

N.Y.Ləzgiyev, R.C.Göyüşov

POLİMER KİMYASI
Dərslik

Azərbaycan Respublikası təhsil nazirinin 31.01.2005-ci il tarixli 78 №-li əmri ilə dərslik kimi təsdiq edilmişdir.

BAKİ – 2005

Rəy verənlər:

541.6

L 61

t.e.d., prof. **Y.M. Bilalov** (ADNA-nın «Yüksəkmolekullu birləşmələrin texnologiyası» kafedrasının müdürü)

k.e.n., dos. **A.Ə.Əzizov** (Bakı Dövlət Universitetinin «Yüksəkmolekullu birləşmələr kimyası» kafedrasının dosenti)

24.06.09

N.Y.Ləzgiyev, R.C.Göyüşov

Polimer kimyası. Azərbaycan Dövlət İqtisad

Universitetinin bakalavr pilləsi üzrə təhsil alan tələbələr üçün dərslik – Bakı: «İqtisad Universiteti» nəşriyyatı-2005, 256 sah.

Dərslikdə polimer birləşmələr haqqında əsas anlayışlar, onların sintez üsulları və kimyəvi çevrilmələri geniş şərh edilmiş, həmçinin polimerlər əsasında müxtəlif kompozisiya materiallarının hazırlanması və tətbiqi sahələri göstərilmişdir.

Dərslik Azərbaycan Dövlət İqtisad Universitetinin «Əmtəəşünashlıq», «Texnologiya və Dizayn» fakültələrinin bakalavr pilləsi üzrə təhsil alan tələbələri üçün nəzərdə tutulmuşdur. Kitabdan həmçinin texniki universitetlərin tələbələri də istifadə edə bilər.

© «İqtisad Universiteti»-2005

GİRİŞ

Oxulara təqdim edilən «Polimer kimyası» dərsliyi müasir dövrdə böyük əhəmiyyət kəsb edir. Hazırda polimerlər kimyası böyük sür'ətlə inkişaf edən müstəqil elm sahələrindən biridir. Müasir dövrdə insan fəaliyyətinin elə bir sahəsi yoxdur ki, orada polimerlərdən istifadə olunmasın.

Bununla əlaqədar olaraq, polimerlər kimyası sahəsində mütəxəssislər hazırlanması probleminə bugünkü həyatın ehtiyaclarından irəli gələn mühüm tələbat kimi baxılmalıdır. Yüksək ixtisasi mütəxəssis hazırlığı isə uyğun dərslik vəsaitləri olmadan mümkün deyildir. Təəssüflə qeyd olunmalıdır ki, polimerlər kimyası sahəsində Azərbaycan dilində latin qrafikası ilə mövcud olan dərslik və dərs vəsaitlərinin sayı olduqca məhduddur.

Müəlliflərin Azərbaycan Dövlət İqtisad Universitetinin «Əmtəəşünaslıq», «Texnologiya - Dizayn» fakültələrinin bakalavr pilləsi üzrə təhsil alan tələbələrinə «Polimerlər kimyası» üzrə oxuduqları mühazirələr əsasında tərtib etdikləri bu dərslik tələbələrin «Polimerlər kimyası»na aid latin qrafikası ilə ana dilində yazılmış ədəbiyyata olan ehtiyacını müəyyən dərəcədə ödəmək zərurəti əsasında yazılmışdır.

Təqdim edilən dərslikdə isə bu elmin ayrı-ayrı bölmələri öz əksini tapmışdır.

Kitab on bir bölmədə əhatə edilmişdir. Bu bölmələrdə polimerlərin təsnifikasi, adlandırılması, fiziki-kimyəvi xassələri, tətbiq sahələri göstərilmiş, həmçinin polimerlərin sintez üsulları və onların praktiki həyata keçirilməsi yolları verilmişdir. Kitabda «Kimyəvi liflər», «Təbii və sintetik kauçuklar», «Rezin texnologiyası» ayrı-ayrı bölmələrdə verilmişdir.

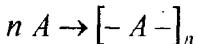
«Polimer kimyası» dörsliyinin elmi və metodiki tərtibatındakı məsləhətlərinə görə Bakı Dövlət Universitetinin «Yüksəkmolekullu birləşmələr kimyası» kafedrasının müdürü k.e.d., professor O.H.Əkbərova, kitab haqqında rəy verdikləri üçün Azərbaycan Dövlət Neft Akademiyası «Yüksəkmolekullu birləşmələrin texnologiyası» kafedrasının müdürü t.e.d., professor Y.M.Bilalova və Bakı Dövlət Universitetinin «Yüksəkmolekullu birləşmələrin kimyası» kafedrasının dosenti k.e.n.A.Ə.Əzizova dəyərli məsləhətlərinə və iradlarına görə təşəkkürümüzü bildiririk. Onu da qeyd etməyi özümüze borc bilirik ki, hər bir oxucu tərəfindən söylənilən tənqidi yanaşmalar bizim tərəfimizdən minnətdarlıqla qarşılanacaqdır.

«Polimer kimyası» dörsliyi Azərbaycan Dövlət İqtisad Universitetinin «Əmtəəşünsünlük», «Texnologiya — Dizayn» fakültələrinin bakalavr pilləsi üzrə təhsil alan tələbələri üçün nəzərdə tutulmuşdur. Ondan həmçinin texniki Universitetlərin tələbələri də istifadə edə bilər.

1. Polimerlər haqqında ümumi mə'lumat

1.1. Polimerlərin təsnifikasi

Polimerlər – yüksəkmolekullu birləşmələrə deyilir. Molekul kütləsi beş mindən yuxarı olan maddələr yüksəkmolekullu birləşmələrə aid edilir. Molekul kütləsinin yuxarı həddi adətən bir neçə yüz minə, bəzən isə bir neçə milyona çatır. «Polimer» sözü hərfi mə'nada «çox hissə» ifadəsini bildirir (yunanca «polus»-çox, «meros»- hissə deməkdir) və polimer molekullarının çoxlu sayıda atom və atom qruplarından ibarət olduğunu eks etdirir. Molekul kütləsi 500-5000 olan birləşmələr isə olikomerlər adlanır. Olikomerlər həm polimerlərin, həm də monomerlərin (yunanca «monos» - bir, «meros» - hissə deməkdir) xassələrini özündə cəmləşdirmişdir. Molekul kütləsi 500-dən aşağı olan birləşmələr kiçikmolekullu birləşmələr adlanır. Polimeri əmələ gətirən kiçikmolekullu birləşmələrə monomerlər deyilir. Polimerin əmələ gəlməsi reaksiyası isə polimerləşmə və polikondensləşmə adlanır. Polimerləşmə reaksiyasının sxemini aşağıdakı kimi göstərmək olar:



Göründüyü kimi, polimer makromolekulu çoxlu elementar həlqələrdən (A) təşkil olunmuşdur. Burada n - polimerləşmə dərəcəsi (P) adlanır. Polimerləşmə dərəcəsi ədədi qiymətcə polimer makromolekulunda olan elementar həlqələrin sayına bərabərdir. Polimerləşmə dərəcəsi polimerin molekul kütləsini xarakterizə edir və aşağıdakı sadə asılılıqla müəyyən olunur.

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

burada \bar{M} və m uyğun olaraq, polimerin və monomerin molekul kütükləridir.

Polimer birləşmələr bizi əhatə edən ətraf mühitdə - canlı və cansız təbiətdə geniş yayılmışdır. Bu maddələrin tarixi çox qədimdir, çünkü insanlar bu maddələrin tərkibi və quruluşu haqqında ən elementar təsəvvürə malik olmadıqları dövrlərdə belə, onlardan öz həyatı ehtiyacları üçün geniş miqyasda istifadə etmişlər. Yun, pambıq, dəri, ağac və s. polimer materialları insanların müxtəlif tələbatını ödəyən vasitələr olmuşdur.

Polimer maddələr həm də bu və ya başqa formada canlı materiyannı - bitki və heyvanlar aləminin əsasını təşkil edir. Bitkilərin tərkibinə daxil olan polisaxaridlər, liqnin, zülallar, pektin maddələri və s. polimer maddələrdirdir. Zülallar, nuklein turşuları həm də insanların və heyvanlar aləminin həyatı proseslərini müəyyən edir. F. Engelsin təbirincə desək, «həyat-züləli maddələrin mövcudluq formasıdır». Nuklein turşuları orqanizmdə zülal sintezi və irsiyyətlə əlaqədar olan çox mürəkkəb prosesləri tənzim edir.

Polimerlər cansız təbiətdə də geniş yayılmışdır. Yer səthinin əsas hissəsi polimer şəklində olan silisium-4-oksidd və alüminium-oksiddir. Kvars, dağ billuru, ametist, silisium 4-oksidin, korund, rubin, safir isə alüminium-oksidin polimerləridir. Təbiətdə rast gələn almaz, qrafit polimer halında olan karbondur.

Makromolekula kimyəvi tərkibinə görə fərqlənən ən azı iki tip müxtəlif həlqələr daxil olarsa, belə polimerlər birləşən polimerlər və ya sopolimerlər adlanır. Ümumi şəkildə birləşən polimerin tərkibini aşağıdakı kimi ifadə etmək olar:

... -A-A-B-A-B-B-B-A-...

yaxud

... -A-B-B-B-C-C-A-A-...

A, B və C tərkibcə fərqlənən elementar həlqələrdir. Zülallar, nuklein turşuları kimi təbii polimerlər, habelə bir sıra sintetik polimerlər (butadien-stirol kauçuku, etilen-propilen elastomeri və s.) birgəpolimerlərdir.

Birgəpolimerlər elementar həlqələrin zəncirdə düzülüşündən asılı olaraq aşağıdakı şəkildə olurlar.

1. **Statistik** (qeyri-müntəzəm) birgəpolimerlər



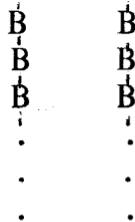
2. **Növbəli** (müntəzəm) birgəpolimerlər



3. **Blok** birgəpolimerlər



4. **Calaq** birgəpolimerlər



Yüksəkmolekullu birləşmələri müxtəlif əlamətlərinə görə müəyyən qruplara ayırlar. Mənşəyinə görə polimerləri əsasən üç qrupa bölgülər:

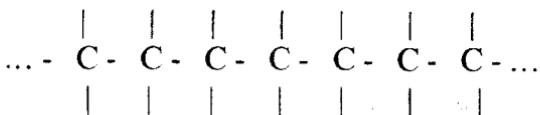
1. **Təbii polimerlər.** Bu qrupa yer səthində yayılmış polimerlər daxildir. Zülallar, nuklein turşuları, polisaxaridlər, almaz və s. təbii polimerlərdir. Bioloji aktivliyə malik olan bir çox təbii polimerləri son illər ayrıca qrup halında bioloji polimerlər də adlandırırlar.

2. Sün'i polimerlər. Bu tip polimerlər təbii polimerlərin kimyəvi yolla e'malından alınır. Sellülozanın nitrolaşmasından alınan nitrosellüzoza, asetillaşməsindən alınan asetilsellülozalar sün'i polimerlərdir.

3. Sintetik polimerlər. Kiçikmolekullu birləşmələrdən sintez yolu ilə alınan polimerlər sintetik polimerlər adlanır. Polietilen, polistirol, butadien-stirol kauçuğu, polivinilxlorid və çoxlu sayda bu tip polimerlər sintetik polimerlərdir.

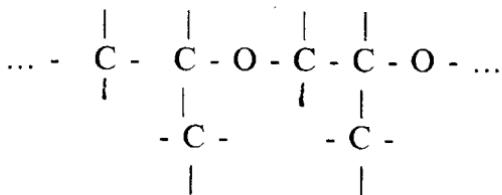
Əsas zəncirin quruluşuna görə də polimerlər üç böyük qrupa bölünür:

1. Homozəncirli polimerlər. Belə polimerlərin əsas zənciri eyni atomlardan təşkil olunmuşdur. Bu tip polimerlərin makromolekul zəncirini əgər karbon atomları təşkil edərsə onlara çox vaxt **karbozəncirli** polimerlər də deyilir



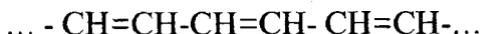
Təbii kauçuk, polistirol, polivinilxlorid, polietilen, almaz və s. karbozəncirli polimerlərdir.

2. Heterozəncirli polimerlər. Belə polimerlərin əsas zənciri iki və daha artıq müxtəlif element atomlarından təşkil olunmuşdur.

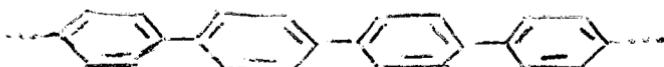


Belə polimerlərin əsas zəncirinə karbon atomları ilə yanaşı oksigen, kükürd, azot, fosfor və s. element atomları daxil olur.

3. Qoşulmuş rabitəli polimerlər. Bu tip polimerlərin makromolekul zəncirində bir-birinə qoşulmuş doymamış rabitələr olur:

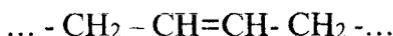


yaxud

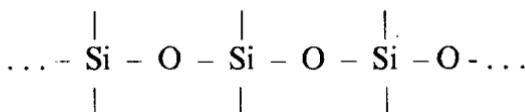


Polimerlər tərkibindən asılı olaraq üç yerdə bölünürler.

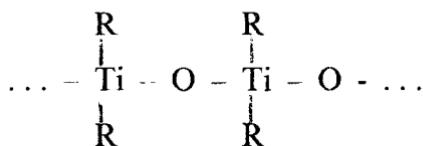
1. Üzvi polimerlər. Əksər polimerlər üzvi polimerlərdir. Onlar üzvi maddələrdən alınmışdır.



2. Qeyri üzvi polimerlər. Belə polimerlər də təbiətdə geniş yayılmışdır və böyük rol oynayırlar. Yer qabığının əsas hissəsi silisium, alüminium və digər çoxvalentli elementlərin oksidlərindən ibarətdir ki, bunlar da əsasən makromolekullardan təşkil olunmuşdur. Bu oksidlərdən ən geniş yayılanı $(\text{SiO}_2)_n$ və $(\text{Al}_2\text{O}_3)_n$ -dir.



3. Element-üzvi polimerlər. Bu qrup polimerlərin əsas zəncirində metal elementlər olur.



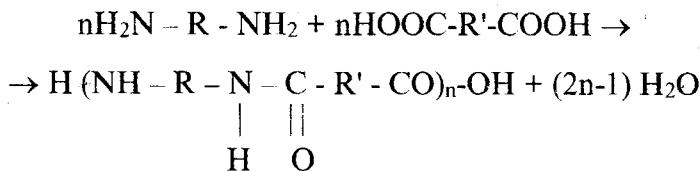
1.2. Polimerlərin növü, tərkibi və quruluşu

Polimerlərin və monomerlərin tərkibindən asılı olaraq polimerlər iki yerdə bölünür:

1. Polikondensləşmə reaksiyası nəticəsində alınan polimerlər.

2. Polimerləşmə reaksiyası nəticəsində alınan polimerlər.

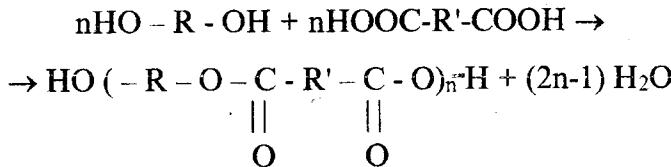
Polikondensləşmə – nəticəsində alınan polimerlər polifunksional monomerlərdən, müxtəlif üsullarla polikondensləşmə reaksiyası nəticəsində alınır. Polikondensləşmə prosesi pilləli və döner prosesdir. Belə reaksiyalarda polimerlərlə yanaşı olaraq həm də kiçikmolekullu birləşmələr (H_2O ; HCl , CH_3OH ; $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; NH_3 və s.) alınır. Belə polimerlərə misal olaraq **poliamidlərin** alınmasını göstərmək olar. Onlar, diaminlərlə dikarbon turşularının polikondensləşməsi reaksiyası nəticəsində alınır. Bu zaman kiçikmolekullu birləşmə olaraq su molekulları alınır.



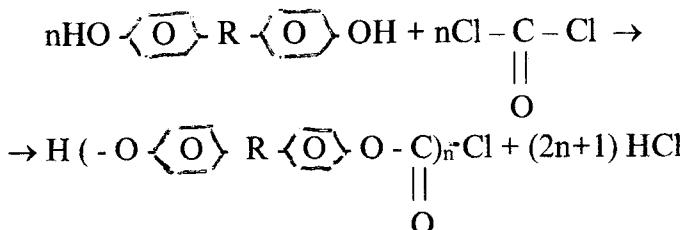
burada, R və R' alifatik və ya aromatik qruplardır.

Heksametilendiamin $\text{R}=(\text{CH}_2)_6$ və adipin turşusu $\text{R}'=(\text{CH}_2)_4$ əsasında alınan poliamid «**naylon 6,6**» adlanır və hal-hazırda liflər, plastik kütlələr istehsalında geniş istifadə edilir.

Polikondensləşmə yolu ilə alınan polimerlərə nümunə olaraq **mürəkkəb poliefirlərin** alınmasını da göstərmək olar. Mürəkkəb poliefirlər dikarbon turşuları ilə diolların polikondensləşməsi reaksiyasından alınır. Aralıq maddə olaraq H_2O molekulları ayrıılır.



Polikarbonatlar isə aromatik bisfenolların fosgenlə polikondensləşməsi reaksiyası nəticəsində alınır. Aralıq maddə olaraq HCl molekulları ayrılır.



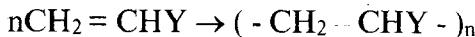
Tipik kondensləşmə zamanı alınan polimerlər və onlara uyğun xarakterik rabitə cədvəl 1-də verilmişdir.

Cədvəl 1.

Tipik kondensləşmə yolu ilə alınan polimerlər

Polimer	Xarakterik rabiə
Poliamid	- CO - NH -
Zülal, yun, təbii ipək	- CO - NH -
Mürəkkəb poliefir	- CO - O -
Poliuretan	- O - CO - NH -
Polisiloksan	- Si - O -
Fenol-formaldehid	- Ar - CH ₂ -
Melamin-formaldehid	- NH - CH ₂ -
Sellüloza	$\begin{array}{c} \\ - O - C - \\ \end{array}$
Poliasetal	$\begin{array}{c} \\ - O - CH - O - \\ \\ R \end{array}$
Polisulfid	- Sm -

Polimerləşmə reaksiyası zamanı alınan polimerlər monomerlərin polimerləşməsi nəticəsində alınır. Bu halda yalnız yüksəkmolekullu birləşmələr alınır. Kiçikmolekullu birləşmələr isə alınmır. Bununla da polikondensləşmə reaksiyasından fərqlənir. Polimerləşmə zamanı həmcinin polimerin və monomerin elementar tərkibləri eyni olur. Belə polimerlərə əsasən vinil qrupu saxlayan monomerlərin əmələ gətirdiyi polimerləri göstərmək olar.



Burada Y – hidrogen, alkil, aril, nitril, mürəkkəb efir, karboksil, keton, sadə efir, halogen və s. qrupu ola bilər.

Cədvəl 1.2. -də çox yayılmış polimerləşmə yolu ilə alınan polimerlər və onlara uyğun monomerlər və elementar həlqələr göstərilmişdir.

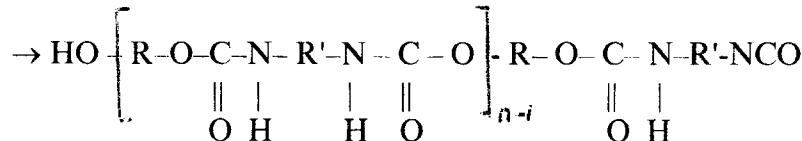
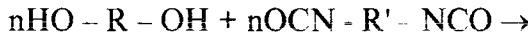
Cədvəl 1.2.

Tipik polimerlər

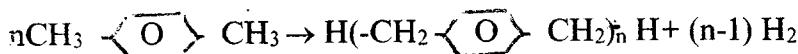
Polimer	Monomer	Elementar həlqə
Polietilen	$\text{CH}_2 = \text{CH}_2$	$-\text{CH}_2 - \text{CH}_2 -$
Poliizobutilen	$\text{CH}_2 = \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	$-\text{CH}_2 - \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{CH}_3 \end{matrix} -$
Polipropilen	$\begin{matrix} \text{CH} = \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	$-\text{CH} - \text{CH}_2 - \begin{matrix} & \\ \text{CH}_3 & \end{matrix}$
Polivinilxlorid	$\text{CH}_2 = \text{CHCl}$	$-\text{CH}_2 - \text{CHCl} -$
Polistirol	$-\text{CH}_2 = \begin{matrix} \text{CH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$	$-\text{CH}_2 - \begin{matrix} \text{CH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix} -$

Polimetilmetakrilat	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 = \text{C} \\ \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2 - \text{C} - \\ \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$
Polivinilasetat	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 = \text{CH} \\ \\ \text{OCOCH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2 - \text{CH} - \\ \\ \text{OCOCH}_3 \end{array}$
Politetrafluoretilen	$\text{CF}_2 = \text{CF}_2$	$\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{F} \\ \quad \\ -\text{C} - \text{C} - \\ \quad \\ \text{F} \quad \text{F} \end{array}$
Poliformaldehid	$\text{CH}_2 = \text{O}$	$-\text{CH}_2 - \text{O} -$
Poliakrilonitril	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 = \text{CH} \\ \\ \text{CN} \end{array}$	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2 - \text{CH} - \\ \\ \text{CN} \end{array}$

Başqa tip polimerlər də məlumdur ki, onlar pilləli polimerləşmə yolu ilə alınır. Burada da kiçikmolekullu birləşmələr alınır, ancaq polimerin tərkibi polikondensləşmə yolu ilə alınan polimerlərin tərkibinə bənzəyir. Belə polimerlərə pilləli polimerləşmə yolu ilə alınan poliuretanları nümunə göstərmək olar. Onları almaq üçün diollarla diizosianatların qarşılıqlı təsirindən istifadə edirlər.



Bəzən də polimeri başqa yollarla alırlar, nümunə olaraq poli p-ksileni p-ksiloldan alırlar. Reaksiyanın tənliyi aşağıdakı kimidir:



1.3. Polimerlərin alınma mexanizmi.

Polimerlərin tərkibi bir-birindən fərqləndiyi kimi onların alınma mexanizmi də müxtəlifdir. Polimerləşmə reaksiyaları əsasən 2 mexanizm üzrə baş verir.

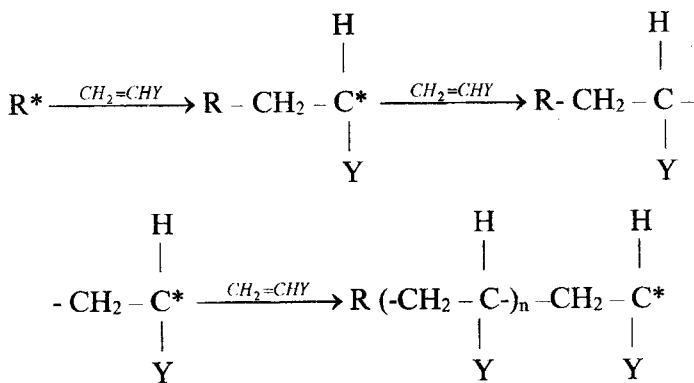
1. Pilləli mexanizm üzrə.

2. Zəncirvari mexanizm üzrə.

Pilləli polimerlər pilləli polimerləşmə reaksiyası zamanı alınan polimerlərə deyilir. Polikondensləşmə reaksiyası pilləli mexanizm üzrə baş verir. Bu iki prosesin bir-birindən köskin fərqi vardır. Konkret olaraq desək polimerləşmə və polikondensləşmədə polimerin alınması inüxtəlif vaxtlarda baş verir. Polikondensləşmə reaksiyasında molekulun ölçüləri aşağı sür'ətlə artır. Əvvəlcə dimer, sonra trimer, tetramer, pentamer və s. əmələ gəlir və nəhayət polimer yaranır.

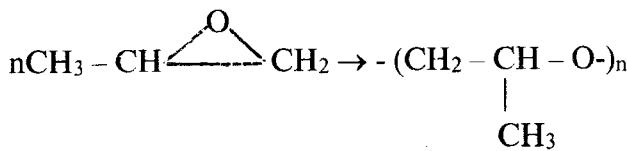
Zəncirvari polimerləşmədə isə reaksiya başlanan andan bir qədər sonra polimer əmələ gəlir.

Zəncirvari polimerləşmə reaksiyası inisiator və ya katalizatorların iştirakı ilə baş verir. Bu halda aktiv mərkəzlər (R^*) yaranır. Aktiv mərkəz sərbəst radikal, kation və anion ola bilər. Zəncirin uzanması aktiv mərkəzə monomer moleküllərinin birləşməsi hesabına baş verir və beləliklə də yeni aktiv mərkəzlər yaranır. Belə mərkəzlər bir neçə saniyənin ərzində əmələ gələ bilir. Zəncirvari polimerləşmə reaksiyalarına misal vinil qrupu saxlayan monomerlərin polimerləşməsi sxemini göstərmək olar:

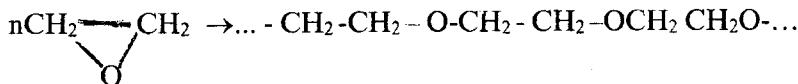


Zəncirin uzanması müxtəlif qırılma reaksiyalarının köməyi ilə dayanır. Polimerləşmə reaksiyası polikondensləşmədən sür'ətlə gedir. Polikondensləşmədə çıxmış və polimerin molekul kütləsi reaksiyanın getmə müddətindən asılıdır.

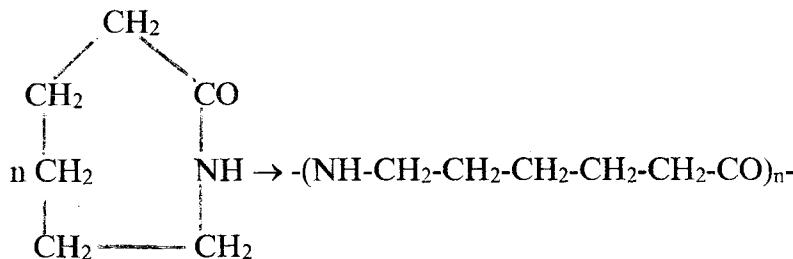
Tsiklik quruluşlu monomerlərdən xətti quruluşlu polimerlərin alınması də katalizatorların seçiləməsindən və reaksiyanın şəraitindən asılı olaraq pilləli və zəncirvari mexanizm üzrə baş verir. Məsələn, propilen oksidinin polimerləşməsi AlCl_3 katalizatorunun iştirakı ilə aparılır. Birgəkatalizator olaraq H_2O götürürərsə reaksiya zəncirvari mexanizm üzrə gedir və bu zaman sadə poliefirlər alınırlar.



Eyni şəraitdə etilen-oksidinin polimerləşməsi baş verir. Alınan xətti quruluşlu polimerin quruluşu aşağıdakı kimi olur.

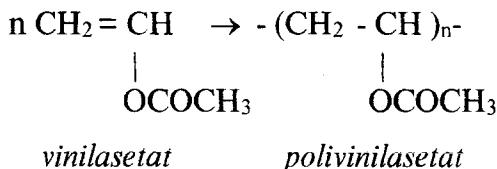
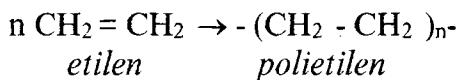


ϵ - kaprolaktaminin polimerleşmesi isə aktivatorun iştirakı ilə (H_2O) baş verir və reaksiya pilləli mexanizm üzrə davam edərək xətti quruluşlu polimeri əmələ gətirir.

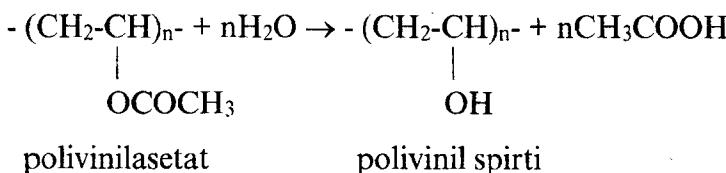


1.4. Polimerlərin adlandırılması

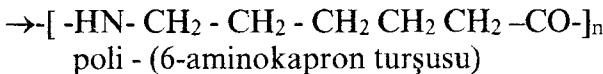
Polimerlərin ən sadə adlandırılması monomerlərin adının qabağına «poli» sözünün əlavə edilməsidir. Məsələn:



Bəzi polimerlər başqa polimerlərdən polimeranaloji çevrilmə yolu ilə alınır.



Polikondensləşmə yolu ilə alınan polimerlər də monomerlərin adına uyğun olaraq adlandırılır.



Bu polimer həmçinin poli ϵ - kaprolaktam da adlanır.

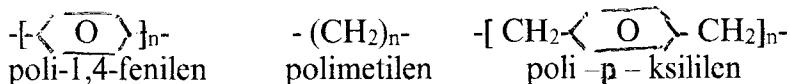
Polikondensləşmə reaksiyası əgər iki müxtəlif monomerin iştirakı ilə aparılırsa, zəncirdə onların elementar həlqələrinin adlarından istifadə edilir.

Məsələn:



Bəzi polimerlərin adları isə monomerlərin adına uyğun gəlmir.

Məsələn:



Bəzi polimerlərin adları onların satış markalarına görə qoyulur.

Məsələn: naylon 6,6 poliheksametilenadipamidə deyilir.

Bir çox hallarda polimerlər üçün daha ümumi adlar işlədirilir. Məsələn, zəncirdə mürəkkəb efir qrupu olan polimerlər poliefirlər, amid qrupu saxlayan polimerlər isə poliamidlər adlanırlar.

Ayrı-ayrı polimerlərin müxtəlif ölkələrdə qəbul olunmuş çoxlu sayda firma adları da mövcuddur.

1.5. Polimer makromolekullarının quruluş formaları

Polimer makromolekulları əsasən üç quruluş formasında olurlar:

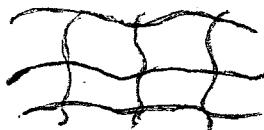
1. Xətti quruluşlu polimerlər. Belə polimerlərdə monomer molekulları bir zəncir üzrə bir-biri ilə birləşirlər.



2. Şaxəli quruluşlu polimerlər. Belə polimerlər polimerləşmə və polikondensləşmə reaksiyası zamanı alınırlar və şaxəli quruluşlu olurlar.



3. Torvari polimerlər. Belə polimerlərdə makromolekul zəncirinin quruluşu tor şəklində olub, aşağıdakı quruluşda olurlar.



1.6. Orta molekul kütləsi

Polimerlərin sintezində və tətbiqində orta molekul kütləsi əsas yer tutur. Orta molekul kütləsi yüksək olan polimerlərdə daha yüksək mexaniki xassələr aşkar edilmişdir. Məsələn, orta molekul kütləsi yalnız 5000-10000 intervalında polimerlər mexaniki möhkəmlik göstərirlər.

Yüksəkmolekullu birləşmələrlə aşağımolekullu birləşmələrin kütləsi arasında kəskin fərq vardır.

Polimerlər üçün orta molekul kütləsi (\bar{M}) anlayışından istifadə edilir. Orta molekul kütləsi anlayışı polimerlərin alınma reaksiyalarının xarakteri ilə əlaqədar müxtəlif uzunluqda və deməli müxtəlif molekul kütləli makromolekulların əmələ gəlməsilsə əlaqədardır. Eyni polimerin molekul kütlələrinə görə fərqlənən belə makromolekullarına polimerhomoloqlar deyilir. Polimerhomoloqların bir-birindən ayrılması imkanı hələlik məlum deyildir və alınan polimer onların qarışığından ibarət olur. Polimerhomoloqların molekul kütlələrinin orta statistik qiyməti kimi götürülen yüksəkmolekullu birləşmələrin orta molekul kütləsi, həm makromolekulların sayı, həm də onların hər birinin molekul kütləsinin qiyməti ilə müəyyən oluna bilər. Bununla əlaqədar olaraq polimerlər üçün orta ədədi (M_n) və orta kütləli (\bar{M}_w) molekul kütləsi anlayışları mövcuddur.

Fərz edək ki, polimer nümunəsi N makromolekuldan ibarətdir. Bu nümunədə M_1 molekul kütləli N_1 , M_2 molekul kütləli N_2 , M_3 molekul kütləli N_3 və ümumi halda M_n molekul kütləli N_n makromolekul var. Onda müxtəlif molekul kütləli makromolekulların nümunədəki kütlə miqdarları uyğun olaraq M_1N_1 , M_2N_2 , M_3N_3 , ... M_nN_n olar. Bu molekul kütlə miqdarları cəminin makromolekulların ümumi sayına böldükdə orta ədədi molekul kütlənin qiyməti alınırlar:

$$\bar{M}_n = \frac{M_1N_1 + M_2N_2 + M_3N_3 + \dots + M_nN_n}{N_1 + N_2 + N_3 + \dots + N_n} = \frac{\sum M_iN_i}{\sum N_i}$$

Orta kütləli molekul kütləsini tapmaq üçün nümunədəki hər bir molekul kütlənin ümumi molekul kütlədəki hissəsini bilmək lazımdır. Bu hissə aşağıdakı kimi olacaqdır:

$$X_i = \frac{N_i M_i}{\sum M_i N_i}$$

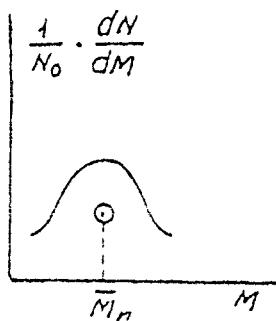
Hər bir molekul kütləni onun ümumi molekul kütlədəki hissəsinə vurub, alınan hasiləri toplasaq orta kütləli molekul kütləsi alınar:

$$\begin{aligned}\bar{M}_w &= M_1 X_1 + M_2 X_2 + M_3 X_3 + \dots M_n X_n = \frac{M_1 N_1 M_1}{\sum M_i N_i} + \\ &+ \frac{M_2 N_2 M_2}{\sum M_i N_i} + \frac{M_3 N_3 M_3}{\sum M_i N_i} + \dots + \frac{M_n N_n M_n}{\sum M_i N_i} = \frac{\sum M_i^2 N_i}{\sum M_i N_i}\end{aligned}$$

Yüksəkmolekullu birləşmələrin müxtəlif molekul kütləli polimerhomoloqlardan ibarət olması polimerlərin daha mühüm xassəsini müəyyən edir. Bu xassə polimerlərin polidispersliyi, yaxud polimolekulyarlılığıdır. Müəyyən orta molekul kütləsinə malik olan polimerdə molekul kütləsinin aşağı və yuxarı qiymətləri ilə xarakterizə olunan makromolekullar olur. Polimerhomoloqların molekul kütlələrinin dəyişdiyi interval polimerin polidispersliyini xarakterizə edir. Əgər bu interval kiçikdirse polimerin polidispersliyi az, genişdirse polidisperslik böyükdür. Monodispers polimerlər üçün orta ədədi və orta kütləli molekul kütləleri bir-birinə bərabərdir. Polidispersliyi böyük olan polimerlər üçün isə bu iki molekul kütləsi bir-birindən fərqlənir və bütün hallarda $\bar{M}_n < \bar{M}_w$. Deməli, orta kütləli və orta ədədi molekul kütlələrinin nisbəti polimerin polidisperslik dərəcəsinin ölçüsü kimi götürülə bilər. Bu nisbət vahidə yaxınlaşdırıqca polimerin polidispersliyi azalır və monodispers hala yaxınlaşır.

Yüksəkmolekullu birləşmələrin polidispersliyini molekul kütləyə görə paylanma (MKP) ilə ifadə edirlər. MKP müxtəlif molekul kütləli makromolekulların miqdarları nisbətini, yəni polimerin molekul kütləyə görə tərkibini xarakterizə edir. MKP-in təcrübi nəticələri MKP

əyriləri şəklində ifadə olunur. Paylanma əyriləri differential və integral paylanma əyriləri olmaqla iki cür olur. Bu əyrilərdən hər birinin isə ədədi və kütlə paylanma variantları vardır. Ədədi paylanma əyrilərini qurmaq üçün orta ədədi molekul kütləsindən və müəyyən molekul kütləli makromolekullar sayının makromolekulların ümumi sayındakı ədədi hissəsindən istifadə edilir. Kütlə paylanma əyrilərini qurarkən orta kütləli molekul kütləsi və müəyyən molekul kütləli makromolekullar kütləsinin ümumi molekul kütlədəki kütlə payından istifadə olunur. Bu məqsədlə polimer, molekul kütlələri bir-birinə yaxın olan makromolekulların daxil olduğu ayrı-ayrı fraksiyalara ayrılır. Fraksiyalasdırmanı hissə-hissə çökdürməklə, hissə-hissə həll etməklə, gel-xromotoqrafiya və s. üsullarla aparmaq olar. Alınmış fraksiyalar üçün orta ədədi və orta kütləli molekul kütləsi təyin edilir. Differential ədədi paylanma əyrisini qurmaq üçün ordinat oxunda orta ədədi molekul kütləsi M_d -dən ($M+dM$)-ə qədər olan fraksiyanın differential ədədi funksiyasını $[P_n(M)]$ göturmək lazımdır. Bu funksiya molekul kütləsi göstərilən intervalda olan makromolekullar sayının hissə miqdarı (d_{ni}) ilə həmin intervalda molekul kütləsinin dəyişməsi (d_M) nisbəti kimi müəyyən olunur.



Şəkil 1.1. Differential ədədi paylanma əyrisi

$$P_n(M) = \frac{d_{ni}}{dM}$$

$d_{ni} = dN_i / N_o$ olduğundan

$$p_n(M) = \frac{1}{N_0} \cdot \frac{dn_i}{dM}$$

Absis oxunda isə fraksiyaların orta ədədi molekul kütləsi götürülür. Differensial paylanması əyrisi maksimumu olan əyridir (Şəkil 1.1.) və polimerdə olan makromolekulların molekul kütləsinin hansı intervalda dəyişməsini eks etdirir. Differensial kütlə paylanması əyrisini qurmaq üçün ordinat oxunda orta kütləli molekul kütləsi M -dən ($M+dM$)-ə qədər orta fraksiya kütləsinin, molekul kütlənin dəyişməsinə olan nisbəti (başqa sözlə paylanması differensial kütlə funksiyası $p_\omega(M)$) götürülür.

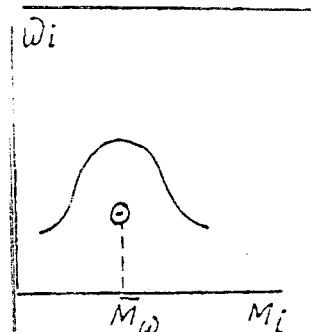
Absis oxunda isə fraksiyaların orta kütləli molekul kütlələri qeydə alınır (şəkil 1.2.).

Paylanması differential
kütlə funksiyası differential
ədədi funksiya ilə aşağıdakı
kimi ifadə edilir:

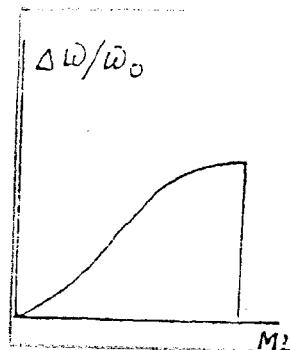
$$p_\omega(M) = p_n(M) \cdot \frac{M_i}{M_n}$$

Differensial ədədi və kütlə paylanması əyrilərinin absis oxu ilə məhdudlaşdırıldığı sahənin ağırlıq mərkəzinin absisi polimerin orta molekul kütləsini verir.

İnteqral paylanması əyrilərinin qırmaq üçün ordinat oxunda M , molekul kütləli makromolekullarının makromolekulların ümumi sayındakı hissə miqdəri (inteqral ədədi paylanması əyrisi) və ya M , molekul kütləli fraksiya kütləsinin ümumi molekul kütləsindəki hissə miqdəri



**Şekil 1.2. Differensial kütlə
paylanması əyrisi**



**Şekil 1.3 İntegral kütle
paylaşım şeması**

(integral kütłə paylanması əyrisi) absis oxunda isə molekul kütłesi götürülür (Şəkil 1.3).

Paylanmasıın differensial əyrlərində bəzən bir maksimum deyil, bir neçə maksimum müşahidə oluna bilər. Əgər bir maksimum varsa paylanması unimodal, iki masimum olarsa bimodal, ikidən artıq maksimum müşahidə olunarsa paylanması multimodal adlanır.

Yüksəkmolekullu birləşmələrin polidispersliyini molekul kütłeyə görə qeyri həmcinslik dərəcəsi (u) ilə ifadə edirlər.

$$u = \frac{\overline{M}_\omega}{\overline{M}_n} - 1$$

Monodispers polimerlər üçün $u = 0$, polidispers polimerlər üçün isə $u \neq 0$ alınır. Polimerin polidispersliyi artdıqca onun qeyri həmcinslik dərəcəsi də artır.

Orta molekul kütłesini tə'yin etmək üçün aşağıdakı üsullardan istifadə edilir:

Üç qrupların analizi üsulu. Polimerin makromolekulları uclarında müxtəlif funksional qruplar (OH, COOH, NH₂ və s.) saxlaya bilərlər. Bu qrupların miqdarını analiz etməklə bir çox xətti polimerlərin orta ədədi molekul kütłesini tə'yin etmək mümkündür. Üsul belə bir sadə asılılığa əsaslanır ki, uclarda olan bütün funksional qrupların ümu-mi sayı makromolekullarının iki mislinə bərabərdir. Aydındır ki, əgər makromolekulda bir funksional qrup vardırsa, onların ümumi sayı makromolekullarının sayına uyğun olmalıdır. Orta ədədi molekul kütłesilə uclarda olan funksional qrupların miqdari arasındakı asılılıq bu şəkildə ifadə olunur:

$$\overline{M}_n = \frac{m \cdot a}{e}$$

m – bir makromolekulda olan üç funksional qrupların sayı,

e – üç qrupların ümumi ekvivalentlər sayı (q.ekv),

a – nümunə kütlesi.

Ebulioskopik və krioskopik üsul. Mə'lumdur ki, həllədicidə hər hansı maddənin həll olması onun buxar təzyiqinin azalmasına səbəb olur və bunun da nəticəsində təmiz həllədiciyə nisbətən məhlulun qaynama temperaturu yüksəlir, donma temperaturu isə aşağı düşür. Həllədiciinin temperatur göstəricilərinin dəyişməsi həll olan maddənin molyal qatılığından aslidir və bu həll olan maddənin molekul kütləsini tə'yin etməyə imkan verir. Kiçikmolekullu birləşmələr üçün müvəffəqiyətə tətbiq edilən ebulioskopiya (qaynama temperaturunun yüksəlməsi) və krioskopiya (donma temperaturunun aşağı düşməsi) üsulları polimerlərin orta ədədi molekul kütləsinin tə'yin edilməsi üçün də istifadə edilə bilər. Polimerlə həllədici arasında qarlılıqlı tə'sirin nəzərə alınmadığı duru məhlullar üçün

$$\Delta T_e = \frac{\kappa_e g}{M_n} \quad \text{və} \quad \Delta T_k = \frac{\kappa_k g}{M_n} \quad \text{yazmaq olar.}$$

ΔT_e və ΔT_k - uyğun olaraq həllədiciinin qaynama temperaturunun yüksəlməsi və donma temperaturunun aşağı düşməsi, κ_e və κ_k - 1000 q həllədici üçün hesablanmış ebulioskopiya və krioskopiya sabitləri, g - nümunə çəkisidir.

Osmometrik üsul. Vant-Hoff qanununa görə məhlulun osmos təzyiqi (Π) həll olan maddənin molyar qatılığı (c) ilə əlaqədardır:

$$\Pi = cRT$$

Real polimer məhlulları üçün osmos təzyiqinin qiymətindən istifadə etməklə polimerin orta ədədi molekul kütləsini tə'yin edirlər. Gətirilmiş osmos təzyiqinin (Π/c) qatılıqdan asılılığını ifadə edən düz xəttin ordinat oxundan ayırdığı parça RT/M_n nisbətinə bərabərdir, çünki sonsuz durulaşdırılmış məhlullar üçün

$$\lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{I}{c} \right) = \frac{RT}{M_n}$$

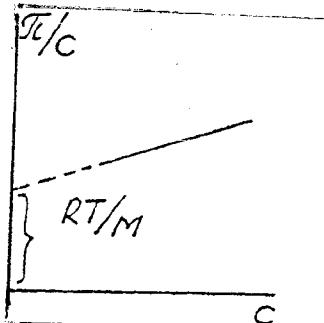
Beləliklə, polimerin orta ədədi molekul kütləsini təyin etmək üçün müxtəlif qatılıqda məhlulların osmos təzyiqini ölçüb, gətirilmiş osmos təzyiqinin qatılıqdan asılılığını qurmaq, alınmış düz xətti qatılığın sıfır qiymətinə ekstrapolasiya etmək lazımdır (şəkil 1.4). Osmos təzyiqini ölçmək üçün osmometrlərdən istifadə olunur. Osmometrlərin işləmə prinsipi ona əsaslanır ki, məhluldan yarımkənarıcı membran ilə ayrılmış həllədicidə tədricən məhlula keçərək kapilyarda onun səviyyəsini qaldırır. Səviyyə artımı məhlulun Osmos təzyiqinə müvafiqdir. Osmometrik üsul orta ədədi molekul kütləsinin 20-200 min həddində olan qiymətləri üçün tətbiq edilə bilər.

Viskozimetrik üsul. Polimer məhlullarının hidrodinamik xassələrinə əsaslanan üsullar içərisində öz sadəliyinə və dəqiqliyinə görə fərqlənən viskozimetrik üsuldan polimerlərin orta molekul kütləsini təyin etmək üçün geniş miqyasda istifadə olunur. Mə'lumdur ki, polimerlərin hətta ən duru məhlulları belə özlülüyün böyük qiyməti ilə xarakterizə olunur. Mayenin özlülük əmsali (η) ilə kapilyarda axma müddəti (τ) arasındaki asılılıq

$$\eta = \kappa d\tau$$

şəklindədir. d -mayenin nisbi sıxlığı, k -kapilyaların sabitidir.

Polimerlərin duru məhlullarının tədqiqində özlülük əmsalının mütləq qiymətindən deyil, məhlul və həllədicinin özlülük əmsallarının nisbəti ilə müəyyən olunan nisbi özlülükdən



Şəkil 1.4. Gətirilmiş Osmos təzyiqinin qatılıqdan asılılığı

$$\eta_{nishi} = \frac{\eta_{moh}}{\eta_{h\ lled}}$$

və özlülük artımı ilə həllədicinin özlülüyü nisbətinə bərabər olan xüsusi özlülükdən

$$\eta_{xus} = \frac{\eta_{moh} - \eta_{h\ lled}}{\eta_{moh}} = \eta_{nishi} - 1$$

istifadə olunur. Cox duru məhlulların nisbi sıxlığının həllədicinin nisbi sıxlığına bərabər olduğunu qəbul etsək

$$\eta_{nishi} = \frac{kd_{moh} \cdot \tau_{moh}}{kd_{h\ lled} \cdot \tau_{h\ lled}} = \frac{\tau_{moh}}{\tau_{h\ lled}}$$

$$\text{və } \eta_{xus} = \frac{\tau_{moh} - \tau_{h\ lled}}{\tau_{h\ lled}} \text{ alınır.}$$

Ştaudinger müəyyən etmişdir ki, xətti polimerlər üçün

$$\eta_{xus} = k_m c \overline{M}$$

k_m -sabit, c -məhlulun qatılığıdır ($g/100ml$) Ştaudinger düsturundan alınır ki,

$$\frac{\eta_{xus}}{c} = [\eta] + k_m \overline{M}$$

yəni gətirilmiş özlülük (η_{xus}/c) məhlulun qatılığından aslı deyildir. Əslində isə belə asılılıq vardır və o, Haqqins tərəfindən aşağıdakı şəkildə ifadə olunmuşdur:

$$\frac{\eta_{xus}}{c} = [\eta] + k' \overline{M}$$

k' - polimer-həllədici qarşılıqlı tə'sirini müəyyən edən sabit, $[\eta]$ isə qatılığın sıfır qiymətinə ekstrapolyasiyasında gətirilmiş özlülüyə bərabər olan "xarakteristik özlülükdür". O, gətirilmiş özlülüyün qatılıqdan asılılığını ifadə edən

xəttin ordinat oxundan ayırdığı parçaya bərabərdir. Xarakteristik özlülük polimerin orta molekul kütləsi ilə Mark-Kun-Hauvinq düsturu ilə əlaqədardır:

$$[\eta] = kM^\alpha$$

k - polimerhomoloji sıra və verilən həllədici üçün xarakter olan sabit; α - makromolekulun çevikliyindən asılı olaraq onun məhlulda „qırılmış dərəcəsini“ xarakterizə edən kəmiyyətdir. Sərt makromolekullar üçün $\alpha \approx 1$, çevik polimerlər üçün isə $\alpha \approx 0,5$ olur. k və α sabitləri verilən həllədici-polimer sistemi üçün təcrübi yolla təyin edilir və bir çox polimerlər üçün bu sabitlər mə'lumdur.

Xarakteristik özlülüyü görə orta molekul kütləsinin tə'yinində təcrübi olaraq eyni temperaturda həllədiciinin və polimerin həmin həllədicidə hazırlanmış müxtəlif qatılıqda məhlullarının axma müddətlərini təyin etmək lazımdır. Ölçmələr müxtəlif quruluşlu viskozimetrlərdə aparıla bilər. Vizkozimetrin diametri və həllədici elə seçilməlidir ki, təmiz həllədiciinin axma müddəti 80-120 san həddində olsun. Viskoziometrik üsulla tə'yin olunan molekul kütləsi orta özülü molekul kütləsi (M_η) adlanır.

Sedimentasiya üsulu. Məhlulda olan hissəciklər öz ağırlıq qüvvələrinin tə'siri altında mühitin müqavimətinə üstün gələrək maye sütünunun aşağı hissələrinə çökürlər. Bu hadisəyə **sedimentasiya** deyilir. Sedimentasiyanın sürəti hissəciklərin forma və ölçülərindən, maddənin və həllədici-nin sıxlıqlarından mühitin özlülüyündən asılıdır. Stoks qanununa görə kürə şəkilli hissəciklərin çökmə sürəti

$$\frac{dx}{dt} = \frac{2}{9} \cdot \frac{r^2(\rho - \rho_0) \cdot g}{\eta}$$

düsturu ilə ifadə olunur. x-hissəciklərin t zamanda keçdiyi məsafə, r-hissəciyin radiusu, η -mühitin özlülüyü, g-sərbəst düşmə təcili, ρ və ρ_0 isə uyğun olaraq hissəciyin və mühitin sıxlığıdır. Hissəciklərin çökmə sürətindən istifadə

etməklə həll olan maddənin molekul kütləsini tə'yin etmək olar.

Sedimentasiya üsulu ilə polimerin orta molekul kütləsini yalnız sedimentasiya sürətinə görə deyil, həmçinin hissəciklərin çökməsi ilə onların məhlula keçiməsi arasında tarazlıq (buna sedimentasiya tarazlığı deyilir) yarandıqdan sonra maye sütununda hissəciklərin paylanması görə də tə'yin etmək olar. Bu halda

$$\bar{M} = \frac{2RT \ln \frac{c_2}{c_1}}{(1 - \overline{\rho}_0) \omega^2 (x_1^2 - x_2^2)}$$

düsturundan istifadə edilir. Molekul kütləsinin bu düsturundan istifadə etməklə tə'yinində təcrübi olaraq sedimentasiya tarazlığı yarandıqdan sonra fırlanma oxundan x_1 və x_2 məsafələrdə polimerin c_1 və c_2 qatılıqlarını ölçmək lazımdır. Çox vaxt qatılığı refraktometrik üsulla ölçülür. Sedimentasiya tarazlığına görə tə'yin olunan molekul kütləsi « \bar{z} -orta molekul kütləsi» (M_z) adlanır. Sedimentasiya üsulu ilə polimerlərin 10^6 - 10^7 həddində olan orta molekul kütləsini tə'yin etmək olar. Dəqiqliyi $\pm 5\%$ olan sedimentasiya üsulunda istifadə olunan məhlullar çox duru (0,02-0,1%), həlledicinin özlülüyü kiçik, sıxlığı isə polimerin sıxlığından fərqli olmalıdır.

İşığın səpilməsi üsulu. Polimerlərin orta molekul kütləsinin bu tə'yin üsulu polimer məhlulundan keçərkən monoxromatik işığın səpilməsinə əsaslanır. Mayelərdə, o cümlədən polimer məhlullarında işığın səpilməsi hissəciklərin istilik hərəkəti nəticəsində sıxlıq fluktyasiyaları ilə əlaqədardır və onun nəzəri əsasları Eynşteyn nəzəriyyəsi əsasında Debay tərəfindən işlənib hazırlanmışdır. Polimer məhlullarında işığın səpilmə mərkəzləri məhlulda olan assosiatlar və müəyyən konformasiyalı makromolekullar ola bilərlər. Lakin polimerlərin çox duru məhlullarında ($c < 0,5$ g/100 ml) assosiatların əmələ gəlməsi ehtimalı azdır

və səpilmə mərkəzləri rolunu qırılmış çevik makromolekul-ların yumaqları oynayır. İşığın səpilmə dərəcəsini xarakterizə edən məhlulun bulanıqlığı (τ) ilə işığı səpən makromolekulların molekul kütləsi arasında asılılıq vardır. Bu asılılıq Debay tənliyi ilə ifadə olunur:

$$\tau = \frac{32\pi^3 n_0^2 \left(\frac{\partial n}{\partial c} \right)^2}{3N_A \lambda^4} \cdot \frac{c}{\frac{1}{M} + 2A_2 C}$$

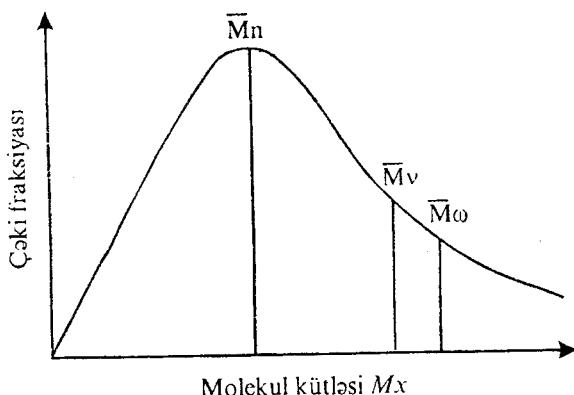
A_2 -ikinci virial sabit, n_0 -həlledicinin şüasındırma əmsali, $\partial n / \partial c$ -qatılıqdan asılı olaraq məhlulun şüasındırma əmsalının dəyişməsi, N_A -Avogadro ədədi, λ -düşən şuanın dalğa uzunluğu, c -məhlulun qatılığıdır. Əgər

$$\frac{32\pi^3 n_0^2 \left(\frac{\partial n}{\partial c} \right)^2}{3N_A \lambda^4} = H - la \text{ əvəz etsək,}$$

$$\text{onda } \frac{H_c}{\tau} = \frac{1}{M} + 2A_2 C$$

alınar. Tənlikdən görünür ki, $\frac{H_c}{c} = f(c)$ asılılığını ifadə

edən düz xəttin ordinat oxundan ayırdığı parçaya görə polimerin orta molekul kütləsini tə'yin etmək olar. Bu məqsədlə polimerin müxtəlif qatılıqda məhlullarını hazırlayaraq onların bulanıqlığını tə'yin etmək lazımdır. Bulanıqlıq nefelometrdə ölçülür. H kəmiyyətinə daxil olan $\partial n / \partial c$ nisbətində müəyyən olunan şüasındırma əmsali inkrementi, müxtəlif qatılıqda məhlulların şüasındırma əmsallarının fərqiనə görə hesablanır. Bu üsulla orta molekul kütləsinin 10^5 tərtibində olan qiymətlərini tə'yin etmək olar. Daha yüksək molekul kütləli polimerlər üçün bu üsullen müxtəlif modifikasiyaları mövcuddur. İşığın səpilməsi üsulunda orta kütləli molekul kütləsi tə'yin olunur.



Şekil 1.5. Adi polimerde orta molekul kütflorinə görə paylanması.

Polimerlər üzərində dərin analiz göstərmişdir ki, yüksək molekullu fraksiyaların sayının artması nəticəsində orta molekul kütflorinən artması aşağıdakı ardıcılıqla baş verir.

$$M_\omega > M_v > M_n$$

1.7. Polimerların fiziki xassələri

Yüksəkmolekullu birləşmələrin fiziki və mexaniki xassələri onun tərkibindən, quruluşundan və molekul kütfləsindən asılıdır. Makromolekulun mütəhərrikliyi dedikdə onu təşkil edən elementar həlqələrin bir-birinə nisbətən sərbəst fırlanması qabiliyyəti başa düşülür. Belə sərbəst fırlanmanın amplitudası dəyişə bilər. Makromolekulanın mütəhərrikliyi və ya çevikliyini müəyyən edən amillər aşağıdakılardır.

