик характеристиканинг ёмонлашиб боришига олиб келади.

МУСТАҚИЛ ИШЛАШ УЧУН САВОЛ ВА МИСОЛЛАР

55. Адипин кислота билан гексаметилендиаминнинг сополиконденсатланиш реакцияси тенгламасини ёзинг. Полимердаги чекка NH_2 -группани аниқлаш учун полимернинг *m*-крезолдаги эритмаси индикатор тариқасида олинган қизил крезол иштирокида титрланди. 2,5074 г полимерни титрлаш учун 2,35 мл 0,1 н. *m*-крезолсульфокислотанинг хлороформ ва *m*-крезол (ҳажм бўйича 1:1) аралашмасидаги эритмаси сарфланади. Потенциометрик усул билан топилган карбоксил группанинг миқдори $5,2 \cdot 10^{-5}$ г-экв. полимерга тенг. Олинган полимернинг молекуляр массасини ва сополимерланиш даражасини ҳисобланг.

56. Эквимолекуляр миқдорда олинган пимелин кислота ва диэтилоламиннинг сополиконденсатланиши натижасида полимер олинган бўлиб, унинг чекка COOH -группасини потенциометрик титрлаш учун 1 г полимерга ўювчи натрийнинг 0,01 н спиртли эритмасидан 10,68 мл сарфланади. Реакция схемасини ёзинг ва олинган полимернинг молекуляр массасини ҳисобланг.

57. Азелаин кислота билан тетраметилендиаминнинг сополиконденсатланиш маҳсулоти 120°C да бензил спиртда эритилди; 55°C гача совитилгандан сўнг метил спиртнинг 60% ли сувли эритмасига қуйилди. Бензил спирт — метил спирт — сув аралашмасида эритилган полимер аввал NH_2 -группасининг миқдорини топиш учун хлорат кислотанинг метанолдаги эритмаси билан, сўнгра COOH -группасининг миқдорини топиш учун ишқорнинг метанолдаги эритмаси билан потенциометрик титрланади. Полимернинг 1,75% ли 20 мл эритмасига HCl нинг 0,01 н эритмасидан 2,2 мл ва NaOH нинг 0,05 н эритмасидан 0,36 мл сарфланади. Полимерни синтезлаш реакциясини ёзинг ва унинг молекуляр массасини ҳисобланг.

58. Гептандиол-1,7 билан пўкак кислотанинг сополиконденсатланишидан олинган полимер анализ қилинганда полимерда $6,34 \cdot 10^{-5}$ г.экв/г COOH -группаси ва $3,17 \cdot 10^{-5}$ г.экв/г OH группаси борлиги топилган. Шу реакциянинг тенгламасини ёзинг ва полимернинг молекуляр массасини ҳамда полимерланиш даражасини ҳисобланг.

59. Себадин кислота билан гександиол-1,6 нинг поликонденсатланишидан олинган полимерни анализ қилиш натижасида 8,4654 г полимерда $1,43 \cdot 10^{-4}$ г-экв COOH -группаси, 0,8426 г полимерда эса $1,76 \cdot 10^{-4}$ г-экв OH -группасининг борлиги топилган.

Шу реакциянинг тенгламасини ва полимернинг ўртача молекуляр массасини ҳисобланг.

60. Себадин кислота ва *n*-фенилендиаминини поликонденсатлаш реакциясида олинган маҳсулотни анализ қилиш натижасида полимерда $0,87 \cdot 10^{-5}$ г-экв/г NH_2 -группаси ва $1,5 \cdot 10^{-4}$ г-экв/г COOH -группасининг борлиги топилган. Шу реакциянинг тенгламасини ёзинг ва поликонденсатланиш маҳсулотининг молекуляр массасини ҳисобланг.

61. Фтал ангидрид ва мочевинанинг синтезлаш реакцияси натижасида олинган полимерда $4,3 \cdot 10^{-5}$ г-экв/г NH_2 -группаси ва $3,7 \cdot 10^{-5}$ г-экв/г COOH -группасининг борлиги топилган. Шу реакциянинг тенгламасини ёзинг ва сополиконденсатланиш маҳсулотининг молекуляр массасини ҳисобланг.

62. Поли- ϵ -капроамиддаги қолдиқ аминогруппа миқдори боғлаш усули билан топилди, бунинг учун полимер *n*-хлорбензой кислота билан ишланди. Бу мақсадда 4,7245 г полимер натрий пероксид иштирокида куйдирилди, суюқланма концентрланган нитрат кислота иштирокида нейтралланди ва 500 мл бўлгунча ўлчов колбада суюлтирилди. Ҳосил бўлган эритманинг 100 мл га 15 мл 0,05 н AgNO_3 эритмаси ва 1 мл темир-аммонийли аччиқтош (индикатор) қўшилди. Ушбу намунани титрлаш учун (оч пушти ранг ҳосил бўлгунча) 13,52 мл 0,05 н NH_4CNS эритмаси сарфланади. Полимернинг синтезлаш реакцияси ва NH_2 -группасини боғлаш схемасини ёзинг. Поли- ϵ -капроамиднинг молекуляр массасини ҳисобланг.

63. Аланингидроксам кислота ангидриди (Лейхтса ангидриди) полимерланганда табиий ипак фибронини структурасига ўхшаш структурага эга бўлган поли-*L*-аланин олинади. Ван-Слайка усули билан эркин аминогруппаларни аниқлашда массаси 3,2445 г намуна диазотирланганда нормал шароитда 1,34 мл азот ажралиб чиққан бўлса полимерланиш реакциясининг схемасини ёзинг ва олинган полимернинг молекуляр массасини ҳисобланг.

64. Полиэтилентерефталатдаги карбоксил группаларни аниқлаш учун 10,5200 г полимер иссиқ бензил спиртда эритилди, сўнг 5 марта ортиқ ҳажмли хлороформ билан суолтирилди. Натижада 3,50% ли эритма олинди. Шу эритманинг 50 миллилитри фенол қизил индикатор иштирокида титрланганда (контрол тажрибани ҳисобга олган ҳолда) 1,52 мл 0,1 н натрий бензилат эритмаси сарфланади. Полиэтилентерефталатнинг олиниш реакцияси схемасини ёзинг ва полимернинг молекуляр массасини ҳисобланг.

65. Полимердаги гидроксил группа миқдорини аниқлаш билан полиэтилентерефталатнинг молекуляр массасини топиш учун 1,2547 г полимер 6 мл нитробензолда эритилди ва иситилган эритмага 1,5 мл бромасетилбромид қўшилди. Шундан сўнг ҳосилла чўктирилди, яхшилаб ювиб реагентлардан тозаланади ва қуритилади. Химиявий анализ билан полимерда 0,86% бром борлиги аниқланади. Полимерда COOH - ва OH -группалар миқдорларини тенг деб фараз қилган ҳолда \bar{M}_n ни ҳисобланг. OH -группани боғлаш реакциясини ёзинг.

66. Полиэтиленоксид (ПЭО) фенилизоцианат билан ишланган таркибида 0,32% азоти бор маҳсулот ҳосил қилинди. ПЭО фенилизоцианат билан ўзаро таъсирланиш реакциясини ёзинг полимернинг молекуляр массасини ҳисобланг.

67. Азелаин кислота ва тетраметилендиаминнинг поликонденсатланиш реакциясини ва олинган маҳсулотнинг полимерланиш даражасини ҳисобланг; анализ натижасида $4,44 \cdot 10^{-4}$ г-экв/г COO -группаси ва $2,48 \cdot 10^{-5}$ г-экв/г NH_2 -группаси борлиги аниқланган. Шу реакциянинг тенгламасини ёзинг ва полимернинг молекуляр массасини ҳисобланг.

68. Анализ натижасида 3,6725 г полимерни *n*-йодбензой кислотанинг йодангидриди билан ишлаб ва реакцияга киришмай қолган маҳсулотлардан бутунлай тозалангандан сўнг полимерда 0,0740 г йод борлиги топилган. Пропиленимининг H^+ иштирокетида полимерланиш реакциясини ёзинг ва ҳосил бўлган маҳсулотнинг полимерланиш даражасини ҳисобланг.

69. Қаҳрабо кислотанинг тўлиқ хлорангидриди ва гександиол-1,6 нинг сополиконденсатланишида ҳосил бўлган полимерни химиявий анализ қилиш натижасида чекка хлорангидрид группаси гидролизлангандан кейин 1 г полимерда $1,3 \cdot 10^{-5}$ г-экв COOH -группаси борлиги топилган. Намунадаги OH -группасини топишда 1,5000 г полимерни бромсирка кислотанинг бромангидриди билан этерификациялашдан сўнг унда $4,8 \cdot 10^{-6}$ г-экв бром борлиги аниқланган. Сополикоиденсатланиш реакциясини ёзинг ва полимернинг молекуляр массасини ҳисобланг.

70. Глутар кислотанинг тўлиқ хлорангидриди ва пентаметилендиаминнинг сополиконденсатланиш реакциясида ҳосил бўлган полимерни химиявий анализ қилиш орқали 1 г полимерда $3,6 \cdot 10^{-7}$ г-экв NH_2 -группа, чекка хлорангидрид группасининг гидролизланишида эса $6,2 \cdot 10^{-6}$ г-экв COOH -группа борлиги аниқланган. Шу реакциянинг тенгламасини ёзинг ва ҳосил бўлган полимернинг молекуляр массасини ҳисобланг.

71. Чекка группаларни топишда 5,0548 г полимерни титрлашга 15 мл 0,05 н HCl эритмаси сарфланган бўлса, этиленимининг полимерланиш реакциясини ёзинг ва полимернинг молекуляр массасини ҳисобланг.

72. Этиленкарбонат ва терефталат кислотанинг сополиконденсатланиш реакциясини ёзинг ва полимернинг молекуляр массасини билан полимерланиш даражасини ҳисобланг. Химиявий анализ маълумотига кўра унда 1 г полимер учун $2,6 \cdot 10^{-5}$ г-экв COOH -группаси ва $3,7 \cdot 10^{-6}$ г-экв OH -группаси борлиги аниқланган.

73. Азелаин кислота ва этилен оксиднинг сополиконденсатланиш реакциясини ёзинг ва ҳосил бўлган полимернинг молекуляр массасини ҳисобланг. Химиявий анализ ёрдамида 3,0426 г полимерда $2,1 \cdot 10^{-5}$ г-экв OH -группаси ва $4,2 \cdot 10^{-6}$ г-экв COOH -группаси борлиги аниқланган.

74. Этилен оксид ва этиленимининг сополимерланиш реакциясида ҳосил бўлган полимерни химиявий анализ қилиш натижасида 1 г полимерда $1,7 \cdot 10^{-4}$ г-экв NH_2 -группаси ва $2,2 \cdot 10^{-5}$

г-экв ОН-группаси борлиги аниқланган. Сополимерланиш реакциясининг тенгламасини ёзинг ва полимернинг молекуляр массасини ҳисобланг.

75. Полимердаги чекка NH_2 -, ОН- ва COOH -группаларнинг миқдорини аниқлаш учун қандай химиявий реакцияларни қўллаш мумкин?

76. Полиэтилентерефталатнинг А ва Б намуналаридаги ОН-группа миқдорини аналитик топишда, яъни А намунадаги 1 г полимерда $2,75 \cdot 10^{-4}$ г-экв, Б намунада эса $4,69 \cdot 10^{-6}$ г-экв ОН-группа борлиги аниқланди. Қайси намуна учун \bar{M}_n нинг қиймати тўғри ва нима сабабдан?

77. Иккиламчи ацетат целлюлозанинг деструкцияланган препарати ацетондаги эритмасининг эбулиоскопик маълумотларига асосланиб, молекуляр массасини ҳисобланг, $C = 0,1$ г/100 мл бўлганда $\Delta T_s = 1,5 \cdot 10^{-4}$ град ва $K_s = 1,720$ га тенг.

78. Поливинил спиртнинг сувдаги эритмаси учун эбулиоскопик маълумотларга кўра $C = 2$ г/л бўлганда $\Delta T_s = 1 \cdot 10^{-4}$ град ва $K_s = 0,514$ га тенг бўлса, унинг молекуляр массаси полимерланиш даражасини ҳисобланг.

79. Перхлорвинилнинг хлороформдаги эритмаси учун эбулиоскопик маълумотларга кўра $C = 0,5$ г/100 мл бўлганда $\Delta T_s = 14 \cdot 10^{-4}$ град ва $K_s = 3,8$ га тенг бўлса, унинг молекуляр массасини ҳисобланг.

80. Полиэтиленнинг тетралиндаги эритмаси учун эбулиоскопик маълумотларга кўра $C = 1$ г/л бўлганда $\Delta T_s = 2,55 \cdot 10^{-4}$ град ва $K_s = 5,78$, унинг молекуляр массаси ва полимерланиш даражасини ҳисобланг.

81. Полиакролеиннинг пиридиндаги эритмаси учун олинган эбулиоскопик маълумотларга кўра, $C = 0,08$ г/100 мл бўлганда $\Delta T_s = 4 \cdot 10^{-4}$ град ва $K_s = 2,888$ га тенг бўлса, унинг молекуляр массасини ва полимерланиш даражасини ҳисобланг.

82. Қуйи молекуляр полиэтилентерефталат препаратининг фенолдаги эритмаси учун эбулиоскопик маълумотларга кўра молекуляр массаси ва полимерланиш даражасини ҳисобланг. $C = 0,2$ г/100 мл бўлганда $\Delta T_s = 2,4 \cdot 10^{-4}$ град ва $K_s = 3,6$ га тенг.

83. Поликапролактанинг чумоли кислотадаги эритмаси учун эбулиоскопик маълумотларга асосланиб, молекуляр массаси ва полимерлаш даражасини ҳисобланг. $C = 0,5$ г/100 мл бўлганда $\Delta T_s = 4,8 \cdot 10^{-4}$ град ва $K_s = 2,4$ га тенг.

84. Хлорланган поливинилхлориднинг метиленхлориддаги эритмаси учун олинган эбулиоскопик маълумотларга кўра молекуляр массасини ҳисобланг. $C = 0,2$ г/100 мл бўлганда $\Delta T_s = 2 \cdot 10^{-4}$ град ва $K_s = 2,6$ га тенг.

85. Поливинилхлориднинг дихлорэтандаги эритмаси учун олинган эбулиоскопик маълумотларга асосланиб молекуляр мас-

сасини ҳисобланг. $C = 5$ г/л бўлганда $\Delta T_9 = 3 \cdot 10^{-4}$ град ва $K_9 = 3,44$ га тенг.

86. Полиорганотитансилоксаннинг бензолдаги эритмаси олинган эбулиоскопик маълумотларга асосланиб, молекуляр сасини ҳисобланг. $C = 0,05$ г/л бўлганда $\Delta T_9 = 3 \cdot 10^{-4}$ град ва $K_9 = 2,6$ га тенг.

87. Ўртача полимерланиш даражаси 1200 ($K_9 = 2,28$) бўлган полиакрилонитрилни диметилформаидда эбулиоскопик усул билан молекуляр массасини ҳисоблаш мумкинми?

88. Полиакрилонитрилнинг этиленкарбонатдаги эритмаси олинган криоскопик маълумотларга асосланиб, молекуляр сасини ва полимерланиш даражасини ҳисобланг. $C = 5$ г/дм³ бўлганда $\Delta T_k = 1,2 \cdot 10^{-3}$ град ва $K_k = 3,5$ га тенг.

89. Поливинилацетатнинг ацетондаги эритмаси учун олинган криоскопик маълумотларга асосланиб, молекуляр массасини ва полимерланиш даражасини ҳисобланг. $C = 9$ г/л бўлганда $\Delta T_k = 7,8 \cdot 10^{-4}$ град ва $K_k = 2,4$ га тенг.

90. Полиэтилентерефталатнинг *o*-крезолдаги эритмаси олинган криоскопик маълумотларга асосланиб молекуляр сасини ва полимерланиш даражасини ҳисобланг. $C = 1$ г/л ва $K_k = 6,06$ бўлганда $\Delta T_k = 4,7 \cdot 10^{-4}$ град.

91. Поликапроамиднинг концентрланган сульфат кислотадаги эритмаси учун олинган ва криоскопия маълумотларга асосланиб молекуляр массасини ва полимерланиш даражасини ҳисобланг. $C = 0,3$ г/100 мл ва $K_k = 5,0$ бўлганда $\Delta T_k = 1,2 \cdot 10^{-3}$ град.

92. Полипропиленнинг толуолдаги эритмаси учун олинган криоскопик маълумотларга кўра молекуляр массасини ва полимерланиш даражасини ҳисобланг. $C = 0,8$ г/100 мл ва $K_k = 5,1$ бўлганда $\Delta T_k = 3,6 \cdot 10^{-4}$ град.

93. Поливинилформалнинг сярка кислотадаги эритмаси учун олинган криоскопик маълумотларга асосланиб молекуляр массасини ҳисобланг. $C = 0,75$ г/100 мл ва $K_k = 3,57$ бўлганда $\Delta T_k = 2,4 \cdot 10^{-4}$ град.

94. Этилцеллюлозанинг диоксандаги эритмаси учун олинган криоскопия маълумотларга асосланиб молекуляр массасини ҳисобланг. $C = 1$ г/л ва $K_k = 4,7$ бўлганда $\Delta T_k = 2,3 \cdot 10^{-4}$ град.

95. Нитрат целлюлозанинг нитробензолдаги эритмаси учун олинган криоскопик маълумотларга асосланиб молекуляр массасини ҳисобланг. $C = 0,25$ г/100 мл ва $K_k = 6,9$ бўлганда $\Delta T_k = 1,2 \cdot 10^{-5}$ град.

96. Полиэтилен *n*-кислотадаги эритмаси учун олинган криоскопик маълумотларга асосланиб молекуляр массасини ҳисобланг. $C = 1$ г/л ва $K_k = 4,2$ бўлганда $\Delta T_k = 2,4 \cdot 10^{-4}$ град.

97. Полиоксиэтиленнинг сувдаги эритмаси учун осмотик босим ўлчанганда куйидаги маълумотлар олинган бўлса:

| | | | | |
|--------------------------|-----|-----|-----|-----|
| C , г/100 мл | 0,1 | 0,2 | 0,3 | 0,4 |
| h , мм | 2,7 | 6,0 | 10 | 14 |

унинг молекуляр массаси ва полимерланиш даражасини ҳисобланг.

98. Поливинилхлорид сегментининг дихлорэтандаги концентрацияси 0,02 г/100 мл, унинг молекуляр массаси ва полимерланиш даражасини ҳисобланг. Бу эритма учун 20°C да осмотик босим $\pi = 0,3 \cdot 10^{-2}$ атм га тенг.

99. Поливинилспиртнинг сувдаги эритмаси учун 25°C да қуйидаги маълумотлар олинган.

| | | | | |
|----------------------------------|------|------|------|------|
| C , г/100 мл | 0,01 | 0,02 | 0,05 | 0,10 |
| $\pi \cdot 10^3$, атм | 0,5 | 1,0 | 2,3 | 5,2 |

Унинг молекуляр массаси ва полимерланиш даражасини ҳисобланг.

100. Иккиламчи ацетат целлюлозанинг диметилсульфоксиддаги эритмаси учун 25°C да ўлчанган осмотик босимлари қуйидагича:

| | | | | |
|--------------------------------------|------|------|------|------|
| C , г/100 мл | 0,01 | 0,02 | 0,05 | 0,10 |
| $\frac{\pi}{C} \cdot 10^3$ | 0,23 | 0,38 | 0,58 | 0,71 |

Унинг молекуляр массасини ҳисобланг.

101. Бирламчи ацетат целлюлоза статистик сегментининг молекуляр массаси ва полимерланиш даражасини ҳисобланг. Унинг метиленхлориддаги 0,1 г/100 мл эритмаси учун осмотик босим $0,2 \cdot 10^{-2}$ атм га тенг.

102. Полиакрилонитрилнинг диметилформамиддаги эритмаси учун 25°C да ўлчанган осмотик босими қуйидагича:

| | | | | |
|----------------------------------|-----|-----|-----|-----|
| C , г/100 мл | 0,1 | 0,2 | 0,5 | 1,0 |
| $\pi \cdot 10^4$, атм | 0,3 | 0,7 | 1,5 | 3,1 |

Унинг молекуляр массаси ва полимерланиш даражасини ҳисобланг.

103. Хлорланган поливинилхлориднинг молекуляр массасини ҳисобланг. Унинг ацетондаги эритмалари 30°C да осмотик босими ўлчанганда қуйидаги маълумотлар олинган:

| | | | | |
|--------------------------|-----|-----|-----|-----|
| C , г/100 мл | 0,1 | 0,2 | 0,3 | 0,4 |
| h , мм | 8 | 20 | 36 | 60 |

104. Изотактик полипропиленнинг молекуляр массасини ҳисобланг. Унинг тетралиндаги эритмалари 85°C да осмотик босими ўлчанганда қуйидаги маълумотлар олинган:

| | | | | |
|--------------------------|-----|-----|-----|-----|
| C , г/100 мл | 0,1 | 0,2 | 0,3 | 0,4 |
| h , мм | 5,4 | 12 | 20 | 28 |

105. Поливинилхлориднинг молекуляр массасини ҳисобланг. Унинг дихлорэтандаги эритмаси учун 20°C да қуйида келтирилган осмотик босимлари олинган.

| | | | | |
|--------------------------------------|------|------|------|------|
| C , г/100 мл | 0,1 | 0,2 | 0,4 | 0,45 |
| $\frac{\pi}{C} \cdot 10^3$ | 0,36 | 0,38 | 0,39 | 0,41 |

106. Амилозанинг молекуляр массасини ҳисобланг. Унинг даги эритмасининг 25°C да осмотик босими ўлчанганда қуйид маълумотлар олинган:

| | | | |
|--------------------------|------|-----|------|
| C , г/100 мл | 0,05 | 0,1 | 0,15 |
| π , атм | 1,1 | 2,2 | 3,3 |

107. Нитрат целлюлозанинг молекуляр массасини ҳисобла Унинг метилацетатдаги эритмасининг осмотик босими 25°C ўлчанганда қуйидаги маълумотлар олинган:

| | | | | |
|--------------------------|------|------|------|------|
| C , г/100 мл | 0,05 | 0,10 | 0,25 | 0,50 |
| h , мм | 2,4 | 4,6 | 14 | 27 |

108. Полиакролеиннинг диметилформамаиддаги эритмаси уч 25°C да келтирилган осмотик босимнинг қуйидаги қийматлар олинган:

| | | | | |
|--------------------------------------|-----|------|------|------|
| C , г/100 мл | 0,1 | 0,2 | 0,3 | 0,4 |
| $\frac{\pi}{C} \cdot 10^4$ | 1,0 | 1,15 | 1,27 | 1,33 |

Унинг молекуляр массасини ҳисобланг.

109. Полиэтиленнинг тетралиндаги эритмасининг осмотик бо сими 85°C да ўлчанганда қуйидаги маълумотлар олинган:

| | | | | |
|--------------------------------|------|------|------|------|
| C , г/100 мл | 0,01 | 0,02 | 0,05 | 0,10 |
| $\pi \cdot 10^4$ атм | 0,3 | 0,7 | 1,5 | 3,1 |

Полиэтиленнинг молекуляр массасини ҳисобланг.

110. Поливинилацетатнинг ацетондаги эритмаси учун 20°C да осмотик босими ўлчанганда қуйидаги маълумотлар олинган:

| | | | | |
|--------------------------|-----|-----|------|------|
| C , г/100 мл | 0,1 | 0,2 | 0,3 | 0,4 |
| h , мм | 4 | 8,1 | 12,3 | 15,7 |

Поливинилацетатнинг молекуляр массасини ҳисобланг.

111. Иккиламчи ацетатцеллюлозанинг \bar{M}_n гидратцеллюлозадан тайёрланган мембрана ёрдамида осмометрик метод билан \bar{M}_n аниқланди. Натижада, полимернинг ацетонли эритмасини осмотик босим ёрдамида топилган \bar{M}_n нинг қиймати, унинг сирка кислотали эритмасиникига нисбатан катта. Диметилформамаидли эритмаларни текшириш натижасида M_n нинг энг кичик қийматлари олинди. Бу ҳодисанинг мумкин бўлган сабабларини тушуниринг.

112. Концентрацияси бир хил бўлган поливинилхлорид эритмаларининг осмотик босими изотермик шароитда ўлчанганда, осметилформамаидда эритилган эритмага нисбатан тетрагидрофуранда юқори. Бунинг сабабларини тушуниринг.

113. Иккинчи вириал коэффициент B ва параметр μ нинг полимернинг молекуляр массасига боғлиқлик сабаблари қандай?

114. Иккинчи вириал коэффициент B ва параметр μ нинг температурага боғлиқлик сабаблари қандай?

115. Иккинчи вириал коэффициент B ва параметр μ ни эритувчининг химиявий табиатига боғлиқлик сабаблари қандай?

116 Изотактик полипропиленнинг келтирилган логарифмик қовушоқлик учун 135°C да қуйидаги қийматлари олинган:

| | | | | |
|-------------------------------------|-----|-----|------|------|
| C , г/100 мл | 0,1 | 0,2 | 0,25 | 0,3 |
| $\ln \eta_{\text{инс}}/C$ | 2,1 | 1,5 | 1,2 | 0,97 |

$$K = 1,07 \quad \alpha = 0,80$$

Изотактик полипропиленнинг (декалиндаги эритмасининг) ўртача қовушоқлик молекуляр массаси ва полимерланиш даражасини ҳисобланг.

117. Полиметилметакрилатнинг хлороформдаги эритмаси учун K ва α қийматлари 25°C да $0,33 \cdot 10^{-4}$ ва 0,85 га, бензолда эса тегишлича $0,73 \cdot 10^{-4}$ ва 0,76 га тенг. Бу полимер учун Θ -эритувчи бўлиб метилэтилкетон ва пропилен спирт аралашмаси (1:1 ҳажм бўйича) ҳисобланади; $K = 5,92 \cdot 10^{-4}$. Молекуляр массаси 100000 бўлганда қайси ҳол учун характеристик қовушоқлик юқори бўлади?

118. Нитрат целлюлозанинг циклогександаги эритмаси учун келтирилган логарифмик қовушоқлик учун қуйидаги қийматлар олинган:

| | | | | |
|-------------------------------------|-----|-----|------|------|
| C , г/100 мл | 0,1 | 0,2 | 0,25 | 0,3 |
| $\ln \eta_{\text{инс}}/C$ | 2,0 | 1,4 | 1,1 | 0,89 |

$$K = 2,24 \cdot 10^{-4} \quad \alpha = 0,81$$

12,2% азоти бўлган нитрат целлюлозанинг ўртача қовушоқлик молекуляр массасини ҳисобланг.

119. 12,2% азотли нитрат целлюлозанинг ацетондаги эритмаси учун 25°C да $K = 2,53 \cdot 10^{-4}$ ва $\alpha = 0,795$ га; 13,5% азотли нитрат целлюлоза учун эса $K = 14 \cdot 10^{-4}$ ва $\alpha = 0,910$ га тенг. Агар характеристик қовушоқлик иккаласи учун ҳам бир хил бўлса қайси препарат юқори молекуляр масса билан характерланади?

120. Нитратцеллюлозанинг ацетонли эритмаси учун солиштирма қовушоқликнинг қуйидаги қийматлари олинган:

| | | | | |
|---------------------------------|------|------|------|------|
| C , г/100 мл | 0,1 | 0,2 | 0,3 | 0,4 |
| $\eta_{\text{солиш}}$ | 0,20 | 0,43 | 0,64 | 0,81 |

$$K = 2,53 \cdot 10^{-4} \quad \alpha = 0,795$$

12,2% азотли нитрат целлюлозанинг ўртача қовушоқлик молекуляр массасини ҳисобланг.

121. Триацетат амилосани 25°C да нитрометандаги эритмаси учун $K = 1,1 \cdot 10^{-4}$ ва $\alpha = 0,87$ га, хлороформдаги эритмаси учун эса $K = 1,06 \cdot 10^{-4}$ ва $\alpha = 0,92$ га тенг. Молекуляр массаси 47000 бўлганда қайси ҳол учун характеристик қовушоқлик юқори бўлади?

122. Поливинилхлориднинг циклогексанондаги эритмаси учун солиштирма қовушоқликнинг қуйидаги қийматлари олинган:

| | | | | |
|---------------------------------|------|------|------|------|
| C , г/100 мл | 0,15 | 0,2 | 0,25 | 0,30 |
| $\eta_{\text{солиш}}$ | 0,22 | 0,35 | 0,42 | 0,48 |

$$K = 1,16 \cdot 10^{-4} \quad \alpha = 0,85$$

Поливинилхлориднинг ўртача қовушоқлик молекуляр масисини ҳисобланг.

123. Поливинил спиртнинг сувдаги эритмаси учун 25° солиштирма қовушоқликнинг қуйидаги қийматлари олинган:

| | | | |
|---------------------------------|------|------|------|
| $C, \text{ г/100 мл}$ | 0,15 | 0,20 | 0,30 |
| $\eta_{\text{солиш}}$ | 0,23 | 0,32 | 0,48 |

Поливинил спиртнинг молекуляр массаси ва полимерланиш ражасини ҳисобланг.

124. Полидиметилсилоксан учун 20°С да метилэтилкетон 28°С да бромциклогексан Θ -эритувчи ҳисобланади. Биринч учун $K = 7,8 \cdot 10^{-4}$, иккинчиси учун эса $K = 5,6 \cdot 10^{-4}$. Мана эритувчиларда полидиметилсилоксаннинг молекуляр тугунини ўлчамларини таққосланг.

125. Полифениленадипамиднинг диметилформамаиддаги эритмасининг фракцияланган намунаси учун 25°С да характеристик қовушоқлик ва молекуляр массанинг (нур тарқатиш усули билан топилган) қуйидаги қийматлари олинган:

| | | | | | |
|-------------------------------|------|------|-------|-------|-------|
| $[\eta]$ | 0,65 | 0,93 | 1,17 | 1,78 | 2,42 |
| $M_i \cdot 10^{-4}$ | 2,96 | 3,65 | 4,625 | 7,635 | 10,72 |

Шу полимернинг K ва α қийматларини ҳисобланг.

126. Поливинилацетатнинг ацетондаги эритмаси учун 30°С да $K = 0,86 \cdot 10^{-4}$ ва $\alpha = 0,74$ га тенг. Поливинилацетат учун 30° да метилизопропилкетон ва гептан аралашмаси (72,7 : 27,3 ҳажм жиҳатдан) Θ -эритувчи ҳисобланади; $K = 9,2 \cdot 10^{-4}$. $\bar{M}_w = 13240$ бўлган полимер учун молекуляр тугуннинг „бўқиш“ коэффициентини ҳисобланг.

127. Бир хил эритувчида эритилган ацетатцеллюлозалар учун боғланган сирка кислота миқдори ўзгариши билан Марк—Хувинк—Флори тенгламасидаги (I.37) K ва α қийматларининг ўзгаришини қандай тушунтириш мумкин?

128. Полиакрилонитрил учун турли эритувчилар қўлланилганда Марк—Хувинк—Флори тенгламасидаги (I.37) K ва α қийматлари ўзгаришини қандай тушунтириш мумкин?

129. Поливинилхлориднинг диметилформамаиддаги эритмалар учун температура ўзгариши билан Марк—Хувинк—Флори тенгламасидаги (I.37) K ва α қийматларининг ўзгаришини қандай тушунтириш мумкин?

130. Бирламчи ацетатцеллюлоза (триацетат целлюлоза) учун мумкин бўлган Θ -эритувчи таплаш усуллари келтиринг.

131. Нима учун характеристик қовушоқлик термодинамик янги эритувчиларда ёмон эритувчилардагига нисбатан катта бўлади?

132. Ультрацентрифугалаш усули билан топилган седиментация тезлиги \bar{M}_{SD} ва седиментация мувозанати қарор топгандаги $\bar{M}_{S\eta}$ ўртача молекуляр масса қийматларининг фарқланишларини қандай тушунтириш мумкин?

133. Диффузион ва седиментацион мувозанат усули билан топилган ўртача молекуляр масса қийматларининг фарқланишини қандай тушунтириш мумкин?

134. Полистиролнинг бензол-дихлоризопротил спирт эритувчилари аралашмасидаги эритмасининг нур тарқатиш маълумотларига кўра молекуляр массасини ва полимерланиш даражасини ҳисобланг, HC/τ қиймати маълум.

| | | | | |
|---|------|------|------|------|
| $C \cdot 10^2, \text{ г/мл}$ | 0,25 | 0,51 | 0,80 | 1,08 |
| $\frac{HC}{\tau} \cdot 10^3 \text{ моль/г}$ | 1,6 | 1,75 | 1,91 | 2,1 |

135. Полистиролнинг бутанолдаги эритмасининг нур тарқатиш маълумотларига кўра молекуляр массасини ва полимерланиш даражасини ҳисобланг. Зимм бўйича икки марта экстраполяция қилинганда $[HC/R]_{C=0, \theta=0} = 0,17 \cdot 10^{-5} \text{ моль/г}$.

136. Полиэтиленнинг α -хлорнафталиндаги эритмасининг нур тарқатиш маълумотларига кўра молекуляр массасини ва полимерланиш даражасини ҳисобланг. Зимм методи билан $[HC/R]_{C=0, \theta=0} = 4 \cdot 10^{-6} \text{ моль/г}$ эканлиги топилган.

137. Полиметилметакрилатнинг ацетондаги эритмаларидан сув билан чўктириш натижасида фракцияларнинг қуйидаги таркиби аниқланган:

| | | | | | | |
|-------------------------------|-----|------|------|------|------|-----|
| $a_i, \%$ | 5,0 | 14,5 | 40,5 | 17,5 | 18,0 | 4,5 |
| $M_i \cdot 10^{-4}$ | 22 | 16 | 7,5 | 5,2 | 3,0 | 1,8 |

а) келтирилган бир хиллик даражасини; б) \bar{M}_n ва \bar{M}_w ни таққослаш билан полидисперсликни; в) ўртача ададий полимерланиш даражасини ҳисобланг.

138. Иккиламчи ацетат целлюлозани ацетондаги эритмаларидан петролей эфир билан чўктириш натижасида фракцияларнинг қуйидаги таркиби аниқланган:

| | | | | | | |
|-------------------------------|-----|------|------|------|------|------|
| $a_i, \%$ | 6,0 | 13,5 | 12,5 | 35,5 | 7,5 | 25,0 |
| $M_i \cdot 10^{-4}$ | 6,5 | 4,05 | 3,5 | 1,54 | 0,89 | 0,5 |

а) келтирилган бир хиллик даражасини; б) \bar{M}_w ва \bar{M}_n ни таққослаш билан полидисперсликни; в) ўртача вазний полимерланиш даражасини ҳисобланг.

139. Поливинил спиртни сувдаги эритмаларидан ацетон билан чўктириш натижасида фракцияларнинг қуйидаги таркиби аниқланган:

| | | | | | | |
|-------------------------------------|------|------|------|------|------|------|
| $a_i, \%$ | 5,0 | 12,5 | 14,5 | 35,5 | 7,5 | 25,0 |
| $\bar{M}_i \cdot 10^{-4}$ | 9,57 | 6,02 | 4,25 | 2,4 | 1,62 | 0,8 |

а) келтирилган бир хиллик даражасини; б) \bar{M}_w ва \bar{M}_n ни таққослаш билан полидисперсликни; в) ўртача вазний полимерланиш даражасини ҳисобланг.

140. Поликапролактамни ҳар хил концентрацияли чумоли кислотанинг сувдаги эритмаси билан фракциялаб эритиш натижасида фракцияларнинг қуйидаги таркиби аниқланган:

| | | | | | | |
|-------------------------------|------|------|------|------|------|------|
| $a_i, \%$ | 7,0 | 11,0 | 13,5 | 24,5 | 25,0 | 19,0 |
| $M_i \cdot 10^{-4}$ | 0,15 | 1,0 | 1,46 | 2,74 | 3,5 | 4,05 |

а) келтирилган бир хиллик даражасини; б) \bar{M}_w ва M_n ни тақослаш билан полидисперсликни; в) ўртача вазний полимерланиш даражасини ҳисобланг.

141. Полиакрил кислотани таркиби ҳар хил сув-ацетон аралашмаси билан фракциялаб эритиш натижасида фракцияларнинг қуйидаги таркиби аниқланган:

| | | | | | | |
|---------------------|-----|------|------|------|------|-----|
| $a_i, \%$ | 5,0 | 11,5 | 37,5 | 13,5 | 23,0 | 9,5 |
| $M_i \cdot 10^{-4}$ | 0,7 | 2,42 | 3,7 | 4,52 | 7,5 | 8,9 |

а) келтирилган бир хиллик даражасини; б) \bar{M}_w ва \bar{M}_n ни тақослаш билан полидисперсликни; в) ўртача вазний полимерланиш даражасини ҳисобланг.

142. Полистиролни таркиби ҳар хил спирт-бензол аралашмаси билан фракциялаб эритиш натижасида фракцияларнинг қуйидаги таркиби аниқланган:

| | | | | | | |
|---------------------|-----|------|------|------|------|------|
| $a_i, \%$ | 6,0 | 14,5 | 12,5 | 34,5 | 7,5 | 25,0 |
| $M_i \cdot 10^{-4}$ | 2,2 | 3,34 | 5,27 | 8,9 | 11,5 | 15,0 |

а) келтирилган бир хиллик даражасини; б) \bar{M}_w ва \bar{M}_n ни тақослаш билан полидисперсликни; в) ўртача ададий полимерланиш даражасини ҳисобланг.

143. Полимерларда полидисперсликнинг ҳосил бўлишига қандай омиллар сабаб бўлади?

144. Карбоксиметилцеллюлозани фракциялашда унинг 0,5% ли сувли эритмасига 0,1 н КI нинг ацетондаги эритмасини қўшиш билан фракциялаб чўктириш қулай усуллардан ҳисобланади. Натижада полимерни 8—10 фракцияларга ажратиш мумкин. Карбоксиметилцеллюлозанинг икки препаратини фракциялашда қуйидаги натижалар олинган (100% га ҳисоблангандан сўнг):

| | I препарат | | | | | | | |
|---------------------|-------------|-------|------|-------|------|-------|-------|------|
| $a_i, \%$ | 7,5 | 9,2 | 27,4 | 9,7 | 2,1 | 15,2 | 10,8 | 18,1 |
| $M_i \cdot 10^{-4}$ | 7,74 | 5,19 | 4,76 | 3,887 | 2,53 | 1,642 | 0,975 | 0,62 |
| η_i | 55 | 50 | 60 | 65 | 63 | 75 | 87 | 94 |
| | II препарат | | | | | | | |
| $a_i, \%$ | 18,2 | 14,3 | 21,0 | 1,2 | 3,7 | 18,9 | 22,7 | |
| $M_i \cdot 10^{-4}$ | 9,7 | 8,502 | 7,16 | 6,12 | 4,03 | 2,075 | 0,7 | |
| η_i | 60 | 53 | 64 | 69 | 65 | 79 | 88 | |

а) қайси намунада қуйи молекуляр массага эга фракциялар кўпроқ ($P < 80$); б) қайси намунадан юқори физика-механикавий характеристикалари яхши бўлган тола олиш мумкинлигини аниқланг.

ТОЛА ҲОСИЛ ҚИЛУВЧИ ПОЛИМЕРЛАР СИНТЕЗ ҚИЛИШ

Тола ҳосил қилувчи юқори молекуляр синтетик бирикмалар қуйи молекуляр моддалардан (мономерлардан) полимерланиш ва поликонденсатланиш методлари билан олинади.

Полимер молекуласи ҳосил бўлишида бир хил мономернинг молекулалари иштирок этса бундай реакция гомополимерланиш ёки (гомополиконденсатланиш) реакцияси дейилади; агар реакцияда мономерларнинг молекулалари (икки ва ундан ортиқ) иштирок этса сополимерланиш (ёки сополиконденсатланиш) дейилади.

Бундан ташқари, полимерларни полимер аналогик ўзгаришлар асосида, яъни полимерларнинг полимерланиш даражасини сақлаган ҳолда, уларнинг химиявий таркибини ўзгартиш усули билан янги тола ҳосил қилувчи полимерлар олиш ҳам мумкин.

ПОЛИМЕРЛАНИШ

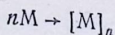
Полимерланиш—мономер молекулаларининг ўзаро бирикиш реакцияси бўлиб, бунда полимердан бошқа қўшимча моддалар ҳосил бўлмайди. Бундай реакцияларнинг хусусиятлари қуйидагилардан иборат:

1) моддаларнинг реакциягача ва реакциядан кейинги элементар химиявий таркиби бир хил (чекка группаларни ҳисобга олмаганда);

2) полимер молекуласидаги мономер звенolari орасидаги ковалент боғланиш;

3) ҳосил бўлган полимер занжирларининг узунлиги ҳар хиллиги, яъни полидисперслиги.

Полимерланиш реакциясини умумий ҳолда қуйидаги схема билан ифодалаш мумкин:

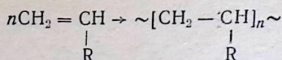


бунда M—мономер.

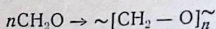
Таркибида қўшбоғ бўлган бирикмалар полимерланиш хусусиятига эга, бундай боғлар сони ва табиати мономер молекуласида ҳар хил бўлиши мумкин.

Тола ҳосил қилувчи полимерлар синтез қилишда қуйидаги реакциялар жуда муҳим аҳамиятга эга:

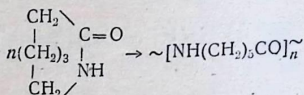
1) винил мономерларда углерод-углерод қўшбоғининг очилиши



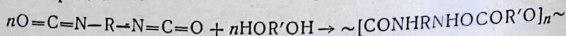
2) углерод-кислород қўшбоғининг очилиши (шунингдек C=S ва ҳоказо боғлар)



3) карбо-ёки гетероциклларнинг очилиши:

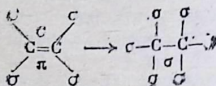


Бу реакцияларда атомларнинг ўзаро жойланиши мономер ва полимер молекуласининг звеноларида ўзгармай сақланади. Шунингдек элементар звеноларида атом ёки атомлар группаларининг миграцион ҳаракати натижасида содир бўладиган полимерланиш реакциясидан ҳам фойдаланилади. Масалан, полиуретанлар синтезида протонни диолнинг гидроксил группасидан изоцианат группасидаги азотга кўчиб ўтиши қуйидаги схема бўйича боради:



Полимерланиш процесси занжирсимон ва босқичли механизм бўйича бориши мумкин.

Қўшбоғнинг очилиши натижасида борадиган полимерланиш занжирсимон механизми бўлиб, бунда π -боғнинг узилишида ва σ -боғнинг ҳосил бўлишида иссиқлик ажралади:



Мономерларнинг полимерга айланишида бутун процесс давомида сақланадиган бир неча актив марказ реакцияларининг кетма-кет бориши ҳисобига бўладиган процессларга занжирсимон полимерланиш дейилади. Ҳар қандай занжирсимон реакция каби полимерланиш ҳам учта асосий босқичдан иборат:

- 1) занжирнинг ҳосил бўлиши (иницирлаш);
- 2) занжирнинг давом этиши (ўсиши);
- 3) занжирнинг узилиши.

Бундай процессда элементар реакцияларнинг кетма-кетлиги кинетик занжир дейилади.

Қуйи молекуляр бирикмалар химиясида занжирсимон полимерланишнинг занжирсимон реакциялардан асосий фарқи шундаки, элементар реакцияларнинг кетма-кет занжири полимернинг молекуляр занжирини ҳосил қилади, унинг ўртача узунлиги оддий ҳолларда (яъни сўнгги маҳсулотнинг ўртача полимерла-

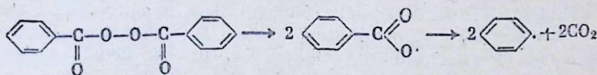
ниш даражаси) кинетик занжирнинг бирин-кетин ўсиш аклари сонига тўғри келади.

Занжирсимон полимерланиш реакцияларида эркин радикаллар ва ионлар актив марказлар бўлиши мумкин. Актив марказлар химиявий табиатига кўра радикал ва ионли полимерланишга ажратилади.

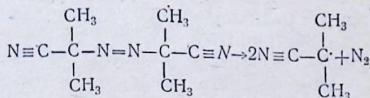
РАДИКАЛ ПОЛИМЕРЛАНИШ

Полимерланиш механизми

Занжирнинг пайдо бўлиши. Актив марказларнинг ҳосил бўлиш процесси нисбатан секин боради ва анча миқдор энергия талаб қилади. Радикал полимерланишнинг бундай бошланғич босқичи занжирнинг пайдо бўлиши (иницирлаш) дейилади ва тўйинган валент молекулалардан эркин радикаллар ҳосил бўлишига олиб келади. Полимерланувчи системада эркин радикаллар турли усуллар билан ҳосил бўлиши мумкин; иссиқлик, нур, ультратовуш, қаттиқ нурлар (рентген, α -; β - ва γ -нурлари) таъсирида, шунингдек полимерланиш инициаторлари, яъни осонлик билан парчаланиб эркин радикаллар ҳосил қилувчи бирикмалар қўшиш билан эркин радикаллар ҳосил қилинади. Инициаторлар қўшилганда полимерланиш реакциясининг қўзғалиши тола ҳосил қилувчи полимерлар синтез қилишда кенг қўлланилиб, у полимерланиш процессини бошқаришни осонлаштиради. Аноорганик ва органик пероксидлар, гидропероксидлар, азо- ва диазобрикмалар ҳамда шу кабилар инициаторлардир. Пероксид ёки азобрикмалар типдаги моддаларнинг иккита эркин радикалларга парчаланиши иссиқлик ҳаракатининг етарлича интенсивлиги натижасида содир бўлади. Масалан, бензоил пероксид O—O-боғи орқали парчаланаяди:



α , α' -Азодинизобутиронитрил қуйидаги реакция бўйича парчаланаяди:

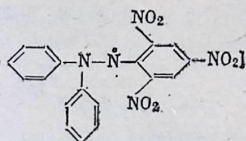


145-мисол. Бензоил пероксиднинг бошланғич концентрацияси 1,1% бўлиб, 10 минутдан кейин йодометрик усулда системада 1,07% бензоил пероксид борлиги аниқланган. Бензоил пероксиднинг 80°C да диоксандаги парчаланиш тезлиги константасини аниқланг.

Ечиш. Реакциянинг тезлик константаси биринчи кинетик тенглама ёрдамида ҳисобланади.

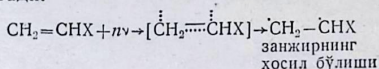
$$\frac{dC}{dt} = K_d C \quad (11.1)$$

Эркин радикалларнинг бириктиш реакциясига мойиллиги уларнинг мавжуд бўлиш даври билан чекланади. Масалан, $\text{CH}_3\cdot$ мавжуд бўлиш радикалнинг ярим даври 10^{-3} сек. га тенг. Аммо жуфтлашмаган *p*-электроннинг бир нечта жуфтлашган *p*-электронлар билан боғланиши [масалан, трифенилметилда (C_6H_5) $_3\text{C}\cdot$] ёки унинг эркин радикал таркибига кирувчи ўринбосарлар билан экраниланиши [масалан, дифенилпикрилгидразилда]



эркин радикалларнинг турғунлигини оширади.

Полимерланиш реакциясида фотохимиявий ташаббусланиш (иницирлаш) усули билан занжир ҳосил бўлиши қуйидаги схема бўйича боради:

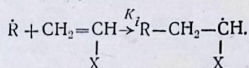


Полимерланиш реакциясида химиявий усул билан иницирлаш икки босқичда боради:

1) инициатор молекуласининг парчаланиши



2) занжирнинг ҳосил бўлиши



бунда K_d —инициаторнинг эркин радикалларга парчаланиш тезлиги константаси;

K_i —занжир ҳосил қилиш реакциясининг тезлик константаси (занжирнинг ҳосил бўлиши).

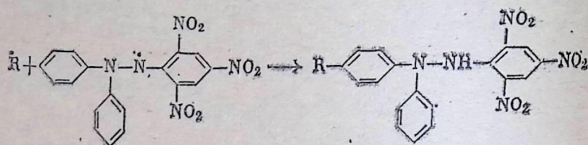
Шундай қилиб, эркин радикал ўсувчи занжирнинг чекка гурупи бўлиб қолади.

Занжирнинг ҳосил бўлиши учун кетадиган вақт индукцион давр дейилади. Эркин радикалларнинг ҳаммаси ҳам мономерлар билан бириктиб занжир ҳосил қилмайди. Уларнинг бир қисми ўзаро тўқнашганидан кейин активсизланади. Мономерлар билан бириктиб занжир ҳосил қилган радикалларнинг ҳосил бўлган ҳамма радикаллар сонига нисбати инициаторнинг самарадорлиги дейилади. Инициаторнинг самарадорлиги қуйида келтирилган уч хил усулнинг бири билан аниқланади:

1) инициаторнинг парчаланиш тезлиги билан полимер молекулаларининг ҳосил бўлиш тезлигини таққослаш; бу усул полимернинг ўртача молекуляр массасини жуда аниқ ҳисоблашни талаб қилади;

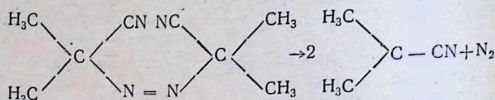
2) полимер билан бириккан инициатор сонини парчаланган инициатор сони билан таққослаш;

3) процесс давомида кинетик занжирнинг ўсиб боришини ингибиторлар ёрдамида тўхтатиш. Бундай процесснинг схемаси куйидагича:



147-мисол. Стирол полимерланганида инициаторнинг дастлабки концентрацияси 1,1%, реакциянинг 20 минути давомида эса 100 г мономерга 80 мл азот ажралиб чиққан (нормал шаронларга ҳисоблаганда), мономернинг полимерга айланиш даражаси 5% га тенг бўлган. Ҳосил бўлган полимернинг молекуляр массаси $2,5 \cdot 10^3$ (осмометрик метод билан аниқланган). Азобисизобутиронитрилнинг самарадорлигини ҳисобланг.