1. Qonşu karbon atomlarının bir-birinə nəzərən fırlanması üçün lazım olan enerji (potensial çəpərin qiyməti).

- 2. Polimerin molekul kütləsi.*
- 3. Əvəzedici qrupların ölçüləri.*
- 4. Temperatur .*

Fırlanması potensial çəpərinin qiymətini molekul-daxili və molekullararası qarşılıqlı təsir qüvvəsi müəyyən edir. Qarşılıqlı təsir qüvvələrinin məcmuyu koqəziya enerjisinin qiymətilə xarakterizə olunur. Koqəziya enerjisi praktiki olaraq maddə molekulunu maye-bərk fazadan ayırməq üçün lazım olan enerjidir. Əgər koqəziya enerjisinin qiyməti çox kiçikdirse ($4-8 \text{ kC/mol}$) onda polimerlər çox çevik makromolekullara malikdirlər. Belə polimerlər yüksək elastikliyə malik olub kauçuk kimi istifadə olunurlar. Yüksək koqəziya enerjisində ($20-25 \text{ kC/mol}$) malik olan polimerlər yüksək mexaniki möhkəmliyə malik olurlar. Həmin polimerlərdən sintetik liflərin alınması mümkündür. Molyar koqəziya enerjisi $8-20 \text{ kC/mol}$ olan polimerlər isə plastik kütə kimi istifadə olunur.

Polimerlərin fiziki xassələri içərisində deformasiya xassələri mühüm yer tutur. Bütün cisimlər kimi polimerlər də xarici qüvvələrin təsiri ilə formasını dəyişir, yəni deformasiyaya uğrayır. Bütün deformasiya növləri iki yərə bölünür.

- 1. Dönən və ya elastiki deformasiya.*
- 2. Dönməyən və ya plastiki deformasiya.*

Polimerlərin deformasiya xassələrini öyrənərkən codluq, elastiklik və kövrəklik anlayışlarını ayırd etmək lazımdır.

Codluq – cismin xarici qüvvələrin təsiri ilə formasını dəyişməsi və təsir kəsildikdən sonra onun əvvəlki formasını alması qabiliyyətidir.

Elastiklik – cismin nisbətən kiçik qüvvələrin təsiri ilə öz formasını yüksək dərəcədə dəyişməsi qabiliyyətidir.

Kövrəklik – cismin xarici qüvvələrin təsiri ilə dağılmış qabiliyyətidir.

Deformasiya sürəti, başqa sözlə deformasiyaya məruz qalmış polimerin formasının xarici qüvvələrin təsiri kəsildikdən sonra bərpa olunması sürəti *relaksasiya müddəti* ilə xarakterizə olunur. Xarici qüvvənin təsiri kəsildikdən sonra polimerin əvvəlki formasının bərpa olunması ani olaraq baş vermir, tam bərpa olunma üçün müəyyən vaxt tələb olunur ki, bu hadisə *relaksasiya*, tam bərpa olunma üçün lazımi olan vaxt isə *relaksasiya müddəti* adlanır. Relaksasiya hadisəsini kəmiyyətlə xarakterizə etmək üçün polimer üzərinə yük qoyularkən və yük götürülərkən alınan deformasiya əyrilərinin kəsişməsindən alınan sahənin *histerizis ilgəyinin* qiymətindən istifadə olunur.

1.8. Polimerlərin faza halları.

Polimer materiallarında baş verən bir sıra texnoloji və fiziki-kimyəvi prosesləri başa düşmək üçün polimerlərdə faza hallarının xüsusiyyətlərini nəzərdən keçirmək lazımdır.

Maddələrin aqreqat və faza halları fərqlənir. Məlumdur ki, maddələrin dörd aqreqat hali mövcuddur: **bərk, maye, qaz və plasma**. Bu hallar bir-birindən molekul və atomların

hərəkət xarakteri ilə və onların cismin həcmində yerləşmə ardıcılılığı-düzülmə qaydası ilə fərqlənirlər.

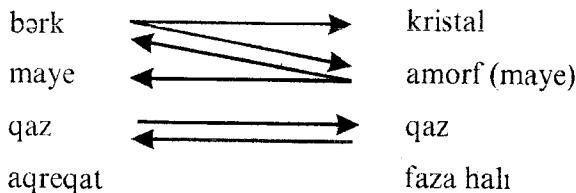
İki cür faza anlayışı mövcuddur. Quruluş və termodinamiki faza. Kiçik molekullu birləşmələr üçün bu anlayışlar bir-birinin üzərinə düşür. Termodinamikada faza sistemin başqa hissələrindən öz səthilə ayrılan və onlardan termodinamiki xassələri ilə fərqlənən hissəsinə deyilir.

Quruluş nöqtəyi-nəzərincə fazalar bir-birlərindən cismi təşkil edən hissəciklərin bir-birinə nəzərən yerləşmə ardıcılığı və ya müntəzəmliliyi ilə fərqlənirlər. Belə düzülüş qaydasına görə faza halları üç yerə bölünür: **kristal**, **maye** (**amorf**) və **qaz faza halları**.

Kristal faza halında olan cisimlərdə onu təşkil edən hissəciklər yüksək dərəcədə nizamlılıqla yerləşmişlər. Bu hissəciklər arasındaki məsafələr praktiki olaraq sabitdir və bu sabitlik hissəciklərin ölçülərindən çox böyük məsafələrdə də gözlənilir. Belə düzülüş qaydasına **uzaq düzüllüs** qaydası deyilir.

Maye və ya amorf faza halında cismin həcmində onu təşkil edən hissəciklər arasında nizamlı düzülüş yalnız bir-birinə yaxın olan hissəciklər arasında mövcuddur, yəni burada **yaxın düzüllüs** qaydasına riayət olunur. Qaz faza halında isə cismi təşkil edən hissəciklərin yerləşməsində heç bir qanuna uyğunluq yoxdur, atom və molekullar təmamilə xaotik yerləşmişlər.

Yuxarıda deyilənləri sxematik aşağıdakı kimi göstərmək olar:



Son illərdə maye aqreqat halında olan bəzi maddələrin kristal faza quruluşunda olması aşkar olunmuşdur. Belə mayelər maye kristallar adlanırlar.

Polimerlər üçün qaz aqreqat və faza halları mümkün deyidir. Kiçikmolekullu birləşmələrdən fərqli olaraq polimerlər iki *kristal* və *amorf* faza hallarında ola bilərlər: Əvvəllər belə təsəvvür edilirdi ki, polimerlər nisbətən iri molekullara malik olduqları üçün onlar mükəmməl kristal quruluşa malik ola bilərlər. Hal-hazırda sübut edilmişdir ki, müntəzəm quruluş xüsusilə $\{CH_2 - CH_2 - CF_2 - CF_2\}$ kimi simmetrik elementar üzvlərə malik polimerlər müəyyən şəraitdə kristallaşa bilərlər. Ona görə də polimerin quruluşunu nəzərdən keçirmək lazımdır. Makromolekulun *ilkin quruluşu* onun atomlarının birləşmə ardıcılığından ibarət olmasıdır. İlkin quruluş makromolekulların forma və qarşılıqlı yerləşməsilə xarakterizə olunur.

Makromolekulun özünün quruluşu *ikinci quruluşu*, makromolekulun polimerin həcmində yerləşməsi qaydası isə *üçüncü və ya nadmolekulyar quruluşu* müəyyən edir. Müxtəlif nadmolekulyar quruluşlar mövcuddur ki, bunları dörd qrupda birləşdirmək olar.

1. *Qlobulyar;*
2. *Fibrilyar;*
3. *İri kristal;*
4. *Zolaqlı.*

Qlobulyar quruluş funksional qruplara malik olan, xüsusilə də təbii polimerlər (zülallar, nuklein turşuları və s.) üçün xarakterikdir. Qlobulyar quruluşlu polimerlərin mexaniki möhkəmlilik xassələri çox aşağı olur.

Fibrilyar quruluşa malik olan polimerlərdə makromolekullar düz və dəstə şəklində olurlar. Belə quruluşa malik polimerlərdə mexaniki möhkəmlik xassələri yüksək olur. lif əmələ gətirən polimerlər adətən fibrilyar quruluşlu olurlar. Qlobulyar quruluşa malik olan polimerlər asanlıqla kristallaşırlar. Fibrilyar quruluşa malik olan polimerlərdə isə kristallaşma çox kiçik kristal fazalarının yaranması ilə başa çatır.

Polimerlərin mükəmməl kristallar əmələ gətirməsi üçün aşağıdakı şərtlər lazımdır.

1. *Makromolkullar stereomüntəzəm olmalıdır.*
2. *Makromolekulların konformasiyasi kristallaşmaq üçün əlverişli olmalıdır.*
3. *Polimer yüksək elastiliklik halında olmalıdır ki, makromolekulların mütəhərrikliyi onların düzgün yerləşməsinə kömək etsin.*

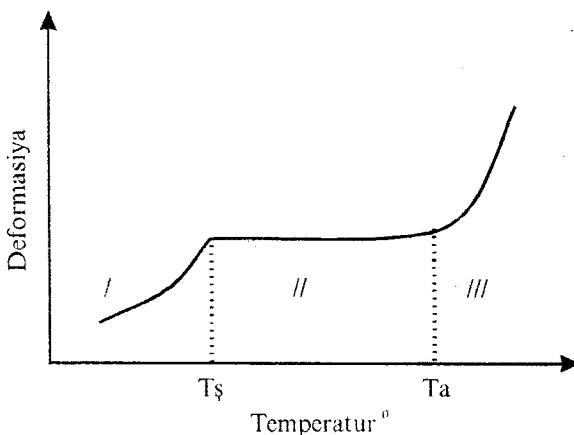
Zolaqlı quruluş elastomerlər üçün xarakterikdir. Belə quruluşa malik olan polimerlərin ayrı-ayrı kiçik zonalarında kristal fazalar mövcud olur. Göründüyü kimi polimerlərin kristal və amorf halları arasında kəskin fərq yoxdur. Başqa sözlə bu hallar şəraitdən asılı olaraq bir-birinə keçə bilər. Məs. kristallik polimeri qızdırıldıqda makromolekulların nizamlı düzülüşü pozulur və amorf faza əmələ gəlir. Digər tərəfdən yükün təsirilə amorf polimerlərdə kristal faza əmələ gəlir.

Temperaturdan asılı olaraq amorf polimerlər üç fiziki halda olurlar.

1. *Şüşəvari;*
2. *Elastiki;*
3. *Özlü axıcılıq hali.*

Bir fiziki haldan digərinə keçid tədriclə müəyyən temperatur intervalında baş verir. Orta keçid temperaturları uyğun olaraq şüşələşmə (T_s) və özlü axıcılıq (T_a) temperaturları adlandırılır.

Amorf polimerlərin üç fiziki halını onların termomexaniki əyrilərilə (Şək. 1.6.) (nisbi deformasiyanın temperaturdan asılılıq əyrisi) daha aydın görmək olar.



Şəkil 1.6. Amorf polimerin üç fiziki hali.

Polimerlər üçün iki əsas temeperatur dəyişikliyi mövcuddur.

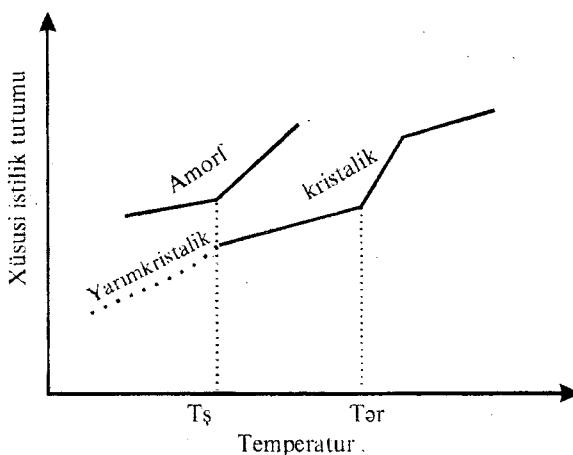
1. Ərimə temperaturu (T_{av})

2. Şüşələşmə temeperaturu (T_s)

Polimerlər yalnız kristallik fazada ərimə temperaturuna malik olurlar.

Polimerlər amorf fazasında olduqda isə şüşə halında olurlar və deməli şüşələşmə temperaturuna malik olurlar. Polimer bu halda codluq, kövrəklik və möhkəmlik

xassələrinə malik olur. Əksər T_{cr} malik kristallik polimerlərin bir qismi kristallaşır. Yarımkrystalik polimerlərdə isə həm kristallik polimerlərin həm də amorf polimerlərin xassələri mövcuddur. Deməli onlar həm ərimə həm də şüşələşmə temperaturuna malik olurlar. Bunu istilik tutumunun temperaturdan asılılıq əyrisində görmək olar (Şəkil 1.7)



Şəkil 1.7. Amorf, kristallik və yarımkrystalik polimerlərin xüsusi istilik tutumlarının temperaturdan asılılığı. T_g və T_{cr} -in təyini.

Cədvəl 1.3.

Polimerlərdə termiki dəyişikliklər

Polimer	Elementar həlqə	$T_g \text{ } ^\circ\text{C}$	$T_{cr} \text{ } ^\circ\text{C}$
Polietilen	$-CH_2 - CH_2 -$	-115	137
Polioksimetilen	$-CH_2 O -$	-85	181
Təbii kauçuk	$-CH_2 C(CH_3) = CHCH_2 -$	-73	14
Poliiizobutilen	$-CH_2 C(CH_3)_2 -$	-73	44

Polioksietilen	$-CH_2-CH_2O-$	-67	66
Polipropilen	$-CH_2-CH(CH_3)-$	-20	176
Polivinilflüorid	$-CH_2-CHF-$	-20	200
Polivinilidenxlorid	$-CH_2-CCl_2-$	-19	190
Polivinilasetat	$-CH_2-CH(OCOCH_3)-$	28	
Polixlortriflüoretilen	$-CF_2-CFCI-$	45	220
Poli- ε -kaprolaktam	$-(CH_2)_5CONH-$	50	223
Naylon 6,6	$-NH(CH_2)_6NHCO(CH_2)_4CO-$	53	265
Lavsan	$-OCH_2CH_2OCO-C_6H_4-CO-$	69	265
Polivinilxlorid	$-CH_2CHCl-$	81	212
Polistrol	$-CH_2CHC_6H_5-$	100	240
Polimetilmetakrilat	$-CH_2C(CH_3)(CO_2CH_3)-$	105	200
Triasetatselluloza	$\left[C_6H_7O_2(O\underset{ }{C}-CH_3)_3 \right]_n$	105	306
Politetraflüoretilen	$-CF_2-CF_2-$	127	327

1.9. Polimer məhlulları.

Polimerlər müxtəlif həllədicilərdə həllolma qabiliyyətinə malikdirlər. Makromolekulanın ölçülərinin həllədici molekullarının ölçülərindən çox böyük olması polimerlərin həllolması prosesinin və məhlullarının xüsusiyyətlərini kiçikmolekullu birləşmələrdən fərqləndirir.

Polimerin həllolma prosesinin ilk mərhələsində həllədici molekulları makromolekulların arasına diffuziya edir. Bunun nəticəsində polimerin həcmi artır lakin polimer bir çox xassələrini formasını, mexaniki möhkəmliyini və s. müəyyən dərəcədə saxlayır. Həllolmanın bu mərhələsi *şismə* adlanır. Əgər həllolma məhduddursa proses şismə mərhələsində dayanır, başqa sözlə dinamiki tarazlıq yaranır. Bu halda polimerə diffuziya edən və ondan ayrılib çıxan həllədici molekullarının sayı bərabərləşir. Bu hal torvari polimerlər üçün daha xarakterikdir.

Qeyri-məhdud həllolmada isə həllolma prosesi həqiqi məhlul alınana qədər davam edir. Həqiqi polimer məhlulu dedikdə elə məhlul başa düşülür ki, burada makromolekulların praktiki olaraq bir-birinə təsiri yoxdur.

Şismə halında polimerlərin bir çox xassələrinin saxlanmasına baxmayaraq onların özlü axıcılıq və şüşələşmə temperaturlarının aşağı düşməsi və plastiki xassələrinin meydana gəlməsi müşahidə olunur. Bu hadisədən texnikada polimerlərin şaxtayadavamlılığının artırılması və onların emal edilməsinin asanlaşdırılması məqsədilə istifadə olunur.

Polimerlərin şüşələşmə temperaturunun aşağı salınması və plastiki xassələrini gücləndirmək məqsədilə onların tərkibinə kiçikmolekullu birləşmələrin əlavə edilməsi plastikləşmə və bu məqsədlə istifadə olunan kiçikmolekullu birləşmələr isə plastifikatorlar adlanır.

Müəyyən edilmişdir ki, polyar qruplu polimerlərin polyar həllədiciylə plastikləşməsi zamanı şüşələşmə temperaturunun aşağı düşməsi $|-ΔT_s|$ plastifikatorun molyar miqdarı ilə düz mütənasibdir.

$$-ΔT_s = k'n$$

Plastifikatorun rolü ondan ibarətdir ki, onun molekulları makromolekulların arasına daxil olarkən makromolekuldakı polyar qruplarla qarşılıqlı təsirdə olur və makromolekullar arasındaki qarşılıqlı təsir qüvvələrinin azalmasına səbəb olur. Bunun nəticəsində makromolekulların çevikliyi artır və nisbətən aşağı temperaturda onun çevikliyi itir və şüşələşir.

Plastifikator olaraq polimerlə istənilən nisbətdə məhlul əmələ gətirən, uçucu və zəhərli olmayan maddələrdən istifadə olunur. Texnikada plastifikator olaraq başqa növ polimerlərdən də istifadə edilir. Polimer məhlullarının xassələri də kiçikmolekullu birləşmələrin məhlullarının xassələrindən fərqlənir. Bu fərqlər aşağıdakılardır.

1. Polimer məhlulları çox kiçik qatlığa malik olduqda belə yüksək özlülüyüə malik olurlar. Makromolekullar arasında qarşılılı təsirin, zəif rabitələrin mövcudluğu strukturlaşma sisteminin yaranmasına səbəb olur. Belə sistemdə hissəciklərin bir-birinə nəzərən yerdəyişməsi nisbətən çatındır. Ona görə də belə məhlulun özlülüyü yüksək olur.

2. Polimer məhlulları Nyuton və Puazeyl qanunlarına təbe olmurlar. Polimer məhlullarının axması zamanı axmaya səbəb olan qüvvənin qiyməti artdıqca onun özlülüyü azalır, yəni Nyuton qanundan kənara çıxır. Ona görə də polimer məhlulları qeyri Nyuton məhlulları adlanırlar.

Puazeyl qanununa görə kapilyardan axan mayenin miqdarı kapiliyaların uclarındaki təzyiqlər fərqi ilə düz mütənasib olmalıdır. Lakin polimer məhlullarında bu asılılıq düz mütənasib asılılıq deyildir. Bu asılılıq onunla izah olunur ki, polimer məhlulunda yaranmış strukturlaşma mayenin axmasına böyük müqavimət göstərir. Təzyiqin

artması ilə strukturlaşmış sistem dağılır və onun axmaya qarşı müqaviməti azalır, yəni özlülüyü azalır.

Strukturlaşma ilə əlaqədar olaraq özlülüğün qiyməti normal özlülükdən çox olur. Polimer məhlullarının özlülüyü iki normal və strukturlaşma ilə əlaqədar özlülüklerinin cəmindən ibarət olur.

$$\eta_p = \eta_h + \eta_{st}$$

3. Polimer məhlullarının özlülükleri mexaniki qüvvələrin təsiriə dəyişir. Polimer məhlulları çalxalandıqda qarışdırıldıqda çox da möhkəm olmayan makromolekullararası rabitələr qırılır ki, bu da məhlulun özlülüğünün azalmasına səbəb olur. Mexaniki qüvvələrin təsiri kəsildikdən müəyyən müddət keçdikdən sonra strukturlaşmanın tədriclə bərpa olması nəticəsində özlülük əvvəlki qiymətini alır. Bu hadisə *tiksotropiya* adlanır.

4. Polimer məhlullarının içərisində qarışıqların olması onun özlülüğünün kəskin dəyişməsinə səbəb olur. Belə qarışıqlara polimerlərin sintezi zamanı əlavə edilən elektrolitlər aiddir. Bəzi elektrolitlər strukturlaşmanı gücləndirir, digəri isə zəiflədir.

5. Polimer məhlulları üçün həlməşikləşmə prosesi də xarakterikdir. Makromolekullararası rabitələr çoxaldıqca sistem vahid hala keçir və həlməşik əmələ gəlir.

Strukturlaşmanın sonuncu mərhələsi *sinerezis* hadisəsidir.

Makromolekullar arasındaki rabitələrin çoxalması nəticəsində onların sıxllaşması və həllədici moleküllerin ayrılması müşahidə olunur. Bu hadisə *sinerezis* adlanır.

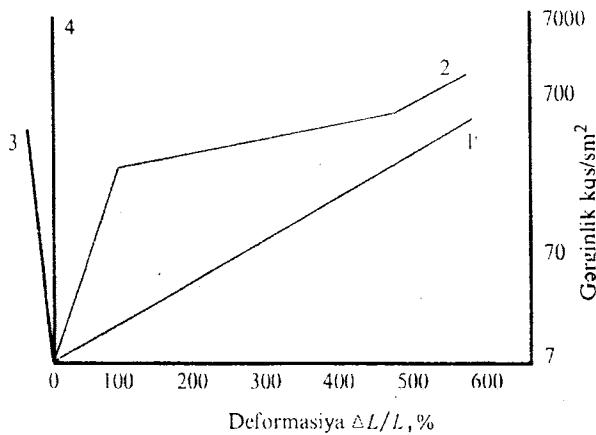
Ümumiyyətlə, strukturlaşma prosesini aşağıdakı mərhələlərə bölmək olar:

- assosiatların əmələ gəlməsi;

- b) aqreqatların yaranması;
- c) həlməşikləşmə;
- d) sinerezis.

1.10. Polimerlərin mexaniki xassələri.

Polimerlərin qiymətli xassələrindən biri yükün təsirilə yaranan mexaniki xassələridir. Onlardan deformasiyanı və axmanı göstərmək olar. Polimerlərin mexaniki xassələri onların deformasiya-möhkəmlik xüsusiyyətləri ilə xarakterizə olunur. Bunun üçün polimerin üzərinəyük qoyulur və yaranan gərginliyin hesabına polimerin qırılma anına qədər deformasiyası müəyyən edilir. Alınan nəticələr gərginliyin deformasiyadan (uzanmadan) asılılıq əyriləri ilə göstərilir.



Şəkil 1. g.Elastomer (1), çevik plastik (2), cod plastik (3) və lifin (4), deformasiya-möhkəmlik asılılığı.

Şəkil 1.8-dən göründüyü kimi polimerlərdə deformasiya-möhkəmlik xüsusiyyətləri əsas 4 kəmiyyətlə xarakterizə olunur.

1. Modul – deformasiyanın müqavimətidir, gərginliyin nisbi uzanmaya ($\Delta L/L$) nisbəti ilə müəyyən edilir.

2. Qırılma möhkəmliyi – polimer nümunənin qırılmaçı üçün lazımlı olan gərginlikdir.

3. Qırılma uzanması – nümunənin qırılmasına uyğun deformasiyadır.

4. Elastiki deformasiya dönən deformasiyanı müəyyən edən elastiklikdir.

Polimerdə kristallaşma dərəcəsindən zəncirdə yan rabitələrin sayından, şüşələşmə və ərimə temperaturundan asılı olaraq mexaniki xassələr geniş intervalda dəyişir. 1.4-cü cədvəldə polimer materiallarının mexaniki xassələrindən asılı olaraq tətbiq sahələri göstərilmişdir.

Cədvəl 1.4.

Materialın növü

Elastomerlər	Plastiklər	Liflər
Poliizopen	Polietilen	↔ Poliamid →
Polüzobutilen	Politetraflöretilen	↔ Mürpoliefir →
↔ Polistirol →	Polimetilmekrilat	↔ Sellülozanın törəmələri →
↔ Polivinilxlorid →	Fenolformaldehid	↔ Polipropilen →
↔ Poliuretan →	Karbomid-formaldehid	Poliakrilonitril
↔ Polisilioksan →	Melaminformaldehid	

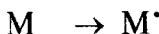
II. POLİMERLƏRİN SİNTEZ ÜSULLARI

2.1. Zəncirvari polimerləşmə

Polimerlərin sintez üsullarından biri zəncirvari polimerləşmədir.

Zəncirvari polimerləşmə prosesi üç mərhələdən ibarətdir.

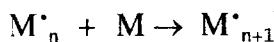
1. Aktiv mərkəzin yaranması



2. Zərcirin uzanması

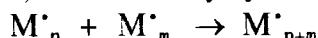


.....



3. Zəncirin qırılması

a) rekombinasiya yolu ilə



b) disproporsiya yolu ilə



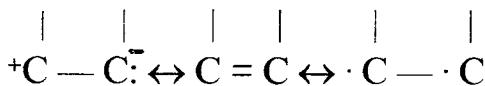
Zəncirvari polimerləşmə zamanı əgər aktiv mərkəz radikalların hesabına yaranarsa onda belə polimerləşmə reaksiyası **radikal** polimerləşmə adlanır.

Əgər zəncir ionların hesabına uzanırsa onda belə polimerləşmə **ion** polimerləşməsi adlanır. Ion polimerləşməsi də öz növbəsində bir neçə yerə bölünür. Uzanmaqdə olan zəncir karbaktionların hesabına artırısa, belə polimerləşmə **kation** polimerləşmə, karbanionların

hesabına artırsa isə **anion** polimerləşmə adlanır. Bunlardan əlavə anion-koordinasion polimerləşmə də mövcuddur.

2.2. Monomerlərin polimerləşmə qabiliyyətinə əvəzlöyicilərin təsiri

Alkenlərdə ikiqat rabitənin varlığı hesabına radikal və ion inisiatorların köməyi ilə polimerləşmə baş verir. Bu da onunla izah olunur ki, aktiv hissəciyin alkenə birləşməsi zamanı π - rabitəsinin homolitik və heterolitik parçalanması mümkün olur.



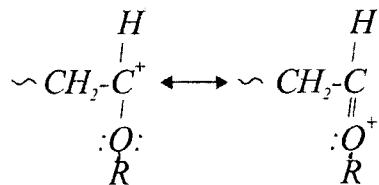
Cədvəl 2.1-də bəzi doymamış monomerlərin polimerləşmə nümunələri göstərilmişdir.

Cədvəl 2.1.

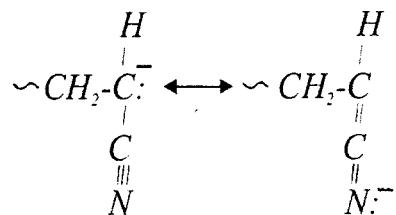
Monomer	Aktivləşmənin növü		
	Radikal	Kation	Anion
Etilen	+	+	+
α - olefinlər	-	-	-
Dienlər 1,3	+	+	+
Stirol, α -metilstirol	+	+	+
Halogen əvəzli olefinlər	+	-	-
$CH_2=CHCOR$	+	-	-
$CH_2=CH-CN$	+	-	+
Aldehid, ketonlar	-	+	+

Alkil, alkaksi, alkenil, fenil elektrodonor əvəzləyicilər $\overset{S-}{C}=\overset{S+}{C}$ rabitəsinin elektron sıxlığını artırır $\overset{S-}{CH_2}=\overset{S+}{CH}\leftarrow\gamma$

və beləliklə kation tipli hissəciklərin birləşməsini asanlaşdırır. Belə əvəzləyicilər həmçinin delokallaşma hesabına artmaqda olan karbkationu stabillaşdırır. Məs:



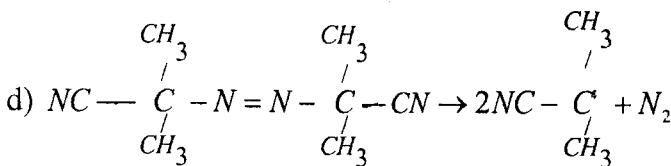
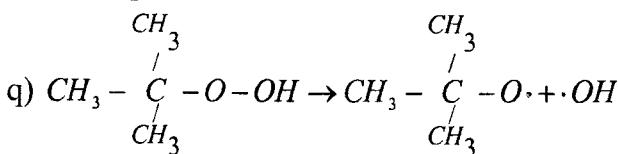
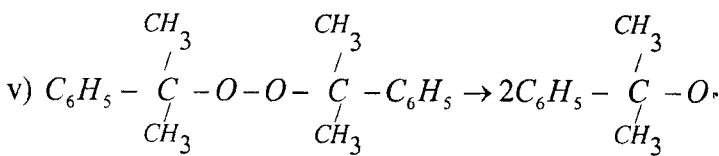
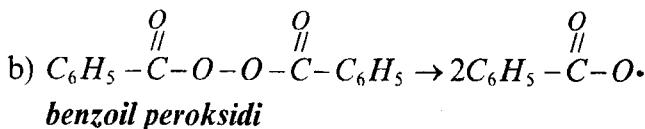
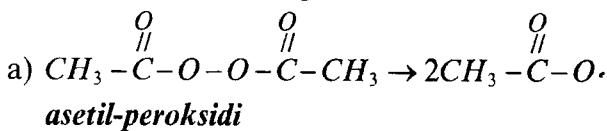
Nitril, karbonil qrupu saxlayan (aldehidlər, ketonlar, turşular və onların mürəkkəb efirləri) elektronoakseptor əvəzləyicilərin təsiri ilə $\overset{S-}{C}=\overset{S+}{C}$ rabitəsində elektron sıxlığı azalır bu da anion hissəciklərin birləşməsini asanlaşdırır $\overset{S+}{CH_2}=\overset{S-}{CH}\rightarrow\gamma$ Məs: akrilonitrilin polimerləşməsi zamanı artmaqda olan anionlar delokallaşma hesabına stabillaşır.



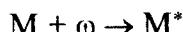
2.3. Radikal polimerləşmə.

2.3.1. Radikalların alınma üsulları.

1. İnisiatorların termiki parçalanmasından: Bu üsuldan sənayedə geniş istifadə edilir. Belə polimerləşmə həmçinin termiki polimerləşmə adlanır. Termiki parçalanma zamanı inisiatorlar asanlıqla radikallara parçalanırlar. Belə inisiatorlara aşağıdakılari göstərmək olar.



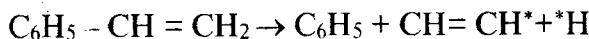
2. Fotokimyəvi. Radikallar əgər fotokimyəvi üsulla yaranarsa onda belə aktivləşmə fotokimyəvi aktivləşmə adlanır. Monomer molekulları ultrabənövşəyi şüaların təsiri altında işıq kvantlarını udaraq həyacanlanmış hala keçirlər.



Həyacanlanmış hissəciklər sonradan radikallara parçalanırlar.



Stirolun fotokimyəvi polimerləşməsi zamanı kimyəvi rəbitənin qırılması belə baş verir.



Fotokimyəvi aktivləşmə reaksiyasının sürəti aşağıdakı tənliklə hesablanılır

$$V_a = 2 f J_a = 2 \phi J_a$$

J_a – vahid zamanda udulan kvantların sayıdır. f isə vahid kvant udulan zaman yaranan cüt radikalların sayıdır. ϕ isə aktivləşmədə kvant çıxımını göstərir.

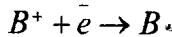
3. Radiasiya polimerləşmə. Radikallar ionlaşdırıcı şüaların hesabına da yarana bilər. Belə şüalara misal olaraq elektronları (β -şüalar), neytronları, α - hissəcikləri (He^{2+}) göstərmək olar. \square – şüalar isə elektromaqnit şüalanma nəticəsində yaranır. İonlaşdırıcı şüaların monomerlərə təsiri işığın təsirindən çox mürəkkəbdir. Əgər C birləşməsi ionlaşdırıcı şüalandırılırsa bu halda elektron ayrılır.



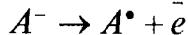
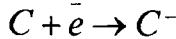
Burada kationun dissosasiyası zamanı radikal yaranır.



Ayrılmış elektron B^+ kationuna birləşərək yenidən radikala çevrilir.



Radikallar başqa cür də yarana bilirlər



4. Oksidləşdirici-reduksiyaedici sistemlərin köməyi.

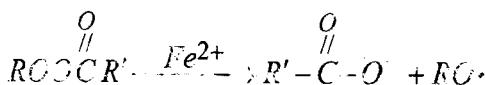
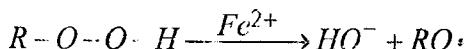
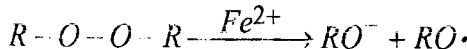
Müxtəlif oksidləşdirici-reduksiyaedici sistemlərin köməyi sayəsində də radikallar əmələ gəlir ki, onlar da monomeri aktivləşdirirlər. Belə aktivləşmə oksidləşdirici-reduksiyaedici aktivləşmə adlanır. Bu üsulun üstünlüyü ondan ibarətdir ki, radikallar aşağı temperaturda (0-50°C) sürətlə əmələ gəlirlər.

Oksidləşdirici-reduksiyaedici aktivləşmə zamanı həm qeyri-üzvi birləşmələrdən, həm də üzvi birləşmələrdən istifadə edirlər.

Ən çox öyrənilmiş oksidləşdirici-reduksiyaedici sistemlərdən biri **Fenton** reaktividir. Reaktiv hidrogen-peroksidə ikivalentli dəmir ionlarının qarışığından ibarətdir.

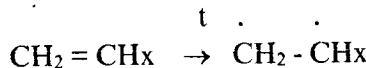


İkivalentli dəmir ionları bir çox birləşmələrin o cümlədən üzvi peroksidlərin parçalanmasını sürətləndirir.



Öksər hallarda ikivalentli dəmir ionlarının əvəzinə başqa reduksiyaedicilər: Cr^{2+} , V^{2+} , Ti^{3+} , Co^{2+} , Cu^+ götürülür.

5. Termiki. Əgər temperaturun köməyi ilə radikallar yaranarsa, onda aktivləşmə termiki aktivləşmə adlanır.



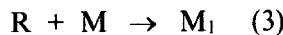
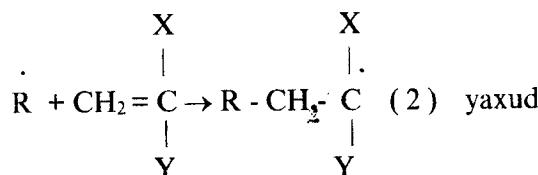
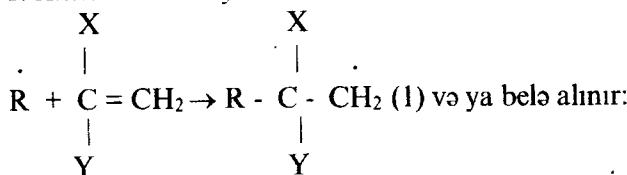
2.3.2. Radikal polimerləşmənin kinetikası

Radikal polimerləşmə zamanı monomerlər R aktiv hissəciklərin hesabına aktivləşdirilir və aktiv mərkəzə çevrilir.



Radikal polimerləşmə zəncirvari polimerləşməyə aid olduğuna görə üç mərhələdən ibarət olur.

1. Aktiv mərkəzin yaranması.



Burada M – monomer molekulunu göstərir.

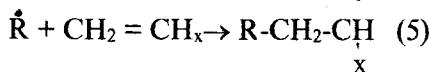
Bu mərhələ üçün, yəni aktivləşmə reaksiyasının sürəti bərabərdir:

$$v_a = K_a[\dot{I}] \quad (4)$$

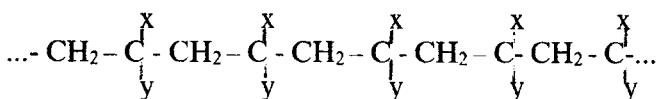
K_a – aktivləşmə reaksiyasının sürət sabitidir.

$[\dot{I}]$ – prosesdə iştirak edən inisatorun qatılığıdır.

Əgər yuxarıda $y=H$ qəbul etsək, onda polimerləşmənin 1-ci mərhələsini belə yaza bilərik.

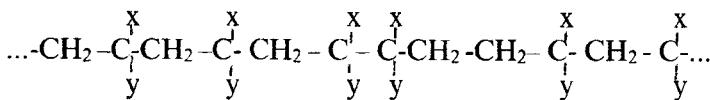


2. Zəncirin uzanması. Əgər zəncirin artması monomerin (1) ardıcılılığı ilə birləşərsə onda aşağıdakı quruluşda polimer alınır:

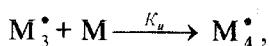
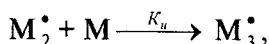
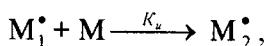


Zəncirdə belə birləşmə monomer sıralarının 1,3 birləşməsi adlanır.

Əgər yuxarıdakı qanunauyğunluq pozularsa, onda əvəzləyicilərin 1,2 vəziyyətdə birləşməsi nəticəsində aşağıdakı quruluşda polimer zənciri alına bilər:



Ümumi şəkildə monomeri M-lə göstərsək



yaxud ümumi halda $M_n^\bullet + M \xrightarrow{K_u} M_{n+1}^\bullet$ yazmaq olar.

Zəncirin uzanması reaksiyası sürətlə baş verir və yüksək molekul kütləli polimer alınır. Öksər monomerlər üçün

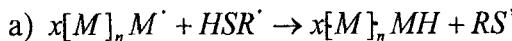
$$K_u = 10^2 - 10^4 \frac{l}{(mol.san.)}$$

Bu reaksiyanın sürətini belə göstərmək olar.

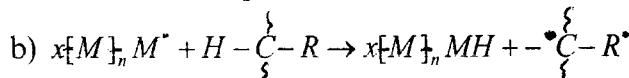
$$\nu_u = Ku[M] \cdot [\dot{M}]$$

burada: ν_u -uzanma reaksiyasının sürətidir; Ku -uzanma reaksiyasının sürət sabitidir; $[M]$ -reaksiyada iştirak edən monomerin qatılığıdır; $[\dot{M}]$ -radikalların cəmi qatılığıdır.

Artmaqdə olan zəncir başqa bir zəncirlə və ya birləşmə ilə qarşılıqlı təsirdə ola bilər. Hidrogen atomları saxlayan belə zəncir və ya birləşmə ilə qarşılıqlı təsir zamanı zəncirin ötürülməsi baş verir. Bunu aşağıdakı kimi göstərmək olar.



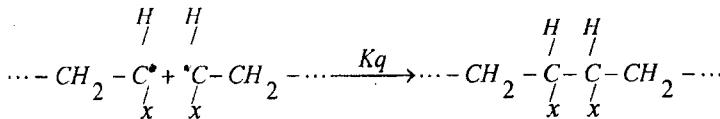
merkaptan sərbəst radikal



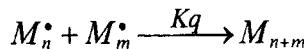
Zəncirin ötürülməsi reaksiyası ani sürətlə baş verir və ona görə də polimerləşmə reaksiyasının ümumi sürətinə təsir göstərmir.

3. Zəncirin qırılması. Zəncirin qırılması iki üsulla baş verir.

a) Rekombinasiya:



Bunu belə də yazmaq olar

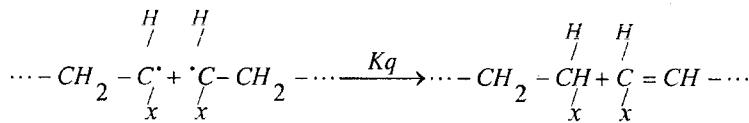


Zəncirin qırılması reaksiyasının sürəti bərabərdir.

$$\nu_q = Kq[\dot{M}]^2$$

Kq -qırılma reaksiyasının sürət sabitidir.

b) Disproporsiya:



və ya $M_n^{\bullet} + M_m^{\bullet} \xrightarrow{Kq} M_n + M_m$ göstərmək olar.

Bu mərhələlərdə görünür ki monomer əsasən 1 və 2-ci mərhələlərdə sərf olunur. monomerin mərhələlərdə sərf olunma sürəti aşağıdakı kimi hesablanılır.

$$\frac{-d[M]}{dt} = \nu_a + \nu_u \quad (1)$$

Burada ν_a və ν_u - aktivləşmə və uzanma reaksiyalarının sürətləridir. Ancaq aktivləşmə reaksiyasında iştirak edən monomer moleküllərinin sayı az olduğu üçün polimerləşmə reaksiyasının sürəti uzanma reaksiyasının sürətinə bərabər götürülür.

$$\nu_p = \nu_u = Ku[M][\dot{M}] \quad (2)$$

Burada $[\dot{M}]$ radikalların qatılığını hesablamaq çətindir. Onun qiymətini müəyyən etmək üçün stasionar hal qəbul olunur. Belə ki, radikallar aktivləşmə reaksiyası zamanı artır və qırılma reaksiyası zamanı yox olurlar, belə ki, müəyyən vaxtdan sonra sabit kəmiyyətə çevrilirlər. Yəni radikalların qatılığının dəyişməsi sürəti sıfır qəbul olunur. Onda $\nu_a = \nu_q$ (3)-qiymətləri yerinə yazsaq

$$Ka[\dot{I}] = Kq[\dot{M}]^2 \quad (4)$$

$$[\dot{M}] = \left(\frac{Ka}{Kq} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot [\dot{I}]^{\frac{1}{2}} \quad (5)$$

$[\dot{M}]$ -in qiymətini (2)-də yerinə yazsaq

$$\nu_p = \nu_u = Ku \cdot \left(\frac{Ka}{Kq} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot [M][I]^{\frac{1}{2}} \quad (6)$$

Tənlikdən görünür ki, radikal polimerləşmə reaksiyanın ümumi sürəti monomerin qatılığı ilə və inisiatorun qatılığının kvadrat kökü ilə düz mütənasibdir.

Kinetik zəncirin uzunluğu ν orta polimerləşmə dərəcəsi (\bar{X}_n) ilə üst-üstə düşür. \bar{X}_n - belə hesablanılır.

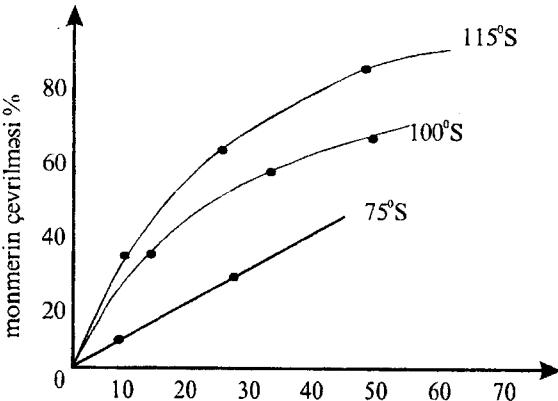
$$\bar{X}_n = \frac{\nu_u}{\nu_q} = \frac{K[M][I]^{\frac{1}{2}}}{Ka[I]} = K \frac{[M]}{[I]^{\frac{1}{2}}} \quad (7)$$

Orta polimerləşmə dərəcəsi monomerin qatılığı ilə düz, inisiatorun qatılığının kvadrat kökü ilə tərs mütənasibdir. Orta ədədi molekul kütləsi isə orta polimerləşmə dərəcəsi ilə düz mütənasibdir.

$$\bar{M}_n = M_0 \cdot \bar{X}_n$$

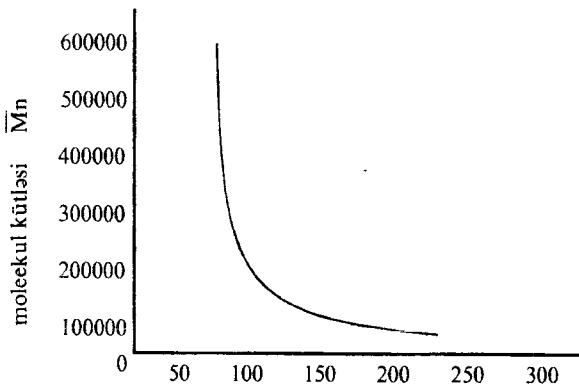
Radikal polimerləşmə reaksiyasına aşağıdakı faktorlar təsir edir.

1. **Temperaturun təsiri.** Temperatur artıqdə bütün kimyəvi reaksiyaların sürəti artır. Müəyyən edilmişdir ki, temperatur hər 10°C artıqdə polimerləşmə reaksiyasının sürəti 2-3 dəfə artır. Aşağıdakı şəkil 2.1-də müxtəlif temperaturda stirolun polimerləşməsi göstərilmişdir.



Şekil 2.1. Müxtəlif temperaturda stirolun polimerləşməsi.

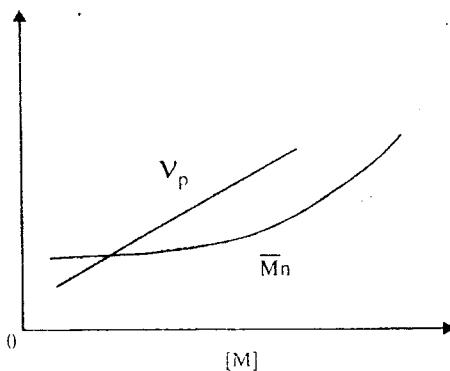
Şəkil 2.2-də isə polimetilmətakrilatın molekul kütləsinin temperaturdan asılılığı göstərilmişdir, temperatur arttıkça \overline{M}_n -azalır.



Şekil 2.2. Polimetilmətakrilatın molekul kütləsinin temperaturdan asılılıq şəkili.

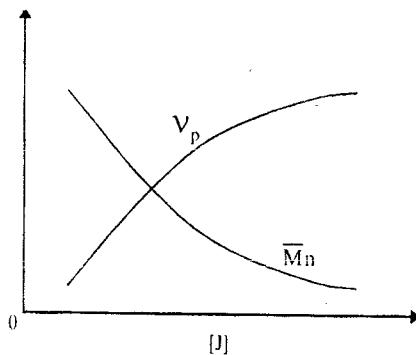
2. **Monomerin qatılığının təsiri.** Həlledici mühütündə polimerləşmə aparılarkən müəyyən edilmişdir ki, polimer-

ləşmə reaksiyasının ümumi sürəti və alınan polimerin molekul kütłəsi monomerin qatılığı artdıqca artır. Bunu şəkil 2.3-dən görmək olar.



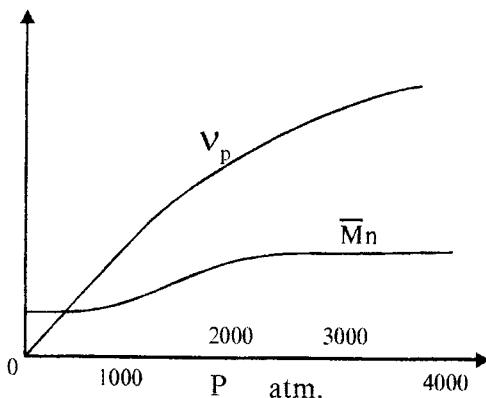
Şəkil 2.3. Polimerləşmə reaksiyasının sürətinin və polimerin molekul kütłəsinin monomerin qatılığından asılılığı

3. İnisiatorun qatılığının təsiri. Polimerləşmə reaksiyasının sürətinə həmçinin polimerin kütłəsinə inisiatorun qatılığı təsir göstərir. İnisiatorun qatılığı artdıqca polimerləşmə reaksiyasının ümumi sürəti də artır, molekul kütłəsi isə azalır.



Şəkil 2.4. Polimerləşmə reaksiyasının sürətinin və polimerin molekul kütłəsinin inisiatorun qatılığından asılılığı

4. *Təzyiqin təsiri.* Müəyyən olunmuşdur ki, polimerləşmə reaksiyasının ümumi sürətinə və polimerin molekul kütləsinə təzyiq yalnız 1000 atmosferdən yuxarı olduqda təsir göstərir.



Şəkil 2.5. Polimerləşmə reaksiyası sürətinin və polimerin molekul kütləsinin təzyiqdən asılılığı.

Reaksiyanın sürəti kəskin artır, \bar{M}_n isə azca artır.

2.4. *İon polimerləşməsi.*

Polimerləri sintez etmək üsullarından biri də ion polimerləşməsidir. İon polimerləşməsi də zəncirvari polimerləşməyə aiddir. İon polimerləşməsi katalizatorların iştirakı ilə baş verir. Katalizatorlar polimerlərin tərkibinə daxil olmurlar. Radikal polimerləşməsindən fərqli olaraq ion polimerləşməsində artmaqdə olan zəncir müsbət və mənfi yüklü hissəciklərin hesabına baş verir. Radikal polimerləşməsindən daha bir cəhəti ilə fərqlənir ki, ion polimerləşməsində zəncirin

qırılması heç vaxt biomolekulyar reaksiyaların hesabına baş vermir. Burada zəncirin qırılması ya uzanmaqdə olan monomolekulyar reaksiya hesabına, ya da zəncirin monomerə və həllədiciyə ötürülməsi hesabına baş verir.

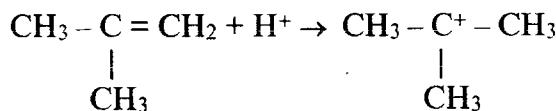
Katalizatorların və yüksək hissəciklərin xarakterindən asılı olaraq ion polimerləşməsi kation və anion polimerləşməsinə ayrılır.

İon polimerləşməsinin bir xüsusiyyəti də ondan ibarətdir ki, belə polimerləşmə əsasən həllədici də aparılır. Reaksiya əksərən -50°C və -130°C arasında həllədici mühitində aparılır.

2.4.1. Kation polimerləşmə

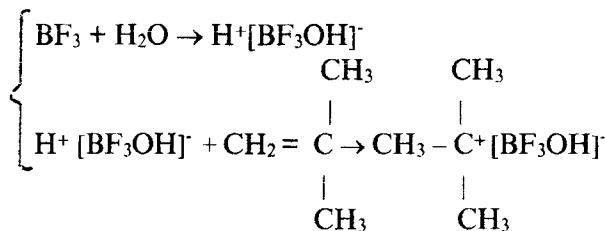
Kation polimerləşmə Luis turşularının hesabına aparılır. Belə turşulara Fridel-Qrafs katalizatorları deyilir. Belə katalizatorlara AlCl_3 , BF_3 , TiCl_4 , SnCl_4 və s. göstərmək olar. Bu katalizatorlar elektronoakseptordurlar və monomeri özlərinə birləşdirməklə karbkation ionu əmələ gətirirlər. Reaksiya aşağı temperaturda aparılır və bu haldə molekul kütləsi yüksək olan polimerlər alınır.

Kation polimerləşməni qüvvətli turşuların iştirakı ilə də aparmaq olar. İzobutilenin sulfat turşusu ilə polimerləşməsi karbkationun yaranması ilə başlayır.

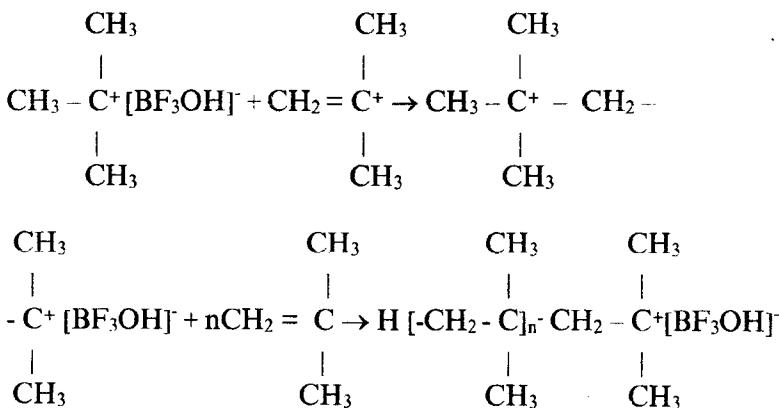


Molekul kütləsi yüksək olan, kation polimerləşməsi hesabına alınan polimerə butilkauçuk misal göstərmək olar. Butilkauçuk izobutilenlə (97%), izoprenin (3%) birləşməsindən alınır. Reaksiya – 100°C temperaturda aparılır. Kation polimerləşməsində iştirak edən əksər katalizatorlara sokatalizator lazım gəlir. Onlar özlərində donor proton saxlayırlar. Sokatalizator olaraq H_2O , HX , üzvi turşular və hətta üzvi karbohidrogenlər götürülə bilər. Məsələn, BF_3 katalizatoruna adətən H_2O sokatalizatoru götürürlər. Onların qarşılıqlı təsiri zamanı kompleks yaranır ki, o da aktiv mərkəzin yaranmasına səbəb olur. Reaksiya 3 mərhələdən ibarətdir.

1. Aktiv mərkəzin yaranması:



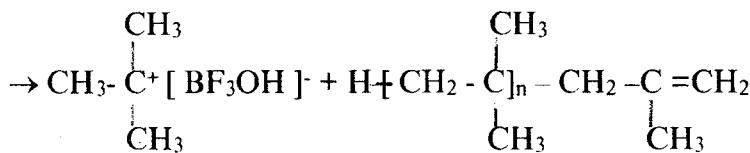
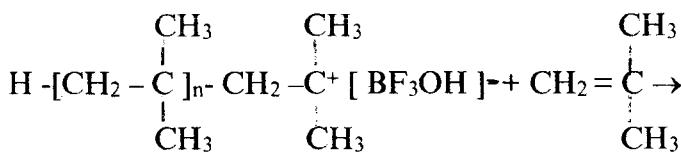
2. Zəncirin uzanması:



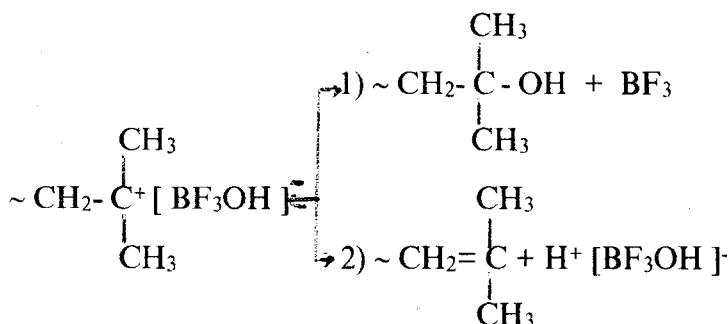
3. Zəncirin qırılması:

Zəncirin qırılması aşağıdakı kimi baş verir.

a) Zəncirin monomerə ötürülməsi:



b) Zəncirin qırılması belə də baş verə bilər:



Kation polimerləşməsinin ümumi sürəti mühitin polyarlığından asılıdır. Mühitin polyarlığı arttıkça kation polimerləşmə reaksiyasının sürəti, həmçinin polimerin molekul kütləsi artır. Kation polimerləşmə reaksiyasının sürətinə monomerin və katalizatorun qatılığı da təsir göstərir. Onların qatılığı arttıkça kation polimerləşmə reaksiyasının sürəti artır. Temperatur arttıkça isə kation polimerləşmə reaksiyasının sürəti artır, polimerin molekul kütləsi isə aşağı düşür.

2.4.2. Anion polimerləşmə

Anion polimerləşmədə zəncirin uzanması əsasən karbanionun hesabına baş verir. Anion polimerləşmə anion və anion-koordinasion polimerləşməyə ayrıılır.

Anion polimerləşmə aşağıdakı tip katalizatorların hesabına baş verir.

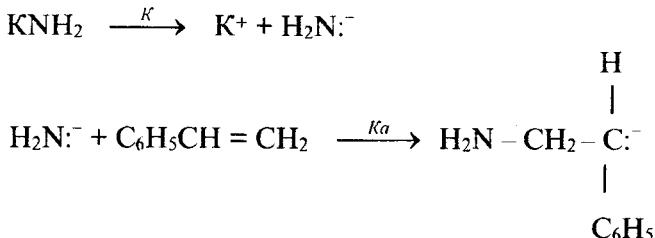
a) *Metalların amidləri və nitrilləri*: (KNH₂; NaNH₂; NaCN; KCN)

b) *Qələvi metallar*: (Li; K; Na)

c) *metal üzvi birləşmələr*: (C₄H₉Li; C₅H₁₁Na)

a) Stirolun amidlərin iştirakı ilə polimerləşməsi misalına baxaq. Reaksiya maye ammoniyak mühitində -33°C-də aparılır. Reaksiya zəncirvari getdiyinə görə aşağıdakı mərhələlərdən ibarətdir.

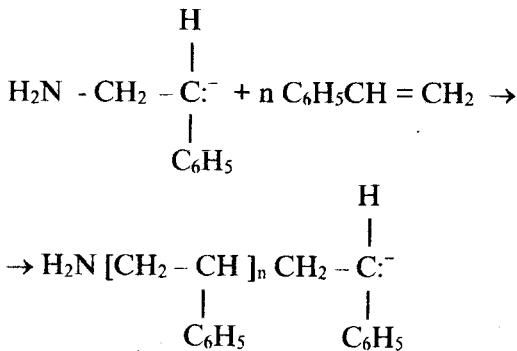
1. Aktiv mərkəzin yaranması



Burada aktivləşmə reaksiyasının sürəti belə ifadə olunur

$$v_a = K_a [\text{H}_2\text{N}^-] [M]$$

2. Zəncirin uzanması

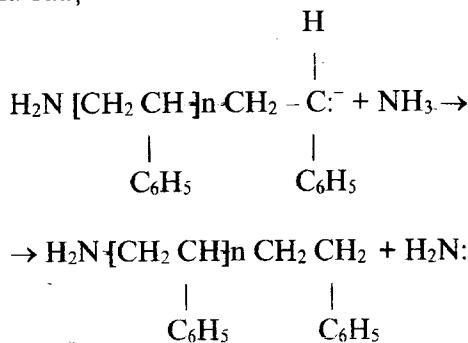


Bunu qıسابələ də yazmaq olar:



Bu reaksiyanın sürətibələ hesablanır $v_u = K_u [M]^- [M]$

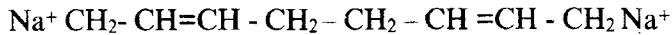
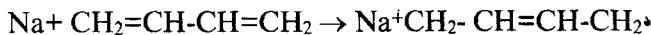
3. Zəncirin qırılması zəncirin həllədiciyə ötürülməsi hesabına baş verir.