Ечиш. Инициатор куйидаги схема бўйича эркин радикалларга парчаланди:



Инициатор молекуласининг парчланишидан иккита эркин радикал ва бир молекула азот ажралади. Инициаторнинг реакция бошланишидаги 100 г мономерга тўғри келган моллар сонини ҳисоблаймиз:

$$C = \frac{1,1}{164} = 0,007 = 7 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

Ажралган азотнинг миқдори:

$$\frac{80}{22,4 \cdot 1000} = 3,5 \cdot 10^{-3} \text{ молга тенг бўлади.}$$

Шундай қилиб, реакциянинг 20 минутда $3,5 \cdot 10^{-3}$ моль инициатор парчаланган ва демак, $7 \cdot 10^{-3}$ моль радикал ҳосил бўлган. Мономернинг полимерга айланиш даражаси 5% ва ўргача молекуляр массаси $2,5 \cdot 10^3$ бўлса, ҳосил бўлган полимернинг миқдори

$$\frac{5}{2,5 \cdot 10^3} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ моль бўлади.}$$

Агар ҳамма кинетик занжир радикалларнинг рекомбинацияси билан тугалланган деб фараз қилсак, унда 1 моль полимерга 1 моль инициатор сарфланган бўлади. Бундан инициаторнинг самарадорлиги (f) ни топамиз:

$$f = \frac{2,0 \cdot 10^{-3}}{3,5 \cdot 10^{-3}} = 0,6$$

Винил мономерларнинг кенг тарқалган инициаторлар билан полимерланишидаги занжир ҳосил қилиш самарадорлиги бирга яқинлашади (баъзан ундан кичик) ва унинг қиймати ини-

циатор, мономер ва муҳитга қараб ўзгаради. Кўп марта ўтказилган экспериментал маълумотларга кўра мономернинг концентрацияси ўзгармас бўлганда полимерланиш тезлиги инициатор концентрациясининг квадрат илдиз остидаги ифодасига тўғри пропорционал („квадрат илдиз қондаси“) бўлиши аниқланган.

$$v = K [M][J]^{1/2} \quad (\text{П. 4})$$

бунда K — полимерланиш тезлигининг умумий константаси; $[M]$ — мономернинг концентрацияси; $[J]$ — инициаторнинг концентрацияси.

$$K = K_p \left(\frac{fK_d}{K_t + K_t'} \right)^{1/2} \quad (\text{П. 6})$$

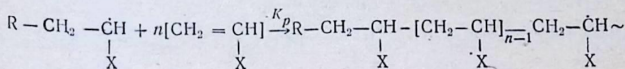
бунда K_d — инициаторнинг парчаланиш тезлиги константаси; K_p — полимер занжирининг ўсиш тезлиги константаси; K_t ва K_t' — инициаторнинг макрорадикаллари ва радикалларининг тегишлича йўқолиш тезлиги константаси.

148-мисол. Винилхлориднинг бензоил пероксид иштирокида гетерофазали полимерланиши изотермик шаронда азобисизобутиронитрил (порофор) иштирокидаги полимерланишидан 6—8 марта секин боради. Бу ҳодисанинг сабабини тушунтириш.

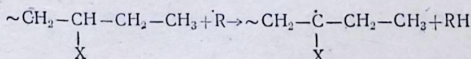
Жавоб. Бензоил пероксид сувда жуда кам эрийди. Шунинг учун инициатор заррачаларининг концентрацияси дисперсион муҳитда анча кўп миқдорда бўлганидагина занжир ҳосил қилиш тезлиги маълум катталиққа эга бўлади (П. 4 тенгламага қаранг).

Процессининг умумий вақтини полимерланиш процессининг индукцияланиш даври белгилайди. Азобисизобутиронитрил сувда яхши эриши сабабли бу давр кичик бўлади.

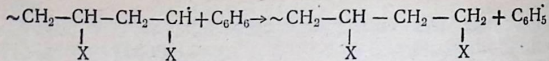
Занжирнинг давом этиши (ўсиши). Кинетик занжирнинг давом этиш (ўсиш) реакциялари деб занжир реакциянинг элементар босқичларига айтилади; занжир реакциянинг элементар босқичлари эркин валентликни сақлаган ҳолда дастлабки моддани сарфлайди ва реакция маҳсулотларини ҳосил қилади:



Занжирнинг ўсиши — полимерланиш процессининг жуда катта тезликда борадиган босқичидир. Аммо полимер радикали (макрорадикал) ноактив молекула билан учрашганда унинг ўсиши тўхташи мумкин. Жуфтлашмаган электронни инерт молекулага узатилиши натижасида макромолекула ўсишининг тўхташи занжирнинг узатилиши („радикалотропия“) дейилади. Бундай процесс полимер занжирдан водород атомининг узилишига олиб келади.

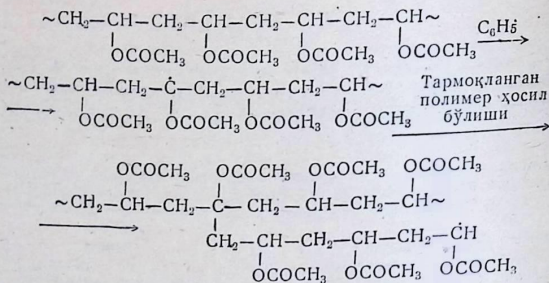


ёки янги радикални ҳосил қилади

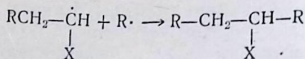


149-мисол. Эркин радикалли полимерланиш ва сополимерланиш процессларида чизиқли макромолекулалар билан бир қаторда тармоқланган макромолекулалар ҳам ҳосил бўлади. Винилацетатнинг бензоил пероксид иштирокида полимерланишида тармоқланган полимер ҳосил бўлишининг мумкин бўлган схемасини ёзинг.

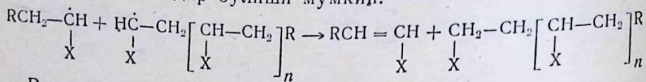
Жавоб. Ўзгаришнинг юқори босқичларида ҳосил бўлган макромолекулар ҳаракатчан қуйи молекуляр эркин радикалларга таъсир этиши мумкин. Макромолекуланинг энг заиф қисми учламчи углерод атомидаги водородлардир:



Занжирнинг узилиши. Эркин валентликни йўқотадиган занжирланиш процессининг босқичига кинетик занжирнинг узилиши дейилади. Занжирнинг узилиши рекомбинация, яъни иккита бир хил ёки ҳар хил эркин радикалларнинг бирикиши натижасида



ёки диспропорцияланиш, яъни бир радикалнинг протони иккинчи радикалга узатилиб реакция маҳсулоти ўз активлигини йўқотиши натижасида содир бўлиши мумкин:



Рекомбинацияланишнинг активланиш энергияси қиймати нолга яқин ва ҳар қандай ҳолатда 0,3–0,4 ккал/молдан ортмайди, бундай ҳолда диспропорцияланишнинг активланиш энергияси эса 4 ккал/молга етиши мумкин. Диспропорцияланиш орқали занжирнинг узатилиши ва узилиши ҳосил бўлган юқори молекуляр бирикмаларнинг полимерланиш даражасини камайтиради. Айрим вақтларда процесснинг тезлигини ва полимернинг молекуляр массасини ўзгартиш (секинлаштириш ва камайтириш) учун реакцияон аралашмага полимерланиш ингибиторлари деб аталадиган махсус моддалар (гидрохинон, нитробензол ва бошқалар) қўшилади.

Занжирнинг ўсиши натижасида ҳосил бўлган, ўрта ҳисобда ҳар бир эркин радикалга тўғри келадиган мунтазам босқичлар сони кинетик занжирнинг узунлиги ν дейилади:

$$\nu = \frac{v_p}{v_t} \quad (\text{II. 6})$$

бунда v_p ва v_t — занжирнинг ўсиш ва узилиш тезликлари.

Полимерланиш ингибиторлар ёрдамида олиб борилганда ҳосил бўладиган полимер миқдори ва хоссаларини (ўртача молекуляр масса, полидисперслик даражаси) нисбатан кенг миқёсда ўзгартириш мумкин.

150- мисол. Эркин радикалли полимерланишнинг бошлангич даврларида молекуляр массаси юқори бўлган полимерлар ҳосил бўлади. Мономернинг полимерга айланиш даражаси ортиб бориши (ҳосил бўлаётган полимернинг миқдори ортиб бориши) билан олинаётган полимернинг молекуляр массаси камаяди. Бунинг сабабини тушунтиринг.

Жавоб. Мономернинг полимерга айланиш даражаси ортиб бориши билан реакция бораётган муҳитда ўсаётган кинетик занжирнинг сони ортади, бу эса ўз навбатида мумкин бўлган рекомбинацияланиш процессининг ортишига сабаб бўлади.

Полимерланиш мураккаб процессдир. Шунинг учун уни кўпинча битта стехиометрик тенглама билан ифодалаб бўлмайди, чунки кўпинча занжирнинг узилиши бирмунча қўшимча маҳсулотлар ҳосил бўлишига олиб келади. Лекин кинетик занжир анча узун бўлганда полимерланишни тақрибий битта стехиометрик тенглама билан ифодалаш мумкин. Занжирли реакциянинг тезлиги v занжирнинг ҳосил бўлиш (иницирлаш) тезлигининг v_t кинетик занжирнинг узунлиги ν га бўлган кўпайтмасига тенг:

$$v = v_t \nu \quad (\text{II. 7})$$

Бунда

$$\nu = (1 - \beta)/\beta,$$

β — тақрибан ҳар бир ўсиш босқичидаги занжирнинг узилиши.

151- мисол. Системада бир вақтнинг ўзида 10^8 мономер молекуласи полимерлансин. Процесс давомида 10^5 ўсувчи радикал йўқолган. Ўртача полимерланиш даражасининг қиймати аниқлансин.

Жавоб (II.7) формулага асосан кинетик занжирнинг узунлиги $\nu = 10^8 : 10^5 = 10^3$. Агар занжирнинг узилиш диспропорцияланиш механизм бўйича борган бўлса, ҳосил бўлган полимернинг полимерланиш даражаси $\bar{P} = \nu = 1000$ га тенг бўлади.

Умумий ҳолда

$$\bar{P} = \frac{2\nu}{1 + x} \quad (\text{II. 8})$$

Бу ерда $x = K/(K_{ta}^+ + K_t)$, бунда K_{ta}^+ ва K_t — диспропорцияланиш ва рекомбинацияланишдаги занжир узилишининг тезлик константалари.

Аниқланиш натижасида

$$\nu = \frac{K_p^2}{2K_t} \frac{[M]^2}{v} \quad (\text{II. 9})$$

$$f K_d \frac{K_p^2}{K_t} = \frac{v^2}{[I][M]^2} \quad (\text{II. 10})$$

Бунда f — инициаторнинг самарадорлиги; K_d — инициаторнинг парчаланиш тезлиги константаси; $[M]$ — мономер концентрацияси; $[I]$ — инициатор концентрацияси, f ва K_d қийматларини алоҳида ўлчаш мумкин. Шунингдек v , $[I]$, $[M]$ ни ҳам экспериментал аниқлаш мумкин. Шундай қилиб, K_p^2/K_t аниқлангач, кинетик занжирнинг узунлиги \bar{v} ни ҳисоблаш мумкин. Одатда

$$\frac{K_p^2}{K_t} = A e^{-\frac{a}{Rt}} \quad (II.11)$$

бунда A ва a — берилган система учун характерли константалар.

152- мисол. Занжирнинг узилиши асосан рекомбинацияланиш бўйича борса, мономер ва инициаторнинг концентрациялари тегишлича $C_M = 20\%$ ва $C_I = 0,2\%$; реакция тезлиги $v = 25 \times 10^{-5}$ моль/л · сек; $f = 0,5$; $K_d = 3,6 \cdot 10^{-4}$. Бензол пероксид иштирокида 60°C да олинган полистиролнинг полимерланиш даражасини ҳисобланг.

Ечиш. (II.8) тенгламага асосан занжирнинг узилиши рекомбинацияланиш механизми билан борганида $K_{ta} = 0$; $x = 0$ ва $\bar{P} = 2v$ га эга бўламиз. Стиролнинг молекуляр массаси 104, бензол пероксидники 242 га тенглигини эътиборга олиб, мономер $[M]$ ва инициаторнинг $[I]$ концентрациясини (моль/л да) ҳисоблаймиз. Стиролнинг солиштира массаси $\rho = 0,99$ г/см³.

$$[I] = \frac{C_I \rho}{242} = 0,81 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$$

$$[M] = \frac{C_M \rho}{104} = 1,88 \text{ моль/л}$$

(II.10) тенгламага асосан:

$$\frac{K_p^2}{K_t} = \frac{v^2}{[I][M]^2 K_d f} = 1,16 \cdot 10^{-2}$$

(II.9) тенгламага кўра v нинг қийматини ҳисоблаймиз:

$$v = 0,08 \cdot 10^3$$

Демак:

$$\bar{P} = 2v = 0,08 \cdot 10^3 \cdot 2 = 160$$

Винил мономерларнинг эркин радикали полимерланишида кинетик занжирнинг ўсиш ва узилиш тезликлари константалари 10-жадвалда келтирилган.

10- жадвал

Эркин радикали полимерланишида занжирнинг ўсиш ва узилиш тезликлари константалари

| Мономер | K_p | | E_p ккал/моль | $K_t \cdot 10^7$ | | E_t ккал/моль |
|---------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| | 80°C | 60°C | | 30°C | 60°C | |
| Метакрилонитрил | 28 | 184 | 11,5 | 11 | 2,3 | 5,0 |
| Стирол | 49 | 145 | 7,3 | 0,24 | 0,30 | 1,9 |
| Метилметакрилат | 350 | 705 | 4,7 | 1,5 | 1,8 | 1,2 |
| Метилакрилат | 720 | 2 090 | 7,1 | 0,22 | 0,47 | 5,0 |
| Винилацетат | 990 | 2 300 | 6,3 | 2,0 | 2,9 | 3,2 |
| Винилхлорид | 6800 | 12 300 | 3,7 | 1200 | 2300 | 4,2 |

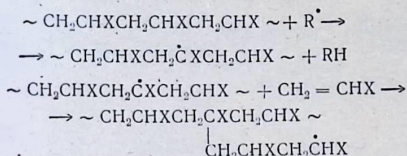
153- мисол. 10-жадвалда келтирилган маълумотлардан фойдаланиб, винилхлорид ва стиролнинг эркин радикалли полимерланишида занжирнинг ўсиш ва узилиш тезликларига температуранинг ортиши қандай таъсир этишини аниқланг.

Жавоб. Винилхлорид учун занжирнинг ўсиш тезлиги стиролга нисбатан температурага кам боғлиқ, узилиш тезлиги эса температурага кўпроқ боғлиқ. Шунинг учун полимерланиш температурасининг ортиши поливинилхлориднинг ўртача молекуляр массасини анча камайишига олиб келади.

Инициаторнинг концентрацияси ортиши билан реакция тезлиги ва полимернинг миқдори ортади, полимернинг молекуляр массаси эса камаяди. Температуранинг кўтарилиши ҳам шундай таъсир этади. Кинетик занжирнинг узатилиши ўртача молекуляр массани камайишига олиб келади.

Занжирнинг ўсиш, узатиш ва узилиш тезликлари нисбатларининг ўзгариши полидиспер маҳсулотлар олинишига сабаб бўлади. Полимерланиш температурасининг кўтарилиши натижасида полимернинг бирмунча тармоқланганлиги, полидисперсланиш даражаси ортади, босим ортганда эса аксинча бўлади.

Олинаётган полимернинг миқдори (мономернинг полимерга айланиш даражаси) ортиши билан полидисперслик даражаси ортади. Занжир ўсаётган ёки активсизланган полимер молекуласига узатилганда тармоқланган макромолекулалар ҳосил бўлади:



Тармоқланган полимер занжирларининг ҳосил бўлиши кинетик занжирнинг тармоқланишидан эмас, яъни битта актив марказдан (эркин радикалдан) бир қанча актив марказ (эркин радикаллар) ҳосил бўлишидан эмас, балки фақат полимер кинетик занжирининг узатилиши туфайли ҳосил бўлади. Бундай узатилиш даражасининг ортиб бориши билан полимернинг тармоқланиши ҳам ортади. Тола ҳосил қилувчи оддий карбозанжирли полимерларнинг полимерланиш даражаси 800—3000 оралиғида, целлюлоза учун 500—1000 оралиғидадир.

154- мисол. Полимерланишда азодиизобутиродинитрил иштирок этиб, унинг эффективлиги $f = 0,6$, реакция тезлиги эса $v = 40$ моль/(л · сек) га, инициатор ва мономернинг концентрацияси эса тегишлича $[I] = 0,16$ моль/дм³ ва $[M] = 20$ моль/дм³ га тенг. Инициаторнинг парчаланиш тезлик константаси $K_d = 4,25 \cdot 10^{-5}$ сек⁻¹. Полиметилметакрилат кинетик занжирининг узунлигини ҳисобланг.

Ечиш. (II.10) тенгламадан

$$\frac{K_p^2}{K_t} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ га тенг.}$$

(II.9) тенгламадан кинетик занжирнинг узунлигини ҳисоблаймиз:

$$v = 500$$

Винил мономерларнинг полимерланишида занжир узатувчила иштирок этса полимерланиш даражаси камаяди. Полимерланиш даражаси $3 \div 15$ га тенг бўлган полимерлар теломерлар дейилади, уларнинг ҳосил бўлиш процесси эса теломерланиш реакцияси деб аталади. Занжирнинг узатилиши маълум эритувчи орқали бажарилса, у ҳолда мономер ва инициаторнинг сарфланиши қуйидаги нисбатда ифодаланади:

$$\frac{1}{P} = \frac{1}{P_0} + C_m \frac{[S]}{[M]} \quad (II.12)$$

бунда $[S]$ — эритувчининг концентрацияси;
 \bar{P}_0 — эритувчи иштирок этмаган ҳолда кузатиш мумкин бўлган полимерланиш даражаси; \bar{P}_0 занжирнинг узилиши фақат рекомбинацияланиш натижасида амалга ошади.
 \bar{P}_0 ни қуйидаги тенгламага кўра ҳисоблаш мумкин:

$$\frac{1}{\bar{P}_0} = C_m + \frac{1+x}{2\nu} \quad (II.13)$$

бу ерда C_m — занжирни мономер орқали узатиш константаси.

155-мисол. 25°C да олинган поливинилацетатнинг полимерланиш даражасини ҳисобланг, занжирнинг узатилиши фақат мономер орқали боради деб фараз қилинса, занжир узилишининг 100 тадан 40 таси рекомбинацияланиш орқали бўлиб 20 мин. давом этган реакция натижасида 10^{19} мономер молекуласидан $2 \cdot 10^4$ ўсувчи радикаллар йўқолган.

Ечиш. (II.13) тенгламага асосан:

$$\bar{P}_0 = \frac{3}{C_m = \frac{1+x}{2\nu}}$$

x — мумкин бўлган ҳамма занжирнинг узилиш процессидаги диспропорцияланишга тўғри келадиган ҳиссаи эканлигини назарда тутган ҳолда қуйидагига эга бўламиз:

$$x = \frac{100 - 40}{100} = 0,6$$

II-жадвалдан $C_m = 1,25 \cdot 10^{-4}$ га тенг эканлигини топамиз. (II.7) тенгламага асосан:

$$\nu = \frac{10^{19}}{2 \cdot 10^4} = 5 \cdot 10^4$$

Шундай қилиб:

$$\bar{P} = \frac{1}{1,25 \cdot 10^{-4} + \frac{1+0,6}{2 \cdot 5 \cdot 10^4}} = 7100$$

C_m константа қийматини тажриба орқали топиш учун эритувчи мономер нисбатларини кенг доирада олиб, мономер полимерланиши ва $1/\bar{P} = f([S]/[M])$ боғлиқлик графигини тузиб, константа тўғри чизик абсцисса ўқи билан ҳосил қилган бурчак бўйича топилади. Бир қанча мономерлар учун C_m константалари II-жадвалда келтирилган.

Занжирнинг мономер орқали узатиш константаси C_m нинг ҳар хил температуралардаги қийматлари

| Мономер | 0°C | 25°C | 50°C | 60°C | 70°C |
|-----------------|----------------------|----------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| Винилхлорид | $0,49 \cdot 10^{-5}$ | — | — | $0,2 \cdot 10^{-4}$ | — |
| Винилацетат | $0,49 \cdot 10^{-4}$ | $1,25 \cdot 10^{-4}$ | — | — | $3,3 \cdot 10^{-4}$ |
| Метилметакрилат | $1,28 \cdot 10^{-5}$ | $1,70 \cdot 10^{-5}$ | $3,8 \cdot 10^{-5}$ | $5,5 \cdot 10^{-5}$ | — |
| Стирол | — | $2,79 \cdot 10^{-5}$ | $4,0 \cdot 10^{-5}$ | $6,0 \cdot 10^{-5}$ | — |

156-мисол. Стиролнинг тетрахлорэтанда термик полимерланишидаги C_m константасини аниқланг. Эритувчи: мономер нисбатлари ҳар хил олинганда полимерланиш даражаси қуйидаги қийматларга тенг:

| | | | |
|---------------------|------|-----|-----|
| $[S]/[M]$ | 0,3 | 1,0 | 2,0 |
| \bar{P} | 1000 | 660 | 435 |

Ечиш. Ҳар бир нисбатлар $[S]/[M]$ учун $1/\bar{P}$ нинг қийматини ҳисоблаймиз: $1/\bar{P}$ билан $[S]/[M]$ орасидаги боғланиш графигини тузамиз (32-расм). C_m константа қийматини тўғри чизик ҳосил қилган тангенс бурчак орқали ҳисоблаймиз:

$$C_m = \operatorname{tg} \alpha = 7,14 \cdot 10^{-4}$$

Стиролнинг ҳар хил эритувчиларда 60°C да полимерланишидаги занжирнинг мономер орқали узатилиш константалари қийматлари қуйида келтирилган:

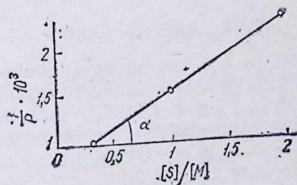
| Эритувчи | $C_m \cdot 10^4$ |
|---------------------|------------------|
| Бензол | 0,018 |
| Метиленхлорид | 0,15 |
| Толуол | 0,125 |
| Хлороформ | 0,50 |
| Циклогексан | 0,024 |
| Углерод (IV)-хлорид | 90 |

157-мисол. Нима учун стиролнинг углерод (IV)-хлоридда теломерланиш маҳсулотида унинг метиленхлориддаги полимерланиш маҳсулотига қараганда хлор анча кўп бўлишини тушунтириб беринг.

Жавоб. Теломерланиш процессида эркин радикалли инициаторлар таъсирида кинетик занжир эритувчи орқали узатилади. Эритувчининг эркин радикалли заррачалари ё ўсаётган теломер занжири билан рекомбинацияланади, ёки уларнинг ўсишини бошлаб беради. Натийжада улар теломер молекуласининг таркибий қисмини ташкил этар экан. Метиленхлориддаги хлорнинг миқдори углерод (IV)-хлориддагига нисбатан кам. Шунинг учун теломерларнинг полимерланиш даражаси бир хил бўлишига қарамай иккинчи эритувчида хлорнинг миқдори кўп бўлади.

Полимерланиш процессларининг усуллари

Газ фазасида полимерланиш қандай босим қўлланилаётганлигига кўра инициаторлар иш-



32-расм. Стиролнинг тетрахлорэтанда термик полимерланиши учун $1/\bar{P} = f([S]/[M])$ га боғлиқлиги.

тирокида ва иштирокисиз ўтказилиши мумкин. Бу усул билан юқори босим остида полимерланган полиэтилен олинади.

Суюқ мономерларни блок усули билан полимерлаш инициаторлар (катализаторлар) иштирокида ва улар иштирокисиз амалга оширилиши мумкин. Системанинг қовушоқлиги секин-аста орта боради ва натижада қаттиқ яхлит масса (блок) ҳосил бўлади. Бу усул билан полистирол, полиметилметакрилат ва бошқалар ишлаб чиқарилади. Агар ҳосил бўлган полимер мономерда эриксиз (шаффоф) тиниқ шиша, агар эримаса полимернинг мономерда тиниқмас дисперсияси ҳосил бўлади.

Эритмада полимерланишни икки вариантда амалга оширилиши мумкин.

1. Мономер ва полимер эритувчида эрувчан. Полимерланиш натижасида полимер эритмаси ҳосил бўлади. Процесснинг бу варианты „лак“ полимерланиш дейилади ва гомофаздир. Масалан, акрилонитрилнинг полимер ва сополимерлари шундай олинади.

2. Мономер эрувчан (қисман бўлса ҳам), полимер эса эримайди, („псевдогомоген“ полимерланиш), акрилонитрилнинг сувда полимерланиши бунга мисол бўлади.

Гетерофазали полимерланишда (гетерогенли системада) бир қанча фаза мавжуд бўлиб, процесс ҳар бир фазада ҳамда фазалар чегарасида бориши мумкин. Гетерофазали полимерланиш: а) эмульсион ёки латексли ва б) суспензион, гранула ёки муңчоқсимон бўлиши мумкин. Иккала ҳолда ҳам дисперсион муҳит сифатида сув ишлатилади. Мономернинг (ва полимерни) сувдаги эмульсиясини барқарор қилиш учун унга ҳар хил эмульгаторлар қўшилади.

Эмульсион полимерланишда эмульгатор мицеллалар ҳосил қилиб, унга мономер ва ҳосил бўлган полимер киради, бу ҳолда одатда сувда эрувчан инициаторлар ишлатилади. Суспензион полимерланишда мономер томчилари махсус стабилизаторлар (желатина, карбоксиметилцеллюлоза) билан барқарорлаштирилади; инициатор мономерда эрийди.

Қаттиқ ҳолатда полимерланиш кристалл ҳолидаги мономернинг эриш температурасига яқин температурада, процесс физикавий усул ёрдамида занжирлар ҳосил қилиш йўли билан олиб борилади. Кўпинча полимерланиш тезлиги портлаш тезлигига яқин бўлади.

РАДИКАЛ СОПОЛИМЕРЛАНИШ

Икки ёки ундан ортиқ мономерлар аралашмасини полимерлашда кўпинча гомополимерлар аралашмаси эмас, балки янги нашаётган мономерлар зенолари тарқалган бўлади. Бундай маҳсулот сополимер дейилиб, уни ҳосил қилувчи реакция сополимерланиш дейилади.

Сополимерларнинг физикавий хоссалари асосан мономерларнинг табиати, уларнинг нисбати ва занжир бўйлаб жойланиши бўйича аниқланади. Сополимерлар статистик, блок ва пайвандланган (ёки „графт“) сополимерларга бўлинади.

Бундай шароитларда мономер А ва В ларнинг сарфлаш тезлиги қуйидаги тенгламалар билан ифодаланади:

$$-\frac{d[A]}{dt} = K_P^{AA}[A \cdot][A] + K_P^{BA}[B \cdot][A] \quad (II. 1)$$

$$-\frac{d[B]}{dt} = K_P^{AB}[A \cdot][B] + K_P^{BB}[B \cdot][B] \quad (II. 2)$$

$$K_P^{AA}/K_P^{AB} = r_1 \text{ ва } K_P^{BB}/K_P^{BA} = r_2$$

деб қабул қилиб, бунда r_1 ва r_2 мономер А ва В ларнинг нисбий реакцион хусусияти ифодаланишини назарда тутиб, ҳар бир конкрет шароит реакцияси учун сополимернинг таркибини белгиловчи тенгламага эга бўламиз:

$$\frac{d[A]}{d[B]} = \frac{[A]}{[B]} \frac{r_1[A] + [B]}{[A] + r_2[B]} \quad (II. 3)$$

Ҳар қайси жуфт мономерлар учун r_1 ва r_2 параметрлар мономерларнинг нисбий реакцион хусусиятини характерлайди. r нинг қиймати занжирнинг охириг звеносига тўғри келадиган мономер орасидаги реакциянинг тезлик константасини ва унинг системасидаги бошқа мономер билан бўладиган реакциясининг тезлик константаси орасидаги нисбатга тўғри келади. $r > 1$ қиймати актив марказ ўз мономер билан осон бирикишини, $r < 1$ қиймати эса ўз навбатида бошқа мономерлар билан осон бирикишини кўрсатади. r қиймати мономерларнинг концентрацияси қандай бирликда олинганига боғлиқ эмас. Сополимернинг таркиби дастлабки аралашмадаги мономерлар концентрацияларининг нисбатига боғлиқ бўлиб, суюлтиришга ва реакциянинг умумий тезлигига боғлиқ эмас.

r_1 ва r_2 нинг ўзгариши реакция механизмининг ўзгаришидан далолат беради.

Статистик сополимернинг таркиби сополимерланиш процессининг умумий тезлигига ва инициаторнинг табиатига боғлиқ эмас. r_1 ва r_2 қийматлари маълум бўлган ҳолда мономернинг полимерга айланиш даражаси ҳар хил бўлганда сополимернинг ўртача таркиби ёки дастлабки аралашмадаги мономерлар таркиби ва сополимер таркиби маълум бўлган ҳолда r_1 ва r_2 қийматларини аниқлаш учун Майо-Льюиснинг интеграл тенгламасидан фойдаланилади:

$$\lg \frac{[A]}{[A_0]} = \frac{r_1}{1-r_1} \lg \frac{[A_0][B]}{[A][B_0]} - \frac{1-r_1r_2}{(1-r_1)(1-r_2)} \lg \frac{(r_2-1) \frac{[B]}{[A]} - (1-r_2)}{(r_2-1) \frac{[B_0]}{[A_0]} - (1-r_1)} \quad (II. 17)$$

бунда $[A_0]$, $[B_0]$ ва $[A]$, $[B]$ — мономерларнинг тегишлича дастлабки ва охириг концентрациялари.

Амалда мономернинг полимерга айланиш даражаси кичик бўлганда оддийлаштирилган тенгламадан фойдаланиш қулай:

$$C = \frac{(P-1) + \sqrt{(1-P)^2 + 4Pr_1r_2}}{2r_1} \quad (II. 18)$$

бунда C ва P — дастлабки аралашмадаги ва сополимердаги мономерларнинг кичик нисбатлари.

r_1 ва r_2 қийматларини билган ҳолда аниқ таркибга эга сополимер олиш учун мономернинг дастлабки аралашмасининг тахминий таркибини ҳисоблаш мумкин.

158- мисол. Сополимер таркиби 75% акрилонитрилдан (молекуляр массаси 53) ва 25% метилакрилатдан (молекуляр массаси 86) иборат бўлиши учун мономернинг бошланғич аралашмадаги нисбатларини ҳисобланг:

$$r_1 = 0,67; r_2 = 1,26.$$

Ечиш. Сополимердаги мономерларнинг моляр нисбатлари P ни ва (11.18) тенглама орқали уларнинг дастлабки аралашмадаги моляр нисбатлари C ни ҳисоблаймиз:

$$P = \frac{75}{53} : \frac{25}{86} = 4,84; C = 7,0$$

Демак, дастлабки аралашмада 1 моль метилакрилатга 7 моль акрилонитрил тўғри келиши керак. Дастлабки аралашмадаги акрилонитрил — X_1 ва метилакрилат X_2 ни (оғирлик % да) ҳисоблаймиз:

$$X_1 = \frac{53 \cdot 7 \cdot 100}{53 \cdot 7 + 86 \cdot 1} = 81,18 \text{ оғ. \%}$$

$$X_2 = 100 - 81,18 = 18,82 \text{ оғ. \%}$$

159- мисол. Дастлабки аралашма 76% акрилонитрил (мол мас. 53) ва 24% винилиденхлориддан (мол. мас. 97) иборат: $r_1 = 0,91$; $r_2 = 0,37$.

Сополимердаги мономерлар нисбатини ва ундаги азот билан хлорнинг миқдорини ҳисобланг.

Ечиш. Дастлабки аралашмадаги мономерларнинг моляр нисбатини ҳисоблаймиз:

$$C = \frac{76}{53} : \frac{24}{97} = 5,8$$

(11.18) тенглама ёрдамида сополимердаги мономерларнинг моляр нисбатини ҳисоблаймиз:

$$P = \frac{C^2 r_1 + C}{r_2 + C} = 5,9.$$

Шундай қилиб, сополимерда 1 моль винилиденхлоридга 5,9 моль акрилонитрил тўғри келар экан. Сополимердаги акрилонитрил X_1 , винилиденхлорид X_2 , хлор X_{Cl} ва азот X_N ларни (оғ. % да) ҳисоблаймиз.

$$X_1 = \frac{53 \cdot 5,9 \cdot 100}{53 \cdot 5,9 + 97,1} = 76,3 \text{ оғ. \%}$$

$$X_2 = \frac{97 \cdot 1 \cdot 100}{1 \cdot 97 + 53 \cdot 5,9} = 23,7 \text{ оғ. \%}$$

$$X_{Cl} = \frac{35,5 \cdot 2 \cdot 100}{53 \cdot 5,9 + 97 \cdot 1} = 17,3 \text{ оғ. \%}$$

$$X_N = \frac{14 \cdot 5,9 \cdot 100}{53 \cdot 5,9 + 97 \cdot 1} = 20,17 \text{ оғ. \%}$$

160- мисол. Таркибида 22,5% хлор бўлган сополимер олиш керак. Дастлабки аралашмадаги винилацетат—винилхлорид таркибини ҳисобланг ($r_1 = 0,32$; $r_2 = 1,68$).

Ечиш. Бу масалани ечиш учун сополимердаги хлор орқали сополимернинг таркибини аниқлаш керак. Ҳисоблашни икки йўл билан олиб бориш мумкин.

1. Қуйидаги ифодаларни қабул қиламиз: M_1 — винилацетатнинг молекуляр массаси, $M_1 = 86$; M_2 — винилхлориднинг молекуляр массаси, $M_2 = 62,5$. m_1 — сополимердаги винилацетатнинг моль улуши; m_2 — сополимердаги винилхлориднинг моль улуши; X_{Cl} — сополимердаги хлорнинг миқдори, оғ. %.

Сополимердаги хлорнинг миқдори қуйидаги тенглама билан ифодаланган:

$$X_{Cl} = \frac{35,5 \cdot m_2 \cdot 100}{M_1 m_1 + M_2 m_2}$$

$m_2 = 1 - m_1$ эканлигини назарда тутиб, m_1 ва m_2 ни ҳисоблаймиз:

$$m_1 = \frac{3550 - M_2 X_{Cl}}{3550 + X_{Cl}(M_1 - M_2)} = 0,53 \quad m_2 = 0,47$$

Сополимердаги винилацетат X_1 ва винилхлорид X_2 нинг миқдорини (оғ. %) ҳисоблаймиз:

$$X_1 = \frac{86 \cdot 0,53 \cdot 100}{86 \cdot 0,53 + 62,5 \cdot 0,47} = 60,3 \text{ оғ. \%}$$

2. Винилхлориддаги хлорнинг назарий миқдори X'_{Cl} ни ҳисоблаймиз:

$$X'_{Cl} = \frac{35,5 \cdot 100}{62,5} = 56,8 \text{ оғ. \%}$$

Масала шартига кўра сополимердаги хлорнинг миқдорини билганимиз ҳолда, винилхлорид X_2 ва винилацетат X_1 нинг миқдорини аниқлаймиз:

$$X_2 = \frac{22,5 \cdot 100}{56,8} = 39,7 \text{ оғ. \%}$$

$$X_1 = 60,3 \text{ оғ. \%}$$

Бундан m_2 ва m_1 ни топамиз:

$$m_2 = \frac{39,7}{62,5 \frac{39,7}{62,5} + \frac{60,3}{86}} = 0,47$$

$$m_1 = 0,53$$

Сополимернинг таркиби аниқлангач дастлабки аралашмадаги мономерлар таркибини ҳисоблаш мумкин:

$$P = \frac{m_1}{m_2} = \frac{0,53}{0,47} = 1,12$$

(II.18) тенгламага кўра $C = 2,61$ га тенг. Демак, мономерларнинг дастлабки аралашмасида 1 моль винилхлоридга 2,61 моль винилацетат тўғри келар экан. Ёки оғирлик процентларида:

$$X_1 = \frac{2,61 \cdot 86 \cdot 100}{2,61 \cdot 86 + 62,5 \cdot 1} = 78,2 \text{ оғ. \%}$$

$$X_2 = 21,8 \text{ оғ. \%}$$

Агар иккала мономернинг реакцион ҳусусияти ўсувчи занжирга нисбатан тенг бўлиб, хоҳлаган радикал билан тугалланса:

$$\frac{d[A]}{d[B]} = r_1 \frac{[A]}{[B]} \text{ бўлади.}$$

Бу ҳодиса „идеал“ сополимерланиш дейилади. r_1 ва r_2 ларнинг миқдорий нисбатлари сополимердаги мономер звеноларининг кетма-кетлик тартибини аниқлайди. Мономер таркиби — полимер таркиби ва суюқлик таркиби — буғ таркиби эгри чизиқлари орасидаги ўхшашлик расмий жиҳатдан бир хил эканлиги кузатилади. Икки компонентли аралашмаларни ҳайдашдаги ўхшашлик каби мономерлар аралашмаси таркиби ҳам азеотроп дейилади, у ҳолда

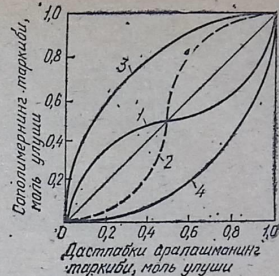
$$\frac{[A]}{[B]} = \frac{1-r_2}{1-r_1}$$

r_1 ва r_2 мусбат қийматга эга бўлгани учун азеотроп сополимерланишнинг бориш шароити шундан иборатки, унда мономерларнинг полимерланиш хусусиятларининг иккала нисбати бир вақтнинг ўзида 1 дан катта ёки 1 дан кичик бўлиши керак. Биринчи ҳол иккала мономернинг бир-бирига боғлиқ бўлмаган ҳолда конкурентли полимерланиш ғоясини кўрсатган бўларди, лекин бу тажрибада кузатилмаган. Назарий жиҳатдан тўрт ҳолатни кўриш мумкин:

1. $r_1 < 1$ ва $r_2 < 1$; азеотроп мавжуд; сополимер таркибининг аралашмадаги мономерлар таркибига боғлиқлик эгри чизиғи берилган сополимер системасидаги азеотроп таркибига тўғри келадиган „азеотроп чизиқни“ кесиб ўтади. (33-расм, 1-эгри чизиқ).
2. $r_1 > 1$ ва $r_2 > 1$; азеотроп мавжуд; бу ҳол тажрибада кузатилмаган (33-расм, 2 эгри чизиқ).
3. $r_1 > 1$ ва $r_2 < 1$; азеотроп мавжуд эмас; сополимер А мономер билан бойиган (33-расм, 3-эгри чизиқ).
4. $r_1 < 1$ ва $r_2 > 1$; азеотроп мавжуд эмас; сополимер В мономер билан бойиган (33-расм, 4-эгри чизиқ).

Қуйида акрилонитрилнинг турли мономерлар билан сополимерланиш константалари келтирилган:

| | r_1 | r_2 |
|---------------------------------------|-------------------|-------------------|
| Акриламид | 0,875 | 1,357 |
| Акрил кислота | $1,28 \pm 0,1$ | $0,57 \pm 0,1$ |
| Акрил спирт | $3,96 \pm 0,53$ | $0,11 \pm 0,10$ |
| Натрий аллилсульфонат | $4,1 \pm 0,1$ | $0,07 \pm 0,02$ |
| Аллилхлорид | $3,0 \pm 0,2$ | $0,05 \pm 0,01$ |
| 1-ацетокси-1,3-бутадиен | 0,0 | 0,7 |
| α -ацетоксистирол | $0,08 \pm 0,01$ | $0,4 \pm 0,05$ |
| 1,1-бис (<i>n</i> -анизил) этилен | $0,014 \pm 0,002$ | 0 |
| 1,1-бис (<i>n</i> -хлорфенил) этилен | $0,024 \pm 0,003$ | 0 |
| Бутадиен | $0,0 \pm 0,04$ | $0,35 \pm 0,08$ |
| Бутилакрилат | $1,003 \pm 0,012$ | $0,005 \pm 0,005$ |
| Винилацетат | $4,05 \pm 0,3$ | $0,061 \pm 0,013$ |



33-расм. Сополимер таркибининг дастлабки аралашмадаги мономерлар таркибига боғлиқлиги:

- 1- $r_1 < 1, r_2 < 1$; 2- $r_1 > 1, r_2 > 1$;
- 3- $r_1 > 1, r_2 < 1$; 4- $r_1 < 1, r_2 > 1$;

Ечиш. Бу масалани ечиш учун сополимердаги хлор орқали сополимернинг таркибини аниқлаш керак. Ҳисоблашни икки йўл билан олиб бориш мумкин.

1. Қуйидаги ифодаларни қабул қиламиз: M_1 — винилацетатнинг молекуляр массаси, $M_1 = 86$; M_2 — винилхлориднинг молекуляр массаси, $M_2 = 62,5$. m_1 — сополимердаги винилацетатнинг моль улуши; m_2 — сополимердаги винилхлориднинг моль улуши; X_{Cl} — сополимердаги хлорнинг миқдори, оғ. %.

Сополимердаги хлорнинг миқдори қуйидаги тенглама билан ифодаланган:

$$X_{Cl} = \frac{35,5 \cdot m_2 \cdot 100}{M_1 m_1 + M_2 m_2}$$

$m_2 = 1 - m_1$ эканлигини назарда тутиб, m_1 ва m_2 ни ҳисоблаймиз:

$$m_1 = \frac{3550 - M_2 X_{Cl}}{3550 + X_{Cl}(M_1 - M_2)} = 0,53 \quad m_2 = 0,47$$

Сополимердаги винилацетат X_1 ва винилхлорид X_2 нинг миқдорини (оғ. %) ҳисоблаймиз:

$$X_1 = \frac{86 \cdot 0,53 \cdot 100}{86 \cdot 0,53 + 62,5 \cdot 0,47} = 60,3 \text{ оғ. \%}$$

2. Винилхлориддаги хлорнинг назарий миқдори X'_{Cl} ни ҳисоблаймиз:

$$X'_{Cl} = \frac{35,5 \cdot 100}{62,5} = 56,8 \text{ оғ. \%}$$

Масала шартига кўра сополимердаги хлорнинг миқдорини билганимиз ҳолда, винилхлорид X_2 ва винилацетат X_1 нинг миқдорини аниқлаймиз:

$$X_2 = \frac{22,5 \cdot 100}{56,8} = 39,7 \text{ оғ. \%}$$

$$X_1 = 60,3 \text{ оғ. \%}$$

Бундан m_2 ва m_1 ни топамиз:

$$m_2 = \frac{39,7}{62,5 \frac{39,7}{62,5} + \frac{60,3}{86}} = 0,47$$

$$m_1 = 0,53$$

Сополимернинг таркиби аниқлангач дастлабки аралашмадаги мономерлар таркибини ҳисоблаш мумкин:

$$P = \frac{m_1}{m_2} = \frac{0,53}{0,47} = 1,12$$

(II.18) тенгламага кўра $C = 2,61$ га тенг. Демак, мономерларнинг дастлабки аралашмасида 1 моль винилхлоридга 2,61 моль винилацетат тўғри келар экан. Ёки оғирлик процентларида:

$$X_1 = \frac{2,61 \cdot 86 \cdot 100}{2,61 \cdot 86 + 62,5 \cdot 1} = 78,2 \text{ оғ. \%}$$

$$X_2 = 21,8 \text{ оғ. \%}$$

Агар иккала мономернинг реакцион ҳусусияти ўсувчи занжирга нисбатан тенг бўлиб, хоҳлаган радикал билан тугалланса:

$$\frac{d[A]}{d[B]} = r_1 \frac{[A]}{[B]} \text{ бўлади.}$$

Бу ҳодиса „идеал“ сополимерланиш дейилади. r_1 ва r_2 ларнинг миқдорий нисбатлари сополимердаги мономер звеноларининг кетма-кетлик тартибини аниқлайди. Мономер таркиби — полимер таркиби ва суюқлик таркиби — буғ таркиби эгри чизиқлари орасидаги ўхшашлик расмий жиҳатдан бир хил эканлиги кузатилади. Икки компонентли аралашмаларни ҳайдашдаги ўхшашлик каби мономерлар аралашмаси таркиби ҳам азеотроп дейилади, у ҳолда

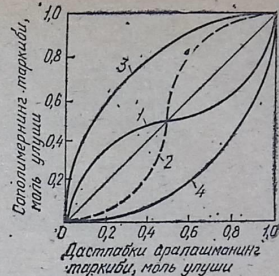
$$\frac{[A]}{[B]} = \frac{1-r_2}{1-r_1}$$

r_1 ва r_2 мусбат қийматга эга бўлгани учун азеотроп сополимерланишнинг бориш шароити шундан иборатки, унда мономерларнинг полимерланиш хусусиятларининг иккала нисбати бир вақтнинг ўзида 1 дан катта ёки 1 дан кичик бўлиши керак. Биринчи ҳол иккала мономернинг бир-бирига боғлиқ бўлмаган ҳолда конкурентли полимерланиш ғоясини кўрсатган бўларди, лекин бу тажрибада кузатилмаган. Назарий жиҳатдан тўрт ҳолатни кўриш мумкин:

- $r_1 < 1$ ва $r_2 < 1$; азеотроп мавжуд; сополимер таркибининг аралашмадаги мономерлар таркибига боғлиқлик эгри чизиғи берилган сополимер системасидаги азеотроп таркибига тўғри келадиган „азеотроп чизиқни“ кесиб ўтади. (33-расм, 1-эгри чизиқ).
- $r_1 > 1$ ва $r_2 > 1$; азеотроп мавжуд; бу ҳол тажрибада кузатилмаган (33-расм, 2 эгри чизиқ).
- $r_1 > 1$ ва $r_2 < 1$; азеотроп мавжуд эмас; сополимер А мономер билан бойиган (33-расм, 3-эгри чизиқ).
- $r_1 < 1$ ва $r_2 > 1$; азеотроп мавжуд эмас; сополимер В мономер билан бойиган (33-расм, 4-эгри чизиқ).

Қуйида акрилонитрилнинг турли мономерлар билан сополимерланиш константалари келтирилган:

| | r_1 | r_2 |
|---------------------------------------|-------------------|-------------------|
| Акриламид | 0,875 | 1,357 |
| Акрил кислота | $1,28 \pm 0,1$ | $0,57 \pm 0,1$ |
| Акрил спирт | $3,96 \pm 0,53$ | $0,11 \pm 0,10$ |
| Натрий аллилсульфонат | $4,1 \pm 0,1$ | $0,07 \pm 0,02$ |
| Аллилхлорид | $3,0 \pm 0,2$ | $0,05 \pm 0,01$ |
| 1-ацетокси-1,3-бутадиен | 0,0 | 0,7 |
| α -ацетоксистирол | $0,08 \pm 0,01$ | $0,4 \pm 0,05$ |
| 1,1-бис (<i>n</i> -анизил) этилен | $0,014 \pm 0,002$ | 0 |
| 1,1-бис (<i>n</i> -хлорфенил) этилен | $0,024 \pm 0,003$ | 0 |
| Бутадиен | $0,0 \pm 0,04$ | $0,35 \pm 0,08$ |
| Бутилакрилат | $1,003 \pm 0,012$ | $0,005 \pm 0,005$ |
| Винилацетат | $4,05 \pm 0,3$ | $0,061 \pm 0,013$ |



33-расм. Сополимер таркибининг дастлабки аралашмадаги мономерлар таркибига боғлиқлиги:

- $1-r_1 < 1, r_2 < 1$; 2- $r_1 > 1, r_2 > 1$;
- 3- $r_1 > 1, r_2 < 1$; 4- $r_1 < 1, r_2 > 1$;

| | | |
|------------------------|---------------|--------------|
| Винилиденхлорид | 0,91 ± 0,1 | 0,37 ± 0,1 |
| Винилпропион-кислота | 4,15 ± 0,1 | 0,01 ± 0,01 |
| Винилстеарат | 4,3 | 0,03 |
| Винилтриметоксисилан | 6,0 | 0 |
| Винилсирка кислота | 5,49 ± 0,1 | 0,01 ± 0,001 |
| Винилхлорид | 3,28 ± 0,06 | 0,02 ± 0,02 |
| Винилэтил эфир | 5,0 | 0 |
| Винил-2-этилгексоат | 12,0 ± 2 | 0,01 ± 0,01 |
| 1-Гексен | 12,2 ± 2,4 | 0 |
| Диэтилфумарат | 8,0 | 0 |
| 2,5-Дихлорстирол | 0,19 | 0,07 |
| Дифенилацетилен | 13,6 ± 10 | 0 |
| 1,1-Дифенилэтилен | 0,028 ± 0,003 | 0 |
| Диэтилмалеинат | 12,0 | 0 |
| Изобутилен | 1,02 | 0 |
| Изопрен | 0,03 ± 0,03 | 0,45 ± 0,05 |
| Итаконат кислота | 0,44 ± 0,05 | 0,36 ± 0,15 |
| Кротон кислота | 21,0 ± 10 | 0 |
| Малеин кислота | 23,0 ± 1 | 0 |
| Малеин ангидрид | 6,0 | 0 |
| Метакрилат кислота | 0,35 ± 0,05 | 0,75 ± 0,08 |
| Метакрилонитрил | 0,32 | 2,68 |
| Метакролеин | 0,06 | 2,0 |
| Натрий метилсульфонат | 0,93 ± 0,05 | 0,2 ± 0,02 |
| Метилакрилат | 0,67 ± 0,1 | 1,26 ± 0,1 |
| Метилвинилкетон | 0,61 ± 0,04 | 1,78 ± 0,22 |
| Метилметакрилат | 0,15 ± 0,07 | 1,2 ± 0,14 |
| α-метилстирол | 0,06 ± 0,02 | 0,08 ± 0,01 |
| 0-метилстирол | 0,06 ± 0,05 | 0,33 ± 0,1 |
| ρ-метилстирол | 0,07 ± 0,04 | 0,43 ± 0,1 |
| π-метилстирол | 0,05 ± 0,02 | 0,33 ± 0,1 |
| Стирол | 0,04 ± 0,04 | 0,41 ± 0,08 |
| Тетрахлорэтилен | 470 | 0 |
| Трихлорэтилен | 67 | 0 |
| 3,3,3-трихлорпропен | 12,2 ± 1,2 | 0,10 ± 0,015 |
| 2-фторбутандиен | 0,07 ± 0,03 | 0,59 ± 0,10 |
| Хлоропрен | 0,01 ± 0,01 | 6,07 ± 0,53 |
| Циклопентен-4-диол-1,3 | 3,67 | 0,21 |
| Этил-β-оксиакрилат | 10,5 ± 1,5 | 0,02 ± 0,02 |

Мономерлардан бири сарфланиши билан сополимернинг таркиби ўзгаради (33-расм).

Мономерлардан бирининг реакция муҳитда сарфланиб тугаши билан сополимер таркибининг ўзгариши натижасида сополимер фракциялари фақатгина полимерланиш даражаси билан фарқланмасдан, балки айрим фракцияларнинг химиявий таркиби билан ҳам бир-бирдан фарқланади.