$v_o = K_o [M]^- [\text{NH}_3]$ bu tənliklə isə qırılma reaksiyasının sürətini ifadə etmək olar.

Bəzən anion polimerləşmədə zəncirin uzanması tam monomer qurtarana qədər davam edir və zəncirin qırılması baş vermir. Aktiv anion mərkəzlərin qatılığı isə dəyişməz qalır. Belə polimerlər "*canlı polimerlər*" adlanırlar. Ən çox belə polimerlər tetrahidrofurən, dioksan mühitində reaksiya aparılarkən alınır.

B) Anion polimerləşmə əgər qəlevi metalların iştirakı ilə aparılırsa onda radikal-ion yaranır. Aşağı temperaturda reaksiya anion mexanizmi üzrə, yuxarı temperaturda isə radikal mexanizmi üzrə gedir. Prosesdə iki radikal ion dimerləşir. Divinin Na katalizatorunun iştirakı ilə polimerləşməsini misal göstərmək olar.

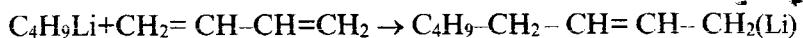


Dimerleşmədən sonra reaksiya anion mexanizmi üzrə baş verir. Radikal-ionun yaranmasının üstünlüyü ondan ibarətdir ki, bu halda “canlı” polimer zənciri yaranır ki, bu da uzun vaxt anion polimerleşməsinin getməsinə səbəb olur.

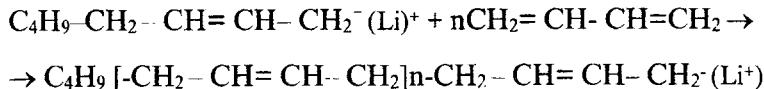
c) Müxtəlif metal üzvi birləşmələr anion polimerleşməsində katalizator kimi istifadə olunur. Bunların içərisində geniş istifadə olunan butillitium və trisenil-metilnatriumdur. Bunların əsasında polibutadien və poliizopren alınır.

Reaksiya zəncirvari mexanizm üzrə gedir.

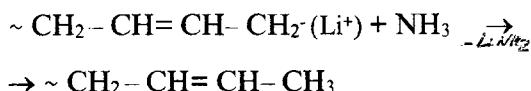
1. Aktiv mərkəzin yaranması



2. Zəncirin uzanması



3. Zəncirin qırılması

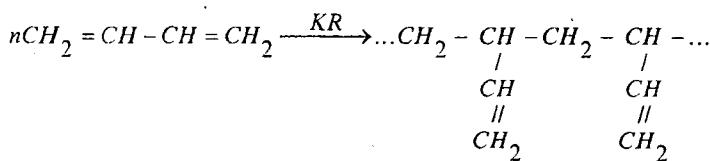


Qələvi metalların metal-üzvi birləşmələrində rabitənin poyarlaşması dərəcəsi aşağıdakı kimidir.

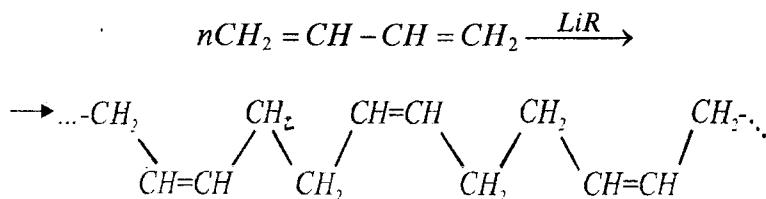


Metal-karbon rabitəsi nə qədər çox polyar olarsa, reaksiya o qədər anion mexanizmi üzrə gedər.

Məsələn, butadienin *NaR* və ya *KR* iştirakılış ($R = C_4H_9, C_5H_{11}$ və s.) polimerləşməsindən 1,2 quruluşlu polibutadien alınır.



Ancaq *LiR* – katalizatorunun iştirakı ilə isə sis 1,4 quruluşlu fəza-müntəzəm polimerlər alınır.

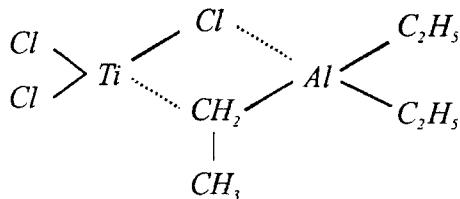


Anion polimerləşməsi reaksiyasının sürətinə bir çox amillər təsir göstərir. Müəyyən edilmişdir ki, anion polimerləşməsi reaksiyasının sürəti monomerin qatılığı ilə və katalizatorun qatılığının kvadrat kökü ilə düz mütənasibdir.

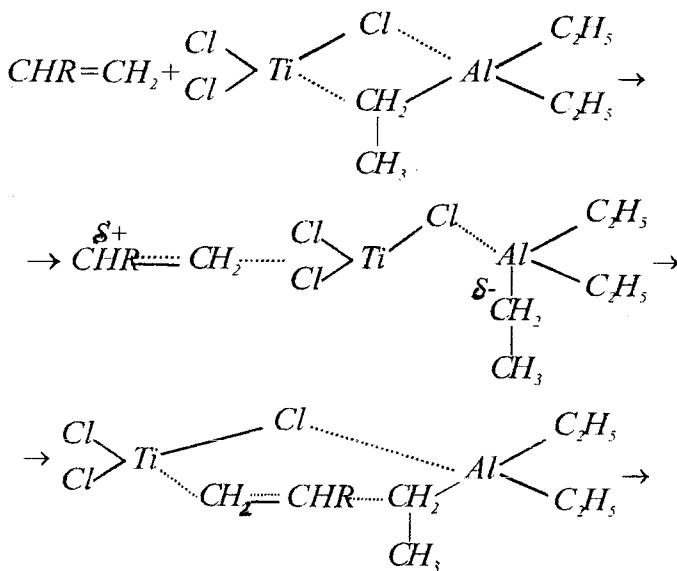
2.4.3. Anion-koordinasion polimerləşmə.

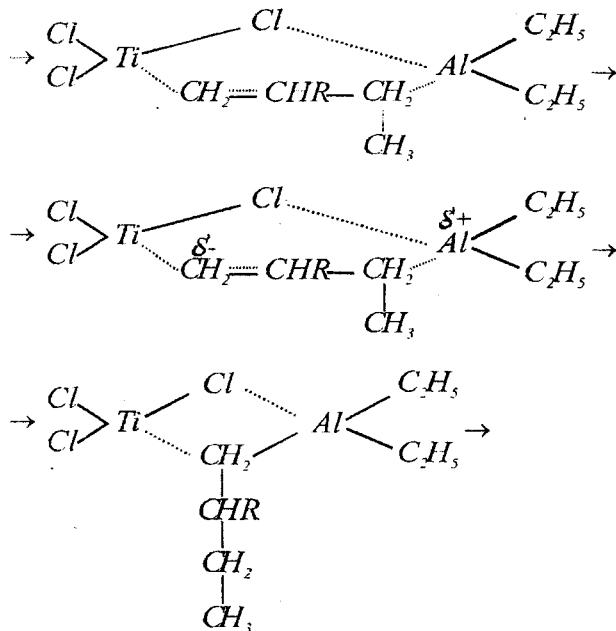
Anion-koordinasion polimerləşmə son zamanlar böyük əhəmiyyət kəsb edir. Belə polimerləşmə kompleks katalizatorların (Tsiqler-Natta) iştirakı ilə aparılır. Bu yolla sənayedə fəza-müntəzəm quruluşlu polimerlər sintez edirlər.

Əsasən də α -olefinləri polimerləşdirirlər. Tsıqler-Natta katalizatorunun tərkibinə I-III qrupun metal-üzvi birləşmələri və IV-VII qrupun dəyişkən valentli elementlərinin xloridləri daxildir. Məsələn, $Al(C_2H_5)_3$ və $TiCl_3$ katalizatorlarının qarışığından sənayedə geniş istifadə edilir.



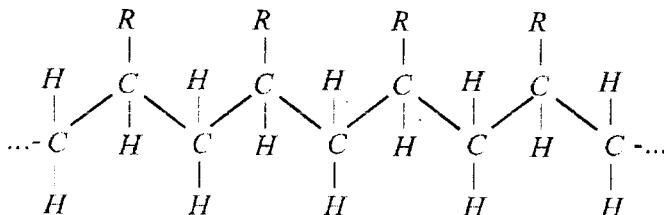
Bu kompleks katalizatorun təsiri ilə polimerləşmə reaksiyasının sxemi aşağıda verilmişdir.



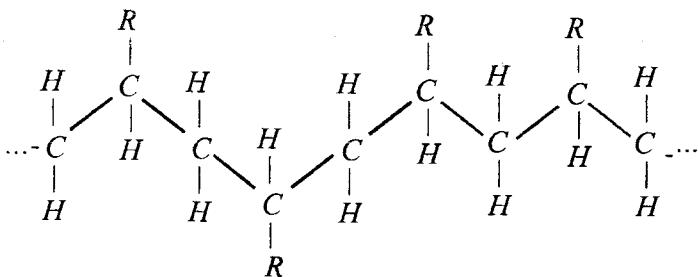


Alınan kompleks polimerləşməni aparmaq üçün aktiv mərkəz rolunu oynayır və bu yolla fəza-müntəzəm quruluşlu polimerlər alınır. Natta alkil əvəzli $R-CH=CH_2$ monomerinin polimerləşməsi zamanı aşağıdakı fəza izomerlərinin alınmasını göstərmişdir.

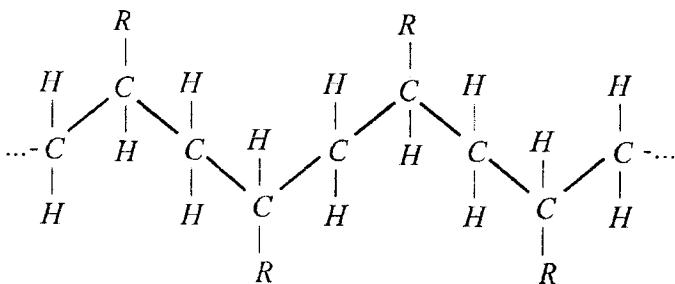
1. İzotaktiki – yan qrupların hamısı zəncirin bir tərəfində yerləşmişlər.



2. Ataktiki-burada yan qruplar qeyri-müntəzəm yerləşmişlər.



3. Sindiotaktiki – yan qruplar əsas zəncirin hər iki tərəfində ardıcılıqla yerləşmişlər.



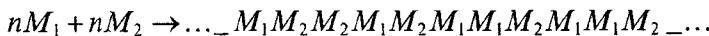
Aşağıdakı cədvəl 2.2-də tipik Tsiqler-Natta sistemləri və onların sayəsində alınan uyğun fəza-müntəzəm qrupluşlu polimerlərin tipləri göstərilmişdir.

Cədvəl 2.2.

Katalizator	Polimer
$R_2AlCl + TiCl_4$	Polietilen
$Et_3Al + TiCl_3$	İzotaktiki polipropilen
$Et_3Al_2Cl_3 + NiR$	Sis-1,4 polibutadien
$R_2Al + TiCl_3$	Sis-1,4 poliizopen
$Et_3AlCl_3 + VOCl_3$	Etilen-propilen birləşməsi

III. BİRGƏPOLİMERLƏŞMƏ

Yüksəkmolekullu birləşmələri sintez etmək üsullarından biri bırgəpolimerləşmədir. Əgər monomer qarığında 2 və daha artıq monomer polimerləşərsə belə reaksiyaya bırgəpolimerləşmə reaksiyası, alınan birləşmələrə isə bırgəpolimerlər və ya sopolimerlər deyilir. Sopolimerin zəncirində hər iki monomerin qalıqları iştirak edir. Bunu sxematik belə göstərmək olar.



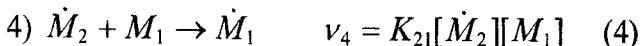
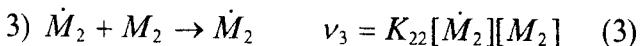
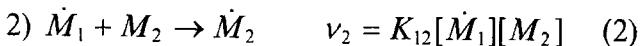
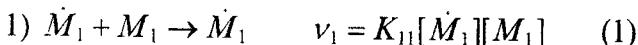
Əgər 3 monomerin bırgəpolimerləşməsi aparılırsa ona çoxkomponentli bırgəpolimerləşmə reaksiyası deyilir. Bəzən ona terpolimerləşmə də deyilir. Bırgəpolimerlərin təsnifatı kitabın əvvəlində verilmişdir.

3.1. *Bırgəpolimerləşmə tənliyi.*

Müəyyən edilmişdir ki, bırgəpolimerin tərkibi eksərən monomer qarışığının tərkibindən fərqlənir. Başqa sözlə müxtəlif monomerlər müxtəlif reaksiyayagırmə qabiliyyətlərinə malikdirlər. Bəzi monomerlər də məlumdur ki, onlar homopolimerləşmirlər ancaq sopolimerləşmə reaksiyasına daxil olurlar. M_1 və M_2 monomerlərinin bırgəpolimerləşmə reaksiyasına nəzər salaq. M_1 və M_2 monomerlərinin \dot{R} radikalına təsiri zamanı aktiv mərkəzlər yaranır.

$$\begin{cases} \dot{R} + M_1 \rightarrow \dot{M}_1 \\ \dot{R} + M_2 \rightarrow \dot{M}_2 \end{cases}$$

Yaranmış aktiv mərkəzlər M_1 və M_2 monomerlərinə təsir edirlər. Beləliklə 4-elementar reaksiya əmələ gətirirlər ki, onların da sürət sabitləri $K_{11}; K_{12}; K_{21}; K_{22}$ olar.



Göründüyü kimi M_1 monomeri 1 və 4-cü reaksiyalarda iştirak edir. Ona görə də onunitmə sürəti barəbardır.

$$-\frac{d[M_1]}{dt} = K_{11}[\dot{M}_1][M_1] + K_{21}[\dot{M}_2][M_1] \quad (5)$$

Eyni qaydada M_2 monomerininitmə sürəti bərabərdir.

$$-\frac{d[M_2]}{dt} = K_{22}[\dot{M}_2][M_2] + K_{12}[\dot{M}_1][M_2] \quad (6)$$

(5) tənliyini (6) tənliyinə bölsək alarıq

$$-\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{K_{11}[\dot{M}_1][M_1] + K_{21}[\dot{M}_2][M_1]}{K_{22}[\dot{M}_2][M_2] + K_{12}[\dot{M}_1][M_2]} \quad (7)$$

Zəncirin artması zamanı $\dot{M}_1 - \dot{M}_2$ -yə \dot{M}_2 isə öz növbəsində \dot{M}_1 -ə keçdiyi üçün $K_{12}[\dot{M}_1][M_2] = K_{21}[\dot{M}_2][M_1]$ olur (8).

(7) tənliyini (8) bərabərliyinə bölsək alarıq

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{\frac{K_{11}[M_1][M_1]}{K_{12}[M_1][M_2]} + 1}{\frac{K_{22}[M_2][M_2]}{K_{21}[M_2][M_1]} + 1} \quad (9)$$

İxtisar etsək və tənliyi sadələşdirsek

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \frac{\frac{K_{11}}{K_{12}}[M_1] + [M_2]}{\frac{K_{22}}{K_{21}}[M_2] + [M_1]} \quad (10)$$

Tənliyini alarıq.

Burada $\frac{K_{11}}{K_{12}} = r_1$ və $\frac{K_{22}}{K_{21}} = r_2$ qəbul etsək Mayo-Luis tənliyini alarıq

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \frac{r_1[M_1] + [M_2]}{r_2[M_2] + [M_1]} \quad (11)$$

Buna birgəpolimerləşmə tənliyi də deyilir. Bəzən bu tənliyi belə də göstərirlər.

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \frac{r_1[M_1] + [M_2]}{r_2[M_2] + [M_1]} \quad (12)$$

m_1 və m_2 birgəpolimerin tərkibində $[M_1]$ və $[M_2]$ -in miqdardır.

3.2. Birgəpolimerləşmə sabitləri.

Yuxarıda r_1 və r_2 birgəpolimerləşmə sabitləri adlanır.

Birgəpolimerləşmə sabiti – aktiv monomerin öz monomerinə təsiri zamanı sürət sabitinin başqa monomerə təsiri-

nın sürət sabitinə nisbətinə deyilir. r_1 və r_2 həmçinin monomerlərin nisbi aktivləri adlanırlar.

r_1 və r_2 -ni eksperimental təyin etmək üçün birgəpolimerin tərkibini monomer qarışığının bir neçə qatılığında təyin edirlər (polimerləşmənin başlangıç anında çıxım 5 – 10 %). Birgəpolimerin tərkibini element analizi UB, İQ və NMR spektroskopiya yolu ilə müəyyən edirlər. Sonra isə tapılmış qiymətlər əsasında (11) tənliyindən istifadə etməklə r_1 və r_2 -ni hesablayırlar.

$$r_2 = \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \left[\frac{d[M_2]}{d[M_1]} \cdot \left\{ 1 + \frac{r_1 [M_1]}{[M_2]} \right\} - 1 \right]$$

Monomerlərin aktivlikləri r_1 və r_2 -nin qiymətlərində əks olunur.

$r_1 > 1$ – onu göstərir ki, M_1^* özüne əksərən M_1 -i birləşdirir.

$r_1 < 1$ – onu göstərir ki, M_1^* özüne əksərən M_2 -i birləşdirir.

$r_1 = 0$ – onu göstərir ki, M_1 homopolmerləşməyə daxil olmur.

r_1 və r_2 -ni başqa üsullarla da təyin edirlər, ən çox Fayneman-Ross üsulundan istifadə edirlər. Eksperimental qiymətlərə görə $[M_1]/[M_2] = F$ və $[m_1]/[m_2] = f$ monomerlərin birgə polimerə çevrilmə dərəcəsinin az olmasına uyğun götürülür. Sonra $\frac{F}{f}(f-1) = r_1 \frac{F_2}{f} - r_2$ diferensial tənlik bu

şəkli alır. Burada $y = \frac{F}{f}(f-1)$; $x = \frac{F_2}{f}$ arasında asılılıq qursaq y oxundan kəsilən hissə r_2 -nin qiymətini, $\operatorname{tg} \alpha$ isə r_1 -in qiymətini verər.

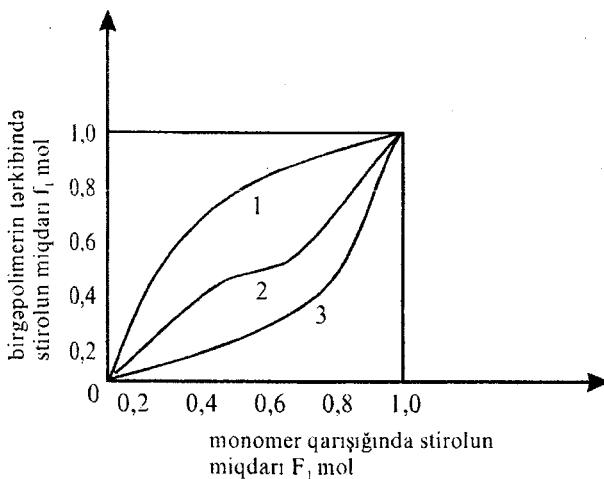
3.3. Birgəpolimerləşmə tənliyindən istifadə.

Birgəpolimerləşmə tənliyini qatılıq əsasında yox, mol qiymətlər əsasında yazmaq olar. Bunun üçün F_1 və F_2 ilkin qarışqda monomerlərin mol miqdarı, f_1 və f_2 isə birgəpolimerlərin tərkibində monomerlərin mol miqdardır.

$$F_1 = 1 - F_2 = \frac{[M_1]}{[M_1] + [M_2]}$$

$$f_1 = 1 - f_2 = \frac{d[M_1]}{d[M_1] + d[M_2]}$$

Birgəpolimerləşmə tənliyi eksperimental yolla yoxlanılmışdır və o radikal, kation həmçinin anion polimerləşməsinə tətbiq edilə bilər, baxmayaraq ki τ_1 və τ_2 -in qiymətləri müxtəlif ola bilər. Məsələn, şəkil 3.1.-də birgəpolimerin tərkibində f_1 -in, monomer qarışığında F_1 -dən asilliq əyrisi göstərilmişdir (Sistem stirol-metilmətakrilat). Birgəpolimerləşmə reaksiyası kation (1; $\tau_1 = 10$; $\tau_2 = 0,1$), radikal (2; $\tau_1 = 0,52$; $\tau_2 = 0,46$) və anion (3; $\tau_1 = 0,1$; $\tau_2 = 6$) mexanizmləri üzrə $SnCl_4$, benzoil peroksidi və natrium (NH_3 - də) -un iştirakı ilə aparılmışdır.



Şəkil 3.1. İlkin sopolimerləşmədə birgəpolimerin tərkibinin monomer qarışığının tərkibindən asılılığı.

$$\begin{cases} r_1 = 10; r_2 = 0,1 & \text{əyri 1} \\ r_1 = 0,52; r_2 = 0,46 & \text{əyri 2} \\ r_1 = 0,1; r_2 = 6 & \text{əyri 3} \end{cases} \quad r_1 - \text{stirol} \quad r_2 - \text{metilmətakrilat}$$

Şəkil 3.1-dən görünür ki, monomerlərin ekvimol miqdarda (1:1) birgəpolimerləşməsi göstərir ki, birgəpolimer əsasən kation birgəpolimerləşməsində stirol, anion birgəpolimerləşməsində isə metilmətakrilat molekullarından ibarətdir.

3.4. Birgəpolimerləşmənin növləri.

Monomerlərin nisbi aktivliklərindən asılı olaraq birgəpolimerləşmənin müxtəlif növləri müşahidə edilir. Birgəpolimerləşmə sabitlərinin hasilindən asılı olaraq birgəpolimerləşmə reaksiyaları 4 növə bölünür. Onlar aşağıdakılardır.

3.4.1. “Ideal” birgəpolimerləşmə, $r_1 \cdot r_2 = 1$.

Birgəpolimerləşmə sabitlərinin hasilini əgər 1-ə bərabərdisə onda belə birgəpolimerləşmə “ideal” birgəpolimerləşmə adlanır. Burada hər iki artmaqda olan hissəcik monomerləri eyni bərabərliklə özünə birləşdirir.

Bu şərait üçün

$$\frac{K_{22}}{K_{21}} = \frac{K_{12}}{K_{11}} \text{ yaxud } r_2 = \frac{1}{r_1}$$

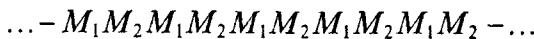
«İdeal» birgəpolimerləşmədə birgəpolimerləşmə tənliyi aşağıdakı şəkli alır.

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{r_1[M_1]}{[M_2]}$$

«İdeal» birgəpolimerləşməyə ən çox anion və kation birgəpolimerləşməsində rast gəlmək olar.

3.4.2. Növbəli birgəpolimerləşmə: $r_1 \cdot r_2 = 0$.

Belə birgəpolimerləşmədə $r_1 = r_2 = 0$, həmçinin $r_1 \cdot r_2 = 0$ olur. Hər iki monomer birgəpolimerin tərkibinə ekvimol miqdarda daxil olur. Beləliklə də zəncirdə monomer molekulları ardıcılıqla, növbəli yerləşirlər. Artmaqda olan aktiv hissəciklər əsasən o biri monomer molekulları ilə birləşirlər. Yəni M_1^* M_2 ilə M_2^* isə M_1 -lə birləşir. Zəncir aşağıdakı şəkildə alınır.



Birgəpolimerləşmə tənliyi belə olur.

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = 1 \text{ yaxud } f_1 = 0,5$$

3.4.3. Azeotrop birgəpolimrləşmə $r_1 \cdot r_2 < 1$

Bələ birgəpolimerləşmədə r_1 və r_2 1-dən kiçik olur. Bu halda f_1 - in F_1 -dən asılılıq əyrisində $f_1 = F_1$ olur. Yəni monomer qarşığının tərkibi ilə birgəpolimerin tərkibi eyni olur. Bələ birgəpolimerin azeotrop birgəpolimrləşmə adlanır. Birgəpolimerləşmə tənliyi bu şəkli alır.

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

Bəzi halda $r_1 \gg r_2$ olur. Yəni $r_1 \gg 1$ və $r_2 \ll 1$. Bələ olduqda hər iki monomerin homopolimerləşməsi baş verir. Monomer M_1 tam homopolimerləşdikdən sonra M_2 homopolimerləşir. Bələ birgəpolimerləşməyə stirolla (M_1) vinilasetatin (M_2) birgəpolimerləşməsini göstərmək olar ($r_1 = 55$; $r_2 = 0,01$).

3.4.4. Blok birgəpolimerləşmə: $r_1 \cdot r_2 > 1$

Bələ birgəpolimerləşmədə həm $r_1 > 1$, həm də $r_2 > 1$ olur. Onda $r_1 \cdot r_2 > 1$ olur. Bu halda birgəpolimerləşmə blok birgəpolimerləşmə adlanır. Çünkü M_1^* hissəciyi M_1 -lə M_2^* hissəciyi isə M_2 ilə birləşir. Nəticədə blok şəkilli birgəpolimer alınır.



Bəzi halda əgər hər iki monomerin nisbi aktivlikləri 1-dən çox böyük olarsa, bu halda da hər iki monomerin homopolimerləşməsi baş verir.

IV. PİLLƏLİ POLİMERLƏŞMƏ

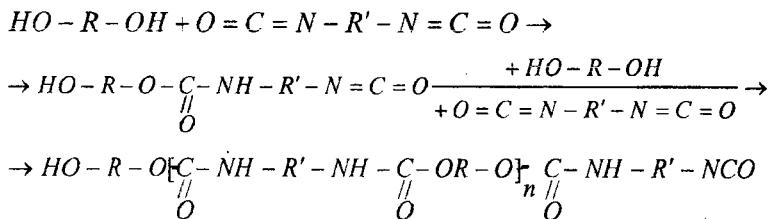
Polimerləri sintez etmək metodlarından biri də pilləli polimerləşmədir. Belə polimerləşmədə artmaqdə olan zəncirə yenidən monomer molekullarının birləşməsi ilə daha davamlı molekulların yaranması baş verir. Bununla da zəncirvari polimerləşmədən fərqlənir. Zəncirin artması hidrogen atomunun və ya hər hansı atom və atom qrupunun miqrasiyası hesabına baş verir. Beləliklə də polimerin molekul kütləsi getdikcə artır. Bu xüsusiyyətinə görə pilləli polimerləşmə prosesi polikondensləşmə reaksiyalarına bənzəyir, onlardan fərqli olaraq isə burada kiçikmolekullu birləşmələr alınır. Bununla da pilləli plimerləşmə zəncirvari polimerləşmə ilə polikondensləşmə arasında aralıq yer tutur.

Pilləli polimerləşmə reaksiyasının mexanizmi tam öyrənilməmişdir.

Burada iki polifunksional monomer iştirak edir ki, onlardan da biri mütəhərrik hidrogen saxlayır, o biri qrup isə hidrogen atomunu özünə birləşdirmə xüsusiyyətinə malik olur.

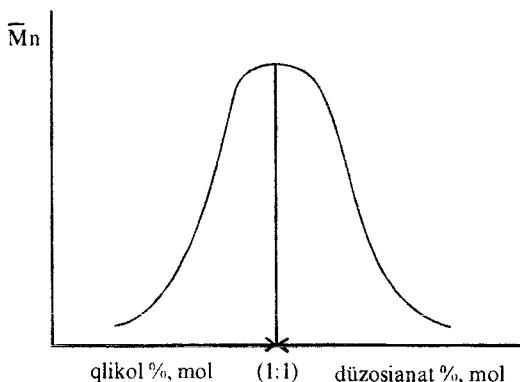
4.1. Pilləli polimerləşmə yolu ilə poliuretanların alınması.

Böyük tətbiq sahələrinə malik poliuretanları pilləli polimerləşmə yolu ilə sintez edirlər. Onları almaq üçün diizosianatlar və qlikollardan istifadə edirlər.



Poliuretan məhlullarının özlülüğünün artması göstərir ki, polimerin orta molekul kütləsi vaxtdan asılı olaraq artır.

Polimerin orta molekul kütləsinə (\bar{M}_n) əsasən temperatur və diizosianatın qlikola qatılıq nisbəti təsir göstərir. Bunu aşağıdakı şəkildən görmək olar.

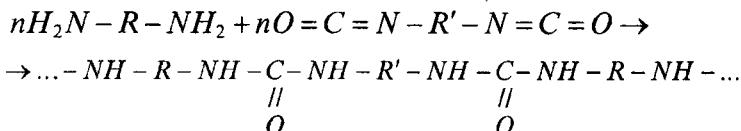


Şəkil 4.1. Poliuretanın orta molekul kütləsinin monomerlərin mol nisbətindən asılılığı.

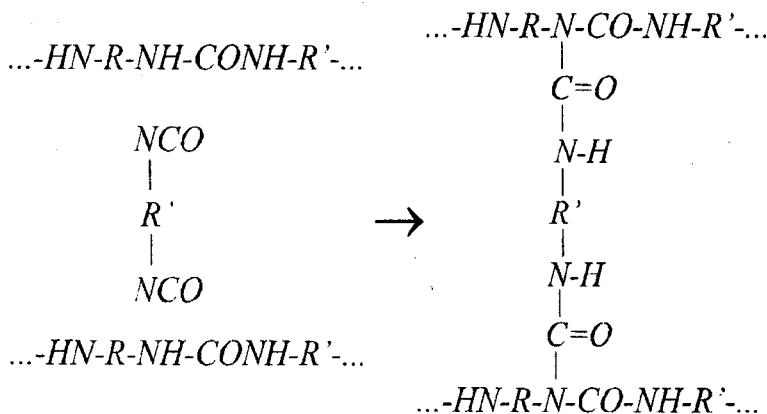
Orta molekul kütləsinin maksimum qiymət alması (şəkil 4.1.) göstərir ki, ayrılıqda nə diizosianat nə də qlikol polimerləşmə qabiliyyətlərinə malik deyillər. Reaksiya o zaman mümkündür ki, hər bir diizosianat qrupuna bir hidroksil qrupu düşməlidir. Monomerlərin ekvivalent miqdardında yalnız bu özünü doğruldur. Reaksiya ekzotermiki olduğuna görə onu inert həllədici mühütündə aparmaq daha əlverişlidir. Belə həllədilərə toluol və ya xlorbenzolu göstərmək olar, əgər həllədici su götürürlərsə bu halda diizosianat parçalana bilər.

4.2. Pilləli polimerləşmə yolu ilə polikarbamidlərin alınması.

Geniş istifadə olunan polimerlərdən polikarbamidləri də göstərmək olar. Onları da pilləli polimerləşmə yolu ilə sintez edirlər. Burada dijəsianatlardan və mütəhərrik hidrogen atomu saxlayan alifatik diaminlərdən istifadə edirlər.



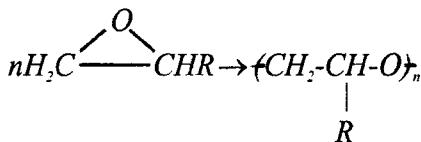
Reaksiya nəticəsində xətti quruluşlu polikarbamidlər alınır. Alınan xətti quruluşlu polikarbamidlər dijəsianatın iştirakı ilə qızdırıldıqda əriməyən hidrofil polimerlərə çevirilir.



Bələ torvari polimerlər həmçinin monomer qarışığında iki funksionaldan çox qrup olduqda da alınır bilər.

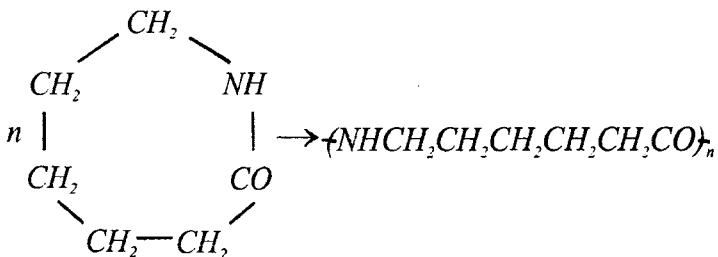
V. TSİKLİN AÇILMASI İLƏ POLİMERLƏŞMƏ

Son zamanlar polimerlərin geniş sintez üsullarından biri də tsiklin açılması ilə polimerləşmədir. Belə tsiklik monomerlərə tsiklik efirləri, asetalları, mürəkkəb efirləri, amidləri və siloksanları göstərmək olar. Məsələn: etilen və propilen oksidinin polimerləşməsindən sənayedə geniş istifadə edilir.



burada ($R = H; CH_3$)

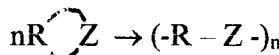
Yaxud tsiklik ϵ -kaprolaktamin polimerləşməsi böyük əhəmiyyət kəsb edir.



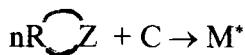
Yuxarıda adları çəkilən tsiklik monomerlərdən başqa tsiklik aminlər, sulfidlər, polisulfidlər və hətta alkanlar belə polimerləşmə reaksiyalarına daxil ola bilirlər.

5.1. Reaksiyanın mexanizmı

Tsiklik quruluşlu monomerlərin polimerləşməsini ümumi sxemlə belə göstərmək olar.



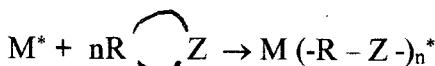
Qapalı quruluşlu monomerlərin polimerləşmə-sində aktiv mərkəzlər həm ion katalizatorlarının, həm də molekulyar hissəciklərin hesabına yarana bilər. Ümumi halda belə göstərmək olar.



burada, Z^- monomerin funksional qrupudur. C – isə ion və ya molekulyar inisiatordur.

Tsiklin açılması ilə polimerləşmədə iştirak edən ion katalizatorlarına: Na^+ ; $R\text{ } \textcirclearrowleft \text{ } O^-$; $H\text{ } \textcirclearrowleft \text{ } O^-$; H^+ və BF_3^- - ü misal göstərmək olar.

Molekulyar tipli katalizatorlara misal olaraq H_2O^- nu göstərmək olar. Ion inisiatorları molekulyar katalizatorlardan aktiv olurlur. Tsiklin açılması ilə ion polimerləşməsi zəncirvari ion polimerləşməsindən seçilir. Burada da yaranan aktiv mərkəz M^* sonradan tsiklə təsir edərək onun açılmasına səbəb olur və beləliklə də zəncir uzanır.

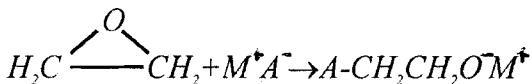


Reaksiya isə ya pilləli mexanizm üzrə, ya da zəncirvari mexanizm üzrə gedə bilər.

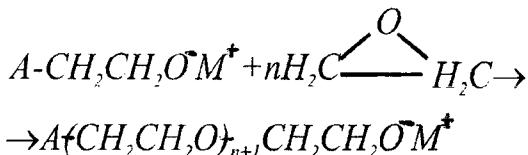
5.2. Epoksidlerin anion polimerleşmesi.

Etilen oksidi, propilen oksidi gibi epoksidlerin anion polimerleşmesi hidroksidlərin, alkooksidlərin, metal oksidlərinin və metal üzvi birləşmələrin iştirakı ilə baş verir. Reaksiya zəncirvari olduğu üçün

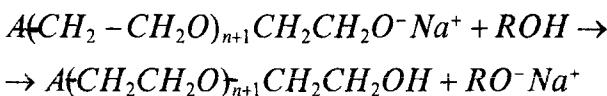
1. Aktiv mərkəzin yaranması:



2. Zəncirin uzanması:



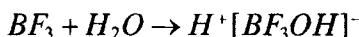
Əksər hallarda belə “canlı” polimerlər alınır, yəni xüsusi agentlər əlavə edilməsə zəncirin qırılması baş vermir. Epoksidlerin anion polimerleşmesi əksərən spirtlərin iştirakı ilə aparılır. Spirtlər katalizatorun həllolması üçün homogen sistem yaratmaq üçün əlavə edilir. Ona görə də artmaqdə olan zəncirlə spirtlə arasında dəyişmə reaksiyası baş verir.



Epoksidlerin anion polimerleşmesi zamanı molekul kütləsi 5000-10000 intervalında olan sadə poliefirlər alınır. Bu da epoksid tsiklinin anion polimerleşməsində zəncirin artması reaksiyasında zəif aktivliyi ilə izah olunur. Həmçinin zəncirin monomer vasitəsilə ötürülməsi zəif baş verir.

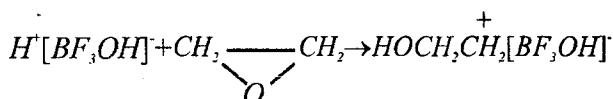
5.3. Epoksidlərin kation polimerləşməsi.

Epoksidlərin kation polimerləşməsini aparmaq üçün Luis turşuları (BF_3 ; $SnCl_4$ və s.) götürülür. Polimerləşməni aparmaq üçün birləşkətatalizatorlardan istifadə olunur. Birləşkətatalizator olaraq eksərən H_2O götürülür. Katalizator birləşkətatalizator ilə aktiv kompleks əmələ gətirir.

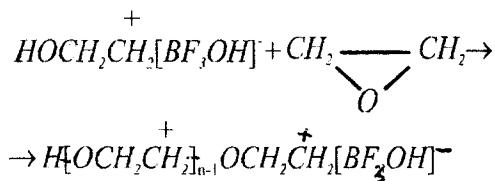


polimerləşmə zəncirvari olduğundan

1. Aktiv mərkəzin yaranması:



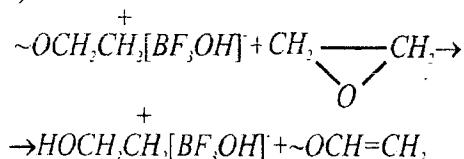
2. Zəncirin uzanması:



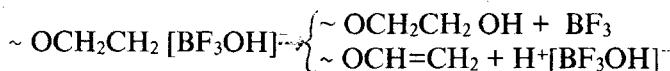
3. Zəncirin qırılması:

Zəncirin qırılması bir neçə yolla baş verə bilər.

a) Zəncirin monomerə ötürülməsi.



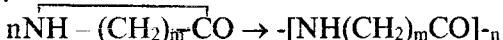
b) Katalizator ve aktiv kompleksin alınması ile de reaksiya başa çatır.



Müəyyən olunmuşdur ki, zəncirin qırılması hətta zəncirin sokatalizatorlara (H_2O ; R – OH) ötürülməsi ilə də mümkünkündür.

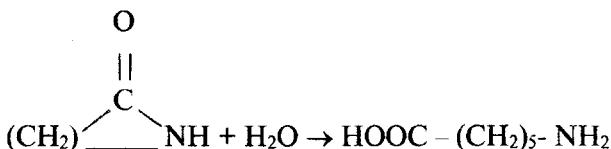
5.4. Tsiklik monomerlərin pilləli polimerləşməsi

Tsiklik amidlərin polimerləşməsi sxemi aşağıdakı kimiidir.

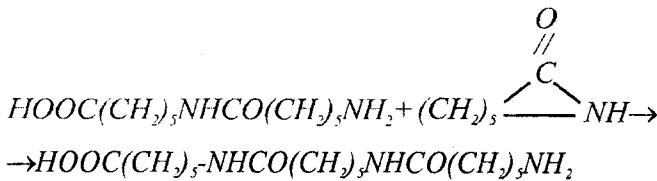
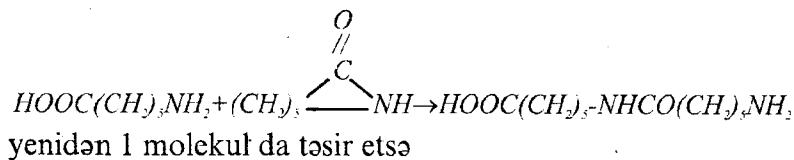


Tsiklik amidlərin içərisində laktamların polimerləşməsi geniş öyrənilmişdir. Belə monomerlərdə aktiv mərkəz yaratmaq üçün əsası, kation hissəciklər və sudan istifadə edirlər.

Müəyyən olunmuşdur ki, ϵ -kaprolaktamın polimerləşməsində su ən etibarlı əlavədir. Laktamın hidrolizi zamanı aminoturşular alınırlar.

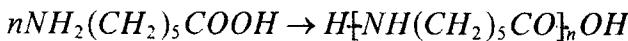


Burada H_2O aktivator rolu oynayır və kaprolaktamu aktivləşdirir. Sonraki mərhələdə tsiklin açılması ϵ -kaprolaktama aminoturşunun təsiri ilə baş verir. Beləliklə, polimerin molekul kütləsinin getdikcə artması müşahidə olunur. Bu əsasən axırıncı qrup olan karboksil və amin qruplarının hesabına baş verir.

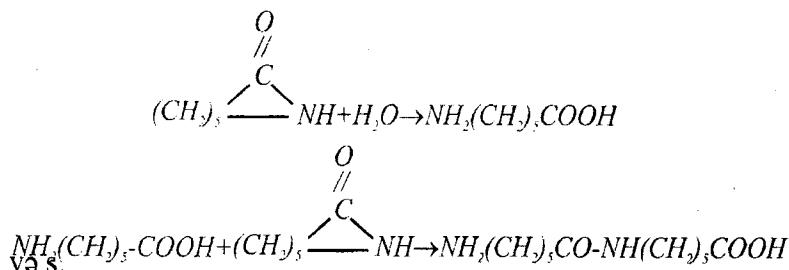


alarıq.

Nəhayət n molekul birləşsə



Pilləli polimerləşmə OH qrupunun hesabına da baş verə bilər.



Bu reaksiyadan sənayedə böyük əhəmiyyət malik kapron liflərinin alınmasında istifadə edirlər.

5.5. Polimerləşmə reaksiyalarının aparılma üsulları.

Polimerləşmə reaksiyaları aşağıdakı üsullarla aparılır.

1. Kütlədə polimerləşmə – Burada monomer yaxud monomerlər qarışığı maye halında götürülür. Alınan polimer həllədicinin köməyi ilə çıxarılır.

2. Məhlulda polimerləşmə – belə polimerləşməni aparmaq üçün həllledici seçilir və reaksiya aparılır. Alınan polimer ya çöküntüdə ya da həll olmuş halda olur. Reaksiya qurtardıqdan sonra polimeri ayıırlar.

3. Suspenziyada polimerləşmə –belə polimerləşməni aparmaq üçün monomer dispers halına keçirilir. Bunun üçün stabilizatordan istifadə olunur. Dispers mühit yaratmaq üçün su molekullarından istifadə edirlər.

4. Emulsiyada polimerləşmə – burada da monomer emulgatorun hesabına emulsiya halına salınır. Reaksiya qurtardıqdan sonra polimer çökdürülür, yuyulur və ayrılır.

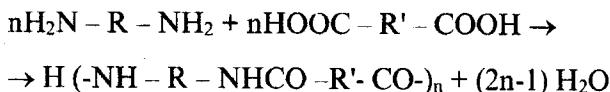
5. Bərk fazada polimerləşmə – burada monomerlər bərk fazada polimerləşdirilir. Polimerləşmə reaksiyası monomer yaxud monomerlərin ərimə temperaturundan aşağı temperaturada aparılır. Sənayedə bu üsuldan az istifadə edilir.

6. Qaz fəzasında polimerləşmə – burada monomer yaxud monomerlər qaz halında olur. Polimerin əmələ gəlməsi reaksiya aparılan qabın divarında başlayır və alınan polimerin səthində, ya da daxilində davam edir. Bu prosesdə katalizator bərk halda olur, nümunə olaraq *Na* katalizatorunun iştirakı ilə butadienin polimerləşərək kauçuk əmələ gətirməsini göstərmək olar.

VI. POLİKONDENSLƏŞMƏ

Polimerləri sintez etmək üsullarından biri də polikondensləşmədir. Burada polimerlaşmə reaksiyasından fərqli olaraq polimerlə yanaşı həm də kiçikmolekullu birləşmə (H_2O , HBr , CH_3OH , C_2H_5OH , NH_3 və s.) alınır. Polikondensləşmə üçün monomer molekulları öz tərkiblərində funksional qruplar saxlamalıdır. Monomerlərin bu xüsusiyyətinə görə polikondensləşmənin 2 növü vardır.

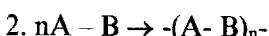
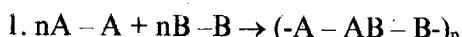
1. Polikondensləşmə 2 polifunksional monomer arasında baş verir, monomerlərin hər ikisi ayrılıqda eyni funksional qrupa malikdir. Belə polikondensləşmə **heteropolikondensləşmə** adlanır.



2. Polikondensləşmə bir monomerin hesabına baş verir. Belə monomer özündə iki müxtəlif funksional qrup saxlayır. Belə polikondensləşmə isə **homopolikondensləşmə** adlanır.



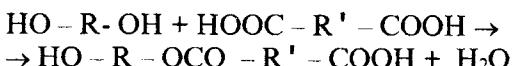
Sxematik olaraq hər iki polikondensləşməni belə göstərmək olar.



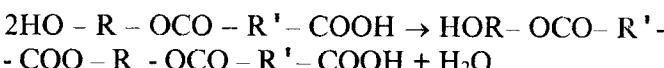
Burada A və B müxtəlif funksional qruplardır.

6.1. Polikondensləşmə reaksiyasının kinetikası

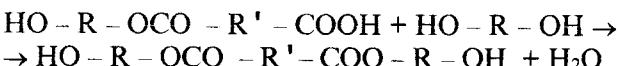
Polikondensləşmə zamanı polimerin molekul kütləsi getdikcə artır. Nümunə olaraq diollarla dikarbon turşuları arasında mürəkkəb poliefirlərin alınmasını göstərmək olar. Reaksiya 1-ci mərhələdə dimerin alınması ilə başa çatır.



Sonra 2 molekul dimerin hesabına tetramer alınır.



Həmçinin dimerin reaksiyaya girməyən monomerlə qarşılıqlı təsirindən trimer də alınır.



Tetramer və trimer də yenə öz növbəsində monomer və dimerlə qarşılıqlı təsirdə olur və beləliklə də molekul kütləsi artır. Ona görə də polikondensləşmə reaksiyasının sürəti aşağıdakı reaksiyaların sürətləri cəmi ilə hesablanır.

Monomer + monomer	→	dimer
Dimer + monomer	→	trimer
Dimer + dimer	→	tetramer
Trimer + dimer	→	pentamer
Tetramer + monomer	→	pentamer
Tetramer + dimer	→	heksamer və s.

Ümumi halda belə göstərmək olar

$$n\text{-mer} + m\text{-mer} \rightarrow (n + m)\text{-mer}$$

Müəyyən olunmuşdur ki, bir monomerdə yerləşən eyni funksional qruplar eyni reaksiyayagirmə qabiliyyətinə malikdirlər. Həmçinin reaksiyayagirmə qabiliyyəti molekulun ölçülərindən asılı deyildir.

Orta ədədi polimerlaşmə dərəcəsi \bar{x} ilə işaret olunur və belə hesablanır.

$$N = N_0 \bar{x}$$

N_0 və N reaksiya qarışığında olan molekulların başlangıç və son sayıdır.

$$\text{yaxud } \frac{N}{N_0} = \frac{1}{\bar{x}}, \text{ onda } \rho = \frac{2}{f} - \frac{2}{\bar{x}f}$$

Polikondenslaşmə dərinliyi, orta funksiyanallıq və orta polimerlaşmə dərəcəsi arasındaki bu sadə asılılıq Karozers tənliyi adlanır. Karozers tənliyinin

$$\bar{x} = \frac{2}{2 - \rho f}$$

formasından görünür ki, polikondenslaşmə dərinliyi artdıqca orta polimerlaşmə dərəcəsi yüksəlir.

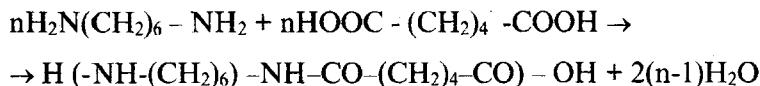
6.2. Polikondenslaşmə reaksiyaları əsasında sintez olunan mühüm polimerlər

6.2.1. Poliamidlərin sintezi

Poliamidləri sintez etmək üçün müxtəlif reaksiyalar dan istifadə edirlər. Onlar aşağıdakılardır.

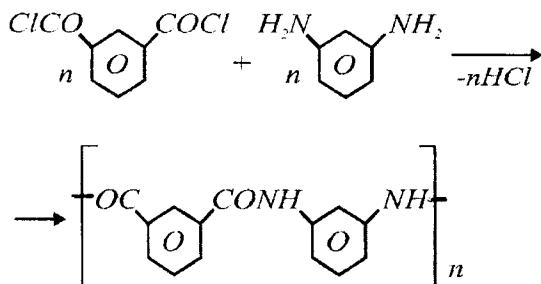
- a) Aminoturşuların polikondenslaşməsindən;
- b) Laktamların açılması ilə polimerlaşməsindən;
- c) Diaminlərlə dikarbon turşuları və onların xloran hidridlərinin polikondenslaşməsindən.

Poliamidlərin içərisindən böyük əhəmiyyətli naylon 6,6-dır. Onu almaq üçün monomerlər 1:1-ə nisbətində götürülür. Reaksiyanı 200°C -də 15 atm. təzyiqdə avtoklavda aparırlar.



naylon 6,6

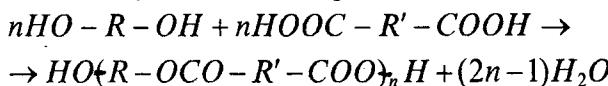
Aromatik poliamidləri almaq üçün izoftal turşusunun xloranhidridi ilə *m* – fenilendiamin arasında polikondensləşmə reaksiyasını aparırlar. Bu halda poli – *m* – fenilenizoftalamid alınır.



Bundan əlavə də başqa aromatik poliamidlər sintez olunmuşdur.

6.2.2. Mürəkkəb poliefirlərin sintezi.

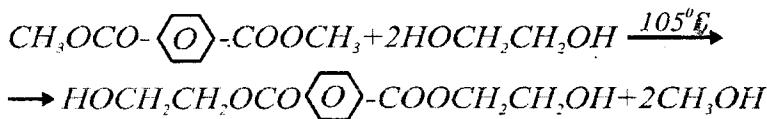
Mürəkkəb poliefirləri diollarla dikarbon turşularının efirləşməsi reaksiyasından almaq olar.



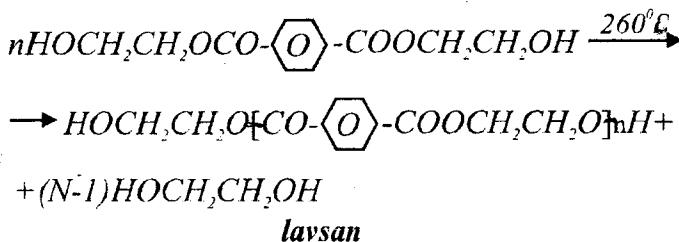
Karbon turşularının xloranhidridləri də eyni diollarla polikondensləşmə reaksiyasına girərək mürəkkəb poliefirləri əmələ gətirir. Bəzi mürəkkəb poliesfirlər isə tsiklik anhidridlərlə (ftal anhidridi, malein anhidridi) çoxatomlu spirtlərin polikondensləşməsindən alınır.

Mürəkkəb poliefirlərin içərisində geniş sənaye əhəmiyyəti olan polietilentereftalatdır. Ona lavsan, yaxud dakron da deyilir. Onu almaq üçün dimetilttereftalat və etilenqlikoldan istifadə edirlər. Reaksiya 2 mərhələdə aparılır. Katalizator kimi zəif əsaslardan itsifadə edirlər.

Reaksiyanın 1-ci mərhələsində əsas məhsul alınır və metanol ayrılır.

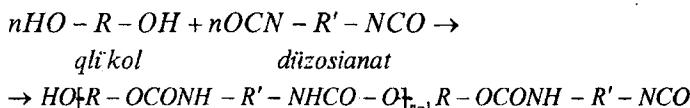


Reaksiyanın 2-ci mərhələsində temperaturu 260°C -ə qədər qaldırıb artıq etilenqlikolu kənar edirlər.

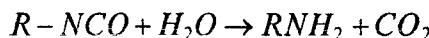


6.2.3. Poliuretanların sintezi.

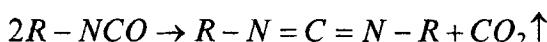
Poliuretanların sintezi spesifik əlamətləri ilə müşahidə edilir.



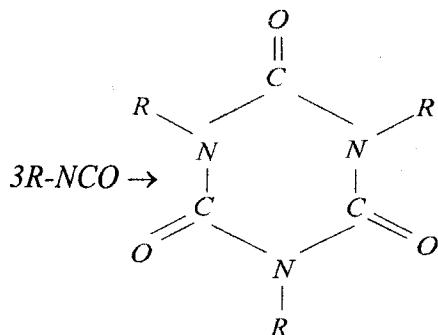
Burada əlavə reaksiyalar da mümkündür. Məsələn: izosianatlar su ilə qarşılıqlı təsirdə aminlərə və CO_2 -yə çevrilir.



həmçinin izosianatların dimerləşməsi zamanı karbodimidlər alınır.



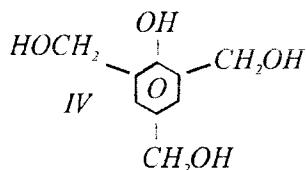
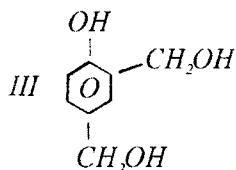
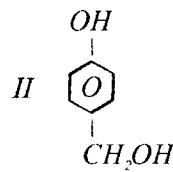
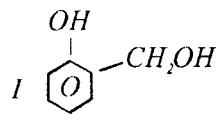
İzosianatların trimerleşmesi də mümkündür.



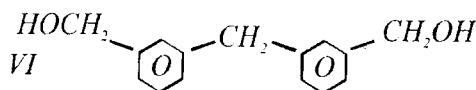
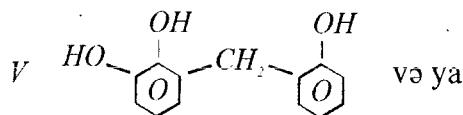
Ona görə də başlanğıcda monomerləri ekvimol miqdarda götürmək çətindir. Bunun üçün də izosianat artıq götürülür və reaksiya 100-120°C-də aparılır. Eyni zamanda prosesə üçlü aminlər, metalların duzları və başqa əsaslar əlavə edilir. Reaksiya həlledici mühütində aparılır.

6.2.4. Polialkilfenilenlərin sintezi.

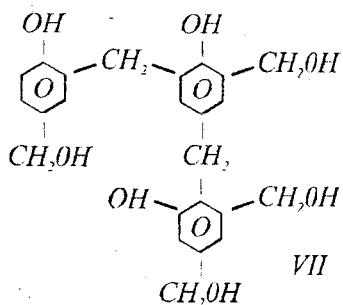
Fenolun formaldehidlə əsası katalizatorların iştirakı ilə polikondensləşməsindən 1-ci mərhələdə aşağıdakı quruluşda metilolfenollar alınır.



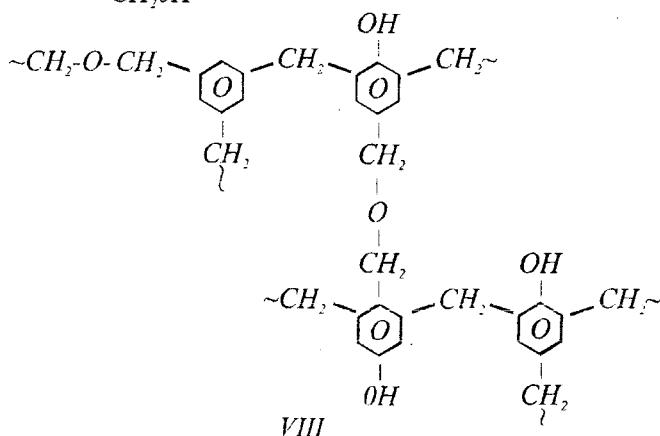
Bunların əsasında isə ikinüvəli (novolak) və çoxnüvəli (rezol, rezit) qətranları alınır. Novolak qətranları **xətti** quruluşlu olurlar. Bunlar 2-ci mərhələdə alınırlar.



Rezol və rezit isə torvari quruluşa malik olub **termoreaktiv** polimerlər adlanırlar.

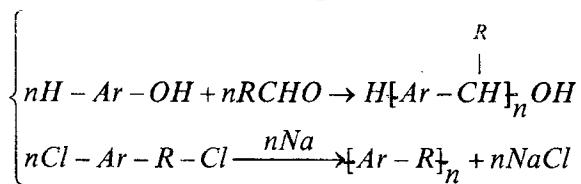


VII

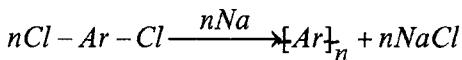


VIII

Polialkilfenilenlerin alınması kısa belədir.

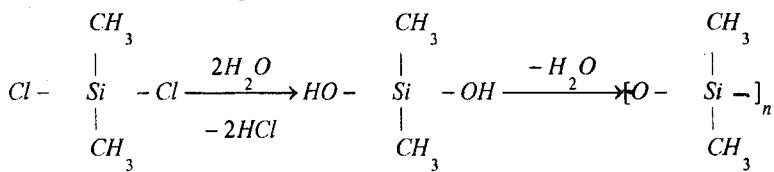


6.2.5. Polifenilenlerin sintezi.



6.2.6. Polisilosanların sintezi.

Polisilosanlardan da geniş istifadə edilir. Onlara **silikonlar** deyilir. Onları almaq üçün də polikondensləşmədən istifadə edirlər. Bunun üçün ilkin maddə olaraq dimetildixlorsilan götürülür.



Bələ alınan polimerin molekul kütləsi aşağı olur. Alınan polimer maye şəklində olub sürkü yağı kimi istifadə olunur. Bərk polisilosanlardan isə elastomer kimi istifadə edirlər.

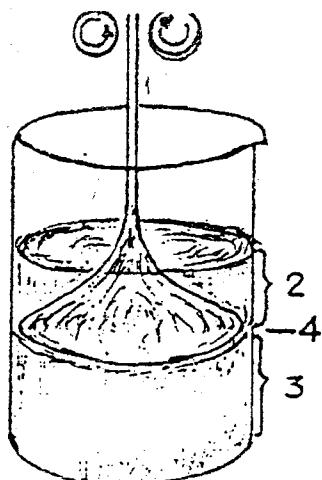
6.3. Polikondensləşmə reaksiyalarının aparılma üsulları.

Polikondensləşmə reaksiyaları praktiki aşağıdakı üsullarla aparılır.

1. *Örintidə polikondensləşmə*
2. *İki fazanın səthində polikondensləşmə*
3. *Həllədicidə polikondensləşmə*
4. *Bərk fazada polikondensləşmə*

1. Ərintidə polikondensləşmə həllədici iştirak etmədən 200-280°C-də başlangıç monomerlərin və alınan polimerin ərimə temperaturunda davamlı olduğu hallarda aparılır. Əlavə reaksiyaların ehtimalını azaltmaq üçün reaksiya inert qaz mühitində aparılır və adətən polikondensləşmədən ayrılan əlavə maddələri kənar etmək üçün sistemdə vakuüm yaradılır. Soyumuş polimer kütləsi reaktorun formasını aldığına görə onu çıxarmaq və e'mal etmək çətinləşir. Ona görə də polimeri ərimiş halda reaktordan lənt şəklində çıxarıraq xirdalayır və xüsusi formalarda ondan müxtəlif məmulatlar hazırlayırlar. Ərintidə polikondensləşmənin üstünlüyü alınan polimerin həllədici dən təmizlənməsi zərurətinin aradan çıxmasıdır. Bundan başqa həllədici olduqda reaksiyanın sürəti azalır və tsiklləşmənin ehtimalı artır.

2. Fazalararası polikondensləşmə



Şəkil 6.1. İki faza sərhəddində polikondensləşmə üsulu ilə poliamidin alınması 1-polimer, 2-su fazası, 3-üzvi faza, 4-faza sərhəddində alınmış polimer

iki bir-birinə qarışmayan faza sərhəddində aparılır. Əksər hallarda bu fazalardan biri su, digəri isə üzvi həllədici olur. Monomerlər uyğun fazalarda həll edilir və reaksiya həmin fazaların toxunma səthində gedir.

Bu zaman alınan polimer fasılısız olaraq mühitdən çıxarılır (şəkil 6.1.).

Fazaların toxunma səthində aparılan polikondensləşmədə alınan polimer mühitdən çıxarıldığına və ayrılan əlavə maddələr fazalardan birinə keçərək tutulduğuna görə reaksiya yalnız bir istiqamətdə polikondensləşmə istiqamətində gedir. Ona görə də fazalararası

polikondensləşmə tarazlıqda olmayan prosesdir. Bunun nöticəsidir ki, fazaların ayrılma səthində aparılan polikondensləşmənin həm sür'əti, həm də alınan polimerin orta molekul kütləsi yüksək olur. Fazaların ayrılma səthində polikondensləşmə başqa üsullarla sintez oluna bilməyən polimerlərin (Məsələn, lif əmələ gətirən texniki davamlı polimerlər) alınması üçün çox əlverişlidir. Bu üsuldan sənaye əhəmiyyətli bir çox polimerlərin alınması üçün istifadə edilir.

3. Məhlulda və ya həllədicidə polikondensləşmə həllədici mühitində aparılır. Bu üsuldan bir qayda olaraq yüksək ərimə temperaturu ($300\text{-}400^{\circ}\text{C}$) olan termiki davamlı polimerlərin sintezi üçün istifadə edilir. Məhlulda polikondensləşmənin üstün cəhəti reaksiyanı aşağı temperaturda aparmağın mümkün olmasıdır. Bundan əlavə, bir çox hallarda müvafiq həllədici seçməklə reaksiyanın sür'ətini və alınan polimerin orta molekul kütləsini tənzim etmək olar.

Məhlulda polikondensləşmə həmçinin polimerin məhlul şəklində istifadə edildiyi (laklar, boyalar, örtüklər) istehsal sahələri üçün də faydalıdır.

4. Bərk fazada polikondensləşmə bir çox cəhətlərinə görə bərk fazada aparılan polimerləşməyə oxşayır və monomerin ərimə temperaturuna yaxın temperaturlarda aparılır. Bu üsulun perspektivli variantlarından biri psevdomaye təbəqədə polikondensləşmədir. Bu halda narin-dispers bərk monomer və ya olikomer qızdırılmış inert qazla təmasda olur. Polikondensləşmənin bu aparılma üsulu əridildikdə parçalanan monomerlərdən polimerlərin alınması üçün əlverişlidir.

VII. POLİMERLƏRİN KİMYƏVİ REAKSİYALARI

Məlum polimerlərdən yeni polimerlər almaq üçün onların kimyəvi çevrilmələrini aparırlar. Bu yolla da zəncirə müxtəlif funksional qruplar daxil edirlər. Belə reaksiyalara sellülozanın sadə və mürəkkəb efirlərinin alınmasını, polivinilasetatın hidrolizini, polietilenin xlorlaşmasını, doymamış mürəkkəb poliefirlərin tikilməsini, polisilosanların reaksiyalarını və s. göstərmək olar. Bunlardan əlavə bu yolla blok və calaq birləşmələr alınır.

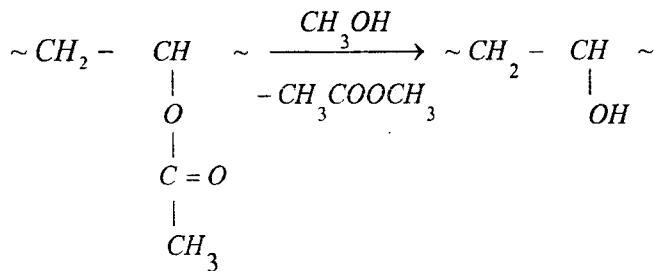
Polimerlərdə kimyəvi reaksiyalar 2 cür olur.

1. Polimerlaşmə dərəcəsinin dəyişməməsi ilə gedən kimyəvi reaksiyalar. Belə reaksiyalara polimeranaloji çevrilmələr deyilir.

2. Polimerlaşmə dərəcəsinin dəyişməsi ilə gedən kimyəvi çevrilmələr. Belə reaksiyalara makromolekulyar reaksiyalar deyilir.

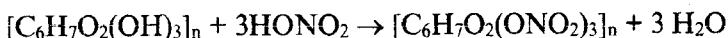
7.1. Polimeranaloji çevrilmələr.

Polivinil spirtini monomerdən almaq mümkün olmur. Ona görə də onu polivinilasetatın metanol və ya etanolla alkoqolizindən alırlar.

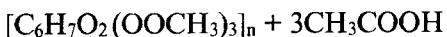
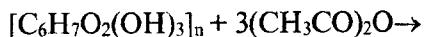


Polivinil spirti qiymətli polimerdir.

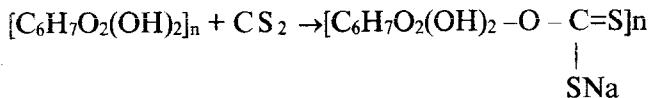
Sellüozaya turşularla, onların anhidridləri və xloranhidridləri ilə təsir etməklə sellüozanın mürəkkəb eşirləri alınır ki, onlardan da müxtəlif sahələrdə geniş istifadə olunur.



Trinitrosellüozadan əsasən kinoplonkaların alınmasında istifadə edilir.

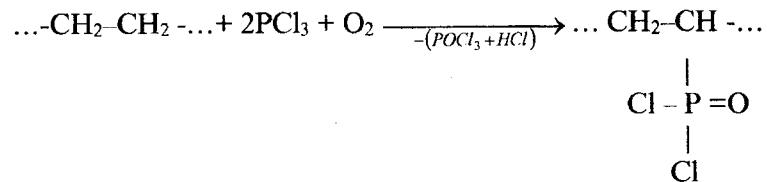


Alınan triasetilsellüozadan asetat liflərinin alınmasında istifadə edilir.

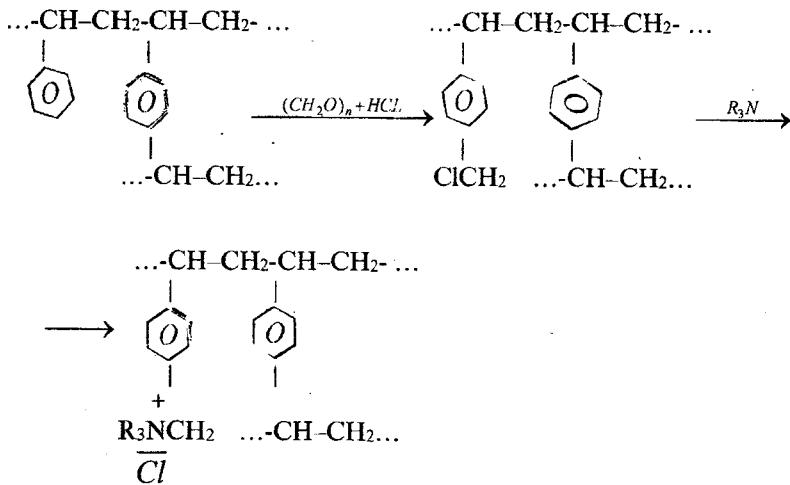


Alınan törəmədən viskoz liflərinin alınmasında istifadə olunur.

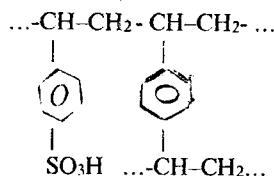
Polimerlərdə kimyəvi çevrilmə zamanı onların xassələri dəyişir. Polietilenin fosfoxlorlaşması zamanı nəinki kimyəvi aktivliyi, həmçinin onun davamlığı da artır.



Bəzi sintetik polimerlərin polimeranaloji çevrilmələri böyük praktiki əhəmiyyət kəsb edir. Məsələn, stirolun divinilbenzolla birgəpolimerlərinin metilklorlaşması və sonradan aminlərlə emalından **anionitlər** alınır.



Həmin polimerin sulfolaşması zamanı isə kationit (KY-2) alınır.



7.2. Makromolekulyar reaksiyalar

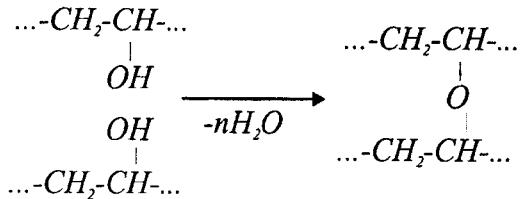
Makromolekulyar reaksiyalar da öz növbəsində 2 qrupa bölünürler.

1. Polimerləşmə dərəcəsinin artması ilə gedən makromolekulyar reaksiyalar. Belə reaksiyalara **tikilmə** reaksiyaları deyilir.
2. Polimerləşmə dərəcəsinin azalması ilə gedən makromolekulyar reaksiyalar. Belə reaksiyalara **destruksiya** reaksiyaları deyilir.

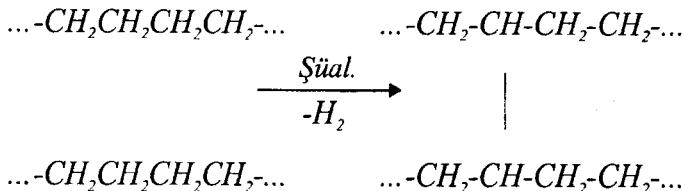
7.2.1. Tikilmə reaksiyaları.

Tikilmə reaksiyaları əsasən xətti quruluşlu polimerlərin tikilməsi zamanı şaxəli və torvari polimerlər əmələ gətirirlər. Bu zaman alınan polimerin molekul kütləsi artır.

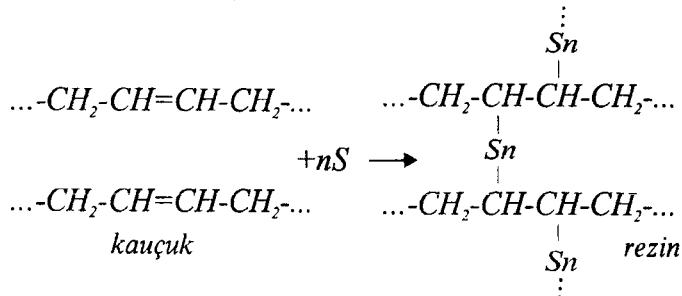
Məsələn. Polivinil spirtini bir qədər H_2SO_4 -ün iştirakı ilə qızdırıldıqda torvari polimerlər əmələ gəlir.



Polietylennin şüaları ile təsir etməklə eyni reaksiyanı aparmaq olar.



Sənayedə bu reaksiyaların böyük əhəmiyyəti vardır. Bunların hesabına kauçuk kükürd atomlarının təsiri ilə vulkanlaşaraq rezinə çevrilir.

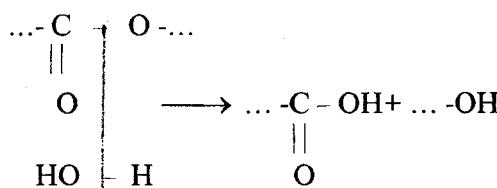
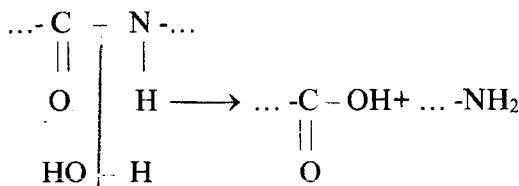


7.2.2. Destruksiya reaksiyaları

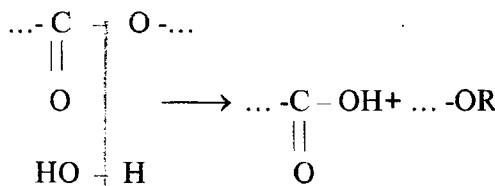
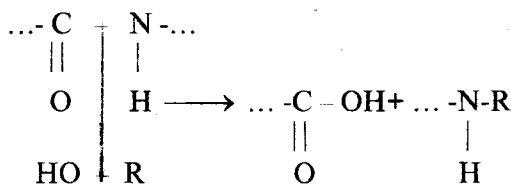
Destruksiya - polimer makromolekullarının müxtəlif təsirlərdən sonra parçalanıb dağılması prosesidir. Bu proses polimerin molekul kütlesinin azalması ilə müşahidə olunur.

Polimerlərin destruksiyası kimyəvi agentlərin (H_2O ; $R - COOH$; $R - OH$; RNH_2 ; O_2 və s.) təsiri ilə baş verdiyi kimi həmçinin fiziki təsirlərin köməyi ilə da baş verə bilər.

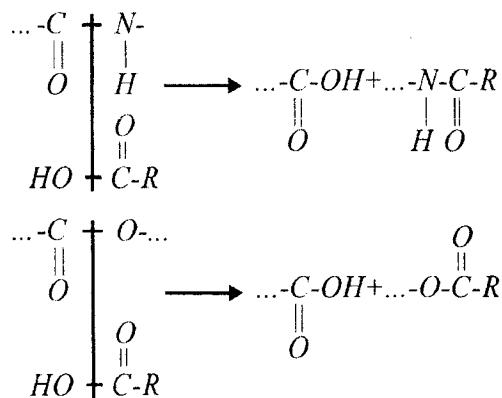
Bunların içərisində kimyəvi destruksiya geniş öyrənilmişdir. Poliamidlərin, mürəkkəb poliesfirlərin H_2O -nun təsiri ilə (**hidroliz**) parçalanması reaksiyası bələ baş verir.



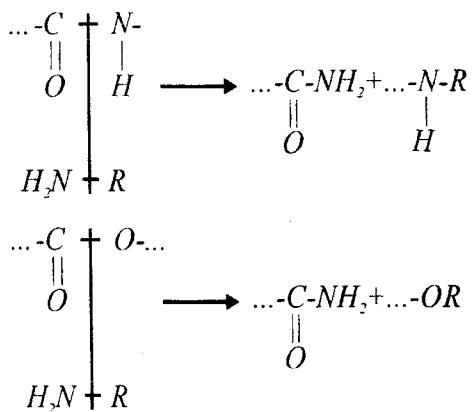
Göstərilmiş makromolekullar spirtlərin (**alkoqoliz**) təsirilə də parçalanırlar.



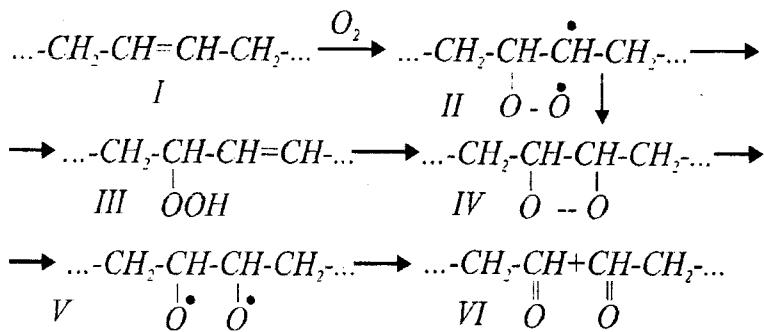
Turşuların təsiri ilə baş verən destruksiya reaksiyaları **asidoliz** adlanır.



Aminlərin təsiri ilə baş verən destruksiya reaksiyaları isə **aminoliz** adlanır.

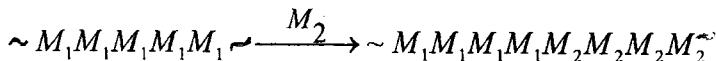


Oksidləşdirici destruksiya da geniş öyrənilmişdir. Doymamış polimerlər hava oksigeninin təsiri ilə parçalanırlar.

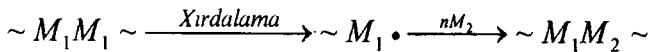


7.3. Blok və cəlaq birgəpolimerlərin sintezi.

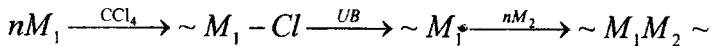
7.3.1. Blok birgəpolimerləri almaq üçün makromolekul lara müxtəlif funksional qruplar saxlayan monomerlərlə təsir etmək lazımdır. Bunu sxematik belə göstərmək olar:



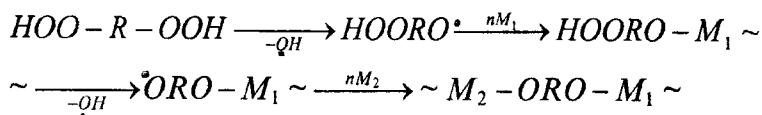
Blok birgəpolimerləri mexano-kimyəvi üsulla da alırlar. Bunun üçün zəncirin sonunda radikal mərkəzlər yaradırlar. Radikal mərkəzlər isə mexano-kimyəvi üsulla rabitənin qırılması hesabına yaranır.



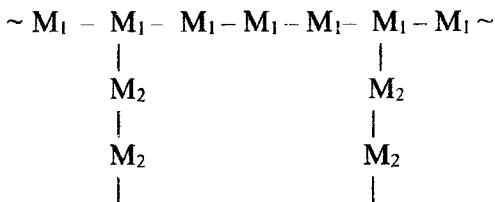
Polimerləşməni həlledici mühütündə aparmaqla da blok-birgəpolimerlər almaq olar.



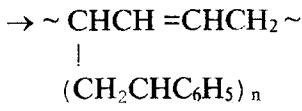
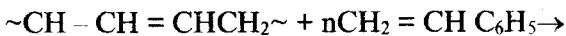
Blok-birgəpolimerləri difunksional inisiatorların iştirakı ilə də almaq olar.



7.3.2. Calaq birgəpolimerlərinin alınması ən çox radikal polimerləşmə zamanı mümkün olur. Sxematik bələ göstərmək olar.

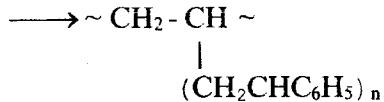
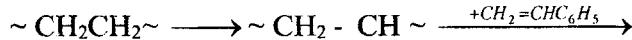


Bəzən radikal polimerləşməsində zəncirin ötürülməsi hidrogen atomunun ayrılması ilə başa çatır və nəticədə aktiv mərkəzə çevrilir.



Göründüyü kimi stirol molekülları polibutadienə calaq şəklində birləşirlər.

Polimer radikallar polimer-monomer qarışığının ultrabənövşəyi şüalanmasından da alınır.



VIII. PLASTİK KÜTLƏLƏR

Plastik kütlələrdən müxtəlif sahələrdə-texnikada, inşaatda, kənd təsərrüfatında, təbabətdə, məişətdə geniş istifadə edirlər. Plastik kütlələr gündəlik həyatımızda geniş tətbiq sahəsi tapan metal, daş və ağacları müvəffəqiyyətlə əvəz edir.

Plastik kütlələrin istifadə dairəsi getdikcə artır. Plastik kütlələrə bəzən qısa olaraq plastiklər də deyilir.

Əsası yüksəkmolekullu birləşmələrdən ibarət olub müəyyən şəraitdə plastik xassəyə malik və başqa şəraitə düşdükdə öz plastikliyini qismən və ya təmamilə itirən maddələr plastik kütłə adlanır.

Plastiklik-xarici qüvvənin təsiri nəticəsində cismin öz formasını dəyişməsi və bu təsir kəsildikdən sonra da həmin formanı saxlaması xassəsidir.

Plastik kütlələr *təbii*, *süni* və *sintetik* qruplara bölünür. Təbii plastik kütlələrə mum, asfalt qatran və s. daxildir. Süni plastik kütlələrə ebonit, qalalit, sellüloid və s. aiddir.

Sintetik plastik kütlələrə-poliolefin, vinilplastik, flüorplastik, tekstolit, fenoplastik, penoplastik, şüşəplastik, aminoplastik, epoxiplastik, akriloplastik, silisium-üzvi plastiklər, təbəqəli plastik kütlələr və s. misal ola bilər.

8.1. *Plastik kütlələrin təsnifikasi.*

Plastik kütlələr müxtəlif əlamətlərinə görə aşağıdakı kimi təsnif olunur.

1. Polimerlərin sintez üsullarına və onların mənşeyinə görə.
 - a) zəncirvari polimerləşmə üzrə alınan yüksəkmolekullu birləşmələr əsasında plastik kütlələr. Bu qrupa, əsasən

poliolefinlər (polietilen, polipropilen, polizobutilen həmçinin etilen və propilen birgəpolimerləri) eləcə də zəncirvari polimerləşmə üzrə alınan polimerlər - polistirol, stirolun birgəpolimerləri, poliviniklorid, flüorplastik və s. addır.

b) polikondensləşmə və pilləvari polimerləşmə əsasında alınan plastik kütlələr-fenoplastiklər, aminoplastiklər, poliefirlər, epoksid qatranları, poliamidlər, poliuretanlar.

c) təbii polimerlərin kimyəvi modifikasiyası əsasında alınan plastik kütlələr-sellüoz efsirləri əsasında materiallar.

d) müxtəlif üzvi maddələrin pirogenetik destruksiyası üzrə alınan təbii neft asfaltı və qatranları əsasındaki plastik kütlələr.

2. Standartlar, vahidlər və ölçü cihazları komitəsinin təsnifatına görə plastik kütlələr 18 qrupa bölünürler.

3. 20°C -də fiziki-mexaniki xassələrinə görə plastik kütlələr aşağıdakı qruplara bölünürler.

- a) bərk plastiklər.
- b) yarımbərk plastiklər.
- c) yumşaq plastiklər.
- d) elastiklər.

Bərk, yarımbərk və yumşaq plastiklər plastik kütlələr adlanır. Elastiklərin nümayəndəsi isə kauçuklardır.

4. Polimerin əsasını təşkil edən sintetik qatranın növünə və yüksək temperaturdakı xassəsinə görə sintetik materiallar *termoplastik* və *termoreaktiv* olurlar. Termoplastik polimerlər qızdırıldığda yumşalır, soyuduqda isə plastik xassələrini və ilkin xassələrini dəyişmədən bərk hala keçir. Hazırda dünya üzrə polimer istehsalında termoplastik polimerlər əsasında alınan plastik kütlələr üstünlük təşkil edir.

Termoplastik plastik kütlələr yüksəkmolekullu polimerlər və ya xətti quruluşlu birləşmələrlər əsasında istehsal olunur. Termoplastik plastik kütlələrin əksəriyyəti termoreaktivlərdən özlərinin zərbəyə davamlılıqları, daha yüksək dielektrik xassələri, asan forma əmələgətirmək qabiliyyəti və s. ilə fərqlənirlər. Termoplastiklərdən hazırlanmış məmulatlar yüksək kimyəvi davamlılığa, yeyilməyə qarşı davamlılığa, optiki şəffaflığa və s. malik olurlar.

Qızdırıldıqda fəza quruluşuna malik olan polimerlər soyuq halda və qızdırıldıqda əriməyən yaxud ilkin hala keçməyən materiallara çevrilir ki bunlar da termoreaktiv adlanırlar. Termoreaktiv polimerlər əsasında alınan plastik kütlələr geniş istifadə olunur.

Termoreaktiv plastik kütlələr doldurucuların növlərinə görə təsnif olunurlar; *tozvari* (ağac unu, asbestli toz, kvars unu və s.), *lisli* (asbest lifi, şüşə lif və s.), *təbəqəli* (kağız, pambıq parça, şüşə parça və s.). Termoreaktiv plastik kütlələrdən hazırlanmış məmulatlar uzun müddət istilik təsirinə qarşı davamlıdır, yaxşı dielektrik xassəsinə malikdirlər və s.

5. Tətbiq sahəsinə görə plastik kütlələr 15 qrupa bölünür. Aşağıda əsas qrupların adları verilir:

- *Ümumi xassəli plastik kütlələr* (fenol-formaldehid qatranı);
- *Yüksək dielektrik xassəli plastik kütlələr* (polietilen, polipropilen və s.);
- *Konstruksiyon plastik kütlələr* (bağlayıcı kimi termoreaktiv qatranlardan istifadə olunan təbəqəli materiallar);
- *Fiksion xassəli plastik kütlələr* (tekstolitlər, ketinaks və s.);
- *Kimyəvi davamlı plastik kütlələr*;

- *İstilik izolyasiya xassəli plastik kütlələr;*
- *İstiyədavamlı plastik kütlələr.*

İstehsalatda plastik kütlələrin təsnifatı əsasən aşağıdakı əlamətlərinə görə verilir.

- a) bağlayıcının təbiətinə görə;
- b) istifadə olunan xammala və doldurucuya (aşqara) görə;
- c) tətbiq sahələrinə görə.

Qeyd etmək lazımdır ki, aşqarın növünə görə belə növ plastik kütlələr *xəlitə* və *təbəqəli* plastik kütlələrə ayrıılır. Xəlitə plastiklər tozşəkilli və lifli olurlar. Xəlitə və təbəqəli plastiklərə üzvi və mineral aşqarlar qatılır.

Təbəqəli plastiklərdə aşqar kimi parça, ağac, kağız və s. materiallardan istifadə edilir.

8.2. Plastik kütlələrin tərkibi.

Plastik kütlələr tərkibcə birləşmələrdir. Onlar çox az hallarda təkçə polimer maddələrdən ibarət olur. Əksərən plastik kütlələr polimer maddələrlə birlikdə müxtəlif nisbətlərdə götürülmüş üç əsas maddənin qarışığından istehsal edilir. Plastik kütlələrin əsas tərkibi *təbii, süni və sintetik polimerlər, aşqarlar* (doldurucular) və *plastifikasiatorlardan* ibarətdir. Bunlardan əlavə plastik kütlələrin tərkibinə *stabilizatorlar, bərkidicilər, yağlayıcılar, rəngləyici, fungisidlər* (kif və bakteriyaların təsirindən qorunmaq üçün) *antioksidlaşdırıcılar* və xüsusi *kimyəvi əlavələr* daxil edilir. Plastik kütlələrin əsasını yüksək-molekullu üzvi birləşmələr, təbii qatranlar və s. təşkil edir.

Aşqarlar. Plastik kütlələrin mexaniki və fiziki xassələrini yüksəltmək məqsədilə polimerlərə müxtəlif aşqarlar qatılır.

Bərk maye və qaz aqreqat hallarında olan aşqarlar polimer maddənin sərfini azaltmağa imkan verməklə plastik kütlənin qiymətini ucuzlaşdırır. Bərk aşqarlar üzvi və qeyri-üzvi, lifli və toz halında ola bilər. Bəzi hallarda aşqarlar dəmir-betondakı polad armaturların rolunu daşıyır. Aşqarlar aktiv və qeyri-aktiv qruplara bölünür. Aktiv aşqarlar (duda və s.) plastik kütlə qarışığının gücləndiriciləri adlanır. Qarışqda gücləndiricinin miqdarı çoxaldıqca alınan plastik kütlənin fiziki-mexaniki xassələri yaxşılaşır. Qeyri-üzvi aşqarları (talk və s.) plastik kütlə qarışığına əlavə etməkdə məqsəd polimer maddənin sərfini azaltmaq, qarışığın həcmini artırmaq və plastik kütlə məmulatlarının maya dəyərini aşağı salmaqdır.

Aşqar kimi asbest, şüşə, lif, duda, müxtəlif parçalar, ağaç yonqarı, kağız, kvarts, talk, ağaç unu, pambıq, slyuda və s. istifadə edilir.

Slyuda, kvarts, asbest kimi mineral aşqarlar plastik kütlələrin mexaniki xassələrini yüksəldir. Yeri gəlmüşkən qeyd edək ki, ağaç yonqarının plastik kütləyə qatılması, zərbə özlülüyünü yüksəltməklə bərabər onun iqtisadi effektliyini təmin edir.

Plastifikatorlar. Plastifikatorlar plastik kütlələrin plastikliyini, eləcə də elastikliyini artırmaqla, emal və istismar şərtlərini yaxşılaşdırır. Plastifikatorlar aşağıdakı tələbləri ödəməlidirlər:

1. Polimerlərlə qarşı bilmək qabiliyyətinə malik olmalı, yəni onlarla davamlı kompozisiyalar əmələ gətirməlidir.

2. Az uçucu, rəngsiz və iysiz olmalıdır.
3. Normal və aşağı temperaturlarda plastikləşmə təsiri göstərmək qabiliyyətinə malik olmalıdır.

4. Kimyəvi davamlı olmalıdır.

5. İqtisadi cəhətdən əlverişli olmalıdır və s.

Plastifikatorların əksəriyyəti üzvi birləşmələrdir. Plastifikatorlar maye, bərk və yarımbərk olurlar. Plastifikator kimi dimetilftalat, dibutilftalat, tributil ftalat, trifenilfosfat, trikresilfosfat, triasetilqliserin və başqalarından istifadə edilir.

Yağlayıcı maddələr. Plastik kütlədən presləmə və təzyiq altında tökmə üsulu üzrə məmulat hazırladıqda bəzi hallarda ərimiş və ya yumşaldılmış kütlə pres-qəlibin divarlarına yapışır. Plastik kütlənin tərkibinə yağlayıcı maddələrin qatılması presləmə zamanı məmulatın presləmə qəlibinin divarlarına yapışmasının qarşısını almaqla bərabər, hətta tökmə xassələrini də yaxşılaşdırır. Yağlayıcı kimi stearin, olein turşusu, onların kalsium və sink duzları, parafin və sair tətbiq edilir.

Boyaq maddələri. Polimer materiallarını rəngləyə bilən maddələrə boyaq deyilir. Boyaqlar *üzvi* və *qeyri-üzvi* olmaqla 2 yerə bölünür. Plastik kütlələri müxtəlif rəngə boyamaq üçün üzvi boyaclardan geniş istifadə edilir. Belə üzvi boyaclar suda və spirtdə həll olur. Boyaq maddələri plastik kütlə tozuna müəyyən miqdarda qatılıraq diqqətlə qarışdırılır və sonra məmulat hazırlanır. Beləliklə, plastik kütlələri müxtəlif rənglərə boyamaq olar. Plastik kütlələri rəngləmək üçün istifadə olunan boyaq maddələri aşağıdakı kimi göstəricilərə malik olmalıdır.

- a) İşığın və atmosfer faktorlarının təsirinə davamlı;
- b) İstiyə davamlı;

- c) Kimyəvi və fizioloji cəhətdən təsirsiz;
- d) Miqrasiyayadavalı və s.

Rəngli plastik kütlələr hazırlamaq üçün üzvi boyaqlar işlədir. Üzvi boyaqlar 2 sinfə bölünür, **üzvi piqmentlər** və **həllolan boyaqlar**. Üzvi piqmentlərin ən mühüm xüsusiyyəti odur ki, onunla rənglənmiş hissə həll olur. Üzvi laklar, azopiqmentlər, azolaklar, ftalosianın piqmentləri, plastik piqmentlər və s. üzvi piqmentlər sinfinə aiddir. Azopiqmentlər qələvilərin, turşuların təsirinə qarşı çox davamlı olduğu halda üzvi həlledicilərin, bəzi plastifikatorun təsirinə məruz qalır. İşıq təsirinə davamlılığına görə ftalosianın piqmentləri digər üzvi boyaqları arxada qoyur.

Həllolan üzvi boyaqlar bəzi plastik materialları rəngləmək üçün istifadə edilir. Qeyri-üzvi piqmentlər rənglərinə görə aşağıdakı qruplara bölünür:

- a) Ağ;
- b) Sarı, çəhrayı və qırmızı;
- c) Gök, bənövşəyi və yaşıl;
- d) Qara.

Onlar üzvi həlledicilərdə və polimerlərdə həll olmurlar, istiliyin, işığın və atmosferin təsirinə qarşı davamlılığına görə üzvi polimerlərdən üstündürler. Qeyri-üzvi piqmentlərin sıxlığı üzvi piqmentlərdən orta hesabla 2-3 dəfə çoxdur.

Ağ piqmentlər (TiO_2, ZnO) ağ rəngdə plastik kütlə hazırlanmasında istifadə edilir.

Sarı, çəhrayı və qırmızı rəngli piqmentlər əsasən Cd və Fe -un birləşmələridir. Onlardan da müvafiq rənglərdə plastik kütlələrin alınmasında istifadə edilir.

Gök, bənövşəyi və yaşıl piqmentlər Al, Co, Cr -un birləşmələrindən təşkil olunmuşdur.

Ümumiyyətlə, qeyri-üzvi pigmentlər yüksək fiziki-mexaniki xassələrə malik olduğundan özlərinə geniş tətbiq sahələri tapmışlar.

Bərkidici maddələr. Bağlayıcı termoplastik qatran olan plastik kütlə hazırlanıqdə onun tərkibinə xüsusi bərkidici maddə qatılır. Çünkü termoplastik qatran qızdırıldıqdə bərkidicinin təsiri altında sürətlə bərkiyir. Bərkidici kimi urotropindən ($C_6H_{12}N_4$), paraformdan ($HO-CH_2-[OCH_2]-OH$) və s-dən geniş istifadə edilir.

8.3. Plastik kütlələrin xassələri.

Plastik kütlələr fiziki xassələrinə görə *plastik* və *elastik* olurlar. Onlar su, buخار, qaz keçirməmək, dielektrik və əksəriyyəti isə optiki xassələrə malikdirlər. Optiki xassəyə malik olması plastik kütlələrin optika sənayesində geniş tətbiq sahəsi tapmasına zəmin yaratmışdır. Plastik kütlələr zərbə və dərtilməyə qarşı möhkəm, istiliyə və şaxtaya-davamlı olurlar. Daha bir sıra çox mühüm fiziki-mexaniki və kimyəvi xassələrə malik olan plastik materialların bəzi növləri hətta öz möhkəmliyinə görə metaldan üstündür.

Müasir mexanikanı plastik kütləsiz təsəvvür etmək mümkün deyil. Hətta metaldan fərqli olaraq plastik kütlədən hazırlanmış polietilen borular, içərisində su donduqda asanlıqla genişlənir və buz əridikdə yenidən sixilib əvvəlki vəziyyətə düşürlər. Bu borular hidravlik itkiləri 40% azaldır, işləmə müddətləri isə metal borulara nisbətən artıqdır. Onların turşu və qələvələrə, eləcə də

korroziyaya, köhnəlməyə və yeyilməyə davamlılığı ən mühüm xassələrindəndir.

Plastik kütlələri bir-birlə, metalla və s. ilə sintetik yapışqanların köməyi ilə asanlıqla yapışdırmaq olar. Onları qaynaq etmək də mümkün kündür. Termoreaktiv materiallardan fərqli olaraq termoplastik materiallar plastik və ya özlü-axıcı vəziyyətdə üzvi qatranlardan hazırlanan plastik kütlələr yüksək fiziki-kimyəvi və mexaniki xassələrə malik olub, həddindən artıq şaxtaya və yüksək temperatura qarşı çox davamlıdır. Plastik kütlələrin bir sıra fiziki-mexaniki xassələri haqqında aşağıdakı məlumat verilir.

Xüsusi çəki. Plastik kütlələr nisbətən yüngül materiallar sırasına aiddirlər. Onların xüsusi çəkiləri bağlayıcının, aşqarın növündən və onların çəki nisbətindən asılı olaraq geniş həddə dəyişir.

Müxtəlif aşqarlı plastik kütlələrin xüsusi çəkiləri bir-birindən daha çox fərqlənir. Penoplastiklərin xüsusi çəkisi $0,01\text{q/sm}^3$ -ə yaxın olur. Termoreaktiv qatranlar əsasında sellüloz və ağaç aşqarlı plastik kütlələrin xüsusi çəkisi $1,3-1,4\text{ q/sm}^3$, asbest və şüşə lifli aşqarlı plastik kütlələrin xüsusi çəkisi isə 2 q/sm^3 -ə qədər olur. Ümumiyyətlə, plastik kütlələr alüminiuma nisbətən 4-6 dəfə, qara metallara nisbətən isə 10 dəfə yüngüldür.

İstilikkeçirmə və istidəngenişlənmə əmsali və istiyədavamlılıq. Plastik kütlələr istiliyi pis keçirirlər. Onların istilikkeçirmə əmsali kiçik olub metallara nisbətən orta hesabla 500 dəfə azdır.

Plastik kütlələrin istilik keçirmə əmsalının artırılması onun tərkibinə daxil olan mineral aşqar və ya qrafitin

miqdari ilə əlaqədardır. Plastik kütlələrin istidəngenişlənmə əmsali metallardan fərqlənir.

Plastik kütlələr mənsi 195°C -dən müsbət 300°C -dək temperatura davamlı olur.

Qeyd etmək lazımdır ki, termoplastik plastik kütlələrin istiliyədavamlılıq qabiliyyəti az, termoreaktiv plastik kütlələrin istiliyədavamlılıq qabiliyyəti isə əksinə daha yüksəkdir.

İstiliyədavamlılıq məmulatın preslənmə rejimlərinin nə dərəcədə düzgün olduğunu göstərə bilir. Ümumiyyətlə, preslənmə temperaturunun və vaxtinin artırılması istiliyədavamlılığın artırılmasına səbəb olur.

Dielektrik sabiti. Kondensatorun örtüyü arasındaki havanı dielektriklə əvəz etdikdə onun tutumunun neçə dəfə artdığını göstərən kəmiyyətə deyilir. Materialda dielektrik itkilərin artması dielektrik sabitinin artması ilə əlaqədardır.

Şaxtayadavamlılıq. Plastik kütlələr, adətən, çox aşağı temperatura davam gətirirlər. Şaxtayadavamlılıq elə temperaturla xarakterizə olunur ki, bu temperaturda material kövrəkləşərək zərbədən sınır.

Su, yağ və benzinin təsirinə davamlılıq. Belə davamlılıq plastik kütlələrin müəyyən vaxt içərisində hər hansı mühitdə qaldıqdan sonra çəkilərinin dəyişməsi ilə xarakterizə olunur. Su, yağ və benzinin təsirinə davamlılıq xassəsi daha yüksək olan plastik kütlələr vardır. Plastik kütlələrdən hazırlanmış məmulatlar istismar zamanı suyun, yağın və benzinin təsirinə məruz qaldıqda onların mexaniki xassələrinin pisləşməsi daxili gərginliklərin meydana çıxması ilə əlaqədar olaraq hissənin dağılması baş verir.

Yığışma xassəsi. Əsas göstərici xassələrdən biri də plastik kütlələrin yığışma xassəsidir. Müxtəlif plastik kütlələrin yığışması 0,3%-dən 2%-dək dəyişir. Ancaq onu da qeyd etmək lazımdır ki, bir sıra plastik kütlələr üçün bu hal 6-10%-ə çatır.

Plastik kütlələrin köhnəlməsi. Plastik kütlələrin köhnəlmə xassəsi onların uzun müddət ərzində müxtəlif temperatur, kimyəvi və başqa amillərin təsirindən əvvəlki fiziki-mexaniki xassələrinin dəyişməsi ilə xarakterizə olunur. Köhnəlməyə səbəb olan amillərə yüksək və aşağı temperaturu, suyun və rütubətin təsirini və normal temperaturda atmosfer şəraitində qalma müddətini və s. göstərmək olar. Plastik kütlələr yüksək temperatur şəraitində saxlandıqda və ya suda qaldıqda onların fiziki-kimyəvi və mexaniki xassələrinin pişləşməsi müşahidə edilir. Köhnəlmənin qarşısını almaq üçün polimerlərə ingibitorlar qatırlar.

Plastik kütlələri hava oksigeni, ozon və günəş şüasının təsirindən qorumaq üçün ona *antioksidləşdiricilərin* daxil edilməsi böyük əhəmiyyət kəsb edir. Bu məqsədlə antioksidləşdirici kimi aromatik aminlər, fenollar və başqalarından istifadə edilir.

Axicılıq xassəsi. Plastik kütlələrin axicılıq xassəsi onların metal formaya temperatur və təzyiq altında yayılıb axma qabiliyyətinə malik olmaları ilə xarakterizə olunur. Yüksək və zəif axicılıq xassəsi plastik kütlədən məmulat hazırlanıqda qəlibləmək prosesinə pis təsir göstərir.

Friksion və antifriksion xassələr. Plastik kütlələrin bəziləri kiçik sürtünmə əmsalına malikdir. Ağac təbəqəli plastik kütlələr, flüorplastiklər və poliamidlər yaxşı antifriksion xassəyə malikdirlər. Kiçik sürtünmə əmsalına

malik olan bu plastik kütlələr eyni zamanda sürtünməyə qarşı davamlı olurlar. Plastik kütlələr yüksək sürtünmə əmsalına malik olduqda onlar friksion materialı kimi tətbiq edilir. Bir sıra plastiklərin yüksək antifriksion xassələrə malik olması sürtünmə əmsalının qiymətinin aşağı salınmasına imkan verir.

Plastik kütlələrin mexaniki xassələri. Plastik kütlələr dartılmaya, sıxılmaya və statik əyilmədə möhkəmlik hədləri, xüsusi zərbə özlülüyü və bərkliyi ilə xarakterizə oluna bilən mexaniki xassələrlə müəyyənləşdirilir. Möhkəmlik həddi 2-800MPa və bəzən daha yüksək intervalda dəyişir.

Polimerlərin tərkibinə aşqar, plastifikator bərkidici kimi maddələrin qatılması onların mexaniki xassələrinə tələb olunan hədlərdə dəyişməyə imkan verir. Cox zaman aşqarın növü, miqdarı, möhkəmliyi və molekullarının səmtləşməsi bütünlükdə hazır materialın mexaniki xassələrini müəyyən edir. Məsələn, plastik kütlenin mexaniki xassəsinə aşqarın göstərdiyi təsiri aşağıdakı misalda göstərmək olar. Fenol-formaldehid qatranı əsasında alınmış plastik kütlenin xassələri aşqarın növündən asılı olaraq geniş hədlərdə dəyişir. Plastik kütlenin fiziki-mexaniki xassələrinə temperatur kəskin təsir göstərir. Temperaturun artması ilə plastik kütlələrin nisbi uzanması artur. Dartılmada, sıxılmada, statik əyilmədə möhkəmlik həddi və bərkliyi azalır. Xüsusi zərbə özlülüğünün dəyişmə xarakteri isə plastik kütlenin növündən asılıdır.

8.4. Plastik kütlələrin emalı.

Plastik kütlələrin xassələrindən asılı olaraq onlardan məmələt istehsal etdikdə müxtəlif emal üsullarından istifadə olunur. Plastik kütlələr, əsasən aşağıdakı üsullarla emal olunur:

- təzyiq altında tökmə;
- termoplastik materialların ekstruziya üsulu ilə emalı;
- tozşəkilli və lifli termoreaktiv presləmə materiallarının presləşməsi;
- termoreaktiv materialların profilli persləşməsi;
- vakuüm və pnevmatik qəlibləmə;
- kontakt qəlibləmə;
- soyuq tökmə;
- soyuq ştamplama;
- qaynaq;
- qaz alovlu tozlama;
- mexaniki emal;
- vallar arasında yayma;
- penoplastik məsaməli plastik kütlə istehsalı və s.

Plastik kütlələrin emal üsullarının bəziləri haqqında aşağıdakı məlumat verilir.

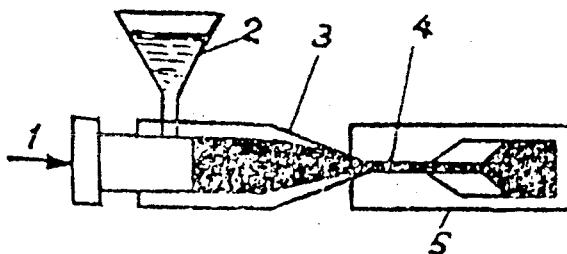
Təzyiq altında tökmə. Bu üsul, əsas etibarı ilə termoplastik plastik kütlələrin emalı üçün tətbiq edilir. Təzyiq altında tökmə üsulu ilə polistirol və onun birgəpolimerləri, polietilen, poliamid və s. kimi materiallar emal olunur.

Təzyiq altında tökmə prosesi özlü-axıcı hala qədər qızdırılmış materialın xüsusi deşik və tökmə kanalları vasitəsi ilə təzyiq altında qapalı qəlibə verilməsindən

ibarətdir. Tökmə prosesini müəyyən edən əsas amillər aşağıdakılardan ibarətdir.

1. Materialın temperaturu-tökmə temperaturu.
2. Plastik kütləyə verilən təzyiq-tökmə təzyiqi.
3. Qəlibin temperaturu.
4. Qəlibləmə müddəti.

Tökmə prosesi zamanı materiala təzyiq xüsusi piston vasitəsi ilə verilir. Material qızdırıcı silindrən və tökmə borusundan keçərək qəlibin boşluqlarını doldurur. Aşağıda 8.1-ci şəkildə bu üsulun principial sxemi göstərilmişdir.



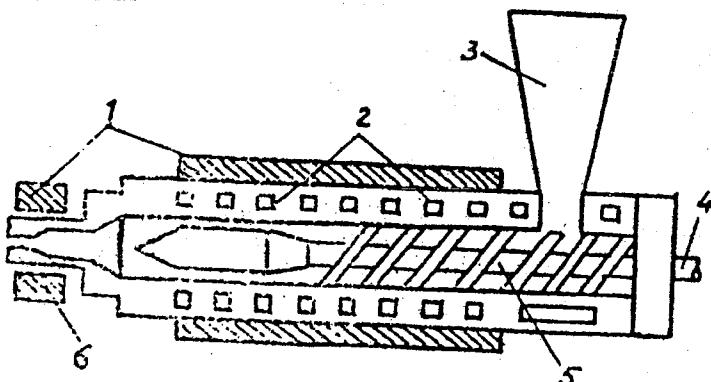
Şəkil 8.1. Təzyiq altında tökmənin sxemi. 1-piston, 2-material üçün bunker, 3-qızdırıcı kamera, 4-tökmə borusu, 5-press-forma.

Plastik kütlələrin çoxu üçün-qəlibin temperaturunun $40-50^{\circ}\text{C}$ olması kifayət edir. Qəlibləməyə sərf olunan vaxt məmulatın keyfiyyətinin asılı olduğu əsas amillərdən biridir. Qəlibləmə vaxtı məmulatı çəkisindən, divarlarının qalınlığından plastik kütlənin xassasından, qəlibin konstruksiyasından və sairədən asılıdır. Termoplastik materiallar xassələrinə görə təzyiq altında tökmə şəraitində bir-birindən fərqlənir. Məsələn, polietilen molekul kütləsindən asılı

olaraq müxtəlif temperaturlarda yumşalır. O, 145-280°C temperaturda həddən artıq yumşalaraq özlü-plastik maye halına keçdiyi üçün onların emalı zamanı 10-15MPa təzyiq kifayət edir. Poliamid qatranları kiçik temperatur həddində özlü-axıcı haldan maye hala keçir. Qatranın markasından asılı olaraq ərimə temperaturu 190-265°C temperatur intervalı arasında olur. Poliamidlər üçün tökmə təzyiqi isə tökmə borusunun en kəsik sahəsindən asılı olaraq 25-85MPa olmalıdır.

Ekstruziya. Termoplastik materialların emalı üçün ekstruziya əsas üsullardan biridir. Bu üsul işləmə prinsipinə görə təzyiq altında tökmə üsulunu xatırladır. Ancaq burada əsas fərq materialın pres-formaya təzyiqlə daxil edilməsindən ibarətdir. Termoplastiklərin ekstruziya üsulu ilə emalı texnoloji prosesin əsasını materialın xüsusi silindrde qızdırılıb, təzyiq altında fasılısız olaraq xüsusi qəlibləyici deşiklərdən keçirilməsi təşkil edir.

Ekstruziya prosesi Şnek maşınlarında aparılır. Material qızdırıldıqdan sonra pistonun və yaxud şnekin təzyiqi altında tələb olunan profilə uyğun boşluqlu formaya daxil olur və nəticədə buradan məmulat alınır. Ekstrusiya üsulunun köməyi ilə tələb olunan profildə borular, şlanqlar, çubuqlar, pərdə və s., həmçinin naqillər və kabellər üzərinə izolyasiya çəkmək mümkündür. Ekstruziya üzrə məmulatların istehsalı məhsuldarlığın yüksək olmasını təmin edir. Şəkil 8.2-də polimerlərin emalı üçün işlədilən ekstruziya maşınının sxemi verilmişdir.



Şəkil 8.2. polimerlərin emalı üçün ekstruziya maşınının sxemi.

1-qızdırıcılar, 2-soyuducu su üçün kanal, 3-yükləyici bunker, 4-val, 5-şnek, 6-başlıq.

Presləmə. Termoreaktiv presləmə tozlarının emalında əsasən presləmə üsulundan istifadə edilir. Bu prosesdə presləmə tozları qızdırılaraq plastik hala keçirilir, daha sonra isə təzyiq altında presləmə qəlibin şəklinə salınması üçün əlverişli imkan yaradır. Presləmə prosesini xarakterizə edən əsas parametrlər dörddür:

1. Presləmə temperaturu.
2. Təzyiq.
3. Qəlibləmə.
4. Saxlama müddəti.

Presləmə temperaturu plastik kütlənin növündən, şəraitindən, qəlibin ölçülərindən və s. asılıdır.

Ona görə də presləmə temreaturunu müəyyən edərkən bütün bu amillər nəzərə alınmalıdır. Presləmə təzyiqi məməlatın keyfiyyətli hazırlanması üçün əsas şərt olub qəlibləmə və bərkimə təzyiqinə bölünür. Qəlibləmə təzyiqi bərkimə təzyiqinə nisbətən xeyli yüksək olur. Elə buna görə də presin tələb olunan qüvvəsi bu təzyiqə görə hesablanır.

Qəlibləmə müddəti presləmə temperaturundan, presləmə təzyiqindən və plastik kütlənin axıcılığından asılıdır. Bu parametrlər nə qədər yüksək olarsa, qəlibləmə müddəti bir o qədər az olar. Saxlama müddəti məmulatın presləmə qəlibində bərkiməsi üçün tələb olunan vaxtdır. Saxlama müddətini tədbiq edən əsas amil presləmə temperaturudur. Qatran təzyiq altında nə qədər tam bərkiyərsə, məmulat bir o qədər keyfiyyətli olur. Göründüyü kimi, yüksək keyfiyyətli material almaq üçün bu göstərilən parametlərin seçilməsinə xüsusi diqqət yetirilir.

Bu emal üsulunda plastik kütlə məmulatın formasına uyğun olan metal pres-formaya doldurulur, sonra temperatur və təzyiq altında müəyyən qədər saxlanılır və bununla da məmulatın qəliblənməsi başa çatdırılır.

Presləmə prosesinin əsas mərhələləri aşağıdakılardır:

1. Presləmə materialının presləmə qəlibinə doldurulması.
2. Qəlibləmə.
3. Təzyiq altında isti halda saxlama.
4. Məmulatın çıxarılması.
5. Persələmə qəlibinin təmizlənməsi və sonrakı tsiklə hazırlığı.

Məmulat çıxarıldıqdan sonra presləmə qəlibi hökmən təmizlənməlidir. Bunun üçün presləmə qəlibi bürünc fırça ilə təmizlənib sıxılmış hava ilə doldurulur, və 5-6 tsikldən sonra qəlib olein turşusu, kalsium-stearat və ya sabun məhlulu ilə silinməlidir. Yaxşı silinib təmizlənmiş qəlib məmulatın xarici görünüşünün yaxşı alınmasına səbəb olur.

Plastik kütlə məmulatlarının preslənməsi üçün hidravlik preslərdən geniş istifadə edilir.

Bəzən kiçik məmulatlar hazırlanarkən lingli, lentli və başqa əl presləri də tətbiq edilir. Xüsusi pres-formalar vasitəsi ilə həm termoreaktiv və həm də termoplastik materiallardan müxtəlif məmulatlar hazırlanır.

Plastik kütlə emalı proseslərində presləmə tozları qabaqcadan həbləşdirildikdə, presləmə prosesi böyük əhəmiyyət kəsb edir.

Presləmə zamanı aşağıda qeyd edilən çatışmamazlıqlar baş verir.

- Məmulatlar istehsal edilərkən onun ölçüləri dəqiq nəzərə alınır. Bu da proses zamanı presləmə materialının kütləsinin kifayət qədər olmaması, zəif axıcılığı və ya presləmə təzyiqinin kiçik olması ilə əlaqədardır.
- Məmulatın səthi parlaq və qabarıq olur. Bu presləmə qəlibinin həddən artıq qızdırılması nəticəsində baş verir.
- Məmulat çatlayır. Bu da presləmə qəlibinin həddən artıq qızdırılmasının nəticəsində yaranır.
- Məmulatın səthində tutqun ləkələr əmələ gəlir. Bunun səbəbi odur ki, presləmə qəlibi lazımı dərəcədə qızdırılmamış və ya prosesdə materialın saxlanması müddəti az olmuşdur.
- Məmulat yumşaq alınır və ya presləmə qəlibinə yapışır. Bunun səbəbi isə preslənən materialın nəmliyinin həddən artıq olmasında, presləmə qəlibinin lazımı dərəcədə qızdırılmamışı və ya saxlanması müddətinin az olmasındadır.
- Məmulat qəlibdən çıxarıldıqda qırılır. Bu çatışmamazlıq qəlibin yaxşı cilaalanmasından yaranır.
- Məmulat müxtəlif rəngə çalışır. Bu o deməkdir ki, temperatur həddən artıq olmuş və ya presləmə qəlibinin ayrı-ayrı yerləri çox qızdırılmışdır.

Soyuq tökmə. Soyuq tökmə üsulu təcrübi nümunələr və kiçik dəstə məmulatlar almaq üçün əlverişli olub, maye fenol-formaldehid və karbamid-formaldehid qatranlarının katalizator iştirakı ilə açıq qəliblərdə bərkiməsinə əsaslanır. Termoplastik materialların soyuq tökülməsi üçün metal, gips qəliblər tətbiq edilir. Bərkimə prosesini sürətləndirmək üçün qəlib qaynayan suya qoyulur və bərkimə qəlib metal olarsa 5-10 dəqiqəyə, qəlib gips olarsa 2-3 saatə başa çatır. Məmulat qəlibdən çıxarılmamış soyuq suda 5-20 dəqiqə soyudulur.

Sənayedə soyuq tökmə üsulu ilə emal üçün «AST» markalı xüsusi plastik kütlə buraxılır ki, bu da otaq temperaturunda 30-40 dəqiqə ərzində bərkiyir.

Plastik kütlələrin qaynaq edilməsi. Metalların qaynaq prosesi plastik kütlələrin qaynağı zamanı baş verən proseslərdən fərqlənir. Bu ilk növbədə plastik kütlənin quruluşu ilə əlaqədardır.

Termoreaktiv plastik kütlələr temperaturun təsirindən bərkiyir, təkrar qızdırıldıqda yumşalmır və həmçinin ərimir. Ona görə də belə materiallar qaynaq edilmir. Termoplastik materiallar isə plastik və özlü-axıcı vəziyyətdə yapışqanlı olduğu üçün onun ayrı-ayrı hissələri kiçik təzyiq altında möhkəm birləşə bilir.

Termoplastik materialların qaynaq edilməsi qaynaq edilən hissələrin və aşqar çubuğuun özü-axıcı hala qədər qızdırılıb kiçik təzyiq altında birləşdirilməsindən ibarətdir. Aşqar çubuğu materialların qaynağı zamanı tətbiq edilən elektroodu əvəz edir.