Олинган икки мономер учун r_1 ва r_2 ни оддий усул билан аниқлаш ҳар хил таркибли бир нечта мономер аралашмасини полимерлаш натижасида ҳосил бўлган сополимернинг таркибини аниқлашдан иборат. Бундай аниқлашларда сополимерланишнинг интеграл кўринишдаги тенгласини татбиқ қилмаслик мақсадида мономернинг полимерга айланиш даражаси 10% дан ошмаслиги керак. Агар олинган аралашмада мономерларнинг таркиби ва ҳосил бўлган сополимернинг таркиби маълум бўлса, у ҳолда

r_1 ва r_2 ни аниқлаш учун Майо-Льюиснинг график методидан фойдаланган кулай.

Мономернинг полимерга айланишидаги бошланғич босқичлар учун мономерларнинг концентрацияси (А) ва (В) ни ўзгармас деб, ҳамда $d[A]$ ва $d[B]$ ни полимердаги мономер звенolari-нинг концентрацияси деб қабул қиламиз. (II. 16) тенгламани ишлаб чиқиб қуйидаги ифодага эга бўламиз:

$$r_2 = \frac{[A]}{[B]} \left\{ \frac{d[B]}{d[A]} \left(1 + \frac{[A]}{[B]} r_1 \right) - 1 \right\} \quad (\text{II.19})$$

r_2 нинг қиймати r_1 га мунтазам боғлиқ. [А], [В], $d[A]$ ва $d[B]$ қийматлари—параметрлардир. Бу параметрларнинг ҳар бир жуфт қийматлари r_1 ва r_2 координатлар системасида тўғри чизик ҳосил қилади, яъни битта тажриба натижасига асосланиб бир тўғри чизик чизиш мумкин, иккита тажриба натижасидан олинган тўғри чизикни биринчи тўғри чизик билан кесишган нуқтасидан эса ўрганилаётган система учун r_1 ва r_2 қийматлари аниқланади. Аммо, кўпинча тажриба учун учта ва ундан ортиқ тўғри чизик ҳосил қилинади, лекин тажрибада қўйилган хатолар ҳисоби-га бу тўғри чизиклар бир нуқтада кесишмайди, натижада r_1 ва r_2 нинг мумкин бўладиган қийматлари билан чегараланиб қолинади.

161- мисол. Мономернинг полимерга айланиш даражаси 5% бўлганда мономерларнинг аралашмадаги ва сополимернинг таркиби қуйидагига тенг:

| Тажриба | I | II | III | IV | V |
|--|-----|-----|------|------|-----|
| Акрилонитрилнинг дастлабки аралашмадаги сополимердаги моль улуши | 0,2 | 0,4 | 0,5 | 0,75 | 0,9 |
| Акрилонитрил билан 2-метил-5-винилпиридиннинг сополимерланиш константаларини аниқланг. | 0,1 | 0,2 | 0,25 | 0,46 | 0,7 |

Ечиш. r_1 нинг қийматини қабул қилган ҳолда (II. 19) тенглама ёрдамида r_2 нинг қийматини ҳисоблаймиз. I тажрибадан:

а) $r_1 = 1$

$$r_2 = \frac{0,2}{0,8} \left[\frac{0,9}{0,1} \left(1 + \frac{0,2}{0,8} \cdot 1 \right) - 1 \right] = 2,56$$

б) $r_1 = 0,1$; $r_2 = 2,056$

III тажрибадан:

а) $r_1 = 1$

$$r_2 = \frac{0,5}{0,5} \left[\frac{0,75}{0,25} \cdot \left(1 + \frac{0,5}{0,5} \cdot 1 \right) - 1 \right] = 5$$

б) $r_1 = 0,1$; $r_2 = 1 (3 \cdot 1,1 - 1) = 2,3$

в) $r_1 = 0,2$; $r_2 = 1 (3 \cdot 1,2 - 1) = 2,6$

V тажрибадан:

а) $r_1 = 0,1$

$$r_2 = \frac{0,9}{0,1} \left[\frac{0,3}{0,7} \left(1 + \frac{0,9}{0,1} \cdot 0,1 \right) - 1 \right] = -9,8$$

б) $r_1 = 0,2$

$$r_2 = 9 \left[\frac{0,3}{0,7} \left(1 + 1,8 \right) - 1 \right] = 1,8.$$

в) $r_1 = 0,25$

$$r_2 = 9 \left[\frac{0,3}{0,7} \left(1 + \frac{0,9}{0,1} \cdot 0,25 \right) - 1 \right] = 3,51$$

Бу ҳисобларга асосланиб $r_2 = f(r_1)$ боғлиқлик графигини тузамиз (34-расм). Учта кесишган тўғри чизиқ билан чегараланган соҳа эҳтимолга яқин бўлган r_1 ва r_2 қийматларини беради. Штрихланган учбурчак ташқарисидаги уч меридианнинг кесишган нуқталари координатлари аниқланаётган (қидириляётган) r_1 ва r_2 нинг қийматлари:

$$r_1 = 0,12 \pm 0,09$$

$$r_2 = 2,35 \pm 0,35$$

Уч ва ундан ортиқ компонентдан иборат сополимер таркибини унинг химиявий анализ орқали олинган натижалари билан бинар сополимерлар системасига мувофиқ келадиган сополимерланиш константалари ёрдамида ҳисобланган натижаларни таққослаш орқали баҳолаш мумкин.

Турли винил мономерларнинг полимерланиш ва сополимерланиш хусусияти стерик факторлар (ўринбосарларнинг қўшбоғни экрانش хусусияти) ҳамда қутбланиш даражаси билан аниқланади.

Сополимерланиш константасини ярим миқдорий баҳолаш учун $Q-e$ методи қўлланилади. Занжир ўсишнинг ҳар бир константаси реакцияга киришувчи иккала заррачанинг реакцион хусусияти ва қутблилигидан иборат тўртта параметр билан ифодаланади:

$$\left. \begin{aligned} K_p^{AA} &= \psi_A Q_A e^{-e_A^2} \\ K_p^{AB} &= \psi_A Q_B e^{-e_A e_B} \\ K_p^{BB} &= \psi_B Q_B e^{-e_B^2} \\ K_p^{BA} &= \psi_B Q_A e^{-e_A e_B} \end{aligned} \right\} \quad (II. 20)$$

ψ ва Q — макрорадикал билан мономернинг реакцияга киришиш хусусиятига пропорционал катталик.

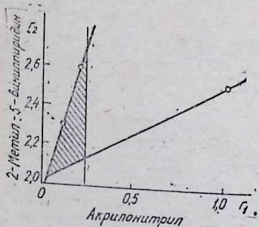
e_A ва e_B — А ва В мономерларнинг қутблилигини ифодаловчи катталик.

e нинг қийматини қуйидаги тенглама ёрдамида аниқлаш мумкин:

$$e = \frac{C}{V_r D K T} \quad (II. 21)$$

бунда C — заряд; r — активлаштирилган комплексда заррачалар орасидаги масофа; K — Больцман константаси; D — фойдаланган диэлектрик сингдировчанлик; T — температура.

Бунда ўз-ўзидан мономер ва



34-расм r_1 ва r_2 ни Майо ва Льюис графигига кўра аниқлаш.

макрорадикал молекуласининг заряди тенг ва ўзгармас деб қабул қилинади, сополимерланиш константалари реакцияни муҳитнинг диэлектрик сингдирувчанлигига боғлиқ эмас.

Шунга қарамасдан, айрим мономерларнинг сополимерланиш тажрибасига асосан уларга характеристик катталиқ Q ва e ни қўшиб ёзсак, унда шу мономерларни ўз ичига олган бинар ва кўп компонентли системалар учун сополимерланиш константаси қийматларини ҳисоблаш мумкин. $Q-e$ схемаси мономерларнинг сополимерланиш константаси қийматини ярим эмпирик усул билан аниқлаш бўлиб, бу системалар учун уларнинг қийматини тажриба йўли билан аниқлаб бўлмайди. r_1 , Q ва e қийматлари қуйидаги нисбатда боғланган:

$$\left. \begin{aligned} r_1 &= \frac{Q_A}{Q_B} \exp [-e_A(e_A - e_B)] \\ r_2 &= \frac{Q_B}{Q_A} \exp [-e_B(e_B - e_A)] \end{aligned} \right\} \quad (II.22)$$

Сополимерланиш натижаси маълумотларига асосланиб аниқланган қатор мономерлар учун Q ва e нинг қийматлари 12-жадвалда келтирилган. Бунда таққослаш учун асосий мономер сифатида стирол олинган ва у учун $Q=1,0$ ва $e=-0,8$ деб қабул қилинган.

162-мисол. Стирол-метилакрилат системаси учун $r_1=0,75$; $r_2=0,20$ га тенг. Стирол учун $Q=1$, $e=-0,8$ бўлса, метилакрилат учун Q ва e ни ҳисобланг.

Ечиш. (II.22) тенгламалар системасини ечсак,

$$\ln r_1 r_2 = -(e_A - e_B)^2 \quad (II.23)$$

келиб чиқади.
Бундан

$$\begin{aligned} e_B &= e_A \pm \sqrt{-\ln r_1 r_2} = -0,8 \pm 1,377 \\ e'_B &= 0,577; \quad e''_B = -2,177 \end{aligned}$$

Тенгламалардан бирига e'_B қийматини қўйиб, Q_B ни топамиз:

$$a) 0,75 = \frac{1}{Q_B} \exp \{-0,8(-0,8 - 0,577)\}; \quad Q_B = 0,44$$

$$b) 0,2 = Q_B \exp \{-0,577(0,577 + 0,8)\}; \quad Q_B = 0,44$$

Демак, метилакрилат учун $Q=0,44$; $e_B=0,577$ га тенг.

163-мисол. 12-жадвал маълумотларидан фойдаланиб, винилхлорид ва акрил кислотанинг эркин радикалли сополимерланиши учун r_1 ва r_2 нинг назарий қийматларини ҳисобланг.

Ечиш. Акрил кислота: $Q_A=0,27$; $e_A=0,59$

Винилхлорид: $Q_B=0,02$; $e_B=0,2$

(II.22) тенглама ёрдамида r_1 ва r_2 қийматларини топамиз:

$$r_1 = \frac{0,27}{0,02} \exp \{-0,59(0,59 - 0,2)\} = 11$$

$$r_2 = \frac{0,02}{0,27} \exp \{-0,2(0,2 - 0,59)\} = 0,08$$

Айрим мономерларнинг реакцияга киришиш хусусиятлари Q ва e

| A мономер | B мономер | Q_A | e_A |
|-------------------------|------------------------------------|-------|-------|
| Акрил кислота | Акрилонитрил | 0,24 | 0,55 |
| | Стирол | 0,27 | 0,59 |
| Акрилонитрил | Винилацетат | 0,37 | 0,9 |
| | Винилиденхлорид | 0,90 | 1,6 |
| | Винилхлорид | 0,37 | 1,3 |
| | Стирол | 0,44 | 1,2 |
| | α -фенилвинилфосфин кислота | 0,44 | 1,20 |
| Акролеин | Акрилонитрил | 0,55 | 0,88 |
| | Метилметакрилат | 1,27 | -0,5 |
| п-бромстирол | Стирол | 0,88 | -0,2 |
| | Стирол | 0,02 | -0,1 |
| Винилацетат | Винилиденхлорид | 0,01 | -0,5 |
| | Винилхлорид | 0,03 | -0,4 |
| | Метилметакрилат | 0,1 | 0,1 |
| Винилбромид | Винилацетат | 0,2 | 0,6 |
| Винилиденхлорид | Стирол | 0,081 | -1,55 |
| Винилкапролактам | Винилфенил эфир | 1,09 | -0,6 |
| α -Винилпиридин | Метилметакрилат | 1,07 | -0,1 |
| | Стирол | 0,02 | -0,67 |
| Винилпропион кислота | Акрилонитрил | 0,02 | -0,59 |
| Винилсирка кислота | — " — | 0,07 | 0,4 |
| Винилхлорид | Метилметакрилат | 0,02 | 0,2 |
| | Стирол | 0,29 | 0,25 |
| Итакон кислота | Акрилонитрил | 1,28 | -0,6 |
| | Метилметакрилат | | |
| п-йодстирол | Стирол | 0,07 | 1,95 |
| | Стирол | 0,46 | -0,05 |
| Малени кислота | Акрилонитрил | 0,5 | -0,02 |
| | Акрилонитрил | 0,42 | 0,6 |
| Метакрил кислота | Стирол | 0,74 | 0,4 |
| | — " — | 0,55 | -1,1 |
| Метилакрилат | — " — | 0,50 | -0,18 |
| Метилметакрилат | — " — | 0,70 | -1,2 |
| α -метилстирол | Акрилонитрил | 0,95 | -0,8 |
| | Метакрилонитрил | 1,05 | -0,9 |
| <i>m</i> -метилстирол | — " — | 1,22 | -1,1 |
| <i>n</i> -метилстирол | — " — | 1,0 | -1,0 |
| <i>n</i> -метоксистирол | — " — | 1,0 | 0,08 |
| Натрийаллилсульфонат | Стирол | 0,04 | -0,28 |
| Натрийметаллилсульфонат | Акрилонитрил | 0,19 | -0,8 |
| Стирол | — " — | 1,0 | 2,0 |
| Фумар кислота | — " — | 0,1 | -0,5 |
| м-хлорстирол | — " — | 1,05 | -0,2 |
| | Метилметакрилат | 0,96 | -0,2 |
| о-хлорстирол | Стирол | 1,15 | -0,2 |
| | Метилметакрилат | 1,41 | -0,5 |
| п-хлорстирол | Стирол | 1,20 | -0,6 |
| | Метилметакрилат | 0,88 | -0,3 |
| Цитракон кислота | Стирол | 0,05 | -1,57 |
| | Акрилонитрил | | |

164-мисол. Винилхлорид учун стирол бўйича $Q_B = 0,024$ ва $e_B = 0,2$; $r_1 = 3,28$ ва $r_2 = 0,2$ га тенг. Акрилонитрил билан винилхлориднинг сополимерланиши учун Q_A ва e_A қийматларини ҳисобланг.

Ечиш. (II.23) тенгламадан:

$$e_A = e_B \pm \sqrt{-\ln r_1 \cdot r_2} = 0,2 \pm 1,43$$

$$e'_A = -1,21; \quad e''_A = 1,63$$

Адабиётларда келтирилган маълумотлардан маълумки, акрил кислота асосида олинган полимерлар учун e мусбат қийматга эга. Шунинг учун $e = 1,63$ деб қабул қиламиз. Биринчи тенглама (II.22) га маълум қийматларни қўйсак қуйидагича бўлади:

$$3,28 = \frac{Q_A}{0,024} \exp[-1,63(1,63 - 0,2)]$$

Бундан $Q_A = 0,3$.

Агарда x турли мономерларнинг Q ва e қийматлари маълум бўлган бирор мономер билан сополимерланишини текширсак, у ҳолда бошқа мономерлар учун топилган Q ва e қийматлари $x(x-1)/2$ бошқа мономерлар комбинацияси учун сополимерланиш константасини олдиндан айтиб беришга имкон беради.

Сополимер макромолекуласида мономер зvenoларининг навбатлашиб келиши r_1 ва r_2 қийматларининг нисбатлари билан ифодаланади. Мономер зvenoларининг навбатлашиб келишга интилиши $r_1 r_2$ кўпайтмаси билан баҳоланади ва бу $r_1 r_2$ кўпайтма 0 га интилганда кучаяди.

Агар мономерлар ҳамма радикаллар билан бир хил реакцияга киришиш хусусиятига эга бўлса, у ҳолда $r_1 r_2 = 1$ бўлади ва навбатлашиб келиши кузатилмайди; зvenoлар қатъий суратда навбатлашиб келса, у ҳолда $r_1 r_2 = 0$ бўлади, r_1 ва r_2 кўпайтма мономерларнинг қутбланишига (II.22) тенгламадан келиб чиқади-ган қуйидаги нисбатга боғлиқ:

$$r_1 r_2 = \exp[-(e_A - e_B)^2] \quad (\text{II. 24})$$

Статистик методлар татбиқ этиш занжирнинг ўсиш процессида бир хил мономерларнинг бирлашиши мумкинлигини, яъни $\sim B - A \cdot + A \rightarrow \sim B - A - A$ процесснинг эҳтимоллигини

$$W_1 = \frac{r_1 [A]}{r_1 [A] + [B]} \quad (\text{II. 25})$$

ва мономерларнинг навбатлашиб келишини, яъни $\sim B - A \cdot + B \rightarrow \sim B - A - B$ процесснинг эҳтимоллигини

$$W_2 = \frac{[B]}{r_1 [A] + [B]} \quad (\text{II. 26})$$

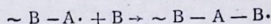
баҳолашга имкон беради.

Бу ерда $[A]$ ва $[B]$ — сополимердаги мономерлар миқдори.

165- мисол. Стирол (мол. мас. 104) — метилметакрилат (мол. мас. 100) сополимери таркибида 20% стирол бор: $r_1 = 0,52$ $r_2 = 0,46$.

Бу сополимерда мономерлар навбат билан келиши мумкинлигини ҳисобланг.

Ечиш.



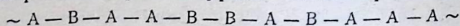
$$W_2 = \frac{[B]}{r_1 [A] + [B]}$$

бунда [A] ва [B] — сополимердаги стирол ва метилметакрилатнинг миқдор мол. улушда.

$$[A] = \frac{\frac{20}{104}}{\frac{20}{104} + \frac{80}{100}} = 0,193; \quad [B] = \frac{\frac{80}{100}}{\frac{80}{100} + \frac{20}{104}} = 0,807$$

$$W_2 = \frac{0,807}{0,52 \cdot 0,193 + 0,807} = 0,89.$$

Шунингдек, сополимерда бир хил звеноларнинг блокларни ҳосил бўлиши ҳам мумкин. „Блоклар сони“ тушунчаси — 100 та мономер звеносидан иборат бир статистик сополимер занжирини даги мономер звеноларининг ўртача сони киритилади. Масалан:



[A] ва [B] — компонентларнинг моль улуши бўлса (% да), у ҳолда A—B боғланиш (B—A боғланишни ҳам ҳисобга олганда) R га тенг, A—A боғланишлар $-\left([A] - \frac{R}{2}\right)$ ва B—B— боғланишлар эса, $-\left(2[B] - \frac{R}{2}\right)$ бўлади.

$$R = \frac{200}{2 + r_1 \frac{[A]}{[B]} + r_2 \frac{[B]}{[A]}} \quad (\text{II.27})$$

Бунда f — A звеноларнинг моллар улуши бўлиб, улар триадаларнинг $\sim A - A - A \sim$, $\sim B - A - A \sim$, $\sim A - A - B \sim$ ва $\sim B - A - B \sim$ ўртасида жойлашган бўлсин.

У ҳолда

$$\left. \begin{aligned} f_{AAA} &= \frac{([A] - R/2)^2}{[A]^2} \\ f_{BAA} &= \frac{R([A] - R/2)}{[A]^2} \\ f_{BAV} &= \frac{R^2}{4[A]^2} \end{aligned} \right\} \quad (\text{II.28})$$

Пентад ўртасида $\sim A - B - A - B - A \sim$ жойлашган A звеноларининг моль улушини қуйидаги тенглама бўйича ҳисоблаш мумкин:

$$f_{A B A B A} = \frac{R^4}{16[A]^2[B]^2} \quad (\text{II.29})$$

Звенолари тартибсиз тарқалган занжирдаги блоклар улуши қуйидагича:

$$R = \frac{2[A][B]}{100} \quad (\text{II.30})$$

166-мисол. Сополимер таркиби 46% акрилонитрил (мол. мас. 53) ва 54% акриламиддан (мол. мас. 71) ташкил топган. Звенолари тартибсиз тарқалган занжирдаги блоклар улушини ҳисобланг.

Ечиш. Акрилонитрил [А] ва акриламид [В] нинг моллар миқдорини (% да) ҳисоблаймиз:

$$[A] = \frac{\frac{46}{53} \cdot 100}{\frac{46}{53} + \frac{54}{71}} = 53,3\% \quad [B] = 46,7\%$$

(II.30) тенгламага кўра:

$$R = \frac{2 \cdot 53,3 \cdot 46,7}{100} = 49,8\%$$

167- мисол. Винилацетат (ВА) — винилиденцианид (ВЦ) сополимеридаги пентад ўртасидаги винилацетат звеноларининг моль ўлушини ҳисобланг. Сополлимер 18% ли винилацетатдан (мол. мас. 86) ва 82% винилиденцианиддан (мол. мас. 90) иборат. Анализ бўйича ВА — ВЦ ва ВЦ — ВА боғланишлар миқдори 30% ни ташкил этади.

Ечиш. (ВА) ва (ВЦ) ларнинг моль миқдори (% ҳисобида):

$$[BA] = \frac{\frac{18}{86} \cdot 100}{\frac{18}{86} + \frac{82}{90}} = 19\% \quad [BC] = 81\%$$

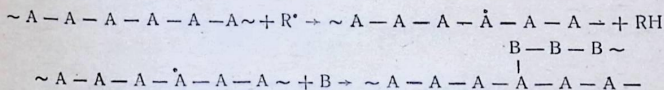
(II.29) тенгламага кўра

$$f_{BA-BC-BA-BC-BA} = \frac{R^4}{16[A]^2[B]^2} = \frac{30^4}{16 \cdot 19^2 \cdot 81^2} = 0,021$$

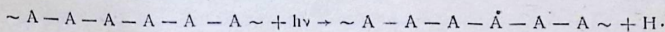
Пайванд ва блок сополимерланиш

Пайванд сополимерларни қуйидаги усуллар билан синтез қилиш мумкин:

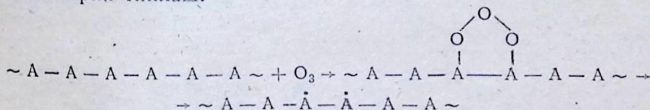
а) кинетик занжирни полимер орқали узатиш:



б) ионизацияланувчи нурланиш ёрдамида полимер радикаллари ҳосил қилиш:



в) полимерларни озонлаш ёки диазотирлашдан сўнг эркин радикаллари тиклаш:



Пайванд сополимер таркибига кирувчи В — мономернинг бу қисми пайванд сополимернинг активлик коэффиценти К дейлади:

$$K = \frac{[B]}{[B_0]} \quad (II.31)$$

Тенгламалар системасини тузамиз:

$$\begin{cases} X_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{60m \cdot 100}{162 + 42m + 53kn} \\ X_N = \frac{14n \cdot 100}{162 + 42m + 53kn} \end{cases}$$

$$\begin{cases} 0,304 = \frac{60m}{162 + 42m + 53 \cdot 1500kn} \\ 0,058 = \frac{14 \cdot 1500n}{162 + 42m + 53 \cdot 1500kn} \end{cases}$$

$$m = \frac{61,612}{44,027} = 1,4$$

$$n = \frac{8,586 + 3,116}{16786,5} = 0,0007$$

$$\gamma \text{CH}_3\text{COOH} = 140; \quad \gamma \left(\begin{array}{c} \sim \text{CH}_2 - \text{CH} \\ | \\ \text{CN} \end{array} \right)_k = 0,07$$

Ацетилцеллюлозанинг полимерланиш даражасини 500 га тенг деб қабул қилсак, у ҳолда бир ПАН занжири ацетилцеллюлозанинг 0,35 молекуласига тўғри келади, яъни бир ПАН занжири ацетилцеллюлозанинг уч макромолекуласидан бирига тўғри келади.

Пайванд сополимерланиш реакциясида занжирнинг узатилгани натижасида ҳамма вақт кўзда тутилган маҳсулот билан бир вақтда кўп ёки кам миқдорда дастлабки гомополимер $[A]_n$ қолади ва гомополимер $[B]_n$ ҳосил бўлади.

ИОН ПОЛИМЕРЛАНИШ

Ионли полимерланиш деб полимерларни шундай синтез қилиш процессига айтиладики, унда ионлар занжирли реакцияни қўзғатувчи актив марказлар бўлиб хизмат қилади. Ионли полимерланиш катализаторлар иштирокида боради. Бундай катализаторларни уч синфга бўлиш мумкин:

1) протонлар донори бўла оладиган бирикмалар, шу жумладан Льюис кислоталари;

2) электронлар донори бўла оладиган бирикмалар;

3) Циглер — Натта катализаторлари.

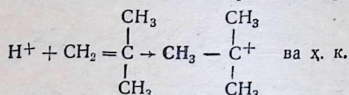
Қўш боғларида электрон-акцепторли ўринбосарлари бўлган бирикмалар (стирол, α -винилпирролидон) учун биринчи группа катализаторлари самарали бўла олмайди, аммо улар қўш боғлари кучли электрон зичлигига эга бўлган туташ боғли $C=O$ ва $C=N$ винил бирикмаларига жуда ҳам актив бўлади.

Иккинчи группа катализаторлари қўш боғлари кучсиз электрон зичлигига эга бўлган винил бирикмаларининг полимерланишига ёрдам беради.

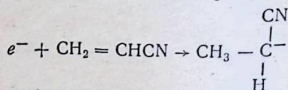
Циглер — Натта катализаторининг таъсир механизми тўла-тўқис ўрганилмаган.

Ҳосил бўлган ионнинг зарядига қараб катионли ва анионли полимерланишга ажратилади.

Катионли ёки карбоионли полимерланиш карбоний ион ҳосил қилиш билан боради, яъни мусбат заряд ташувчи уң даятли углерод атоми бор қутбли бирикмалар ҳосил қила Фридель—Крафтснинг алкилланиш реакцияларида актив бўл моддалар катализатор бўлиб хизмат қилади. Катализатор акц тор бўлиб, полимерланаётган мономер— электронлар донорид



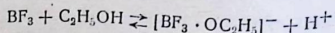
Анионли ёки карбанионли полимерланиш карбанион—манф заряд ташувчи уң валентли углерод атомига эга бирикмал ҳосил қилиш билан боради. Анионли полимерланиш электр донорлар—иккинчи синф катализаторлари иштирокида борад



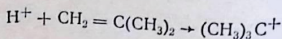
Ионли полимерланиш сокатализаторлар иштирокида тезлаша ди. Катионли полимерланишда гидроксилли бирикмалар (сув спиртлар, кислоталар) сокатализаторлар бўлиб хизмат қилади алкилметаллар иштирокидаги полимерланишда ўзгарувчан валент ликка эга бўлган металл хлоридлар, масалан TiCl_4 , сокатализатор бўлади. Ионли полимерланиш жуда катта тезликда боради. Ионли полимерланиш механизми бир неча босқичдан иборат.

Карбоионли процесслар учун занжирнинг активланиши қуйи даги схемалардан иборат:

1) комплекс анион ва протоннинг ҳосил бўлиши (Льюис кислотаси);

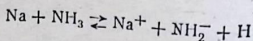


2) мономернинг активланиши

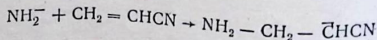


Карбоанионли процесслар қуйидаги схемалардан иборат:

1) анионнинг ҳосил бўлиши

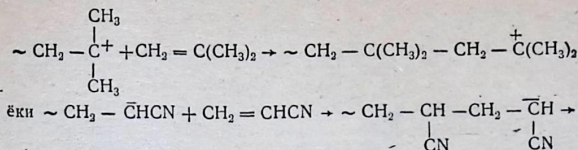


2) мономернинг активланиши

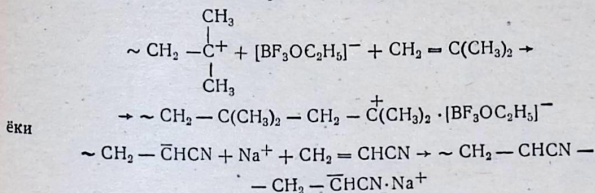


Занжирнинг давом этиши (ўсиши) мономернинг мономер ионга бирикиши билан амалга ошади. Мономерларнинг кетма-кет ромолекуланинг тартибли тузилиши ён ўринбосарларнинг ҳаж ориентирлаш хусусиятига боғлиқ.

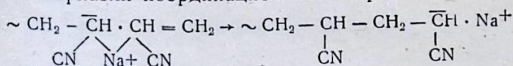
1) эркин ион иштирокида полимерланиш



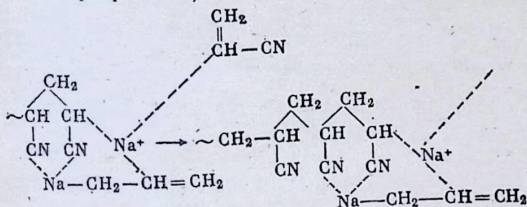
2) ионлар жуфти иштирокида полимерланиш



3) икки марказли координацион полимерланиш

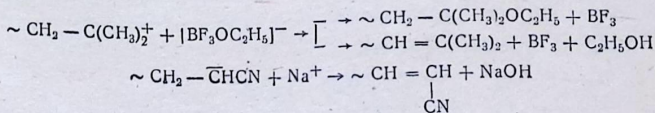


4) кўп марказли координацион полимерланиш (масалан, ал-фин катализаторлар билан):

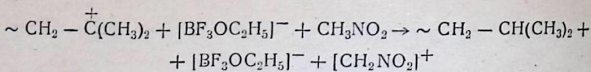


Процесс паст температурада олиб борилганда стерео тартибли полимерларни биринчи ва иккинчи схема бўйича ҳосил қилиш мумкин бўлади. Процесс учинчи ва тўртинчи вариантда олиб борилганда полимер занжирининг тўғри тузилиши юқори температурада ҳам (30 ÷ 70°) амалга ошаверади. Муҳитнинг қутбланиши ортиб бориши билан процесснинг тезлиги ва маҳсулотнинг ўртача полимерланиш даражаси ҳам ортади.

Занжирнинг узилиши қуйидаги реакциялар билан ифодаланади:



Занжирнинг эритувчига узатилиши қуйидаги схема бўйicha бориши мумкин:



Катионли полимерланишнинг радикал полимерланишдан фарқи шундан иборатки, бунда занжирнинг ўсиш, узилиш ва узатилиш тезликларининг константалари мономерларнинг турига боғлиқ бўлмай, балки маълум мономер — катализатор-сокатализатор системаларига тааллуқли бўлади, чунки қарама-қарши ион жуда ҳам яқин жойлашган бўлиб занжир чеккасидаги ионли группалар реакциясига таъсир этади.

Қўшилаётган сокатализаторнинг катализаторга стехиометрик нисбатидан юқори бўлмаган миқдори процесснинг тезлигини оширади, лекин ҳосил бўлган полимернинг полимерланиш даражасини камайтиради. Полимернинг ўртача полимерланиш даражаси мономернинг концентрациясига тўғри пропорционал бўлиб, катализаторнинг концентрациясига боғлиқ эмас:

$$\bar{P} = k[M] \quad (\text{II.32})$$

Ўсаётган макромолекуланинг „актив“ учи ҳар доим қарши ионнинг таъсир майдонида бўлади. Бунинг натижасида ҳар бир янги мономер молекуласи ўсаётган занжирга яқинлашиб, икки қарама-қарши зарядлар ҳосил қилган қутбланган майдонда бўлиб керакли тартибда жойлашади ва макромолекулага маълум тартибда бирикади.

Ионли полимерланиш натижасида олинган полимерлар анча тартибли тузилишга эгаллиги билан эркин радикалли полимерланиш процессларида олинган полимердан фарқ қилади.

170-мисол. Катионли полимерланиш процессида сульфат кислота иштирокида стиролнинг концентрациясини 30 дан 80 оғ % гача оширилганда полимернинг полимерланиш даражаси неча марта ортади?

Ечиш. (II.32) тенгламага асосан:

$$\bar{P}_1 = k[M_1], \quad \bar{P}_2 = k[M_2]$$

Демак:

$$\frac{\bar{P}_2}{\bar{P}_1} = \frac{[M_2]}{[M_1]} = \frac{80}{30} = 2,66$$

Ионли полимерланишнинг умумий тезлиги v катализаторнинг концентрациясига тўғри пропорционалдир:

$$v = k'[F] \quad (\text{II.33})$$

бунда $[F]$ — катализаторнинг концентрацияси.

171-мисол. Қалай тўрт хлориднинг концентрацияси 0°C да $0,02$ моль/л, реакциянинг умумий тезлиги $v = 2,2 \times 10^{-4}$ моль/(л · мин)га тенг. Стиролнинг 0 -кислодаги полимерланиш реакциясининг умумий тезлик константасини ҳисобланг.

Ечиш. (II.33) тенгламага асосан:

$$k' = \frac{v}{[F]} = \frac{2,2 \cdot 10^{-4}}{0,02} = 1,1 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$$

172-мисол. Титан тўрт хлорид концентрацияси $[F] = 0,18\%$ ва изобутилен концентрацияси $[M] = 30\%$ бўлганда полимерга айланиш даражаси соатига 40% ни ташкил этади. Изобутиленнинг гександаги полимерланиш умумий тезлик константасини -78°C да ҳисобланг.

Ечиш. Реакциянинг умумий тезлигини ҳисоблаймиз:

$$v = \frac{40 \cdot 30}{60 \cdot 100} = 0,2\%/\text{мин}$$

(11.33) тенглама бўйича полимерланишнинг умумий тезлик константасини ҳисоблаймиз:

$$K' = \frac{v'}{[F]} = \frac{0,2}{0,18} = 1,1 \text{ мин}^{-1}$$

Радикалли, катионли ва анионли полимерланиш механизмларининг фарқи бир турли жуфт мономерлардан олинган сополимерлар таркибда яққол кўринади.

r_1 ва r_2 қийматлари (шунингдек Q ва e) реакция механизми ўзгариши билан ўзгаради. Қуйида ионли сополимерланишда мономерлар активлигининг тахминий қатори келтирилади.

Карбоионли сополимерланиш:

изобутилен > метилстирол > изопрен > стирол > винилацетат > метилакрилат.

Карбоионли сополимерланиш:

акрилонитрил > метилакрилат > метилметакрилат > винилацетат > стирол.

БОСҚИЧЛИ ПОЛИМЕРЛАНИШ

Босқичли полимерланиш деб мономер молекулаларининг бир-бирига бирин-кетин бирикиш йўли билан, атомлар ёки атом группаларининг ўсиб бораётган макромолекулалари томон миграцияланишига (силжишига) айтилади. Босқичли полимерланиш қуйидаги хусусиятлари билан характерланади:

1) ҳосил бўлган оралиқ маҳсулотлар барқарор ва улар реакция сферасидан ажратиб олиниши мумкин;

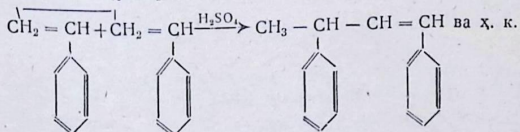
2) оралиқ бирикмалар билан дастлабки мономерларнинг реакцияга киришиш хусусияти бир хил;

3) полимер занжирининг ҳар бир босқичдаги ўсиши катта активланиш энергияси билан боради;

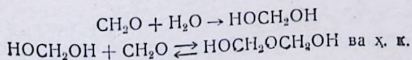
4) босқичли полимерланиш — қайтар процесс.

Қуйида босқичли полимерланиш ва сополимерланишга мисоллар келтирилган.

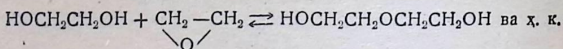
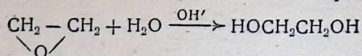
Стиролининг сульфат кислота иштирокида полимёрланиши:



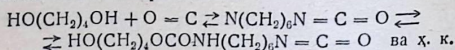
Формальдегиднинг сув қолдиқлари иштирокида полимерланиши:



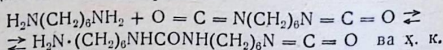
Этилен оксиднинг асос иштирокида полимерланиши:



Диоллар ва диизоцианатларнинг полиуретанлар ҳосил қилиш билан борадиган сополимерланиши:

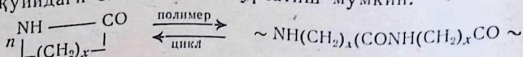


Диаминлар ва диизоцианатларнинг полимочевина ҳосил қилиш билан борадиган сополимерланиши:



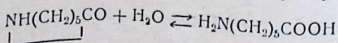
Босқичли полимерланиш гидролитик агентлар (сув, кислота-лар, асослар) иштирокида боради ва шунинг учун бундай процесс кўпинча гидролитик полимерланиш деб ҳам аталади. Полимерланишга ёрдам берадиган моддалар активаторлар дейилади. Циклларнинг полимерланиши катта аҳамиятга эга бўлиб, у шу билан фарқланадиги, бунда циклдаги химиявий боғланишлардан фарқ қилувчи бошқача табиатли химиявий боғлар ҳосил бўлмай, балки ўша боғларнинг молекуладаги жойланиш тартиби ўзгаради.

Қутбли ёки қутбланувчи боғларга эга бўлган циклларнинг ҳаммаси полимерланиш хусусиятига эга. Таркибида О, S, N ва бошқа гетероатомлари бўлган цикллар шундай цикллар жумласидандир. Циклларнинг полимерланиш хусусияти улар боғларининг кучланишига боғлиқ. Масалан, беш ва олти аъзоли цикллар одатда полимерланмайди. Ҳалқасида атомлар сони кам ва кўп бўлган бирикмалар полимерланиш хусусиятига эга. Реакцияни қуйидаги схема билан кўрсатиш мумкин:



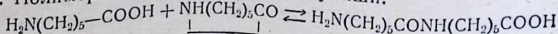
Агар $x = 3 \div 4$ бўлса, реакция чапга силжиган. Бу процессни капролактама мисолида кўриб ўтамеиз. Босқичли полимерланиш бир неча босқичдан иборат.

1. Дастлабки циклик мономернинг қайтар парчаланиши (циклнинг узилиши):

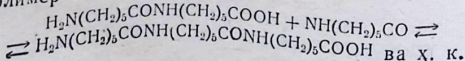


Бу процесс энг секин борадиган босқичдир.

2. Полимер занжирининг ҳосил бўлиши:



3. Полимер занжирининг ўсиши:

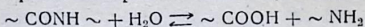


Мономернинг полимерга айланиши мувозанат қарор топгуни-
ча давом этади.

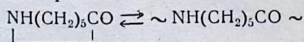
4. Полимер занжирининг ўсиши мувозанатга эришилганда
тўхтайди.

Лактамларнинг полимерланиши сув иштирокида борса икки
мувозанат процесси содир бўлади:

1) амид боғларнинг гидролизланиши (амидли мувозанат)



2) циклнинг полимер звеносига айланиши



Биринчи реакция полимернинг ўртача молекуляр массасини,
иккинчиси эса ҳосил бўлган маҳсулотнинг миқдорини ифода-
лайди.

Шундай қилиб, гидролитик полимерланиш процесси полимер-
ланиш мувозанати деб аталувчи процессни, яъни синтезлаш ва
деструкцияланишдаги мувозанатли реакцияларнинг мураккаб
системасини ифодалайди. Активаторнинг концентрацияси ортиши
билан полимерланиш тезлиги ортади, молекуляр массаси эса
камаяди. Ўртача полимерланиш даражаси қуйидаги тенгламага
қўра ҳисобланади:

$$\bar{P} = \left(\frac{K}{n}\right)^{1/2} \quad (\text{II. 34})$$

бунда K — амид мувозанатининг константаси, n — полимернинг
ҳар бир звеносига тўғри келадиган сувнинг моллар сони.

K ни ҳисоблаш учун қуйидаги эмпирик тенглама тавсия
этилган:

$$\lg K = -0,3 + 1495 \frac{1}{T} \quad (\text{II. 35})$$

Сувдан бошқа ҳеч қандай активаторлар қўлланилмаганда
тенглама қуйидаги кўринишга эга бўлади:

$$\lg \bar{P} = 5,97 - 1253 \frac{1}{T} - 0,5 \lg p \quad (\text{II. 36})$$

бунда p — сув бугининг босими.

173- мисол. 260°C да ҳосил қилинган поликапролактamнинг ўртача поли-
мерланиш даражасини ҳисоблаш Системадаги сувнинг миқдори 1 ва 1,2 оф. %
дан иборат.

Ечиш. (II.35) тенглама бўйича 260°C да амид мувозанатининг константаси-
ни ҳисоблаймиз:

$$\lg K = -0,3 + \frac{1495}{533} = 2,5 \quad K = 317$$

1 моль мономерга (мол. мас. 113) тўғри келган сувнинг моллар сонини ҳи-
соблаймиз: а) системада 1 оф. % сув бўлганда:

$$n = \frac{1 \cdot 113}{18 \cdot 100} = 0,063$$

б) системада 1,2 оф. % сув бўлганда:

$$n = \frac{1,2 \cdot 113}{18 \cdot 100} = 0,075$$

(II.34) тенглама бўйича ўртача полимерланиш даражасини топамиз:

$$a) \bar{P} = \sqrt{\frac{317}{0,063}} = 70$$

$$b) \bar{P} = \sqrt{\frac{317}{0,075}} = 65$$

Реакцион аралашмадаги мономернинг концентрацияси муайян миқдоргача кўпайтирилганда ҳосил бўладиган полимернинг миқдори ортади. Реакция температурасининг кўтарилиши полимерланиш процессини тезлаштиради, аммо полимерланиш мувозанатини циклик мономер ҳосил бўлиш томонига силжитади.

174-мисол. 232°C да молекуляр массаси 22000 га тенг бўлган полиэнантолактама ҳосил қилиш учун керак бўлган сувнинг миқдорини ҳисобланг, мономернинг молекуляр массаси 127 га тенг.

Ечиш. Ўртача полимерланиш даражасини ҳисоблаймиз:

$$\bar{P} = \frac{22000}{127} = 173$$

(II.35) тенглама бўйича амид мувозанат константасини топамиз:

$$\lg K = -0,3 + 1495 \frac{1}{505} = 2,66 \quad K = 458$$

(II.34) тенгламага асосланиб, 1 моль энантолактамага тўғри келадиган сувнинг моллар сонини топамиз:

$$n = \frac{K}{\bar{P}^2} = \frac{458}{173^2} = 0,0153 \text{ моль ёки } \frac{0,0153 \cdot 18}{127} \cdot 100 = 0,21 \text{ оғ. \%}$$

Шундай қилиб, қўшиладиган сувнинг миқдори 0,21 оғ. %.

ПОЛИКОНДЕНСАТЛАНИШ

Поликонденсатланиш — мономерларнинг ўзаро бирикиши натижасида макромолекула ҳосил қилувчи реакция бўлиб, сув, спирт, аммиак, водород хлорид ва шу каби оддий моддалар ажралиб чиқиши билан боради.

Поликонденсатланиш реакциясининг хусусиятлари қуйидагилардан иборат:

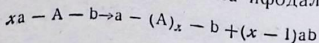
1) полимер звеносининг элементар таркиби бошланғич мономернинг таркибидан фарқланади;

2) полимер молекуласидаги мономер звенolari ўзаро ковалент ёки семиполяр боғ орқали боғланади;

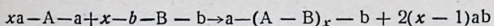
3) реакция натижасида ҳар хил узунликка эга бўлган полимер занжирлари ҳосил бўлади, яъни маҳсулот полидисперс бўлади;

4) поликонденсатланиш — босқичли процессдир.

Бир хил мономерлар иштирок этадиган поликонденсатланиш процесси гомополиконденсатланиш дейилади. Бу реакция умумий кўринишда қуйидаги схема бўйича ифодаланади:



бу ерда а ва б—функционал группалар. Ҳар хил молекулалар иштирок этадиган поликонденсатланиш процесси сополиконденсатланиш дейилади. Бу реакциянинг схемаси қуйидагича ифодаланади:



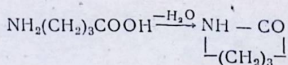
Поликонденсатланишда ҳосил бўлган маҳсулотнинг хоссаси мономернинг функционаллиги билан, яъни реакцияга мойиллиги юқори бўлган функционал группалар сони билан ифодаланади. Поликонденсатланиш реакциясини ҳар хил синфга мойил бўлган ҳам карбозанжирли ва ҳам гетерозанжирли полимерларни синтез қилиш учун қўллаш мумкин.

Бифункционал бирикмаларнинг поликонденсатланиши натижа-сида чизиқли полимерлар ҳосил бўлади. Мономернинг функцио-нал группаси иккитадан ортиқ бўлса, у ҳолда тармоқланган ва фазовий тузилишга эга бўлган полимерлар ҳосил бўлади. Реак-циянинг тўла бориши билан макромолекуладағи функционал группалар сони ҳам ортиб боради. Тола ҳосил қилувчи полимер-лар олишда асосан бифункционал бирикмалар катта аҳамиятга эга.

Функционал группанинг табиати ва ҳосил бўлган полимернинг тузилишига кўра поликонденсатланиш реакциясида ҳар хил синф-га мансуб бўлган реакцияларни кўриш мумкин: полиэтерифика-циялаш, полиангидридланиш, полиамидлаш ва ҳ. к.

13 ва 14-жадвалларда поликонденсатланиш натижасида ҳосил бўладиган турли бирикмаларга мисоллар келтирилган.

Мономерлар функционал группаларининг ўзаро таъсири нати-жасида циклик тузилган қуйи молекуляр бирикмалар ёки поли-мер ҳосил бўлиши мумкин. Масалан, γ -аминомой кислота лактам ҳосил қилгани сабабли у поликонденсатланишга мойил эмас:



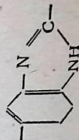
13- жадвал

Гомополиконденсациялашда ҳосил бўладиган турли бирикмалар функционал группалар табиатига боғлиқлиги

| Биринчи функ-ционал группа (а) | Иккинчи функ-ционал группа (б) | Дастлабки модда | Ҳосил бўлган бирикманин тур |
|--------------------------------|--------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| H | H | Углеводород | Полиуглеводород |
| H | Cl | Галоген ҳосилалари | — " — |
| Br | Br | Дигалоген ҳосилалари | — " — |
| OH | HO | Кўп атомли спирт | Одий полиэфир |
| OH | HOOC | Оксикислота | Мураккаб полиэфир |
| OH | ROOC | Оксикислота эфери | — " — |
| NH ₂ | HOOC | Аминокислота | Полиамид |
| NH ₂ | ROOC | Аминокислота эфери | — " — |
| NH ₂ | ClOC | Аминокислота хлорангид-риди | — " — |

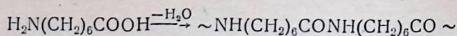
Сополконденсациялашда ҳосил бўладиган функционал группалар ва бирикмаларнинг типлари

| Биринчи функционал группа (а) | 2 | 3 | 4 | 5 | Звенолар орасидаги боғ |
|------------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------|--|--|--|
| 1. | (а) группаси бўлган бирикмалар | Иккинчи функционал группа (б) | (б) группаси бўлган бирикмалар | Ҳосил бўлган бирикманинг тип | |
| ОН ОН | Қўп атомли спирт | HOOC ROOC | Поликарбонат кислота Поликарбонат кислота эфери | Мураккаб полиэфир | -COO- -COO- |
| ОН | — | ClOC | Поликарбонат кислота хлорангидриди | — | -COO- |
| ОН ОН ОН | Қўп атомли фенол Қўп атомли спирт | ClOC HO Cl | Қўп атомли спирт Дихлоралкан | — | -COO- -O- -O- |
| Cl | Дихлоралкан | NaOOC | Дикарбонат кислота тузи | Мураккаб полиэфир | -COO- |
| ОН NH ₂ | Қўп атомли спирт Полиамин | O=C O=C | Диальдегид | Полиацетал Шифово асоси | -O-CH-O- -N-CH- -N-CR- -CO-NH |
| NH ₂ NH ₂ | Гидразин Полиамин | O=C HOOC | Поликарбон кислота Поликарбон кислота эфери | Полиамин Полиамид | -CO-NH -CO-NH |
| NH ₂ | — | ROOC | Поликарбон кислота хлорангидриди | — | -CO-NH |
| NH ₂ | — | ClOC | Карбонат кислота дихлорангидрид | Полуретан | -CO-NH -N-CO-O- |
| NH ₂ | — | Cl | Формальдегид | — | -CH ₂ -NHCO-NH- |
| NH ₂ NH ₂ | Мочевина | O=C | Дикарбонат кислота эфери | Полиамид (мочвиноформальдегид смоласи) | |
| NH ₂ | Тетрамин | ROOC | | Полибензимидазол | |



| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|--|---------------------------------------|--------------------------|--|---|---|
| $\begin{matrix} \text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2 \\ \\ \text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2 \end{matrix}$ | Гидразин Дигидразид ёки дигидразин | HOOC-CH ₂ -CO | Дикарбонат кислота Тетракетон | Полиаминотриазол | |
| NH ₂ | Диамин | HOOC | Тетракарбонат кислота | Полиимид | |
| $\left. \begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{OH} \end{matrix} \right\}$ NH_2-NH_2 | Бис-о-аминофенол Дигидразид | HOOC OSH | Дикарбонат кислота Днальдегид ёки дикетон Дикарбонат кислота | Полибензоксазол Полигидразон Полигидразид Полиоксадиазол Полибензатриазол | |
| $\left. \begin{matrix} \text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2 \\ \text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2 \\ \text{NH}_2 \end{matrix} \right\}$ SH | Гидразин Бис-о-аминогнитофенол | HOOC HOOC HOOC | --- | --- | |

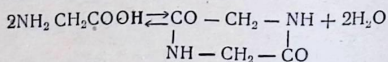
ε-Аминоэнант кислота чизикли полимер ҳосил қилади:



Функционал группалар орасидаги масофанинг узайиши макромолекулалар ҳосил қилиш эҳтимоллигини вужудга келтиради. Кучланишга эга бўлмаган (яъни барқарор) беш ва олти аъзоли цикллар ҳосил қилувчи реакцияларнинг асосий йўналиши циклланишдир.

175-мисол. Глицин (аминосирка кислота) оддий шароитларда поликонденсатланиш хусусиятига эга эмас. Бу ҳодисанинг сабабини тушунтириш.

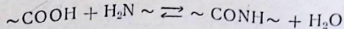
Ечиш. Икки молекула глициннинг ўзаро таъсирлашувидан олти аъзоли дикетопиперазин цикли ҳосил бўлади:



Синтезнинг оддий шароитларида полимер ҳосил бўлмайди.

Бошланғич модданинг тузилишига ва реакция қандай усулда олиб борилишига кўра поликонденсатланиш процесси икки вариантда боради: мувозанатдаги ва мувозанатсиз поликонденсатланиш.