Plastik kütlələr qaynaq edildikdə aşağıdakı tələblərə riayət edilməlidir.

- Qaynaq edilən hissələrin və aşqar çubuğunun temperaturu yüksək olmalıdır.
- Qaynaq prosesi mümkün qədər sürətlə aparılmalıdır, bir yerdə çox dayanmaya yol verilməməlidir. Bu zaman yerli qızışma və parçalanma baş verə bilər.
- Aşqar çubuğunun diametri 4 mm-dən artıq olmamalıdır.

Plastik kütlələrin qaynaq prosesləri prinsipcə bir-birindən fərqlənir. Plastik kütlələrin qaynaq üsulları aşağıdakılardır:

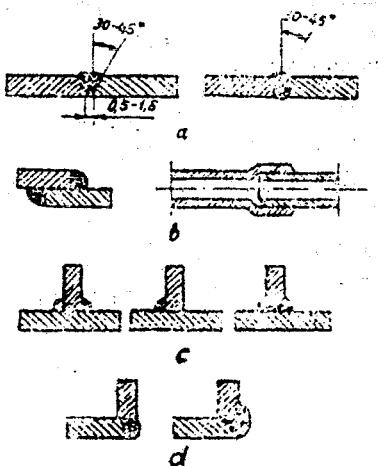
- Qızdırılmış qazla qaynaq.
- Qızdırıcı elementlər vasitəsi ilə qaynaq.
- Yüksək tezlikli cərəyan vasitəsi ilə qaynaq.
- Sürtünmə ilə qaynaq-friksion qaynaq.
- Ultrasəs vasitəsi ilə qaynaq.

Bu üsulların hər birinin ayrı-ayrılıqda xüsusi yeri vardır. Qaynaq zamanı azot və karbon qazından daha geniş istifadə etmək məsləhət görülür. Bu onunla əlaqədardır ki, bu maddələr plastik kütlələrə qarşı təsirsiz olur. Qaynaq işi üçün həmçinin isti havadan da istifadə etmək mümkündür.

Qaynaq işində aşağıdakı qaynaq tikişləri tətbiq edilir.

- a) uc-ucə birləşdirmə;
- b) üst-üstə birləşdirmə;
- c) tavr birləşdirməsi;
- d) bucaq birləşdirməsi.

Bunları şəkil 8.3-də görmək olar.



Şəkil 8.3. Qaynaq birləşməsinin növləri.
a) uc-ucə, b) üst-üstə, c) tavr birləşməsi, d) bucaq birləşməsi.

Qızdırıcı elementlər vasitəsi ilə qaynaq zamanı qızdırıcı elementlər adətən elektriklə qızdırılır. Bu üsulla polietilen boruların qaynaq edilməsi plitəsinin və ya qızdırılmış polad borunun temperaturu 220-260°C olmalıdır.

Sürtünmə ilə qaynaq zamanı qaynaq edilən səthlər birləşdirilən hissələrin bir-birinə sürtünməsindən alınan istilik hesabına qızdırılır. Adətən bu üsulla dairəvi şəkilli hissələri o cümlədən boruların silindrlerinin və s. qaynaq edilməsi çox əlverişlidir.

Plastik kütlələrin mexaniki emalı. Plastik kütlələrin mexaniki emalı prosesi materialların emalı prosesindən, əsasən onunla fərqlənir ki, plastik kütlələrin istilik keçirmə əmsalı metallarinkinə nisbətən çox kiçikdir. Emal zamanı yaranan istilik emal olunan hissə və yonqarla kənar edilə bilməyərək kəsici alətə ötürülür və nəticədə alət qızır. Qızmış alətin plastik kütlə hissəsinin səthinə toxunması isə

bir çox materialların kimyəvi parçalanmasına və ya səthin kömürləşməsinə səbəb olur. Plastik kütlənin tərkibinə daxil olan bəzi aşqarlar isə alətin yeyilməsini sürətləndirir, eləcə də emal prosesi zamanı qatran yumşalaraq alətin səthinə yapışır. Bu isə yonqarla alət arasında sürtünmənin və nəticədə yaranan istiliyin artmasına səbəb olur.

Plastik kütlənin mexaniki emali üçün karbonlu və tezkəsən poladlardan, bərk xəlitələrdən və saxsından istifadə edilir. Mexaniki emal prosesində kəsici alət yaxşı işlənməli və kəsici til girintili-çixıntılı olmamalıdır. Mexaniki emal zamanı soyuducu mayelerin tətbiqinə yol verilmir. Ona görə də material suyu hopduraraq şişə bilər. Emal zamanı soyuma üçün sixılmış havadan istifadə edilməsi münasibdir. Onu da qeyd etmək lazımdır ki, plastik kütlələrdən deşiklər açan zaman materialın altına taxta qoyulmalıdır.

Qaz-əlovlu tozlama. Bu üsuldan korroziyaya, müxtəlif aqressiv mühitə qarşı, qaynaq tikilişinin hazırlanması və başqa yerlərdə istifadə edilir. Qaz-əlovlu tozlama üsuluna əsasən səth üzərinə çəkiləcək narın toz şəklində material sixılmış hava vasitəsi ilə asetilen alovu içərisindən üfürülür. Materialın hissəcikləri alovdan keçərkən temperatur təsirindən özlü-axıcı hala keçir və əriyir. Təzyiq altında səthlə görüşdükdə isə bu hissəciklər kifayət qədər möhkəm örtük əmələ gətirir. Qaz-əlovlu tozlama üsulunda polietilen, polivinilxlorid, poliamidlər, polimetilmətakrilat, poliuretan, polistirol, epoksid qatranları və s. tətbiq edilə bilər. Tətbiq ediləcək materialın hissəciklərinin ölçüləri 0,15-0,25mm həddində olmalıdır. Hissəciklərin ölçüləri göstərilən ölçüdən iri olduqda kifayət qədər qızıl bilmir və əksinə xırda olduqda isə yanır. Materialın səpələnmə xassəsini yaxşılaş-

dırmaq üçün onun tərkibinə qrafit, kvars unu və başqa tozşəkilli aşqar qatırlar. Nəm şəraitdə saxladıqda materialın səpələnmə xassəsi pisləşir. Demək olar ki, materiala 2-3% qrafit tozu əlavə edilməsi adgeziya xassəsini yaxşılaşdırır.

Hazırda qaz-alovlu tozlamada ən geniş tətbiq edilən material polietilendir. Polietilendən örtük çəkilərkən metalın səthi $200\text{-}250^{\circ}\text{C}$ temperaturadək qızdırılmalıdır.

Kaprondan örtük hazırladıqda səthin temperaturu $210\text{-}220^{\circ}\text{C}$, poliamiddən örtük çəkildikdə isə 220°C -dək olmalıdır. Qaz-alovlu tozlamada polad, çuqun, mis və başqa metalların, həmçinin parçanın, kağızın, betonun və s. səthinə örtük çəkilə bilər.

Stamp vasitəsi ilə qəlibləmə. Bu üsulun mahiyyəti elastiki plastik materialların ştamplar vasitəsi ilə qəlibləməsindən ibarətdir. Ştamplar ya metaldan, ya da polimer materiallardan hazırlanır. Ştamplanmaya məmulatların doğranması və çapılmasından başqa elastik materialların əvilməsi işi də daxil edilir.

Üfürmə vasitəsi ilə qəlibləmə. Üfürmə ilə qəlibləmə üsulu, əsas etibarı ilə termoplastik materiallar üçün tətbiq edilir. Bu üsulda pres-formaya bərkidilmiş və plastik hala düşənə qədər qızdırılmış termoplastik lay pres-formaya verilən sıxılmış havanın təsiri altında deformasiyaya uğrayır və pres-formanın şəklini alır.

Təzyiqsiz tökmə. Bu üsulun mahiyyəti alınacaq hissənin həndəsi quruluşuna uyğun olan xüsusi qəliblərdə sıx materiallardan bərk, yüksəkmolekullu polimerin əmələ gəlməsi prosesindən ibarətdir. Belə üsul ilə emala üzvi şüşədən hazırlanan hissələri misal göstərmək olar.

Vallar arasında yayma. Bu üsul termoplastik təbəqəli materiallardan məmulatlar hazırlanması üçün tətbiq edilir. Vallar arasında yayma əməliyyatı material qızdırılması və bircinsli hala salınmasını təmin etmək üçün aparılır. Başqa tərəfdən, vallar arasında yayma üsulu plastik kütlələri emala hazırlamaq üçün, yəni aşağıdakı məqsədlərə görə tətbiq edilir:

- Materialın bircinsli hala salınması;
- Doldurucunun qatranla doldurulması;
- Müəyyən hazırlanma proseslərinin aparılması və s.

8.5. Plastik kütlələrin vacib birləşmələri.

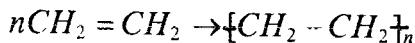
8.5.1. Poliolefinlər.

Poliolefinlər əsasən zəncirvari mexanizm üzrə sintez olunurlar. Başqa növ plastik kütlələrə nisbətən poliolefİN plastik kütlələrinin alınması iqtisadi cəhətdən əlverişlidir. Onlar polietilen, polipropilen və poliizobutilen eləcə də onların birləşmələri əsasında istehsal edilir.

Kimyəvi reagentlərə və şaxtaya qarşı davamlılığa, mexaniki möhkəmliyə, yaxşı dielektrik xassəsinə, yüngül və zərərsiz olmasına və başqa bu kimi xassələrinə görə poliolefİN plastik kütlələr əvəzsiz material hesab olunurlar.

8.5.1a. Polietilen.

Etilenin müxtəlif üsullarla polimerləşməsindən alınır.



Alınma üsulundan asılı olaraq sənayedə üç növ polietilen istehsal olunur.

- Yüksək təzyiqli polietilen ($p=1500\text{ atm. } t=120^\circ\text{C} \text{ inis } O_2$).

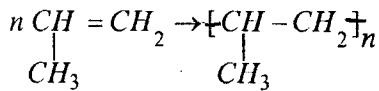
2. Orta təzyiqli polietilen ($p=35-40\text{ atm}$. $t=125-150^\circ\text{C}$, *inis.* $Al_2O_3 + Cr_2O_3$).

3. Aşağı təzyiqli polietilen ($p=5\text{ atm}$. $t=60^\circ\text{C}$, *inis.* $TiCl_3 + Al(C_2H_5)_3$).

Yüksək təzyiqli polietilenin makro-molekulları şaxəli quruluşa malikdirlər. O, yumşaq və elastiki material olub aşağı fiziki-mexaniki xassələrə malikdir. Orta təzyiqli polietilen xətti quruluşlu olub yüksək fiziki-mexaniki xassələri ilə fərqlənir. Bu polimer öz xassələrini -120°C -yə qədər saxlayır. Aşağı təzyiqli polietilen quruluş və xassələrinə görə aralıq mövqə tutur. Polietilenlər aqressiv mühitin (turşu, əsas və s.) təsirinə qarşı davamlıdır. Polietilendən kimya sənayesində işlədilən qablar, izolyasiya materialları, müxtəlif ölçülü borular, kənd təsərrüfatında istifadə olunmaq üçün örtükler, məişətdə işlədilən əşyaların alınmasında geniş istifadə olunur.

8.5.1b. *Polipropilen.*

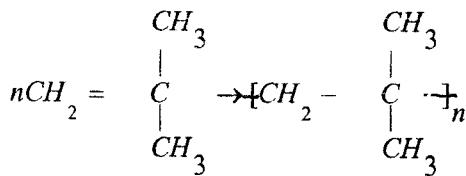
Propilenin alçaq təzyiqli polietilenin alındığı şəraitdə polimerləşməsindən alınır.



Fəza müntəzəm quruluşlu polipropilen polietilen kimi kimyəvi davamlılığa və dielektrik xassələrinə malikdir. Polipropilendən kimya sənayesində istifadə olunan borular, müxtəlif qablar və s. hazırlanır. Polipropilendən sintetik liflər alınması üçün istifadə olunur. Sənayedə etilen və propilen kauçuk xassəli birləşmələri də istehsal olunur.

8.5.4v. Poliizobutilen.

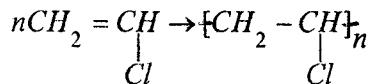
İzobutilenin $AlCl_3$, BF_3 və s. katalizatorlarının iştirakı ilə -80^0 - 110^0 Ş-də həlledici mühitində polimerləşməsindən alınır.



Poliizobutilen kauçuk xassəli olub əsasların və turşuların təsirinə qarşı davamlı polimerdir. Sənayedə izobutilenlə izoprenin (2-5%) birləşməsi butilkauçuk kükürd iştirakı ilə asanlıqla vulkanlaşdır və rezinə çevrilir. Butilkauçuk kimyəvi davamlılığına və dielektrik xassələrinə görə dien kauçuklarından üstündür. Sənayedə bu kauçuklardan avtomobil şinləri üçün kameralar hazırlanır. Poliizobutilenin polietilen və polistirolla xəlitələrindən ekstruziya üsulu ilə elastik şlanqlar, lentlər və s. hazırlanır. Bundan əlavə poliizobutilendən kimyəvi davamlı qablar, borular, kabellər, izolyasiya materialları və s. istehsalında istifadə edilir.

8.5.2. Polivinilxlorid.

Polivinilxlorid vinilxloridin polimerləşməsindən alınır və makromolekulu xətti quruluşa malikdir



Vinilxloridin polimerləşməsi ətraflı öyrənilmişdir. Blokda, emulsiyada və suspenziyada aparılan bu polimerləşmə müvafiq olaraq müxtəlif şüaların, inisiatorların və s. təsiri altında gedir. Polivinilxlorid əsasında hazırlanmış

plastik kütlələr 80°C temperatura qədər davamlı olur. Ondan pərdə, örtük, boru, preslənmiş məmulatlar və s. istehsal edilir. Polivinilxlorid əsasında hazırlanmış plastik kütlələrdən yüksək mexaniki möhkəmliyə malik borular, çubuqlar, elektrik lövhələri və s. hazırlanır.

Polivinilxloridi parça üzərinə çəkməklə dərini əvəz edən tekstovinit alınır ki bundan da portfellər, çantalar, ayaq-qabı hazırlanır, həmçinin avtomobilərin oturacaqlarına üz çəkilir. Təbiəti etibarı ilə termoplastik olan polivinilxlorid 60°C -dən yuxarı temperaturda öz möhkəmliyini itirir. Ondan kabel, örtük, boru, ventil, lək, yapışqan, eləcə də kimyəvi liflər və s. istehsal edilir. Qalınlığı 3 mm olan polivinilxlorid pərdələri döşəmə örtüyü üçün də əlverişlidir.

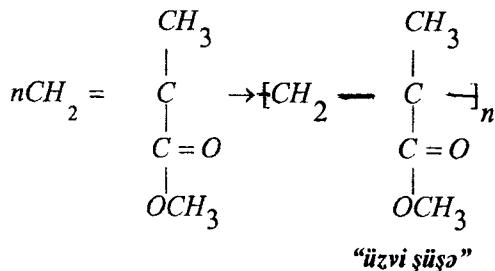
Polivinilxlorid əsasında texnikada geniş istifadə olunan məmulatlar hazırlamaq üçün penopolivinilxlorid istehsal edilir. Penopolivinilxlorid yanmir, zəif istilikkeçiriciliyə və yaxşı səs izolyasiya xassələrinə malikdir. Onlar, həmçinin suyun, yağların, qələvilərin, turşuların təsirinə qarşı da davamlıdır. Belə yüksək keyfiyyətə malik olması penopolivinilxloridlərin inşaat texnikasında, maşinqayırmada, gəmiqayırmada, təyyarə sənayesində, istilik və səs izolyasiya materialları kimi istifadə olunmasına imkan verir. Hazırda penopolivinilxlorid *pxv-1* və *pxv-2* markalı növlərlə buraxılır.

8.5.3. Akriloplastlar.

Akrilatlar akril və metakril turşularının polimerləri və onların törəmələrinin (efirlərinin, amidlərinin, nitrillərinin) birləşmələrindən ibarətdir.

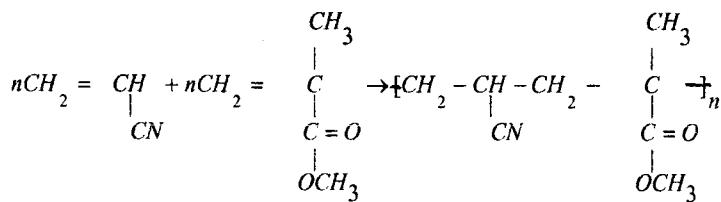
Akril turşusunun törəmələri əsasında polimerlər poliakrilatlar, metakril turşusunun törəmələri əsasındaki polimerləri, qədər polimetakrilatlar adlanır.

Polimetakrilat ilk polimerdir ki, özünün kompleks xassəsinə görə «üzvi şüşə» adlandırılır. Metilmətakrilatın polimerleşməsindən polimetilmətakrilat alınır.



«Üzvi şüşə» üzvi polimerlər əsasında istehsal olunan optik şəffaf bərk materialdır. Sənayedə «üzvi şüşə» akrilatların əsasında istehsal edilir.

Metilmətakrilatın bir sıra birgəpolimeri də «üzvi şüşə» kimi məşhur olub daha yüksək möhkəmliyə və istiyədavamlılığa malikdir. Belə «üzvi şüşə»lər metilmətakrilatın akrilonitril ilə birgəpolimerindən də alınmışdır.



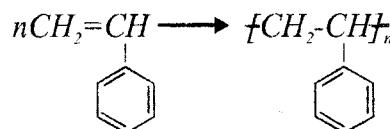
Belə birgəpolimerlər əsasında alınan «üzvi şüşə» yüksək fiziki, kimyəvi və mexaniki xassələri ilə fərqlənir.

«Üzvi şüşə»lər ən çox məişətdə təyyarəqayırmada, maşinqayırmada, avtomobil sənayesində, inşaatda, müxtəlif bəzək əşyalarının hazırlanmasında və s. sahələrdə tətbiq edilir.

«Üzvi şüşə»-dən hazırlanmış bühlur məmulatlar o qədər ince və gözəl olur ki, onları adı bühlurdan fərqləndirmək olmur.

8.5.4. Stiroplastlar.

Polistirol, stirolun polimerləşməsi nəticəsində alırlar. Reaksiyanın sxemi belədir.



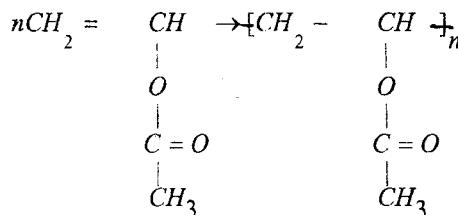
Stirol blokda, məhlulda, emulsiyada və suspensiyada asanhqla polimerləşir.

Stirolla akrilonitrilin birgəpolimerindən istiyədavamlılığına görə radio və elektrotexnika üçün məmulatlar, neft karbohidrogenlərinə qarşı davamlı materiallar hazırlanır.

Stirolun metilmekrilatla birgəpolimerindən maşın, traktor sənayesində, radiotexnikada müxtəlif hissələrin hazırlanmasında geniş istifadə olunur.

8.5.5. Polivinilasetat.

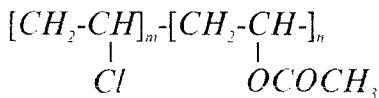
Polivinilasetat vinilasetatın polimerləşməsindən alınır.



Bunun əsasında hazırlanan plastik kütlə «vinilit-A» adlandırılır.

Polivinilasetat əsasında plastik kütlələrdən kağız, parça, şüşə, dəri, ağac və metalları yapışdırmaqdə, habelə işigadavamlı, şəffaf ləklərin istehsalında istifadə edirlər.

Vinilasetatla vinilxloridin birgəpolimerləşməsindən alınan polimer yüksək göstəricilərə malikdir.



Möhkəmliyə, elastikliyə, suyadavamlılığa malik olan bu birgəpolimer, həmçinin yaxşı dielektrik xassələri ilə də xarakterizə olunur.

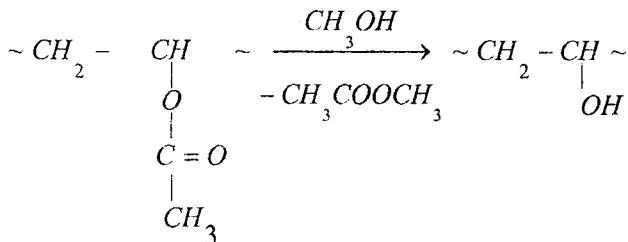
Polivinilasetatdan hazırlanmış pərdələr, səthə yaxşı yapışır, lakin həddən artıq yumşaq olub həllolma qabiliyyətinə malikdir. Polivinilasetatin fərdi halda lak və boyaq istehsalında tətbiqi diqqətə layiqdir. Onun ən qüsurlu cəhəti odur ki, istiliyə və şaxtaya qarşı davamsızdır. Polivinilasetatdan geniş istifadə edilən polivinilspirti alırlar.

8.5.6. *Polivinil spirti.*

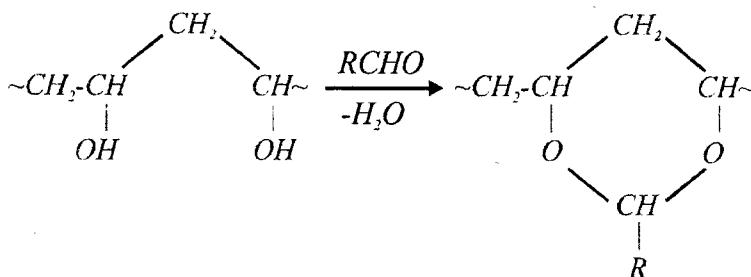
Polivinil spirtindən də qiymətli yapışqanlar hazırlanır. Onlardan suspenziya polimerləşməsində tənzimləyici kimi də istifadə edirlər.

Polivinil spirtini monomerdən almaq qeyri mümkündür.

Polivinil spirtini almaq üçün polivinilasetatin metanol və ya etanolla alkoqoliz reaksiyasını aparırlar.



Polivinilspirtinin aldehidlə qarşılıqlı təsirindən polivinil-asetal alınır.

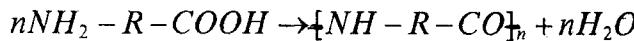


8.5.7. Poliamidlər.

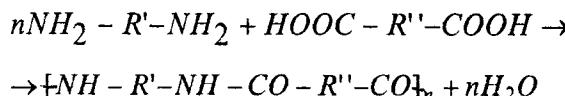
Poliamidlərə bir sıra təbii, sintetik polimerlər, zülallar, yun, aminokapron turşularının polimerləri, poliakril və polimetakril turşularının amidləri və s. aiddir.

Poliamidlər, əsasən aşağıdakı üsullarla alınır.

1. Aminokapron turşularının və ya onların efirlərinin homopolikondensləşməsindən



2. Dikarbon turşularının və ya efirlərinin diaminlərlə heteropolikondensləşməsindən

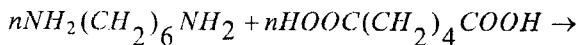


burada R' və R'' ikivalentli radikallardır.

3. ω -amin turşularının laktamlarının hidrolitik və katalitik polimerləşməsindən.

4. Dikarbon turşularının dihalogen hidridlərinin diaminlərlə polikondensləşməsindən.

Poliheksametilenadipamid (naylon-66) adipin turşusu ilə heksametilendiaminin polikondensləşmə reaksiyası əsasında alınır.



poliamidlər lif istehsalı üçün müxtəlif markalarda buraxılır ($p-6; p-7; p-11; p-66; p-610$).

Bu liflər toxuculuq sənayesində geniş tətbiq edilir.

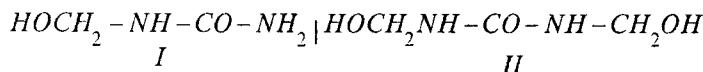
Sənayedə müxtəlif markalarda buraxılan poliamidlər və onların birləşmələri tikinti materialları və məmulatları kimi geniş istifadə olunmaqla, həmçinin borular, müxtəlif maşın və aparat hissələri, pərdələr, lakklar, yapışqanlar hazırlanmasında da əhəmiyyətli rol oynayır.

Poliamidlər maşınqayırma sənayesində müxtəlif detalların, diyircəkli yastıqların, dişli çarxların və s. hazırlanmasında geniş tətbiq edilir.

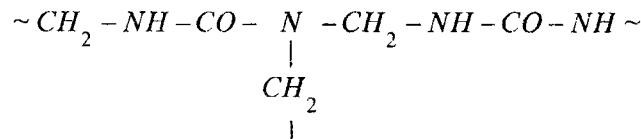
8.5.8. Aminoplastlar.

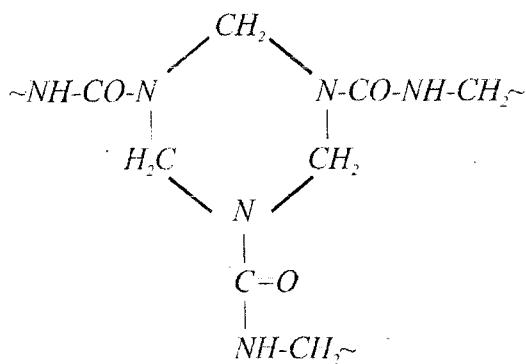
8.5.8a. Karbamid-formaldehid qatranı.

Karbamidlə formaldehidin qarşılıqlı təsirindən alınır. Reaksiya zəif qələvi mühitdə gedir. Bu halda karbamidin mono və dimetilol törəmələri alınır.



Sonradan xətti və tsiklik quruluşlu qatranlara çevrilir.

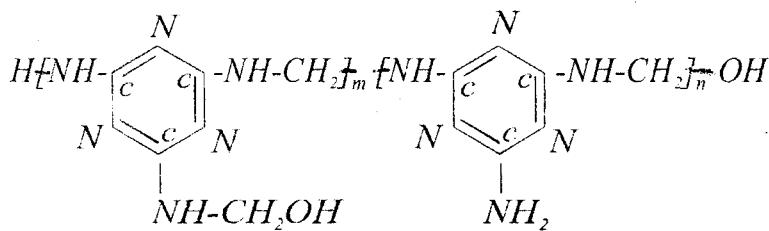




Bu qatranlar müasir texnikada geniş tətbiq edilir. Bu qatranlar plastik kütlələrin, ləkələrin, yapışqanların və penoplastik materialların alınmasında işlədir. Onu da qeyd etmək lazımdır ki, karbomid-formaldehid qatranları işığadavamlılığı, sərtliyi və iysizliyi ilə fenol-formaldehid qatranlarından üstündür.

8.5.8b. Melamin-formaldehid qatranı.

Melamin və formaldehidin qarşılıqlı təsirindən alınır. Quruluşu belədir.



Melamin-formaldehid qatranının suda məhlulu saxlanıqdə kondensləşmə reaksiyası getməsi ilə əlaqədar olaraq şəffaf gel məhlulu alınır. Beləliklə, qatranın məhlulunu uzun

müddət saxladıqda, temperaturun yüksəlməsi və pH -in dəyişməsi gel əmələ gəlməsinə səbəb olur.

Karbamid-formaldehid qatranlarına nisbətən bu qatran daha şəffaf və sərt olub, suya və temperatura qarşı daha davamlıdır.

Melamin-formaldehid qatranında lak, yapışqan, təbəqəli plastiklər, press tozları və s. alınmasında istifadə olunur.

Melamin-formaldehid, fenol-formaldehid və başqa polimer qarışıqları birqatlı faner, sellüloz parça və kağız ilə birlikdə üzlük lövhələr, inşaat materialları və s. hazırlanmasında tətbiq edilir. Sonra bu qarışıqlardan şüşə plastiklər hazırlanır. Melamin-formaldehid və melamin-karbamid qatranları parça, kağız, şüşə parça və s əsasında təbəqəli plastiklərin hazırlanmasında tətbiq edilir.

Karbamid-melamin və melamin formaldehid qatranları əsasında aminoplastiklər asbest, pambıq və sulfat sellülozu aşqarı ilə hazırlanır. Bu növ aminoplastiklər karbamid-formaldehid qatranı əsashi aminoplastiklərə nisbətən suya qarşı yüksək davamlılığa fiziki-mexaniki və dielektrik xassələrinə malikdirlər.

Mipora-karbamid-formaldehid qatranlarından hazırlanan aq rəngli bərkimmiş köpükdən ibarət məsaməli plastikdir. O çox yüngüldür. İstiliyi və səsi yaxşı izolyasiya edə bildiyindən, həmçinin sixılmağa müqaviməti az olduğundan, mipora inşaat materialı kimi müxtəlif konstruktivlarda işlədir.

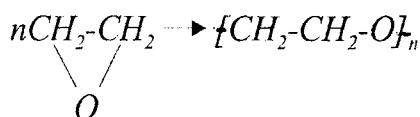
8.5.9. Poliefroplostiklər.

Sadə və mürəkkəb olmaqla iki yerə bölünən poliefirlər yüksəkmolekullu birləşmələr olub tərkibindəki $\overset{\text{C}}{\overset{\text{|}}{\underset{\text{|}}{\text{C}}}}-\overset{\text{O}}{\overset{\text{|}}{\underset{\text{|}}{\text{C}}}}$ - və $\overset{\text{C}}{\overset{\text{|}}{\underset{\text{|}}{\text{C}}}}-\overset{\text{O}}{\overset{\text{|}}{\text{O}}}-$ qrupları ilə fərqlənlərlər.

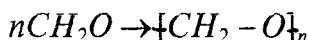
8.5.9a. Sadə poliefirlər.

Sadə poliefirlər aşağıdakı üsullarla alınır.

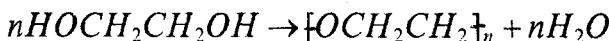
1. Tsiklik oksidlərin polimerləşməsindən.



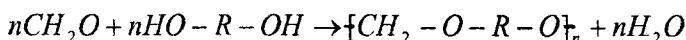
2. Aldehidlərin polimerləşməsinindən



3. Çoxatomlu spirtlərdən



4. Aldehidlərin ikiatomlu spirtlərlə qarşılıqlı təsirindən



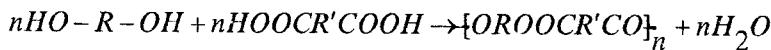
Polimetilenoksid $\{CH_2-\text{O}\}_n$ ağ rəngli termoplastik kristal polimer olub molekul kütləsi 30000-120000-ə bərabərdir. Mexaniki cəhətdən yüksək möhkəmliyə malik olan polimetilenoksiddən hazırlanmış məmulatlar suyun, qələvilərin, alifatik, aromatik və s. karbohidrogenlərin halogen törəməli birləşmələrinin təsirinə qarşı davamlı olurlar.

Polimetilenoksid maşın hissələrinin, dişli çarxların, cihazqayırmada, avtomobil sənayesində, toxuculuq sənayesində müxtəlif hissələrin hazırlanmasında istifadə edilir.

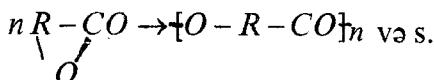
8.5.9b. Mürəkkəb poliefirlər.

Mürəkkəb poliefirlər bir sıra üsullarla alınır.

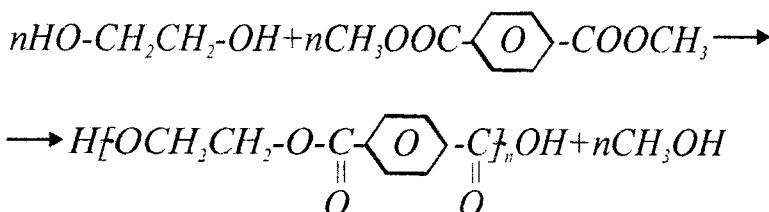
1. İkiatomlu spirtlərin və ikiəsaslı üzvi turşuların polikondensləşməsindən.



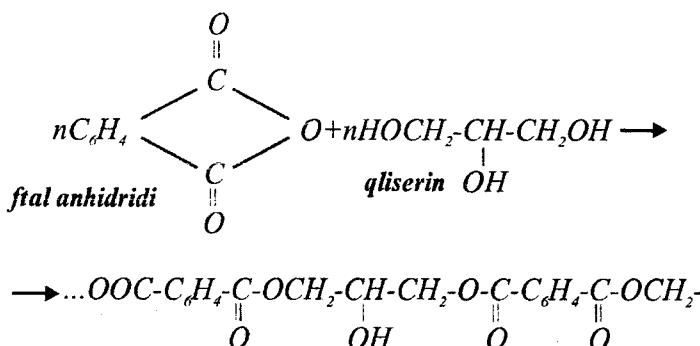
2. Tsiklik efirlərin hidrolitik polimerləşməsindən

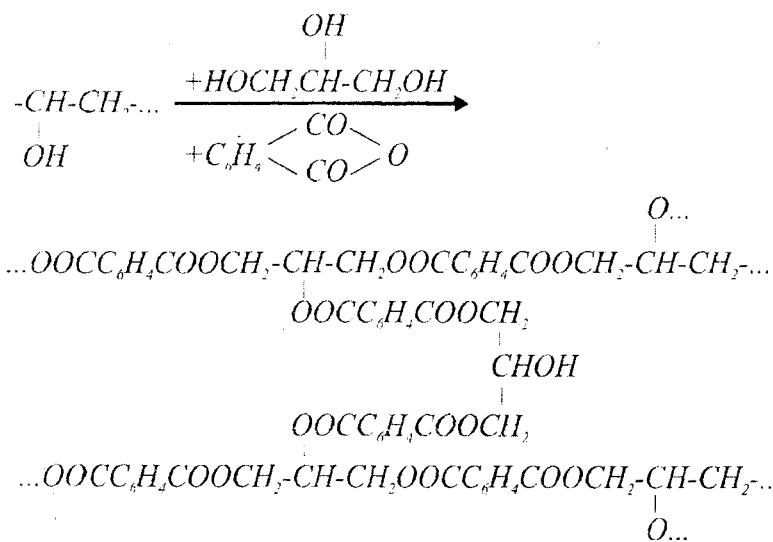


Polietilentereftalat «lavsan» adı ilə məşhurdur. Onu dimetilttereftalat turşusu ilə etil enqlikolun polikondensləşməsindən alırlar:



Polietilentereftalat bir sıra qiymətli xassələrə malikdir. Sulfat, xlorid, nitrat turşusu müstəsna olmaqla qalan turşuların duru qələvələrin və oksidləşdiricilərin təsirinə qarşı davamlıdır. Tikintidə, əsasən şüşəni müvəffəqiyyətlə əvəz edə bilən nazik pərdə istehsalında istifadə olunur. Alkid polimerləri-ftal anhidridi və çoxatomlu spirtlərin qarşılıqlı təsirindən alınır.

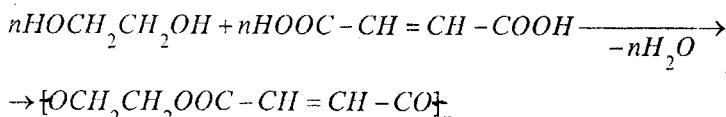




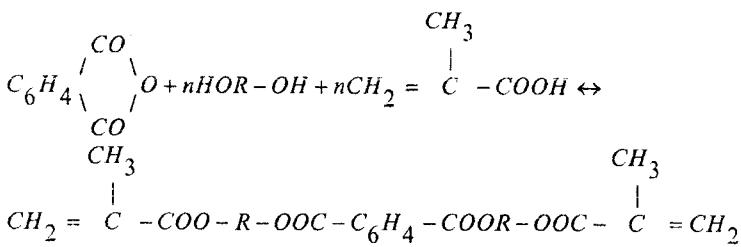
Ondan linolium və xüsusilə lak sənayesində geniş tətbiq edilir.

8.5.9v. Doymamış poliefirlər.

Doymamış çoxəsaslı turşuların çoxatomlu spirtlərlə qarşılıqlı təsirindən alınır. Onlara misal olaraq geniş tətbiq olunan poliefirmaleinatları və poliefirakrilatları göstərmək olar.



Poliefirmaleinatlar sənayedə $pN-1$ və $pN-3$ markaları ilə poliefirakrilatlar isə $MQF-9$ və $TMQF-11$ markaları ilə buraxılır.

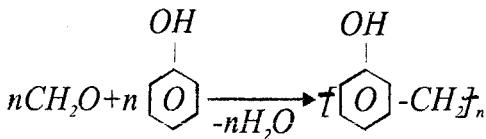


Bu polimerlərdən tikinti materialları və müxtəlif məmulatlar istehsalında geniş istifadə edilir. Onlardan müxtəlif plastik məmulatlar (məişət əşyaları, borular, laklar, örtüklər və s.) hazırlanır. Poliefirlərdən elektrotexnikada müxtəlif məqsədlər üçün ayrı-ayrı maşın, təyyarə hissələrinin hazırlanmasında istifadə edilir.

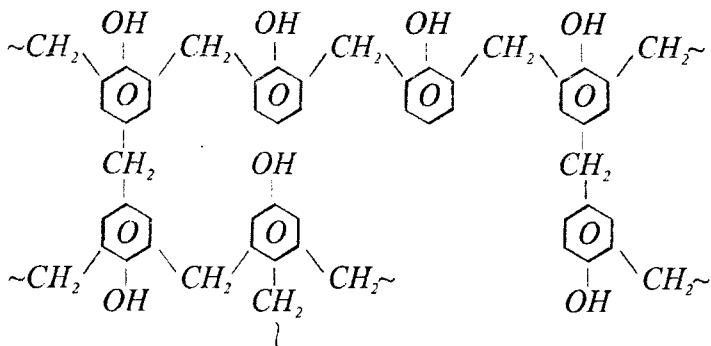
8.5.10. Fenoplastiklər.

Fenol-formaldehid polimerləri sənaye əhəmiyyətli sintetik qatranlardır. Bu polimerlər əsasında plastik kütlələr – fenoplastiklər adlanır.

Fenolun formaldehidlə polikondensləşməsi turş və qələvi mühütdə aparılır. Turş mühütdə fenol-formaldehidlə kondensləşərək xətti quruluşlu termoplastik qatran əmələ gətirir. Bu qatran **novolak** adlanır



Qələvi mühitdə isə fenol-formaldehidlə kondensləşərək termoreaktiv polimer olan **rezol** və **rezit** qatranları əmələ gətirir.



Fenol-formaldehid qatranları müsbət keyfiyyətlərlə yanaşı müəyyən nöqsanlara da malikdir. Onun mexaniki möhkəmliyi az, zərbə yükünə davamlılığı zəifdir. Bu çatışmayan cəhətləri aradan qaldırmaq və onun xassələrini yüksəltmək üçün modifikasiyalı qatranlar əsasında müxtəlif plastik kütlələr istehsal edilir.

Fenoplastiklərdən məmulatlar, əsasən presləmə üsulu ilə alınır. Presmateriallar həm novolak və həm də rezol qatranları əsasında hazırlanır. Presləmə materiallarının əsasını fenol-formaldehid oligomerləri təşkil edir. Fenoplastiklərin istehsalında aşqar kimi pamdıl lifi, asbest, şüşə lif, kaolin, oduncaq unu, müxtəlif parçalar və s. istifadə edilir.

Fenoplastiklər yüksək fiziki-kimyəvi və mexaniki xassələrə malikdirlər. Onlardan müxtəlif korroziyaya davamlı maşın hissələri, elektrik izolyasiya materialları istehsalında, elektrotexnikada maşınqayırmada, radiotexnikada, kimya sənayesində, məişət malları istehsalında və s. sahələrdə istifadə edirlər.

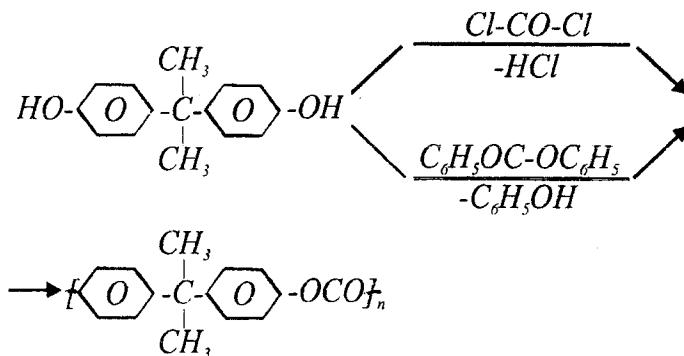
Fenol-formaldehid qatranı əsasında alınan qaz doldurmuş plastik kütlələrə penofenoplastiklər və soto-feno-

plastiklər aiddir. Penofenoplastiklər gəmiqayırmada, radio-texnika sənayesində, inşaatda geniş tətbiq edilir.

Sotofenoplastiklər təyyarəqayırmada, gəmiqayırmada və yaşayış tikintisində, konstruksiya, izolyasiya materialı kimi istifadə olunur.

8.5.11. Polikarbonatlar.

Polikarbonatlar karbonat turşusunun mürəkkəb efirləridir. Geniş yayılmış polikarbonat bisfenol-A-dır. Onu almaq üçün bisfenolla fosgen və ya difenilkarbonatın polikondenslaşməsini aparmaq lazımdır.



8.5.12. Flüorplastiklər.

Flüorplastiklər etilenin hidrogen atomlarının flüorla əvəz edilmiş törəmələrinin polimeridir. Yüksək istilik və kimyəvi möhkəmliyə həmçinin dielektrik xassələrə malik olan bu polimerdən praktik cəhətdən ən böyük əhəmiyyəti olan flüorplastik 4 və flüorplastik 3-dür.

8.5.12a. Politetraflüoretilen.

Politetraflüoretilen tetraflüoretilenin suspenziyada, blokda və emulsiyada polimerləşməsindən alınır.

$$n\text{CF}_2 = \text{CF}_2 \rightarrow [\text{CF}_2 - \text{CF}_2]_n$$

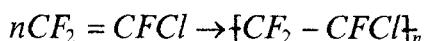
Alinan polimer *flüorplastik-4* adlanır. Flüorplastik-4 kimyəvi davamlılığına görə qızıl, platin, şüşə, farfor və başqalarından üstündür. Buna görə də hətta -273°C -dən $+300^{\circ}\text{C}$ -dək intervalda işlədirilir.

Kimya sənayesində müxtəlif aparatların hazırlanmasında əvəzsiz material hesab edilir.

Politetraflüoretlen maşınqayırmada radio və elektro texnikada, kimya sənayesində, nüvə texnikasında, təyyarə sənayesində, kosmos texnikasında geniş tətbiq edilir. Ondan həmçinin örtük'lər, borular, ventillər hazırlanmasında, yeyinti və əczaçılıq sənayesində istifadə edirlər.

8.5.12b. Politriflüorxloretlen.

Triflüorxloretlenen məhlulda, blokda və suspenziyada polimerləşməsindən alınır.

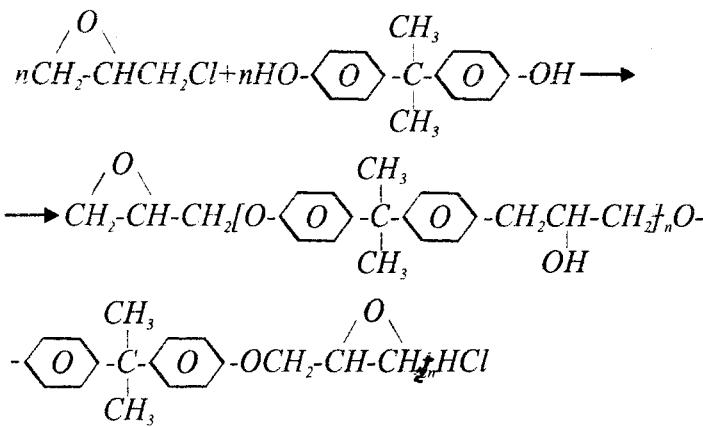


Flüorplastik 3-ün mexaniki xassələri temperaturdan kəskin surətdə asılıdır. Temperatur yüksəldikcə möhkəmlik göstəriciləri aşağı düşür. Ondan nazik pərdələr, elektro texnikada istifadə olunan müxtəlif hissələr, təzyiq altında işləyən klapanlar və s. hazırlanır.

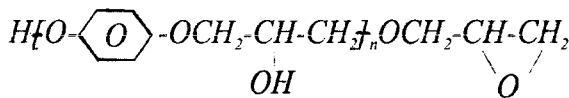
Yeyinti sənayesində məhsulların tamına və iyinə təsir etmədiyinə görə ondan yeyinti sənayesində işlədilən maşın ların hissələrini hazırlayırlar.

8.5.13. Epoksiplastiklər.

Yüksək reaksiya xassəsinə malik olan termoreaktiv qatranlardan biri də epoksid qatranlarıdır. Bu polimerin alınmasının böyük praktiki əhəmiyyəti vardır. Epoksid qatranlarını almaq üçün 2,2'-bis (4-oksifenil) propan (bisfenol A) və epiklorhidrin götürülür.



Epoksid polimerlerini ümumi şəkildə aşağıdakı kimi göstərmək olar.



Epiklorhidrinin qələvi mühütdə 100°C temperaturda ikiatomlu fenollarla qarşılıqlı təsirindən molekul kütləsi 1000-4500 arasında olan epoksid qatranları alınır. Epoksid qatranları əsasında alınan yapışqanlardan alüminium və onun xəlitələrini, poladı, fenoplastikləri, taxtanı çini və başqa materialları yapışdırmaq üçün istifadə edilir. Belə yapışqanlar qurudulduğdan sonra suya, qələviyə, turşuya qarşı çox davamlıdır və yaxşı dielektrik xassələrinə malik olurlar.

Hazırda sənayedə aşağıdakı markalarda çoxlu miqdarda epoksid oliqomerləri buraxılır.

- a) dian oliqomerləri *ED-2, ED-6*.
 - b) epoksinovolak oliqomerləri *EN-6, UP-546, UP-642*
- ETF* və s.

c) rezorsin və onun törəmələri əsasında alınan oligomerlər *UP-63*, *UP-635*, *UP-637*.

d) azot tərkibli oligomerlər *ETS*, *EA*, *UP-610*, *UP-622* və s.

e) alifatik oliqomerlər *UEQ-1*, *DEP-1*, *TEQ-1*, *EET-1*, *E-181* və s.

f) halogentərkibli oliqomerlər *UP-631*, *UP-614*, *E181*, *EDX* və s.

g) mürəkkəb diqlisidil efirlərin oliqomerləri *UP-612*, *UP-631* və s.

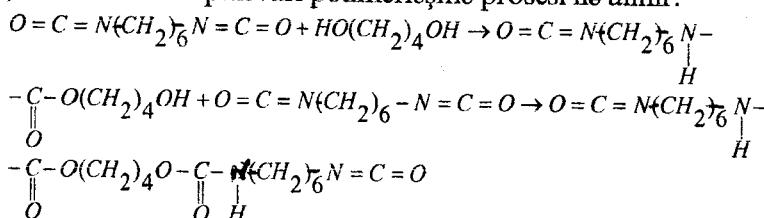
Bunlardan *UD-5* və *UD-6* markalı epoksid qatranları texnikada daha geniş tətbiq edilir. Onlar yüksək temperatura, kimyəvi davamlılığı və yaxşı adgeziya xassəsinə malikdirlər.

Epoksid qatranları əsasında alınan plastik kütlələrdən şüxə plastik qoruyucu örtükler, kimyəvi reagentlərə qarşı davamlı materiallar, eləcə də diş protezləri hazırlanmasında istifadə edilir.

8.5.14. Poliuretan plastik kütlələr.

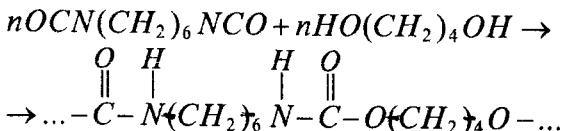
Poliuretanların alınması üçün ilkin xammal kimi diizosianatlar və triizosianatlar və çoxatomlu spirt kimi müxtəlif qlikollardan istifadə edilir.

Poliurentanlar diizosianatlarla qlikolların qarşılıqlı təsirindən alınır. Sənaye miqyasında əsasən, heksametilendiizosianatla 1,4 butan-diolun pilləvari polimerləşmə prosesi ilə alınır.



viii

Pilləvari polimerləşmə molekul kütłesinin tədricən artması ilə baş verir. Poliheksametilentetrametilen-qlikoluretanın alınmasının ümumi sxemi aşağıda göstərilir.



Poliuretanlar kristallik, lifəmələgətirən polimerlər olub, yüksək ərimə temperaturuna malikdirlər.

Poliuretanların azacıq hiqroskopikliyə malik olması, polimerin alifatik zəncirində mürəkkəb efir qruplarının olması ilə əlaqədardır. Onlar havanın, oksigenin, azotun turşu və qələvilərin təsirinə qarşı davamlıdır. Polimer zəncirindən CH_2 qruplarının miqdarının artması ilə poliuretanların yumşalma temperaturu aşağı düşür, həllolması yaxşılaşır, suya davamlılığı artır kimyəvi davamlılığı isə azalır. Xətti poliuretanlar praktiki cəhətdən böyük əhəmiyyət kəsb edir. Molekul kütłesi 30000-60000 intervalında olan bu poliuretanlar heksametilendiizosianat və 1,4 butandiol əsasında alınır və lak-boyaq materialları hazırlanmasında geniş istifadə edilir.

Tikinti sənayesində isə poliefir əsasında alınan poliuretanlar xüsusi əhəmiyyət kəsb edir. Poliuretanlardan radio və elektrotexnika üçün məmulatlar hazırlanması 180-185°C temperaturda, təzyiq altında tökmə üsulu ilə aparılır. Belə məmulatlar yüksək rütubətdə və 110°C temperaturda öz istismar xassələrini itirmirlər.

8.5.14a. Penopoliiuretanlar.

Poliuretan polimerlərinin köpükləndirilməsindən köpüklü poliuretan alınır. Poliuretanlara aşqar əlavə etməklə

ona istenilen xassələri vermək mümkündür. Polimerə mineral və üzvi aşqarlar qatlıqda köpüklü plastikin dielektrik xassələri yaxşılaşır, metal tozu isə möhkəmliyini və istiyə davamlılığını artırır. Köpüklü poliuretan bərk, yarımbərk və elastik halda alına bilər. Elastik köpüklü poliuretan başlıca olaraq izolyasiya materialı kimi və bərk poliuretan isə müxtəlif inşaat işlərində tətbiq edilir.

Porolon markalı penopoliuretan avtomobil, vəqon və doldurucu materiallar kimi, həmçinin yumşaq mebel hazırlanmasında istifadə edilir. Bərk penopoliuretanlar qaynar suyun, dizel və sürtkü yağlarının 100°C temperaturadək, eləcə də benzinin, kerosinin, qliserinin müxtəlif duzlarının sulu məhlullarının təsirinə qarşı davamlı olduğu halda asetonun, krezonun, 30%-li xlorid və 10%-li sulfat turşularının, 15-30%-li natrium qələvisinin və s. təsirindən dağılırlar. Bərk penopoliuretanlar təyyarə və gəmiqayırma sənayeində müxtəlif məqsədlər üçün istifadə olunur.

Elastiki penopoliuretanlar boru və soyuducular üçün izolyasiya materialları kimi geniş şöhrət tapmışdır. Poliuretan tavaları ağac, şüşə, metal və başqa materiallarla yaxşı yapışır. İçərisindən soyuq və qaynar su axan boruları izolyasiya etmək üçün köpüklü poliuretan çox istifadə olunur. Köpüklü poliuretanlardan formalı hissələr də hazırlanır.

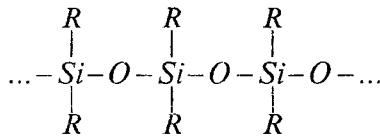
8.5.15. Silikoplastiklər.

Silisium üzvi polimerlər element üzvi polimerlər arasında xüsusi mövqe tutmaqla praktiklik cəhətdən ən qiymətli və geniş yayılan makromolekullu birləşmələrdir.

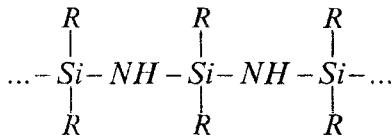
Silisium üzvi polimerlər kimyəvi tərkibinə və əsas zəncirinin quruluşuna görə 3 sinfə bölünür.

1. Üzvi qrupları olan qeyri-üzvi zəncirli makromolekullar.

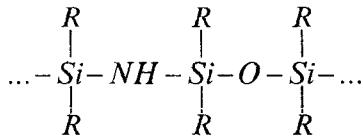
a) silikonlar



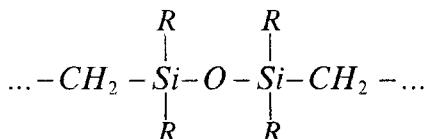
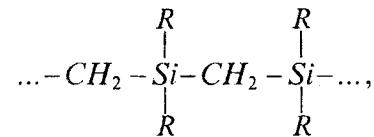
b) poliüzvisilazanlar



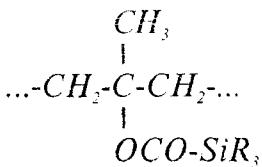
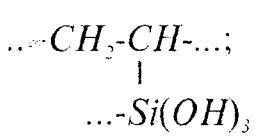
c) poliüzvisilazansilosanlar



2. Üzvi, qeyri-üzvi zəncirli makromolekullar.



3. Silisium tərkibli qrupları olan üzvi zəncirli makromolekullar.



Silisium üzvi polimerlər almaq üçün lazım olan ilkin maddələri 2 qrupa böölürər.

1. Alkil (aril) xlorsilanlar.

2. Ortosilikat turşusunun efirli birləşmələri.

Demək olar ki, silisium üzvi polimerlərin əksəriyyəti mexaniki cəhətdən az möhkəmdir. Onların üzvi polimerlərə nisbətən istiyədavamlılığı, eləcə də atmosfer və işığa qarşı davamlılığı yüksəkdir, $-Si-O-$ rabitəsinin varlığı pərdələrə hidrofobluq xassəsi verir.

İnşaatda aşağımolekullu silisium üzvi polimerlər maye halında müxtəlif tikinti materiallarının səthinə hidrofobluq xassəsi vermək üçün istifadə edilir.

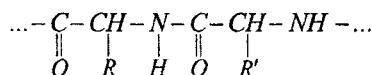
Yüksəkmolekullu silisium üzvi polimerdən tikinti materialları istehsalında daha çox tətbiq olunan *K-40* (polimetilfenilsilosan) markasıdır. Bu polimer penoplastiklərin, ləkələrin, rənglərin emalların hazırlanmasında, yapışqan təbəqəli plastiklərin, voloknit və pres-toz məmulatlarının istehsalında istifadə edilir.

Silisium üzvi qatranlar əsasında presmateriallar yüksək elektroizolyasiya xassəsinə malikdir. *KMK-9* markalı pres-toz yüksək plastikliyə malik olub asanlıqla emal edilir, elektrotexnikada və radiotexnikada müxtəlif hissələrin hazırlanmasında işlədir.

Penoplastiklər. Silisium üzvi qatran əsasında penoplastiklər istiliyə qarşı yüksək dərəcədə davamlı olmaları ilə fərqlənir. *K-40* markalı penoplastik xüsusiilə şöhrət tapmışdır. Bu penoplastik yaxşı dielektrik xassəsi ilə fərqlənir. Penoplastikə 13-25% *Al* tozu və ya asbest əlavə edildikdə onun möhkəmliyi yüksəlir.

8.5.16. Zülal əsaslı plastik kütflər.

Zülallar təbii polimerlər içərisində böyük əhəmiyyətə malikdir. Onlar canlı aləmdə baş verən bütün proseslərin əsasını təşkil edirlər. Zülallar α aminoturşulardan təşkil olunmuşdur ki, onlar da bir-biri ilə birləşərək, dipeptid, tripeptid və nəhayət polipeptidlər əmələ gətirirlər.



Təbii polimerlər isə polipeptidlər adlanırlar. Polipeptid zəncirində 20-yə qədər müxtəlif α aminoturşu yerləşir. Bu α aminoturşular aşağıdakı cədvəl 8.1-də verilmişdir.

Cədvəl 8.1.

Adı	Formulu	Qısa adı
<i>Alifatik aminoturşular</i>		
Qlitsin	$\begin{array}{c} \text{NH}_2 - \text{CH} - \text{COOH} \\ \\ \text{H} \end{array}$	Qli.
Alanin	$\begin{array}{c} \text{NH}_2 - \text{CH} - \text{COOH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Ala.
Valin	$\begin{array}{c} \text{NH}_2 - \text{CH} - \text{COOH} \\ \\ \text{CH} \\ \backslash \quad / \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	Val.
Leysin	$\begin{array}{c} \text{NH}_2 - \text{CH} - \text{COOH} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH} \\ \backslash \quad / \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	Ley.

<i>Alifatik oksiaminoturşular</i>		
Serin	$\begin{array}{c} NH_2-CH-COOH \\ \\ CH_2OH \end{array}$	Ser.
Treonin	$\begin{array}{c} NH_2-CH-COOH \\ \\ CHOH \\ \\ CH_3 \end{array}$	Tre.
<i>Alifatik kükürd türkibli aminoturşular</i>		
Sistein	$\begin{array}{c} NH_2-CH-COOH \\ \\ CH_2SH \end{array}$	Sis.
Metionin	$\begin{array}{c} NH_2-CH-COOH \\ \\ CH_3-CH_2-S-CH_3 \end{array}$	Met.
<i>Alifatik əsasi aminoturşular</i>		
Lizin	$\begin{array}{c} NH_2-CH-COOH \\ \\ CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-NH_2 \end{array}$	Liz.
<i>Aromatik aminoturşular</i>		
Fenilaalanin	$\begin{array}{c} NH_2-CH-COOH \\ \\ CH_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2 \end{array}$	Fen.
Tirozin	$\begin{array}{c} NH_2-CH-COOH \\ \\ CH_2-\text{C}_6\text{H}_4-OH \end{array}$	Tiz.
<i>Heterotsiklik aminoturşular</i>		
Prolin	$\begin{array}{c} \text{C}_5\text{H}_9-\text{NH}-COOH \\ \\ \text{C}_5\text{H}_9-\text{NH}-COOH \end{array}$	Pro.
Oksiprolin	$\begin{array}{c} HO-\text{C}_5\text{H}_9-\text{NH}-COOH \\ \\ \text{C}_5\text{H}_9-\text{NH}-COOH \end{array}$	Oksipro.