Мувозанатли поликонденсатланиш деб полимер синтез қилишнинг шундай процессига айтиладики, у катта қийматга эга бўлмаган тезлик константаси ва процесснинг қайтарлиги билан характерланади. Поликонденсатланиш кўп босқичли процесс бўлиб, унинг ҳар бир босқичи функционал группаларнинг ўзаро таъсир реакцияларининг элементар кўринишидир. Полимер занжирининг ўсиши билан молекула чеккаларидаги функционал группаларнинг реакция хусусияти ўзгармайди. Мувозанатли поликонденсатланиш процесси алмашилиш, синтезлаш ва деструкцияланиш реакцияларининг мураккаб системаси бўлиб, у мувозанатли поликонденсатланиш дейилади. Умуман поликонденсатланиш реакцияларининг умумий кўринишини функционал группаларнинг реакциялари каби ифодалаш мумкин, масалан:



Мувозанат константалари тегишлича қуйидагича ифодаланади:

$$K = \frac{[\text{CONH}][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{COOH}][\text{NH}_2]}$$

К нинг қиймати поликонденсатланишнинг ҳамма босқичларида ўзгармасдир, яъни полимерланиш даражасига боғлиқ эмас. Масалан, полиэтилентерефталатни 280°C даги синтезида $K = 4,9$ га, полигексаметиладипамидни 260°C даги синтезида эса $K = 305$ га тенг.

Поликонденсатланиш процессининг умумий тезлигини ҳар хил вақт оралигида реакция аралашмадан олинаётган намунадаги функционал группаларнинг сонини аниқлаш билан баҳолаш мумкин. Поликонденсатланиш натижасини реакциянинг тугалланиш даражаси p билан ифодалаб, унинг қиймати намуна олинган

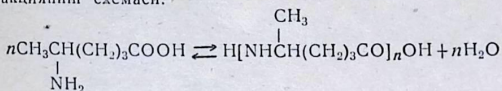
вақтдаги реакцияга киришиб бўлган функционал группа улуши орқали аниқланади.

N_o —бир хил кўринишдаги функционал группаларнинг дастлабки сони, N_t —намуна олинган пайтдаги реакцияга киришмаган группалар сони бўлса, у ҳолда

$$p = \frac{N_o - N_t}{N_o} \quad (\text{II.37})$$

176-мисол. δ -аминокапрон кислотанинг поликонденсатланиш реакциясида бошланғич карбоксил группаларнинг сони $N_o = 8,5 \cdot 10^{-3}$ г-экв/г ва охириги $N_t = 2,4 \cdot 10^{-4}$ г-экв/г га тенг. Бу реакциянинг тугалланиш даражасини ёзинг.

Ечиш. Реакциянинг схемаси:



(II.37) тенглама бўйича $p = 0,971$.

Максимал молекуляр массага эга бўлган полимерлар олиш учун мономерларни жуда аниқ эквивалент миқдорда олиш керак. Суполиконденсатланишда бир мономернинг ҳар бир функционал группаси иккинчи мономернинг икки функционал группасининг бири билан реакцияга киришиши мумкин. Масалан, диамин ва дикислота орасидаги реакция тезлигини қуйидаги тенглама билан ифодалаш мумкин:

$$-\frac{dC}{dt} = K_n [\text{NH}_2] [\text{COOH}]^2 = C^3 K_n \quad (\text{II.38})$$

бунда C —реакцияга киришувчи группалар концентрацияси; K_n —реакциянинг тезлик константаси.

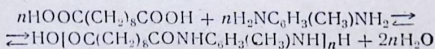
$t = 0$ ва $C = C_0$ да интеграллангандан сўнг

$$2K_n t = \frac{1}{C^2} - \frac{1}{C_0^2} \quad (\text{II.39})$$

келиб чиқади.

177-мисол. Себацин кислота (мол. мас. 202) ва 2,4-толуилендиамин (мол. мас. 122) нинг (1 моль себацин кислотага 1 моль 2,4-толуилендиамин) поликонденсатланиш реакциясида 40 мин. даи сўнг 260°C да карбоксил группанинг концентрацияси $N_t = 1,7 \cdot 10^{-4}$ г-экв/г ни ташкил қилса, поликонденсатланиш реакциясининг тезлик константасини ҳисобланг.

Ечиш. Реакция схемаси қуйидагича:

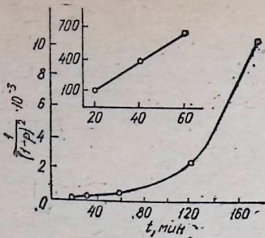


Реакцияда 2 моль мономер иштирок этади деб, бошланғич аралашмадаги карбоксил группаларнинг дастлабки концентрациясини ҳисоблаймиз:

$$C_0 = \frac{2}{202 + 122} = 6,1 \cdot 10^{-3} \text{ г-экв/г}$$

(II.39) тенгламага кўра реакциянинг тезлик константасини топамиз:

$$K_n = \left[\frac{1}{(1,7 \cdot 10^{-4})^2} - \frac{1}{(6,1 \cdot 10^{-3})^2} \right] \frac{1}{2 \cdot 40} = 4,2 \cdot 10^5$$



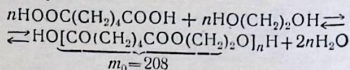
35-расм. $1/(1-p)^2$ нинг поликонденсатланиш муддатига боғлиқлик графиги.

маълум вақт оралиғида қуйидаги тугалланиш даражасининг қийматлари олинган:

| | | | | | |
|-------------------------------|------|------|------|------|-------|
| t, мин | 20 | 40 | 60 | 120 | 180 |
| p | 0,90 | 0,95 | 0,96 | 0,98 | 0,99 |
| $\frac{1}{(1-p)^2}$ | 100 | 400 | 625 | 2500 | 10000 |

Ечиш. Агар (II. 40) тенгламага мувофиқ K_n реакцияга киришётган молекулаларнинг ўлчами ўзгариши билан ўзгармаса, у ҳолда $1/(1-p)^2 = f(t)$ боғлиқлик графиги тўғри чиқиқли бўлиши керак. Олдиндан $1/(1-p)^2$ ни ҳисоблаб бу боғлиқлик графигини тузамиз (35-расм). Графикдан кўриниб турибдики, тўғри чиқиқли боғланишни фақатгина реакциянинг тугалланиш даражаси унча катта бўлмаганда кузатиш мумкин.

Реакция схемаси қуйидагича:



$$C_0 = \frac{2}{208} = 0,96 \cdot 10^{-2} \text{ г-экв/г}$$

$t = 40$ мин бўлганда K_n ни (II. 40) тенглама бўйича ҳисоблаймиз

$$K_n = \frac{400 - 1}{2 \cdot 40 \cdot (0,96 \cdot 10^{-2})^2} = 5,4 \cdot 10^4$$

Поликонденсатланиш процессининг умумий тезлигини қуйида келтирилган тенглама билан ҳам ифодалаш мумкин:

$$v = K_n \left[(1-p)^2 - \frac{pa}{K} \right] \quad (\text{II. 41})$$

бунда K_n — поликонденсатланиш реакциясининг тезлик константаси; $P-t$ вақт ичида реакцияга киришган мономер функционал группасининг улуши; $a-t$ вақт ичида ҳосил бўлган қўшимча қуйи молекуляр маҳсулот миқдори. K — поликонденсатланиш мувозанатининг константаси.

Поликонденсатланиш реакциясини полимер ҳосил қилиш томонига йўналтириш учун реакция сферасидаги қўшимча маҳсулот миқдори $K(1-p)^2/p$ дан кичик бўлиши керак.

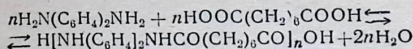
Системадан ҳосил бўлган сувни ажратиб олиниши билан системанинг ҳажми деярли ўзгармайди, яъни $C \approx C_0(1-p)$ деб қабул қилсак, у ҳолда қуйидагича тенглама келиб чиқади:

$$2K_n t C_0^2 = \frac{1}{(1-p)^2} - 1 \quad (\text{II. 40})$$

178-мисол. Адипин кислота ва этиленгликолнинг поликонденсатланиш реакциясининг тезлик константасини топинг ва унинг қиймати реакцияга киришётган моддалар молекуласининг ўсиб бориши билан ўзгариш-ўзи армаслигини аниқлаб. Моддалар реакцияга, эквивалент миқдорда олинган бўлиб

179-мисол. Бензидин ва пўкак кислотанинг 30 минут ичида конденсатланишида реакцияга киришган карбоксил группанинг улуши 0,84; системадаги сувнинг миқдори $0,1 \cdot 10^{-2}$ моль/(г·мин); $K_n = 400$; $v = 1,3 \cdot 10^{-2}$ моль/(г·мин) ни ташкил этади. Поликонденсатланиш \rightleftharpoons гидролиз поликонденсатланиш мувозанати константасини аниқланг.

Ечиш. Реакция схемаси қуйидагича .



$$K = \frac{p a K_n}{K_n(1-p)^2 - v} = \frac{0,84 \cdot 0,1 \cdot 10^{-2} \cdot 400}{400 \cdot (1-0,84)^2 - 1,3 \cdot 10^{-2}} = 33 \cdot 10^{-3}$$

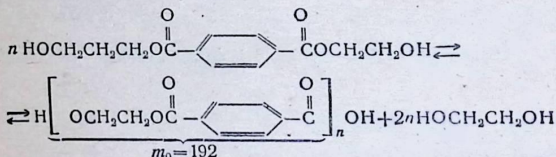
Поликонденсатланиш маҳсулотининг ўртача полимерланиш даражаси қўшимча маҳсулотга боғлиқ, у эса ўз навбатида поликонденсатланиш мувозанатининг тенгламасига нисбатан ўзгариб боради:

$$\bar{P} = \sqrt{\frac{K}{n_a}} \quad (\text{II. 42})$$

бу ерда n_a —поликонденсатланишда ажралган қуйи молекуляр маҳсулотнинг моль улуши.

180-мисол. Диэтиленгликолтерефталатнинг поликонденсатланиш реакцияси натижасида молекуляр массаси 20000 га тенг бўлган полимер олишда мумкин бўлган гликол қолдигининг миқдорини (оғ. % да) топинг; $K = 4,9$ га тенг.

Ечиш. Реакция схемаси қуйидагича:



$$\bar{P} = \frac{20000}{192} = 104$$

(II. 42) тенглама бўйича n_a ни топамиз:

$$n_a = \frac{K}{\bar{P}^2} = \frac{4,9}{104^2} = 4,5 \cdot 10^{-4} \text{ моль/моль}$$

ёки

$$x = \frac{4,5 \cdot 10^{-4} \cdot 62 \cdot 100}{192} = 0,008 \text{ оғ. \%}$$

181-мисол. 4-амино-2-хлорэтиленбензолнинг поликонденсатланишидан олинган полимернинг ўртача ададий ва ўртача вазний молекуляр массасини ҳисобланг; реакциянинг тугалланиш даражаси 99,35% ни ташкил этади. Реакция маҳсулотининг полидисперлигини баҳоланг.

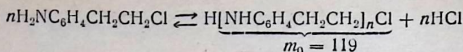
Ечиш.

$$\bar{P}_n = \frac{1}{1-p}; \quad \bar{P}_w = \frac{1+p}{1-p} \quad (\text{II. 43})$$

$$\bar{M}_n = \frac{m_0}{1-p}; \quad \bar{M}_w = \frac{m_0(1+p)}{1-p} \quad (\text{II. 44})$$

осонликча кўрсатиш мумкин. Бунда p —реакциянинг тугалланиш даражаси.

m_0 - мономер звеносининг молекуляр массаси. Реакция схемаси куйидагича:



$$\bar{M}_n = \frac{119}{1 - 0,9935} = 1,83 \cdot 10^4$$

$$\bar{M}_w = \frac{119(1 + 0,9935)}{1 - 0,9935} = 3,65 \cdot 10^4$$

(I. 87) тенгламасига биноан:

$$U = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} - 1 = 1,0$$

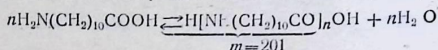
Агар N_0 бир кўринишдаги бошланғич функционал группаларнинг сони бўлса, у ҳолда поликонденсатланиш реакциясининг тугалланиш даражасини қуйидагича кўрсатиш мумкин:

$$p = \frac{N_0 K_n t}{2 + N_0 K_n t} \quad (\text{II. 45})$$

182-мисол. Аминоудекан кислотанинг 265°C да 30 мин ичида поликонденсатланиш реакциясининг тугалланиш даражасини ҳисобланг.

$$K_n = 436 \text{ га тенг.}$$

Ечиш. Поликонденсатланиш реакциясининг схемаси қуйидагича:



$$N_0 = \frac{1}{201} = 0,002 \text{ г-экв/г}$$

(II. 45) тенглама бўйича p ни топамиз:

$$p = \frac{0,002 \cdot 436 \cdot 30}{2 + 0,002 \cdot 436 \cdot 30} = 0,929$$

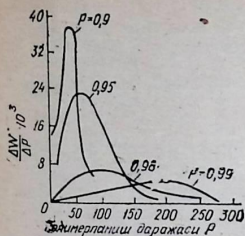
Чизиқли бифункционал бирикмаларнинг поликонденсатланиш маҳсулотларининг фракция таркибини тахминан ҳисоблаш учун Флори тенгламасидан фойдаланиш мумкин:

$$W_p = \bar{P}_p (\bar{p} - 1) (1 - p)^2 \quad (\text{II. 46})$$

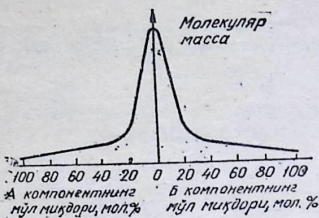
бунда W_p — полимерланиш даражаси \bar{P} бўлган полимер фракциясининг вазний улуши.

Реакциянинг ҳар хил тугалланиш даражасига қараб поликонденсатланиш маҳсулотининг полидисперслигини характерловчи молекуляр масса бўйича тақсимланиш дифференциал эгри чизиқлари 36-расмда келтирилган. Дастлабки мономернинг полимерга айланиш даражасининг ортиб бориши билан полидисперслик даражаси ҳам ортиб борар экан.

Лекин, поликонденсатланиш мувозанатини қарор топтирадиган реакциялар натижасида, кўп ҳолларда полимерларнинг молекуляр массаси бўйича тақсимланиши (ММТ) ҳам мономерлар-



36- расм Поликонденсатланиш реакциясининг ҳар хил тугалланиш даражасига кўра Флори тенгламаси бўйича ҳисобланган полимернинг молекуляр масса бўйича тақсимланишининг дифференциал графиги.

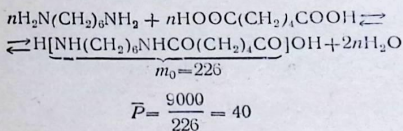


37- расм. Компонентлардан бирининг ортиқлиги натижасида полимер молекуляр массасининг ўзгариши.

нинг полимерга айланиш даражасининг катта бўлишига қарамай, анча кичик қиймат U билан характерланади ($U < 2$).

183-мисол. Молекуляр массаси 9000 бўлган полигексаметиленалипамид реакциясининг тугалланиш даражаси $p=0,9$ ва $0,99$ бўлгандаги фракцияларини ҳисобланг.

Бу полимерни синтезлаш реакциясининг схемаси қуйидагича:



(11.46) тенгламадан W_p ни ҳисоблаймиз:

$$a) W_p = 40 \cdot 0,9^{40-1} (1-0,9)^2 = 0,065$$

$$b) W_p = 40 \cdot 0,99^{40-1} (1-0,99)^2 = 0,0034$$

Шундай қилиб, реакция охираб бориши билан молекуляр массаси 9000 бўлган полимернинг фракцияси камайиб боради.

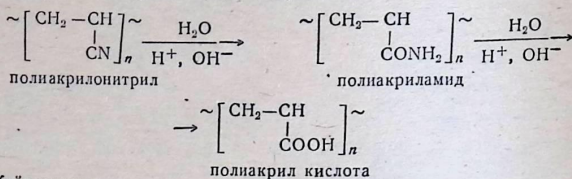
Реакцияга киришаётган аралашмадаги функционал группалардан бирининг кўпайиши билан полимернинг молекуляр массаси камайиб боради (37-расм).

Поликонденсатланиш ва сополиконденсатланиш процесслари ни суюқланмада, агар полимер ва мономерлар полимернинг эриш температурасига етарлича турғун бўлса, эритмада, қаттиқ фазада, шунингдек, ўзаро аралашмайдиган суюқликлар чегарасида (аралашмайдиган суюқликлар, суюқлик—қаттиқ модда ва ҳ. к.) олиб бориш мумкин.

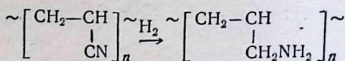
ПОЛИМЕРАНАЛОГИК ЎЗГАРИШЛАР

Полимерларнинг полимерланиш даражасини ўзгартирмай ундаги бир функционал группани бошқасига айлантирадиган реакцияларга полимераналогик ўзгаришлар дейилади.

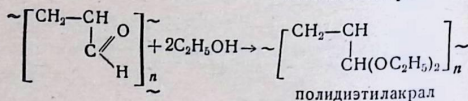
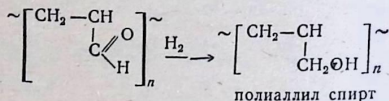
184-мисол. Полиакрилонитрилдаги нитрил группалар полимераналогик ўзгаришларга катта ёрдам беради. Совунланиш:



Қайтарилиш:



185-мисол. Турли полимераналогик ўзгаришлар учун энг қулай объект полиакролеиндир.



Юқори молекуляр бирикмалардаги ён ўринбосарлар айнан шу радикалларга хос бўлган барча реакция ва ўзгаришларга учрайди.

МУСТАҚИЛ ИШЛАШ УЧУН САВОЛ ВА МИСОЛЛАР

186. Акрилонитрил ва винилфториднинг массадаги полимерланишида полимерга айланиш даражаси 4 — 6% бўлиб, дастлабки аралашма ва олинган полимернинг таркиби қуйидагича:

| Мономерлар аралашмасининг таркиби, мол % | | | | | | | | |
|--|------|------|------|------|------|------|------|--|
| акрилонитрил | 5 | 10 | 20 | 30 | 50 | 70 | 80 | |
| винилфторид | 95 | 90 | 80 | 70 | 50 | 30 | 20 | |
| Сополимернинг таркиби, мол % | | | | | | | | |
| акрилонитрил | 71,6 | 84,8 | 92,0 | 97,3 | 97,8 | 99,1 | 99,4 | |
| винилфторид | 28,4 | 15,2 | 8,0 | 2,7 | 2,2 | 0,9 | 0,6 | |

Акрилонитрил ва винилфториднинг массада полимерланишида сополимерланиш константаларини ҳисобланг.

187. Полимерга айланиш даражаси 3 — 8% ва дастлабки аралашма ҳамда сополимернинг таркиби қуйидагича бўлганда ви-

винилфторид ва акрил кислотанинг эритмадаги сополимерланиш константасини ҳисобланг.

| Мономерлар аралашмасининг таркиби, мол % | | | | | | | |
|--|------|------|------|------|------|------|--|
| винилфторид | 10,2 | 28,1 | 31,0 | 49,6 | 70,3 | 80,2 | |
| акрил кислота | 89,8 | 71,9 | 69,0 | 50,4 | 29,7 | 19,8 | |
| Сополимернинг таркиби, мол% | | | | | | | |
| винилфторид | 9,7 | 21,5 | 22,3 | 30,0 | 47,9 | 56,4 | |
| акрил кислота | 90,3 | 78,5 | 77,7 | 70,0 | 52,1 | 43,6 | |

188. Полимерга айланиш даражаси 5% ва дастлабки мономерлар аралашмаси ҳамда сополимернинг таркиби қуйидагича бўлганда винилфторид ва винилхлориднинг сополимерланиш константасини ҳисобланг.

| Мономерлар аралашмасининг таркиби, мол % | | | | | | | | | |
|--|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| винилфторид | 90 | 80 | 70 | 60 | 50 | 40 | 30 | 20 | 10 |
| винилхлорид | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 | 80 | 90 |
| Сополимер таркиби, мол % | | | | | | | | | |
| винилфторид | 77,5 | 59,0 | 55,5 | 34,4 | 25,5 | 18,5 | 12,5 | 7,4 | 3,4 |
| винилхлорид | 22,5 | 41,0 | 44,5 | 65,6 | 74,5 | 81,5 | 87,5 | 92,6 | 96,6 |

189. 188-мисолда берилганларга асосланиб винилфторид учун Q ва e ни ҳисобланг; винилхлорид учун Q_1 ва e_1 ни справочник жадваллардан олинади.

190. Полимерга айланиш даражаси ~4% бўлганда олинган сополимер таркибида фтор қуйидаги миқдорларда бўлган:

| Мономерлар аралашмасининг таркиби, мол. улушида | | | | | | | | | |
|---|------|-----|-----|-----|-----|------|------|------|--|
| винилфторид | 0,2 | 0,3 | 0,4 | 0,5 | 0,6 | 0,7 | 0,8 | 0,9 | |
| винилацетат | 0,8 | 0,7 | 0,6 | 0,5 | 0,4 | 0,3 | 0,2 | 0,1 | |
| Сополимердаги фторнинг миқдори, % | | | | | | | | | |
| | 1,72 | 2,8 | 3,2 | 4,1 | 6,6 | 10,6 | 14,2 | 18,5 | |

Винилфторид ва винилацетатнинг сополимерланиш даражасини ҳисобланг.

191. Поли- ϵ -капрамиддаги азот миқдорини назарий жиҳатдан ҳисобланг.

192. Поли- ϵ -капрамид, поливинил спирт, полиакролеин, поливинилпирролидонда кислород миқдорини назарий жиҳатдан ҳисобланг.

193. Политетрафторэтилендаги фторни назарий жиҳатдан ҳисобланг.

194. Полиакриламид, полиакрилонитрил, поливинилметиламиндаги азотни назарий жиҳатдан ҳисобланг.

195. Поливинилацетатдаги боғланган сирка кислотани назарий жиҳатдан ҳисобланг.

196. Полиакриламиддаги амид группасини назарий жиҳатдан ҳисобланг.

197. Метилакрилат ва n -бромстирол сополимеридаги мономерлар нисбатини аниқланг. Сополимерда 3,4% бром бор.

198. Акрилонитрил ва винилацетат сополимеридаги боғланган сирка кислота ва азотни ҳисобланг, сополимерда 72 оғ, % да акрилонитрил бор.

199. Полиакрилонитрилдаги 75% нитрил группаси амидгача гидролизланган бўлса, ундаги азотни ҳисобланг.

200. Метилакрилат ва винилиденхлорид сополимеридаги мономерлар звеносининг нисбатини ҳисобланг, ундаги хлорнинг миқдори 35%.

201. Полиакрилонитрилдаги 18% нитрил группаси карбоксилгача гидролизланган бўлса, полиакрилонитрилдаги азот миқдори ҳисобланг.

202. Акрилонитрил ва винилиденхлорид сополимерида 35% винилиденхлорид бўлса, бу сополимердаги хлор ва азотни ҳисобланг.

203. Акрилонитрил ва винилацетат сополимерида 96 оғ. % да акрилонитрил бўлса, бу сополимердаги боғланган сирқа кислотани ҳисобланг.

204. Акрилонитрил ва винилацетат сополимери таркибида 21,4% азот бор. Сополимердаги мономерлар нисбатини ҳисобланг.

205. Винилхлорид ва винилацетат сополимеридаги винилхлорид 50 моль % бўлса, бу сополимердаги хлорни ҳисобланг.

206. Аминоундекан кислотанинг поликонденсатланиш реакциясини ёзинг ва реакциянинг тугалланиш даражасини ҳисобланг. Полимернинг молекуляр массаси 28000 га тенг.

207. Глутар кислота ва гексаметилендиаминнинг поликонденсатланиш реакциясининг тугалланиш даражасини топинг. Олинган полимернинг молекуляр массаси 14800 га тенг.

208. Азелаин кислота ва гексаметилендиаминнинг поликонденсатланишида олинган маҳсулотнинг полимерланиш даражаси ва молекуляр массасини аниқланг. Реакциянинг тугалланиш даражаси 99,16%.

209. Пимелин кислота ва бутандиол-1,4 нинг поликонденсатланиш реакциясини ёзинг; полимернинг полимерланиш даражаси ва молекуляр массасини ҳисобланг. Реакциянинг тугалланиш даражаси 99,5%.

210. Дастлабки аралашма 42 оғ. % акрилонитрил ва 58 оғ. % метилметакрилатдан иборат бўлса, сополимердаги мономерлар нисбатини ва ундаги азотни ҳисобланг.

211. Дастлабки аралашма 68 оғ. % акрилонитрил ва 32 оғ. % бутадендан иборат бўлса, сополимердаги мономерлар нисбати ва ундаги азотни ҳисобланг.

212. Сополимер таркиби 45% метилметакрилат ва 55% м-бромстиролдан иборат бўлса, дастлабки мономерлар аралашма-сидаги мономерлар нисбатини ҳисобланг.

213. Дастлабки аралашма 85% стирол ва 15% винилпиридиндан иборат бўлса, сополимердаги мономерлар нисбати ва азотни ҳисобланг.

214. Сополимер таркибида 36% винилацетат ва 64% винилбромид бўлса, дастлабки аралашмадаги мономерлар нисбатини ҳисобланг.

215. Дастлабки аралашма 66% акрилонитрил ва 34% метакролеиндан иборат бўлса, сополимердаги мономерлар нисбатини ҳисобланг.

216. Сополимерда 74 оғ. % винилиденхлорид ва 26 оғ. % ви-

нилацетат бўлса, дастлабки аралашмадаги мономерлар нисбатини ва ундаги азотни ҳисобланг.

217. Дастлабки аралашма 60 оғ. % акрилонитрил ва 40 оғ. % метилвинилкетондан иборат бўлса, сополимердаги мономерлар нисбатини ва ундаги азотни ҳисобланг.

218. Сополимерда 83 оғ. % стирол ва 17 оғ. % винилпиридин бўлса, дастлабки аралашмадаги мономерлар нисбатини ҳисобланг.

219. Азобисизомой кислота динитрилининг самарадорлигини ҳисобланг. Реакциянинг 10 минути давомида $3,5 \cdot 10^{-3}$ моль инициатор парчаланган ва $2,7 \cdot 10^{-3}$ моль полимер ҳосил бўлган.

220. Стиролнинг полимерланиш реакциясида бензол пероксид инициаторининг самарадорлиги 0,57 ни ташкил этиб, 25 минутдан кейин $4,5 \cdot 10^{-3}$ моль инициатор парчаланган. Занжирнинг узиллиши асосан диспропорцияланиш натижасида боради. Ҳосил бўлган полистиролнинг моллар миқдорини ҳисобланг.

221. 30 минутда 80°C температурада $5 \cdot 10^{-3}$ моль инициатор парчаланиб $2,4 \cdot 10^{-3}$ моль поливинилацетат ҳосил бўлган. Азобисизомой кислота динитрили инициаторининг самарадорлигини ҳисобланг.

222. Азобисизомой кислотанинг динитрил эфири 20 минутдан сўнг $4 \cdot 10^{-4}$ радикал ҳосил қилгани маълум бўлса, унинг самарадорлиги f шу шароитларда 0,42 бўлса, полиакрилонитрилнинг моллар миқдорини ҳисобланг.

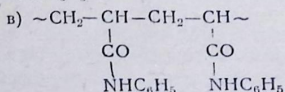
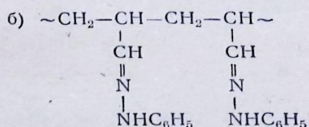
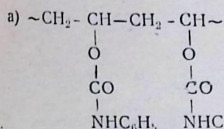
223. 110°C да 1 соатдан сўнг $7 \cdot 10^{-3}$ моль радикал ва $1,6 \cdot 10^{-3}$ моль полиметилметакрилат ҳосил бўлган бўлса, ди-*трет*-бутил пероксид инициаторининг самарадорлигини ҳисобланг.

224. Полимерга айланиш даражаси 4% бўлганда винилацетат ва винилбромид сополимерида 54% боғланган сирка кислота бўлса, дастлабки аралашмадаги мономерлар миқдорини ҳисобланг.

225. Полимерга айланиш даражаси 4%, акрилонитрил ва винилиденхлорид сополимеридаги хлорнинг миқдори 32% бўлса, дастлабки аралашмадаги мономерлар миқдорини ҳисобланг.

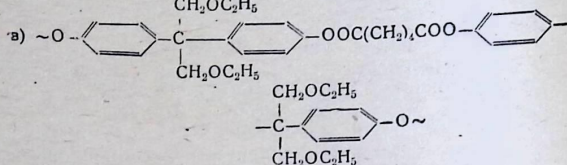
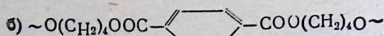
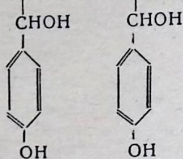
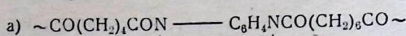
226. Полимераналогик ўзгаришларга асосланиб полиакрилонитридан акрилонитрил ва акроленоксим статистик сополимерининг олиниш схемасини ёзинг.

227. Қуйидаги полимерларнинг олиниш схемасини кўрсатинг:

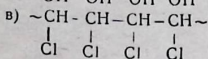
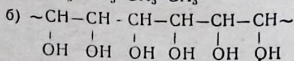
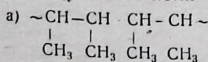


228. Поливинилхлориднинг полимераналогик ўзгаришларига асосланиб, винилхлорид ва *n*-стиролсульфокислотанинг статистик сополимерини олиш схемасини тавсия этинг.

229. Қуйидаги полимерларнинг олиниш схемаларини ёзинг:



230. Қуйидаги полимерларни синтез қилиш схемасини ёзинг.



231. Полипропилендан полиметилакрилат олиш учун полимер аналогик ўзгаришлар схемасини ёзинг.

232. Полипропилен толасига катион алмашиниш хусусиятини берувчи усулни ёзинг.

233. Поливинилацетатнинг полимераналогик ўзгаришлар орқали поливинилхлоридга айланиш схемасини ёзинг.

234. Полиакрилонитрил толаларга анион алмашиниш хусусиятини берувчи усулни таклиф этинг.

235. Метилметакрилатни бензол ҳалқасида ^{14}C белгили бензол пероксид билан полимерланишида олинган полимернинг кучли гидролизланишидан фақатгина 5—7% ^{14}C ажратиб олиш мумкин. Дастлабки олинган полимердаги ^{14}C унинг молекуляр массаси билан таққосланганда полимернинг ҳар бир молекуласига ўрта ҳисобда инициаторнинг 1,27 бўлаги тўғри келади. Полимерланиш процессининг механизмини (ёки механизмларини) ёзинг ва занжир узилишларидаги реакцияларнинг нисбатини ҳисобланг.

236. Стиролнинг эркин радикалли полимерланиши натижасида атактик полимер ҳосил бўлади. Мана шу фактни ўсувчи занжир радикалига мономер звеноларининг бирикиши характери орқали тушунтиринг.

237. Полимер занжирини ҳосил қилиш азобисизомой кислота-нинг динитрили ёрдамида борса, полиоксиэтилен ва полистиролдан блоксополимер синтезлаш усулини тавсия этинг.

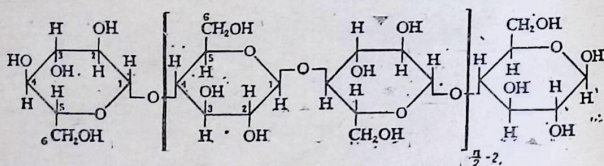
238. 2-хлорбутадиеннинг радикал полимерланишидан ҳосил бўлган маҳсулот — полихлоропрен аморф структурага эга бўлиб, унинг ишлатилиш температураси -40°C га тенг. Шу хусусиятларига асосланиб, полимерланишда звенолар фақат 1,4 вазиятда бирикади, дейиш мумкинми?

III боб

ЦЕЛЛЮЛОЗА ХИМИЯСИ

Целлюлоза — тола ҳосил қилувчи энг муҳим полимер; тўқимачилик материалларининг 70% дан кўпроғи целлюлозадан тайёрланади.

Целлюлозанинг элементар звеноси $C_6H_{10}O_5$ эмпирик формула билан ифодаланади. Ҳозирги пайтда целлюлозанинг структура формуласини қуйидагича ифодалаш мумкин:



бунда n — полимерланиш даражаси.

Целлюлоза макромолекуласи — поли (ангидро- β -D-глюкоза) — қуйидаги хусусиятлари билан характерланади:

1) элементар звенолар кўпинча „кресло“ конформациясига эга (C-конформация) пиран ҳалқаларидан иборат;

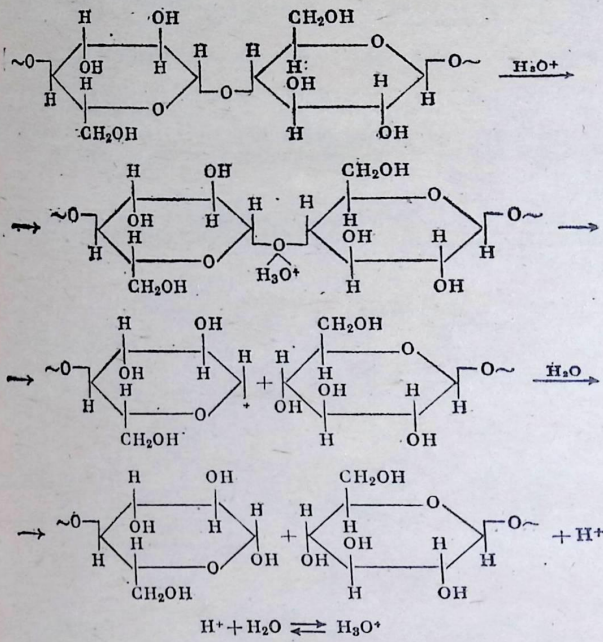
2) пиран ҳалқалар ўзаро, 1—4-глюкозид боғланиш деб аталувчи полуацетал боғ билан боғланган; целлюлоза макромолекуласининг битта чекка группаси тўртинчи углерод атомидаги гидроксил группа бўлиб, иккинчиси глюкозид гидроксидидир;

3) ҳар бир элементар звено учта гидроксил группага эга: биттаси бирламчи бўлиб олтинчи углерод атомига ва иккитаси иккиламчи бўлиб иккинчи ва учинчи углерод атомларига мансубдир.

Целлюлозанинг бундай тузилиш хусусиятларига кўра унинг ўзгаришларини уч йўл билан олиб бориш мумкин: а) глюкозид боғнинг узилиши билан боғлиқ деструкция; б) гидроксил группалар бўйича реакциялари; в) нуклеофиль алмашиниш. Ҳамма химиявий таъсирлар натижасида целлюлозада кўп ёки оз миқдорда деструкция процесслари бориб, унинг тезлиги макромолекулаларнинг жойланиш зичлигига боғлиқ бўлади.

ДЕСТРУКЦИЯЛАНИШ РЕАКЦИЯЛАРИ

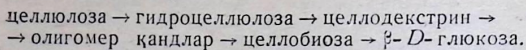
Гидролиз. Целлюлозани деструкциялашнинг вариантларидан бири гидролиз бўлиб, целлюлозанинг сув билан таъсирлашиб, оддий қандлар ҳосил қилишидир. Бунда звенолар орасидаги глюкозид боғлар узилиб, узилган жойларига сув молекуласи бирлашади. Гидролиз реакциясида водород иони катализатор бўлиб, у сувли муҳитда гидроксоний H_3O^+ иони кўринишида мавжуд бўлади. Гидролиз процессини қуйидаги схема билан кўрсатиш мумкин:



Гидроксоний иони глюкозид боғланишни қўзғатиб, унинг кучини камайтиради. Глюкозид боғланишдаги кислород „кўприкчаси“ узилиб, ҳосил бўлган карбоний иони турғун бўлмаганлиги сабабли сув билан реакцияга киришиб — OH группасини боғлаб протон ҳосил қилади. Протон сув билан бирикиб, яна гидроксоний ионини ҳосил қилади.

Целлюлоза макромолекулаларининг жойланиш зичлиги гидролизланиш процессига катта таъсир этиши сабабли эритмадаги целлюлоза тодалардаги целлюлозага қараганда катта тезлик

билан деструкцияланади. Целлюлозанинг гидролизланиши аста-секин содир бўлиб, β -D-глюкоза ҳосил қилади. Целлюлоза макромолекуласининг гидролитик парчаланиш жараёни қуйидаги схема бўйича боради:

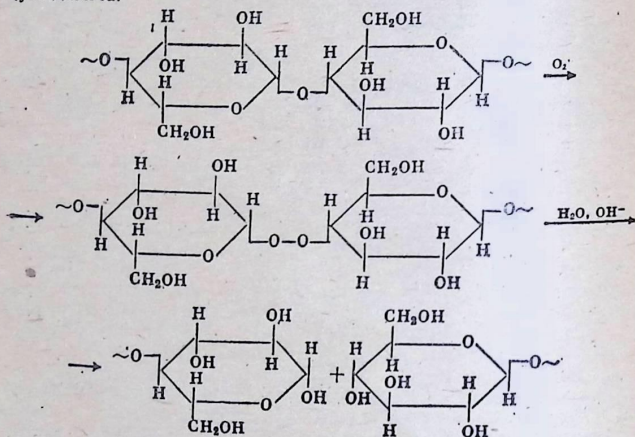


239- мисол. Целлюлоза сульфат ($\rho=1,838$) ва фосфат кислоталарда ($\rho=1,426$) эритилди. Ҳосил бўлган эритмалар 20°C да 3 соат давомида қолдирилди, сўнгра целлюлоза метил спирт билан қайта чўктирилди, ишқорнинг спиртли эритмаси билан нейтралланди, сув билан тоза бўлгунча ювилди ва қурилди. Биринчи ажратиб олинган маҳсулотнинг полимерланиш даражаси иккинчисига нисбатан 1,64 марта кам эканлиги аниқланди. Бундай натижани қандай тушунтириш мумкин?

Жавоб. Целлюлоза сульфат кислотада тезроқ гидролизланади.

Гидролиз натижасида целлюлозанинг молекуляр массаси камайиб, глюкозид гидроксиллар сонининг кўпайиши натижасида унинг қайтарилиш реакциясига бўлган хусусияти ортади. Гидроцеллюлоза дастлабки целлюлозадан фарқ қилиб, ишқорларда эриш хусусиятига эга.

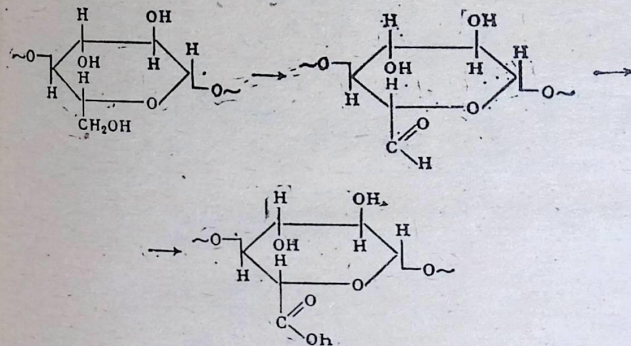
Оксидланиш. Оксидловчилар таъсирида, айниқса ишқорлар иштирокида (оксидланиш деструкцияси) глюкозид боғланиш тез узилади. Бу процесснинг содир бўлиши мумкин бўлган схемаси қуйидагича:



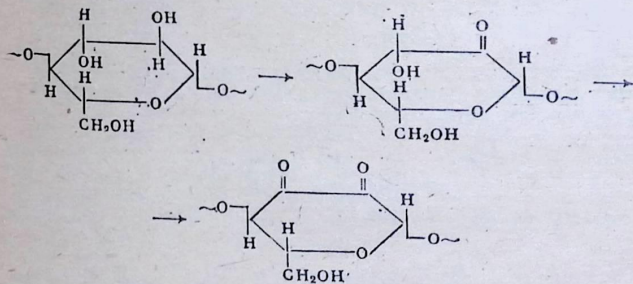
Кислород, глюкозид боғланишга таъсир этиб уни қўзғатади, натижада пероксид бирикмалар ҳосил қилади. Бу бирикмалар барқарор бўлмаганлиги сабабли осонгина парчаланиб, полимер занжирини узади. Ишқорий муҳитда целлюлозанинг оксидланиш жараёни очиқ радикал занжирли реакциядир.

Целлюлозанинг окидланиши натижасида фақатгина деструкцияланиш содир бўлмай, балки гидроксил группаларининг окидланиши ҳам кузатилади. Назарий жиҳатдан окидланиш жараёни бир неча йўл билан бориши мумкин:

1. Олтинчи углерод атомидаги бирламчи гидроксил группанинг дастлаб альдегид, сўнг карбоксил группагача окидланиши:

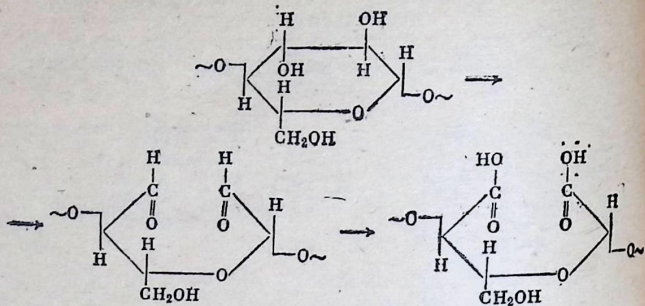


2. Иккинчи ва учинчи C-атомларидаги иккиламчи гидроксил группаларининг пиран ҳалқаси узилмасдан, битта ёки иккита карбонил группа ҳосил қилиб окидланиши:

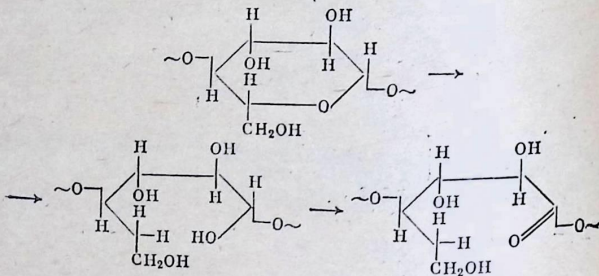


3. Иккиламчи ва учинчи C-атомларидаги иккиламчи гидроксил группаларининг окидланиши натижасида пиран ҳалқасининг узилиши билан диальдегидцеллюлоза ҳосил бўлади. Окидланиш

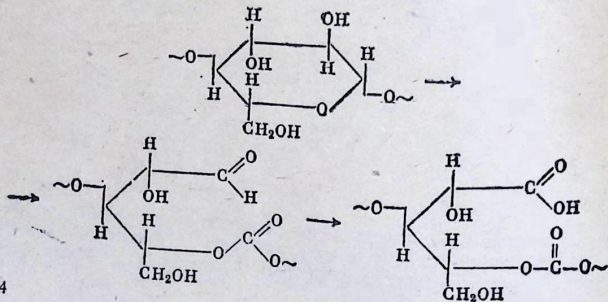
етарлича узоқ вақт ичида олиб оорилганда дикарбоксилцеллюлоза ҳам ҳосил бўлиши мумкин:



4. Пиран ҳалқанинг кислород кўприкчасидан узилиши ва биринчи С-атомининг оксидланиши:



5. Биринчи ва иккинчи С-атомлари орасида пиран ҳалқасининг узилиши билан биринчи С-атомида мураккаб эфир группасини ҳосил қилиши:



Целлюлозанинг оксидланиш маҳсулоти оксицеллюлоза деб аталади. Целлюлозанинг тўла оксидланиши натижасида карбонат ангидрид ва сув ҳосил бўлади.

Кўп ҳолларда ҳамма оксидланиш процесслари бир вақтда содир бўлади, лекин уларнинг тезликлари бир хил бўлмайди. Кейинги йилларда юқоридаги схемаларнинг бири билан таълаб оксидлаш усуллари ишлаб чиқарилган.

Целлюлозада кислороднинг назарий миқдори 49,38% га тенг бўлса, оксидланиш маҳсулотларида карбонил ва карбоксил группаларнинг пайдо бўлиши натижасида кислороднинг миқдори кўпаяди. Оксицеллюлозалар ишқорларда эриши билан дастлабки целлюлозадан фарқланади. Оксидланиш процесси нейтрал ёки кислотали муҳитда олиб борилганда, ишқорий муҳитда боришига нисбатан, кўп карбонил группали оксицеллюлоза олинади. Целлюлоза оксидловчилар таъсирига жуда сезгирдир. Амалда целлюлозанинг ҳамма турлари кам миқдорда карбонил ва карбоксил группаларга эга (15-жадвал).

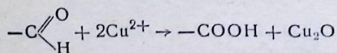
15-жадвал

Оқартирилган „стандартланган“ целлюлозаларнинг характеристикаси

| Целлюлоза турлари | Қайси процесда ишлатилади | Группалар миқдори, ммоль/г | | Полимерланиш даражаси |
|-------------------|---------------------------|----------------------------|--------|-----------------------|
| | | СО | СООН | |
| Пахта моминги | Ацетиллаш | 0,0050 | 0,0050 | 1720 |
| Сульфит целлюлоза | — | 0,0067 | 0,0162 | 1310 |
| | Вискоза толаси | 0,0124 | 0,0204 | 940 |
| Сульфат целлюлоза | Целлофан | 0,0109 | 0,0294 | 660 |
| | Вискоза корди | 0,0072 | 0,0148 | 820 |

Целлюлоза макромолекуласидаги карбонил ва карбоксил группалар этерификация реакцияларининг боришига ва олиндиган сувий толанинг сифатига катта таъсир этади. Турли целлюлоза препаратларидаги карбонил группаларнинг (альдегидлари ва кетонлар миқдори ҳар хил усуллар билан топилади, улардан бири карбонил группаларнинг қайтарилиш хусусиятига асосланган бўлиб (йод ва мис сонини аниқлаш), кўпинча альдегидлар группаси сонини топишга ҳамда бошқаси оксимлар ва фенолгидразонлар олишга асосланган бўлиб, карбонил группаларнинг умумий миқдорини топишга имкон беради. Уларнинг ўзаро айирмасидан кетонлар группаси сонини ҳисоблаш мумкин.

Мис сонини аниқлаш методи целлюлозанинг альдегид группаси билан мис оксиди бирикмаларининг ўзаро таъсирига асосланиб, қуйидаги тенглама билан ифодаланади:



100 г целлюлоза икки валентли мис оксиди билан ишқор эритмаси иштирокида ўзаро таъсирлашиб, ажралиб чиққан мис (I)-оксиднинг миқдори мис сони Z_{Cu} деб аталади ва граммларда ифодаланади.

Бу усулнинг бир қанча вариантлари мавжуд. Масса (Швальбе методи) ва ҳажм (Хеглунд методи) вариантлари кенг қўлланади; альдегид группалар фелинг суюқлиги билан оксидлашган асосланган*. Мис сони Z_{Cu} (Cu/100 г) қуйидаги формула бўйича ҳисобланади:

$$Z_{Cu} = \frac{g \cdot 100}{G} \quad (III.1)$$

бунда g — қайтарилган мис миқдори, G — целлюлоза массаси.
Бир қанча целлюлоза препаратларининг Швальбе методи бўйича топилган мис сонлари қуйида келтирилган:

| | |
|---|-----------|
| Бир оз оқартирилган каноп | 0,3 |
| Оқартирилган каноп | 1,9 |
| Бир оз оқартирилган рами | 0,2 |
| Оқартирилмаган пахта | 0,3 |
| Оқартирилмаган момиқ | 0,4 |
| Бир оз оқартирилмаган пахта | 0,6 |
| Оқартирилган пахта | 1,3 |
| Оқартирилмаган ёғоч целлюлозаси | 2,4 |
| Оқартирилган ёғоч целлюлозаси | 3,5 |
| Вискоза ипаги | 1,8 ÷ 3,5 |
| Мис-аммиакли ипак | 1,2 |
| Гидролизланган ацетат тола | 3,5 |

Мис сони аниқланаётганда реакция ишқорий муҳитда олиб борилади, бунда Cu^{2+} оксидланиш деструкциясининг катализатори бўлади. Шунинг учун ҳам оксидланиш процесси анализ пайтида давом эттириб, мис сонининг юқори натижаларини олишга имкон беради.

240-мисол. 2,7453 г абсолют қуруқ сульфат целлюлоза Швальбе методи билан фелинг суюқлигида ишланганда 0,0412 г электролитик мис ажралган. Целлюлозанинг мис сонини ҳисобланг.

Ечиш. Мис сонини (III. 1) формулага кўра ҳисоблаймиз:

$$Z_{Cu} = \frac{0,0412 \cdot 100}{2,7453} = 1,5$$

241-мисол. 3,2448 г бир оз оқартирилган пахта момиғида фелинг суюқлиги таъсир эттирилганда филтрат электролизидан 0,0184 г мис ажралган бўлса, мис сони ва альдегид группалар миқдорини ҳисобланг. Целлюлоза намлиги 8%.

Ечиш. Целлюлоза намлигини ҳисобга олиб, тузатиш киргизамиз ва мис сонини (III. 1) формула бўйича ҳисоблаймиз:

$$Z_{Cu} = \frac{0,0184 \cdot 100}{3,2448 \cdot 0,92} = 0,61$$

Бир альдегид группаси иккита мис атомини қайтаришини назарда тутиб, альдегидлар группасининг миқдорини ҳисоблаймиз:

$$X_{сно} = \frac{0,61}{2,63} = 0,005 \text{ моль/100 г} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ моль/г}$$

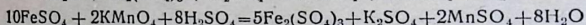
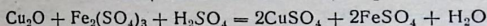
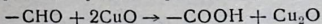
242-мисол. Хеглунд-Бертран усули билан мис сонини аниқлашда 1,0642 г целлюлоза фелинг суюқлиги билан ишланган. Ҳосил бўлган мис (I)-оксид те-

* Фелинг суюқлиги— сегнет тузи (K^+ ва Na^+ вино кислотадаги аралаш тузи) ва мис сульфатининг ишқорий эритмаси.

мир (III)-сульфат эритмасида эритилган ва ажралган темир (II)-сульфат 0,1 н. калий перманганат $KMnO_4$ эритмаси билан титрланган.

Ишланаётган намунани титрлашга 0,48 мл ва контрол намунани титрлашга 0,22 мл 0,1 н $KMnO_4$ эритмаси сарфланган (тузатиш коэффициенти $f=1,0022$) Целлюлозанинг альдегидлар группаси миқдорини ва мис сонини аниқлаш. Целлюлозанинг намлиги 5%.