Peptid zəncirinin kimyəvi struktur quruluşu zülalların I növ quruluşu adlanır. Zülalların fəza struktur quruluşunu düzəmk üçün peptid zəncirləri müəyyən konfiqurasiyada olmalıdır ki, onların arasında hidrogen rabitəsi mövcud olsun. Hidrogen rabitəsinin yaranması hesabına peptid zəncirləri spiral şəklində burulurlar (II növ quruluş). Zülalların fəza quruluşu α aminoturşuların radikallarının qarşılıqlı təsiri nəticəsində disulfid körpüleri yaradırlar (III növ quruluş).

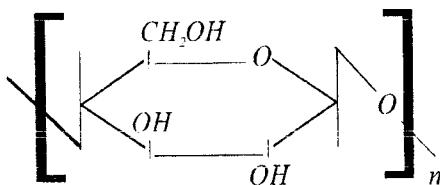
Zülallar iki böyük sinfə bölünürlər: ***Fibriliyar və globulyar*** quruluşlu zülallar.

Fibriliyar zülallarda polipeptid zəncirləri spiral formasında olurlar.

Qlobulyar zülallarda isə peptid zəncirləri bərk şarıklar-qlobulyar şəklində olurlar. Son zamanlar zülalların sintezi üzrə böyük uğurlar qazanılmışdır. Geniş əhəmiyyətli insulin sintez edilmişdir.

8.5.17. Sellüloza əsaslı plastik kütlələr.

Sellüloza təbii polimerlərin içərisində böyük əhəmiyyətə malikdir. Selüloza xətti quruluşlu fəza-müntəzəm təbii polisaxariddir, hansı ki *D* qlükopiranoz anhidridlərindən təşkil olunmuşdur.

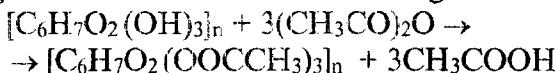


Göründüyü kimi sellüozada 3 hidroksil qrupu vardır. Sellüozadan əsasən kağız sənayesində və təbii sellüloza

liflərin alınmasında istifadə olunur. Sellülozanın törəmələrindən geniş istifadə edilir.

8.5.17a. Asetat liflərinin sintezi.

Triasetilsellülozə almaq üçün sellülozaya sulfat turşusu iştirakı ilə sirkə anhidridi ilə təsir göstərirlər.

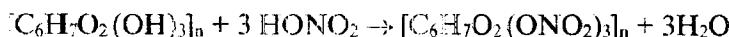


Triasetilsellüloza yüksək temperatura və işığın təsirinə davamlıdır. Onun fiziki-mexaniki xassələri yüksəkdir.

Triasetilsellülozadan asetat liflərinin alınmasında istifadə olunur.

8.5.17b. Nitro-sellülozanın sintezi.

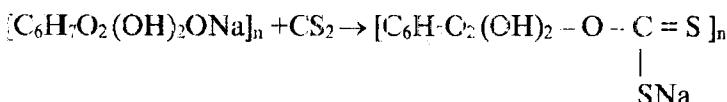
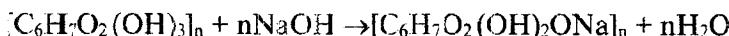
Sellülozanın mürəkkəb eflərindən nitro sellüloza böyük əhəmiyyət kəsb edir. Bunun almaq üçün sellülozaya sulfat turşusunun iştirakı ilə nitrat turşusu ilə təsir göstərirlər.



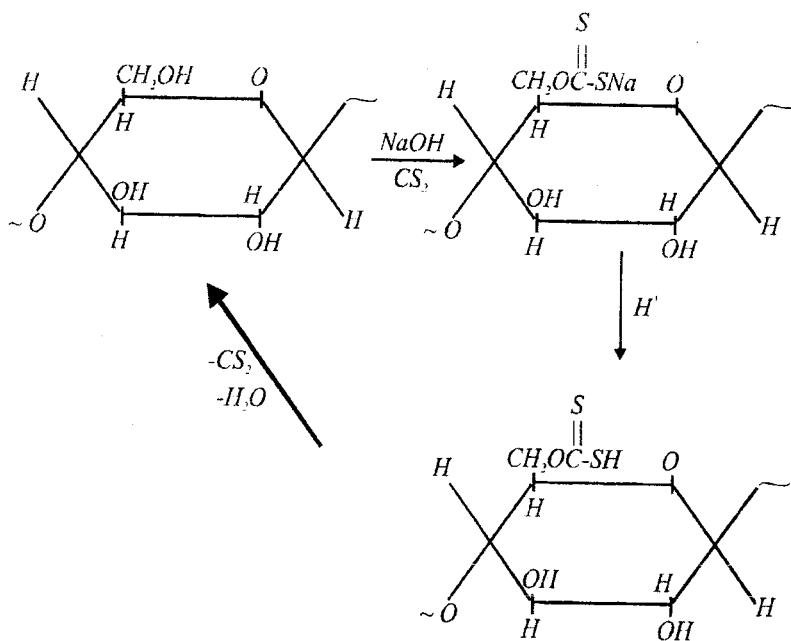
Sellülozanın nitrat eflirindən kinoplyonkalar, ləklər və plastik kütlələr alınmasında istifadə olunur.

8.5.17c. Ksantogenat sellülozanın sintezi.

Ksantogenat sellülozanı almaq üçün sellülozanın qələvi qarışığına karbon 2 sulfidlə təsir göstərirlər.



Bu halda ksantogenat sellüloza alınır ki, ondan da «viskoz» lifləri istehsal edirlər. Bu proses viskoz üsulu adlanır. Bu prosesi sxematik aşağıdakı kimi göstərmək olar.



8.5.17d. Mis-ammonium sellülozanın alınması.

Bəzi hallarda mis-ammonium üsulundan istifadə edirlər. Bu halda sellülozanı mis oksidin ammoniumda məhlulunda həll edirlər. Burada sellülozanın *OH* qrupu ilə mis ionu arasında kompleks yaranır ki bu da sellülozanın daha yaxşı həll olmasına səbəb olur. Sonradan isə məhlulu turşu yaxud qələvi ilə işləyərək mis-ammonium lifi alırlar.

Plastik kütlələr istehsalının sürətli inkişafı, onların metalları, ağacı, silikat materiallarını effektiv şəkildə əvəz etməsindən və sənayenin bir çox sahələrində əvəzedilməz material olmasından irəli gəlir. Xalq təsərrüfatında tətbiq olunan bir çox materiallara nisbətən plastik kütlələr çox ucuz başa gəlir. Məs. Plastik kütlələr istehsalında çəkilən

xərclər, əlvan metalların istehsalına çəkilən xərclərdən 2-3 dəfə azdır, 1m^3 polietilenin maya dəyəri 1m^3 poladın maya dəyərindən 1,5-2 dəfə, əlvan metalların maya dəyərindən isə 6-10 dəfə azdır.

Plastik kütlələrin tətbiq sahələri çox geniş və əhatəlidir.

8.6. Plastik kütlələrin tətbiq sahələri.

Plastik kütlələrin təyyarə-raket, maşınqayırma və nəqliyyatda tətbiqi.

Aviasiya pərli mühərriliklərin hazırlanmasında tətbiq olunan materiallara nisbətən, müasir reaktiv texnikanın kosmik uçuşlarda və yerdən çox yüksək şəraitdə işləyən havadan sürətli maşınların yaradılmasında yeni tipli materiallara ehtiyac vardır.

Yüksək istiliyə ($400-500^\circ\text{C}$) eyni zamanda yüksək şaxtayadavamlı (-60°C) sınmayan şüşələr istehsalı, istilik keçirməyən uzun müddət yüksək temperaturadavamlı ($5000-6000^\circ\text{C}$) materiallar sintezi kimi məsələlər günün məsələlərindən biridir. Öz xassəsini $-100^\circ\text{S}-dən +400^\circ\text{C}-dək$ intervalda saxlayan, kosmik gəmilərin, təyyarələrin kabinələrində germetikliyi təmin etmək üçün sintetik materiallar lazımdır. Təyyarələrin gövdəsi üçün müxtəlif hissələr möhkəmlikdə metallardan geri qalmır, ancaq kütlələri metallardan xeyli azdır. Məs. TU-114 reaktiv təyyarədə təxminən 60000 hissə plastik kütlədən hazırlanmışdır. Rakətlərin və raket mühərriliklərinin gövdəsi şüşə plastiklərdən hazırlanır. ABŞ-da maşınqayırmadada plastik kütlənin tətbiqi bir maşın üçün 100 kq-dır. Müasir minik maşınlarında plastik kütlədən hazırlanmış hissələrin sayı 200-dən çoxdur. Maşınların yük yerlərini hazırlamaq üçün

şüşə plastikadan istifadə edirlər. Onun xidmət müddəti poladdan çox olub, 25-30% poladdan yüngüldür və əlavə rəngləmə tələb etmir. ABS-da «*Sevrole*» maşınlarının (ildə 10-12 min buraxılır) yük yerləri şüşə plastikadan hazırlanır.

Plastik kütlələrin radioelektronikada və elektrotexnikada tətbiqi.

Plastik kütlələrdən bu sahələrdə geniş istifadə edirlər.

Polietilen materiallardan radar texniki işlərdə izolyasiya kimi istifadə edilir. Radiotexnika sənayesində bir sıra hissələrin və kondensatorların hazırlanması polistirolsuz, polietilendən və lavsandan hazırlanan materiallar olmadan mümkün deyildir. Plastik kütlələrdən təkcə izolyator kimi deyil, həm də yarımkəciriçi və keçirici material kimi istifadə edilir.

İzolyasiyaedici material kimi, plastik kütlələr çoxtərəfli kabel əlaqəsi və sualtı kabellərin çəkilməsində, elektrik mühərriklərinin izolyasiya edilməsində həlledici rol oynayır.

Kabel sənayesində polietilen qurğuşunu əvəz edir; 1 ton qurğuşuna çəkilən xərc 1 ton polietilenə çəkilən xərcdən qat-qat artıqdır. Kabel sənayesində qurğuşunun polietilenlə əvəz edilməsi ümumi xərci 5 dəfə azaldır.

Elektrotexnika sənayesində əsas irəliləyişlərdən biri də polivinilxloriddən hazırlanmış izolyasiyaların kauçuku, qurğuşunu və toxunma materiallarını əvəz etməsidir.

Bir il ərzində kabel sənayesində polietilenlə polivinilxloridin tətbiqi, xalq təsərrüfatı üçün 400 ton qurğuşuna qənaət etməyə imkan vermişdir.

Elektrotexnika sənayesində yüksək gərginlikli transformatorların neft yağları əvəzinə sintetik qatranlarla doldurul-

ması onların kütləsinin və ölçülərinin əsaslı şəkildə azalmasına səbəb olur. Transformator istehsalında 1 ton epoksid qatranı, 2 ton mis və 9 ton prokata qənaət etməyə imkan verir.

Ağır şəraitdə işləyən elektrik mühərrikləri üçün, istiyə-davamlı silisium üzvi örtüklər əvəzedilməzdür. Bu örtüklər mühərriklərin xidmət müddətini 5-6 dəfə artırır. Elektrik maşınlarının ölçülərini və kütləsini 25% azaldır.

Plastik kütlələrin maşınqayırmada və müəssisələrin bəzi avadanlıqlarının hazırlanmasında tətbiqi.

Plastik kütlələr maşınqayırmada geniş tətbiq edilir. Onlardan maşınqayırmada müxtəlif yastiqlar, dişli çarxlar, qəliblər, nasos hissələri, tormoz kolodkalar və bir çox maşın hissələri hazırlanır. Maşın və velosiped şinlərinin istehsalı ildən-ilə artır. Naylondan və teflondan hazırlanmış öz-özünə bağlanan yastiqlar çox geniş yayılmışdır. Plastik kütlədən hazırlanan yastiqlar, yeyilməyə qarşı tuncdan hazırlanmış yastiqlara nisbətən 100-150 dəfə davamlıdır.

Poliəten borular kimya sənayesində geniş tətbiq edilir. Bundan əlavə polietilen materialdan müxtəlif boşqabların hazırlanmasında da istifadə olunur.

Xalq təsərrüfatında plastik kütlələrdən hazırlanmış minlərlə məmulatdan istifadə edilir. Maşınqayırmada bu böyük iqtisadi effekt verir. Belə ki, maşınqayırmada 1 ton plastik kütlə, 3 ton əlvan metali əvəz edir. Plastik kütlələrin maşınqayırmada tətbiqi məmulata qənaət etməklə yanaşı, onların istismar xərclərini də azaldır.

Plastik materiallardan maşın hissələrinin hazırlanması əsasən tökmə və presləmə üsullarından istifadə etməklə həyata keçirilir. Bu zaman xammalın itkisi 5-10%-dən artıq

olmur. Metallardan maşın hissələrinin hazırlanması zamanı isə itki təxminən 50% təşkil edir. Bu isə ildə 5 mln. ton metal deməkdir.

Plastik kütlələrin maşınqayırmada tətbiqi əmək sərfini 5 dəfə azaltmaqla, məhsulun maya dəyərini 4-8 dəfə aşağı salır. Ağır maşınqayırmada 6500 müxtəlif maşın hissələrinin hazırlanması 1 mln. ton qara metallara, 155 min ton əlvan metallara, 200 min m^3 taxta-şalban materiallarına qənaət etməklə, 1 milyon dollar gəlir əldə etməyə imkan verir.

Plastik kütlələrin inşaatda tətbiqi.

Plastik kütlələrin və sintetik qatranların inşaatda tətbiqi hərtərəflidir. Penoplastlardan inşaatda istilik və səskeçirməyən materiallar kimi istifadə edilir. Sintetik qatranlardan inşaatda yapışqan kimi istifadə etməklə müxtəlif ağac plitələr hazırlayırlar. Plastik kütlələrdən hazırlanmış plitələr inşaatda geniş tətbiq edilir.

Yaşayış evlərinin tikilməsində metaldan olan qaz və su borularının polietilenlə olan borularla əvəz edilməsi böyük əhəmiyyət kəsb edir. 1 mln. ton polietilen borunun istehsalı 9 mln. ton poladı əvəz edir və 1,3 milyard dollar qənaətə imkan verir.

Polietilen boruların buraxılıcılıq qabiliyyəti polad borulara nisbətən 50% yüksəkdir. Belə ki, polietilen boru-dan mayenin axması zamanı hidravlik itki az olur. Plastik kütlələrin inşaatda tətbiqi milyardla dollar mənfəət verir.

Sintetik qatranların və plastik kütlələrin inşaatda tətbiqi metallara, ağac materiallarına və keramikaya qənaət etməyə imkan verir. Sintetik materialların inşaatda tətbiqi ildə 150 mln m^3 ağac materiala qənaət edir. Məs. Taxta-

şalban materiallarının 1/7 hissəsi döşəmənin örtülməsinə sərf edilir. Parketin linoleumla əvəz edilməsi çox yüksək qənaətə səbəb olur. Belə ki, linoleumun tətbiqi parketlə müqayisədə maya dəyərini 3,7 dəfə aşağı salır.

Plastik kütlələrin kənd təsərrüfatında və yeyinti sənayeində tətbiqi.

Plastik kütlələrin kənd təsərrüfatında tətbiqi mühüm məsələdir. Bir çox hallarda kənd təsərrüfatında plastik materiallar metallı, ağacı, şüşəni əvəz edir. Məs. Poliamid və polietilen örtüklərdən istixanalarda istifadə etməklə məhsuldarlıq təxminən 2 dəfə artır, çünki belə pərdələr ultrabənövşəyi şüaları çox yaxşı buraxır. Suvarma sistemlərində də polietilen borulardan və örtüklərdən geniş istifadə edilir. Ət, çörək və başqa yeyinti məhsullarını sintetik örtüklərdə saxlamaqla uzun müddətə onun keyfiyyətini qorumaq və itkinin qarşısını almaq olur. Sintetik örtüklərin kolbası və pendir istehsalında tətbiqi böyük əhəmiyyətə malikdir.

Əgər tez xarab olan məhsulları (sosiska, balıq, ət və s.) qaz və nəmlik buraxmayan örtüklərə büksək, onları 3-4 ay heç bir təhlükə olmadan saxlamaq olar.

Plastik materialların tətbiqi ilə əlaqədar olaraq, itkilərin hesabına 60 min ton ət, balıq, giləmeyvə və başqa məhsulları qoruyub saxlamaq olar. Hər il 2-5 milyon şüşə butulka plastik materiallarla əvəz oluna bilər. Metaldan hazırlanmış taralar üçün hər il 25 min ton metal sərf edilir. Əgər onları plastik materialla əvəz etsək, taranın kütləsi 5-6 dəfə azalar və nəqliyyatda qənaətə səbəb olar.

İstixanalarda polietilen və polivinilxlorid örtüklərin tətbiqi, xeyli şüşəyə qənaət etməyə imkan verir.

Plastik kütlələrin möşətdə tətbiqinin böyük əhəmiyyətini qısa xarakterizə etmək çətindir. Onlar paltar, ayaqqabı və s. hazırlanmasında çox geniş tətbiq olunurlar. Nəzərdə tutulmuş planları həyata keçirmək üçün lazımlı plastik kütlələr yaxın zamanlarda 4,5 mln. ton qara, 500 min ton əlvan metalların qənaətinə imkan verəcəkdir.

IX. KİMYƏVİ LİFLƏR

9.1. *Liflər haqqında ümumi məlumat.*

Xalq təsərrüfatının inkişafının əsas istiqamətlərindən birini kimya sənayesinin insanlara bəxş etdiyi sintetik polimerlər təşkil edir. Sintetik polimerlər əsasında plastik kütlələr, rezin, lif, laqlar, boyaqlar, örtüklər, qaş-daşlar, partlayıcı maddələr və s. istehsal edilir. Liflər yüksəkmolekullu birləşmələr sinfinə mənsubdur. Qədim zamanlardan bəri toxuculuq sənayesində təbii liflərdən istifadə olunmuş və hal-hazırda da geniş miqyasda istifadə edilməkdədir.

Demək olar ki, sapvari polimerlər və liflər insanların gözəl həyat tərzi üçün ən qiymətli maddələrdir. Çox qədimdən məlumdur ki, təbiətdə lifi hazırlayanlar barama qurdur və hörümçəklər olmuşdur. Tədqiqatçılar barama qurdunun hazırladığı ipəyi kimyəvi yolla almağa çalışmışlar, lakin onların gərgin fəaliyyətləri keçən əsrin ortalarına qədər nəticəsiz qalmışdır. Təbii liflərə oxşar süni liflərin alınması haqqında ilk fikir XVII əsrə ingilis fiziki Robert Huk tərəfindən irəli sürülmüşdür. Demək olar ki, ipəkçiliklə məşğul olan Çinlilər hələ bu fikri Hukdan 2000 il əvvəl söyləmişdir.

İlk dəfə süni yolla ipəyin alınması XIX əsrin ortalarında tədqiq edilmişdir. Təbii ipəyin tədqiqi zamanı müəyyən edilmişdir ki, onun əsas kimyəvi tərkibi karbon, hidrogen, oksigen və azot atomlarından təşkil olunmuşdur. Tut yarpağının tərkibi isə sellülozadan ibarətdir. Sellüloza da hidrogen, karbon və oksigen atomlarından əmələ gəlmişdir. İpəyin və sellülozanın molekul tərkibinin müqayisəsi alımlarda belə bir fikri oyadı ki, sellülozaya

maye azotla təsir etdikdə tərkibində azot olan selluloza məhlulu alınır. Onu spirtdə həll etdikdə ipək sapları (lif) alınır.

Təbii liflər heyvan, bitki və mineral mənşəli olurlar. Bu liflərə təbii yunu, təbii ipəyi, pambığı, kətanı, kəndiri mineral lifli materiallara isə azbesti və başqalarını göstərmək olar. Təbii liflər insanların geyimə artmaqdə olan tələbatını ödəyə bilmirdi. Beləliklə tədqiqatçılar kimyəvi yolla lif almağa böyük maraq göstərmişdilər. Hazırda kimyəvi liflər təbii liflərlə birgə istifadə olunur.

Bütün liflərin əsasını sellüloza adlanan yüksəkmolekullu birləşmə təşkil edir. Bitki hüceyrələrinin qılaflını təşkil edən sellüloza bütün bitkilərin tərkibinə daxildir. Pambıq lifinin tərkibində 98%-ə qədər sellüloza vardır. Kətan və çətənə lifləri də əsas etibarı ilə sellülozadan ibarətdir. Quru oduncaqda isə sellülozanın miqdarı 60%-ə qədərdir. İşlətdiyimiz kağız və pambıq parçalar sellülozadan hazırlanan mallardır. Təmizlənmiş pambıq və ya yapışqansız süzgəc (filtr) kağız sellülozanın ən saf nümunələridir.

Heyvan mənşəli təbii liflərə məxsus ipək seritsindən (ipək yapışqanı) azad olmuş fibroindən ibarətdir. Fibroin sadə zülal hesab olunur. Onun kimyəvi tərkibi 75-78% fibroindən və 22-25% isə yapışdırıcı maddə olan seritsindən ibarətdir. Fibroinin kimyəvi tərkibi $C_{15}H_{23}N_5O_6$ seritsinin kimyəvi tərkibi isə $C_{15}H_{25}N_5O_8$ -dir. İpəyin fibroini xətti quruluşa malik polimerdir, onun elementar üzləri qlıtsın $NH_2 - CH_2 - COOH$ alanın $NH_2 - \overset{CH}{CH} - COOH$ və

CH_3

tirozin kimi α -aminoturşulardan ibarətdir.

İpəyin makromolekulları yüksək dərəcədə mexaniki xassələri ilə xarakterizə olunur. Yun isə əsasən keratindən ibarət olub, daha mürəkkəb tərkibə malikdir. Təbii sellüloza liflərində sellülozanın makromolekulları bir istiqamətdə, yəni lifin oxu istiqamətində paralel yönəlmış olurlar. Beləliklə, qeyd etmək olar ki, bütün təbii liflərdə lif bütün uzunluğu boyu onun oxuna paralel düzülürler. Təbii liflərin fiziki-mexaniki xassələrinin göstəriciləri cədvəl 9.1-də verilmişdir.

Cədvəl 9.1.

Təbii liflərin xassələrinin göstəriciləri

Liflərin adları	Şapelin uzunl. $L_w mm$	Xətti sıxlıq q/km	Nisbi möhkəmlik P_0	Nömlük $\varpi\%$	Qırılımda uzanma $l_p\%$	Kondens. nömlük $\varpi\%$
Pambıq	26-45	0,1-0,2	17-37	7-9	5-9	8-12
Kətan(tex)	500-700	4-10	33-40	11-13	2-3	12
Yun nazik	50-80	0,3-1	15-19	12-19	30-50	17
Yun kobud	50-200	1,2-3,0	11-15	10-19	24-35	15
Təbii ipək	700-1200	0,3-0,4	30-34	10-11	15-20	11

Burada əmələ gələn böyük molekullararası qüvvələr həmin liflərin yüksək mexaniki möhkəmliyinə səbəb olur. Sellüloza molekullarının öz aralarında birləşərək lif əmələ getirməsi bilavasitə hidrogen rabitəsinin yaranmasına əsaslanır. Beləliklə hidrogen rabitəsi süni və təbii polimer birləşmələrinin kimyasında böyük əhəmiyyət kəsb edir. Pambığı, kətanı və s. əyirdikdə elementar liflər hörülərək uzun və möhkəm sap (ip) əmələ getirir. Məlum olduğu kimi, ağaç sellülozasından sap əyirmirlər, bu da onunla izah edilir ki, ondakı molekullar xətti quruluşda olsalar da nizamsız yerləşmişlər.

Lif əmələ gətirən yüksəkmolekullu birləşmələrin əksəriyyəti xətti quruluşa malikdirlər. Çoxşaxələnmiş və torvari polimerlərdən lif almaq olduqca çətindir. Demək olar ki, hazırda istehsali pambıqdan sonra ikinci yeri tutur. Belə ki, kimyəvi liflər təbii liflərə nisbətən ucuz başa gəlir, istehsalına az əmək sərf olnur və keyfiyyətci üstündür. Bu növ liflərin keyfiyyətini istənilən kimi dəyişdirmək mümkündür. Kimyəvi liflərin üstün cəhatlərindən aşağıdakı bəzi xassələri də göstərmək olar. Onlar davamlıdır, yumşaqdır, elastikdir, incədir, asan boyanır, rəngi gec solur, ütüləmək lazımlı, asan yuyulur, çox çirk götürmür, köhnəlmir və sairə. Onu da qeyd etmək lazımdır ki, təbii liflərin təbii yun, təbii ipək, kətan, kəndir, azbest kimi az sayda növləri vardır. Ancaq kimyəvi liflərin nitron, poliakrilonitril, naylon, teflon, lavsan və sair çoxsaylı növləri məlumdur və onların çeşidi daha da artmaqdadır. Kimyəvi liflər müxtəlif ölkələrdə sənaye miqyasında müxtəlif adlar altında istehsal edilir.

9.2. Kimyəvi liflərin təsnifikasi

Kimyəvi liflər – təbii və sintetik yüksəkmolekullu birləşmələrin kimyəvi üsulla işlənməsindən alınan liflərə deyilir. Əhalinin və inkişaf edən texnikanın lifli materiallara olan tələbatı artdıqca, lifli materialların çatışmamazlığı kəskin surətdə hiss olunmağa başladı. Beləliklə də lifləri kiyəvi yolla almaq zərurəti meydana çıxdı. Demək olar ki, xammal mənbələrinə və istehsalından asılı olaraq kimyəvi liflər iki

böyük yerə-süni və sintetik liflərə (qeyri-üzvi birləşmələrdən alınan liflər də kimyəvi liflərdir) bölünür.

Təbii yüksəkmolekullu birləşmələrin (sellüloza və zülal maddələr) kimyəvi işlənməsindən alınan yeni növ liflərə süni liflər deyilir.

Monomer molekullarının polimerləşməsi və polikondensləşməsi nticəsində alınan sintetik yüksəkmolekullu birləşmələrdən istehsal edilən liflərə sintetik liflər deyilir. Sintetik liflər də makromolekulun quruluşundan asılı olaraq ***karbozəncirli*** və ***heterozəncirli*** liflərə bölünür. Onu da qeyd etmək lazımdır ki, bəzi liflərin kompleks xassələrini daha da yaxşılaşdırmaq üsullarından biri də polimerin modifikasiya edilməsidir.

Kimyəvi liflərdən aşağıdakılardır istehsal edilir:

- a) ***filament*** (*qeyri-məhdud uzunluqla süni və sintetik saplar*) ***saplari*** – nazik uzun saplardan ibarətdir;
- b) ***spatel lifləri*** – qısa kəsilmiş ayrı-ayrı nazik liflərdir;
- c) ***monoliflər*** – böyük uzunluğ'a malik liflərdir.

Filament saplar öz növbəsində iki böyük qrupa bölünür: ***toxucu sapları*** və ***kord sapları***.

Toxucu saplarına nazik eşmə saplar aiddir. Sənayedə onlardan xalq istehlak mallarının hazırlanmasında istifadə edilir. Kord saplarına bir qədər qalın saplar aid edilir. Belə saplar yüksək möhkəmliyə malik olur. Onlardan şin və texniki rezin məmulatı istehsalında tətbiq olunur.

9.3. Liflərin ayrılməsi.

Kimyəvi lifləri polimerlərdən almaq üçün polimerlərin fiziki-mexaniki xassələrindən və istehsal üsullarından asılı

olaraq lif əyrilir. Bundan ötrü ən çox aşağıdakı şəraitlərdə əyirmə üsuluna istinad edilir.

1. Ərintidən əyirmə.
2. Təzyiq altında tökmə üsulu ilə əyirmə.
3. Quru üsulla əyirmə.
4. Yaş üsulla əyirmə.

Lifin ərintidən əyirməklə alınması:

Bu üsulun əhəmiyyəti sintetik qatranların parçalanma temperaturundan aşağı müəyyən temperatur intervalında yumşaldılıb istənilən formaya salınmasından ibarətdir. Qatran ərintisindən lifalma üsulu üç əsas texnoloji mərhələdən ibarətdir. *1-əritmə, 2-əyirmə, 3-dartma*.

Təbii liflərdə lifi əmələ gətirən makromolekullar lifin bütün uzunluğu boyu onun oxuna paralel düzülür. Sintetik liflərdə isə makromolekullar pərakəndə halında olur ki, bu da onun istənilən mexaniki xassələr göstərməsinə mane olur. Bunu aradan qaldırmaq üçün üçüncü mərhələ olan-dartma mərhələsindən istifadə edilir.

Lifin quru üsulla əyirləməsi:

Quru üsulla lif əyrləməsinin mahiyyəti ondan ibarətdir ki, polimer müəyyən optimal şəraitində həllədicilərdə həll edilir, sonra isə filyerdən keçirilir. Bu zaman polimerin kimyəvi tərkibi dəyişmir. Həllədicinin müəyyən miqdarı qızdırılmaqla lifdən ayrıılır. Lif isə sarğı üzərində toplanır. Bu üsul da bir neçə texnoloji mərhələdən ibarətdir.

1. Əyrləmə məhlulunun hazırlanması.
2. Əyrləmə.
3. Alınan lifin dartılması.
4. Həllədicinin regenerasiyası.

Lifin yaş üsulla əyrləməsi:

Bu prosesdən fərqli olaraq, qup quru əyrilmə prosesində polimerlə həllədici arasında kimyəvi proses getmir. Yaş əyrilmə prosesində lif, filyerdən çıxan polimer axını ilə əyrilmə vannası adlanan müxtəlif maddələrin məhlulları arasında qarşılıqlı təsir nəticəsində əmələ gelir. Yaş üsulla lif əmələ gəlməsi fiziki-kimyəvi proses olub, bir çox hallarda lif əmələ gətirən polimerin kimyəvi tərkibinin dəyişməsi ilə nəticələnir.

Yaş əyrilmə üsulu iki yolla aparılır:

1. Birvannalı yaş əyrilmə üsulu (əyrilmə bir vannada aparılır).

2. İkivannalı yaş əyrilmə üsulu (əyrilmə iki vannada aparılır). Lifin quru üsulla əyrilməsinin yaş üsuldan üstün cəhətləri aşağıdakılardır:

a) Quru üsulla əyrilmədə özlü və qatı məhlullar götürülür. Bu da polimer məhlulunun qatılığının yaş hal-dakına nisbətən 1,5-2 dəfə artıq götürülməsinə səbəb olur;

b) Polimerin qatılığı məhlulda çox olduğu üçün əyrilmənin sürətini yaş üsuldan fərqli olaraq bir neçə dəfə artırmaq mümkündür. Bu da əyrici maşınların məhsuldarlığının artırılmasına gətirib çıxarır;

c) Quru halda lifin əyrilməsində ardıcıl olaraq qurutmaya ehtiyac olmur. Yaş halda isə müəyyən çətinliklər olur. Məs., babinlərdə sapların qurudulması.

İkivannalıq əyrilmə üsulunda fiziki-kimyəvi və kimyəvi proseslər ayrıca baş verir. Birinci vannada polimerin qurudulması prosesi gedir, ikinci vannada isə polimerin tərkibi kimyəvi çevrilməyə məruz qalır. Birvannalı əyrilmə üsulunda isə həm fiziki-kimyəvi proseslər, həm də kimyəvi proseslər baş verir.

Təzyiq altında tökmə üsulu ilə əyrilmə:

Bəzi sintetik qatranlar vardır ki, onlar heç bir həlliçi də həll olmur. Ərimə temperaturuna kimi qızdırıldıqda isə parçalanır. Belə hallarda bu qatranlardan lif almaq üçün yuxarıda göstərilən üsullardan istifadə etmək olmur. Bu cür sintetik qatranlardan lif almaq üçün xüsusi üsuldan – təzyiq altında tökmə adlanan üsuldan istifadə olunur. Bu üsulun mahiyyəti ondan ibarətdir ki, toz halına salınmış polimer xüsusi maşınlarda qızdırıllaraq yumşaldılır və təzyiq altında dartılaraq lifə çevrilir.

9.4. Liflərin keyfiyyət göstəriciləri.

Liflərin işlədilmə sahəsi onların keyfiyyətinə görə təyin edilir. Kimyəvi liflərin fiziki, kimyəvi və mexaniki göstəricilərinin əksəriyyəti, onların işlədilməsi üçün eyni dərəcədə vacibdir. Liflər üçün aşağıdakı göstəricilər əsas götürülür:

1. Quru halda qırılma möhkəmliyi.
2. Yaş halda qırılma möhkəmliyi.
3. Yaş halda uzanma.
4. Quru halda uzanma.
5. Elastiklik.
6. Başlanğıc modulu.
7. Voskopiklik.
nasıya və köhnəlməyə qarşı dözümlülük.
temperaturalarda davamlılıq.
və mikroorganizmlərin təsirinə davamlılıq.

olaraq xassələrin dəyişməsi.

Qırılma mözkəmliyi:

Qırılma möhkəmliyi liflərin əsas göstəricilərindən biridir. Liflərin (sapların) qırılma möhkəmliyi qkm (qırılma kilometrlərlə), *qe/denye* və ya kq/mm^2 ilə ifadə olunur. Birinci halda çəkinin təsiri ilə qırılma başa düşülür. Qırılma möhkəmliyi aşağıdakı kimi hesablanır.

$$L = PA$$

burada: L – qırılma möhkəmliyi qkm-lə;

P – qırılma gücü;

A – dinamometrin nömrəsidir.

Liflərin uzanması:

Liflərin əsas xassələrindən biri olub, elastik, yüksək elastik və plastik uzanmalardan ibarətdir. Müəyyən yükün təsiri ilə uzanmaların cəmi elastiki, yüksək elastiki və plastiki uzanmaların cəminə bərabərdir.

$$l = l_{\gamma e} + l_e + l_{pe}$$

Yüksək elastiki və elastiki deformasiya dönen prosesdir. Plastiki deformasiya isə dönen deyil.

Başlanğıc modulu:

Başlanğıc modulu (elastiklik modulu) lifin başlanğıc uzunluğuna qayıtması üçün lazımlı olan yüklə təyin olunur. Yük aşağıdakı vahidlərlə ifadə olunur.

$$kqs/mm^2 \text{ və ya } qe/denye$$

Başlanğıc modulu kəmiyyəti nə qədər yüksək olarsa o qədər lif yükün təsiri ilə çotin deformasiyaya uğrayır.

Liflərin hiqroskopikliyi:

Hiqroskopiklik qrupların vəziyyəti və molekullararası qarşılıqlı təsiri ilə əlaqədardır. Liflərin çox işlənən mallar istehsalında tətbiqində hiqroskopiklik dərəcəsi, havar-

nisbi rütubəti 65 faiz olduğu şəraitdə 6 %-dən aşağı olmamalıdır.

Deformasiya və köhnəlməyə qarşı davamlılıq:

Lifin bu xassəsi bilavasitə elastiki xassələrilə bağlıdır. Əksər hallarda yükün təsirilə liflər çoxsaylı deformasiyaya uğrayır və beləliklə qırılmaya məruz qalır. Liflərin belə çoxsaylı deformasiyaya uğraması çeviklik ədədi-lifin qırılmaya qədər olan dözümlülüğünü göstərir. Liflərin dərtləşməsinin cəyişməsi həm də uzunluğu çeviklik ədədinə təsir göstərir. Bundan əlavə çeviklik ədədinə aşağıdakı faktorlar təsir göstərir:

1. Polimerin təbiəti və molekul kütləsi
2. Lif makromolekulunun istiqamətlənmə dərəcəsi
3. Lifin nömrəsi
4. Lifin molekulyar və molekul düzümlü quruluşu.

Müxtəlif temperaturda liflərin davamlılığı:

Yüksək temperatur liflərin növündən və təbiətindən asılı olaraq onların möhkəmliyi və uzanması kimi mexaniki xassələrinin və xarici görünüşünün dəyişməsinə səbəb ola bilər. Şaxtanın təsirindən kimyəvi liflər öz mexaniki xassələrini praktiki əhəmiyyətə malik dərəcədə itirmir. Toxucu materialların temperatur artlığında xassələrinin dəyişməsinin böyük praktiki əhəmiyyəti vardır.

Temperatur artlığında liflərin davamlılığı aşağıdakı göstəricilərlə xarakterizə olunur.

1. Mexaniki xassələrinin dəyişməsi, xüsusi möhkəmlik və uzanma.
2. Polimerlərin kimyevi reaksiyası (dehidrasiya, parçalanma).

3. Polimerin fiziki dəyişməsi (polimerin xarici görünüşü, plastiki axması, yumşalması və s.).

Temperatur arttıkça liflərin qırılma möhkəmliyi aşağı düşür. Bu molekullararası qarşılıqlı təsir qüvvəsinin azalması ilə, həmçinin makromolekulanın destruksiyası ilə izah olunur.

Temperatur arttıkça liflərin davamlılığı zamanı liflərin istiliyə və temperatura davamlılığını fərqləndirmək lazımdır.

Istiyədavamlılıq – liflərin yüksək temperaturda möhkəmliyinin və uzanmasının dəyişməsi ilə xarakterizə olunur.

Temperaturadavamlılıq – liflərin yüksək temperaturda möhkəmliyinin və uzanmasının dəyişməsi ilə xarakterizə olunur. Bu dəyişiklik qeyri-dönərdir, çünki polimerin destruksiyasının və ya başqa kimyəvi çevrilməyə məruz qalmasının nəticəsində baş verir.

Aşağı temperaturda davamlılıq (şaxtayadavamlılıq) – kimyəvi liflərin aşağı temperaturada kompleks mexaniki xassələrini saxlamaq qabiliyyətinə deyilir. Liflər və parçalar üçün bu göstərici plastik kütlələr və rezinlərdən fərqli olaraq o qədər də əhəmiyyətli deyil. Bu onunla izah olunur ki, liflərin qalınlığı az olduğundan aşağı temperaturda elastiki xassələrinin dəyişməsi demək olar ki, hiss olunmur. Temperaturun aşağı düşməsi nəticəsində liflərin qırılma möhkəmliyi artır, ancaq uzanması azalır, elastiki xassələri pisləşir. Təbii sellüloza liflərinin möhkəmliyi kimyəvi liflərin möhkəmliyindən fərqli olaraq temperatur aşağı düşdükçə nəinki artır, hətta bir qədər də aşağı düşür.

Hidratsellüloza liflərinin isə möhkəmliyi hətta minus temperaturda belə artır. Temperatur aşağı düşdükçə mexaniki xassələrinin dəyişməsi-dönər prosesdir.

Liflərin işıq, hava və mikroorqanizmlərin təsirinə davamlılığı:

Süni və sintetik liflərin mühüm göstəricilərindən biri də onların işıq, hava və mikroorqanizmlərin təsirinə davamlılığdır.

Çoxlu tədqiqatlar nəticəsində müəyyən olunmuşdur ki, uzun müddət təsir edən işıq (ultrabənövşəyi şüalar) və hava liflərin həm möhkəmliyini, həm də uzanma əmsalını azaldır. Lifi təşkil edən makromolekulların quruluşunun pozulması və destruksiya etməsi ilə əlaqədar lifin mexaniki xassələri dəyişir. Mikroorqanizmlərin təsirindən təbii və süni liflər tez korlanır. Ona görə də onlardan hazırlanan və çoxişlənən mallara xüsusi maddələr hopdurulur.

Liflərin fiziki-mexaniki xassələrinə atmosferin təsiri çox da geniş öyrənilməmişdir. Fotokimyəvi destruksiya zamanı oksidləşmə prosesi baş verir ki, bu da getdikcə molekul çəkisinin və liflərin kompleks mexaniki xassələrinin əsasən möhkəmliyinin azalmasına səbəb olur. Əksər kimyəvi liflərin işıq şüalarına qarşı davamlılığı aşağıdır. Onların qarşısını almaq üçün polimərə bir qədər müxtəlif stabilizatorlar əlavə edirlər. Təbii və süni liflər mikroorqanizmlərin təsirinə qarşı az davamlıdır. Bunların qarşısını almaq üçün sellülozanın efirləşmə reaksiyasından istifadə edirlər. Son zamanlar müəyyən edilmişdir ki, modifikasiyaya uğramış sellüloza, tərkibində 5-10% calaq vinil monomerləri olduqda mikroorqanizmlərin təsirinə qarşı davamlılığı xeyli artır.

Liflərin xüsusi çəkisi:

Liflərin xüsusi çəkisinin müxtəlif olmasına əsasən onlardan müvafiq sahələrdə məqsədə uyğun şəkildə istifadə etmək olar. Beləliklə bunlardan əlavə liflər bəzi spesifik tələbləri də təmin etməlidir. Başqa sözlə desək, texniki məqsəd üçün işlədilən liflər daha bir sıra problemləri, tələbləri təmin etməlidir.

1. Kimyəvi maddələrin təsirinə davamlılıq.
2. Bütün boy uzunu eyni möhkəmlik və uzanmaq.
3. Köhnəlmə.

Kimyəvi reagentlərin liflərə təsirindən asılı olaraq, onların işlənmə sahəsi müəyyən edilir. Lifin kimyəvi tərkibindən asılı olaraq kimyəvi reagentlər onlara müxtəlif cür təsir edir. Bundan başqa kimyəvi reagentlərin bir təsiri lifin funksional qruplarının təbiətindən də asılıdır. Belə ki, polyar funksional qrupu olan liflər polyar həllədicilərdə yaxşı həll olur. Liflərin müxtəlif təsirlərdən deformasiya etməsi onların tətbiq sahələrini müəyyən etməkdə xüsusi əhəmiyyətə malikdir. Lifin qırılmasına qədər qatlanma ədəd təkrar deformasiyanın əsas ölçüsü hesab edilir. Qatlanma ədədi liflərin deformasiya davamlılığını göstərən bir ölçü vahidi kimi, çox mühümdür. Lifin qatlanma xassəsi polimerin təbiətindən, polimerləşmə dərəcəsindən, nazikliyindən və başqa amillərdən asılıdır. Hər iki növ liflər mürəkkəb quruluşlu polimer birləşmələri yarımməhlul halında, yaxud yumşaldılmış halda çox məsaməli, xirdadəlikli xüsusi cihazlardan (filyerlərdən) sıxıb çökdürmək və ya soyutmaqla bərk hala salmaq və dartıb sap halına gətirmək yolu ilə alınır.

9.5. Süni liflər.

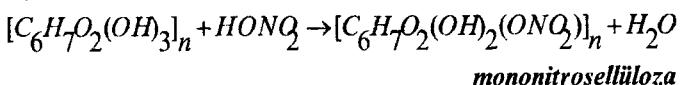
Süni liflərin alınması üçün əsas xammal mənbəyi sellüloza (ağac içi, qarğıdalı qıçası, ciyid qabığı, saman, qamış, pambıq və s.) və zülal (süd, soya, noxud və s.) maddələrdir.

Süni liflərin nitroipək, mis-ammonyak, asetat, viskoz, süd, zein, soya və noxud lif növləri vardır.

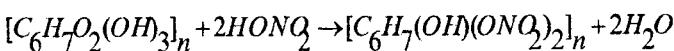
9.5.1. Nitroipok lifi.

XIX əsrin ikinci yarısında tədqiqatçılar çalışırdılar ki, sünü yolla barama qurdunun tut yarpağından hazırlandığı ipəyə oxşar ipək alınlardı. Onlar öz təcrübələrini nitrosellüloza (tüstüsüz barit) üzərində aparırdılar. Çünkü tüstüsüz baritin tərkibindəki azotun miqdarı təbii ipəyin tərkibindəki azotun miqdarına bərabərdir.

1855-ci ildə Odemar tut ağacının zoğlarını nitrat turşusunda həll edib nitrosellülozani almışdır. Bu maddə efir və etil spirti qarışığında yaxşı həll olurdu. Odemar nitrosellülozanın efir və etil spirtindəki qarışığından sünü lif almaq üsulunu tədbiq etmişdir. 1883-cü ildə ingilis alimi Oven də nitrosellülozadan lif almış və 1884-cü ildə öz liforni Britaniya kimya sənayesi cəmiyyətinin sərgisində nümayiş etdirmiştir. Görkəmli tədqiqatçı və istedadlı sənayeçi mühəndis Şardone nitroipəyin sənayedə alınmasını 1884-cü ildə Fransada həyata keçirtdi 1891-ci ildə nitrosellülozadan sünü lif istehsal edən zavod dünyada ilk dəfə Fransada məhsul verməyə başladı Nitrosellülozanın alınması reaksiyası aşağıdakı kimidir.



Dinitrosellulozani isə aşağıdakı kimi alırlar.



Mono və dinitrosellulozanın spirt-efir qarışığından nitroipək hazırlamaq üçün istehsal edilir. Lakin nitrosellüloza əsasında lif alınması 1930-cu ildə təmamilə dayandırıldı, səbəbi isə onun həddindən artıq baha başa gəlməsi, nitrosellülozanın tez alışır yanması və partlayış təhlükəsinin olması idi. Həmçinin ondan hazırlanan geyimlər tez dağılırdı.

9.5.2. Mis – ammonyak lifi.

Sellülozanın mis-2oksidin ammonyaklı məhlulunda yaxşı həll olmasına əsaslanaraq 1891-ci ildən etibarən ikinci növ süni ipək yəni mis-ammonyak lifi almağa başlamışlar. Bu prosesdə alınan liflər təbii ipək liflərindən 2-3 dəfə nazik olur.

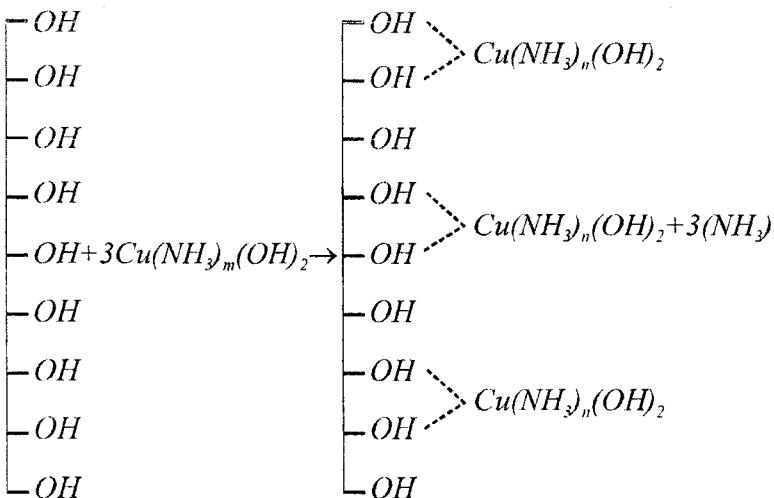
Mis-ammonyak lifinin alınması 3 mərhələdən ibarətdir.

1. Lif alınan məhlulun hazırlanması.
2. Lifin hissələrə bölünməsi.
3. Lifin müəyyən formaya salınması.

Mis-ammonyak lifi aşağıdakı sxem üzrə alınır. Sellüloza mis-hidroksidlə və ya əsası mis duzu ilə ammonyakin qatı sulu məhlulunun iştirakı ilə qarışdırılır. Alınmış özlü məhlul filtreldən keçirilir, havası çıxarılır və məhlul lifin hazırlanmasına göndərilir. Lifin alınması üçün iki vannadan istifadə edilir. Birinci vannada alınmış məhlulu qurutmaq üçün sudan istifadə edilir. Alınan lif ikinci vannada 2-3%-li sulfat turşusu işlənir, daha sonra bir də yuyulur və axırda qurudulur.

Mis-ammonyak lifi almaq üçün əsasən pambıq və ağac sellülozasından istifadə edilir. Bunun üçün nəmliyi 50-100% arasında olan sellülozadan istifadə olunur. mis-2-hidroksid almaq üçün əsasən göydaş məhlulundan istifadə edilir. Mis-ammonyak lifi almaq üçün istifadə olunan ammonyak 25-28%-li olur.

Sellülozanın $Cu(NH_3)_m(OH)_2$ -lə qarşılıqlı təsir reaksiyasını aşağıdakı kimi yazmaq olar.



Sellülozanın mis-ammonya məhlulunda həllolması zamanı oksidləşmə və destruksiya prosesi baş verə bilər. Bu proseslər temperaturun artması ilə daha da sürətlənir. Prosesi dayandırmaq üçün sistemə reduksiya edicilər əlavə edilir. Onlar sellüozaya nisbətən havanın oksigeni ilə tez qarşılıqlı təsirdə olurlar.

Məhlulun hazırlanması üçün aşağıdakı göstəricilər olmalıdır.

1. Sellüozanın həllolma müddəti.
2. Temperatur.
3. Komponentlərin nisbəti ($Cu, NH_3, sellüzoza$).
4. Əlavələrin miqdarı və təsir mexanizmi.

Mis-ammonya əyrici məhlulu emal olunduqdan sonra tərkibi formalara düşdükçə dəyişir. Bu üsul ilə lif alındıqda daha özlü məhluldan istifadə edilir ki, bu da sellüozanın qatılığının və polimerləşmə dərəcəsinin artmasına səbəb

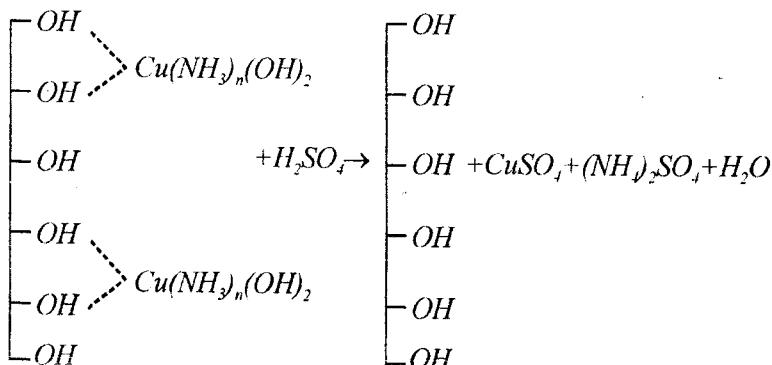
olur. Mis-ammonyaq lif alınan məhlulun tərkibi və xassələri aşağıdakı cədvəl 9.2-də verilmişdir.

Cədvəl 9.2.

Məhlulun tərkibi və xassələri.

Lisin növü	Məhlulun tərkibi %			Polimerləşmə dərəcəsi	Məhlulun özüllüyü (san.)
	Sellüloza	Mis metallik	Ammonyaq		
Toxucu sapi	7-8	2,8-3,2	6	450-500	400-800
Şpatel lifi	10-12	4-5	6-7	400-500	500-1000

Mis – ammonyaq lifləri yaş halda müəyyən formaya salınır. Bunun üçün birvannalı və ikivannalı üsullardan istifadə edilir. Birvannalı üsulla lif alınan məhlul birbaşa sulfat turşusu məhlulu ilə qarışdırılır, bu zaman sellüloza regenerasiyaya uğrayır, həm də ammonyaq neytrallaşdırılır.



Hal-hazırda bu üsulla lifin formaya salınmasından istifadə olunur, çünki bu halda lifin möhkəmliyi və uzanma qabiliyyəti aşağı düşür, ona görə də ikivannalı üsuldan istifadə edilir. Birinci vannada sellüloza məhlulu su üsulu ilə

çökdürülür, ikinci vannada isə bu birləşmə duru sulfat turşusu məhlulu ilə parçalanır.

Mis-ammonyaq lifinin hissələrə bölünməsi üçün aşağıdakılardır olmalıdır.

- turşu və duzların ayrılması;
- misin təmamilə təmizlənməsi;
- lifin qurudulması.

Mis – ammonyaq toxucu sapının və şpatel lifinin alınması zamanı texnik prosesdə ayrılan misin təxmini miqdarı aşağıdakı 9.3-cü cədvəldə verilmişdir.

Cədvəl 9.3.

Prosesdə ayrılan misin miqdari.

Vanna	Məhlulda misin qatılığı q/l	Hansı birləşmə halində ayrıılır	Misin miqdari	
			kq	%
Toxucu sapları				
Çökdürücü				
1-ci su	0,2	$Cu(OH)_2$	80-120	20-30
2-ci turşu	12-15	$CuSO_4$	240-280	60-70
Ayrılan (turşu)	6-7	$CuSO_4$	20-30	5-7
Tullantı	-	$Cu(NH_3)_n(OH)_2$ $CuSO_4$	20-30	5-7
Şpatel lifi				
Çökdürücü				
1-ci su	0,2-0,3	$Cu(OH)_2$	100-110	30-35
2-ci turşu				
Ayrılan (turşu)	15-20	$CuSO_4$	175-210	50-60
Tullantı	-	$CuSO_4$ $Cu(NH_3)_2(OH)_2$	20-30	5-10

Mislə bərabər ammonyakın tam aradan çıxarılması müəyyən qədər çətinlik törədir. Ona görə də əsasən 70-80% ümumi sərf olunan ammonyak regenerasiyaya uğrayır.

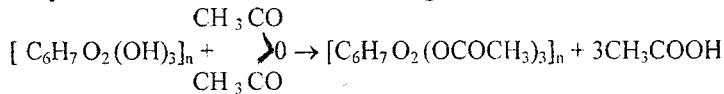
Mis-ammoniyak lifi əsasında yüksək keyfiyyətli ince toxuma corablar, alt paltarları və s. məmulatlar hazırlanır. Hətta texnika üçün bu lifdən yüksək möhkəmliyə malik kord parçaları hazırlanır. Bu liflər Almaniyada, «Kupreza», «Kuprema»; ABŞ və Belçikada «**bemberq**», Yaponiyada «**bemşika**» adları altında buraxılır.

9.5.3. Asetat lifi.

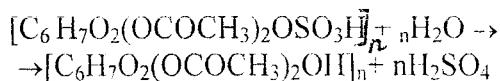
Süni liflərin geniş yayılmış növlərindən biri asetet lifidir. Burada xammal mənbəyi kimi yenə də pambıq-sellüloza, sirkə anhidridi və ya sirkə turşusu, eləcə də həllədici kimi aseton götürülür.

Kimyaçılar sellüozanı sirkə turşusu ilə işləyib yeni növ lif almışlar. Bu lifə asetoselluoza (asetat) adı verilmişdir. Asetat lifini almaq üçün əsas xammal olaraq asetat-sellüloza (asetilsellüloza) götürülür.

Asetilsellubzanı almaq üçün sellüozaya sirkə turşusu yox, sirkə anhidridi ilə təsir göstərmək lazımdır.



Burada katalizator olaraq sulfat və ya xlorid turşusu götürülür. Asetillaşmədə temperatur $40 - 45^\circ C$ - dən yuxarı olmalıdır. Katalizatorun təsiri ilə sellüozanın sulfat efiri əmələ gəlir ki, o da suyun təsiri ilə parçalanır.



Ayrılan sulfat turşusu yuyulmaqla çıkarılır. Asetat toxucu saplarının alınması için asetisellüozanın göstəriciləri aşağıdakı cədvəl 9.4-də verilmişdir.

Cədvəl 9.4.

Polimerleşmə dərəcəsi	300-400
Xüsusi özlülük	0,5-0,6
Efirləşmə dərəcəsi	240-260
Asetil adədi	53,5-55,5
Şəffaflıq	15
Temperatura davamlılıq	206-210
Turşuluq	0,03

Asetat liflərin alınması da aşağıdakı mərhələlərdən ibarətdir.

- a) lif alınan məhlulun hazırlanması;
- b) müəyyən formaya salınması;
- c) lifin hissələrə bölünməsi.

Lif alınan məhlulu hazırlamaq üçün asetilsellüozanın üzvi həllədicilərdə qatı məhlulunu götürürər. Triasetilsellüozanı həll etmək üçün həllədici olaraq metilenxlorid və ya metilenxlorid-spirit qarışığı (95:5) götürürül. Diasetilsellüozanı həll etmək üçün isə asetonun spirtdə (85:15) və ya asetonun su ilə (95:5) qarışığı götürürül.

Lif alınan məhsulun tərkibi formaya salınan şəraitdən asılıdır. Yeni üsulla formaya salma zamanı aşağı özlülü məhlul götürürlər.

Asetat lifinin formaya salınması üçün lazım olan lif, alınan məhlulun tərkibi aşağıda cədvəl 9.5-də verilmişdir.

Məhlulun tərkibi

Polimer	Həlledici	Formaya salınma üsulu	Sellülozanın qatılığı, %	Məhlulun özlülüyü, san.
Triasetilsellüzoza	Metilenxlorid+ +spirt	Quru	18-20	300-500
		Yaş	7-10	60-80
Diasetilsellüzoza	Aseton+spirt	Quru	22-25	400-800
	Aseton+su	Quru	22-25	400-800

Lif alınan məhlul davamlı olur, hətta uzun vaxt saxlaşdırıqda belə məhlulun tərkibi və fiziki-kimyəvi xassələri dəyişmir. Son vaxtlar müəyyən edilmişdir ki, temperatur $50\text{-}60^{\circ}\text{C}$ qaldırıqda asetilsellüozanın həllolması sürətlənir.