Ечиш. Анализ жараёнида қуйидаги реакциялар боради:



Демак, мис сонини қуйидаги формула билан ҳисоблаш мумкин:

$$Z_{Cu} = \frac{(V - V_0) \cdot f \cdot 0,0063 \cdot 100}{g(1 - \omega)}$$

бунда V —ишлатилаётган намунани титрлашга сарфланган 0,1 н $KMnO_4$ эритмасининг ҳажми, мл

V_0 —контрол намунани титрлашга сарфланган 0,1 н $KMnO_4$ эритмасининг ҳажми, мл;

0,0063—1 мл 0,1 н $KMnO_4$ эритмасига тенг бўлган мис миқдори, г;

ω —целлюлозанинг намлиги, %;

f —0,1 н $KMnO_4$ эритмасининг тузатиш коэффициенти;

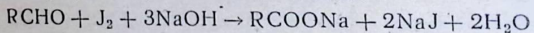
g —целлюлоза миқдори, г.

$$Z_{Cu} = \frac{(0,48 - 0,02) \cdot 1,0022 \cdot 0,0063 \cdot 10^2}{1,0642 \cdot 0,95} = 0,287$$

Альдегид группаларнинг миқдорини ҳисоблаймиз;

$$X_{CHO} = \frac{0,287}{2,63} \cdot 0,00227 \text{ моль/100 г} = 2,27 \cdot 10^{-5} \text{ моль/г}$$

Целлюлозанинг йод сонини аниқлаш ундаги альдегид группаларнинг ишқорий муҳитда йод таъсирида оксидланиб, карбоксил группалар ҳосил қилишига асосланган:



Йод сони деб, 0,1 н йод эритмасининг 1 г целлюлоза билан реакцияга киришиш учун кетадиган миллилитр сонига айтилади.

243-мисол. Намлиги 10% бўлган 3,4250 г сульфит целлюлозани титрлашга 1,25 мл 0,1 н йод эритмаси сарфланган бўлса (тузатиш коэффициенти $f=0,984$).

сульфат целлюлозадаги йод сони ва альдегид группалар миқдорини аниқлаш.

Ечиш. Целлюлозанинг намлигини ҳисобга олиб, йод сонини ҳисоблаймиз:

$$Z_1 = \frac{1,25 \cdot 0,984}{3,4250 \cdot (1 - 0,1)} = 0,40$$

1 моль альдегид группага 1 моль йод (2 г-экв) сарф бўлса, бу мисолда 1 г целлюлозага 0,40 мл 0,1 н йод эритмаси сарфланган. Шунга асосланиб, альдегид группалар миқдори қуйидагига тенг бўлади:

$$X = \frac{0,40 \cdot 10^{-4}}{2} = 0,20 \cdot 10^{-4} \text{ моль/г}$$

Демак, целлюлозанинг оксидланиш ва гидролитик парчаланиш даражаси ортиб бориши билан унинг йод ва мис сонлари ҳам ортиб борар экан.

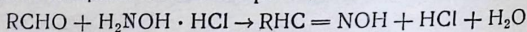
Гидролизловчи агентларнинг целлюлозага таъсир эта олиш хусусиятини характерлаш учун гидролиз сони Z_H аниқланади, бу

эса целлюлоза препаратини сульфат кислотанинг 5% ли эритмисида 2 соат қайнатишдан олдин ва кейин аниқланган мис солининг айирмасига тенг бўлади.

244-мисол. Пахта ва ёғоч целлюлозаси намуналари кислотали муҳитда қайнаган гидролизланган. Пахта ва ёғоч целлюлозаси намуналарини сульфат кислотанинг 5% ли эритмасида 2 соат қайнатишдан олдин ва кейин уларнинг мис солини пахта целлюлозаси учун 0,3 ва 2,4 ҳамда ёғоч целлюлозаси учун 0,6 ва 3,7 бўлса, гидролизловчи агентларнинг таъсир эта олиш хусусияти қайси целлюлозада кўпроқ.

Жавоб. Биринчи намуна учун $Z_n = 2,4 - 0,3 = 2,1$, иккинчиси учун $Z_n = 3,7 - 0,6 = 3,1$. Демак, гидролизловчи агентлар иккинчи намунага кўпроқ таъсир этади.

Оксидланган целлюлозадаги карбонил группаларнинг умумий миқдорини аниқлаш оксимлаш реакциясига асосланган:



Реакция натижасида ажралиб чиққан водород хлорид миқдори ёки оксимланган целлюлоза таркибидаги азот миқдорини топиб, целлюлоза таркибидаги карбонил группалар миқдорини ҳисоблаш мумкин.

245-мисол. Целлюлоза оксими таркибида 0,64% азот борлиги аниқланган бўлса оксидланган целлюлоза таркибидаги карбонил группаларнинг умумий миқдорини топинг.

Ечиш. Бир карбонил группани оксимлашда таркибида бир атом азот бўлган битта оксим группа ҳосил бўлади. Шунга асосланиб карбонил группалар миқдори қуйидагича бўлади:

$$\frac{0,64}{14 \cdot 100} = 0,45 \cdot 10^{-3} \text{ моль/г}$$

Карбоксил группаларни бевосита ишқор билан титрлаш (бу усул аниқ эмас, чунки анализ жараёнида оксидланиш процесси давом этиши мумкин) ёки кучсиз кислотали тузлар билан алмаштиниш реакцияси орқали аниқлаш мумкин. Оксидланган целлюлоза таркибидаги карбоксил группалар миқдори кислота соли билан характерланади, бу эса 1 г целлюлоза таркибидаги карбоксил группаларни нейтраллашга сарфланган ва миллиграммда ифодаланган КОН миқдори билан ўлчанади.

246-мисол. 5,4436 г целлюлозани титрлашда 3,4 мл 0,1 н КОН эритмаси ($f = 0,9945$) сарфланган. Целлюлозанинг кислота соли қанча?

Ечиш.

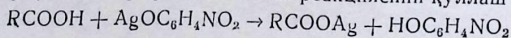
$$Z_a = \frac{V \cdot f \cdot 0,0056 \cdot 1000}{g} = \frac{3,4 \cdot 0,9945 \cdot 0,0056 \cdot 1000}{5,4436} = 3,47$$

бунда V — титрлашга сарфланган 0,1 н КОН эритмасининг ҳажми, мл; f — 0,1 н КОН эритмасининг тузатиш коэффициенти; 0,0056 — 0,1 н КОН эритмасининг титри, г/мл; g — целлюлоза намунаси, г.

Карбоксил группалар миқдори:

$$X_{\text{соон}} = \frac{3,47}{55} = 0,6 \cdot 10^{-4} \text{ моль/г}$$

Целлюлоза препаратиди карбоксил группалар миқдори кам бўлса кумуш *o*-нитрофенолят билан реакциясини қўллаш мумкин:



247-мисол. Намлиги 8% бўлган 4,2443 г целлюлоза 20°C да бир сутка да-
вомида 100 мл кумуш *o*-нитрофенолят эритмаси билан ишланган. Центрифуга-
лангандан кейин 25 мл эритма темир аммонийли ачиқтош индикатори ишти-
рокида 0,01 н KCNS эритмаси ($f = 1,0124$) билан титрланди. Ишлатилаётган на-
мунани титрлашга 10,35 мл эритма ва контрол намунани титрлашга 1,95 мл
эритма сарфланган. Целлюлозанинг карбоксил группалар миқдори ва кислота
сонини аниқланг:

Ечиш. Карбоксил группалар миқдори x (моль/г да) қуйидаги формулага
кўра аниқланади:

$$X_{\text{COOH}} = \frac{(V_0 - V) \cdot f \cdot 0,01 \cdot 100}{(1 - \omega)g \cdot 1000 \cdot 25} = \frac{(12,95 - 10,35) \cdot 1,0124 \cdot 0,01 \cdot 100}{4,2443 \cdot 0,92 \cdot 25 \cdot 100} =$$

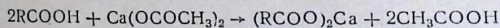
$$= 2,7 \cdot 10^{-5} \text{ моль/г} = 0,027 \cdot 10^{-3} \text{ моль/г.}$$

бунда V_0 — контрол намунани титрлашга сарфланган 0,01 н KCNS эритмаси-
нинг ҳажми, мл; V — ишлатилаётган намунанинг титрлашга кетган 0,01 н KCNS
эритмасининг ҳажми, мл; ω — целлюлоза намлиги %; f — 0,01 н KCNS эрит-
масининг тузатиш коэффициенти; g — целлюлозанинг намунаси, г; $100/25$ —
— суюлтириш; 0,01 — KCNS эритмасининг нормалдиги.

Кислота сонини ҳисоблаймиз:

$$Z_a = 0,027 \cdot 56 = 1,512$$

Оксидлаш етарлича узоқ олиб борилса, таркибида $2 \cdot 10^{-4}$
моль/г дан кўпроқ карбоксил группалари бўлган целлюлозаларни
анализ қилишда кальций ацетат билан борадиган реакциядан
фойдаланиш яхши натижалар беради:



248-мисол. 2,5486 г препарат кальций ацетат билан ишланганда ҳосил бўл-
ган сирка кислотани титрлаш учун 18,4 мл 0,01 н NaOH эритмаси ($f = 1,0044$)
сарфланган. Абсолют қуруқ целлюлозадаги карбоксил группалар миқдори ва
кислота сонини ҳисобланг.

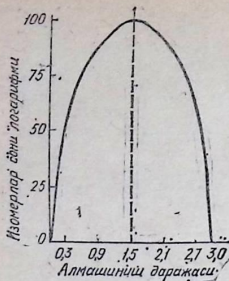
Ечиш.

$$X_{\text{COOH}} = \frac{18,4 \cdot 1,0044 \cdot 0,01}{2,5486 \cdot 1000} = 0,7 \cdot 10^{-4} \text{ моль/г} = 0,07 \cdot 10^{-3} \text{ моль/г}$$

$$Z_a = 0,7 \cdot 56 = 3,92$$

ЦЕЛЛЮЛОЗА ҲОСИЛАЛАРИ

Целлюлоза элементар звеноси—ангидро- β -*D*-глюкозада учта
гидроксил группа бўлгани учун реакцияни тўла кетганлиги ўрин
алмашинган OH группаларнинг миқдори билан характерланади.
Бундай кўрсаткичлардан бири алмашиниш даражаси m бўлиб,
бир элементар звенода алмашинган гидроксил группаларнинг
миқдорини кўрсатади. m одатда 0 дан 3 гача ўзгариши мумкин.
Аммо баъзи реакцияларда бир неча элементар звенолардаги гид-
роксил группалардан фақат биттаси ўрин алмашиниши мумкин.
Шунинг учун қулайлик туғдириш мақсадида этерификацияланиш
даражаси γ тушунчаси киритилган. 100 та ангидро- β -*D*-глюко-
занинг чекка группаларида ўрин алмаштирилган гидроксил груп-
палар сони этерификацияланиш даражаси дейилади. Демак, γ 0
дан 300 гача ўзгариши мумкин. 100 звенодан ташкил топган по-
лимер занжирида m нинг ҳар бир қиймати учун мумкин бўлган
изомерлар сони ҳисобланса, 38-расмда кўрсатилган боғлиқлик



38-рассм. Целлюлоза ҳосилаларидаги мумкин бўлган химиявий изомерлар сони N нинг (100 звено ҳисобидан) алмашиниш даражасига боғлиқлиги.

келиб чиқади. Алмашиниш тўла бўлмаганда изомерлар сони кўп бўлишини қуйида келтирилган маълумотлардан осонгина кўриш мумкин:

| | | | |
|--------------------|------------|-----------|-----------|
| Алмашиниш даражаси | 1,5 | 2,0 | 2,5 |
| Изомерлар сони | 10^{102} | 10^{91} | 10^{81} |

Ҳақиқатда эса бунча кўп изомерларнинг мавжуд бўлиши мумкин эмас. Гидроксил группаларнинг алмашиниш реакцияси маълум йўналишларда бориб, натижада изомерларнинг жуда кам сони ҳосил бўлади. Шунга қарамасдан алмашиниш даражаси камайиши билан полимер занжирининг узунлиги бўйича ва ҳатто макромолекулалар орасида полимернинг химиявий хилма-хиллиги ортиб боради.

Целлюлозага ишқорларнинг таъсири

Целлюлоза ишқорлар билан таъсирлашганда қуйидаги физика-химиявий жараёнлар содир бўлади:

- 1) полимернинг бўкиши ва целлюлозанинг қуйи молекуляр фракцияларининг қисман эриши;
- 2) целлюлоза ишқор билан аддитив бирикма ҳосил қилиши натижасида полимер занжирининг жойланиш характерининг ўзгариши;
- 3) реакция кислород иштирокида борганда, целлюлоза қисман оксидланиб гидролизланади.

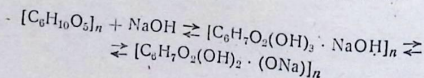
Бу жараёнлар тезликларининг нисбати ва тугалланиши ишқорнинг табиати ва сувдаги эритмасининг концентрациясига, температурага ва целлюлозанинг структура элементларининг жойланиш зичлигига боғлиқ.

Целлюлозага концентранган ўювчи натрий эритмаси таъсир эттириш билан ишқорий целлюлоза ёки алкалицеллюлоза ҳосил бўлиши катта назарий ва амалий аҳамиятга эга. Бу реакция элтермикдир. Целлюлозага ишқорнинг сўрилиши ва сувнинг ютилиши бир пайтда боради (39-рассм).

Целлюлоза 20°C да $18 \div 20\%$ ли NaOH эритмаси билан ишланганда қуйидаги таркибга $[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_3 \cdot \text{NaOH}]_n$ эга бўлган маҳсулот ҳосил бўлади ва унда $\gamma = 100$ га тенг бўлади.

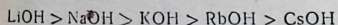
Целлюлозага ишқорларнинг концентранган сувли эритмаси таъсир эттирилганда кўпроқ ишқорнинг целлюлоза билан молекуляр бирикмалари ҳосил бўлади; аммо маълум миқдорда целлюлозанинг алкоголятлари ҳам ҳосил бўлиши мумкин.

Ишқорий целлюлоза олиш жараёнини қуйидаги схема билан ифодалаш мумкин:



Целлюлозага суюлтирилган ишқор эритмаси таъсир эттирилганда реакция чапга силжийди. Берилган мерсеризация температурасида ишқор концентрациясининг камайиши, целлюлозанинг бўкиш даражасини дастлаб ортишига, сўнг камайишига олиб келади. Температура пасайганда бўкиш даражаси ортади, ишқорий целлюлоза ҳосил бўлиш процесси секинлашади.

Ишқорий целлюлоза ҳосил қилиш хусусиятига кўра ишқорларни қуйидагича қаторга жойлаш мумкин:



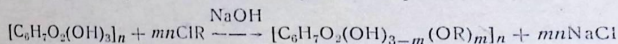
Ишқорий целлюлозанинг таркиби мерсеризация температурасига, ишқорнинг концентрациясига, целлюлоза препаратининг тури ва ҳоказоларга боғлиқ.

249-мисол. Пахта целлюлозаси 20% ли NaOH эритмаси билан 15°C да 3 соат давомида мерсеризацияланган. Мерсеризациялаш процессининг муддатини қисқартиш учун процессда қайси шарт-шароитларни ўзгартириш керак?

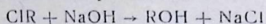
Жавоб. Ишқорнинг концентрациясини ошириш билан мерсеризация процессини қисқартиш мумкин.

ЦЕЛЛЮЛОЗАНИНГ ОДДИЙ ЭФИРЛАРИ

Целлюлозага ишқорий муҳитда галогеналкилллар ва галогенариллар, алкил- ва арилсульфатлар ҳамда алкиленоксидлар таъсир эттириб целлюлозанинг оддий эфирлари ҳосил қилинади. Целлюлозанинг оддий эфирларини ҳосил қилиш реакцияен қайтмас бўлиб, қуйидаги схема бўйича боради:

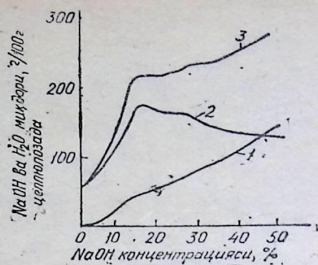


Бунда ишқор иштирок этгани сабабли ишқор алкилловчи агент билан қўшимча реакцияга киришади:



Реакциянинг бориш шарт-шароитига кўра целлюлозанинг бир қанча гидроксил группаларини этерификациялаш мумкин. Целлюлозани этерификациялаш реакцияси эритмада гетероген муҳитдагига нисбатан анча катта тезлик билан боради.

Гетероген муҳитда этерификация аста-секин боради. Олдин целлюлозанинг сиртки ва кўпроқ ғовак жойлари этерификацияланиб, қисман этерификацияланган ва этерификацияланмаган целлюлозалар аралашмаси ҳосил бўлади. Целлюлоза оддий эфирларнинг этерификацияланиш даражаси қуйидагиларга боғлиқ: а) макромолекулаларнинг жойланиш зичлигига; б) бир элемен-



39-расм. Целлюлоза билан бириккан ишқор миқдорининг эритмадаги ишқор концентрациясига боғлиқлиги:

1—целлюлозага ютилган ишқор, 2—целлюлозага ютилган сув; 3—целлюлозага ишқор ва сувнинг таъсирини кўрсатувчи умумий чизик.

тар звенога ($C_6H_{10}O_5$) тўғри келадиган этерификацияловчи агентнинг моллар сонига; в) асосий ва қўшимча реакциялар тезлигининг нисбати ва улар учун сарфланган этерификацияловчи агентнинг миқдориغا.

Ҳосил бўлган целлюлоза оддий эфирларининг хоссалари куйидаги факторлар билан аниқланади:

1) эфир ҳосил қилган группанинг химиявий табиати;
 2) ўртача алмашилиш даражаси m (ОН группалар тўла алмашинмаганда целлюлоза элементар звеносидаги гидроксил группалараро, макромолекула занжири бўйлаб звенолараро ҳамд. ҳар хил макромолекулалараро алмашинувчи группаларнинг тақсимланиши, хулоса қилиб айтганда, маҳсулотнинг химиявий бириктирилганлигига);

3) ўртача полимерланиш даражаси;

4) полидисперслик даражаси.

Ишқорий целлюлозани гетероген шаронтларда этерификациялаш энг кўп қўлланилади. Ишқорий целлюлозада $NaOH : (C_6H_{10}O_5)_n$ нисбатининг катта ва сувнинг миқдори кам бўлишига қараб реакция тўлароқ боради.

Целлюлоза оддий эфирларининг баъзи физика-химиявий хоссалари 16-жадвалда келтирилган.

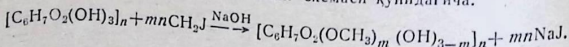
16-жадвал

Целлюлоза оддий эфирларининг баъзи физика-химиявий хоссалари $m = 2,5$; $\bar{P} = 400 \div 450$

| Препаратнинг номи | Юмшаш температураси, °С | Нам ютилиши (20°С ва солиштирма намлик 70% бўлганда) | Диэлектрик сингдирувчанлик 50 г/да |
|---------------------------|-------------------------|--|------------------------------------|
| Метилцеллюлоза | 320 — 340 | 8,0 — 9,9 | 3,6 |
| Этилцеллюлоза | 190 — 200 | 2,0 — 3,0 | 3,3 |
| Пропилцеллюлоза | 140 — 150 | 0,8 — 1,1 | 3,0 |
| Бутилцеллюлоза | 160 — 170 | 0,3 — 0,5 | 2,7 |
| Гексилцеллюлоза | 55 — 65 | 0,2 — 0,3 | 2,3 |
| Бензилцеллюлоза | 125 — 135 | 0,5 — 0,6 | 3,1 |

250- мисол. Метилцеллюлозанинг метоксил сони (метоксил группалар миқдори % да) ва алмашилиш даражасини ҳисобланг. $\gamma = 160$ га тенг.

Ечиш. Этерификация реакциясининг схемаси куйидагича:



$$m = \frac{\gamma}{100} = 1,6.$$

Метилцеллюлоза элементар звеносининг молекуляр массасини ҳисоблаймиз:

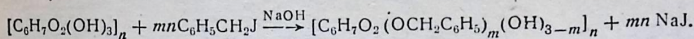
$$M_1 = M_0 + 31m - 17m = 162 + 14m$$

бунда M_0 — целлюлоза элементар звеносининг молекуляр массаси. Метоксил сонини X_{OCH_3} (% да) ҳисоблаймиз:

$$X_{OCH_3} = \frac{31m \cdot 100}{162 + 14m} = 26,9.$$

251- мисол. Таркибида 52% бензоксил группалари бўлган бензилцеллюлозанинг алмашиши даражасини топинг.

Ечиш. Этерификация қуйидаги схема бўйича боради:



Бензилцеллюлоза элементар звеносининг молекуляр массасини ҳисоблаймиз:

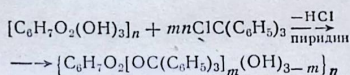
$$M = 162 - 17m + 107m = 162 + 90m,$$

$$X_{OCH_2C_6H_5} = \frac{107m \cdot 100}{162 + 90m} = 52,$$

$$m = 1,4; \gamma = m \cdot 100 = 140.$$

252- мисол. Целлюлоза монотритил эфирини олишда трифенилхлорметаннинг сарфланган миқдорини назарий жиҳатдан ҳисобланг (целлюлозага нисбатан процент ҳисобида).

Ечиш. Реакция схемаси қуйидагича:

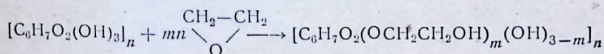


Целлюлоза элементар звеносининг битта гидроксил группаси алмашиниб тритил эфири олинганда 1 моль целлюлозага 1 моль трифенилхлорметан (мол. массаси 278,5) сарф бўлади. Шунга асосланиб унинг сарфланган миқдори қуйидагича топилади:

$$X = \frac{278,5 \cdot 100}{162} = 171,9\%$$

253- мисол. Оксизетилцеллюлозадаги оксизетоксил группалар миқдорини ҳисобланг. $\gamma = 75$ га тенг.

Ечиш. Реакция схемаси қуйидагича:



$$m = \frac{\gamma}{100} = 0,75$$

Оксизетилцеллюлоза элементар звеносининг молекуляр массасини ҳисоблаймиз:

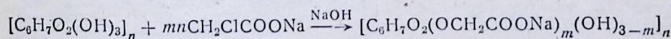
$$M = 162 - 17m + 61m = 162 + 44m$$

$$X_{OCH_2CH_2OH} = \frac{61m \cdot 100}{162 + 44m} = 23,70\%$$

Ишқорий целлюлозани галогенли кислоталар билан ишлаш натижасида олинadиган целлюлозанинг карбоксиалкил эфирлари муҳим эътиборга эга.

254- мисол. Карбоксиметилцеллюлозанинг натрийли тузи анализ қилинганда 17,06% натрий борлиги аниқланган бўлса, карбоксиметилцеллюлозанинг алмашиний даражаси ва γ ни ҳисобланг.

Ечиш. Реакция схемаси қуйидагича:



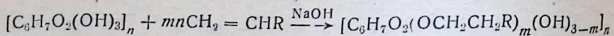
Карбоксиметилцеллюлоза элементар звеносининг молекуляр массасини ҳисоблаймиз:

$$M = 162 - 17m + 97m = 162 + 80m$$

$$X_{Na} = \frac{23m \cdot 100}{162 + 80m} = 17,06$$

Бундан: $m = 2,5$; $\gamma = 2,5 \cdot 100 = 250$.

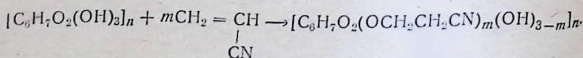
Ишқорий муҳитда целлюлозанинг гидроксил группаларига нил бирикмалари таъсир эттирилганда ҳам оддий эфирлар ҳосил бўлади. Бу процесс Михаэл реакцияси деб аталади:



бунда, R —галоген, нитрил, карбоксил, алкил ёки ариллар бўлиши мумкин.

255- мисол. Анализ натижасида препаратда 8,6% азот борлиги аниқланган бўлса, пахтадан олинган цианэтилцеллюлозанинг алмашилиш даражасини ҳисобланг.

Ечиш. Реакция схемаси қуйидагича:



Цианэтилцеллюлоза элементар звеносининг молекуляр массасини ҳисоблаймиз:

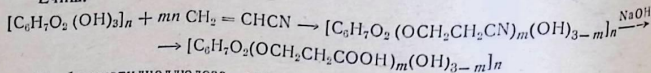
$$M = 162 - 17m + 70m = 162 + 53m,$$

$$X_N = \frac{14m \cdot 100}{162 + 53m} = 8,6.$$

Бундан: $m = 1,47$; $\gamma = 1,47 \cdot 100 = 147$

256- мисол. Карбоксиэтилцеллюлозада 35,3% карбоксиэтоксил группалар бўлса, олинган целлюлозага нисбатан карбоксиэтилцеллюлозанинг назарий жиҳатдан ҳосил бўлган миқдорини (йўқолганларини ҳисобга олмаганда) ҳисобланг.

Ечиш.



Карбоксиэтилцеллюлоза элементар звеносининг молекуляр массасини ҳисоблаймиз.

$$M = 162 - 17m + 89m = 162 + 72m$$

$$X_{OCH_2CH_2COOH} = \frac{89m \cdot 100}{162 + 72m} = 35,3$$

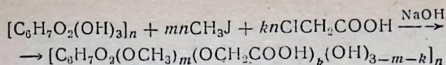
Демак: $m = 0,89$; $\gamma = 89$.

Олинган маҳсулотнинг целлюлозага нисбатан назарий миқдори $(M/M_0) \times 100 = 139\%$.

Целлюлозага бирданига ёки бирин-кетин ҳар хил этерификацияловчи агентлар таъсир эттириб, ўринбосарларининг табиатига қараб ҳар хил хоссаларга эга аралаш оддий эфирлар олиш мумкин.

257- мисол. Таркибида 17,22% метоксил ва 32,22% карбоксиметоксил группалари бўлган метилкарбоксиметилцеллюлоза аралаш эфирининг алмашилиш даражасини ҳисобланг.

Ечиш.



бунда: k — карбоксиметоксил группалар бўйича алмашиниш даражаси.
 m — метоксил группалар бўйича алмашиниш даражаси.

Метилкарбоксиметилцеллюлоза элементар звеносининг молекуляр массасини ҳисоблаймиз:

$$M = 162 - 17m - 17k + 31m + 75k = 162 + 14m + 58k$$

$$X_{OCH_3} = \frac{31m \cdot 100}{162 + 14m + 58k} = 17,22$$

$$X_{OCH_2COOH} = \frac{75k \cdot 100}{162 + 14m + 58k} = 32,22$$

Икки тенгламани системани ечиб, m ва k ни топамиз: $m = 1,33$; $k = 1,03$;

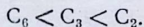
$$\gamma_{OCH_3} = m \cdot 100 = 133; \gamma_{OCH_2COOH} = k \cdot 100 = 103.$$

Целлюлозанинг гидроксил группалари тўла алмашилмаганда, хусусан реакция гетероген муҳитда олиб борилганда, алмашинган группалар занжир бўйича ҳар хил тақсимланади. Масалан, $\gamma = 200$ бўлган метилцеллюлоза макромолекуласида ҳар хил алмашиниш даражасига эга бўлган звенолар бор.

| | | | | |
|------------------------------|---|----|----|----|
| Алмашиниш даражаси | 0 | 1 | 2 | 3 |
| Звенолар сони, % | 5 | 25 | 45 | 25 |

Ангидро- β - D -глюкоза звеносидаги олтинчи, учинчи ва иккинчи углерод атомларидаги гидроксил группаларнинг реакцияга мойиллигининг бир хил бўлмаслиги тўла алмашинмаган целлюлоза оддий эфирларини химиявий жиҳатдан хилма-хилликка олиб келади.

Иккинчи углерод атомидаги иккиламчи гидроксил группа учинчи углерод атомидаги гидроксил группасидан шу билан фарқ қиладики, у икки кислород атоми — глюкозид ва пиран „кўприги“ билан боғланган биринчи углерод атомига яқин жойлашган. Ангидро- β - D -глюкоза звеносининг электрон зичлигини кўриб чиқиб, ҳар хил углерод атомларидаги гидроксил группаларни кислотали характери бўйича қуйидаги қаторга жойлаштириш мумкин, деган хулосага келиш мумкин:



Ҳар учала гидроксил группалар кучсиз диссоциланади. Турли реагентлар билан этерификациялашда гидроксил группаларнинг нисбий активлиги қуйидаги маълумотлар билан характерланади:

| | | | | |
|---|-------|-------|-------|-------|
| CH_2-CH_2 \diagdown \diagup O | | C_2 | C_3 | C_6 |
| | | 3 | 1 | 10 |
| $(CH_3)_2SO_4$ | | 3,5 | 1 | 2 |
| CH_3Cl | | 5 | 1 | 2 |
| C_2H_5Cl | | 4,5 | 1 | 2 |
| $ClCH_2COOH$ | | 2 | 1 | 2,5 |

Реакция давомиди этерификацияловчи агентлар целлюлозанинг ҳамма гидроксил группаларига бир хил таъсир этадиган шарт-шароитда олиб борилса, нисбатан бир хил алмашинган целлюлозанинг ҳосилаларини олиш мумкин.

Целлюлозанинг оддий эфирларида эфир группалари y (процентда), алмашиниш даражаси m ва углерод миқдори C ни (%) да ҳисоблаш формуллари қуйида келтирилган:

$$y = \frac{M_s m}{162 + (M_s - 17)m} \cdot 100 \quad (III.2)$$

$$m = \frac{162y}{100M_s - (M_s - 17)y} \quad (III.3)$$

$$C = \frac{72 + 12xm}{162 + (M_s - 17)m} \cdot 100 \quad (III.4)$$

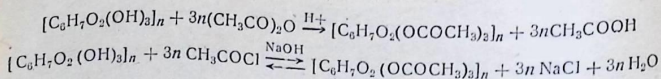
$$m = \frac{162C - 7200}{1200x - (M_s - 17)C} \quad (III.5)$$

бунда M_s — эфир группасининг молекуляр массаси; x — эфир группасидаги углерод атомлари сони; 162 — $[C_6H_7O_2(OH)_3]$ группасининг молекуляр массаси; 17 — OH — группасининг молекуляр массаси; 72 — $C_6H_7O_2(OH)_3$ группасидаги углерод атомларининг молекуляр массаси.

17-жадвалда ҳар хил целлюлоза эфирларининг таркибий қисми келтирилган.

ЦЕЛЛЮЛОЗАНИНГ МУРАККАБ ЭФИРЛАРИ

Целлюлозага минерал ва органик кислоталар ҳамда бу кислоталарнинг ангидридлари ва галогенангидридлари таъсир эттирилганда целлюлозанинг мураккаб эфирлари ҳосил бўлади. Этерификациялаш реакцияси этерификацияловчи агентга боғлиқ бўлиб, кислотали ва ишқорий муҳитларда бориши мумкин. Масалан, ацетилцеллюлозани кислотали муҳитда целлюлозага сирка ангидрид ёки ишқорий муҳитда сирка хлорангидрид таъсир эттириб олиш мумкин:



Целлюлозанинг мураккаб эфирларини олиш реакциялари, баъзиларидан ташқари, қайтар реакциялардир. Этерификациялаш процесси эритмада (гомоген этерификациялаш), қаттиқ фазада бошланиб эритмада тугалланиши („псевдогомоген“ этерификациялаш) ҳамда бутунлай гетероген шароитда (гетероген этерификациялаш) бориши мумкин. Целлюлоза оддий эфирларининг хоссалари қайси факторларга боғлиқ бўлса, мураккаб эфирларининг хоссалари ҳам шуларга боғлиқ (131-бетга қаранг) бўлади.

Целлюлоза оддий эфирларидаги эфир группалари ва углероднинг (% да)
алмашилиш даражасига бўлган нисбати

| Алмаши- ниш даражаси | Метил- целлюлоза | Этил- целлюлоза | Пропил- целлюлоза | Бутил- целлюлоза | Бензил- целлюлоза | Карбок- силметил целлюлоза | Карбок- силэтил- целлюлоза |
|----------------------------|---------------------|--------------------|----------------------|---------------------|----------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |

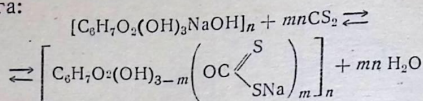
Эфир группаларининг миқдори

| | | | | | | | |
|-----|------|-------|------|------|------|-------|-------|
| 0,2 | 3,76 | 5,37 | 11,9 | 7,1 | 11,9 | 8,69 | 10,09 |
| 0,4 | 7,4 | 10,4 | 21,6 | 13,6 | 21,6 | 16,2 | 18,65 |
| 0,5 | 9,17 | 12,8 | 24,7 | 16,6 | 25,8 | 19,6 | 22,47 |
| 0,6 | 10,9 | 15,1 | 28,4 | 19,4 | 22,8 | 29,7 | 26,02 |
| 0,8 | 14,3 | 19,5 | 36,6 | 24,7 | 36,6 | 28,8 | 32,42 |
| 1,0 | 17,6 | 23,64 | 42,5 | 29,6 | 42,5 | 34,09 | 38,03 |
| 1,2 | 20,4 | 27,6 | 47,6 | 34,1 | 47,6 | 38,86 | 42,99 |
| 1,4 | 23,9 | 31,4 | 52,0 | 38,2 | 52,0 | 43,17 | 47,41 |
| 1,5 | 25,4 | 33,1 | 54,1 | 40,1 | 54,0 | 45,18 | 49,44 |
| 1,6 | 26,9 | 34,8 | 56,0 | 42,0 | 56,0 | 47,13 | 51,37 |
| 1,8 | 29,8 | 38,0 | 59,5 | 45,5 | 59,4 | 50,67 | 54,93 |
| 2,0 | 32,6 | 41,0 | 62,5 | 48,8 | 62,6 | 53,95 | 58,16 |
| 2,2 | 35,4 | 44,2 | 66,5 | 51,8 | 65,4 | 56,97 | 61,11 |
| 2,4 | 38,0 | 46,9 | 68,0 | 54,7 | 68,0 | 59,76 | 63,79 |
| 2,5 | 39,4 | 48,5 | 69,2 | 56,0 | 69,1 | 61,07 | 65,05 |
| 2,6 | 40,6 | 49,7 | 70,4 | 57,4 | 70,2 | 62,34 | 66,26 |
| 2,8 | 43,2 | 52,2 | 72,5 | 59,9 | 72,4 | 64,73 | 68,53 |
| 3,0 | 45,6 | 54,9 | 74,3 | 62,2 | 74,3 | 66,96 | 70,63 |

Углерод миқдори

| | | | | | | | |
|-----|-------|------|------|------|------|-------|-------|
| 0,2 | 45,1 | 45,8 | 46,5 | 47,1 | 49,3 | 44,2 | 44,8 |
| 0,4 | 45,9 | 47,1 | 48,3 | 49,4 | 53,3 | 44,1 | 45,3 |
| 0,5 | 46,1 | 47,7 | 49,2 | 50,5 | 55,1 | 44,0 | 45,4 |
| 0,6 | 46,5 | 48,3 | 50,0 | 51,5 | 56,7 | 43,9 | 45,6 |
| 0,8 | 47,2 | 49,4 | 51,5 | 53,4 | 59,5 | 43,8 | 45,9 |
| 1,0 | 47,7 | 50,5 | 52,9 | 55,0 | 61,9 | 43,6 | 46,1 |
| 1,2 | 48,3 | 51,6 | 54,2 | 56,5 | 64,0 | 43,5 | 46,4 |
| 1,4 | 48,9 | 52,5 | 55,4 | 57,9 | 65,8 | 43,4 | 46,6 |
| 1,5 | 49,2 | 52,9 | 56,0 | 58,5 | 66,7 | 43,4 | 46,7 |
| 1,6 | 49,4 | 53,4 | 56,5 | 59,1 | 67,4 | 43,3 | 46,7 |
| 1,8 | 49,9 | 54,2 | 57,6 | 60,3 | 68,3 | 43,2 | 46,9 |
| 2,0 | 50,5 | 55,0 | 58,5 | 61,3 | 70,2 | 43,2 | 47,0 |
| 2,2 | 51,0 | 55,8 | 59,4 | 62,3 | 71,3 | 43,1 | 47,2 |
| 2,4 | 51,3 | 56,5 | 60,3 | 63,1 | 72,4 | 43,02 | 47,31 |
| 2,5 | 51,6 | 56,9 | 60,7 | 63,6 | 72,9 | 42,99 | 47,36 |
| 2,6 | 51,9 | 57,2 | 61,1 | 64,0 | 73,3 | 42,96 | 47,42 |
| 2,8 | 52,3 | 57,9 | 61,8 | 64,8 | 74,2 | 42,90 | 47,52 |
| 3,0 | 52,94 | 58,5 | 62,5 | 65,4 | 75,0 | 42,85 | 47,61 |

Целлюлоза ксантогенатлари. Ишқорий муҳитда целлюлозага углерод сульфид таъсир эттириб олинган целлюлозанинг ксантогенат эфирлари химиявий толалар ишлаб чиқаришда катта аҳамиятга эга:



Гетероген шароитда ишқорий целлюлозани углерод сульфид билан ишлаш усули кўп тарқалган. Углерод сульфид ва ишқор (ишқор миқдорининг ишқорий целлюлозада камайиши) миқдорининг камайиши, целлюлоза ксантогенатининг этерификацияланиш даражасини камайишига олиб келади. Вискоза толалар ишлаб чиқаришда целлюлоза массасига нисбатан 35—40% CS_2 олинади. Бунда $\gamma=50$ бўлади.

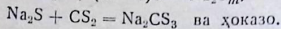
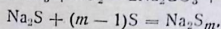
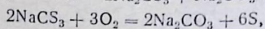
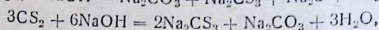
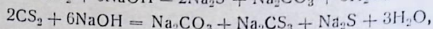
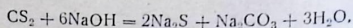
258- мисол. $\gamma=50$ бўлган целлюлоза ксантогенати олиш учун керакли CS_2 нинг назарий миқдорини ҳисобланг.

Ечиш. $m=1$ ($\gamma=100$) бўлган целлюлоза ксантогенати олиш учун 1 моль целлюлозага 1 моль CS_2 сарфланади, $m=0,5$ ($\gamma=50$) га тенг бўлганида эса 1 моль целлюлоза учун 0,5 моль CS_2 сарфланиши керак.

$$X_{CS_2} = \frac{39 \cdot 100}{162} = 24\%$$

Температура кўтарилиши билан ксантогенат олиш реакцияси тезлиги ортади, аммо целлюлоза ксантогенатининг этерификацияланиш даражаси 5 ÷ 35 интервалида температурага боғлиқ эмас ($t=5 \div 35^\circ C$).

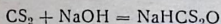
Целлюлозани этерификациялаш реакциясида ишқор билан углерод сульфиднинг бириктириш натижасида кўпгина қўшимча реакциялар бориб, улар тиокарбонат (асосан тритиокарбонат), сульфидлар, полисульфидлар ва сода ҳосил бўлишига олиб келади:



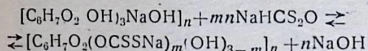
Қўшимча реакциялар тезлигининг температура коэффициентини асосий реакцияга нисбатан юқоридир. Шунинг учун ксантогенат олишда температуранинг кўтарилиши билан кўп миқдорда қўшимча маҳсулотлар ҳосил бўлади. Одатдаги шароитда (целлюлоза массасига нисбатан $20^\circ C$, 40% CS_2) олинган CS_2 нинг 30% и қўшимча реакцияларга сарфланиб, 3—5% и тамоман реакцияга киришмайди. Температура кўтарилиши билан қўшимча маҳсулотларнинг миқдори ошиб боради. Ишқорий целлюлозада сув миқдори қанча кам бўлиб ишқор миқдори кўп бўлса, тиокарбонатлар шунча кам ҳосил бўлади.

Ишқорий целлюлозани ксантогенатлаш реакциясининг асосий механизми қуйида келтирилган.

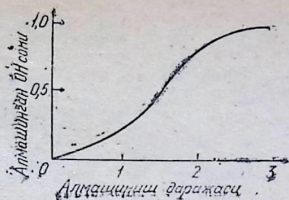
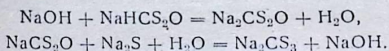
1. Дитиокарбонатнинг нордон жуда актив тузи ҳосил бўлиши:



2. Целлюлоза мураккаб эфирининг ҳосил бўлиши:



Бундан ташқари, натрий дитиокарбонат ишқор билан реакцияга киришиб, натижада тритиокарбонат ҳосил қилади:

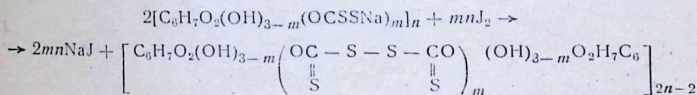


40- расм. Олтинчи углерод атомидаги гидроксил группалар алмашиши сонининг умумий алмашиши даражасига боғлиқлиги.

Ксантогенатлар ҳам целлюлозанинг бошқа эфирлари каби химиявий жиҳатдан ҳар хил бўлади. Олтинчи углерод атомидаги гидроксил группаларнинг алмашиши сонини умумий алмашиши даражасига боғлиқлик графиги 40- расмда кўрсатилган.

259- мисол. 3,4258 г маҳсулот титрланганда 20,2 мл 0,1 н йод эритмаси сарфланган бўлса, целлюлоза ксантогенатининг алмашиши ва этерификация ланиш даражасини топиш.

Ечиш. Йодометрик усул билан алмашиши даражасини топишда борадиган реакция схемаси қуйидагича:



1 г-экв йод, 1 г- экв (23 г) натрийни боғлайди. Олинган целлюлоза ксантогенатидаги натрий миқдорини ҳисоблаймиз:

$$X_{\text{Na}} = \frac{20,2 \cdot 0,1 \cdot 23}{1000} = 4,65 \cdot 10^{-2} \text{ г}$$

Целлюлоза ксантогенати элементар звеносининг молекуляр массаси

$$M = 162 - 17m + 115m = 162 + 98m$$

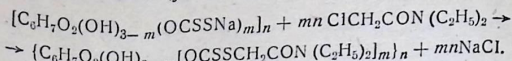
$$4,65 \cdot 10^{-2} = \frac{23m \cdot 3,4258}{(162 + 98m)}$$

Бундан: $m = 0,101$; $\gamma = 10,1$

Шуни эсда тутиш керакки, целлюлоза ксантогенати ишқор эритмаларида эритилганда қисман гидролизланганлиги сабабли, унинг этерификацияланиш даражасининг қиймати пастроқ бўлиши мумкин.

260- мисол. Мураккаб эфирга диэтилхлорацетамид таъсир эттирилганда чуқмага тушган целлюлоза ксантогенатининг ацетамид ҳосиллари таркибида азот миқдори 4% бўлса, целлюлоза ксантогенатининг этерификацияланиш даражасини топинг.

Ечиш. Реакция схемаси куйидагича:



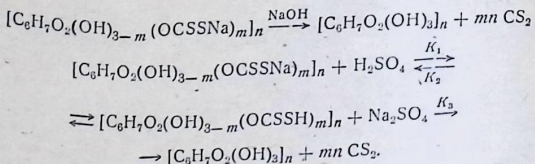
Элементар звенонинг молекуляр массасини ҳисоблаймиз:

$$M = 162 - 17m + 206m = 162 + 189m$$

$$X_N = \frac{14m \cdot 100}{162 + 189m} = 4.$$

Бундан: $m = 1$; $\gamma = 100$.

Целлюлоза ксантогенатларининг эфирли группалари ишқорий ва кислотали муҳитларда куйидаги схемалар бўйича осонгина гидролизланади.

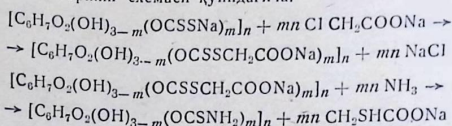


Вискоза усули билан гидратцеллюлоза толаларини олиш целлюлоза ксантогенатини кислота таъсирида гидролизлаб целлюлоза ксантогенат кислотаси ҳосил қилишга асосланган. Реакция тезлик константаларининг $20^\circ C$ даги тегишлича қийматлари ($сек^{-1}$) $K_1 = 83 \cdot 10^{-3}$; $K_2 = 730 \cdot 10^{-3}$ ва $K_3 = 1,5 \cdot 10^{-3}$ га тенг.

Целлюлоза ксантогенати макромолекуласида натрий атомининг мавжудлиги целлюлоза ксантогенат кислотасининг ҳар хил ҳосилаларини олишга имкон беради.

261- мисол. Целлюлоза ксантогенатининг этерификацияланиш даражаси $\gamma = 60$ бўлса, целлюлоза тноамидини олиш учун сарфланадиган аммиак миқдорини (% да) ҳисобланг.

Ечиш. Реакцияларининг схемаси куйидагича:



$$\gamma = 60; m = 0,6.$$

Целлюлоза Na- ксантогенат элементар звеносининг молекуляр массасини ҳисоблаймиз:

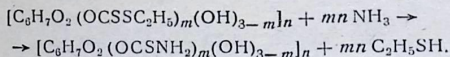
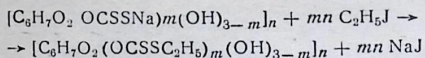
$$M = 162 + 115m - 17m = 220,8$$

Бир моль целлюлоза ксантогенати элементар звеносига 1 моль NH_3 кераклигини назарда тутиб, аммиакнинг керакли миқдорини ҳисоблаймиз:

$$X_{\text{NH}_3} = \frac{17 \cdot 0,6 \cdot 100}{220,8} = 4,62\%$$

262-мисол. Целлюлоза ксантогенатини галогеналкиллаб ва целлюлоза ксантогенат кислотанинг ўртача эфирини аммиак билан ишлаш натижасида ҳосил қилинган целлюлоза тноамиди таркибида 2,35% азот борлиги аниқланган бўлса, целлюлоза ксантогенатининг алмашиниш даражасини ҳисобланг.

Ечиш. Реакцияларнинг схемаси қуйидагича:



Целлюлоза тноамиди элементар звеносининг молекуляр массасини ҳисоблаймиз:

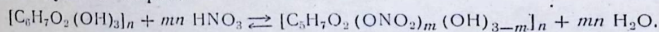
$$M = 162 - 17m + 76m = 162 + 59m$$

$$X_{\text{N}} = \frac{1400m}{162 + 59m} = 2,35.$$

Бундан: $m = 0,3$; $\gamma = 30$

Нитроцеллюлозалар. Нитроцеллюлозаларни целлюлозага концентрланган нитрат кислота таъсир эттириб ёки кислота билан қуйидаги қўшилмалар а) ҳосил бўлган нитроцеллюлозанинг эритувчилари (нитрометан ва бошқалар), б) ҳосил бўлган нитроцеллюлозани эритмайдиганлар (суюлтирувчилар), в) сувни тортиб олувчи моддалар [H_2SO_4 ; H_3PO_4 ; $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$; P_2O_5 ва ҳоказо], г) азот (V)-оксид N_2O_5 , шунингдек нитрозил хлорид NOCl иштирокида олинади.

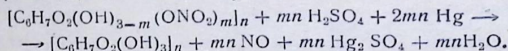
Целлюлозани нитролаш реакцияси қайтар бўлиб, қуйидаги схема бўйича боради:



Мувозанат ҳолатида целлюлозанинг этерификацияланиш даражаси системадаги сувнинг миқдори билан аниқланади.

263-мисол. Нитроцеллюлозани Лунге методи бўйича 25°C да ва 725 мм симоб устунида 0,5843 г абсолют қуруқ препарат анализ қилинганда 49,5 мл азот (II)-оксиди ажралиб чиққан бўлса, целлюлозанинг алмашиниш даражасини ҳисобланг.

Ечиш. Лунге усули нитроцеллюлозага симоб иштирокида сульфат кислота таъсир эттирилганда, азот оксиди ажралиб чиқишига асосланган.



Азот миқдорини қуйидаги схема бўйича ҳисоблаш мумкин:

$$X_{\text{N}} = \frac{A_p \cdot 0,0006257}{760(1 + \Delta t)a} \cdot 100$$

бунда: A — берилган нитроцеллюлоза миқдоридан ажралиб чиққан азот ок-

сидинг ҳажми, мл; p — барометр босими, мм сим. уст; 0,0006257 — норма шароитда 1 мл NO таркибидаги азот миқдори, г/мл; Δt — температурага киритилган тузатиш, $\Delta t = 25/273$; a — нитроцеллюлозанинг намуна вази.

$$X_N = \frac{49,5 \cdot 725 \cdot 0,0006257}{760 \left(1 + \frac{25}{273}\right)} \cdot 100 = 5,04\%$$

Нитроцеллюлоза элементар звеносининг молекуляр массасини ҳисоблаймиз:

$$M = 162 + 62m - 17m = 162 + 45m,$$

$$X_N = \frac{14m \cdot 100}{162 + 45m} = 5,04.$$

Бундан: $m = 0,7$; $\gamma = 70$

Нитрат ва сульфат кислоталарнинг аралашмаси билан нитратлаш реакциясининг кинетикасига ва ҳосил бўладиган эфирларнинг хоссаларига қуйидаги факторлар таъсир этади:

1) сульфат ва нитрат кислоталарнинг оғирлик нисбати (одатда $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{HNO}_3 = 3 : 1$) бу асосан нитратлаш тезлигини аниқлайди (аралашмада сульфат кислотанинг миқдори ортиши билан нитратлаш тезлиги ва олинган эфирнинг полимерланиш даражаси камайиб боради; аммо бу нисбат этерификацияланиш даражасига деярли таъсир этмайди);

2) нитроцеллюлозанинг этерификацияланиш даражасини системадаги сув миқдори белгилайди;

3) нитратловчи аралашма ва целлюлоза массасининг ўзаро нисбатига (нитратлаш модули) этерификацияланиш даражаси ҳам боғлиқ (нитратлаш модули қанча кўп бўлса, реакция аралашма-сида сувнинг миқдори шунча кам ўзгаради, бу ҳолда процесс текис кетади ва γ юқори бўлади);

4) нитратлаш температураси процесс тезлигига таъсир этиб, мувозанат ҳолатда этерификацияланиш даражасига таъсир этмайди.

Температуранинг кўтарилиши макромолекулаларнинг гидролитик парчаланишини тезлаштиради. Бу муносабатнинг эмпирик қондаси мавжуд:

$$T \cdot t = C \quad (\text{III.6})$$

бунда: T — процесс температураси, °C; t — процесснинг давом этиши, мин.

Ҳар хил турдаги целлюлозалар учун C константа қуйидаги қийматларга эга:

| | |
|------------------------------------|-----|
| Пахта целлюлозаси | 500 |
| Ёғоч сульфит целлюлозаси | 400 |
| Гидратцеллюлоза | 200 |

264-мисол. Ёғоч сульфит целлюлозанинг 60°C даги нитратлаш вақтини ҳисобланг.

Ечиш. Ёғоч целлюлозаси учун $C = 400$, (III.6) формуладан нитратлаш вақтини ҳисоблаймиз:

$$t = \frac{400}{60} = 6,6 \text{ мин}$$

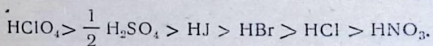
265-мисол. Целлюлоза сульфат, ва нитрат кислоталар аралашмаси билан нитратланганда таркибиди 12,7% боғланган азот бўлган маҳсулот олинган. Реакцион муҳитдаги эфирнинг боғланган азот миқдори 10,6% гача камайиши мумкин бўлган методини таклиф этинг.