Həlledicinin üzərinə 1000-1300 kq asetilsellüolaz əlavə edilir ki, bu zaman lif alınan məhlulun həcmi 4000-6000 l-ə çatır, həllolma müddəti isə 8-12 saat olur. Prosesi sürətləndirmək üçün asetilsellüozanı xırdalamaq lazımdır, həm də fırlatma sürətləndirdikdə onda həllolmanı 6-8 saata qədər aşağı salmaq olar. Sonra temperaturu $40\text{-}45^{\circ}\text{C}$ -yə qaldırmaqla məhlulu filtrdən keçirirlər. Bu zaman məhlulun özlülüyü 3-4 dəfə aşağı düşür. Lif alınan məhlulun filtrdən süzülmə sürəti saatda $15\text{-}30 \text{ l/m}^2\text{-s}$ bərabər olur.

Lifin formaya salınmasında həm triasetilsellüozadan, həm də diasetilsellüozadan istifadə edilir. Bu zaman heç bir kimyəvi proses baş vermir. Asetat lifləri quru və yaş üsulu ilə məhluldan formaya salınır. Formaya salınma zamanı termini destruksiyanın və parçalanmanın qarşısını almaq üçün asetilsellüzoza toz halında olmalıdır və polimerdə sirkə

turşusunun qalığı tam aradan çıkarılmalıdır. Bu şeraitdə lifin formaya salınması ərintidə aparılır, temperatur 290-300°C olur. Triasetat liflərini termiki emaldan sonra xassələri aşağıdakı cədvəl 9.6-da göstərilmişdir.

Cədvəl 9.6.

Quru halda mexaniki möhkəmliyi	11-12 q/km	
Yaş halda mexaniki möhkəmliyi	9-10 q/km	
Uzanması	Quru halda	25%
	Yaş halda	38%
Sıxılıq	1,28 q/sm ³	
Temperaturadavamlılıq	290°C	
Nəmlik	3,2%	

Şpatel asetat lifləri almaq üçün aşağıdakı məhlullardan və üsuldan istifadə edilməlidir.

1. Triasetilsellüloza asetilləşmə qarşığında yaş üsulu ilə;
2. Triasetilsellüloza metilenxloriddə yaş üsulu ilə;
3. Diasetilsellüloza asetonda quru üsulla.

Göstərilən üsulların həm üstün, həm də çatışmayan cəhətləri vardır.

Triasetilsellülozanın metilenxloriddə məhlulunun yaş üsulu ilə formaya salınması son zamanlarda sənayedə tətbiq edilir. ABŞ-da bu üsul ilə buraxılan şpatel lifləri «arnel», «arnel-60» adlanır. Aşağıda cədvəl 9.7-də həmin şpatel liflərinin viskoz lifi ilə müqayisəsi verilmişdir.

Liflərin fiziki-mexaniki xassələri

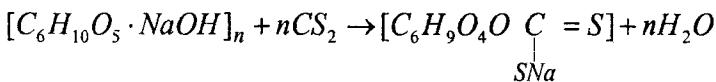
Göstəricilər		Liflər		
		Arnel-60	Arnel	Viskoz
Möhkəmlik	Quru	19,0	10,8	24,0
	Yaş	13,5	7,2	12,6
Uzanma	Quru	25,0	34,0	21,0
	Yaş	35,0	45,0	24,0
Elastiklik modulu kqs/mm ²	Quru	570	330	500
	Yaş	330	150	40

Cədvəl 9.7-dən göründüyü kimi arnel-60 lifləri möhkəmliyinə görə hər iki üsulla arnel liflərinin möhkəmliyindən çox yaxındır. Yaş üsulla isə möhkəmliyi viskoz lifi ilə müqayisədə çox yüksəkdir. Asetat lifi müxtəlif rənglərə yaxşı boyanır, çox gec solur, suyun təsirinə davamlıdır və ondan hazırlanan məmulatlar ultrabənövşəyi şüanı yaxşı buraxır. Asetat lifləri nazik, yumşaq, elastikdir və xoşağelən xarici görünüşü vardır. Asetat lifindən hörülmüş və qalınlığı 2 sm olan kəndirlə 30 ton ağırlığında vaqonu qaldırmaq mümkün olur. Ondan müxtəlif növ parçaların hazırlanmasında, trikotaj istehsalında, təbii yunu əvəz edən yüksək keyfiyyətli mahud istehsalında və texniki məqsədlər üçün işlədir. Süni liflərin 15%-ə qədərini asetat lifi təşkil edir. ABŞ-da «arnel», İngiltərədə «seraset», Almaniyada «aset» adlar altında buraxılır. Bu lifin sapralı barama ipəyi saplarının 6-8 dəfə nazik olub və möhkəmlikdə də ondan üstündür.

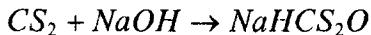
9.5.4. Viskoz lifi.

Süni liflər içərisində ən çox işlənən viskoz lifidir. Bunu istehsal etmək üçün daha ucuz sellüloza mənbəyi olan ağacdan istifadə edilir. Bu lif üçün əsas xammal küknar ağacıdır. Çünkü onun tərkibində (o cümlədən samanda, qamışda) sellülozanın miqdarı 50%-ə qədərdir. Viskoz lifinin istehsalı üçün oduncaq nadir hallarda isə pambıq selülozası istifadə olunur. 1903-1906-cı illərdə sənaye miqyasında viskoz lifi alınmışdır. Belə ki, dahi rus alimi D.Y.Mendeleyev qələvili sellüloza ilə CS_2 arasında gedən reaksiyaya əsaslanan viskoz liflərinin böyük gələcəyini göstərmişdir.

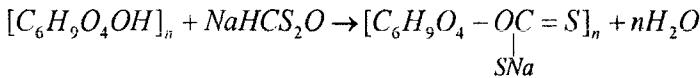
Ksantoqenat sellülozanın alınması reaksiyası aşağıdakı kimidir:



Burada əvvəlcə alarıq məhsul olaraq ditiokarbon turşusunun turş natrium duzu alınır:



Alınan birləşmə isə sellüloza ilə qarşılıqlı təsirdə ksantoqenat sellüloza əmələ gətirir.

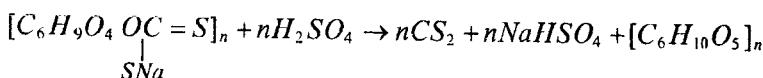


Aşağıda cədvəl 9.8-də 1t viskoz lifi almaq üçün lazımlı olan materialların miqdarı verilmişdir.

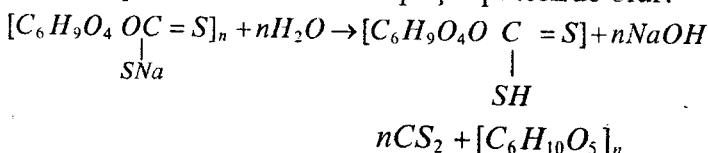
Materialların miqdari

		Məhsulun növü	
		Toxucu sapı	Şpatel lifi
Sellüloza	t	1,011-1,026	1,020-0,990
$NaOH$	t	0,817-0,830	0,850-0,880
CS_2	t	0,305-0,256	0,171-0,176
Sulfat turşusu	t	1,207-1,344	1,1-1,13
H_2O m ³		1,0	0,60

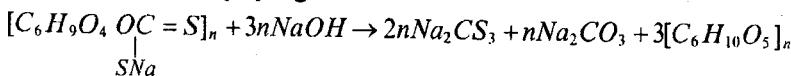
Ksantoqenat sellüloza turşulara qarşı davamlı deyildir. Mineral turşuların təsiri ilə parçalanırlar. Bu zaman hidrosellüloza alınır.



Ksantoqenat sellüloza su ilə qarşılıqlı təsirdə olur:



Ksantoqenat sellüloza, sellülozanın başqa efirləri kimi qələvilərlə reaksiyaya girir.



Sellülozanın efirləşmə dərəcəsindən ksantoqenatin tərkibindəki Na və S -ün miqdarı asılıdır. Həmin asılılıq aşağıdakı cədvəldə verilmişdir.

Cədvəl 9.9.

Na və S -ün miqdari.

Efirləşmə dərəcəsi	Na – miqdarı %-la	S-ün miqdarı %-la
100	8,85	24,5
50	5,45	15,3
33	3,94	10,9
25	3,10	8,6

Cədvəl 9.9-dən görünür ki, efirləşmə dərəcəsi artdıqda *Na* və *S*-ün miqdarı da artır. Qələvili sellüozanı 1-1,5 saat ərzində 24-30°C-də efirləşdirmək üçün lazım olan karbosulfidin miqdarı aşağıdakı cədvəl 9.10-da verilmişdir.

Cədvəl 9.10.

CS₂-in miqdari

	İstifadə olunan %-la	Sellulozanın çəkisinə uyğun %-la
Tam	100	34
Ksantoqenatın alınması	65-70	23-24
Tiokarbonatın alınması	25-30	8-9
Sərbəst CS ₂	3-5	1,0-1,5

Ksantoqenat sellüozanın qələvinin duru məhlulunda həll olması bəzi faktorlardan asılıdır. Bunların içərisində xüsusilə efirləşmə dərəcəsi ksantoqenat sellüozanın həllolmasına təsir göstərir. Efirləşmə dərəcəsi artdıqca istifadə olunan həllədicilərin miqdarı da artır.

Aşağıda cədvəl 9.11-də efirləşmə dərəcəsinin ksantoqenat sellüozanın həllolmasına təsiri verilmişdir.

Cədvəl 9.11.

Həllolma göstəricisi

Efirləşmə dərəcəsi	Aseton	Spirt	Su	4%-li <i>NaOH</i>
12	h.o.	h.o.	h.o.	A.h.
25	h.o.	h.o.	A.h.	h.
50	h.o.	h.o.	h.	h.
100	h.o.	A.h.	h.	h.
150	h.	h.	h.	h.
200	h.	h.	h.	h.
300	h.	h.	h.	h.

Şərti işarələr:
h.o. – həll olmur
A.h. – az həll olur
h – həll olur.

Qələvinin qatılığı məhlulda 10%-dən çox olarsa, bu zaman ksantogenat sellülozanın həllolması aşağı düşür və 20-25% olduqda isə ksantogenat həll olmur. Qələvinin qatılığının təsiri ilə ksantogenat makromolekulu formasını dəyişir. Bunu aşağıdakı cədvəl 9.12-dən görmək olar.

Cədvəl 9.12.

Qələvinin faizlə miqdarı

Polimerləşmə dərəcəsi	Molekulun uzunluğu		
	6%-li <i>NaOH</i>	0.2%-li <i>NaOH</i>	Makromolekulun dərtılma forması
790	1440	2280	4070
578	1170	1730	2950
412	916	1230	2160
264	760	870	1350

Müxtəlif tərkibli viskozların alınması üçün lazım olan qələvinin miqdarı isə aşağıdakı 9.13-cü cədvəldə verilmişdir.

Cədvəl 9.13.

Qələvinin miqdarı

Viskozun tərkibi %-lə			Alınan məhsul
Selluloza	Qələvi	Qələvilərin sellülozaya nisbəti	
8,5	6,6	0,78	Toxucu sapi, şpatel lifi
6,5-8	6,7-6,8	0,84-1,05	Kord sapi
8,5	5,5	0,65	Toxucu sapi, şpatel lifi
8,5	5,5	0,65	Sellofan, şpatel lifi
10	6,5	0,65	Toxucu sapi, şpatel lifi

Cədvəl 9.13-dən görünür ki, qələvilərin miqdarı viskozun tərkibindən asılı olaraq 20-40% arasında dəyişir.

Viskozun fiziki-kimyəvi xassələri alınan sapların xassələrinə təsir göstərir. Aşağı ozlu mayelərdən çətin lif alınır. Kord sapları toxucu saplarından fərqli olaraq 80-100% möhkəm olurlar, ancaq uzanmasına görə ondan geri qalırlar. Son zamanlar viskozkord saplarının qırılmaya qarşı möhkəmliyini ABŞ-da təxminən 2 dəfə artırılmışdır. Bundan əlavə bu liflərin işlənməsi demək olar ki 2 dəfə azalmışdır.

Plastikləşdirilmiş vannada plastiki viskoz kord saplarını yüksək dərəcədə dartmaqla alınan sapların möhkəmliyini 6-10 qkm artırırlar. Alınan kord saplarının göstəriciləri aşağıda cədvəl 9.14-də verilmişdir.

Cədvəl 9.14.

Kord saplarının göstəriciləri

Sellülozanın polimerləşmə dərəcəsi	400-500
Quru halda möhkəmliyi qkm	40-50
Uzanma %	10-12
Yaş hada möhkəmliyini itirmək %	25-30
Lisin ölçüsü %	90-95
Lisin sıxlığı % q/sm ³	1,470-1,505

Buradan görünür ki, kord saplarında sellülozanın polimerləşmə dərəcəsi hal-hazırda 400-500-dən yuxarı deyildir. Bu tipli sapların möhkəmliyinin yüksək olmasına baxmayaraq sıxlığı aşağıdır.

Viskoz lifindən müxtəlisf növ parçalar, kürk, süni buxara dəriləri, kord parçaları və digər texniki məmulatlar hazırlanır. İngiltərədə «tenasko», Yaponiyada «süptenasko», İtaliyada «superlen» adları altında buraxılır.

Ən çox istifadə olunan süni liflərin fiziki-mexaniki xassələrinin göstəriciləri aşağıdakı cədvəl 9.15-də verilmişdir.

Cədvəl 9.15.

Süni liflərin xassələrinin göstəriciləri

Liflərin adları	Şpatelin uzunluğu <i>L</i> ω , mm	Xətti sıxlıq q/km	Nəmlik ϖ , %	Nisbi möhkəmlik <i>P_o</i>	Qırılmadan uzanma <i>lp</i> , %	Kondens. nəmlik ϖ , %
Mis-ammonyak	65-90	0,3-0,7	12-14	11-13	27-34	12,5
Triasetat	65	0,3-0,4	4-5	10-12	22-39	4,5
Viskoz	34-120	0,2-0,7	13-14	12-17	15-25	12

9.5.5. Süd lifi.

Zülal maddələrdən alınan liflərdən biri süd lifidir. O, 1930-cu illərdən alınmağa başlamışdır. Zülali maddələrdən alınan liflər xassələrinə görə təbii yuna daha yaxındır.

Sənayedə birinci dəfə sünə zülali lifi ilk dəfə kazeindən alınmışdır. Bəzi ölçülərdə kazein şpatel lifləri alınmağa başlanılmışdır. Ancaq ikinci dünya müharibəsindən sonra bu liflərin istehsali dayandırılmışdır. Kazein liflərinin əsas nöqsan cəhətləri aşağıdakılardır:

1. Kazein almaq üçün yeyinti məhsullarından (süddən) istifadə edirlər.

2. Alınan liflərin mexaniki xassələri aşağı olur.

Ona görə də bu liflərin istehsali azalmışdır. Kazein əsasən südün əsas tərkib hissəsidir və onun tərkibində kalsium-duzları şəklində olur. Südün tərkibində kazeinin miqdarı 3-4% olur.

Kazein quruluşuna görə yuna bənzəyir ancaq tərkibində yuna nisbətən sistenin miqdarı az olur. Süddən kazeini almaq üçün ona turşularla (HCl , CH_3COOH) təsir edirlər.

Kazein aşağıdakı tələbləri ödəməlidir:

- a) Qələvinin duru məhlulunda tam həll olmalıdır.
- b) Tərkibində mineral maddələr az saxlamalıdır.

Aşağıda kazein liflərinin alınması üçün lazım olan parametrlər göstərilmişdir. lif alınan məhlulun tərkibində 16-20% kazein, 0,5-1,0% $NaOH$ və ya NH_3 olur. Əvvəlcə belə tərkibli məhlulu filtrdən keçirirlər. Sonra çökdürmək üçün müxtəlif tərkibli çökdürүү vannalardan istifadə edilir. Məsələn, tərkibi 10% H_2SO_4 -dən və 20-22% Na_2SO_4 -dən ibarət vanna götürülür. Formaya salma temperaturu 20-25°C olur. Sonra aşılama prosesi aparılır və

dartma prosesindən istifadə edilir. Quru halda kazein liflərinin möhkəmliyi 9-10 qkm, uzanması isə 60% olur. Bu lifdən hazırlanmış parça yuna bənzəyir. Yandıqda yun kimi muçurlanır, bədəni isti saxlayır, yumşaq və parlaq olub, ucuz başa gəlir, möhkəmlikdə isə yundan geri qalır.

Bu nöqsanları aradan qaldırmaq üçün kazein liflərini yun və ya təbii ipək lifləri ilə qarışdırıb toxumağı üstün tuturlar. Elmi surətdə müəyyən edilmişdir ki, 1000 litr süddən 10 qoyunun illik yununa bərabər kazein yunu almaq mümkündür.

9.5.6. Soya və noxud lifi.

Süni yunu almaq üçün ucuz xammal mənbələrindən biri də zülal tərkibli bitkilərdir. Buna soya və noxudu misal göstərmək olar. Soyadan və noxuddan yun almaq üçün onlar narın un halına salınır, bunun üçün soya və noxud üyüdülür, sonra duru sirkə turşusu ilə isladılaraq bir müddət qələvi məhlulu ilə qarışdırılır və 5-10 saat saxlandıqdan sonra szüzülür, nişasta və sellülozadan ayrılır. Məhluldan olan zülal sirkə turşusu ilə çökdürülür, yağıdan təmizlənib formalinlə emal edilir və sonra kazein lifi alınması üsulu ilə lifə çevrilir. Qeyd etmək lazımdır ki, 100 kq soyadan 100 metr süni parça almaq olar.

9.5.7. Zein lifləri.

Sənyaedə zein lifləri də 1948-1949-cu illərdə az buraxılmağa başlamışdır. Zein qarğıdalı dənində 3-7%-ə qədər olur. Zülalların içorisində üzvi həllədicilərdə ən yaxşı həll olan maddədir. Zein qarğıdalı unundan izopropil spirtinin köməyi ilə ekstraksiya edilir, sonra isə su ilə çökdürülür.

Alınan zeini qələvinin duru məhlulunda ($pH = 11,3 - 12,7$) həll edirlər. Yeni özlü lif məhlulun üzərinə bir qədər karbomid və formaldehid əlavə edilir (zülalın denaturasiyası üçün). Lif alınan məhlulun tərkibi aşağıdakı cədvəl 9.16-da verilmişdir.

Cədvəl 9.16.

Məhlulun tərkibi %-la.

Zein	1,3
<i>NaOH</i>	0,3-0,4
Formaldehid	0,5
Karbomid	1,5

Lif alınan məhlul 49-72 saat saxlanılır. Bu zaman məhlulun özlülüyü artır. Sonra məhluldan forma alınır. Forma almaq üçün aşağıdakı tərkibdə çökdürücü vanna götürülür.

4,7% H_2SO_4 , 3,1% CH_3COOH , 4,5% $ZnSO_4$ ilə çökdürdükdən sonra çöküntü aşilanmaya uğradılır. Burada isə 10% formaldehid, 5% Na_2So_4 və 1% $(NH_4)_2SO_4$ götürülür və proses 30 dəq. aparılır. Bundan sonra lif 200-300% uzadılır və fomaldehidlə işlənilir ki, möhkəmliyi artsın, çünki onun üzərinə sonra qaynar su tökülür.

Quru halda zein lifinin möhkəmliyi 10-13 qkm, yaş halda isə 4-5 qkm olur. Quru halda lifin uzanması 35-40%, yaş halda isə 50% olur. Süni zülali liflərin aşağıdakı ümumi xassələri vardır.

1. Süni zülali liflərin möhkəmliyi quru halda aşağı olur.
2. Yaş halda zülali liflərin möhkəmliyi kəskin aşağı düşür.

3. Zülali liflerin ən nöqsan cəhətlərindən biri də odur ki, temperatur və qaynar suya davamlılığı aşağıdır.
4. Zülali lifləri yüksək elastiki və istilik izolyasiya xassələrinə malikdirlər.
5. Süni zülal liflərinin sıxlığı aşağı olur.

9.6. Sintetik liflər.

İstənilən xassəli süni lifləri sənayedə almaq həmişə effektli olmur. Lakin istənilən xassəli, yüksək kimyəvi və termiki, yanmaya qarşı davamlı lifləri almaq lazımlı gəlir. Hazırda liflərin 20%-dən çoxunu sintetik liflər təşkil edir.

Sintetik liflər təbii və süni liflərə nisbətən möhkəm və elastikdir. Mikroorqanizmlərin təsirindən parçalanırlar, incə, nazik və bəziləri kimyəvi reagentlərin təsirinə qarşı davamlıdır. Sintetik liflərin istehsalı üçün istifadə edilən xammal liflər təbii qaz, neft və daş kömür emalından alınan məhsullar əsasında alınır.

Sintetik liflər polimerlərin makromolekul zəncirinin tərkibinə əsasən aşağıdakı qrupa bölünürülər.

1. Karbozəncirli liflər. Makromolekul zənciri yalnız karbon atomlarından ibarət olan polimerlərdən alınan liflərə karbozəncirli liflər deyilir.

2. Heterozəncirli liflər. Makromolekul zəncirində karbon atomlarından başqa azot, oksigen və sair kimi elementlər olan polimerlərdən alınan liflərə heterozəncirli liflər deyilir.

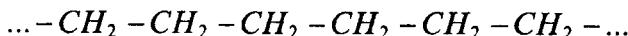
Karbozəncirli liflər.

9.6.1a. Poliolefin lifləri.

Olefin adlanan və tərkibində ikiqat rabitənin olması ilə xarakterizə olunan karbohidrogenlərin polimerləşməsindən alınan polimerlər əsasında sintetik liflər istehsal edilir. Kimyəvi tərkibinə görə bu liflər ən bəsit karbozəncirli liflərdir. Bu baxımdan polietilen və polipropilen əsasında lif almaq daha əlverişlidir.

9.6.1b. Polietilen lifi.

Hal-hazırda aşağı təzyiqli polietilendən sintetik lif istehsalı sənaye miqyasında özünə üstün yer tutmuşdur. Polietilen makromolekulunun xətti quruluşu aşağıdakı kimidir.



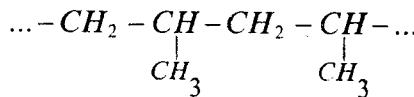
Aşağı təzyiqli polietilendən yüksək fiziki-kimyəvi xassələrə malik liflər alınır. Ancaq yüksək təzyiqli polietilen şaxəli quruluşludur və aşağı fiziki-mexaniki xassələr göstərirlər. Belə liflərin möhkəmliyi 9-13 qkm-dən yüksək olmur. Belə liflərdən istifadə olunma məqsədə uyğun deyildir. Poietilen lifləri aşağı xüsusi çəkiyə malikdir ($0,94-0,96 \text{ q/sm}^3$). Aşağı təzyiq altında alınan polietilendən hazırlanan lifinin qırılma möhkəmliyi 60-70 qkm, yumşalma temperaturu isə 130°S -dir. Bu da başqa üsulla alınan polietilen liflərindən üstün cəhətə malikdir. Ondan suda batmayan kanatların, yelkənlərin, brezent qayıqların və sair hazırlanmasına imkan verir. Yüksək dielektrik xassələrinə görə, onlar yüksək tezlikli qurğularda çox faydalıdır. İstər suda və istərsə də quruda ona heç bir mikroorqanizm təsir etmir.

Aşağı təzyiqli polietilen əsasında istehsal olunan polietilen lifləri ABŞ-da «*marleks-50*», İngiltərədə «*kurlen x-3*», Almaniyada «*trofil*» adları altında buraxılır. Etilen və onun

polimer məhsulu olan polietilen alınması üçün Azərbaycan zəngin xammal ehtiyatına malikdir.

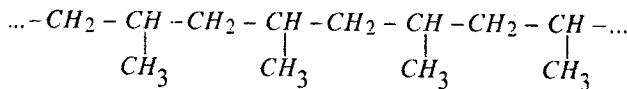
9.6.1c. Polipropilen lifi.

Polipropilen lifini propilendən alırlar. Propilenin polimerleşməsindən alınan polipropilenin xətti quruluşu aşağıdakı kimiidir.

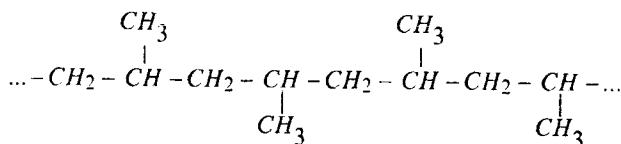


Polipropilen lifinin istehsalı haqqında ilk məlumat 1956-cı ildə alınmışdır. Uzun illər ərzində propilendən yüksək molekul kütləyə malik polimer almaq mümkün olmurdı, ancaq bu məsələni İtaliyan alimi C.Natta həll etdi. Polipropilen metal-üzvi katalizatorlarının $(Al(C_2H_5)_3 + TiCl_4)$ iştirakı ilə fəza müntəzəm quruluşda polimerlərinin alınması aşağıda qeyd edilir. C.Natta polimerin müxtəlif fəza quruluşunu izotaktik, sindiotaktik və ataktik adlandırmışdır.

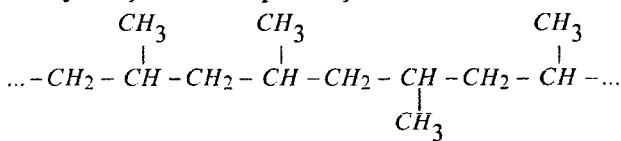
1. Bütün metil qruplarının hamısı polimerin makromolekul zəncirinin yalnız bir tərəfində yerləşirsə belə qurulus *izotaktik* adlanır.



2. Metil qrupları polimerin makromolekul zəncirinin hər iki tərəfindən müxtəlif quruluşda düzülürsə belə qurulus *sindiotaktik* adlanır.



3. Metil qrupları makromolekul zəncirində nizamsız vəziyyətdə yerləşirse belə quruluş **ataktik** adlanır.



İzotaktik və sindiotaktik formalar fəza-müntəzəm quruluşlar adlanırlar. Fəza-müntəzəm quruluşda olan polipropilen liflərinin alınması son zamanlar böyük əhəmiyyət kəsb edir. Bu onunla izah edilir ki, propilen monomeri asan əldə edilir və davamlıdır, bir də polipropilen yüksək ərimə temperaturuna malikdir. Orta molekul kütləsi 80000-250000 intervalında olan polipropilendən əsasən liflər alınır. Bundan yuxarı olduqda lifin emalı çətinləşir. Orta molekul kütləsindən asılı olaraq polipropilenin mexaniki xassələri aşağıdakı cədvəl 9.17-də verilmişdir.

Cədvəl 9.17.

Polipropilenin mexaniki xassələri

Molekul kütləsi	Möhkəmliyi qkm	Uzanma
200000	62,7	26
118000	56	27
78000	51,0	27

Polipropilen lifləri yüksək xassələrə malikdir. Aşağıda cədvəl 9.18-də polipropilen liflərinin vacib xassələri göstərilmişdir.

Cədvəl 9.18.

Polipropilenin əsas xassələri

Polipropilen	Möhkəmliyi qkm	Uzanma %	Elastiklik %	Sıxlıq q/sm ³	Yumşalma temperaturu °C
Quru	60-80	12-15	95	0,90	149
Yaş	60-80	12-15	96	0,91	154

Göründüyü kimi polipropilen lifləri yüksək mexaniki xassələrə, elastikliyə və mikroorqanizmlərin təsirinə davamlıdır. Sıxlığı isə aşağıdır. Bu xassələrinə görə də geniş istifadə edilir.

Polietilendən və polipropilendən alınan liflərin müqayisəli göstəriciləri aşağıdakı cədvəl 9.19-da verilmişdir.

Cədvəl 9.19.

Poliolefin liflərinin müqayisəli xassələri

Polimer	Sıxlıq q/sm ³	Möhkəmlik qkm	Uzanma %	Yumşalma temperaturu °C
Polipropilen	0,90-0,91	50-65	15-25	149-151
Polietilen				
a) aşağı molekul kütləsi	0,92	9-13	45-50	85-86
b) orta molekul kütləsi	0,92	18-21	25-30	104-110
v) xətti aşağı təzyiqli	0,93-0,96	60-70	10-20	127-132

Cədvəldən görünür ki, polipropilen lifləri yüksək yumşalma temperaturuna malikdir, ancaq sıxlığı xətti quruluşlu polietilen liflərindən aşağıdır. Mexaniki xassələrinə görə demək olar ki, hər iki poliolefin liflərinin göstəriciləri eynidir.

Polipropilen lifinin möhkəmliyi kapron və naylon liflərinin möhkəmliyinə yaxındır. Onun tətbiq sahəsi genişdir. Buna səbəb onun yüngül olması, yaxşı dielektrik xassəsinə və kimyəvi reagentlərə qarşı davamlı olmasıdır. Lakin minus 15-20°C temperaturda o kövrək hala keçir.

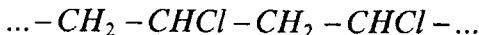
Elmin son nailiyyətləri əsasında məsaməli polipropilen lifləri almaq mümkün olmuşdur. Bunlardan havanı yaxşı keçirən parçalar hazırlanır. Polipropilen lifləri ABŞ-da “*velon*”, “*prolen*”, İngiltərədə “*astron*”, İsveçrədə “*moplen*”, Almaniyada “*vestolen*” firma adları altında buraxılır.

Son illərdə etilen və propilenin birləşməsindən alınan liflər böyük maraq kəsb etmişdir. Götürülən başlanğıc maddələrin nisbətini dəyişməklə arzu olunan xassəli lifi istehsal etmək mümkündür.

9.6.2. Polivinilxlorid lifləri.

Polivinilxlorid lifləri ilk dəfə 1930-cu ildə Xubert tərəfindən alınmışdır. Ancaq o üsulla alınan polivinilxlorid lifləri iqtisadi cəhətcə əlverişli olmamışdır. Sonralar 1941-ci ildə Fransada *Qrabe* tərəfindən yeni üsul təklif edilmişdir. 1951-ci ildən isə polivinilxlorid lifləri sənayedə “*rovid*” adı ilə buraxılır. Yaponiyada isə belə liflər “*teviron*” adı ilə buraxılır.

Sənayedə polivinilxlorid vinilxloridin emulsiyada polimerləşməsindən alınır. Polivinilxloridin xətti quruluşu belədir.



Polivinilxlorid liflərinin əsas üstün cəhətləri aşağıdakılardır.

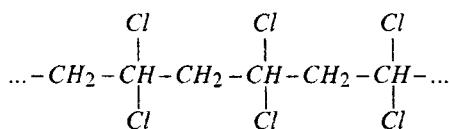
1. Yüksək davamlılıq
2. Yanmırlar və alışmırlar
3. İstilik keçirmə qabiliyyəti aşağıdır
4. Yüksək elektrikizolyator xassəsinə malikdir

5. Yüksek ışık şüalarına davamlılıq göstərirlər
Polivinilxlorid liflərinin nöqsan cəhətləri aşağıdakılardır.

1. Temperaturadavamlılığı aşağıdır.
2. Lif suda şısmə vermədiyi üçün çətin rənglənir.

Polivinilxlorid lifi müxtəlif kimyəvi reagentlərin təsirinə və işığa qarşı davamlıdır, yanmır, alovlanmır, istilik keçirməsi aşağıdır, yuylmada davamlıdır, temperatura qarşı davamlılığı yaxşıdır və s. Bu lif texniki məqsədlər üçün işlədirilir və son vaxtlar möşətdə də müxtəlif məmulatların alınmasında tətbiq edilir.

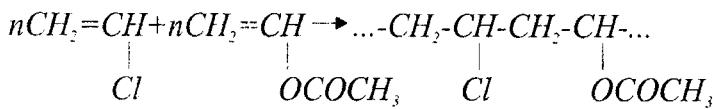
Qeyd etmək lazımdır ki, saf halda polivinilxloriddən lif almaq nisbətən çətindir. Lif şəkilli formasını əldə etmək üçün polivinilxlorid polimeri əlavə olaraq xlor ilə emal olunur. Alınan polimer *perxlorvinil (xlorin)* adını daşıyır. Bu da onun texniki əhəmiyyətli xassələrini müəyyənləşdirir. Belə xlorlaşdırılmış polimerdən xlorin lifi istehsal edilir. Belə polimerlərdə xlorun miqdarı 63-65% olur.



Xlorin lifinin formallaşması sayəsində həm yaş və həm də quru üsullarla ipək və spatel lifləri istehsal edilir. Xlorin lifinin möhkəmliyi 13-15 qkm, uzanması isə 30-40 faizdir, yaş halda da həmin xassələrini saxlayır. Xlorin lifi turşu və qələvilərin təsirinə davamlıdır, 90-100%-də deformasiyaya uğrayır ki, bu da onun temperaturadavamlılığının aşağı olmasını göstərir. Bu lif yüksək dərəcədə cörəyanlaşır. Xlorindən süzgəc parçaları, xalçalar, antikorroziyanın qarşısını almaq üçün örtükler, xüsusi müdafiədici paltarlar və sair istehsal edilir. Xlorindən təbabətdə işlədilən alt

paltarları hazırlanır ki, o da müxtəlif xəstəlikləri müalicə edir. Belə liflər dəriyə sürtüldükdə liflərlə paltarda elektron yükleri əmələ gəlir. Xəstə adam fasiləsiz olaraq zəif elektrik yüklerinin təsiri altında olur.

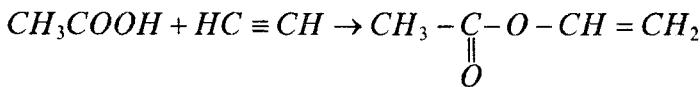
Vinilxloridin vinilasetat, vinildenxlorid və akrilonitril ilə birgəpolimerləşməsindən alınan birgəpolimerlərdən lif istehsalında geniş tətbiq edilir. Vinilxloridlə vinil asetatın birgəpolimerləşməsi aşağıdakı reaksiya üzrə gedir.



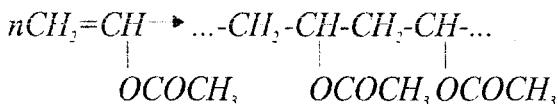
Vinilxloridlə vinilasetatın birgəpolimerləşməsindən alınan lif «*vinilon*» adlanır. Onun qırılma möhkəmliyi 30 qkm, uzanması 15-18 faiz, yumşalma temperaturu isə 65°C-dir. Bu lif texniki məqsədlər üçün işlədirilir.

9.6.3. Polivinilspirti lifləri.

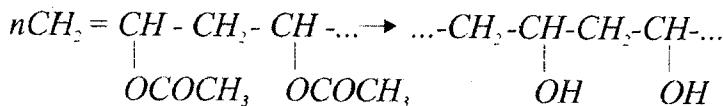
Sintetik liflərin içərisində polivinilspirtindən alınan liflər xüsusi yer tutur. Belə lifləri almaq üçün xammal kimi istifadə olunan vinilasetat asan alınır.



Vinilasetatdan isə polivinilasetatın alınmasında istifadə olunur.



Alınan polivinilasetati sabunlaşdırmaqla polivinilspirtinə çevirirlər.



Polivinilspirti xətti quruluşa malik olub, suda həll olur. Hal-hazırda müxtəlif polivinilspirti lifləri alırlar. bunların içərisində yüksək möhkəmliyə malik olan «*vinob*» *Sf* və fəza-müntəzəm quruluşlu vinolu *FO* göstərmək olar. Onların alınma şəraiti və xassələri aşağıdakı 9.20-ci cədvəldə verilmişdir.

Cədvəl 9.20.

Liflərin xassələri

Alınma üsulu və göstəriciləri	Liflər	
	Vinol	Vinol
Sintez metodu	Radikal	İon
Polimerin struktur quruluşu	Qeyri-münt.	Fəza-münt.
Polimerin sıxlığı, q/sm ³	1,26-1,27	1,32-1,34
Möhkəmlik, qkm	50-54	60-90
Elastiklik modulu, qs/denye	30	100

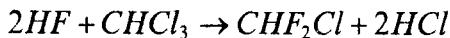
Bu xassələrindən görünür ki, belə liflər hidrofil xassəlidirlər. Suda həll olması onun tətbiqini xeyli məhdudlaşdırır. Bu lif tibbdə, texnikada, məişətdə və xüsusi sahələrdə işlədilir. Suda həll olmayan lif istehsal etmək üçün polivinilspirti formaldehidlə kimyəvi işlənir. Bu üsulla alınan lif yuyulma zamanı yüksək möhkəmlik xassəsi göstərir, elastikliyi, hiqroskopikliyi və xüsusi çəkisinin yüngül olması ilə fərqlənir.

Suda həll olmayan lifdən qırılma möhkəmliyi 35-40 qkm olan şpatel lifi, texniki məmulat hazırlığında qırılma möhkəmliyi 55-65 qkm olan lif və hətta son vaxtlar qırılma möhkəmliyi 80-110 qkm olan material istehal edilir. Onlardan xüsusi süzgəc parçaları, balıq toru, məişətdə alt və üst palтарları, kord parçaları, kisə, kimyəvi maddələrin təsirinə davamlı məmulatlar və başqa materillar hazırlanır. Bu liflər Rusiyada «*xinol*», Yaponiyada «*vinilon*», «*kuralon*» və başqa adlar altında buraxılır.

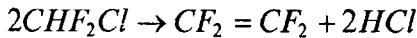
9.6.4. Flüorlu liflər.

Tərkibində flüor olan polimerlər son zamanlar lif istehsalında geniş tətbiq edilir. Flüorlu liflər politetraflüoretilen və tərkibində flüor olan başqa polimerlərdən istehsal edilir. Politetraflüoretilen tetraflüoretilenin polimerleşməsindən alınır. Bu polimer ərimir və heç bir həlledicidə həll olmur. Ondan «*teflon*» lifi adı altında xüsusi ərimə texnologiyasında istifadə edilir.

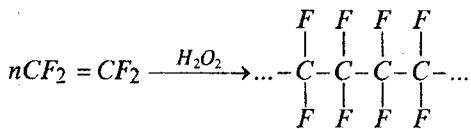
Teflon lifini almaq üçün əsas monomer olaraq politetraflüoretilen götürülür. Bu monomeri sənayedə aşağıdakı kimi alırlar.



Alınmış diflüorxlormetan 700°C -də pirolizə uğradılır.



Tetraflüoretilenin polimerleşməsi peroksidlərin iştirakı ilə $70-80^{\circ}\text{C}$ -də və 40-100 atmosferdə aparılır. Alınmış polimer xətti quruluşdadır.



Teflon lifinin göstəriciləri aşağıdakı cədvəldə göstərilmişdir.

Cədvəl 9.21.

Teflon lifinin fiziki-mexaniki göstəriciləri

Polimer	Sıxlığı q/sm ³	Möhkəm- liyi qkm	Uzanması %	t-a davam. 0°C	Elastiklik modulu qs/denye
Teflon	2,2	12-16	13-15	250	16

İstiliyə davamlılıq bu liflərdə yüksək deyildir. Temperaturu artırıldığda bu liflərin mexaniki xassələrinin aşağı düşməsini cədvəl 9.22-dən görmək olar.

Cədvəl 9.22.

Mexaniki xassəsinin dəyişməsi

	Temperatur °C		
	20	150	200
Möhkəmlik, qkm	14,5	3,6	2,7
Uzanma%	13	7,8	7

Liflərin xassələrini müqayisə etdikdə görünür ki, teflon liflərindən çox yerlərdə istifadə etmək olar. Xüsusən başqa sintetik liflərdən 250°C-dən yuxarı istifadə etmək mümkün olmadığı halda bu liflərdən istifadə etmək olar.

Mineral və üzvi turşuların, qələvilərin və oksidləşdiricilərin təsirinə qarşı davamlıdır. Təbii və kimyəvi liflər içərisində böyük xüsusi çəkiyə və hiqroskopikliyə malik olması onun nöqsan cəhətlərindəndir. Xüsusi çəkisinin böyük olması lifin möhkəmliyini azaldır. Bu lifdən xüsusi süzgəc

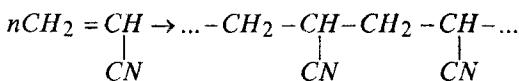
parçaları klapan, diafraqmalar, elektrik izolyasiya lentləri, sarqları və başqa qiymətli materiallar hazırlanır.

Vinilflüoridin başqa monomerlərlə birgə polimerləşmə-sindən alınan polimerlərdən «*flüorlon*» adlı lif istehsal edilir. Bu lif karbozəncirli liflərdən fərqli olaraq 300-400 faiz dərtılın bilir. Daha sonra dərtılma 120-130°C temperaturda aparılır və ümumi uzanma 1000-2000 faizə çatdırıla bilər. Bu lifin elastikliyi yalnız poliamid liflərin elastikliyindən azdır. İstiliyədavamlılığına görə teflondan xeyli aşağı keyfiyyətli olub, yalnız 120-130°C temperatura qədər davam gətirirlər. Kimyəvi reagentlərin təsirinə teflon kimi davamlıdır. Yüksək möhkəmliyə malik olub qırılma möhkəmliyi 50-60 qkm-dir.

Flüorlondan xüsusi süzgəc parçaları, iş paltarları, sap və başqa texniki məmulatlar hazırlanır.

9.6.5. Poliakrilonitril lifləri.

Poliakrilonitril lifi karbozəncirli liflərin içərisində sənayedə ən çox istehsal olunan lifdir. Bu liflər akrilonitrilin polimerindən və birgəpolimerindən alınır. Poliakrilonitril aşağıdakı sxem üzrə alınır.



Polikrilonitril lifləri yüksək möhkəmliyə malikidir. Dərtildiğdən sonra belə liflərin möhkəmliyi 35-40 qkm olur. Yaş halda belə liflərin hiqroskopikliyi olmadığına görə çökisi demək olar ki, dəyişmir, elastikliyi də aşağıdır. Quru halda liflərin uzanması 16-22% olur. Yaş halda isə uzanma dəyişmir. Poliakrilonitril liflərinin elastiklik modulu poliefirlədən çox aşağıdır. Poliakrilonitril liflərinin termiki davamlılığı yüksəkdir. Bu 180-200°C-yə çatır. «*Nitron*» liflərinin möhkəmliyinin və uzanmasının uzun vaxt qızdır-

dıqdan sonra (200°C) dəyişməsi aşağıdakı cədvəl 9.23-də göstərilmişdir.

Cədvəl 9.23.

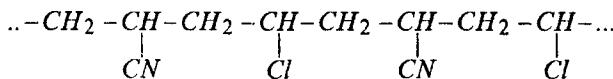
Nitron lifinin xassələri

Emal şəraiti	Möhkəmliyi, qkm		Uzanması, %	
	Quru	Yaş	Quru	Yaş
Qızdırılmamış	30,6	30,5	15,7	17
Havada qızdır.	17,5	16,2	7,3	9,2
Azotda qızdır.	26,0	25,6	12,9	13,7

Cədvəldən görünür ki, 200°C-də qızdırıldıqda belə liflərin destruksiyaya uğraması və möhkəmliyinin aşağı düşməsi demək olar ki, çox cüzdidir. Qiymətli xassələrindən istifadə edərək poliakrilonitril liflərindən müxtəlif sahələrdə istifdə edilir.

Nitron lifi yüksək fiziki-mexaniki xassələrə malikdir. Nitron yundan möhkəm olur, işığın, istiliyin, atmosfer şəraitinin, kimyəvi reagentlərin, mikroorqanizmlərin təsirinə və kif atmaya qarşı davamlıdır. Hətta istilik, işıq və atmosfer dayanıqlığına görə bütün təbii və kimyəvi liflərdən üstündür (flüorlon lifi müstəsna olmaqla). Elastikliyinə görə böyük üstünlüyü malikdir, xüsusi çəkisi 1,17 q/sm³, qırılma möhkəmliyi 50 qkm-ə qədər olur. Çatışmayan cəhətlərindən biri çətin boyanmasıdır. Ondan süzgəc və davamlı parçalar, xüsusi paltarlar, xalça, yumşaq və elastik xəzlər, kostyum və paltoluq parçalar, kəndir, çadır, istiyədavamlı materiallar və başqa monomerlərlə birgə polimerlərindən alınan polimerdən lif istehsalında geniş istifadə olunur. Akrilonitrilin (85%) vinilasetat (8%) və vinilpridin (7%) ilə birgə polimerindən (*akrilon*),

akrilonitril (95%) və metakrilin (5%) birgəpolimerlərindən (*kreslon*) alınan liflər diqqəti cəlb edir. Belə birgəpolimerdən alınan lif poliakrilonitril lifindən öz fiziki-kimyəvi xassələrinə və həll olmasına görə az fərqlənirlər. Bunlar hiqroskopik olmaqla yaxşı boyanırlar. Onlarda uşaq, qadın və kişi paltarları, odeyal, idman malları, süni dəri və başqa qiymətli materiallar istehsal edilir. Akrilonitril (40%) və vinilxloridin (60%) birgəpolimerindən (*vinion – N, daynel*) alınır. Makromolekul aşağıdakı quruluşa malikdir.



Bu lifin yuxarıda qeyd olunan birgəpolimer liflərindən fiziki-kimyəvi xassələri aşağı olur, lakin yaxşı boyanır, asetonda və başqa həllədicilərdə yaxşı həll olur. Bu lif elastikdir, yumşaqdır, qırılma möhkəmliyi 25-32 qkm uzanması 30-42 faizdir, kimyəvi təsirə və mikroorqanizmlərin təsirinə davamlıdır. Belə liflər 115-120°C-ə qədər öz xassəsini dəyişmir. İşıq və atmosfer şəraitinə davamıdır, yaxşı boyanır və çirkdən asan təmizlənir.

Həmçinin akrilonitrilin müxtəlif nisbətlərdə vinilden-xlorid, vinilpridin, vinilasetat və başqa monomerlərlə birgəpolimerləşmə məhsulları geniş miqyasda istehsal edilir. Bu üsulla alınan məmələtlər texnikada və məişətdə geniş surətdə tətbiq olunurlar.

Hal-hazırda poliakrilonitril lifləri bir çox ölkələrdə istehsal edilir. Bu lif müxtəlif markalarda buraxılır. Məs. ABŞ-da «*orlon*», Rusiyada «*nitron*», Almaniyada «*perlon*», «*pan*» və sair.

Heterozəncirli liflər

9.6.6. Poliamid lifləri.

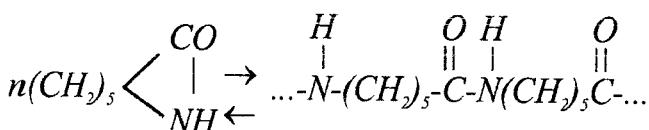
Bələ liflər eyni monomer polimerindən və müxtəlif monomerlərin birləşməsindən alınır. Onlardan polikaprolaktan əsasında **naylon-6 (kapron)**, poliaminoenatdan **naylon-7 (enat)**, poliaminopelarqondan **naylon-9**, poliaminoundekandan **naylon-11 (rilson)**, poliheksametilendiaminadipindən **naylon 6,6 (anid)**, poliheksametilendiaminsebasından **naylon 610** və başqa polimerlərdən müxtəlif adlar altında lif istehsal edilir.

9.6.7. Nylon - 6 (kapron).

Bu lif kaprolaktam və ya ω -aminokapron turşusunun polimerləşməsindən alınan polimerdən istehsal edilir. Kapron lifinin alınmasında monomer kimi kaprolaktam geniş tətbiq edilir. Kaprolaktam kapron turşusunun törəməsidir o isə az miqdarda ilk dəfə keçi südündə tapılmışdır. «Kapron» sözü də buradan götürülmüşdür.

Polikaprolaktamı almaq üçün əsas xammal olaraq kaprolaktam götürülür. Polikaprolaktam kapron liflərinin alınmasında istifadə edilir. Kaprolaktam (laktam ϵ -aminokapron turşusu) ucuz başa gəldiyi üçün kapron liflərinin istehsalı ildən-ilə artır.

Kaprolaktamdan kapronun alınması döñər reaksiyadır.



Kaprolaktamı aktivatorun (H_2O) iştirakı ilə də kaprona çevirirlər. Əvvəlcə ϵ -aminokpron turşusu alınır, sonra isə pilləli polimerləşmə mexanizmi üzrə kapron alınır. Polikaprolaktamin makromolekulu xətti quruluşa malikdir. Poikaprolaktamin əsas göstəriciləri aşağıdakılardır.

Lifin formaya salınması üçün polimerin molekul kütləsi 16000-22000 intervalında (polimerləşmə dərəcəsi 150-200) olmalıdır. Molekul kütləsinin az olmasına baxmayaraq alınan kapron lifləri yüksək mexaniki xassələrə malik olur, bu da polimer makromolekulasında çoxlu hidrogen rabitəsinin olması ilə əlaqədardır. Polimerin tərkibindəki suda həll olan kiçikmolekullu birləşmələri çıxarmaq üçün ekstraksiya üsulundan istifadə edilir. Bunun üçün ekstragent olaraq su götürülür.

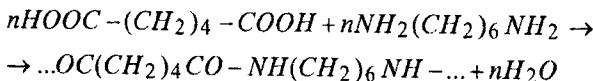
Polimerdə olan nəmliyi aradan qaldırmaq üçün daimi çəki alınana qədər qurudurlar. Kapron liflərinin özlülüyü təkcə molekul kütləsindən asılı deyildir. Bundan əlavə kaprolaktam və sudan da asılıdır. Məs. 0,1% su olduqda ərimiş polimerin özlülüyü 2-3 dəfə aşağı düşür. Kapron lifləri yüksək xassələr göstərdiyi üçün ondan geniş miqyasda istifadə edilir.

Polikaprolaktam kapron lifinin istehsalı üçün tətbiq edilir. Sarımtıl rəngə çalan polikaprolaktam başlangıç maddədən təmizləndikdən sonra əridilərək filyerlərdən keçirilir və saplar şəklində burulur. Kapron lifi möhkəm olur. O eyni qalınlıqda alüminium və mis telindən bir neçə dəfə möhkəm olub, qalınlığı 1,5 mm olan kapron sapi yaşılı adamın ağırlığını saxlaya bilir. Bütün təbii liflərə nisbətən kapron sürtünməyə və deformasiyaya qarşı daha davamlıdır. Kapron lifi çürülmür, güvə onu tələf etmir, mikroorganizmlərin, benzol, aseton, xloroform və başqa həlli edicilərin təsirinə qarşı

davamlı olub, su çəkmir və suda aylarla qaldıqda öz keyfiyyətini itirmir. Lakin o mineral və üzvi turşuların, fenolun və sairənin təsirinə qarşı az davamlıdır. Kapron lifi $170\text{--}180^{\circ}\text{C}$ temperaturda yumşaldığından və 215°C -də əridiyindən ondan hazırlanmış məmələti $130\text{--}150^{\circ}\text{C}$ -də ütüləmək olar. Kapron lifindən məşətdə kişi və qadın paltarları hazırlanır və texnikada geniş tətbiq edilən məmələtlər istehsal olunur. Avtomobil və təyyarə şinlərinin karkası olan kord parçaları hazırlanır və sair. Bu lif Rusiyada «*kapron*», Almaniyada «*perlon*», «*frilon*», ABŞ-da «*dederon*», «*supron*» və sair adlar altında buraxılır.

9.6.8. Nylon – 6,6 (anid).

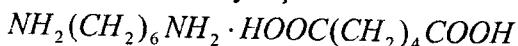
Nylon – 6,6-nı almaq üçün adipin turşusu ilə heksametilendiaminin polikondensləşməsindən alınan polimerdən istehsal edilir.



Belə liflərə «*anid*» lifləri də deyilir. Alınan «*anid*» lifləri (nylon 6,6) yüksək ərimə temperaturasına malikdir. (255°C), ona görə də polikondensləşmə reaksiyasını yüksək temperaturda ($275\text{--}250^{\circ}\text{C}$) aparırlar. Reaksiya 10-16 saat aparırlar.

Polikondensləşmə reaksiyası döñər reaksiyadır. Nə qədər su çox ayrılsara o qədər polimerin molekul kütləsi yüksək olur. Vaxtin artması da polimerin molekul kütləsinin artmasına səbəb olur. Polikondensləşmə reaksiyasının sürətinə təsir edən əsas faktorlardan biri temperaturun dəyişməsi. Bundan əlavə monomerlərin nisbəti də molekul kütləyə təsir göstərən əsas amillərdən biridir. Əgər monomerlər ekvimol miqdarda iştirak edirlərsə onda molekul kütləsi maksimal qiymət alar. Ona görə də polikondensləşmə reaksiyasında adipin turşusu ilə heksa-

metilendiaminin qarışığı yox, onların ortaq duzu (*Ah*-duzu) götürürlür ki, o da suda yaxşı həll olur.

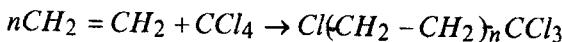


Nylon-6,6 qatranı «*Ah*» duzunun su mühitində müyyəyen temperatur və təzyiq şəraitində polikondensləşməsindən alınır. Bu qatran 255°C -də əriyərək özülü mayeyə çevrilir və filyerdən keçirilərək ondan incə, yüngül və eyni zamanda möhkəm liflər alınır.

Nylon 6,6 lifi çox mühüm xassələrə malikdir və o keyfiyyətlərinə görə də ondan geniş istifadə edilir. Bu üsulla alınan naylon 6,6 lifi qırılmaya qarşı möhkəmliyivə sürtünməyə davamlılığı ilə fərqlənən elastiki lifdir. Həm də kimyəvi maddələrin təsirinə qarşı davamlıdırular, xarab olmur və asanlıqla boyanır. Ondan əsasən məişət məmulatları, xüsusən trikotaj məmulatları, xalçalar və sair hazırlanır. Son vaxtlar ondan texniki məqsədlər üçün də geniş istifadə edilir. Ondan baliq torları, paraşütlər, konveyer lentləri, avtomaşın və təyyarə lentləri, avtomaşın və təyyarə şinləri üçün kordlar və s. hazırlanır. Rusiyada «*anid*» ABŞ-da «*naylon-6,6*», «*rikaylon*», Almaniyada «*rodia naylon*», Yaponiyada «*niplon*» adı ilə tanınır.

9.6.9. *Nylon-7 (enant)*.

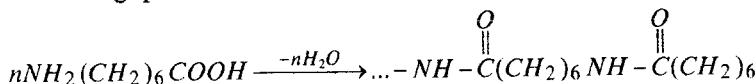
Nylon-7 lifini almaq üçün telomerləşmə reaksiyasından istifadə edilir. Reaksiya üçün xammal kimi etilen və karbon4-xlorid götürürlür. Telomerləşmə reaksiyası aşağıda verilir



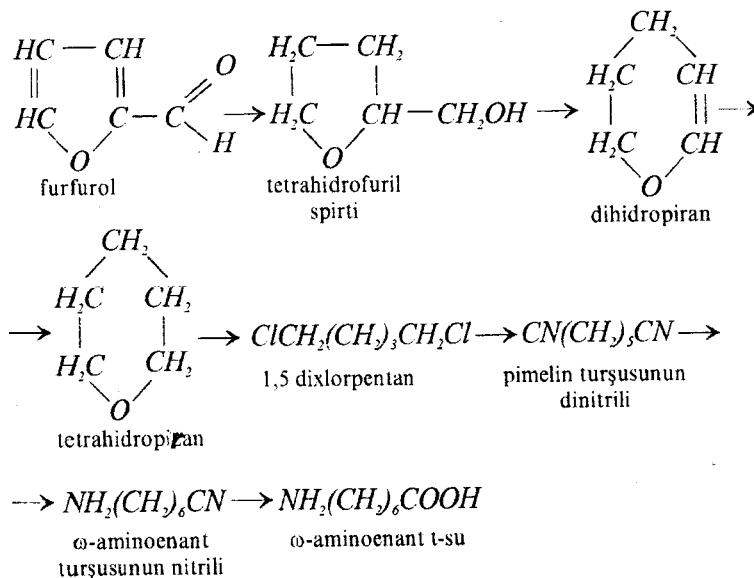
Reaksiya məhsulu telomer adlanır. Burada $n = 3 - 15$ ola bilər. Alınan telomerin kimyəvi işlənməsi (hidrolizi və

ammonyacla emalı) nöticəsindən ω -aminoenant turşusu alınır. $NH_2(CH_2)_6COOH$.

ω -aminoenant turşusunun polikondenleşməsindən alınan birgəpolimerdən enant lifi istehsal edilir.



ω -aminoenant turşusunu aşağıdaki üsulla da almak olar.



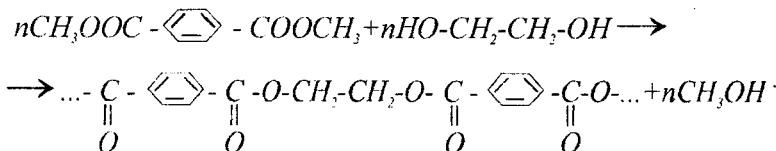
ω -aminoenant turuşusunun polikondensləşmə reaksiyası 250-260°C-də aparılır. Poliaminoenant turşusu yüksək termiki davamlıdır. Poliaminoenant liflərinin üstün cəhətlərindən biri ondan ibarətdir ki, bunlarda demək olar ki, aşağı molekulyar fraksiya olmur. ω -aminoenant turşusundan müəyyən molekul çəkidi polimer almaq üçün reaksiyanı tənzimləyicilərin iştirakı ilə aparırlar. Tənzimləyici olaraq adipin və sirkə turşusu götürülür. Son zamanlar

sintetik Naylon-7 liflərindən istifadə edilir. Bu lifi almaq üçün ω -aminoenant turşusunun efirindən istifadə edilir. Naylon-7 lifi də yüksək xassələrə malikdir və ondan geniş istifadə edilir.