Жавоб. Нитроцеллюлозанинг этерификацияланиш даражасини камайтириш учун нитратлаш аралашмасига сув қўшиш керак.

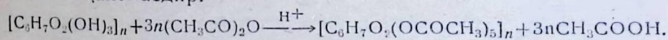
Нитратлаш реакциясида целлюлоза гидроксил группаларининг реакцияга киришиш хусусияти ҳар хил бўлади.

Целлюлоза ацетатлари (ацетилцеллюлозалар) целлюлозанинг сирка кислотали эфирлари (целлюлоза ацетатлари ёки ацетилцеллюлоза) целлюлозага сирка ангидрид таъсир эттириб олинади. 1. Реакцияда: а) эритувчи сифатида сирка кислота ёки алкилен хлоридлар (CH_2Cl_2 , $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$) иштирокида бориб, „гомоген“ ацетиллаш дейилади ва натижада „сиркакислотали“ ва „метиленхлоридли“ сироплар ҳосил қилинади; б) суюлтирувчилар — бензол, толуол, ва бошқа ароматик углеводородлар иштирокида бориб, гетероген ацетиллаш дейилади; 2) Бундан ташқари, ацетилцеллюлозани целлюлозага кетен ($\text{CH}_2 = \text{C} = \text{O}$) ёки ацетилхлорид (CH_3COCl) таъсир эттириб ҳам олиш мумкин.

Сирка ангидрид ва кетен билан ацетиллаш кислотали катализаторлар (минерал кислоталар, нордон тузлар, сульфаниль кислота) иштирокида олиб борилади. Минерал кислоталарнинг катализик таъсири қуйидаги тартибда камайиб боради:



Целлюлоза билан сирка ангидриднинг ўзаро таъсирлашув реакцияси қайтмасдир:



Бу реакция натижасида ҳамма вақт бирламчи ацетилцеллюлоза (триацетилцеллюлоза) ҳосил бўлади. Триацетилцеллюлоза боғланган сирка кислотанинг миқдори назарий жиҳатдан 62,5% га тенг. Олинган маҳсулот анализ қилинганда боғланган сирка кислотанинг миқдори назарий миқдоридан кам чиқса, у ҳолда олинган маҳсулотда целлюлозанинг бир қисми эфирланмаган бўлади.

Целлюлозани ацетил хлорид билан ацетиллаш HCl акцептори (пиридин, ўювчи натрий ва бошқалар) иштирокида олиб борилади.

266-мисол. Моно-, ди- ва триацетилцеллюлоза таркибиди боғланган сирка кислотанинг назарий миқдорини ҳисоблаңг.

Ечиш. $[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OSOCCH}_3)_m(\text{OH})_{3-m}]_x$

Элементар звенонинг молекуляр массасини ҳисоблаймиз:

$$M = 162 - 17m + 59m = 162 + 42m.$$

Целлюлоза ацетатларида боғланган сирка кислота миқдорини қуйидаги формула бўйича ҳисоблаш мумкин:

$$X_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{60m \cdot 100}{162 + 42m}.$$

$m = 1$ бўлганда монацетилцеллюлозада:

$$X_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{60 \cdot 100}{162 + 42} = 29,41\%$$

$m = 2$ бўлганда диацетилцеллюлозада:

$$X_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{60 \cdot 2 \cdot 100}{162 + 42 \cdot 2} = 48,78\%$$

$m = 3$ бўлганда триацетилцеллюлозада:

$$X_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{60 \cdot 3 \cdot 100}{162 + 42 \cdot 3} = 62,50\%$$

Целлюлозани гомоген ва гетероген муҳитда сирка ангидрид билан ацетиллаш методи саноатда кўп тарқалган. 98% ли сирка кислотада целлюлоза оз миқдорда бўлади. Ацетиллаш процессини тезлаштириш учун целлюлоза „активиция“ қилинади — суюқ ёки буғ ҳолатдаги сирка кислота билан ишланади. Бунда аморф қисмларда целлюлоза шишасимон ҳолатдан юқори эластикликка ўтиб, целлюлозанинг структура элементлари ҳаракатчанлигини оширишга олиб келади. Ҳавода қуритилган целлюлозага нисбатан ҳўл целлюлоза тезроқ активланади. Ортиқча қуритилган целлюлоза қийин активланади. Целлюлоза толаларида структура элементлари қанча говак жойлашган бўлса, ацетиллаш процесси шунча тез ва текис боради.

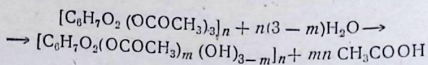
Целлюлозани кинетик ацетиллашга: а) целлюлоза структура элементларининг жойланиш зичлиги; б) реакция температураси; в) ацетиллаш аралашмасининг таркиби таъсир этади.

Катализатор сифатида сульфат кислота қўлланиб, ацетиллаш 30° дан 50°С оралигида сирка кислотали муҳитда олиб борилганда температурани 10°С ошириш реакция тезлигини икки марта оширади. Одатда ацетиллаш аралашмасига 15% гача (целлюлозага нисбатан) H_2SO_4 қўшилади. Реакцион муҳитда сульфат кислота миқдорининг кўпайиши ва температуранинг ошиши целлюлозанинг гидролитик парчаланишини тезлаштиради. Аминлар иштирокида ҳам ацетиллаш тезлиги ортади.

Ҳосил бўлган бирламчи ацетилцеллюлоза фақат айрим эритувчиларда галогеналкиллар ва диметилсульфоксидда эрийди. Қўлланиладиган эритувчиларни кўпайтириш учун триацетилцеллюлоза $\tau = 250 \div 230$ бўлгунча қисман гидролизланади.

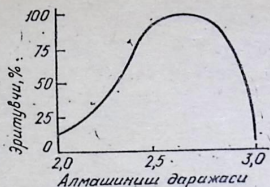
Ацетилцеллюлозанинг ацетондаги эрувчанлиги ўзгариши 41-расмда келтирилган.

Қисман гидролизланишни қуйидаги схема билан кўрсатиш мумкин:



Бирламчи ацетилцеллюлозани ишқорий ёки кислотали муҳитда гомоген ёки гетероген шароитда гидролиз қилиш мумкин.

Сирка кислотали эритмада сульфат кислота иштирокида гидролизни гомоген шаронда олиб бориш („сироннинг этилиши“) кўпроқ қўлланилади. Гидролиз тезлиги температурага, реакцион муҳитдаги сульфат кислота ва сувнинг миқдорига боғлиқ. Гидролитик парчаланish сабабли, гидролиз процессида ацетилцеллюлозанинг полимерланиш даражаси пасаяди. Системада сув миқдорининг кўпайиши билан гидролиз даражаси ва ацетилцеллюлозанинг парчаланish тезлиги ошади. Температура ва сульфат кислота миқдорининг ошиши гидролизни ҳам, деструкцияланишни ҳам тезлаштиради.



41-рasm. Ацетилцеллюлозанинг ацетонда эрувчанлигининг алмашиши даражасига боғлиқлиги.

267-мисол. Ацетилцеллюлозада сирка кислота миқдори 53,5% ни ташкил этади, унинг γ ва алмашиши даражасини топинг.

Ечиш. Элементар звенонинг молекуляр массасини ҳисоблаймиз.

$$M = 162 + 42m$$

$$X_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{60m \cdot 100}{162 + 42m} = 53,5$$

Бундан $m = 2,30$; $\gamma = 230$.

268-мисол 0,4892 г препарат 0,5 н NaOH билан гидролизланганда асосий намунани титрлашга 12,43 мл 0,5 н HCl ва контрол намунани титрлашга 20,25 мл 0,5 н HCl эритмаси ($f = 1,0080$) сарфланган. Ацетилцеллюлозадаги боғланган сирка кислота миқдорини ва алмашиши даражасини топинг.

Ечиш. Боғланган сирка кислота миқдорини ҳисоблаймиз:

$$X_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{(20,25 - 12,43) \cdot 1,008 \cdot 0,03 \cdot 100}{0,4892} = 48,73$$

$$M = 162 + 42m$$

$$X_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{60m \cdot 100}{162 + 42m} = 48,73$$

Бундан $m = 1,99$; $\gamma = 199$.

Индифферент муҳитда суюлтирувчилар иштирокида целлюлозани ацетиллашга катализатор сифатида кўпроқ хлорид кислота ишлатилади. Бундай олинган маҳсулот ўзининг толали структурасини сақлайди. Бундай бирламчи ацетилцеллюлозанинг эрувчанлигини ошириш учун полимерда боғланган сирка кислота миқдори 60—61% бўлгунча бир оз кислота иштирокида гидролизланади.

269-мисол. Боғланган сирка кислота миқдори 60,6% ни ташкил этади. Қисман гидролизланган ацетилцеллюлозадаги гидроксил группалар миқдорини ҳисобланг.

Ечиш.

$$M = 162 + 42m,$$

$$X_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{60m \cdot 100}{162 + 42m} = 60,6,$$

$$m_{\text{O}_2\text{COCH}_3} = 2,84; \quad \gamma_{\text{O}_2\text{COCH}_3} = 284,$$

$$m_{\text{OH}} = 0,16; \quad \gamma_{\text{OH}} = 16.$$

Иккиламчи ацетилцеллюлозанинг ангидро- β -D-глюкоза звеносида ацетил группаларнинг тақсимланиши нисбатан бир хил. Аммо ацетилцеллюлозанинг қуйи молекуляр фракцияларида кўп ҳолатларда этерификациялаш даражаси юқори молекуляр фракцияларга нисбатан юқори бўлади. Целлюлоза мураккаб эфирларининг таркиби 18-жадвалда келтирилган.

18-жадвал

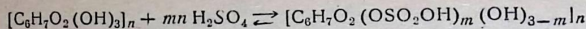
Целлюлоза мураккаб эфирларининг таркиби (% да)

| Алманиш даражаси | Нитрат | Ацетат | Бутират | Ксантогенат | |
|------------------|--------|----------------------|------------------------------------|---------------------|-------|
| | N | CH ₃ COOH | C ₃ H ₇ COOH | OCS ₂ Na | Na |
| 0,2 | 1,63 | 7,1 | 10,0 | 12,66 | 2,53 |
| 0,4 | 3,11 | 13,42 | 18,52 | 22,86 | 4,57 |
| 0,5 | 3,79 | 16,39 | 22,33 | 27,25 | 5,45 |
| 0,6 | 4,45 | 19,23 | 25,88 | 31,25 | 6,25 |
| 0,8 | 5,65 | 24,53 | 32,29 | 38,26 | 7,65 |
| 1,0 | 6,67 | 29,41 | 37,93 | 44,23 | 8,85 |
| 1,2 | 7,8 | 33,89 | 42,92 | 49,35 | 9,87 |
| 1,4 | 8,7 | 38,04 | 47,38 | 53,81 | 10,76 |
| 1,5 | 9,15 | 40,0 | 49,43 | 55,82 | 11,16 |
| 1,6 | 9,57 | 41,88 | 51,38 | 57,71 | 11,54 |
| 1,8 | 10,42 | 45,45 | 55,0 | 61,17 | 12,23 |
| 2,0 | 11,11 | 48,78 | 58,27 | 64,24 | 12,85 |
| 2,2 | 11,8 | 51,88 | 61,26 | 67,0 | 13,40 |
| 2,4 | 12,48 | 54,79 | 64,0 | 69,48 | 13,89 |
| 2,5 | 12,8 | 56,17 | 65,28 | 70,63 | 14,12 |
| 2,6 | 13,1 | 57,52 | 66,51 | 71,73 | 14,34 |
| 2,8 | 13,65 | 60,08 | 68,82 | 73,78 | 14,76 |
| 3,0 | 14,14 | 62,5 | 70,92 | 75,65 | 15,13 |

Целлюлозанинг бошқа мураккаб эфирлари. Целлюлозанинг кўпгина бошқа эфирлари масалан, сульфатлар, пропionateлар, бутиратлар ва ҳар хил аралаш эфирлар амалда қўлланиб келинади. Целлюлоза эфирларида ацил-қолдиги ўлчамининг катталиши билан эфирнинг гигроскопиклиги ва юмшаш температураси камаяди.

270-мисол. Бир гидроксил группаси алманишган сульфат целлюлозадаги лтингурут миқдорини ҳисобланг.

Ечиш. Реакция схемаси қуйидагича:



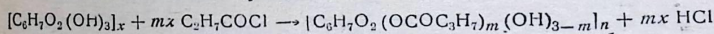
$$M = 162 + 97m - 17m = 162 + 80m$$

$$m = 1$$

$$X_S = \frac{32m \cdot 100}{162 + 80m} = 13,22\%$$

271-мисол. Олинган эфир таркибида 64% боғланган мой кислота бўлса, бутират целлюлозанинг миқдорини назарий жиҳатдан (целлюлозага нисбатан) ҳисобланг

Ечиш. Реакция схемаси қуйидагича:



$$M = 162 + 87m - 17m = 162 + 70m,$$

$$X_{C_2H_5COOH} = \frac{88m \cdot 100}{162 + 70m} = 64,$$

$$m = 2,4; \quad \gamma = 240,$$

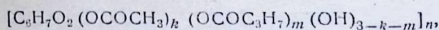
$$M = 162 + 70 \cdot 2,4 = 330.$$

Демак, назарий жиҳатдан эфирнинг миқдори X (% да)

$$X = \frac{330}{162} \cdot 100 = 203,7\%.$$

272-мисол. Ацетобутират целлюлоза таркибида 21,27% боғланган сирка кислота ва 46,8% боғланган мой кислота бўлса, ацетобутират целлюлозанинг γ ва алмашиниш даражасини ҳисобланг.

Ечиш.



$$M = 162 + 87m + 59k - 17m - 17k = 172 + 42k + 70m.$$

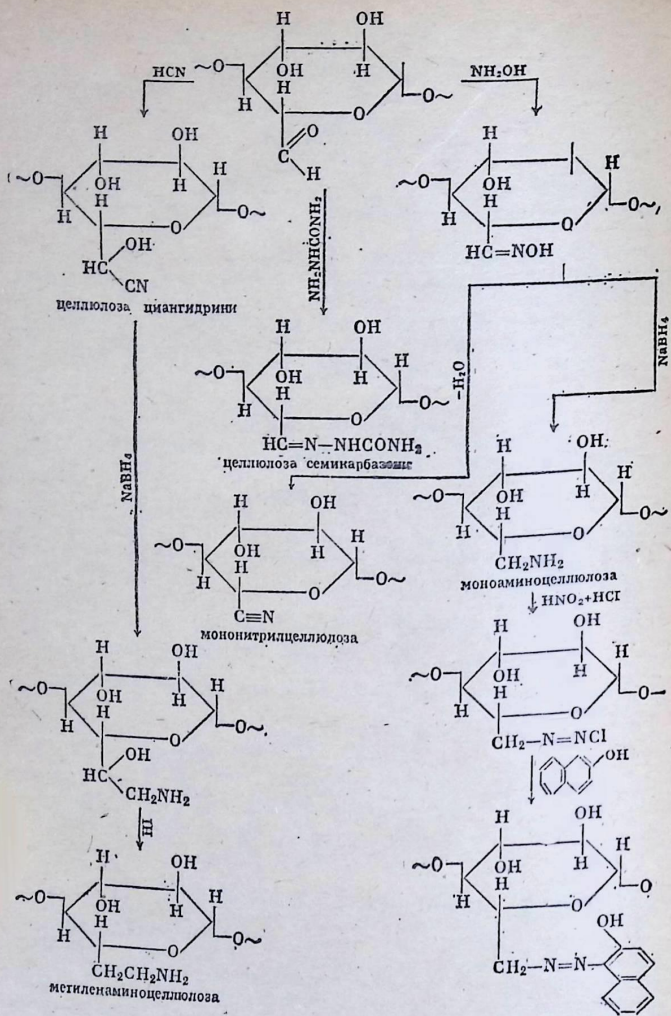
Икки тенгламали система тузамиз ва уни m ва k га нисбатан ечамиз:

$$\begin{cases} 21,27 = \frac{60k \cdot 100}{162 + 42k + 70m} \\ 46,8 = \frac{88m \cdot 100}{162 + 42k + 70m} \end{cases}$$

$$\begin{aligned} k &= 1,2; & \gamma_{OCOSCH_3} &= 120, \\ m &= 1,8; & \gamma_{OCOC_2H_5} &= 180. \end{aligned}$$

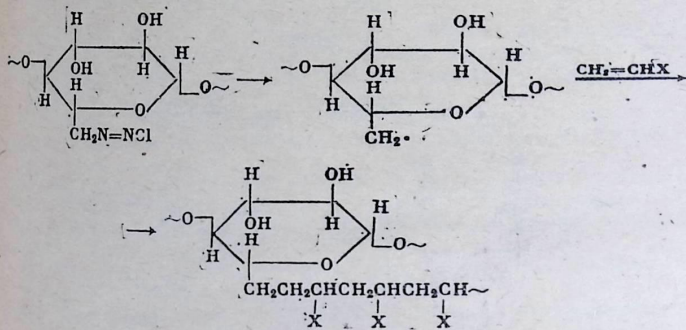
НУКЛЕОФИЛЬ АЛМАШИНИШ РЕАКЦИЯЛАРИ

Ангидро- β -D-глюкоза звеносидаги гидроксил группаларни бошқа функционал группалар билан алмаштириш учун бирламчи ва иккиламчи гидроксил группалар махсус йўллар билан оксидлантрилиб, карбонил ва карбоксил группаларга айлантирилади (123-бетга қаранг) ва улар орқали бошқа функционал группаларга ўтилади:



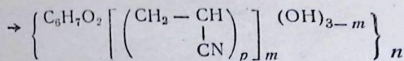
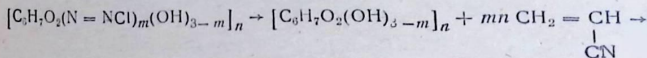
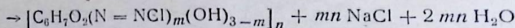
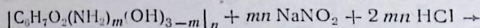
Ҳосил бўлган амин алмашинган целлюлозаларни диазотирлаб кейинги ўзгаришларга айлантириш мумкин.

Диазоний тузлари парчаланиб, эркин радикаллари ҳосил қилиш хусусиятига эга. Ҳосил бўлган актив марказларга кўра ён занжирларни улаш мумкин:



273- мисол. Аминоцеллюлозани диазотирлашда диазоний тузи парчаланди ва ҳосил бўлган актив марказларга акрилонитрил уланди. Пайванд сополимер анализ қилинганда унинг таркибда 9,8% азот борлиги аниқланиб, целлюлоза гидролизлангандан сўнг пайванд полиакрилонитрил занжирларининг вискозиметрик усул билан топилаган полимерланиш даражаси 1500 га тенглиги топилади. Целлюлоза билан акрилонитрилнинг пайванд сополимеридаги тахминий алмашиниш даражасини тонинг.

Ечиш. Реакция схемаси:



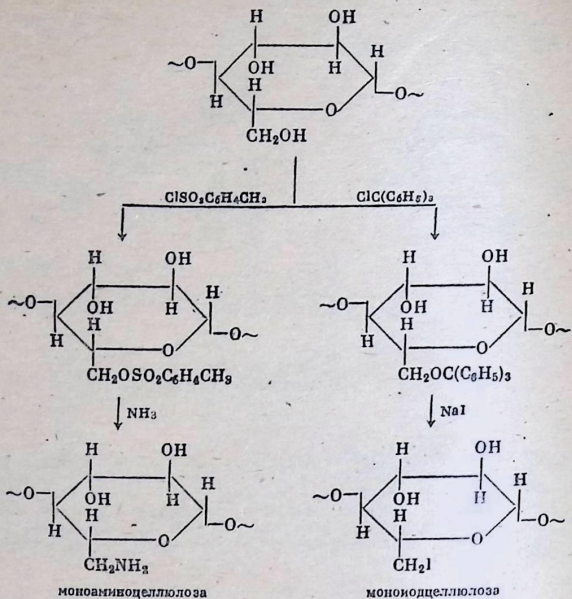
Пайванд сополимер элементар звеносининг молекуляр массасини ҳисоблай-
миз:

$$M = 162 - 17m + 53 pm = 162 - 17n + 53 \cdot 1500m = 162 + 79483 m$$

$$X_N = \frac{14 pm \cdot 100}{162 + 79483 m} = 9,8.$$

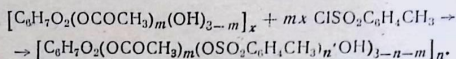
Демак: $m = 0,0012$; $\gamma = 0,12$;

Гидроксил группалардан бошқа функционал группаларга тритил, тозил ва мезил эфирлар орқали ҳам ўтиш мумкин:



274- мисол. Ўринбосарларнинг жойланишини аниқлаш мақсадида ҳосил қилинган иккиламчи ацетилцеллюлозанинг тозаланган маҳсулотидagi олтингургурт миқдори 4,27% ва боғланган сирка кислота миқдори 34,48% ни ташкил этади. Аралаш эфирнинг алмашишини даражасини тоининг.

Ечиш.



Бирламчи гидроксил группани тозиллаш реакциясининг тезлиги иккиламчи гидроксил группага нисбатан анча юқори бўлганлиги сабабли тозилланиш фақат олтинчи углерод атомида бориши мумкин, деб фараз қилинади:

$$M = 162 - 17m + 59m - 17k + 171k = 162 + 42m + 154k$$

$$X_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{60m \cdot 100}{162 + 42m + 154k} = 34,48$$

$$X_s = \frac{32n \cdot 100}{162 + 42m + 154k} = 4,27$$

$$m = 1,68; \quad k = 0, 8.$$

Ангидро- β -D-глюкоза звеносидаги ОН — группаларни ҳар хил функционал группалар билан алмаштириш целлюлоза хоссаларини кенг модификациялаш имконини беради.

МУСТАҚИЛ ИШЛАШ УЧУН САВОЛ ВА МИСОЛЛАР

275. 2,638 г абсолют қуруқ целлюлоза феллинг суюқлиги билан ишланганда электролиздан сўнг 0,0654 г электролитик мис ажралган. Целлюлозанинг мис сони ва альдегид группалари миқдорини аниқланг.

276. Оксиделлюлоза оксими анализ қилинганда 1,26% азот топилган бўлса, оксиделлюлозада карбонил группаларнинг умумий миқдорини аниқланг.

277. Намлиги 6,5% бўлган 10,3426 г целлюлозани титрлаш учун 4,26 мл 0,1 н КОН эритмаси ($f = 0,994$) сарфланган бўлса, целлюлозанинг кислота сони ва карбоксил группалар миқдорини аниқланг.

278. Йод сони 0,14 га тенг бўлган целлюлозанинг альдегид группалар миқдорини аниқланг.

279. Кислота сони 3,25 га тенг бўлган целлюлозанинг карбоксил группалар миқдорини аниқланг.

280. Сульфат кислотанинг 5% ли эритмасида 2 соат қайнатишдан олдин ва қайнатишдан кейин целлюлозанинг мис сонлари биринчиси учун 0,25 ва 0,64; иккинчиси учун тегишлича 0,25 ва 0,92 бўлса, гидролизловчи агентлар қайси целлюлозага кўпроқ таъсир эта олади.

281. Мис сони $2,35 \cdot 10^{-2}$ га тенг бўлган целлюлозанинг альдегид группалар миқдорини ҳисобланг.

282. Йод сони 0,54 га тенг бўлган целлюлозанинг альдегид группалар миқдорини ҳисобланг.

283. Алмашилиш даражаси 1,62 га тенг бўлган целлюлозанинг глисерин эфиридаги углерод миқдорини ҳисобланг.

284. Амилцеллюлозани анализ қилиш натижасида 51,56% амиллол группалари топилган бўлса, унинг алмашилиш даражасини ҳисобланг.

285. Алмашилиш даражаси 0,76 га тенг бўлган амилцеллюлозадаги эфир группалар миқдорини ҳисобланг.

286. Цианэтилланган пахта целлюлозаси таркибида 3,26% азот бўлса, унинг алмашилиш ва этерификацияланиш даражасини ҳисобланг.

287. Бутилцеллюлозанинг 63,6% ни углерод ташкил этган бўлса, унинг алмашилиш ва этерификацияланиш даражасини ҳисобланг.

288. Винилцеллюлозада 56,3% углерод бўлса, унинг алмашилиш ва этерификацияланиш даражасини ҳисобланг.

289. Алмашилиш даражаси 2,05 га тенг бўлса, назарий жиҳатдан олинган оксидэтилцеллюлозанинг унуми (дастлабки целлюлозага нисбатан) ва оксидоксид группаларнинг миқдорини ҳисобланг.

290. Карбоксиметилцеллюлозанинг натрийли тузида углерод ва натрий миқдорини ҳисоблаб чиқинг. $\gamma = 148$ га тенг.
291. Метилцеллюлозада 17,2% метоксил группалар бўлса, унинг алмашилиш ва этерификацияланиш даражасини ҳисобланг.
292. Алмашилиш даражаси 1,8 га тенг бўлган метилцеллюлозанинг этерификацияланиш даражаси ва метоксил группалар миқдорини ҳисобланг.
293. Метилцеллюлозанинг алмашилиш даражаси ҳамда метоксил группалар миқдорини ҳисобланг. $\gamma = 240$ га тенг.
294. Таркибида 42% метоксил группалар бўлган метилцеллюлозанинг алмашилиш ва этерификацияланиш даражасини ҳисобланг.
295. Этилцеллюлозанинг этоксил группалар миқдори 22,9% бўлса, унинг алмашилиш ва этерификацияланиш даражасини ҳисобланг.
296. Олинган этилцеллюлозанинг миқдорини назарий жиҳатдан (дастлабки целлюлозага нисбатан) ҳисобланг. Этоксиллар сони 27,6% га тенг.
297. Этилцеллюлозанинг этоксил сони ва алмашилиш даражасини ҳисобланг. $\gamma = 240$ га тенг.
298. Пропилцеллюлозада углерод миқдори 61,4% ни ташкил этса, унинг алмашилиш ва этерификацияланиш даражасини ҳисобланг.
299. Моноалмашиланган гексилцеллюлозадаги углерод миқдорини назарий жиҳатдан ҳисобланг.
300. Олинган бензилцеллюлозадаги бензоксил группалар миқдори 57,8% ни ташкил этса, бензилцеллюлозанинг миқдорини назарий жиҳатдан (дастлабки целлюлозага нисбатан) ҳисобланг.
301. Алмашилиш даражаси 1,85 ни ташкил этган бензилцеллюлозанинг назарий жиҳатдан унумини (дастлабки целлюлозага нисбатан), шунингдек, бензоксил группалар миқдорини ҳисобланг.
302. Бензилцеллюлоза таркибида 70% бензоксил группалар бўлса, унинг алмашилиш ва этерификацияланиш даражасини ҳисобланг.
303. Алмашилиш даражаси 0,3 га тенг бўлган карбоксиметилцеллюлозанинг назарий жиҳатдан унумини (дастлабки целлюлозага нисбатан) ва карбоксиметоксил группалар миқдорини ҳисобланг.
304. Карбоксиметилцеллюлозанинг алмашилиш даражаси ва карбоксиметоксил группалар миқдорини ҳисобланг. $\gamma = 110$ га тенг.
305. Таркибида 47,41% карбоксиэтоксил группалари бўлган карбоксиэтилцеллюлозанинг алмашилиш ва эфирланиш даражасини ҳисобланг.
306. Алмашилиш даражаси 1,3 бўлган карбоксиэтоксилцеллюлозадаги карбоксиэтоксил группалар миқдорини ҳисобланг.
307. Оксиптилцеллюлозанинг оксиптил группалар миқдорини ҳисобланг. $\gamma = 220$ га тенг.
308. Натрий миқдори 7,65% ни ташкил этган ксантогенат

целлюлозанинг алмашиниш ва этерификацияланиш даражасини ҳисобланг.

309. Алмашиниш даражаси 1,4 га тенг бўлган ксантогенат целлюлозанинг этерификацияланиш даражаси ва натрий миқдорини ҳисобланг.

310. Вискоза олиш учун берилган углерод сульфид CS_2 миқдори α -целлюлоза массасига нисбатан 38% ни ташкил этиб, қўшимча реакциялар учун (йўқолганлар билан бирга) олинган CS_2 нинг 20% ти сарфланса ва вискозанинг етилиши давомида боғланган тиокарбонат группаларнинг 40% ти ажралиб чиқса, дастлабки ва тола олишга юборилаётган вискозадаги целлюлоза ксантогенатининг этерификацияланиш даражасини ҳисобланг.

311. Штапель толаси олиш учун юбориладиган вискозадаги целлюлоза ксантогенатнинг этерификацияланиш даражаси 30 га тенг бўлиб, етилиш давомида боғланган тиокарбонат группаларнинг 50% ти ажралиб, қўшимча реакциялар ва йўқолганлари сарфланган CS_2 нинг 20% тини ташкил этса, вискоза олиш учун берилган CS_2 миқдорини (α -целлюлозага нисбатан % да) ҳисобланг.

312. Алмашиниш даражаси бир, икки ва уч бўлган бутират целлюлозадаги боғланган бутил кислота миқдорини назарий жиҳатдан ҳисобланг.

313. Маҳсулот таркибида 48,92% боғланган чумоли кислота бўлса, целлюлоза формиатнинг миқдорини назарий жиҳатдан (дастлабки целлюлозага нисбатан) ҳисобланг.

314. Алмашиниш даражаси 2 га тенг бўлган целлюлоза бутиратнинг миқдорини назарий жиҳатдан ҳисобланг.

315. Полимер таркибида 8,3% олтинугурт бўлса, целлюлоза сульфозфирининг алмашиниш ва эфирланиш даражасини ҳисобланг.

316. Таркибида 8,6% азот бўлган цианэтилланган целлюлозанинг алмашиниш ва этерификацияланиш даражасини ҳисобланг.

317. Алмашиниш даражаси 0,8 га тенг бўлган целлюлоза ксантогенатидаги тиокарбонат группалар ва олтинугурт миқдорини ҳисобланг.

318. Нитрат целлюлозанинг алмашиниш даражаси ва азот миқдорини ҳисобланг. $\gamma = 140$ га тенг.

319. Таркибида 62,5% боғланган сирка кислота бўлган ацетилцеллюлозанинг миқдорини назарий жиҳатдан (дастлабки целлюлозага нисбатан) аниқланг.

320. Ацетилцеллюлозанинг эфирланиш даражаси ва боғланган сирка кислота миқдорини аниқланг, алмашиниш даражаси 2,64 га тенг.

321. Таркибида 14,4% азот бўлган нитрат целлюлозанинг миқдорини назарий жиҳатдан (дастлабки целлюлозага нисбатан) ҳисобланг.

322. Диализ усули билан тозаланган целлюлоза ксантогенат таркибида 28,8% олтинугурт бўлса, унинг алмашиниш ва этерификацияланиш даражасини ҳисобланг.

323. Алмашиниш даражаси 1,4 га тенг бўлган бутират целлюлозадаги боғланган бутил кислота миқдорини топинг.

324. Алмашиниш даражаси 0,5 га тенг бўлган целлюлоза фенилтиоуретан эфиридаги азот миқдорини топинг.

325. Маҳсулот таркибида 20% боғланган сирка кислота ва 46,5% боғланган фталат кислота бўлса, ацетофталат целлюлозанинг алмашиниш ва этерификацияланиш даражасини ҳисобланг.

326. Ацетобутират целлюлозанинг сирка кислота бўйича алмашиниш даражаси 0,8 бўлиб, мой кислота бўйича 2,2 ни ташкил этса, ацетобутират целлюлозанинг миқдорини назарий жиҳатдан (дастлабки целлюлозага нисбатан) ҳисобланг.

327. Сульфат целлюлозанинг алмашиниш даражаси ва олтин-гугурт миқдорини ҳисобланг. $\gamma = 27$ га тенг.

328. Пропионат целлюлозанинг этерификацияланиш даражаси ва боғланган пропион кислота миқдорини топинг. Алмашиниш даражаси 2,5 га тенг.

329. 0,5018 г ацетилцеллюлозани 0,5 н ли ишқор билан гидролизлаб, асосий намунани қайта титрлашга 12,78 мл ва контрол намунани титрлашга 20,5 мл 0,5 н ли HCl ($f = 1,024$) эритмаси сарфланган бўлса, ацетилцеллюлозанинг алмашиниш даражаси ва ацетил сонини (боғланган сирка кислота миқдорини) ҳисобланг.

330. Тиокарбонат группалар миқдори 44,23% га тенг бўлган целлюлоза ксантогенатнинг алмашиниш ва этерификацияланиш даражасини ҳисобланг.

331. Алмашиниш даражаси 2,75 га тенг бўлган фталилцеллюлозадаги боғланган фтал кислота миқдорини ҳисобланг.

332. Таркибида 33,41% боғланган мой кислота ва 32,85% боғланган сирка кислота бўлган ацетобутират целлюлозанинг алмашиниш даражаси ва этерификацияланиш даражасини ҳисобланг.

333. 54,82% углерод, 8,25% азот, 6,80% водороддан иборат метилдианэтилцеллюлоза аралаш эфирининг алмашиниш ва этерификацияланиш даражасини ҳисобланг.

334. Метилбензилцеллюлозада углерод 67,9% ни, бензоксил группалар 50,5% ни ташкил этса метилбензилцеллюлозанинг алмашиниш ва этерификацияланиш даражасини ҳисобланг.

335. Этилдианэтилцеллюлозанинг аралаш эфирида углерод 56,5%, водород 8,50% ни, азот 0,70% ни ташкил этса бу эфирининг алмашиниш ва этерификацияланиш даражасини ҳисобланг.

336. Этилкарбокситиелцеллюлоза аралаш эфирида этоксил группалар миқдори 15,1% ни, углерод миқдори 50,3% ни ташкил этса, бу эфирининг алмашиниш ва эфирланиш даражасини ҳисобланг.

337. Пропилкарбокситиелцеллюлоза аралаш эфирида пропексил группалар миқдори 16,3% ни, карбоксил группалар миқдори 32,4% ни ташкил этса, бу эфирининг алмашиниш ва этерификацияланиш даражасини ҳисобланг.

338. Метилбензилцеллюлозада бензоксил группалар миқдори 50,3% ни, метоксил группалар миқдори 12,4% ни ташкил этса, бу эфирининг алмашиниш ва этерификацияланиш даражасини ҳисобланг.

339. Аллилдианэтилцеллюлоза таркибида 54% углерод, 6,51%

водород, 5,39% азот бўлса, маҳсулотнинг алмашилиш даражасини ҳисобланг.

340. Амилосиэтилцеллюлозада углерод миқдори 52,6%, оксиген сони 26,5% га тенг бўлса; бу эфирнинг алмашилиш ва этерификацияланиш даражасини ҳисобланг.

341. Амилоса — крахмалнинг асосий таркибий қисми бўлиб ангидро- β -D-глюкозадан ташкил топган полимер занжирдир ва целлюлозанинг стереоизомери ҳисобланади. Сульфат кислотали муҳитда амилосанинг целлюлозага нисбатан гидролизланиш тезлиги 1,5—2 марта катта эканлиги сабабини тушунтириб беринг.

342. Карбоксиэтилнитратцеллюлоза аралаш эфирини синтезлаш схемасини тавсия этинг ва асослаб беринг.

343. Оксигенэтилцеллюлоза аралаш эфирини синтезлаш схемасини тавсия этинг ва асослаб беринг.

344. Мезилбутират целлюлоза аралаш эфирини синтезлаш схемасини тавсия этинг ва асослаб беринг.

345. Ацетатакрилат целлюлоза аралаш эфирини мумкин бўлган синтезлаш схемасини тавсия этинг ва асослаб беринг.

346. Эркин радикал усули билан акрилонитрил ацетилцеллюлозага пайвандланганда ён занжирлари атактик структурага эга бўлган пайванд сополимер ҳосил бўлади. Полиакрилонитрил пайванд занжирларининг молекуляр массаси шу реакция давомида ҳосил бўлган акрилонитрил гомополимерларининг молекуляр массасига нисбатан 3—6 марта катта. Ўсиб бораётган занжир радикалларга мономер звеноларни бириктириш билан олинган пайванд занжирлар ва гомополимерларнинг атактиклигига сабаб нима бўлганлигини тушунтириб беринг. Полиакрилонитрил пайванд сополимерларини тўла гидролизлаганда ажратиб олинган полимерлар билан, пайванд сополимерланиш реакциясида ҳосил бўлган акрилонитрил гомополимерлари шишаланиш температуралари билан фарқ қиладими? Пайвандлаш ва гидролизлашда борадиган реакциялар схемасини ёзинг.

347. Триацетилцеллюлоза ва полиэтиленоксид блок сополимери қандай физикавий хоссаларга эга бўлиши мумкин? Бундай маҳсулотни мумкин бўлган синтезлаш схемасини тавсия этинг.

348. Трифенилкарбоксилат целлюлоза ва полиуретан блок сополимери қандай физикавий хоссаларга эга бўлиши керак? Бундай маҳсулотнинг мумкин бўлган синтезлаш схемасини тавсия этинг. Бундай блок сополимер кристалланиши мумкинми?

349. $\gamma = 100$ бўлган карбоксиметилцеллюлоза асосида эримайдиган ноналмашинган полимерлар олиш мумкин бўлган усулларини тавсия этинг.

ПОЛИМЕРЛАРНИНГ ФИЗИКАВИЙ ҲОЛАТЛАРИ

Тола ҳосил қилувчи полимерлардан буюмлар тайёрлаш ва уларнинг техникада қўлланилиш имкониятлари (толалар, плён-калар ва ҳоказолар) юқори молекуляр бирикмаларнинг қиздирилганда ва совитилганда физикавий хоссаларининг ўзгариши билан боғлиқ.

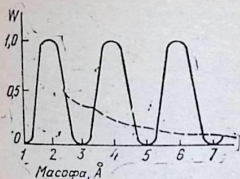
Маълумки, модданинг ҳар бир заррачаси ўзаро таъсир икки энергетик фактор: иссиқлик ҳаракати ва молекулаларнинг ўзаро таъсири остида бўлади. Моддалар қиздирилганда молекулалар ва улар ассоциатларининг иссиқлик ҳаракати тезлашади, бунинг натижасида заррачалар орасидаги ўртача статистик масофа узоқлашади. Молекулалараро ўзаро таъсирлашувнинг барча турлари (диполь-диполь, индукцион, водород боғланиш, дисперсион ва ҳоказолар) ўзаро таъсир этувчи заррачалар орасидаги масофанинг олтинчи даражасига пропорционал равишда бўлган кучсизланишга тенг бўлиши сабабли, полимерни иситганда молекулалараро муносабат интенсивлиги анча камаяди ва макромолекулаларнинг ҳаракатчанлиги ошади.

Моддалар иситилганда ёки совитилганда заррачаларнинг иссиқлик ҳаракати энергияси, шунингдек уларнинг бир-бирига нисбатан жойланиши ҳам ўзгаради.

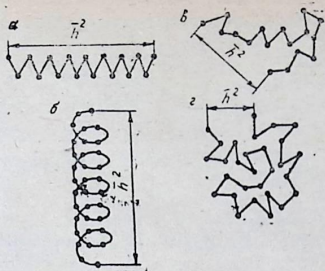
Температура кўтарилганда ёки пасайганда заррачалар иссиқлик ҳаракатининг интенсивлиги ва молекулалараро ўзаро таъсирлашув энергиясининг ўзгариши моддаларнинг агрегат ҳолатини ўзгартиради.

Маълумки, кўп моддалар уч агрегат ҳолатда: қаттиқ, суюқ ва газсимон ҳолатда бўлиши мумкин, полимерлар газсимон ҳолатда бўлмайди.

Температура кўтарилганда ёки пасайганда заррачаларнинг ўзаро жойланишининг ўзгариши моддаларнинг фазовий ҳолати ўзгаришига олиб келади. Уч фаза ҳолати—кристалл суюқлик (аморфланган) ва газсимон ҳолати, бир-бирдан заррачаларнинг ўзаро жойланиш характери билан ажралади. Газсимон ҳолат—заррачаларнинг ўзаро жойланишида бутунлай тартиб йўқлиги билан характерлидир. Суюқ (аморф) ҳолат заррачаларнинг ўзаро жойланишида яқин тартибнинг борлиги ва узоқ тартибнинг бўлмаслиги билан характерлидир. Кристалл ҳолат заррачаларнинг



42-расм. Заррачаларнинг кристалл (—) ва аморф (---) полимерларда ўзаро жойланиш эҳтимоллиги.



43-расм. Макромолекулаларнинг турли конформациялари:

a—β-спираль; б—α-спираль; в, г—тугунчалар.

ўзаро жойланишида яқин ҳамда узоқ тартиб борлиги билан характерланади.

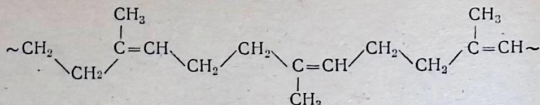
Бошқача айтганда, агар аморф моддада қўшни заррачаларнинг борлиқ эҳтимоли фақат шу заррачаларнинг ўлчами билан ўлчанадиган масофадан катта бўлса, кристалл моддаларда бу эҳтимолли катталик заррачалар ўлчамидан бир неча марта катта бўлган масофада кузатилади (42-расм).

МАКРОМОЛЕКУЛАЛАР ТУЗИЛИШИНING ХУСУСИЯТЛАРИ

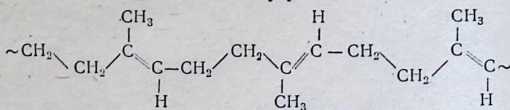
Макромолекула узунлигининг (занжирининг) аста-секин узайиб бориши унда янги сифатнинг пайдо бўлишига—макромолекула қайишоқлигига олиб келади. Ҳатто узунлиги катта бўлмаган молекулаларда айрим атом группаларнинг валент боғланиш атрофида айланиши жуда кўп миқдорда айрим типдаги стереоизомерларнинг пайдо бўлишига олиб келади ва улар айланма изомерлар дейилади. Иссиқлик ҳаракати таъсирида молекуланинг айрим қисмларининг бундай айланиши амалий жиҳатдан атомлараро масофани ва валент бурчакларни ўзгартирмасдан амалга оширади. Узунлиги етарлича катта бўлганда макромолекула аста-секин ҳар хил шаклларни, яъни чўзинчоқ (43-расм, а) ва тугунчаси-монгача (43-расм, в) бўлган шаклларни олиши мумкин. Тартибсиз иссиқлик ҳаракати натижасида пайдо бўлган полимер занжирларнинг бундай айланма изомерлари макромолекулаларнинг конформациялари деб аталади.

Бир вақтнинг ўзида макромолекулалар элементар звеносининг тузилиши, химиявий таркиби бир хил бўлишига қарамай, атомларнинг ўзаро фазовий жойланиши билан фарқ қилиши мумкин. Структурадаги фазовий фарқнинг бундай тури конфигурация деб аталади.

Масалан, стереорегуляр полиизопрен *цис*-(табийй каучук) ва *транс*-(гуттаперча) структураларга эга бўлиши мумкин.



табийй каучук



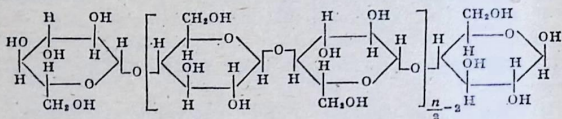
гуттаперча

Каучук ва гуттаперча механик хоссаларига кўра бир-биридан фарқ қилади. Каучук ўз-ўзидан *цис*-шаклдан *транс*-шаклга ўта олмайди.

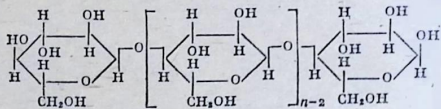
350-мисол. Целлюлоза ва амилоза тўла гидролиз қилинганда тегишлича α -ва β -шаклдаги глюкоза ҳосил бўлди. Иккала полимернинг структура формулаларини ёзинг ҳамда уларнинг умумий ва фарқ қиладиган хусусиятларини характерлаб беринг.

Амилозани целлюлозага ўзаро структуравий ўтиши мумкинми? Уларни фазовий изомерларнинг қайси группасига киритиш мумкин—конфигурациягами ёки конформациягами?

Ечиш.



целлюлоза



амилоза

Иккала полимер молекулалари ангидроглюкоза звеноларидан ташкил топилган. Охириги звенонинг биринчи углерод атомида очиқ глюкозид гидроксиди бор. Звенолар полуацеталь кўприклар билан боғланган. Целлюлоза глюкозид боғланишларининг *транс*-ва *гош*-ҳолати билан, амилоза эса *цис*-ҳолат билан характерланади. Бу фазовий фарқлар амилоза занжирларининг целлюлоза занжирларига нисбатан қайишқоқлиги кўпроқ бўлишига сабаб бўлади.

Синтезнинг оддий шароитларида амилоза целлюлозага ўзаро структуравий ўтиши мумкин эмас. Амилоза ва целлюлоза конфигурациянинг фазовий изомерларига кирди.

Макромолекулаларнинг ҳар хил конформацияларга ўтиш қобилияти макромолекула қайишқоқлигини характерлайди, бу эса

макромолекула муайян узунликка эга бўлгандан кейингина намоён бўла олади. Аслида макромолекуланинг ҳар хил конформацион ўзгаришларга қобилияти аниқ намоён бўлгандан кейингина полимер бирикмалари ҳосил бўлади ва бу ўзгаришлар эҳтимоллик функциялари билан ифода этилиши мумкин. Макромолекула қайишқоқлигини, статик буралган занжир учларининг ўртача квадрат масофаси \bar{l}^2 билан баҳолаш мумкин: занжир қанча қаттиқ бўлса, \bar{l}^2 шунча катта бўлади (43-расмга қаранг).

Макромолекула қайишқоқлигини миқдорий характерлаш учун сегмент тушунчаси киритилади.

Бу тушунчанинг моҳияти қуйидагичадир. Полимер занжиридаги айрим группалар ва звеноларнинг айланиши эркин бўлмай, балки уларнинг айланишига тўсиқлар қаршилик қилади. Полимер занжирининг шундай моделини кўз олдига келтириш мумкинки, унда полимернинг айрим участкалари эркин айлана олсин. Аммо бундай участканинг катталиги ҳақиқий звенонинг ўлчамидан катта бўлади. Бу икки ҳол учун ҳам пайдо бўладиган макромолекулаларнинг конформациялари бир хил бўлади.

Бошқача айтганда, системани математик ифодалашни осонлаштириш учун звеноларининг айланиши секинлаштирилган реал полимер занжир гипотетик модель билан алмаштирилади; реал занжирда қанча конформация бўлса бу модель ҳам шунча конформацияда бўла оладиган, лекин эркин бириктирилган бикр участкалардан—сегментлардан тузилган бўлиши керак. Шундай қилиб, сегмент макромолекула қайишқоқлигининг ўлчови бўлиб, у полимерларнинг физикавий хоссаларини идеал системалар қопуналари билан ифодалаш учун киритилган математик абстракциядир.

Чамаси, макромолекула қанча қаттиқ (бикр) бўлса, сегмент ўлчови шунча катта бўлади. Энг бикр макромолекула битта сегментга эквивалент бўлади.

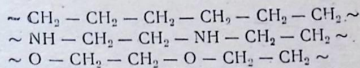
Макромолекулалар фақат иссиқлик ҳаракатида бўлиб полимер материалга ҳеч қандай ташқи кучлар таъсир этмаса, макромолекула қайишқоқлиги статистик сегмент ўлчови билан характерланади.

Статистик сегмент ўлчови макромолекула химиявий тузилишининг хусусиятлари: асосий полимер занжирининг тузилишига, ён группаларнинг қутблигига ва уларнинг ўлчовига боғлиқ бўлади.

Полимер занжирида гетероатомларнинг бўлиши макромолекуланинг қайишқоқлигини қуйидаги қатор бўйича оширади:

$$O > N > S > C$$

Баъзи полимер молекулаларининг қайишқоқлигини солиштирамиз:



Полиэтилен макромолекуласининг қайишқоқлиги полиэтиленининг макромолекуласининг қайишқоқлигидан кам. Полиэтиленок-

сид макромолекуласининг қайишоқлиги бу қаторда энг юқори бўлади.

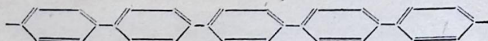
Полимер занжирига ароматик ядролар ва бошқа циклик (ҳалқасимон) структураларнинг киритилиши макромолекулар қайишоқлигини камайтиради.

351-мисол. Қуйидаги полимер макромолекуларининг қайишоқлиги қайси тартибда ўзгаради: полиэтилен, полифенилен, поли-*n*-ксилилен?

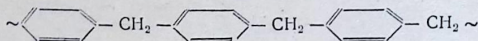
Ечиш.



полиэтилен



полифенилен



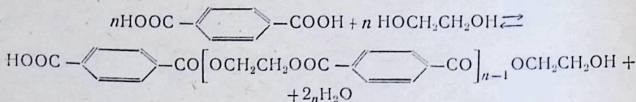
поли-*n*-ксилилен

Макромолекуларнинг қайишоқлиги қуйидаги қаторда кўрсатилгандан кўпаяди.

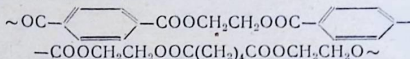
полифенилен < поли-*n*-ксилилен < полиэтилен

352-мисол. Этиленгликоль ва терефтгалат кислотани сополиконденсатланиш маҳсулотларидан олинадиган полиэфир толаси лавсаннинг эластиклигини ошириш учун реакция муҳитга оз миқдорда адипин кислота қўшилади. Полиэтилентерефтгалат синтез қилиш реакцияси ва таркибида адипин кислота қолдиғи бўлган сополимернинг мумкин бўлган формуласини ёзинг. Бу усул билан модификацияланган лавсаннинг эластиклиги ошиш сабабини тушунтиринг.

Ечиш.



Реакцион аралашмага оз миқдорда (5—10%) адипин кислота қўшилганда қуйидаги сополимер ҳосил бўлади.



Бу усул билан модификацияланган лавсаннинг эластиклигини ошишига сабаб шуки, полимер занжирининг тузилиш тартиби бузилади ва унда ароматик цикларнинг улуши камайиб, натижада макромолекулар қайишоқлигининг кўпайишига олиб келади.

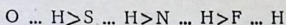
Ён группа ўлчамларининг катталаниши билан айрим группаларнинг валент боғланишлар атрофида айланиши қийинлашади, яъни айланишга потенциал тўсиқ кўпайиб, мумкин бўлган конформациялар сони камаяди, яъни „конформацион тўплам камайиб“, макромолекуларнинг қаттиқлиги ошади.

Демак, полимер занжирларининг қайишоқлиги қуйидаги қатор бўйича камаяди:

полипропилен > полистирол > поливинилнафталин.

Ён группаларнинг қутблилиги ортиши билан макромолекула ичида ва молекулараро „боғланишлар“ кучайиб, атом группаларнинг

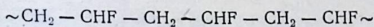
айланишига тўсқинлик қиладиган потенциал тўсиқлар кўпаяди ва натижада макромолекулалар қаттиқлиги ошади. Ёрдамчи группаларнинг водород боғлар ҳосил қилиш қобилияти катта роль ўйнайди. Водород боғланишлари мустақамлигига кўра қуйидаги қаторга жойлаш мумкин:



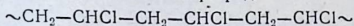
Шунга асосан поливинилспирт макромолекулаларининг қайишоқлиги поливинилфторидга нисбатан кам бўлади.

353-мисол. Қуйидаги полимерларнинг формулаларини ёзинг ва қайишоқлигини камайиши бўйича жойлаштириб чиқинг: поливинилхлорид, хлорланган поливинилхлорид (перхлорвинил), поливинилиденхлорид, поливинилфторид, поливинилиденфторид, полиакрилонитрил, поливинилиденцианид, поливинил спирт, полиметилол.

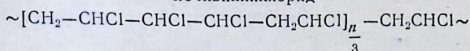
Ечиш:



поливинилфторид

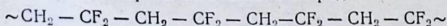


поливинилхлорид

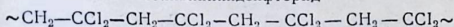


3

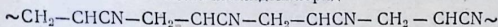
хлорланган поливинилхлорид



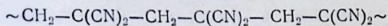
поливинилиденфторид



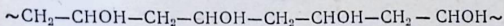
поливинилиденхлорид



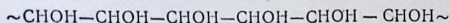
полиакрилонитрил



поливинилиденцианид



поливинил спирт



полиметилол

Макромолекулалар ўз конформациясини фақат иссиқлик таъсирида ўзгартирмай, балки қўлланилган куч майдони таъсирида ҳам ўзгартира олади. Бу ҳолда макромолекулаларнинг қайишоқлиги кинетик сегментнинг ўлчамлари билан характерланади.

Агар изотроп полимерга чўзилтирувчи куч берилса макромолекулалар анизотроп ва қайишоқ бўлгани учун улар куч ишлатилган томонга ориентацияланади. Одатда улар зичроқ жойлашиб, натижада орасидаги молекулалараро боғланиш кучлари кучаяди. Бу макромолекулалар ҳаракатининг камайишига олиб келади. Агар статистик сегмент катталиги полимер материалларнинг термодинамик характеристикаси бўлса, кинетик сегмент катталиги ташқи таъсирлар интенсивлигига боғлиқ бўлади.

Тола ҳосил қилувчи полимерларнинг ҳаммаси аморф ҳолатда бўлиши мумкин. Полимер материаллар қиздирилганда ёки совитилганда агрегат ҳолатнинг ўзгаришини уларнинг физикавий хоссаларидан, масалан механик характеристикаларининг ўзгаришидан кузатиш мумкин.

Ҳар қандай қаттиқ жисмга, шу жумладан полимер материалларга, механик куч σ берилганда деформация ε рўй беради (44-расм). σ нинг қиймати кичик бўлса Гук қонунига риоя қилинади, яъни OA участкада тўғри чизиқ кузатилиб, унинг оғма бурчагининг тангенси E га тенг бўлади:

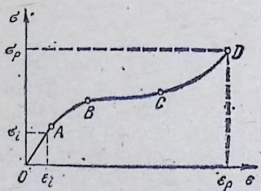
$$\sigma = \varepsilon E \quad (IV.1)$$

бунда E —Юнг модули.

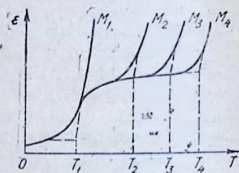
BC қисмида „пластиклик майдони“ вужудга келиб, сўнг CD участкада ε_i миқдори σ_i нинг ортиб бориши билан σ_p да узилгунча ўсиб боради. Температура ортиши билан эгилиувчанлик модули камайиб, BC участка чўзилади ва σ_p камаяди.

Шундай қилиб, иситиш ва совитиш билан полимер материалларининг хоссалари ўзгаришини σ_i ва ε_i ўзгариши билан билиш мумкин. $\sigma = \text{const}$ бўлганда $\varepsilon = f(T)$ боғлиқлиги термомеханик эгри чизиқлари номини ва $\varepsilon = \text{const}$ бўлганда $\sigma = f(T)$ боғлиқлиги изометрик иситиш эгри чизиқлари номини олган.

Полимер макромолекулаларининг (молекуляр масса) узунлигини ортиб бориши термомеханик эгри чизиқларининг характерини анча ўзгартиради. 45-расмда қуйи ва юқори молекуляр моддаларнинг термомеханик эгри чизиқлари келтирилган. Масалан, парафин (C_{10} — C_{14} фракцияси) қиздирилганда юмшайди ва қовушоқ-оқувчан ҳолатга ўтади. Қаттиқ ҳолатдан суюқ ҳолатга аста-секин температура T_1 соҳасида ўтади. Буида парафиннинг фақат қовушоқлиги 10^{10} — 10^{13} дан то 10^4 — 10^2 пуазгача ўзгаради, лекин заррачаларнинг ўзаро тартибли жойланишида ҳеч қандай ўзгаришлар, яъни ҳеч қандай фаза ўзгаришлар содир бўлмайди. Қаттиқлашиш температураси (шишаланиш температураси T_m) ва



44-расм. Полимерлар учун хос „кучланиш-деформация“ диаграммаси.



45-расм. Ҳар хил молекуляр массадаги $M_1 < M_2 < M_3 < M_4$ полимер фракцияларининг термомеханик эгри чизиқлари.

қовушоқ-оқувчанликка ўтиш температураси T_0 амалда бир хил, яъни қуйи молекуляр моддалар учун $T_1 = T_w = T_0$.

Молекуляр массаси $C_{40} - C_{50}$ бўлган парафин учун $T_2 = T_0$ бўлиб, унинг қиймати T_w га нисбатан бир оз юқори. Бундан сўнг молекуляр массанинг ўсиши билан $T_i = T_0$ қиймати ортиб боради, аммо T_w амалда ўзгармайди.

Полимер занжирларининг конформацион ўзгаришларга мойиллиги сабабли молекулалар қайишоқликка эга бўлгандагина термо механик эгри чизикларда горизонтал майдон ҳосил бўлади. T_w ва T_0 орасида полимер материаллар каучукка ўхшаб юқори эластиклик деформацияланиш хусусиятига эга. Бу эса юқори эластиклик температура соҳасидир.

Макромолекулаларнинг полимерланиш даражаси ва қайишоқлиги юқори эластиклик соҳаси билан қуйидагича ўзаро нисбатда бўлади:

$$\lg \bar{P} = \lg P_c + \frac{A(T_0 - T_w)}{B + (T_0 - T_w)} \quad (IV. 2)$$

бунда P_c — сегментнинг полимерланиш даражаси;

A ва B берилган полимергомологик қаторни характерловчи ўзгармас катталар.

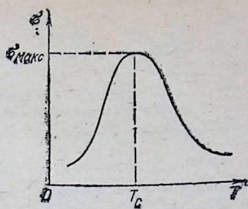
Шундай қилиб, тола ҳосил қилувчи полимерларнинг аморф ҳолати шишасимон юқори эластик ва қовушоқ-оқувчан ҳолатларда амалга ошади.

354-мисол. Полиакрилонитрил ва поливинил спиртни шишаланish температураси соҳалари бир-бирига яқин ва $110 - 120^\circ\text{C}$ ларга тўғри келади. Полимерланиш даражаси бир хил ва $\bar{P} = 1000$ га тенг бўлганда поливинилспиртнинг полиакрилонитрилга нисбатан T_0 $30 \div 40$ градус юқори бўлиш сабабини тушунтиринг.

Жавоб. Қовушоқ оқувчанлик ҳолатга ўтиш температурасига полимердаги ички ва молекулалараро ўзаро муносабат интенсивлиги сабаб бўлади. Поливинил спирт макромолекулалари интенсив водород боғланиш ҳосил қилиб (10 ккал/моль гача) агрегатланади. Полиакрилонитрил молекулаларидаги ўзаро таъсир энергиялари анча кам бўлган (5—6 ккал/моль) CN группалари орасидаги диноль-диноль муносабатлари билан аниқланади. Шунинг учун поливинил спиртни қовушоқ-оқувчан ҳолатга ўтказиш учун анча юқори температура талаб қилинади.

Толаларни изометрик иситиш учун берилган деформация э қиймати га эришгунча кучланиш аста-секин ортиб боради (46-расм). Шишаланish температураси соҳасида бу кучланиш максимал қийматга ($\sigma_{\text{макс}}$) эришиб, сўнг камаяди. Полимернинг ориентацияланиш даражаси ортиши билан $\sigma_{\text{макс}}$ ошиб боради ва системанинг мувозанатсизлик ўлчови бўла олади.

355-мисол. Тола изометрик иситилганда температуранинг T_w гача ортиши билан кучланишнинг ошишини ва юқори эластиклик ҳолатда кучланишнинг пасайиш сабабини тушунтиринг.



46-расм. Изометрик иситиш эгри чизиги.

Жавоб. Намуна температурасининг ошиши макромолекулаларнинг сегментар ҳаракати ошишига олиб келади. Шунинг учун полимер занжирлари энг қулай энергетик ҳолатни эгаллашга интилади. Изометрик иситиш шароитлари бу тенденция тўла шишасимон ҳолатда бўлгунга қадар кучланиши ошишига олиб келади. T_m ва ундан юқори температурадаги шароитда, макромолекулалар ҳаракатининг ошиши натижасида юқори эластиклик намоён бўлиб, бу кучланишнинг камайишига олиб келади ва система термодинамик жиҳатдан анча барқарор бўлади.

Умуман олганда, берилган кучланишда нисбий умумий деформация ϵ_y эгилувчан ϵ_e , юқори эластик $\epsilon_{эл}$ ва қайтмас пластик ϵ_n қисмлар йиғиндисидан иборат:

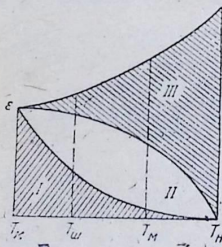
$$\epsilon_y = \epsilon_e + \epsilon_{эл} + \epsilon_n$$

Эгилувчан деформация (Гук деформацияси) валент бурчакларнинг деформацияланишига ва атомлараро масофанинг ўзгаришига боғлиқ. Нагрузка олингандан сўнг 10^{-3} секундга етмасдан эгилувчан деформация бутунлай аввалги ҳолига келади.

Юқори эластик деформация макромолекулалар конформацияларининг ўзгариши натижасида вужудга келиб, ишлатилган куч майдонида макромолекулаларнинг сегментал иссиқлик ҳаракати ўзгаришига боғлиқ. Полимер бир томонга чўзилганда макромолекулалар куч йўналган томонга чўзилишга ва ориентацияланишга интилади. Нагрузка олингандан сўнг иссиқлик ҳаракати таъсирида макромолекулаларнинг дастлабки ўртача статистик конформацияларига қайтади. Макромолекуланинг қаттиқлиги ва берилган шарт-шароитга қараб системанинг мувозанат ҳолатга ўтиши учун керакли вақт 10^{-2} секунддан то 10^3 йилгача бўлиши мумкин.

Юқори эластик деформация туфайли форманинг аста-секин ўз ҳолига қайтиши полимерлардан олинган буюмларни эксплуатация қилишда амалий жиҳатдан катта аҳамиятга эга бўлиб, шаклнинг „зеҳни“ деб аталади.

Макромолекулалар ва бошқа элементларнинг берилган куч таъсирида қайтмайдиган силжишидан вужудга келадиган деформацияга пластик деформация дейилади.



47-расм. $\sigma = const$ бўлганда эгилувчанлик (I), юқори эластиклик (II) ва пластиклик (III) деформациянинг температура-га боғлиқлиги.

Ўзгармас кучланишдаги деформацияларнинг айрим қисмларининг нисбати деформация содир бўлаётган температура билан аниқланади. T_m дан T_m гача бўлган оралик шишасимон ҳолатдаги соҳа бўлиб, бунда T_m — мўртлик температураси, бундан паст температурада макромолекуланинг қайишлоқлиги намоён бўлмайди (47-расм). T_m дан T_n гача бўлган оралик юқори эластик ҳолат, T_n дан T_n гача бўлган оралик эса қовушоқ-оқувчан ҳолат бўлиб, бунда T_n дан юқори температурада полимер Ньютон суоқлигига ўхшаб оқади. T_m да фақат эгилувчан

деформация, T_n да фақат пластик деформация мавжуд бўлади. T_m дан T_n гача температура оралиғида макромолекула қайишоқлиги сабабли юқори эластик деформация намоён бўлади (47-расмга қаранг).

Шишасимон ҳолатда кўпроқ эгилувчан деформация ҳамда юқори эластик ва пластик деформация намоён бўлади. Полимернинг шишасимон ҳолатдаги деформацияси мажбурий эластик деб аталган. (Лазуркин бўйича.)

356-мисол. Сиз костюм учун газлама танлашда одатда қуйидагича „экс-прес синов“ қиласиз: газламанинг бир учини кафтингизга олиб эзасиз сўнгра пайдо бўлган ғижимларнинг ёзилишини кузатасиз. Албатта, озроқ ғижимландиган газламани танлайсиз. Ип газлама нима учун осон ғижимланиб, пахта билан лавсан аралашмасидан иборат газлама (масалан „юв-кий“ типидagi) кам ғижимланиши сабабини тушутиринг.

Жавоб. Целлюлоза макромолекулалари қаттиқ занжирдан иборат, ички ва молекулалараро ўзаро таъсирлашув интенсивлиги юқори бўлгани учун қаттиқ ҳолатда конформацияларининг ўзгариши анча кийин. Целлюлозанинг мажбурий эластиклиги анча кам. Полиэтилентерефталат целлюлозга нисбатан бирмунча қайишоқ занжирли полимер бўлиб, унда мажбурий эластиклик анча юқори. Мажбурий эластикликнинг намоён бўлиши газламаларнинг ғижимланмаслигига сабаб бўлади. Шишасимон ҳолатда, толада деформациянинг юқори эластиклик қисми қанча катта бўлса, у шунча кам ғижимланади. „Ювинг кийинг“ типидagi газламанинг кам ғижимланиши полиэтилентерефталатни уй температураси шароитида юқори эластик ҳолатни намоён этиши билан изоҳланади.

Юқори эластик ҳолатда ϵ_p ва ϵ_n ҳиссаси анча бўлишига қарамай, асосий қисми $\epsilon_{эл}$ ташкил этади. Температуранинг кўтарилиши ϵ_p нинг камайишига ва $\epsilon_{эл}$ ҳамда ϵ_n нинг ошишига олиб келади.

Эластомерлар қўлланиш, уларнинг хона температурасида юқори қайтувчи деформация қобилиятига эга бўлиши билан белгиланади.

Қовушоқ-оқувчан ҳолатда деформациянинг асосий қисмини ϵ_n ташкил этади. Аммо оз миқдорда ϵ_p ва кўпроқ $\epsilon_{эл}$ сақланади.

Қовушоқ оқиш процессида тола ҳосил қилувчи полимерларнинг „шаклланиши“ уларнинг юқори эластик деформация қобилиятига эга эканлиги билан тушутирилади.

КРИСТАЛЛ ҲОЛАТ

Заррачаларнинг ўзаро жойланишида яқин ва узоқ тартиб амалга ошгандагина моддаларнинг кристалл ҳолати вужудга келади. Звенолар, макромолекулалар сегментлари ўзаро ички ва молекулалараро таъсир этиши мумкин. Агар ички молекуляр ўзаро таъсирлашув интенсивлиги молекулалараро таъсирлашув интенсивлигидан катта бўлса, макромолекулалар каттарок ёки кичикроқ тугунчаларга ўралишга интилади — бу оқсилларга хосдир.

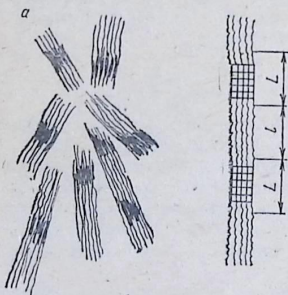
Молекулалараро ўзаро таъсирлашувда макромолекулалар тўдаларга, пачкаларга ассоциланишга интилади, полимер занжирларининг пачкаларини ҳосил қилади. Маълумки, қўшни заррачалар ва молекулаларнинг ўзаро жойланиши аниқ тартибга

эга бўлиб, шу заррачаларнинг катталиги билан ўлчанадиган ма-софаларда амалга ошади. Модда молекулаларининг флуктуация-ланиши натижасида яқин тартиб вужудга келади. Тугунча ҳо-сил қилувчи полимерлар учун яқин тартиб, макромолекула зveno-ларининг статистик тақсимланиш хусусиятларини характерлайди.

Макромолекулаларнинг ўзаро жойланишида узоқ тартибнинг пайдо бўлиши, яъни кристалланиш хусусияти полимер занжир-ларининг тартибли тузилишида намоён бўлади. Маълумки, эле-ментар звенolar ва ўринбосарлар макромолекулада муайян кет-ма-кетликда жойланиши ва маълум равишда фазода ориентация-ланиши мумкин (изотактик, синдиотактик ва бошқа тип муайян тартибда тузилган полимерлар). Агар звенolarнинг бирикиши статистик характерга эга бўлиб („думга-бош“ ва „думга-дум“ типдаги бирикишлардан ташқари), ён группалар эса фазода кўп ориентацияланмаган бўлса, бундай полимерлар тартибли тузи-лишга эга бўлмайди ва атактик полимерлар группасига киради. Бу тип полимерлар фақат аморф ҳолатда бўлади ва кристалла-ниш хусусиятига эга бўлмайди.

Маълум тартибда тузилган макромолекулаларнинг пачкаларга ассоциацияланишида фақат полимер занжиригина эмас, балки ён группаларининг ҳам тўғри жойланишига шароит яратилса, заррача-ларнинг ўзаро жойланишида уч ўлчовли тартиб вужудга кела-ди. Шундай қилиб, полимернинг кристалланиши учун керакли ва етарли шарт-шароит макромолекула занжирларини ҳамда чек-ка группаларни ўзаро тўғри жойлаштиришдир.

Макромолекуланинг ҳаммаси эмас, балки унинг баъзи қисм-ларигина кристалланади (48-расм). Полимер занжирни кетма-кет юқори тартибда жойлашган участкалар (кристаллитлар) ҳамда аморф областлардан ўтади. Қуйи молекулали моддаларда кри-сталл ва аморф фазалар аниқ юза билан ажралган, полимерларда бундай ажралган юза намоён бўлмайди. Кристалл областлар аморф массада статистик тақсимланган. Макромолекулаларнинг қайишқо-лиги ортиши билан полимернинг кристалланиши осонлашади.



48-расм. Кристалл полимернинг схематик тасвири:

а—реал полимер; б—эквивалент модель.

Кристалли полимерларнинг хо-саларини характерлашни қулайлаш мақсадиди бир тартибда жойлашган областларни полимерда статистик тақсимланишига (48-расм а га қа-ранг) монанд қилиб кристалл ва аморф участкалари қатъий сурад-да кетма-кет жойлашган эквива-лент модель (48-расм, б га қаранг) билан алмаштирилади.

Регуляр (тартибли) полимерлар учун кристаллик ҳолат термоди-намик мувозанатли бўлгани сабабли макромолекулалар ҳаракатини ку-чайтириш (масалан, иситиш) кри-сталланишни тезлаштиради.

357-мисол. Капрон, найлон ва шунга ўхшаш полимерлардан тўқилган пайпоқларнинг петляси „узилиши“ муҳим масаладир. Бу браkning олдини олиш учун пайпоқлар тўқилиб бўлингач махсус қолипларга кийдирилади ва автоклавларга жойланади; автоклавларда 45—50 минут давомида 140—145°C да кучли буғ билан термофиксация қилинади.

Капрон ва найлон пайпоқлар жуда паст температура ёки қисқа вақт давомида термофиксацияланганда бир-бирига ҳалқалаб илинган ипларнинг осон „узилиши“ сабабини тушунтиринг. Шунинг эсада тутиш керакки, 160°C да инерт газ муҳитида поликапролактамнинг кристалланиш тезлиги юқори бўлади.

Жавоб. Кристалланивчи полимерларни термофиксациялаш макромолекулаларнинг ҳаракатланишини оширишга ёрдам бериб, буюмларнинг ички кучланишини камайтиради ва полимернинг кристалланишини кучайтиради. Тола ҳосил қилувчи полимерларнинг кристалланиш тезлиги максимал бўлган температурага процесс температураси қанча яқин бўлса ва процесс вақти қанча узоқ бўлса, материал шунча тула термофиксацияланади. Бундай шароитларда толанинг энг стабил структурасига эришилади.

Трикотаж буюмлар тўқишда тола мураккаб буралиш деформацияларига дуч келади. Бунда толада пайдо бўладиган ўта кучланиш буюмнинг стабиллигини камайтиради, натижада толанинг механик узилишидан бир-бирига илинган петлялар тезда узилиб кетади.

Трикотаж буюмлар (пайпоқлар) термофиксациялангандан сўнг тола структураси мувозанат ҳолатга яқин бўлганлиги сабабли, бир-бирига ҳалқалаб илинган ип ўз шаклини сақлашга интилади. Термофиксация температурасининг пасайиши ёки унинг давомийлигининг қисқариши бир-бирига ҳалқалаб илинган иплар шаклининг турғунликка эришишига имкон бермайди.

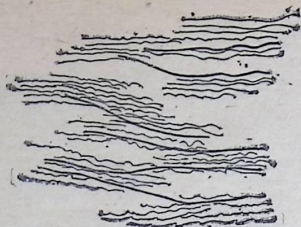
МОЛЕКУЛАЛАРНИ ҚАЙТА ТАШКИЛ ҚИЛГАН СТРУКТУРАЛАР

Полимер занжирлар ўз тузилиш тартибига боғлиқ бўлмаган ҳолда иссиқлик ҳаракати ва молекулалараро ўзаро таъсирлашув остида флукутуацияли кўп ёки озроқ тартибланган пачкаларга асосланади.

Пачкалар иссиқлик ҳаракати таъсирида баъзан қайта тузилади, баъзан таркибий қисмларга ажралади. Аммо макромолекулаларнинг ўлчами катта бўлгани учун пачкаларнинг „ҳаёт“ вақти жуда катта бўлиши мумкин. Қуйи молекуляр сувоқликлар „ғужжа“ („рой“) ларининг ҳаёт даври 10^{-5} сек ва ундан камроқ бўлса, қаттиқ полимерлар учун бу ҳаёт кўп йилларга чўзилади. Макромолекулаларнинг қайишоқлиги қанча кам бўлса, пачкаларнинг „ҳаёт даври“ шунча кўп бўлади.

Пачкаларнинг бир-бири билан тўқнашиши уларнинг юқори „қатламларида“ жойлашган занжирларнинг молекулалараро боғланиши натижасида ва ўтиладиган занжир (бир неча пачкаларни ташкил этишда иштирок қилган макромолекулалар занжирлари) деб аталадиган бир неча пачкалардан ўтган занжирлар билан амалга ошади. Кейинги ҳолда макромолекулаларининг бир қисми бир пачкада бўлиб, бошқа қисми бошқа пачкада жойлашган бўлади (49-расм). Макромолекула пачкалари ўз навбатида агрегацияланиб, яна каттароқ молекула, қайта ташкил қилинган структуралар микрофибриллаларни ташкил этади.

Агар полимер регуляр полимер занжирдан тузилган бўлса, яъни кристалланишга мойил бўлса, пачкаларнинг ҳар жойида макромолекулаларнинг жойланиш зичлиги ҳар хил бўлади; аморф қисмларида кам, кристалл қисмларида кўп. Ўз навбатида, макро-



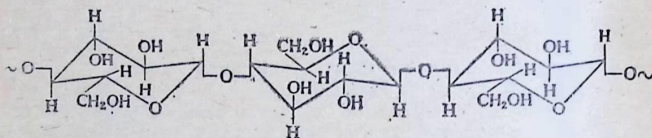
49-расм. Ўтиладиган занжирларнинг схематик тасвири.



50-расм. Молекулаларни қайта ташкил қилган структураларининг схематик тасвири:

а—сферолит; б—фибриллар.

циясига эга эканлиги, полимер занжири эса фазода тўғри жойлашиб бир-бири билан тартибли боғланган глюкоза звеноларидан тузилганлиги аниқланган:



Табийй целлюлоза — стереорегуляр синдиотактик полимер. Целлюлоза макромолекуласини схематик тарзда тасвирласак, $3,9 \times 8,9 \text{ \AA}$ бўлган кесми сал буралган спираль — „лента“ ни эслатади. Целлюлоза молекулаларининг агрегацияланишига: қутбли гидроксил группаларнинг кўплиги ва полимер занжирининг тартибли тузилиши сабаб бўлади.

Ленталар бир текисда 10 — 15 тадан параллел жойланишиб 8 — 10 қатламдан иборат молекула пачкаларини ҳосил қилади (51-расм).

молекула пачкалари микрофибриллаларга ассоциланиб пачкалар орасида жойланиш зичлиги кам бўлган областлар ва ҳатто бўшлиқлар пайдо бўлади. Полимерлар молекулаларининг қайта ташкил қилган структура уюшмалари кейинги мураккабланишида сферолитлар ёки фибрилл структуралар ҳосил қилади (50-расм). Сферолит структуралар кўпинча изотроп муҳитларда вужудга келади. Куч майдонини ишлатиш кўпинча фибриллар структуралар ҳосил бўлишига ёрдам беради.

Масалан, табиий целлюлоза асосида тола структурасини кўриб чиқамиз. Рентгенография ва инфракизил спектроскопияда текшириш натижасида целлюлоза элементар звеноси — ангидро- β -D-глюкоза „кресло“ конформациясига эга эканлиги, полимер занжири эса фазода тўғри жойлашиб бир-бири билан тартибли боғланган глюкоза звеноларидан тузилганлиги аниқланган:

Макромолекулалар қаттиқ ва молекулалараро боғлар пухта бўлгани учун бундай пачкалар чексиз узоқ вақт мавжуд бўлади. Натижада кесими тахминан $50 \times 80 \text{ \AA}$ бўлган пачкалар ҳосил бўлади.

Узунлиги $150 - 170 \text{ \AA}$ бўлган участкаларда молекула занжирлари ўртача тўғри жойлашган, сўнгра узунлиги $25 - 30 \text{ \AA}$ бўлган „говак“ участка келади. Аморф област-

лар ичида ўлчами $5 - 10 \text{ \AA}$ бўлган бўшлиқлар ва майда тешикчалар бор. Целлюлоза толасининг архитектуроникаси қуйидагича: $10 - 12$ пачка бирламчи элементар фибриллага агрегатланади: $10 - 12$ элементар фибриллар — иккиламчи фибриллага; $10 - 12$ иккиламчи фибриллар — микрофибриллага; $10 - 15$ микрофибриллалар фибриллага агрегатланади.

Элементар фибрилланинг ўртача статистик ўлчами $200 \times 200 \text{ \AA}$.

Пачкалар орасида ўлчами $10 - 20 \text{ \AA}$ гача бўлган бўшлиқ ва майда тешиклар қолади. Иккиламчи фибриллаларнинг ўртача кесими $800 \times 1200 \text{ \AA}$ га тенг. Майда тешиклар ўлчами $50 - 60 \text{ \AA}$. Микрофибрилланинг кесими $0,3 \text{ мкм}$ га яқин, майда тешикчалар

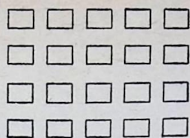
ўлчами эса 100 \AA гача бўлади. Структур элементларнинг катталаниши узунлик бўйича боради. Элементар фибрилланинг узунлиги 300 \AA га яқин, микрофибрилланики эса $2 - 3 \text{ мкм}$. Электрон микроскопда кўринадиган целлюлозанинг молекула қайта ташкил этган структуралари асимметрик даражаси $1:10 - 1:15$ бўлган заррачалардир.

Целлюлоза материали — монолит эмас, балки молекулаларнинг мураккаб ансамбли бўлиб, уларнинг жойланиш зичлиги ҳар босқичда ҳар хил бўлади. Материалда бўшлиқ ва майда тешикчаларнинг мавжудлиги целлюлоза толаларининг реакцияга киришиш хусусиятини, бўялишини ва шунга ўхшашларни кўрсатади.

Оқсил толаларда (кератин) структура ҳосил қилиш целлюлоза толалари билан принципиал равишда бир хил бўлади. Кератин макромолекулаларининг мувозанат конформацияси α -спираль бўлиб ҳисобланади. Цистиннинг мавжудлиги, кератин полимер занжирлари орасида химиявий боғланишлар — дисульфид боғланишларни пайдо бўлишига сабаб бўлади.

Кератиннинг учта макромолекуласи пачкага (протофибриллага) ассоциаланади; 11 та протофибрилла — микрофибриллага ва ҳоказо.

Ҳар хил жун тола структураларининг турли-туманлиги молекулани қайта ташкил қилган структураларининг пайдо бўлиш босқичларидаги жойланиш зичлиги ҳар хил бўлган областларнинг мавжудлигидандир.



51-расм. Целлюлоза макромолекуласи „пачкаларининг“ схематик тасвири.

358. Жундан тўқилган свитер ёки кофтани ғижимини кетказиш учун уларни маълум вақт „кийим илгичга“ (вешалкага) илиш кифоя. Ипдан тўқилган трикотаж буюмларнинг ғижими эса дазмол ёрдамида кетказилади. Нега? Сабабини тушунтиринг.

359. Сочларни „химиявий“ жингалак қилиш учун бирин-кетин қуйидаги операциялар бажарилади: сочни ҳўллаш, цистин боғларни бузиш, сочга керакли жингалакликни бериш, кератин макромолекулаларини ўзаро боғлаш, яъни „тикиш“, қуритиш. Шу усул билан ишланган соч яна ҳўлланганда жингалакланиш сабабини тушунтиринг.

360. Нима учун поливинилспирт толалари пахта толасига қараганда турли бўёқлар билан нисбатан секинроқ бўялади, пахта толаси эса ўз навбатида вискозага (гидратцеллюлоза толалари) нисбатан секинроқ бўялади. Сабабини тушунтиринг.

361. Эритмалардан янги чўктирилган целлюлоза поливинилспиртга нисбатан кўпроқ „суюк“ фаза ҳолати билан характерланади. Нима учун?

362. Синтетик полиамидлар (поликапролақтам, полигексаметиленадипамид ва бошқалар) тола ҳосил қилувчи оқсилларга нисбатан кристалланишга кўпроқ мойиллиги билан фарқ қилади. Нима учун?

363. Нима учун табиий ипакдан тўқилган буюмлар капрон буюмларга қараганда осон ғижимланади? Сабабини тушунтиринг.

364. Нима учун ориентирланган гидратцеллюлоза толалари кўпроқ аморф ҳолатда, шундай ориентация даражасига эга бўлган пахта толалари эса муайян кристалл ҳолатда бўлади? Сабабини тушунтиринг.

365. Маълумки, жун толанинг шакли кератиннинг структура ҳосил қилиш хусусияти ва полимерда цистин боғланишларнинг тақсимланиши билан аниқланади. Жун газламада кетмайдиган склад (бурма) қилиш учун уни дазмоллашдан олдин ҳўлланади. Нега?

366. Перхлорвинилнинг ацетондаги суюлтирилган (0,01% ли) ва концентрланган (10% ли) эритмалари тайёрланди ва улар шиша юзасида қуритилиб парда ҳосил қилинди. Электрон микроскопик текширишлар натижасида биринчи эритмадан олинган пардада кўпроқ глобуляр, иккинчисида эса кўпроқ миқдорда фибрилляр структуралар кўринганлиги аниқланган. Перхлорвинилнинг ҳар хил структура ҳосил қилишининг мумкин бўлган сабабини тушунтиринг.

367. Триацетилцеллюлозанинг $T_m = 180^\circ\text{C}$, шундай молекуляр массага эга бўлган триацетиламинолангани эса $T_m = 125^\circ\text{C}$. Бунинг сабабини тушунтиринг.

368. Полиметиленоксид ва поликапроамиднинг молекуляр масаси бир хил (27 минг), ammo $T_{\text{эп}}$ ҳар хил. Биринчи полимерда $T_{\text{эп}} = 180^\circ\text{C}$, иккинчи полимерда $T_{\text{эп}} = 215^\circ\text{C}$. Бу фарқнинг мумкин бўлган сабабини тушунтиринг.

369. Ацетилцеллюлозадаги боғланган сирка кислота миқдори 62,5% дан 54% гача камайиши билан полимернинг T_m ни камайишини мумкин бўлган сабабини тушунтиринг.

370. Эластик ип тайёрлаш учун термопластик тола термофиксацияланади, пишитилади, сўнг яна хомитилади. Капрондан эластик тола олишда термофиксация камерасининг температура-си 185°C эди, ўша шароитда триацетиллюлозадан эластик ип олинганда яхши натижалар бермади. Нима учун?

371. Капрон эластикасидан пайпоқ тайёрлашда икки хил схе-мадан фойдаланилган эди: 1) эластика олиш, тўқиш, буюмни бўяш;

2) ипни бўяш, эластика олиш, тўқиш.

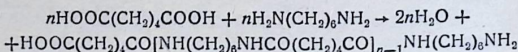
Термофиксация 190°C да ва бўяш эса 80°C да олиб борилган. Иккинчи вариант билан олинган пайпоқларнинг элас-тиклиги юқори. Нима учун?

372. Полиэтилен ёки бошқа полимерга γ -нурлари таъсир эт-тирилганда занжирлар орасида кўндаланг боғлар ҳосил бўлади. Бундай боғлар пайдо бўлиши натижасида полимернинг физика-химиявий хоссаларида қандай ўзгаришлар вужудга келади? По-лиэтиленнинг эластиклиги ошадими? Агар нурланиш $T_{\text{эр}}$ дан юқори температурада ўтказилган бўлса, намуна совитилганда нима содир бўлади?

МУСТАҚИЛ ИШЛАШ УЧУН БЕРИЛГАН САВОЛ
ВА МИСОЛЛАРНИНГ ЖАВОБЛАРИ

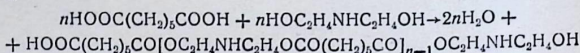
1 боё

55.



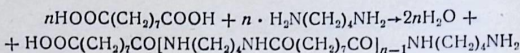
NH_2 -группалар миқдори $9,37 \cdot 10^{-5}$ г-экв/г; $\bar{M}_n = 13700$; $\bar{P} = 61$.

56.



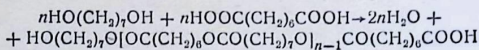
$\bar{M}_n = 93600$; $\bar{P} = 408$.

57.



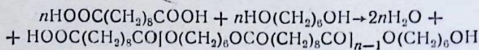
NH_2 -группалар миқдори $6,36 \cdot 10^{-5}$ г-экв/г; COOH группалар миқдори $5,2 \cdot 10^{-2}$ г-экв/г; $\bar{M}_n = 17300$, $\bar{P} = 72$.

58.



$\bar{M}_o = 21000$; $\bar{P} = 78$.

59.

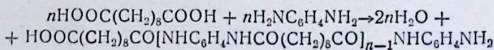


COOH -группалар миқдори $4,12 \cdot 10^{-6}$ г-экв/г;

OH группалар миқдори $2,08 \cdot 10^{-4}$ г-экв/г;

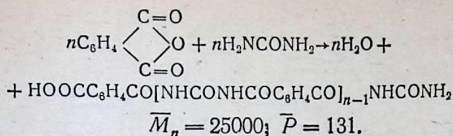
$\bar{M}_w = 8000$; $\bar{P} = 28$.

60.

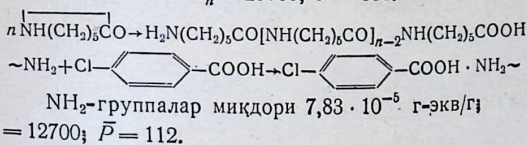


$\bar{M}_n = 12600$; $\bar{P} = 46$.

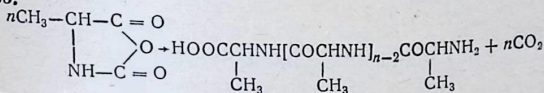
61.



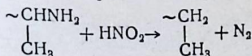
62.



63.



Полиамид ва оқсилда Ван-Слайк методиди билан эркин аминок-группалар миқдорини аниқлаш таркибиди 49% хлоральгидрат, 21% сув ва 30% HNO₂ бўлган аралашмани хлоралгидратнинг 70% ли сувли эритмаси билан диазотирлашга асосланган. Олин-надиган диазобиркма жуда беқарор ва парчалаганда қуйдаги схема бўйича эркин азот ажратиб чиқаради:

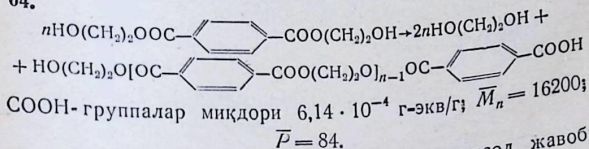


Реакция натижасида ажралиб чиққан азотнинг моллар миқ-дори чекка аминок-группалар миқдорига тенг:

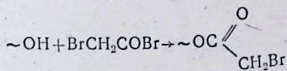
$$X = \frac{1,34}{22400} = 0,6 \cdot 10^{-4}$$

$$M_n = \frac{3,2445}{0,6 \cdot 10^{-4}} = 5,4 \cdot 10^4$$

64.



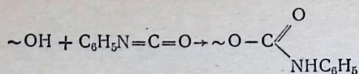
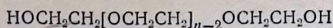
65. Синтезлаш реакциясининг схемаси 64-мисол жавобида берилган.



ОН-группалар миқдори бромнинг миқдорига тенг (г-экв):

$$1,08 \cdot 10^{-4} \text{ г-экв/г; } \bar{M} = 9250; \bar{P} = 48.$$

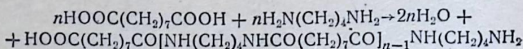
66.



ОН-группалар миқдори $2,28 \cdot 10^{-4}$ г-экв/г;

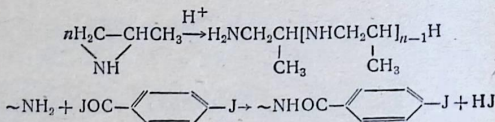
$$\bar{M}_n = 8770; \bar{P} = 199.$$

67.



$$\bar{M}_n = 4230; \bar{P} = 17.$$

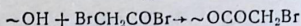
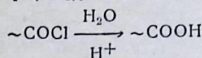
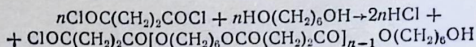
68.



NH₂-группалар миқдори $1,58 \cdot 10^{-4}$ г-экв/г;

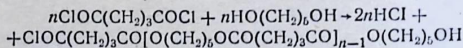
$$\bar{M}_n = 6300; \bar{P} = 110.$$

69.



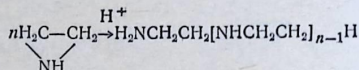
ОН-группалар миқдори $3,2 \cdot 10^{-6}$ г-экв/г; $\bar{M}_n = 123400$; $\bar{P} = 617$.

70.



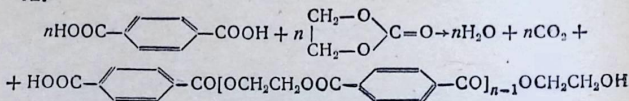
$$\bar{M}_n = 304800; \bar{P} = 1524.$$

71.



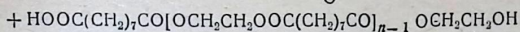
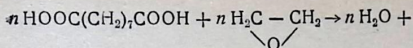
$$\bar{M}_n = 6750; \bar{P} = 157.$$

72.



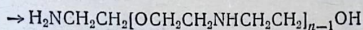
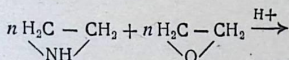
$$\bar{M}_n = 67300; \bar{P} = 350.$$

73.



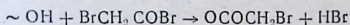
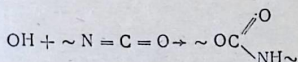
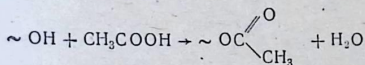
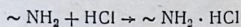
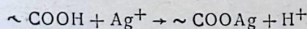
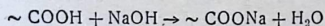
$$\bar{M}_n = 241\,000; \quad \bar{P} = 1126.$$

74.



$$\bar{M}_n = 10400$$

75.



76. А намуна учун $\bar{M}_n = 3630$ ва Б намуна учун $\bar{M}_n = 213000$. А намунанинг молекуляр массаси ҳақиқатга яқин бўлади, чунки мувозанатли поликонденсатланиш усули билан олинган полимерлар занжирининг термик парчаланиши сабабли полимерларнинг молекуляр массаси $2 \cdot 10^5$ бўлиши мумкин эмас.

77. $\bar{M}_n = 1440$.

82. $\bar{M}_n = 2805; \bar{P} = 14$.

78. $\bar{M}_n = 10300; \bar{P} = 234$.

83. $\bar{M}_n = 20\,550; \bar{P} = 182$.

79. $\bar{M}_n = 9120$.

84. $\bar{M}_n = 48500$

80. $\bar{M}_n = 23300; \bar{P} = 832$.

85. $\bar{M}_n = 45800$.

81. $\bar{M}_n = 59800; \bar{P} = 1067$.

86. $\bar{M}_n = 4280$.

87. (1.8) тенгламага кўра 1000 г эритувчида эритилган полиакрилонитрилнинг миқдори 5 г бўлганда $\Delta T_g = 2,28 \cdot \frac{5}{1200 \cdot 53} = 1,8 \cdot 10^{-4}$ градусга тенг. Ҳозирги замон ўлчаш усуллари билан бундай температуранинг аниқлаш принципіал қийинчиликлар туғдирмайди. Полиакрилонитрилнинг бу препарати учун \bar{M}_n ни аниқлаш мумкин.

88. $\bar{M}_n = 10\,900$; $\bar{P} = 205$.
 89. $\bar{M}_n = 34\,700$; $\bar{P} = 400$.
 90. $\bar{M}_n = 12\,300$; $\bar{P} = 64$.
 91. $\bar{M}_n = 6\,780$; $\bar{P} = 60$.
 92. $\bar{M}_n = 131\,800$; $\bar{P} = 3\,140$.
 93. $\bar{M}_n = 107\,000$.
 94. $\bar{M}_n = 19\,740$.
 95. $\bar{M}_n = 119\,600$.
 96. $\bar{M}_n = 20\,300$.
 97. $\bar{M}_n = 113\,700$; $\bar{P} = 2\,580$.
 98. Сегмент учун $\bar{M}_n = 16\,000$;
 $\bar{P} = 26$.
99. $\bar{M}_n = 49\,400$; $\bar{P} = 1\,123$.
 100. $\bar{M}_n = 135\,850$.
 101. Сегмент учун $\bar{M}_n =$
 $= 12\,220$; $\bar{P} = 40$.
 102. $\bar{M}_n = 81\,510$; $\bar{P} = 1\,537$.
 103. $\bar{M}_n = 62\,160$.
 104. $\bar{M}_n = 63\,860$.
 105. $\bar{M}_n = 69\,690$.
 106. $\bar{M}_n = 11\,110$.
 107. $\bar{M}_n = 56\,860$.
 108. $\bar{M}_n = 27\,170$.
 109. $\bar{M}_n = 101\,300$.
 110. $\bar{M}_n = 79\,870$.

111. \bar{M}_n экспериментал қийматларининг ҳар хиллигига сабаб эритувчиларнинг термодинамик сифати бўлиши мумкин. Шунга кўра $\pi/C = f(C)$ оғма тўғри чизиқларнинг бурчаклари иккинчи вириал коэффицент B га пропорционал бўлиб, уларнинг қиймати ҳар хил бўлиши керак, бу эса ўз навбатида эритмаларнинг сўнгги концентрациясидаги заррачаларнинг ҳар хил ассоциланганлигидан дарак беради. Эритувчиларнинг термодинамик сифати қуйидаги қатор бўйича ошиб боради: ацетон < сирка кислота < < диметилформамид.

Иккиламчи ацетилцеллюлозанинг \bar{M}_n ни энг аниқ қийматини диметилформамид эритмаларининг осмометрик характеристикаларини аниқлаш билан олиш мумкин.

112. Берилган полимернинг бир хил концентрацияли эритмалари учун осмотик босим қийматини эритувчининг термодинамик сифати билан аниқлаш мумкин ($t = \text{const}$ бўлганда). Эритмаларнинг зичлиги яқин бўлганда эритувчининг сифати яхшиланиши билан π қиймати ортиб боради. Осмометр найчасидаги суюқликнинг кўтарилиш баландликларидаги фарқ поливинилхлорид учун тетрагидрофураннинг "яхши" эритувчи бўлиши ва уни диметилформамидга нисбатан (0,94) зичлигининг кам бўлиши билан тушутириш мумкин.

113. Иккинчи вириал коэффицентнинг молекуляр массага боғлиқлик тенгламаси $B = \phi M^{-1}$ билан ифодаланади. Полимер молекуляр массасининг ошиши билан $\pi/C = f(C)$ оғма тўғри чизиқ тангенс бурчагининг камайиши занжирлараро боғланиш натижаси бўлиши мумкин (макромолекулаларнинг қисман агрегацияланиши). Бу эса B қийматини камайишига ва ρ нинг катталанишига олиб келади.

114. Температура кўтарилиши билан макромолекулалар ҳаракатининг ошиб бориши, макромолекуланинг солватланган қатлам-

лари бирмунча камайишига сабаб бўлиб, бу эса ўз навбатида B нинг катталашишига ҳамда μ нинг камайишига олиб келади.

Эритувчининг химиявий табиатини B ва μ параметрлар қиймати га мумкин бўлган таъсири, унинг термодинамик сифати ўзгариши билан бўлади.

115. Эритувчининг термодинамик сифати ёмонланиши билан полимер эритмаларининг сўнгги концентрациясидаги макромолекула нчра ва занжирлараро боғланишга интилиши кучайиб, $\pi/C = f(C)$ оғма тўғри чизиқ ташкил этган тангенс бурчагини камайишига олиб келиши, B нинг камайишига ва μ нинг кўпайишига сабаб бўлади.

116. $\bar{M}_v = 306\ 300$; $\bar{P} = 729$.

117. Молекуляр масса 100 000 бўлганда;

| | [η] |
|---------------------------------------|------------|
| Хлороформ | 0,586 |
| Бензол | 0,460 |
| Метилэтилкетон-пропил спирт | 0,177 |

Демак, полиметилметакрилатнинг хлороформдаги эритмаларининг характеристик қовушоқлигининг қиймати максимал даражада бўлади.

118. $\bar{M}_v = 98\ 320$.

119. *Ечишнинг I варианты.* Иккала полимернинг характеристик қовушоқлиги бир хил бўлгани учун (I.37) формулага асосан:

$$K_1 M_1^{a_1} = K_2 \cdot M_2^{a_2}$$

$$M_1^{a_1} = \frac{K_2}{K_1} M_2^{a_2}$$

$$M_1 = \left(\frac{K_2}{K_1} \right)^{\frac{1}{a_1}} M_2^{\frac{a_2}{a_1}}$$

$$M_1 = \left(\frac{2,14 \cdot 10^{-4}}{2,53 \cdot 10^{-4}} \right)^{\frac{1}{0,795}} \cdot M_2^{\frac{0,910}{0,795}} = 0,81 \cdot M_2^{1,144}$$

Агар $M_2 = 10^5$ бўлса, унда $M_1 = 4,25 \cdot 10^5$ бўлади, яъни биринчи препарат молекуляр массасининг катталиги билан фарқ қилади.

Ечишнинг II варианты. [η] = I бўлсин, унда:

$$M_1^{0,795} = \frac{1}{2,53 \cdot 10^{-4}}; \quad M_1 = 30800$$

$$M_2^{0,910} = \frac{1}{2,14 \cdot 10^{-4}}; \quad M_2 = 10800$$

Шундай қилиб, характеристик қовушоқликлари бир хил бўлганда таркибида 12,2% азот бўлган нитрат целлюлозанинг молекуляр массаси таркибида 13,5% азот бўлган нитрат целлюлозаникига нисбатан юқори бўлади.

$$120. \bar{M}_v = 76400.$$

$$121. [\eta]_1 = 1,30; [\eta]_2 = 2,11. \text{ Иккинчи ҳолатда } [\eta] \text{ юқори.}$$

$$122. \bar{M}_v = 50900.$$

$$123. \bar{M}_v = 247\,400; \bar{P} = 5623.$$

124. Полиметилсилоксан учун иккала модда ҳам эритувчи бўлиб, бир хил молекуляр массадаги препарат учун:

$$\frac{[\eta]_1}{[\eta]_2} = \frac{K_1}{K_2} = 1,34$$

Иккинчи томондан, (1,78) тенгламага асосан

$$(\bar{h}_0^2)^{3/2} = \frac{M[\eta]}{\Phi}$$

$$\frac{(\bar{h}_0^2)^{3/2}}{(\bar{h}_0^2)^{1/2}} = \frac{[\eta]_1}{[\eta]_2} = 1,34;$$

Бундан

$$\frac{(\bar{h}_0^2)_1^{1/2}}{(\bar{h}_0^2)_2^{1/2}} = 1,102$$

Полидиметилсилоксаннинг метилэтилкетондаги молекуляр тунгчаларининг ўртача статистик ўлчами бромциклогександагига нисбатан 1,102 марта катта бўлади.

$$125. K = 0,96 \cdot 10^{-4}; \alpha = 0,875$$

$$126. (1.77) \text{ тенгламага асосан}$$

$$\xi^3 = \frac{[\eta]}{[\eta]_0}; [\eta]_0 = 0,335; [\eta] = 0,53; \xi = 1,165$$

127. K константа полимер—эритувчи системасининг таркибига боғлиқ. Ацетилцеллюлозанинг химиявий таркиби ўзгариши билан эритувчининг полимерга ўхшашлигининг ўзгариши сабабли, K нинг қиймати ҳам ўзгаради.

α константа эритмада макромолекуланинг буралниш даражасини характерлайди. Чамаси ацетилцеллюлозадаги боғланган сирка кислота миқдорининг ўзгариши билан макромолкулаларнинг конформацион характеристикалари ҳам ўзгаради.

128. Берилган полимер учун K ва α қийматлари эритувчининг термодинамик сифати билан аниқланади.

129. Эритма температурасининг ортиши эритмадаги сольватланган макромолкулаларнинг ҳаракатчанлигини ўзгарттиради, бу эса K ва α нинг тегишлича ўзгаришига олиб келади.

130. Триацетилцеллюлоза жуда оз эритувчиларда эрийди. Булардан энг қулайи метиленхлорид ва диметилсульфоксиддир. Уларга тўла аралашадиган чўктирувчининг маълум миқдори кўшилганда эритувчининг термодинамик сифати ёмонлашади. Шунга кўра, триацетилцеллюлоза учун Θ эритувчини қуйидагича таңлаш мумкин: а) метиленхлорид-метил спирт аралашмасида вискозиметрик усул билан α нинг қийматини топиб (41-масалага

ўхшаш); б) осмометрик усул учун диметилсульфоксид—бутил спирт аралашмаси таркибини шундай танлаш керакки, унда $\pi/C = f(C)$ тўғри чизғи абсцисса ўқига параллел бўлсин.

131. Яхши эритувчиларда макромолекула тугунчалари чўзиқ бўлгани учун ҳам уларнинг гидродинамик радиуслари катталаша боради. Бу эса тегишлича $[\eta]$ нинг катталашшига олиб келади.

132. Бу фарқнинг мумкин бўлган сабабларидан бири: \bar{M}_{SD} ни ҳисоблашда седиментация тезлик константаси S ни марказдан қочувчи майдонда эритувчи билан эритма орасидаги ажралиш чегарасини силжиш тезлигига асосланиб топамиз. Ҳамма чизиқли полимерларнинг седиментация константаси полимер занжирлар орасидаги гидродинамик боғланишнинг интенсивлигига (қовушоқликка) жуда боғлиқ бўлади. Бундан ташқари, умумий ҳолатда S константасининг ўзи молекуляр массага $\leq 0,5$ даражада боғлиқ. Қуйи молекуляр фракцияларнинг (ҚМФ) седиментация тезлиги юқори молекуляр фракцияларга (ЮМФ) нисбатан жуда кам. Шунинг учун ҳар бир берилган вақт ичида эритманинг чегара қатлами ҚМФ га бой бўлади. Чамаси S нинг ўртача қиймати, ва демак, \bar{M}_{SD} ҳам ҚМФ миқдорига жуда сезгир бўлади. Седиментация мувозанати турғун бўлиб, ЮМФ га нисбатан ПМФ нинг таъсири сезиларли бўлгандагина $\bar{M}_{S\eta}$ нинг қиймати ўлчанади. Демак, полидисперс препаратлар учун $\bar{M}_{SD} < \bar{M}_{S\eta}$.

133. D ни топиш усуллари эритувчи билан эритма орасидаги чегаранинг „ювилиш“ тезлигини ўлчашга асосланган. Аммо ҚМФ диффузиясининг тезлиги ЮМФ га нисбатан анча катта. Шунинг учун D полидисперсликка боғлиқ. Чегара қатламларнинг ювилиб кетишини кузатиш учун диффузия йўналиши бўйлаб синиш кўрсаткич градиентини баҳолашда оптик усуллардан фойдаланилади. Эритманинг синиш кўрсаткичи фақат полимер концентрациясига боғлиқ бўлиб, унинг молекуляр массасига боғлиқ эмас. Демак, чегара қатламларда ҚМФ нинг йиғилиши топиладиган D қийматининг катталашшига ва (1.45) тенгламага асосан \bar{M}_D қийматининг камайишига олиб келади. $\bar{M}_{S\eta}$ қийматига ЮМФ нинг миқдори катта таъсир этади (132-масала жавобига қаранг). Бу эса полидисперс препаратлар учун $\bar{M}_D < \bar{M}_{S\eta}$ лигини кўрсатади.

$$134. \bar{M}_w = 685\,000; \quad \bar{P} = 6586.$$

$$135. \bar{M}_w = 588\,000; \quad \bar{P} = 5653.$$

$$136. \bar{M}_w = 250\,000; \quad \bar{P} = 8920.$$

$$137. \bar{M}_w = 79\,880; \quad \bar{M}_n = 54350; \quad (\bar{P}_n) = 543.$$

$$U = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} - 1 = 0,47; \quad \Pi = 1,67; \quad S - \frac{\Pi}{\bar{M}_w} = 2,09 \cdot 10^{-5};$$

$$138. \bar{M}_n = 12230; \quad \bar{M}_w = 21120; \quad (\bar{P})_w = 79; \quad U = 0,72; \quad \Pi = 1,61; \quad S = 7,62 \cdot 10^{-5}.$$

139. $\bar{M}_n = 17640$; $\bar{M}_w = 30200$; $(\bar{P})_w = 686$;
 $U = 0,712$; $P = 1,68$; $S = 5,5 \cdot 10^{-5}$.
140. $\bar{M}_n = 11400$; $\bar{M}_w = 26330$; $(\bar{P})_w = 233$;
 $U = 1,31$; $P = 1,232$; $S = 4,6 \cdot 10^{-5}$.
141. $\bar{M}_n = 38330$; $\bar{M}_w = 48800$; $(\bar{B})_w = 678$;
 $U = 0,274$; $P = 1,982$; $S = 4 \cdot 10^{-5}$.
142. $\bar{M}_n = 63950$; $\bar{M}_w = 89580$; $(\bar{P})_w = 615$;
 $U = 0,40$; $P = 1,19$; $S = 1,3 \cdot 10^{-5}$.

143. Полидисперслик синтезлаш процессининг натижаси бўлиб, занжирларнинг ўсиш ва узилиш тезликлари билан белгиланади. Молекуляр масса бўйича тақсимланишининг дифференциал эгри чизиқлари битта максимумга эга бўлиши билан характерланади.

Радикал полимерланишда, макромолекулар ўсишининг бошланғич дақиқаларида узилиш реакциясининг (занжир узатилиши билан бирга) роли катта бўлмаслиги сабабли, полимерланиш даражаси кичик бўлган пайтда кўпроқ узун занжирлар ҳосил бўлади. Полимерланиш даражаси катта бўлганда реакция муҳитда қўшимча маҳсулотларнинг йиғилиши, шунингдек мономер ва инициаторнинг тугаши қуйи молекуляр фракцияларнинг ҳосил бўлишига имкон беради.

Босқичли полимерланишда, шунингдек мувозанат поликонденсатланишда, мувозанат барқарор бўлган шароитда, молекуляр масса бўйича тақсимланиши маълум эҳтимоллик характеристикага эга бўлган полимер ҳосил бўлади. Аммо полимерга иккиламчи механик, термик ёки химиявий таъсирлар натижасида полидисперслик ўзгаради, натижада молекуляр масса бўйича тақсимланиш дифференциал эгри чизиқларида икки ёки кўпроқ максимумлар пайдо бўлади.

144. Карбоксиметилцеллюлоза икки намунасининг молекуляр масса бўйича тақсимланиши дифференциал эгри чизиқлари тагидаги юзани ва уларнинг ҳар биридаги $\bar{P} < 80$ бўлган фракциялар улушини аниқлаб, биринчи намунада қуйи молекуляр фракцияларнинг миқдори кўп эканлигини топамиз.

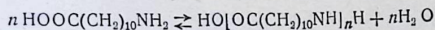
Иккинчи намунадан олинган тола, яхши физик-механик характеристикаларга эга бўлиши керак, чунки бу препаратда қуйи молекуляр фракциялар миқдори оз, унинг ўртача молекуляр массаси юқори ва химиявий таркибининг бир хиллиги бир оз кўп (фракцияларда γ бўйича тарқоқлик оз).

II боб

186. $r_1 = 44 \pm 0,5$; $r_2 = 0,008 \pm 0,003$.
187. $r_1 = 0,10 \pm 0,02$; $r_2 = 4,20 \pm 0,20$.
188. $r_1 = 0,36 \pm 0,11$; $r_2 = 2,9 \pm 0,20$.
189. $Q = 0,008$; $l = 0,58$.
190. $r_1 = 0,15 \pm 0,02$; $r_2 = 3,55 \pm 0,50$.

191. 12,38%.
 192. 14,1%; 36,36%; 28,57%; 14,41%.
 193. 76%.
 194. 19,71%; 26,42%; 24,56%.
 195. 69,76%.
 196. 61,97%.
 197. 7,7% *n*-бромстирол ёки ҳар бир бромстирол мономернинг звеносига 21,9 метилакрилат звеноси тўғри келади;
 $P = 2,19$.

198. %N = 19,02, CH₃COOH = 19,53.
 199. 24,74%.
 200. $P = 2,32$, яъни сополимерда ҳар 1 моль метилакрилатга 2,32 моль винилиденхлорид тўғри келади.
 201. 21,66%.
 202. 36,3% Cl; 13,3% N.
 203. 2,79%.
 204. 6,9 : 1, яъни 1 моль винилацетатга 6,9 моль акрилонитрил тўғри келади.
 205. 23,9%.
 206.

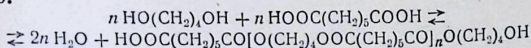


$$P = 0,993.$$

207. $P = 0,986$.

208. $\bar{P} = 120$; $\bar{M} = 32160$.

209.



$$\bar{P} = 200; \bar{M} = 42800.$$

210. $P = 0,63$ ёки сополимер 25,32% акрилонитрил ва 74,68% метилакрилатда ташкил топган; N миқдори 6,6%.
 211. $P = 1,33$ ёки сополимер 56,62% акрилонитрил ва 43,38% бутадендан ташкил топган. N = 14,95%.
 212. $C = 2,5$ ёки дастлабки аралашмада 57,7% метилметакрилат ва 42,3% *m*-бромстирол бор.
 213. $P = 3,45$ ёки сополимер 77,3% стирол ва 22,7% винилпиридиндан ташкил топган. N = 3,01%.
 214. $C = 2,57$ ёки дастлабки аралашмада 67,38% винилацетат ва 32,62% винилбромид бор.
 215. $P = 0,67$ ёки сополимер 33,65% акрилонитрил билан 66,35% метакролендан иборат.
 216. $C = 0,52$ ёки дастлабки мономерлар аралашмасида 36,9% винилиденхлорид ва 63,1% винилацетат бор.
 217. $P = 1,16$ ёки сополимер 46,7% акрилонитрил билан 53,3% метилвинилкетондан иборат; N = 12,3%.
 218. $C = 8,34$ ёки дастлабки аралашмада 89,3% стирол ва 10,7% винилпиридин бор.
 219. $f = 0,77$.
 220. $5,13 \cdot 10^{-3}$ моль.
 221. $f = 0,48$.

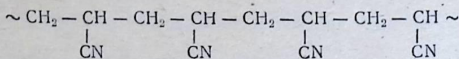
222. Диспропорционланиш натижасида кўпинча занжирларнинг узиллиши билан ҳосил бўлган полиакрилонитрилнинг моллар миқдори $1,68 \cdot 10^{-4}$ га тенг.

223. $f = 0,46$.

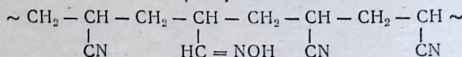
224. $C = 28,5$ ёки дастлабки аралашмада 95,81% винилацетат ва 4,19% винилбромид бор.

225. $C = 1,96$ ёки дастлабки аралашма таркибида 48,28% винилиденхлорид ва 51,27% акрилонитрил бор.

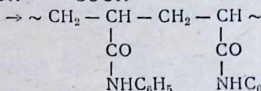
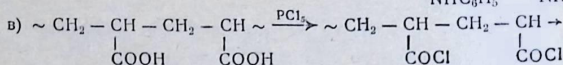
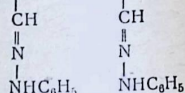
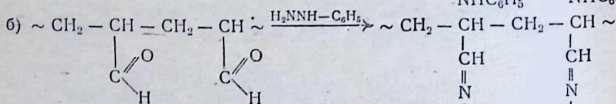
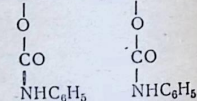
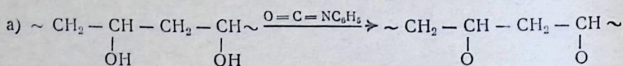
226.



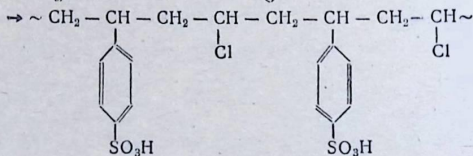
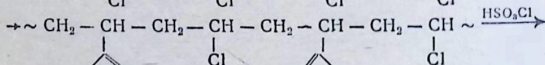
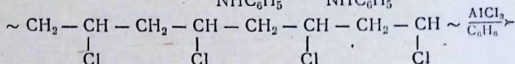
↓ каталитик
гидратация

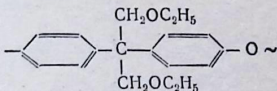
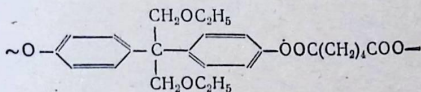
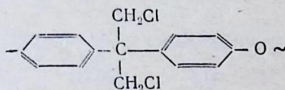
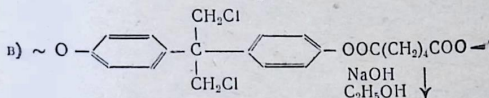
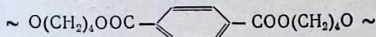
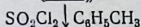
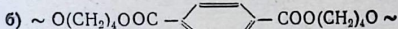
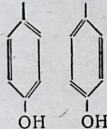
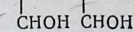
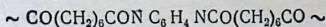
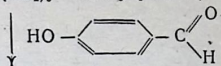
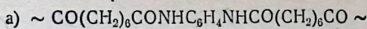


227.

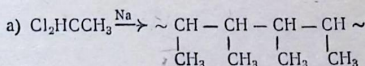


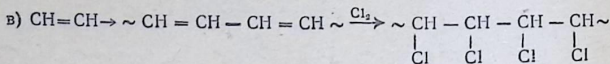
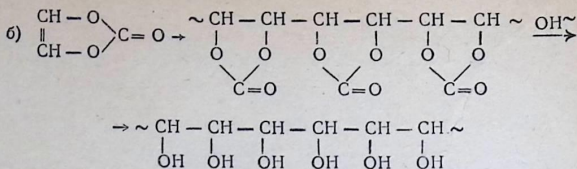
228.



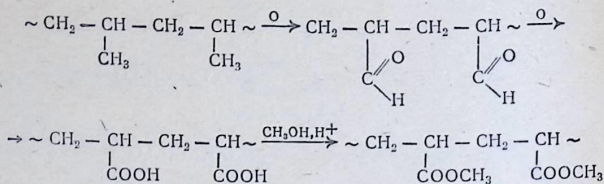


230.





231.

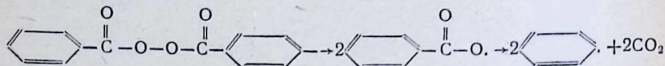


232. CH_3 -группаларнинг COOH -группаларгача қисман оксидланиши натижасида олинади.

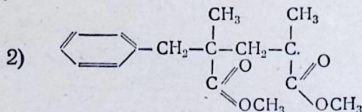
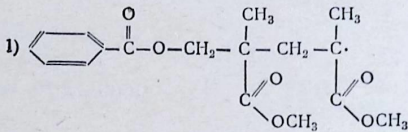
233. Поливинилацетатни аста-секин ишқор билан гидролизлаб поливинил спирт олинади ва уни фосфор (V)-хлорид билан ишлаш натижасида OH -группалар Cl билан алмаштирилади.

234. CN -группаларни водород билан қисман қайтариш натижасида CH_2NH_2 -группалар олинади.

235.

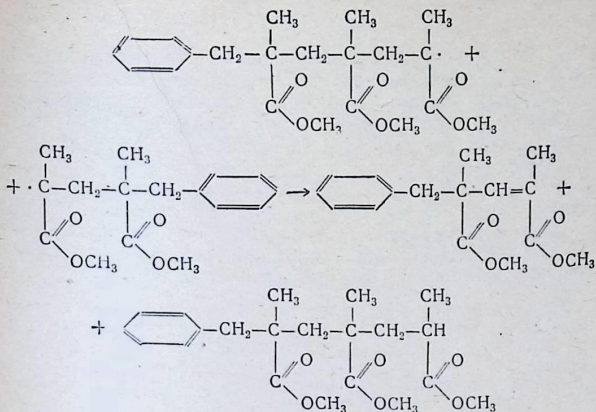


Занжирнинг ўсиши қуйидаги схемалар бўйича бориши мумкин:

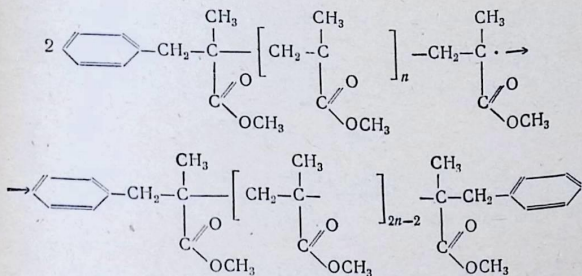


Гидролиз натижасида биринчи схема бўйича реакцияга киришган фақат инициатор парчалари ажралиб чиқади.

Диспропорцияланиш реакцияси бўйича занжирнинг узилиши-да макромолекуланing бир томонида эркин радикалнинг парчалари бўлади:



Рекомбинация механизми билан занжирнинг узилиш реакциясида макромолекулаларнинг иккала томонида эркин радикал парчалари бўлади:



100 та макромолекуладан x таси диспропорцияланиш реакцияси бўйича занжирлар узилган бўлса, $(100 - x)$ таси эса рекомбинация билан амалга ошган:

$$\frac{x + 2(100 - x)}{100} = 1,27 \\
 x = 73$$

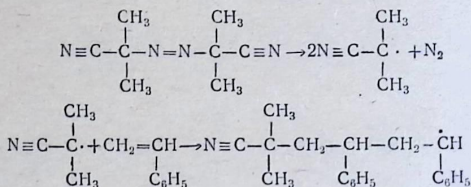
Шундай қилиб, 100 та макромолекуладан 73 таси диспропорцияланиш ва 27 таси рекомбинация билан занжирлар узилишидан ҳосил бўлган.

Рекомбинация ва диспропорцияланиш реакциялари бўйича занжирлар узилшининг нисбати:

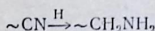
$$\frac{27}{73} = 0,37$$

236. Эркин радикалли полимерланишда полимер занжирининг ўсиши мономер звеноларининг макрорадикалга кетма-кет уланиши билан амалга ошади. Аммо эркин радикалли процесс шароитларида звеноларнинг занжирга уланиш характери чекланилмайди. Натижада навбатдаги ҳар қайси звено „думга-бош“ ёки „бошга-бош“ принципида бир хил уланиши мумкин. Бундан ташқари эркин радикалли полимерланишда макромолекулада тармоқлар пайдо бўлиши ҳам мумкин. Бу далиллар полимер занжирининг атактиклигини белгилайди.

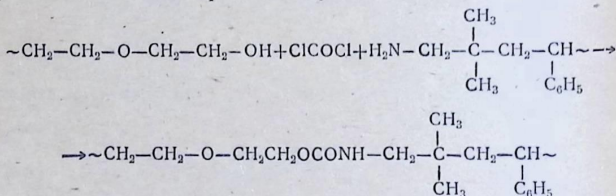
237. Стирол азобисизомой кислотанинг динитрили иштирокида полимерланганда иницирлаш қуйидаги схема бўйича боради:



Реакцион аралашмага кўп миқдорда инициатор қўшиб, чекка группаларида сезиларли миқдорда нитрил азоти бўлган олигомер маҳсулотлар олиш мумкин. Секкин-аста каталитик гидрогенланганда бу группалар қуйидаги схема бўйича NH_2 группаларга айланади:



Полиэтиленоксид, аминлаштирилган стирол олигомерлари ва фосгени пиридинли эритмада аралаштириб қуйидаги реакция бўйича блок сополимери олиш мумкин:



238. Реакция фақат 1,4 ҳолатда борганда кристалл полимер ҳосил бўлар эди. Бундай полимер ҳосил бўлмаслиги занжирларнинг атактиклигидан ҳамда 1,4 вазиятдан ташқари 1,2 ёки 3,4 вазиятларда уланганлигидан дарак беради.

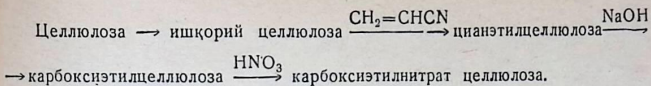
III боб

275. $Z_{Cu} = 2,47$; $X_{CHO} = 0,0196$ моль/100 г.
276. $0,9 \cdot 10^{-2}$ моль/г.
277. $Z_a = 2,45$; $X_{COOH} = 0,043$ ммоль/г.
278. $0,7 \cdot 10^{-2}$ ммоль/г.
279. $0,058$ ммоль/г.
280. $Z'_H = 0,39$; $Z''_H = 0,64$.
281. $1,86 \cdot 10^{-4}$ моль/100 г.
282. $0,27 \cdot 10^{-4}$ моль/г.
283. $46,23\%$.
284. $1,64$.
285. $22,51$.
286. $m = 0,43$, $\gamma = 43$.
287. $m = 2,5$; $\gamma = 250$.
288. $m = 2,05$; $\gamma = 205$.
289. $X_{OCH_2CH_2OH} = 49,58\%$; олинган маҳсулот миқдори назарий жиҳатдан 155% .
290. $38,3\%$ C; $12,14\%$ Na.
291. $m = 0,97$; $\gamma = 97$.
292. $X_{OCH_3} = 29,8\%$.
293. $X_{OCH_3} = 38,03\%$; $m = 2,4$.
294. $m = 2,7$; $\gamma = 270$.
295. $m = 0,96$; $\gamma = 96$.
296. $120,7\%$.
297. $X_{OC_2H_5} = 47,12\%$; $m = 2,4$.
298. $m = 2,68$; $\gamma = 268$.
299. $58,5\%$.
300. $196,1\%$.
301. $X_{OCH_2C_2H_5} = 60,27\%$; маҳсулот миқдори назарий жиҳатдан $202,7\%$.
302. $m = 2,57$; $\gamma = 257$.
303. $X_{OCH_2COOH} = 12,54\%$; олинган маҳсулот назарий жиҳатдан $110,7\%$.
304. $m = 1,1$; $y = 36,53\%$.
305. $m = 1,4$; $\gamma = 140$.
306. $45,2\%$.
307. $51,85\%$.
308. $\gamma = 80$; $m = 0,8$.
309. $\gamma = 140$; $10,7\%$ Na.
310. $\gamma_1 = 63,1$; $\gamma_2 = 37,9$.
311. $CS_2\alpha$ -целлюлозага нисбатан $36,1\%$.
312. $y_1 = 37,93\%$; $y_2 = 58,27\%$; $y_3 = 70,96\%$.
313. $142,3\%$.

314. 186,4%.
 315. $m = 0,52$; $\gamma = 52$.
 316. $m = 1,47$; $\gamma = 147$.
 317. 22,98% S; $X_{\text{OCS}_2\text{H}} = 33,39\%$.
 318. $m = 1,4$; 8,71% N.
 319. 177,7%.
 320. $\gamma = 264$; $X_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 58,04\%$.
 321. 183,3%.
 322. $m = 1,3$; $\gamma = 130$.
 323. 47,38%.
 324. 3,05% N.
 325. $m_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1$; $\gamma_1 = 100$; $k_{\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2} = 2$; $\gamma_2 = 200$.
 326. 215,8%.
 327. $m = 0,27$; 4,7% S.
 328. $\gamma = 250$; $X_{\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}} = 61,25\%$.
 329. $X_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 47,26\%$; $m = 1,90$.
 330. $m = 1$; $\gamma = 100$.
 331. 80,22%.
 332. $m_{\text{OCSOCH}_3} = 1,75$; $\gamma_1 = 175$. $k_{\text{OCSOC}_6\text{H}_5} = 1,20$; $\gamma_2 = 120$.
 333. $m_{\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{C}} = 1,55$; $\gamma_1 = 155$, $k_{\text{OCH}_3} = 1,39$; $\gamma = 139$.
 334. $m_{\text{OCH}_3} = k_{\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5} = 150$; $\gamma_1 = \gamma_2 = 150$.
 335. $m_{\text{OC}_6\text{H}_5} = 2,3$; $\gamma_1 = 230$. $k_{\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{ON}} = 0,11$; $\gamma_2 = 11$.
 336. $m_{\text{OC}_2\text{H}_5} = 1,43$; $\gamma_1 = 143$. $k_{\text{OC}_2\text{H}_5\text{COOH}} = 0,97$; $\gamma_2 = 97$.
 337. $m_{\text{OCH}_2\text{COOH}} = 1,1$; $\gamma_1 = 110$. $k_{\text{OC}_6\text{H}_5} = 0,69$; $\gamma_2 = 69$.
 338. $m_{\text{OCH}_3} = 1,25$; $\gamma_1 = 125$. $k_{\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5} = 1,47$; $\gamma_2 = 147$.
 339. $m_{\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CN}} = 0,9$; $k_{\text{OCH}_2\text{CH}_2=\text{CH}_2} = 0,62$.
 340. $m_{\text{OC}_6\text{H}_{11}} = 0,53$; $\gamma = 53$; $k_{\text{OC}_6\text{H}_5\text{OH}} = 1,06$; $\gamma_2 = 106$.

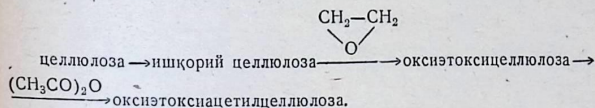
341. Полууглеводларнинг гидролизланиш тезлиги икки фактор— глюкозид боғнинг $[\text{H}_3\text{O}]^+$ таъсирига барқарорлиги ва текшири- лаётган препаратдаги макромолекулаларнинг жойланиш зичлиги билан белгиланади. α -глюкозид боғнинг $[\text{H}_3\text{O}]^+$ таъсирига бар- қарорлиги β -глюкозид боғга nisbatan бирмунча кучсиз. Одатда целлюлоза макромолекулалари амилоза макромолекулаларига қараганда анча зич жойлашган бўлади, шунинг учун амилоза- нинг гидролизланиш тезлиги юқори бўлади.

342. Аралаш эфирлар синтез қилишда дастлаб бирмунча тур- фун ҳосилалар олиш керак. Шунинг учун карбоксиэтилнитрат целлюлоза олиш учун қуйидаги схема қулай бўлади:

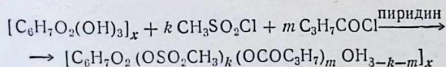


Этерификациянинг тескари тартиби мақсадга мувофиқ эмас, чунки целлюлозанинг оддий эфирини синтез қилиш процессида мураккаб эфирлар (нитратлар) гидролизга учрайди.

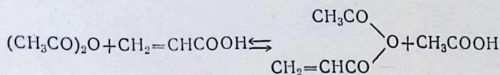
343. Целлюлоза оддий эфирларининг ишқор ва кислоталар таъсирига анча чидамлигини инobatга олиб, синтезлашнинг қуйидаги схемасини қабул қиламиз (342-мисолга қаранг):



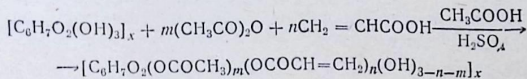
344. Метилбутират целлюлоза синтезини пиридинда HCl ацептор иштирокида, хлорангидрид таъсир эттириб ўтказиш керак:



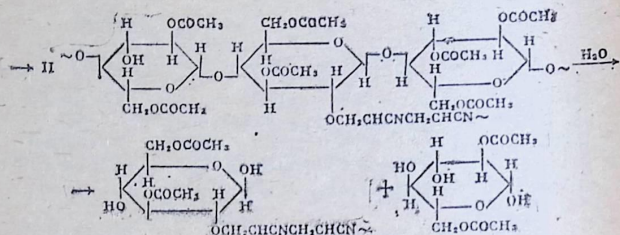
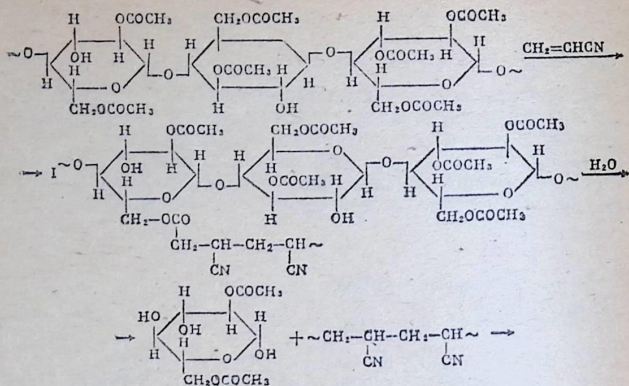
345. Целлюлозага сирка ангидрид ва акрил кислота аралашмасини таъсир эттириб целлюлоза ацетакрилатини олиш мумкин. Акрилкислотанинг ўзи целлюлозани эфирлаш хусусиятига эга эмас. Аммо сирка ангидрид иштирокида алмашилиш реакцияси содир бўлиб, аралаш ангидрид ҳосил бўлади:



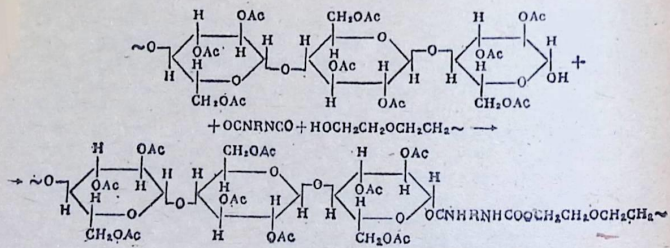
Целлюлозага аралаш ангидрид билан сирка ангидриднинг биргаликда таъсири натижасида аралаш эфир ҳосил бўлади:



346. Пайванд занжирлар ва гомополимернинг атактиклигига синтезнинг эркин радикалли механизми ва 'полимер матричасининг' тартибли бўлмаганлиги сабаб бўлади. Пайванд полимер ва гомополимер макромолекулаларининг тузилиши бир хил бўлганлиги сабабли, уларнинг шишаланиш температурасида фарқ бўлмайди. Пайвандланувчи занжир ациль қолдиги ёки пиран ҳалқасидаги ҳар бир углеродга боғланиши мумкин. Биринчи ҳолатда, асосий полимер занжирини тўла гидролизлаш натижасида ацетилцеллюлоза ва полиакрилонитрил ҳосил бўлиб, иккинчи ҳолатда полиакрилонитрил занжирининг охириги звеноси ацетил-глюкоза қолдиги билан боғланган бўлади.

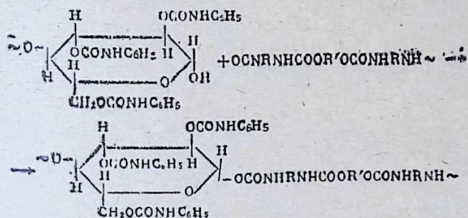


347. Триацетилцеллюлоза қисман гидролизланганда, биринчи навбатда охири глюкозид гидроксилдаги ацетил группалар гидролизланади. Бундай триацетилцеллюлозани диоксанда полиэтиленоксид билан аралаштириб реакция муҳитга динзоцинат қўшганда қуйдаги схема бўйича блок сополимер ҳосил қилиш мумкин:



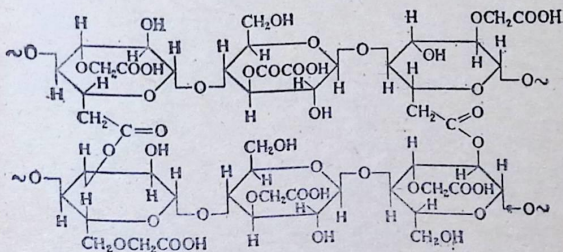
Бундай сополимер дифиль хоссаларига эга бўлади, полистироленоксиднинг қайишоқ занжирлари кирганлиги сабабли унинг T_m ва $T_{эл}$ анча камаяди. Блоклар анча узун бўлганда сополимернинг термомеханик хоссалари шу таркибдаги полимер ара-лашмаларнинг хоссалари билан бир хил бўлиши керак.

348. Трифенилкарбоксилат целлюлоза чекка звенолари эркин OH- группаларга эга бўлиши мумкин. Агар полиуретан чекка звенолари —OCN группага эга бўлса, реакция қуйидаги схема бўйича бориши мумкин:



Сополимерларнинг эриш температураси трифенилкарбоксилат целлюлозага нисбатан анча камаяди. Дастлабки полимерларнинг ҳар бири тартибли тузилишга эга бўлганлиги сабабли (блоклар анча узун бўлганда) сополимер кристалланиш хусусиятига эга бўлади.

349. Карбоксиметилцеллюлозага асосланган ион алмашинган (ион алмаштирувчи) полимерлар эримайдиган бўлиши керак. Шунинг учун кислотали муҳитда диизоцианат ёки чумоли альдегид таъсирида полимерни ўзаро бириктириш (тикиш) ёки эримайдиган карбонил эфир ҳосил қилиш учун пиридин муҳитда фосгенлаш керак:



358. Буюмларнинг гижимланиши тола ҳосил қилувчи полимерларнинг юқори эластиклик деформацияланиш хусусиятига боғлиқ бўлиб, шу билан бирга шишаланган ҳолатда юқори эластиклик деформацияси қанча кўп бўлса, гижимланиш шунча кам бўлади. Целлюлоза толалари, шу билан бирга пахта, нисбатан катта эгилувчанлиги билан характерланади ва жуда ҳам кучсиз юқори эластиклик ҳолати билан ифодаланади. Целлюлоза толалари ҳўлланганда ва қизитилганда (дазмолланганда) унинг структура элементларининг ҳаракати бирмунча кўпайиши мумкин. Пахта толасидаги деформацияланган структуралар қайтадан ўз ҳолатига жуда секин қайтади. Шунинг учун пахтадан олинган буюмларни амалда „кийим осгичга осиб“ текислаб бўлмайди.

Кератин макромолекулалари водород ва цистин боғлари билан боғланган барқарор спираллардан иборат. Жун толасининг бундай структураси мажбурий эластикликнинг намоён бўлишига имкон беради. Ҳатто салгина ҳўллаш ҳам юқори эластиклик деформация қисмини анча кўпайишига олиб келади. Релаксацион процессларнинг бориш тезлиги (тасодикий гижимларнинг ейилиши) анча катта бўлганлиги сабабли жун буюмлар ўзининг дастлабки шаклини олиши учун қисқа вақт (бир неча сутка) етарли бўлади.

359. Кератинга юқори температурада қайтарувчи эритмалар таъсир эттирилганда молекулалараро дисульфид ва цистин „кўп-рикчалар“ узилади, бунинг натижасида сочининг пластиклиги кескин ортади. „Пластикфикацияланган“ сочлар қаттиқ қолипга тортилган ҳолатда ўралади. Сўнг муносиб оксидловчи билан ишланганда молекулалараро боғлар тикланади ва берилган шакл мустақамланади.

Кейинчалик ювиб ва қуритилганда шакл бутунлай турғун бўлади. Соч сув билан пластикацияланиб структурали элементларнинг ҳаракати кўпайиши натижасида ҳўлланган соч химиявий ишлов берилган шаклини олишга ҳаракат қилади.

360. Толаларда структура элементларининг жойланиш зичлиги уйдаги қатор бўйича камаяди:

поливинил спирт > пахта > вискоза.

Бунинг натижасида бўёқнинг тола ичига диффузияланиш тезлиги шу қатор бўйича кўпаяди.

361. Полимер материалларда фазовий ўзгаришлар кинетикаси релаксацион процессларнинг бориш тезлиги билан белгиланади. Поливинил спирт макромолекулалари целлюлоза занжирига нисбатан жуда катта қайишқоқликка эга бўлиши билан характерланади. Натижада релаксацион процессларнинг бориш тезлиги биринчи полимер учун анча катта бўлади. Поливинил спирт эритмадан чўктирилганда (масалан, сувли эритмадан ацетон билан) унинг макромолекулалари шундай агрегатланишга улгурадики, уларнинг ўзаро жойланишида (занжирлар пачкаси) яқин тартиб етарлича тўла амалга ошади. Целлюлоза эритмадан чўктирил-

ганда (масалан, кадоксен эритмадан сульфат кислотанинг сувли эритмалари билан) унинг макромолекулалари тўғри „жойланишга“ улгурмайди. Ҳосил бўлган макромолекулаларнинг бирламчи асоциатларида, полимер занжирларнинг жойланиши кам тартибли говак (бўш) бўлиб занжирлар жойланишида яқин тартиб кам ифодаланганлиги билан ажралиб туради. Фазовий ҳолат моддада заррачаларнинг ўзаро жойланиши хусусиятлари билан белги-ланганлиги сабабли, янги чўктирилган целлюлоза структу-расида фақатгина узоқ тартибнинг йўқлиги билан эмас, балки кўп дефектлари бўлган яқин тартиб билан характерласа бўлади. Бундай структура термодинамик жиҳатдан „фазовий суюқ“ бў-лади.

362. Юқори молекуляр бирикмаларнинг кристалланиш хусу-сияти полимер занжирларнинг қайишоқлигига ва тартибли тузи-лишига боғлиқ. Тола ҳосил қилувчи оқсиллар (фибронин, кератин, миозин ва бошқалар) тартибли тузилган мураккаб сополимерлар-дир. Кўпинча ички ва молекулалараро водород боғларнинг мав-жудлиги полипептид занжирларнинг ҳаракатини анча чеклайди. Поликапролактан ва бошқа чизиқли синтетик полиамидлар катта қайишоқликка эга бўлиши ва водород боғланишларнинг умумий интенсивлиги кам бўлиши билан характерланади. Шунга биноан қаттиқ ҳолатда бундай полимер занжирларнинг ҳаракати анча катта бўлиб, кристалланишга кўпроқ мойил бўлади.

363. Табиий ипакнинг структурали асоси β -спираль шаклда чў-зилган фиброниннинг полимер занжирларидир. Улар ўзаро нисба-тан мустақкам водород боғлар билан боғланганлиги учун юқори эластиклиги кам ифодаланган, кам ҳаракатли структура панжара-ни ҳосил қилади. Капрон буюмларни кам гижимланишига ши-шасимон ҳолатда поликапролактаннинг юқори эластиклигининг кўплиги сабаб бўлади.

364. Биосинтез процессида пахта толасида пайдо бўладиган полиоза молекулалари аста-секин целлюлозага айланади. Бундай структур-химиявий ўзгаришлар анча вақт давомида (30—40 кун) содир бўлади. Бу вақт орасида целлюлозанинг стереорегуляр макромолекулалари ўз қаттиқлигига қарамасдан, фақатгина яқин тартиб эмас, балки структура элементларнинг ўзаро жойланиши-да узоқ тартиб ҳосил қилишга ҳам улгуради. Гидрат целлюлоза толаларининг шаклланишида тола ҳосил қилиш процесси бир неча секунд давомида боради. Полимерни тез чўктирилганда узоқ тартиб амалга ошмай, балки ҳосил бўлган яқин тартибда кўп дефектлар бўлади. Кейинги пластификациян чўзиш (струк-тура элементларини ориентациялаш мақсадида) яқин тартибни кўпроқ мукамаллаштиришга олиб келади. Аммо бунда струк-туранинг зичланиши ва молекулалараро боғланишининг кучайи-ши содир бўлиб, полимер занжирларининг ҳаракатини чек-лайди (механик шишаланиш эффекти). Шунинг учун ориента-цияланган гидратцеллюлоза толалари кўпроқ аморф ҳолатда бў-лади.

365. Ҳўллаш кератиннинг структура элементлари орасидаги боғланишларни сусайтиришга ёрдам беради. Нам жулли газла-

малар юқори температурада деформацияланганда (қуруқ буг муҳитда) қуруқ газламаларни дазмоллашга қараганда пластик ва секин борадиган эластик деформация кўпроқ амалга ошади. Бир вақтнинг ўзида материални намсизлантириш ва хона температурасигача совитиш, деформацияланган толада янги молекулалараро ва структуралараро боғланишларнинг мустақкамланишига олиб келади, натижада олинган шакл мустақкам бўлади.

366. Ацетон перхлорвинил учун „ёмон“ эритувчи ҳисобланади. Суюлтирилган эритмаларда сольватланган полимер занжирлари нисбатан зич тугунчаларга ўралган. Шунинг учун бундай эритма қурилганда полимернинг глобулланиши кузатилади. Концентрланган эритмаларда молекулалараро ўзаро таъсир полимер занжирларининг ўралишига қаршилиқ кўрсатади. Бундай эритманинг структураси бирламчи флуктуацион ассоциатлар—сольватланган макромолекула тўда (уюм) ларининг ҳосил бўлиши билан характерланади. Бундай эритма қуриганда қайтадан ташкил қилинган бирламчи структураларнинг асимметрик фибриллар структураларга агрегацияланишини кузатиш мумкин.

367. Целлюлоза ва амилоза триацетатларининг шишаланиш температураларидаги фарқ, амилоза полимер занжирларининг катта қайишоқлиги билан тушунтирилади.

368. Қаттиқ ҳолатдаги поликапроамид (капрон) макромолекулаларининг ҳаракатчанлиги фақат полимер занжирининг тузилишидаги тартиб билан чекланмай, балки амид группировкалари ҳисобига, молекулалараро водород боғланиш билан ҳам чекланади. Амалда полиметилееноксид (полиформальдегид) учун бундай боғларнинг пайдо бўлиши мумкин эмас. Шунинг учун бундай кристалланидиган полимерларнинг оқувчанлик температураларидаги фарқ полиамидларда водород боғланишларининг ҳосил бўлишидандир.

369. Боғланган сирка кислота миқдорининг камайиши молекулалараро боғланишларнинг кучсизланишига, полимерлар занжирларининг ҳаракатчанлиги кўпайишига ва натижада T_m нишг камайишига олиб келади.

370. Термофиксация релаксацион процессдир. Тола ҳосил қилувчи полимер қанча қаттиқ бўлса (T_m қанча катта бўлса), текстурлаш учун керакли эффектга эришиш учун шунча кўп вақт ёки юқори температура керак. Капрон учун $T_m = 50^\circ\text{C}$, триацетилцеллюлоза учун эса $T_m = 180^\circ\text{C}$, шунинг учун капрондан эластик ип олишдаги шарт-шароит триацетилцеллюлоза ипи учун тўғри келмайди.

371. Толалар сувли муҳитда қиздирилганда бўялади. Сувнинг капронга пластификацияловчи таъсири термофиксацияланиш натижасида дастлаб эришилган шакл эффекттини анча йўқотади. Шунинг учун қуйидаги схема бўйича ишлаб чиқарилган пайпоқлар анча эластик бўлади: ипни бўйаш—эластикликка эришиш—тўқиш.

372. Қаттиқ ҳолатда макромолекулалараро химиявий боғлар ҳосил бўлиши натижасида полимернинг эрувчанлиги камаяди,

эгилювчанлик ортади, эриш хусусияти йўқолади, аммо полимернинг кристалликлиги амалда ўзгармайди: материалнинг пластиклиги камаяди ва мувофиқ равишда эгилювчанлик ва юқори эластиклик деформация ортади. Агар боғлар ҳосил қилган (тикилиш) миқдори унча кўп бўлмаса, маҳсулотнинг эластиклиги сақланади. Материал қанча кўп тикилса, у шунча мўрт бўлади. Агар кўндаланг химиявий боғлар полимер суюқлантирилган ҳолатда эканлигида ҳосил бўлиб, материал кейинчалик совитилганда молекулалараро кўприкчалар қанча кўп пайдо бўлган бўлса, кристалланиш шунча кам даражада боради.

ТАВСИЯ ЭТИЛАДИГАН АДАБИЁТЛАР

I боб

Аналитическая химия полимеров, под редакцией Г. Клайна. М., „Мир“, т. 2. 1965.

Новейшие методы исследования полимеров, под редакцией Б. Ки. М. „Мир“, 1965.

Рафиков С. Р., Павлова С. А., Твердохлебова И. И., Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений. М., АН СССР, 1963.

Тагер А. А., Физико-химия полимеров, М., „Химия“, 1968.

Тенфорд Ч., Физическая химия полимеров, М., „Химия“, 1965.

Цветков В. Н., Эскин В. С., Френкель С. Я., Структура макромолекул в растворе, М., „Наука“, 1964.

Шатенштейн А. И., Вырский Ю. П., Правикова Н. А., Алиханов П. П., Жданова Х. И., Изюмников А. Л., Практическое руководство по определению молекулярных весов и молекулярно-весаого распределения полимеров, М., „Химия“, 1964.

II боб

Багдасарьян Х. С. Теория радикальной полимеризации Изд. „Наука“ 1966.

Гейлорд А., Марк Г., Линейные и стереорегулярные полимеры, ИЛ 1962.

Коршак В. В., Виноградова С. В., Гетероцепные полиэфиры, АН СССР. 1958.

Коршак В. В., Виноградова С. В., Равновесная поликонденсация М., „Наука“, 1967.

Коршак В. В., Фрунзе Т. М., Синтетические гетероцепные полиамиды, М., АН СССР. 1962.

Стрелихеев А. А., Деревицкая В. А., Слоимский Г. Л., Основы химии высокомолекулярных соединений, М., „Химия“. 1967.

Уоллинг Ч. Свободные радикалы в растворе, М., ИЛ, 1960.

Уотерс У. Химия свободных радикалов, ИЛ, 1948.

Френкель С. Я. Введение в статистическую теорию полимеризации М. „Наука“, 1965.

Химические реакции полимеров, под ред. Е. Феттеса М., „Мир“ Т. I и II 1967.

Цурута Тэйдзи, Реакции получения синтетических полимеров, М., Госхимиздат, 1963.

III боб

Кочетков Н. К., Бочков А. Ф., Дмитриев Б. А., Усов А. И. Чижев О. С., Шибяев В. Н., Химия углеводов, М., „Химия“. 1967.

Кочетков Н. К., Торгов И. В., Ботвинник М. М., Химия природных соединений, М., АН СССР, 1961.

- Никитин Н. И., Химия древесины и целлюлозы, М.; Л, АН СССР 1962.
Роговин З. А., Химические превращения и модификация целлюлозы.
М. „Химия“, 1967.
Роговин З. А., Шорыгина Н. Н., Химия целлюлозы и ее спутников.
М., Госхимиздат, 1953.

IV боб

- Каргин В. А., Слонимский Г. Л., Краткие очерки физико-химии полимеров, М., „Химия“, 1967.
Стрепихеев А. А., Деревицкая В. А., Слонимский Г. Л., Основы химии высокомолекулярных соединений, М., „Химия“, 1967.
Тагер А. А., Физико-химия полимеров М., „Химия“, 1978.
М. Асқаров, Б. Ойхұжаев, А. Аловиддинов, Полимерлар химияси, Т. „Ўқигувчи“, 1981.
-

МУНДАРИЖА

| | |
|---|------------|
| Сўз боши | 3 |
| Кириш | 5 |
| I боб. Тола ҳосил қилувчи полимерларнинг полидисперслиги, молекуляр массалари, макромолекула ўлчамлари | 8 |
| Ўртача молекуляр массалар | 9 |
| Ўртача ададий молекуляр массани аниқлаш усуллари | 11 |
| Химиявий усуллар | 11 |
| Физикавий усуллар | 13 |
| Ўртача вазний молекуляр массани топиш усуллари | 25 |
| Гидродинамик усуллар | 25 |
| Нур тарқалиш усули | 42 |
| Эритмаларда молекуляр тугунчаларнинг шакли ва ўлчамларини аниқлаш | 48 |
| Полидисперслик | 51 |
| Полидисперслик даражасини миқдорий баҳолаш | 56 |
| Мустақил ишлаш учун савол ва мисоллар | 58 |
| II боб. Тола ҳосил қилувчи полимерлар синтез қилиш | 69 |
| Полимерланиш | 69 |
| Радикал полимерланиш | 71 |
| Радикал сополимерланиш | 82 |
| Ион полимерланиш | 97 |
| Босқичли полимерланиш | 101 |
| Поликонденсатланиш | 104 |
| Полимераналогик ўзгаришлар | 114 |
| Мустақил ишлаш учун савол ва мисоллар | 114 |
| III боб. Целлюлоза химияси | 120 |
| Деструкцияланиш реакциялари | 121 |
| Целлюлоза ҳосилалари | 129 |
| Целлюлозанинг оддий эфирлари | 131 |
| Целлюлозанинг мураккаб эфирлари | 136 |
| Нуклеофиль алмашнинг реакциялари | 147 |
| Мустақил ишлаш учун савол ва мисоллар | 151 |
| IV боб. Полимерларнинг физикавий ҳолатлари | 156 |
| Макромолекулалар тузлишининг хусусиятлари | 157 |
| Аморф ҳолат | 162 |
| Кристалл ҳолат | 165 |
| Молекулаларни қайта ташкил қилган структуралар | 167 |
| Мустақил ишлаш учун савол ва мисоллар | 170 |
| Мустақил ишлаш учун берилган савол ва мисолларнинг жавоблари | 172 |
| Тавсия этиладиган адабиётлар | 196 |

На узбекском языке

Алевтина Александровна Геллер
Борис Эммануилович Геллер

**ПРАКТИЧЕСКОЕ РУКОВОДСТВО ПО ФИЗИКО-ХИМИИ
ВОЛОКНООБРАЗУЮЩИХ ПОЛИМЕРОВ**

Учебное пособие для студентов химико-
технологических специальностей вузов

Перевод соответствует русскому изданию
изд-во „Химия“, Ленинград, 1972

Ташкент „Ўқитувчи“ 1984

Редактор К. Турдиева
Бадний редактор Н. Е. Миттирев
Тех. редактор В. Проходова, Т. Золотилова
Корректор М. Махмуджасва

ИБ № 2600

Теринга берилди 4. 01. 1983 й. Босишга рухсат этилди 6. 03. 1984 й. Формати 60×90/16. Тип. қоғози № 3. Гарнитура литературная. Кегли 10 шпонсиз. Юқори бос-
ма усулида босилди. Шартли 6. л. 12,5. Шартли кр.-отт. 12,69. Намр. л. 12,19. Ти-
ражи 3000. Зак. № 6660. Баҳоси 60 т.

„Ўқитувчи“ нашриёти, Тошкент, Навоий кўчаси, 30. Шартнома № 8-139-82.

Область газеталарининг М. В. Морозов номидаги бирлашган нашриёти
ва босмахонаси. Самарқанд, У. Турсунов кўчаси, 82. 1984 й.

Объединенное издательство областных газет и типография им. М. В. Морозова.
Самарканд, ул. У. Турсунова, 82.

Г 31

Геллер А. А., Геллер Б. Э.

Тола ҳосил қилувчи полимерларнинг физика-химиясида амалий қўлланма: Химия-технология ихтисосига ўқийдиган студ. учун қўлланма—Т.: Ўқитувчи, 1984.—200 б.

1. Автордош.

Геллер А. А., Геллер Б. Э. Практической руководство по физико-химии волокнообразующих полимеров: Учебное пособие для студентов химико-технологических специальностей вузов.

ББК 24.7я7
547(02)

OTK