Enant lifi 225°C temperaturda əriyir, elastikiliyinə görə kaprondan üstün və lavsana yaxındır. Kimyəvi davamlığına kaprondan üstündür. Ondan kord parçaları hazırlanır, anid və kapron lifləri kimi tətbiq sahəsinə malikdir. Rusiyada «*enant*» və ABŞ-da «*naylon-7*» lifi adı altında buraxılır.

9.6.10. Poliefir lifləri.

Bu növ liflərin nümayəndəsi, geniş yayılmış *lavsan* lifləridir. O 1955-ci ildə sənaye miqyasında *terilen* adı altında İngiltərədə istehsal olunmuşdur. İstehsal həcmində görə sintetik liflər içərisində poliamid liflərindən sonra ikinci yeri tutur. Bu lif Rusiyada lavsan adlanır, o ad sintez olunduğu laboratoriyanın adından alınmışdır. Lavsan lifinin istehsalı üçün dimetiltereftalatla etilenqlikolun polikondensləşməsindən alınan polimerdən istifadə edilir.



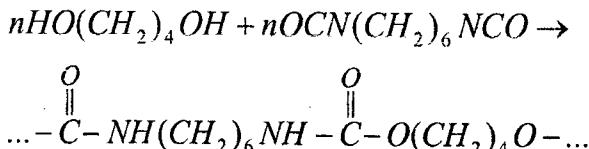
Lavsan lifi möhkəmliyinə görə poliamid liflərinə yaxındır, yüksək termiki davamlılığa malikdir, iki gün müddətində 175°G temperaturda saxlanmış lif, yalnız azacıq saralır və öz möhkəmliyini cüzi dəyişdirir. Alovə daxil edilən lavsan lifi alışır və alov çəkilən kimi sönür. Lavsan günəş şüasının, üzvi və mineral həllədicilərin təsirinə

davamlı olması ilə fərqlənir. Yalnız qızdırıldıqda fenollar, nitrobenzol və benzil spirti lavsanı həll edir. Xüsusi çökisi $1,38\text{g/sm}^3$, ərimə temperaturu 264°C , hidroskopikliyi 0,5%-dir. Lavsandan hazırlanmış toxunma və büzməli borular vena və arteriya qan damarlarının zədələnmiş hissələrini əvəz edə bilir. Bu lifin təbii və sünü liflərlə qarışığının işlənən möişət malları və bəzi qiymətləməmulatlar istehsalında işlədir. Lavsandan kişi və qadın paltarları, xəz, sim, sünü tük, texniki məqsədlər üçün kord parçaları, paraşüt, balıq toru, köyəyer lentləri, süzgəc materialı və sair hazırlanır. İngiltərədə «terilen», ABŞ-da «daykron», «delvon», Yaponiyada «tetrop», «quşlen» və sair adlar altında buraxılır. Həmçinin poliefir polimerlərini modifikasiya etməklə alınan polimerdən lif istehsal edilir.

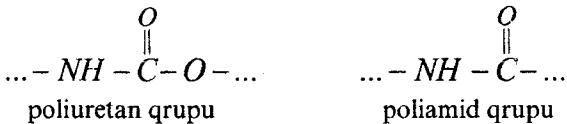
9.6.11. Poliuretan lifləri.

Poliuretanlar elə yüksəkmolekullu birləşmələrdir ki, onların tərkibində uretan qrupu olur. Xətti quruluşlu poliuretanlar kristallik lif əmələ gətirən heterozəncirli polimerlərdir. Makromolekulanın zəncirində oksigen atomunun olması zəncirin çevikliyini artırır. Həmçinin bu polimerin ərimə temperaturası aşağıdır.

Poliuretanları almaq üçün diizosianatlarla qlikollardan istifadə edilir. Məs., 1,4-butandiolla heksametilendiizosianatın qarşılıqlı təsirində *perlon-4* alınır.



Poliuretanın makromolekulu kiməyvi quruluşca poliamidə yaxındır. Lakin poliamid qrupundan bir oksigen atomu artıq olması ilə fərqlənir.



Alınan polimerdən monomer kimi istifadə edilir. Son zamanlar poliuretanlardan yeni tipli sintetik liflər alınır ki, onlar da yüksək elastiki xassələr göstərirler.

Yüksəkelastiki liflər bir çox qiymətli xassələr göstərirlər məs., möhkəmliyi 6-8 qkm olan belə liflərin uzanması 500-600% olur. Belə uzanmanı yalnız kauçukabənzər materiallar göstərə bilir. Bunun üçün əsas yüksəkelastiki poliuretanlardan istifadə edilir. Yüksəkelastiki liflərdən spandeksi (likra, vizeyn) göstərmək olar. Son zamanlar bu liflərdən ABŞ-da istehsal edilir. Burada diamin olaraq hidrazindən istifadə edilir. Alınan xətti polimer polyar həllədicilərdə (dimetilformamiddə və s.) həll olur.

Viren lifini almaq üçün etilenqlikolla 1,3 propilenqlikolun (adipin turşusu iştirakı ilə) polikondenslaşması məhsulundan istifadə edilir. Poliefirin molekul kütləsi 2000-ə qədərdir. Diizosianat olaraq difenilmetildiizosianat götürülür. Alınan makrodiizosianat özlü mayedir və lifin alınmasında istifadə edilir. Alınan liflər yüksəkelastiliklik modulu göstərilər məs., belə yüksəkelastiki liflərin elastiklik modulu rezin liflərinin elastiklik modulundan 2-4 dəfə yüksəkdir. Bundan əlavə onlar asan rənglənir və davamlıdırırlar. Sixlığı 1,2-1,25 q/sm³-dür. Bu liflər qiymətli xassələr göstərilər və onlardan geniş istifadə edilir.

Poliuretandan **perlon-u** adı ilə lif istehsal edilir. Lif istehsalı üçün işlədirilən poliuretanın molekul kütləsi 13000-15000 olmalıdır. Polimer ərinmiş halda filyerdən keçirilir, suda soyudulur və 300% dərttilir. Perlon-u lifi kiməyvi reagentlərin təsirinə davamlı olub 1-1,5% rütubəti udmaq qabiliyyətinə malikdir. Ondan əsasən kiməyvi davamlı süzgəc parçaları, ötürüçü qayışlar, süni saplar və sair istehsal edilir.

ABS-da **spandeks** adında poliuretan əsasında elastik lif istehsal edilir. Spandeks hazırda üç növbəlikra, vireyn və stretcever adlarında buraxılır. Onlar xassələrinə və tərkibinə görə fərqlənirlər. Əsasən likra öz fiziki-kimyəvi xassələrinə görə fərqlənir kimyəvi təsirə davamlıdır və 230°S -də əriyir. Spandeks lifindən qadın corabları, idman malları, elastik parçalar və sair hazırlanır. Bəzi sintetik liflərin fiziki-mekaniki xassələrinin göstəriciləri cədvəl 9.24-də verilmişdir.

Cədvəl 9.24.

Sintetik liflərin göstəriciləri

Liflərin adları	Şapelin uz-u <i>L</i> ω mm.	Xətti sıxlıq Tteks, q/km	Nəmlik W, %	Nisbi möhkəmlik <i>P_o</i>	Qırılmadan uzanma <i>lp</i> , %	Kondision nəmlik W, %
Lavsan	36-90	0,2-0,7	0,5-2	40-50	35-60	1
Nitron	36-95	0,2-0,8	1,5-2	20-30	30-45	2
Kapron	65-110	0,3-1,0	3,0-5	32-46	40-60	3

Kimyəvi liflər təsnifatına görə 2 yerə bölünür. Üzvi sintetik liflər haqqında məlumat verdik. Bunlardan əlavə qeyri-üzvi liflər də mövcuddur.

9.7. Qeyri-üzvi liflər.

Qeyri-üzvi birləşmələrdən də lif almaq mümkündür. Onlara şüşə, azbest, kvarts və metallik liflər misal ola bilər. Tərkibində silisium olan qeyri-üzvi liflərin əsas nümayəndələrindən biri şüşə lifləridir. Bu liflərin əsas makromodekul zənciri silisium və oksigen atomlarından təşkil olunmuşdur. Şuşə liflərin istehsalı, şüşə kütləsinin 1000-1400°C temperatur şəraitində elektrik sobalarında əridilməsindən alınan kütlənin böyük sürətlə (2000 m/dəq) dərtılmasından ibarətdir. Belə liflərin diametri 5-10 mikrona çatır. Şuşə lifləri çox möhkəm olub, suda islanmir və çürümür, əriyir, lakin yanmir.

Tərkibində qələvi-metallar olmayan liflər 350-400°C temperatur şəraitində işlədilib. Çox yüksək temperaturda başqa tərkibli şüşə və ya kvarts liflər istehsal edilir.

Şuşə liflərdən şüşə parçalar, plastik kütlə (şuşə plastiklər) və başqa məmulatlar hazırlanır. Onlardan inşaatda, elektrotexnikada, təyyarə, avtomobil və gəmiqayırma sənayesində və texnikanın başqa sahələrində istifadə olunur. Şuşə lifli materialların geniş tətbiqi onların xassələri və yüksək möhkəmliliyi ilə əlaqədardır.

X. TƏBİİ VƏ SİNTETİK KAUÇUKLAR

10.1. Təbii kauçuk.

Təbii kauçuk bitki mənşəlidir. Bu bitkilərdən ən qiymətlisi Braziliyada bitən «*heveya*» ağacıdır. Bu qiymətli ağacı sonradan insanlar meşələrdən plantasiyalara gətirmişlər. İndi istehsal olunan təbii kauçukun demək olar ki, hamısı plantasiyalarda yetişdirilən ağaclarдан alınır.

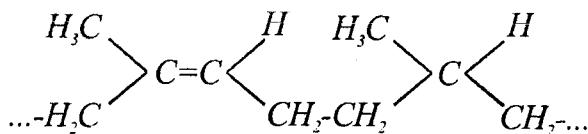
Plantsiyalarda yetişdirilən heveya ağacının hündürlüyü bəzi yerlərdə 45 m-ə, diametri isə 0,8-1 m-ə çatır. Yerli əhalı bu ağacın şirəsindən kauçuk alır və onun əsasında müxtəlif məmulatlar istehsal edir. Bunun üçün ağacın qabığını bıçaqla kəsirlər, oradan axan süd kimi ağ maye sonradan bərkib qonurlaşır. Ağacdən alınan bu şirəni *lateks* adlandırırlar. Bu latin sözü olub şirə deməkdir.

Lateks 40% təbii kauçukdan və 60% sudan ibarətdir. Xarici görünüşü etibarı ilə südü xatırladır.

Kauçuk sözü isə Cənubi Amerikada yaşayan hinduların dilindən götürülmüşdür. Onların dilində kau-ağac və uçu-axan deməkdir. Fransız alımları kauçukun xassələrini öyrənərkən ona kauçuk adı vermişlər.

10.1.1. Təbii kauçukun struktur quruluşu və xassələri.

Təbii kauçukun makromolekulu 98-99% izopren qalıqlarından təşkil olunmuşdur ki, onlar da 1,4-sis vəziyyətində birləşmişlər.



Qalan izopren qalıqları 3,4 vəziyyətində birləşmişlər. Osmometrik və şuasəpilmə metodları ilə təbii kauçukun molekul kütləsi hesablanmışdır və təqribi $70 \cdot 10^3$ -lə $2,5 \cdot 10^6$ intervalında yerləşir.

Əgər izopenin elementar qalıqları bir-birilə birləşərkən ikiqat rabitə ətrafındakı müxtəlif qruplar trans vəziyyətdə yerləşərsə, alınan doymamış yüksəkmolekullu birləşmə qut-taperça adlanır. Quttaperçanın makromolekulları təbii kauçukun makromolekullarının həndəsi izomeridir. Kauçuk elastikdi, möhkəmdir, quttaperça isə əksinədir. Təbii kauçuk toluolda, ksilolda, benzində, xloroformda, tsiklo-heksanda və s. yaxşı, mürəkkəb eşirlərdə isə pis həll olur. Təbii kauçuk suya qarşı davamlıdır. Təbii kauçuk və onun vulkanizatının fiziki xassələri cədvəl 10.1-də göstərilmişdir.

Cədvəl 10.1.

Təbii kauçukun və vulkanizatının fiziki xassələri.

Göstəricilər	Kauçuk	Vulkanizator	Doldurulmuş vulkanizator
Sıxlığı, q/sm ³	0,913	0,97	1,12
nD ²⁰	1,5191	1,5294	
Şüşəlaşma temperaturu, °C	-69,,, -74	-	-65
Xüsusi ist. tutumu kc.	1,88	1,83	1,49
İstilikkeçirmə əmsali, vt/(m.k)	0,13	0,14,,, 0,15	0,29
Yanma temperaturu	45,2	44,4	-

10.1.2. Təbii kauçukun kimyəvi xassələri.

Təbii kauçukun makromolekullarının doymamışlığı onu kimyəvi cəhətdən aktiv edir. Ona görə də təbii kauçuk

oksigenlə, halogenlərlə, hidrogenlə, *HCl*-la, malein anhidridi ilə və s. qarşılıqlı təsirdə olur.

Təbii kauçuk qızdırıldıqda ($50-150^{\circ}\text{C}$) sulfoturşuların, metalların halogen törəmələrinin iştirakı və s. ilə makromolekulda tsiklləşmə baş verir. Molekul kütləsinin yüksək olmasına baxmayaraq alınmış birləşmələr adı həllədicilərdə həll olurlar. Onların əsasında yüksək keyfiyyətli yapışqanlar hazırlanır. Məsələn, *termopren* yapışqanı təbii kauçukun sulfoturşularla qarşılıqlı təsirinin məhsuludur. Təbii kauçukun xlorlaşması zamanı müxtəlif kimyəvi reaksiyalar baş verir. Xlorkauçukdan mətbəə rəngləri, yapışqanlar və laklar hazırlanır. Təbii kauçuka *HCl*-un birləşməsi onun CCl_4 -də, benzolda məhluluna təsiri ilə baş verir. Alınmış birləşmədə xlorun miqdarı 28-30% olur. Bu birləşmələrdən örtükler hazırlanır ki, onlardan da müxtəlif yeyinti məhsullarının saxlanması üçün istifadə edirlər.

Təbii kauçukun yüksək temperaturda hidrogenləşməsi zamanı onun destruksiyası baş verir ki, bu halda maye və qaz halında maddələrin alınması ilə başa çatır. Təbii kauçuk $120-150^{\circ}\text{S}$ temperaturda malein anhidridini özünə birləşdirir. Beləliklə, kauçukun tərkibində malein anhidridinin miqdarı 50%-ə yaxın ola bilir ki, bununla da kauçuk elastomerlərin və plastiklərin xassələrini özündə cəmləşdirir. Bu qarşıq əsasında alınan vulkanizatlar yüksək mexaniki xassələri ilə seçilirlər.

Ozon da aktiv surətdə təbii kauçuka birləşərək ozonidlər əmələ gətirir.

10.1.3. Təbii kauçukun emalı.

Kauçukun istehsala buraxmazdan qabaq 50-70°C-də kameralarda buxara verirlər. Proses 30-70 saat ərsində aparılır. Bu zaman kauçukda dekristallaşma baş verir. Rezin qarışığında istfadə olunacaq təbii kauçuk zavod laboratoriyasında yoxlanıldıqdan sonra rezin qarışığında istifadə edilməsi üçün plastikləşdirilir. Təbii kauçuk zavoda 105-110 kq-liq bağlamalar şəklində daxil olur. Məlumdur ki, təbii kauçuku 10°C-də saxladıqda kristallaşır. Kristal faza kauçukun bərkliyini artırır. Onun bilavasitə rezin qarışığında işlədilməsini çətinləşdirir. Buna görə də təbii kauçuku plastikləşdirmək lazımdır. Plastikləşdirmə prosesi çox enerji tələb etdiyindən kauçuku əvvəlcə xüsusi kameralarda dekristallaşma prosesinə uğradırlar.

10.2. Sintetik kauçuklar.

Sintetik polimerlər də rezinə çevrilirlər. Onun üçün müxtəlif kauçuklar və doldurucular götürülür. Elə kauçuklar da məlumdur ki, onları vulkanlaşdırmadan da rezinə çevirmək mümkünündür.

Sintetik kauçukların tərkibində reaksiyayagirmə qabiliyyətli qrupların olması onların vulkanlaşması üçün zəmin yaradır. Kauçukun vulkanlaşması zamanı onların makromolekulları tikilir və bununla da kauçukun xassələri dəyişir. Həm də göstərilən hal onun kimyəvi xassələrinə də təsir göstərir. Ona görə də onların qarşısını almaq üçün antioksidantlardan istifadə edilir. Sonra isə onları müxtəlif qarışqların köməyi ilə rezinə çevirirlər.

10.2.1. Sintetik kauçukların təsnifatı.

Təsnifatına görə sintetik kauçuklar iki yerə bölünürələr.

1. Ümumi məqsədli kauçuklar.

Bu kauçuklardan külli miqdarda elastiki rezin hazırlanır ki, ondan da transportyor lentləri, avtomobil şinləri, rezin ayaqqabları və s. istehsal edilir. Aşağıdakı cədvəl 10.1-də ümumi məqsədli sintetik kauçuklar göstərilmişdir.

Cədvəl 10.1.

Ümumi məqsədli sintetik kauçuklar.

Kauçukların adları markaları	Kimyəvi tərkibi	Xassələri
Butadien kauçuku		
SKB	Polibutadien	Şaxtayadavamlılığı
SKD	Nizamsız quruluş 1,4-sis.	aşağıdır
Butadien-stirol (α -metil stirol) SKS (SKMS)	Butadienin stirolla (α -metil stirolla) birgəpolimeri	Şaxtaya qarşı davamlıdır
İzopren kauçuku SKJ	Fəza-müntəzəm quruluşlu poliiizopen (1,4 sis).	Asanlıqla ozonidlər əmələ gətirir.
Etilen-propilen kauçuk SKEP	Etilenin-propilenlə birgəpolimeri.	Oksidlaşmaməyə qarşı davamlıdır.
Butil kauçuk BK	İzobutilenin azca izoprenlə birgə polimeri	Oksidlaşmaməyə və atmosferin təsirinə qarşı davamlıdır.
Xloropren (nairit)	Polixloropren	Yağ və benzinə qarşı davamlıdır.

2. Xüsusi məqsədli kauçuklar.

Bu kauçuklardan elastik xassəli məmulatlarla yanaşı müxtəlif agentlərin (həllədicilərin, qələvilərin, turşuların, neft

məhsullarının, oksigenin, ozonun və s.) təsirinə qarşı davamlı olan məmulatlar hazırlanır. Aşağıda cədvəl 10.2-də xüsusi məqsədli kauçuklar və onların xassələri göstərilmişdir.

Cədvəl 10.2.

Xüsusi məqsədli sintetik kauçuklar.

Kauçukların adları markaları	Kimyəvi tərkibi	Xassələri
Butadien nitril SKN	Butadienin akrilonitrillə birgəpolimeri	Yağ və benzinə qarşı davamlıdır
Polisulfid (Tiokol)	Polisulfidlər	Yağ və benzinə qarşı davamlıdır
Silisium-üzvi polimeri SKJ	Poliüzvisilosanlar	İstiliyə və şaxtaya davamlıdır
Flüor tərkibli polimerlər SKF	Poliflüoropren. Flüor olefinləri birgəpolimerləri	İstiliyə, yağa, atmosferə qarşı davamlıdır
Akrilat kauçukları	Butilakrilatın akrilonitrillə birgəpolimeri	İstiliyə və yağa qarşı davamlıdır
Uretan kauçukları SKU	Poliuretanlar	Dartılmaya qarşı davamlıdır
Poliizobutilen	Poliizobutilen	Yüksək dielektrik xassəlidir

10.2.2. Sintetik kauçukların alınması.

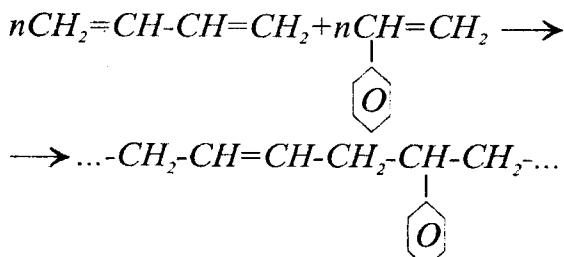
Sintetik kauçukları əsasən polimerləşmə yolu ilə alırlar. Əsas monomerlər olaraq butadien, stirol, α -metilstirol, izopen, izobutilen, etilen, propilen, akrilonitril və s. götürülür.

Əsas kauçukları emulsiya polimerləşməsi üsulu ilə alırlar. Bunun üçün radikallara parçalanan inisiatorlardan

istifadə edilir. Bəzi hallarda kauçukların polikondesləşmə üsulu ilə də alırlar. Beləliklə, sintetik kauçuk sənayesində, müxtəlif növ kauçuk istehsal edilir. Qısa da olsa, onların bəzi nümayəndələri haqqında məlumat vermək məqsədə uyğundur.

10.2.3. Divrinil-stirol kauçukları.

Bu növ kauçuklar müxtəlif nisbətlərdə divinil ilə stirolun birgəpolimerləşməsindən alınır (sənayedə polimerləşmə emulsiya və məhlulda aparılır).



Divinil-stirol kauçuklarının başqa növlərini aldıqda stirolun miqdarı 10-50% arasında dəyişə bilər. Birgəpolimerdə stirolun miqdarı 30%-dən 50%-ə kimi artırıldığda onun şaxtaya qarşı davamlılığı azalır, möhkəmliyi, qırılmaya qarşı müqaviməti və digər xassələri isə yaxşılaşır. Əksinə olaraq birgəpolimerdə divinilin miqdarı artdıqda, onun şaxtaya qarşı davamlılığı artır, başqa xassələri və o cümlədən emalolunma qabiliyyəti pisləşir.

Polimerləşmə prosesində monomerin çevrilmə dərəcəsi az olduqda alınmış birgəpolimer yumşaq olur, çevrilmə dərəcəsi çox olduqda isə birgəpolimer bərk olur. Prosesdə monomerin çevrilmə dərəcəsi 60-70% olduqda yaxşı nəticə alınır.

Divinil-stirol kauçukları sənayedə iki üsulla alınır.

1. Nisbətən yüksək temperaturda gedən polimerləşmədən (50°C -dən 50°C -dək).

2. Aşağı temperaturda gedən polimerləşmədə (-50°C -dən 18°C -dək).

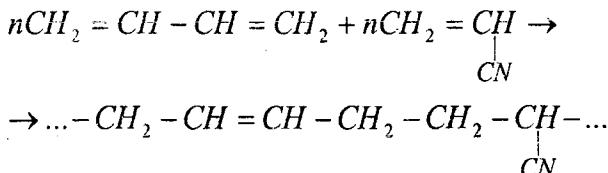
Polimerləşmə prosesi aşağı temperaturda apardıqda alınmış birləşmə yüksək keyfiyyətli olur. Bu prosesdə alınan birləşmə molekul kütləsi və qırılmaya qarşı davamlılığı çox da yüksək olmur. Nəticədə isə kauçukların fiziki mexaniki xassələri yüksək olur. Divinil-stirol kauçukları, alınan birləşmə qatılan əlavələrin (məs., neft yağı, duda və s.) növündən və miqdardan çox asılıdır. Kauçuka qatılan neft yağı və duda, ona xüsusi möhkəmlik, elastiklik və habelə şaxtayadavamlılıq xassəsi verir. Bütün bu göstərilən xassələrinə görə divinil-stirol kauçukları təbii kauçukdan xeyli üstündür.

Aşağı temperaturda alınan kauçuk sürtünməyə, deformasiyaya qarşı müqaviməti və elastiklik dərəcəsi, nisbətən yüksək temperatur şəraitində alınan kauçukdan yüksəkdir.

Dünya miqyasında istehsal edilən sintetik kauçukların 80%-ni divinil-stirol kauçukları təşkil edir.

10.2.4. *Divinil-nitril kauçukları.*

Bu növ kauçuklar divinillə akrilonitrilin birləşməsindən alınır. Proses 30°C temperaturda su mühitində aparılır.

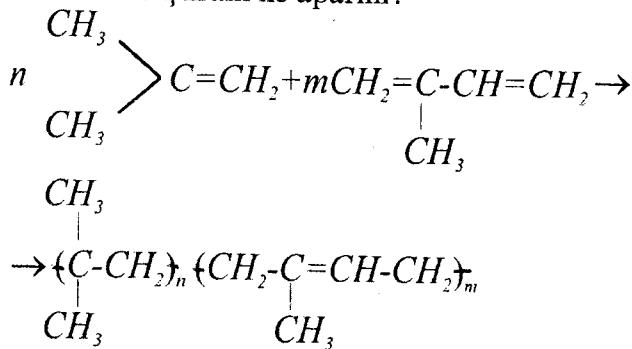


Akrilonitril suda xeyli həll olduğundan polimerləşmə prosesini neytral mühitdə və mineral müddətdə aparırlar. Müxtəlif ölkələrdə 30-a yaxın markada divinil-nitril kauçukları alınır. Bunlar bir-birindən akrilonitrilin miqdardından və polimerləşmə şəraitində asılı olaraq fərqlənirlər. Rusiyada SKN-18, SKN-26, SKN-40 markalı divinil nitril kauçukları istehsal edilir. Burada 18, 26 və 40 rəqəmləri kauçukun tərkibindəki akrilonitrilin faizini göstərir. Bu kauçukların tərkibində akrilonitrilin miqdarını artırıqda onların yağlara, ozona qarşı davamlılığı və mexaniki xassələri yaxşılaşır, elastikliyi, dinamikliyi və şaxtaya qarşı davamlılığı azalır.

Divinil-nitril kauçuklarının bitki mineral, heyvan yağlarına və neft məhsullarına qarşı çox davamlı olması onun qiymətli xassəsidir.

10.2.5. Butil kauçuklar.

İzobutilen ilə izoprenin birləşməsindən alınır. Izoprenin miqdarı 3-4% olur. Polimerləşmə prosesi mənfi 100°C temperaturda, durulaşdırıcı mühitdə $AlCl_3$ və BF_3 katalizatorlarının iştirakı ilə aparılır.



Soyuducu reagent olaraq maye etilendən istifadə edilir. Reaksiya böyük sürətlə gedir və nəticədə külli miqdarda istilik alınır. Durulaşdırıcı kimi metilxlorid işlədirilir. Butil kauçuklardan avtomobil şinləri, kameralar, nəqlemdirici borular, elektrik izolyasiya materialları, kimyəvi paltarlar və s. hazırlanır.

XI. REZİN TEKNOLOGİYASI

11.1. Ümumi məlumat.

Təbii və sintetik kauçuklar, həmçinin lateks sərbəst halda çox az tətbiq edilirlər. Məsələn, təbii kauçukun ancaq 3%-i vulkanlaşdırılmış halda yapışqan hazırlanmasında və təbabətdə işlədir. Geniş tətbiq edilən rezin məmulatları vulkanlaşdırılmış kauçukdur. Rezin-kauçukla müxtəlif üzvi və qeyri-üzvi birləşmələrin qarışığından ibarətdir. Rezini bütün başqa materiallardan fərqləndirən onun yüksək elastikliyidir. Vulkanlaşdırma isə kimyəvi proses olmaqdan əlavə, həm də fiziki-kimyəvi proseslərin cəmindən ibarətdir.

Kauçuk vulkanlaşdırıldıqdan (xam kauçukun rezinə çevrilmə prosesinə vulkanlaşdırma deyilir) sonra onun məhsullarından müxtəlif sahələrdə (şin, kabel, rezin sənayesində və s.) geniş miqyasda istifadə olunur. Demək olar ki, texnikanın elə bir sahəsi yoxdur ki, kauçukun vulkanlaşdırılma məhsullarından orada istifadə olunmasın.

Rezinin elastikliyi, möhkəmliyi, elektriqi, qazı, suyu keçirməməsi, kimyəvi reagentlərə davamlılığı və bu kimi texniki cəhətdən bir çox yüksək xassələri onu xalq təsərrüfatında işlədirilən əsas xammallardan biri etmişdir.

Rezin hazırlamaq üçün kauçuka qarışdırılan materiallar *ingredientlər* adlanır. *Ingredient* latin sözü olub, mənaca tərkibə daxil edilən deməkdir.

Rezin qarışığının əsas hissəsini kauçuk təşkil edir. Rezində kauçukun miqdarı çox geniş intervalda 5%-dən 92%-dək dəyişir.

11.2. Rezinin təsnifatı.

Rezinlər təsnifatına görə aşağıdakı qruplara bölünür:

1. Ümumi məqsədli rezinlər. Belə rezinlər 50°C -dən 150°C -dək işlədir. Belə rezinləri təbii, sintetik, izopren, fəza-müntəzəm quruluşlu butadien, butadien-stirol, xloropren, butilkauçuklar əsasında alırlar. Əsas tətbiq sahələri avtomobil şinləri, müxtəlif rezin məmulatları və məişət avadanlıqları istehsalıdır.

2. Temperaturadavamlı rezinlər. Belə rezinlər etilen-propilen və butilkauçuk əsasında alınır və 150 - 200°C -yə davamlı olur. Bu tip rezinlər silisium üzvi kauçuklar və fluor tərkibli kauçuklar əsasında alınır.

3. Şaxtayadavamlı rezinlər. Belə rezinlər -50°C temperatura davamlı olur. Belə rezinlərin şüşələşmə temperaturu aşağı olur. Məsələn, fəza-müntəzəm butadien və silisium-üzvi kauçuklar əsasında alınan rezinlər. Bəzən elə rezinləri şaxtayadavamsız rezin qarışığına plastifikatorlar əlavə etməklə də almaq olar. Butadien-nitril əsasında alınan kauçuklar buna misal ola bilər.

4. Yağ və benzindavamlı rezinlər. Belə rezinlər uzun müddət neft məhsullarının, bitki yağlarının və s. təsirinə qarşı davamlı olur. Bu növ rezinlər butadien-nitril, polisulfid, uretan, xloropen, vinilpiridin, fluor, tərkibli kauçuklar əsasında alınır.

5. Müxtəlif aqressiv mühitə davamlı rezinlər. Belə rezinlər turşuların, qələvilərin, ozonun, buxarın təsirinə qarşı davamlı olurlar. Belə rezinləri butilkauçuk, butadien-nitril, silisium üzvi, fluor tərkibli, xloropren və akrilat kauçuklarından alırlar.

6. Elektrikkeçirici rezinlər. Belə rezinlər elektrikkeçirici örtükler əsasında alınır. Bunun üçün polyar butadien-nitril kauçuklarından istifadə edilir.

7. Dielektrik rezinlər. Belə rezinlər yüksək gərginliyə davam götərilər. Onlardan naqillərin izolyasiyasında istifadə edilir. Bu tip rezinlər etilen-propilen, silisium-üzvi, izopen kauçukları və s. kauçuklar əsasında hazırlanır. Bunun üçün qeyri-üzvi dolduruculardan istifadə olunur.

8. Radiasiyayadavalı rezinlər. Belə rezinlər rentgen şüalarının təsirinə qarşı davamlı olurlar. Bu rezinlər əsasında rentgen aparatları, radioaktiv izotoplarda işləmək üçün palṭalar və s. hazırlanır. Belə rezinlər flüor tərkibli butadien-nitril, butadien-stirol kauçukları əsasında alınır. Doldurucu olaraq qurğuşun oksidləri, yaxud barium oksid götürülür.

11.3. Rezin qarışığının maddələri.

Rezini almaq üçün aşağıdakı qarışıqdan istifadə edirlər.

- Vulkanlaşdırıcı maddələr.
- Vulkanlaşma sürətləndiriciləri.
- Vulkanlaşma aktivləşdiriciləri.
- Vulkanlaşma sürətini azaldan maddələr.
- Doldurucular.
- Plastifikatorlar.
- Tənzimləyicilər.
- Boyaqlar.

11.3.1. Vulkanlaşdırıcı maddələr.

Vulkanlaşma prosesi nəticəsində kauçuk makromolekulları bir-biri ilə əlaqələnir ki, bu da rezinalma prosesinin

əsasını təşkil edir. Belə maddələrə kükürdü, seleni, telluru, üzvi və polisulfidləri, üzvi peroksiidləri, diaminləri, xinonların törəmələrini, metal oksidlərini, qatranları və s. göstərmək olar.

Vulkanlaşma prosesində vulkanlaşdırıcı maddələr böyük əhəmiyyət kəsb edir. Onların köməyi ilə makromolekulların tikilməsi baş verir. Belə quruluşun yaranması nəticəsində möhkəmlik və elastiklik xassələri kəskin surətdə artır. Ümumi məqsədli kauçuklar üçün əsas vulkanlaşdırıcı maddə olaraq kükürd götürülür. Xloropren və karboksil tərkibli kauçuklar üçün sink oksidi və maqnezium oksidindən istifadə edirlər. Butilkauçukun vulkanlaşmasında fenol-formaldehid qatranından istifadə olunur. Etilen-propilen və siloksan kauçuklarının vulkanlaşmasında isə vulkanlaşdırıcı maddə olaraq üzvi-peroksiidlər götürülür.

Əsas vulkanlaşma maddələri aşağıdakılardır.

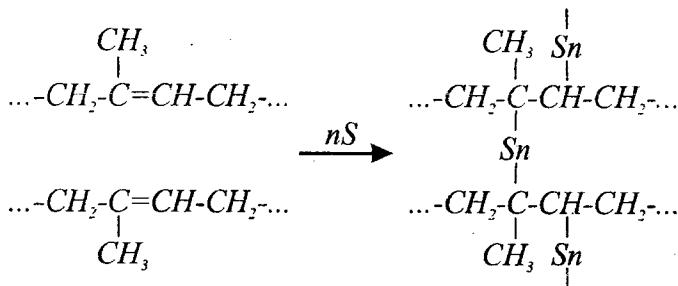
Kükürd. Sarı rəngli maddədir. Sixlığı 207 kg/m^3 , ərimə temperaturu 114°C -dir. Temperaturun artması ilə kükürdün kauçukda həll olması artır, soyuduqda isə əksinə, azalır. Nəticədə isə kükürdün ifrat doymuş məhlulu alınır ki, artığı kristallaşır.

Rezin məmulatları almaq üçün 100 çəki hissəsi kauçuka $0,2\text{-}5,0$ çəki hissə kükürd götürülür. Əgər kükürd az götürülsə, onda rezinin bəzi fiziki-mexaniki xassələri yüksəlir. Sürətləndiricilərin əlavə edilməsi ilə buna nail olmaq olar.

Kükürdü bunun də dispers halda götürürlər. Bəzən də kükürdü kolloid məhlul şəklində prosesə əlavə edirlər.

Səkkizüzvlü kükürd halqasının kauçuk makromolekulu ilə birləşməsi nəticəsində kauçuk makromolekulları bir-biri ilə birləşib rezinə çevrilir.

İzopren kauçukunun kükürdlə vulkanlaşması aşağıdakı sxem üzrə gedir.



Vulkanlaşma üçün istifadə edilən kükürd 99,5% təmizlik dərəcəsinə, 0,5% nəmliyə malik olmalı və tərkibində turşu olmamalıdır. Çünkü turşular vulkanlaşma prosesinin sürətini azaldır.

Sink oksidi. Ağ rəngli tozdur, sıxlığı $5,47\text{-}5,66 \text{ kg/m}^3$, ərimə temperaturu 1880°S -dir. Əsasən xloropen kauçuklarının vulkanlaşmasında istifadə edilir.

Maqnezium oksidi. Ağ tozdur. Sıxlığı $3,13\text{-}3,65 \text{ kg/m}^3$ -dur. Rezin qarışığına maqnezium oksid əlavə edildikdə vulkanlaşma prosesinin sürəti aşağı düşür. Bu halda isə vulkanizatın xassələri yaxşılaşır. Xloropen kauçuklarının vulkanlaşmasında 100 hissə kauçuka 5,0 hissə ZnO və 4,0 hissə MgO götürülür (100 hissə kauçuka görə).

Fenol-formaldehid qatranları. Müxtəlif kauçuklar üçün ən effektli vulkanlaşdırıcı maddələrdir. Bu maddələrdən istifadə etməklə butil kaçukundan istiyədavamlı rezinlər alırlar. Bunun üçün 100 çəki hissəsi kauçuka 8-12 çəki hissə maddə götürülür.

Benzoil-peroksidi. Ağ rəngli hiqroskopik tozdur. Siloksan və flüorkauçukların vulkanlaşmasında istifadə

edilir, 100 hissə siloksan kauçukuna 0,3-2,0 hissə benzoil-peroksidi götürülür. Hər 100 hissə flüorkauçuka isə 3,0 çəki hissə benzoil-peroksidi götürülür.

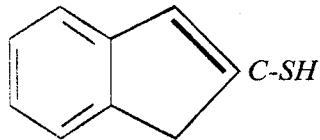
Dikumil-peroksidi. Ağ rəngli kristallik tozdur. Əsasən, 60% inert doldurucularla ($CaCO_3$) buraxılır. Silikon və etilen-propilen kauçuklarının vulkanlaşmasında istifadə edilir.

11.3.2. Sürətləndiricilər.

Sürətləndiricilər vulkanlaşmanı sürətləndirən və rezinin fiziki-mexaniki xassələrini yaxşılaşdırın maddələrə deyilir. Sürətləndiricilər rezin qarışığının komponentləridir. Sürətləndiricilər kauçukun makromolekullarının tikilməsini asanlaşdırır və vulkanlaşdırıcı agentlərin reaksiyayagirmə qabiliyyətini artırır.

Sürətləndiricilərə misal olaraq üzvi sürətləndiriciləri göstərmək olar. Onlardan bir neçəsi haqda aşağıda məlumat verilir.

Tiazollar. Bu üzvi sürətləndiricilər orta aktivliyə malikdir. Tiazollara 2 merkaptobenztiazolu göstərmək olar.

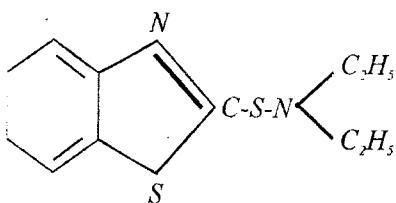


Bundan əlavə 2 merkaptobenztiazolun Zn duzu və (2 benztiazolil) disulfiddən də istifadə edirlər.

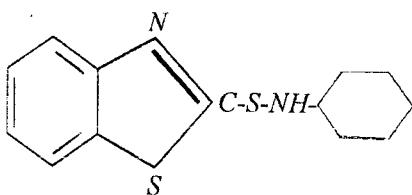
Tikilməni sürətləndirmək üçün tiazollar ikili quanidinlərlə ikili sistemlər yaradırlar. Bu zaman alınan vulkanizatlar yüksək möhkəmliyə malik olurlar.

Sulfenamidlər. Bu tip sürətləndiricilər tikilməni yüksək sürətli edir. Onların ərimə temperaturu aşağı olsa da, rezin

qarışığında yaxşı yayılırlar. Bunlara *N,N*-dietil-2-benztiazolilsulfenamidi göstərmək olar.



***N*-tsikloheksil-2-benztiazolilsulfenamid.**



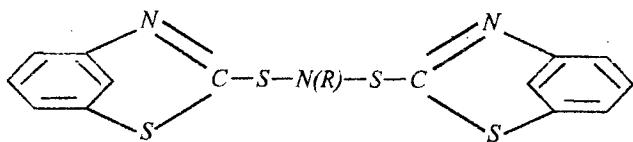
Bunlardan əlavə *N*-üçlü-butil-2-tiazollsulfenamidi, *N*-heksametilen-2-benztiazolilsulfenamidi və s. göstərə bilərik.

Sulfenamidlərdən ən çox avtomobil şinləri istehsalında istifadə edirlər.

Sulfenamidlər rezin qarışığına 0,6-1,2 hissə (küükürdün 2-3 hissəsinə görə) əlavə edilir.

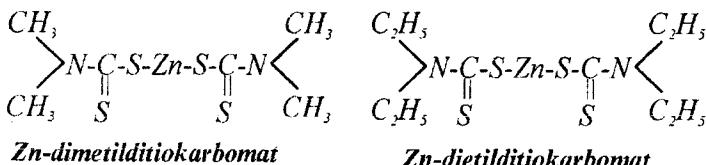
Vulkanlaşma temperaturunda sulfenamidlər benzotiazol və amin radikalına parçalanırlar. Vulkanlaşma zamanı küükürd atomları sulfenamid radikali ilə qarşılıqlı təsir nəticəsində aralıq polisulfid kompleksi yaradır ki, onun da parçalanmasından alınan aktiv küükürd yan rəbitələrin alınmasını sürətləndirir.

Yuxarıda göstərilmiş monosulfenamidlərdən başqa 2-merkaptobenztiazolun bis (sulfen) amid tipindən də istifadə edirlər.



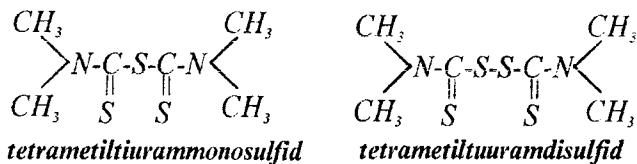
Bu zaman parçalanma nəticəsində iki yox, üç aktiv fragmənt alınır ki, onlar da kauçukla və kükürdlə birləşirlər.

Ditiokarbomatlар. Ditiokarbomatlar yüksək aktivliyə malik olmaqla rezin qarışığının vulkanlaşmasını aşağı temperaturda ($110\text{--}125^{\circ}\text{C}$) aparmaq üçün sürətləndirici kimi istifadə edilir. Ən çox sink ditiokarbomatlardan istifadə edilir. Onların ən vacibи aşağıdakılardır:



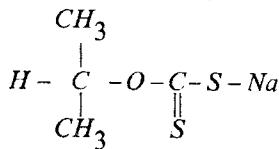
Bunlardan əlavə *Zn*-etilfenilditiokarbomat və *Na*-dime-tilditiokarbomati və s. göstərmək olar. Bunlardan əlavə *Pb*, *Cu*, *Bi* və *Cd*-un ditiokarbomatları da praktiki olaraq tətbiq edilir. Ditiokarbomatlın içərisində *Na* və *NH*₄ duzlarının vulkanlaşdırma aktivliyi daha böyükdür.

Tiuramlar. Bu tip sürətləndiricilərdən geniş istifadə olunur. Əsasən qaynar hava və ya buخار mühitində vulkanlaşdırma üçün əlavə olunur. Belə tiuramlardan aşağıdakılari göstərə bilərik.

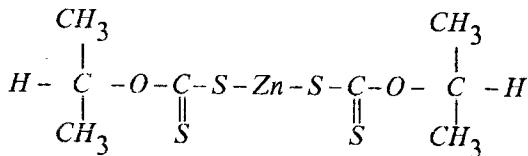


Tiuramlardan istifadə etməklə kükürdə qənaət edilir, həmçinin yüksəkdəvamlı vulkanizatlar alınır.

Ksantogenatlar. Bu sürətləndiricilər olduqca tez təsir edirlər. Bunlar rezin qarışığına lateks şöklində, yaxud yapış-qan kompozisiya şöklində verilir. Ksantogenatların iştirakı ilə vulkanlaşma prosesi 80-100°C-dən yuxarı aparılmalıdır. Ksantogenatlardan aşağıdakılardan geniş istifadə olunurlar.



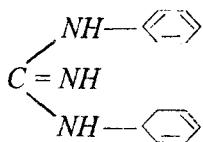
Na-izopropilksantogenat



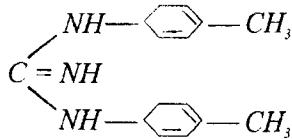
Zn-düzopropilksantogenat

Ösasən, ksantogenatlardan sürətləndirici kimi istifadə etməklə rezin yapışqanlar alırlar.

Quanidinlər. Bu tip sürətləndiricilər vulkanlaşma prosesinə əlavə edilir. Əsasən tiazolların aktivləşməsi üçün istifadə olunurlar. Geniş istifadə olunan quanidinə *N,N'*-difenil-*qunidini* göstərmək olar.



N,N'-di-o-tolilquanidindən də istifadə etmək olar.



Sonuncunun vulkanlaşma aktivliyi daha yüksəkdir. Bu sürətləndiricilər əlavə edildikdə rezinin rəngi dəyişir. Ona görə də yalnız avtomobil şinlərinin, kabel məmulatlarının, rezin ayaqqabıların istehsalı zamanı tətbiq edilir.

Aldehidaminlər. Belə sürətləndiricilər, əsasən yavaş vulkanlaşdırma aparmaq üçün istifadə olunur. Belə halda hətta uzun müddət temperaturda aktivliyini itirmir. İstifadə olunan aldehidaminlərdən aşağıdakılardır.

- kroton aldehidinin ammonyakla reaksiya məhsulu.
- asetaldehidin anilinlə kondensləşməsi məhsulundan.
$$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{O})_2\text{N=CH-CH}_3$$
- heksametilentetraamin - $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$

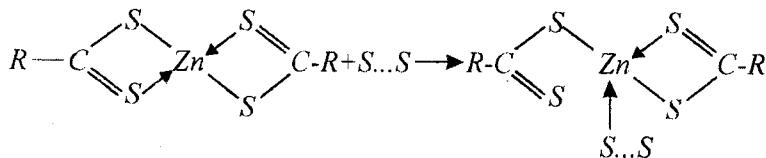
Belə sürətləndiricilərin təsiri ilə yüksək qabarılı rezin məmulatlar alınır.

11.3.3. Aktivləşdiricilər.

Sürətləndiricilərin təsirini gücləndirən, onların aktivliyini artırın maddələrə **aktivləşdiricilər** deyilir. Aktivləşdiricilər rezin qarışığının komponentləri olmaqla kauçukun vulkanlaşmasını effektli edir. Alınan vulkanizatın modulunu, dərtilməyə qarşı möhkəmliyini, dinamiki xassələrini artırır. Kauçukun kükürdlə vulkanlaşmasını asanlaşdırır. Aktivləşdirici olaraq ikivalentli metalların oksidləri ($\text{Zn}, \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Cd}$), üzvi əsaslar (mono-, di- və trietanolaminlər), tiokarbonidlər, etilenqlikolun ammonium stearatla qarışığı ə s. götürülür. Bəzən $\text{ZnO} + \text{MgO}$ qarışığından da aktivləşdirici kimi istifadə olunur. Bu halda rezin qarışığının və vulkanizatın bəzi xassələri yaxşılaşır.

Üzvi aktivləşdiricilərin təsirindən şəffaf rezin alınır ki, onlar da aşağı pH-a maldikdirlər. Aktivləşdiricilər (ZnO)

sürətləndiricilərlə qarşılıqlı təsirdə sink duzlarına çevrilir ki, onlar da asanlıqla reaksiyaya girmə qabiliyyətinə malikdirlər. Onlar ditiokarbomidlə kompleks birləşmələr əmələ gətirirlər. Belə kompleks birləşmələr vulkanlaşmada kükürdün ötürücü rolunu oynayır və Zn -lə birləşərək aralıq birləşmə əmələ gətirir.



Aralıq birləşmənin parçalanması zamanı aktiv kükürd atomları yaranır ki, onlar da vulkanlaşmanı aparır.

11.3.4. Vulkanlaşdırma sürətini azaldan maddələr.

Rezin qarışığını yüksək temperaturda emal edərkən temperaturun yüksəlməsi nəticəsində əvvəlcədən lazım olmayan vulkanlaşdırma prosesi baş verir ki, buna da əvvəlcədən vulkanlaşdırma deyilir. Əvvəlcədən vulkanlaşdırma baş verərsə, qarışığın fiziki-mexaniki xassələri pişləşir və məhsul zay olur. Bunun qarşısını almaq üçün rezin qarışığına əvvəlcədən vulkanlaşdırmanın qarşısını alan maddələr əlavə edirlər ki bunlara da vulkanlaşma sürətini azaldan maddələr deyilir. Belə maddələrə ftal anhidridi, *N*-nitrozodifenilamin, benzoy turşusu, *N*-nitrozodifenilaminin termiki parçalanma məhsulu (PTR) və başqa maddələr 100 çəki hissəsi kauçuka görə 0,2-0,7 çəki hissəsi götürülür.

Vulkanlaşdırma reaksiyasının sürətini ən effektiv azaldan maddələrə benzoy turşusunun törəmələri kimi *O*-oksi və xlorbenzoy turşularını, ikiəsaslı turşulardan *P*-xlorftal və malein turşularını göstərmək olar. Ancaq bunlar rezin

qarışığında pis dispersiyaya uğrayır və kauçukda pis həll olurlar. Ona görə də onlardan az istifadə edilir.

Sənayedə isə ftal anhidridi ilə yanaşı olaraq benzoy və salisil turşularından istifadə olunur.

Vulkanlaşdırma sürətini azaldan maddələrin təsir mexanizmi ondan ibarətdir ki, onlar kauçukun kükürdlə görüşmə sürətini azaltır.

11.3.5. Doldurucular.

Rezin məmulatlarının dartılmaya möhkəmlik həddini artırmağa imkan verən maddələrə **doldurucular** deyilir. Doldurucular iki qrupa bölünürələr: **aktiv** və **qeyri-aktiv** doldurucular.

Aktiv doldurucular kimi şin sənayesində duda, ağ duda, kaolin və sairədən istifadə edilir. Aktiv doldurucular rezin qarışığının gücləndiriciləri adlanır. Rezin qarışığında gücləndiricilik miqdarı çoxaldıqca vulkanizatın fiziki-mexaniki xassələri (dağılmaya, dartılmaya, sürtünməyə möhkəmlik həddi və s.) yaxşılaşır. Təbii kauçuk əsasında hazırlanmış rezinin müqavimət qüvvəsi dudasız 200 kq/sm^2 -ə bərabərdir. Əgər təbii kauçuk əsasında hazırlanan rezin qarışığına 30-40 çəki hissə duda əlavə olunarsa, onda vulkanizatın müqavimət qüvvəsi 300 kq/sm^2 -ə qədər artmış olar.

Qeyri-aktiv dolduruculara misal olaraq təbaşiri, talkı və bariti göstərmək olar. Onların rezin qarışığına əlavə edilməsində məqsəd kauçuka qənaət etmək, rezin qarışığının həcmini artırmaq və rezin məmulatının maya dəyərini aşağı salmaqdır. Aktivləşdirici kimi istifadə olunan sink-oksid həm də doldurucu kimi tətbiq edilir.

11.3.6. Plastifikatorlar.

Plastifikatorlar müəyyən kimyəvi qıruluşa malik aşağıdimolekullu maddələr olub kauçuk və ya rezin qarışığına daxil edildikdə onların elastikliyi artırır. Plastifikatorların əksəriyyəti üzvi maddələrin qarışığıdır. Plastifikatorlar üç cür olurlar: **maye, bərk** və **yarimbərk**.

Yumşaldıcıların bəziləri rezin qarışığında olan kükürdü həll edərək bircinsli homogen qarışiq əmələ gətirir. Üzvi plastifikatorlar yuxarıda göstərilən xassələrdən başqa rezin qarışığına spesifik xassələr verir. Bu xassələr aşağıdakı cədvəl 11.1-də verilmişdir.

Cədvəl 11.1.

Plastifikatorlar	Xassələri
Trikresilfosfat	Suda şısməsinin qarşısını alır, alovlanması və yanma dərəcəsini aşağı salır.
Qliserinin ital efiri parafin, mum	Qaz keçirməsini azaldır. Rezin qarışığına yapışqanlılıq xassəsi verir.
Yağ turşuları, sabun	Sürətləndiricilərin sürətini artırır.

Plastifikatorun rezin qarışığında çeki payını artırıqla vulkanizatın uzanmaya və sürtünməyə qarşı müqaviməti zəifləyir.

Plastifikatorlar aşağıdakı tələbləri ödəməlidir.

- Polimerlərlə əlaqəyə girməli.
- Temperatur artdıqda özlülüyü artmamalı.
- Vulkanlaşma zamanı termiki və kimyəvi davamlı olmalı.
- Az sıxlığa malik olmalı.
- İqtisadi cəhətdən əlverişli olmalıdır.

Yumşaldıcıların rezin qarışığına təsirini öyrənərkən aşağıdakılardan müəyyənləşdirilmişdir.

- Yumşaldıcı rezin qarışığında monomolekulyar təbəqələr əmələ gətirərək rezin qarışığının maddələri tərəfindən adsorbsiya olunaraq səthi aktiv qarışq əmələ gətirir. Qarışq səthi aktiv olduğu üçün ona əlavə edilmiş maddələr homogen sistemi əmələ gətirir. Bu da vulkanizatın fiziki-mexaniki xassələrinin yaxşılaşmasına səbəb olur.
- Kauçukun rezin qarışığının plastikliyi artır, nəticədə elektrik enerjisine qənaət olunur.

11.3.7. Tənzimləyicilər.

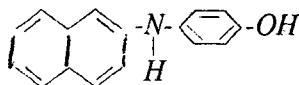
Rezin məmulatını uzun müddət saxladıqda və istismara verdikdə onun bir sıra təsirlərə havanın oksigeninə, ozona, işığa, yüksək temperatura, çoxdəfəli deformasiyaya və s. təsirlərə məruz qalır. Bütün bunlar rezinin fiziki-kimyəvi və mexaniki xassələrinə təsir göstərir, onları pisləşdirir.

Rezində oksigen, ozon, işıq və istilik təsiri nəticəsində gedən kimyəvi proseslər **köhnəlmə** adlanır. Çoxdəfəli deformasiya nəticəsində fiziki-mexaniki xassələrin dəyişməsinə isə **yorulma** deyilir.

Rezində gedən köhnəlmə və yorulma proseslərinin qarşısını almaq məqsədi ilə rezin qarışığının tərkibinə xüsusi maddələr əlavə edirlər ki, bunlara da köhnəlməyə qarşı istifadə olunan maddələr və ya **antioksidantlar** deyilir. Antioksidantlar aşağıdakı qruplara bölündür:

1. Birli və ikili aromatik aminlər.
2. Aromatik aminlərlə aldehidlərin kondensləşmə məhsulları.
3. Fenollar.

Bu antioksidantlar rezin qarışığına 0,5-2,0 çəki hissəsi (100 çəki hissəsi kauçuka görə əlavə olunur. Belə antioksidantlara mum, parafin və s. göstərmək olar. Onlardan rezin qarışığı da hər 100 çəki hissəsi kauçuka görə 1,5-2 çəki hissəsi götürülür. Əsas antioksidantların quruluşları aşağıdakı kimdir.

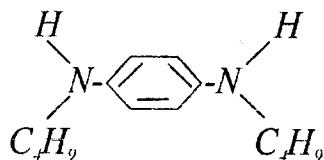


Paraoksineozon (PON) -4-oxi-fenil-2-naftilamin.

Paraoksineozon. PON-rezini sarı qəhvəyi rəngə boyayır. Özü suda həll olmayan kristallik maddədir. Bu antioksidantdan aşağıdakı hallarda istifadə etmək olar.

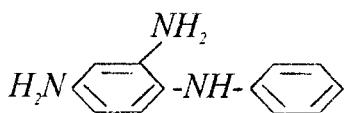
Təbii kauçuk, SKJ-3, SKD, butadiyen-stirol, butadien-nitril və nairit kauçuklarını atmosfer təsiri nəticəsində köhnəlmədən qorumaq üçün bir çox rezin məmulatı açıq havada işləndiyindən ozonun təsirinə məruz qalaraq sıradan çıxır.

Butadien-stirol, təbii kauçuk əsasında hazırlanmış rezinləri ozonun təsirindən qorumaq üçün əsas etibarı ilə aşağıdakı antioksidantlardan istifadə edirlər.

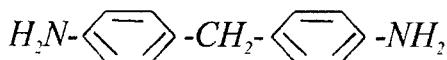


N,N' -di-p-butyl-p-fenylenediamin.

Birli aromatik aminlərdən antioksidant kimi istifadə olunan aşağıdakılardır:

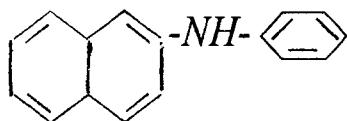


2,4 -diaminodifenilamin.



4,4 -diaminodifenilamin (tonoks).

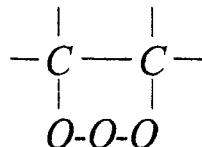
İkili aminlərdən ən geniş istifadə olunan fenil β -naftilamindir (texniki adı neozon-Д). **Neozon-** Д aşağıdakı struktur quruluşa malikdir.



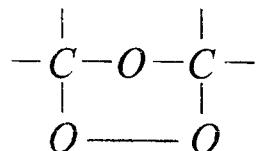
İşıq təsiri nəticəsində köhnəlmənin qarşısını alan antioksidant kimi 4-oksidifenili (**parazon**) göstərmək olar.



Ozon kauçuk molekuluna güclü təsir göstərərək ikiqat əlaqəni qırıb kauçukun ozonidini əmələ gətirir.

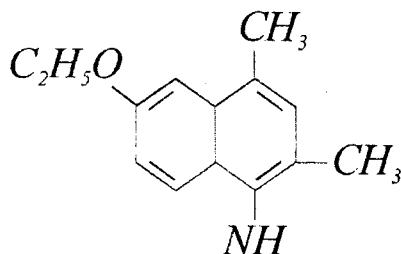


Bu birləşmə də asanlıqla izoozonid qruplaşmasına çevirilir.



Məhz bu səbəbə görə açıq hava şəraitində işləyən bir çox rezin məmulatını ozonun təsirindən qorumaq üçün təbii kauçuk TK, SKS, SKB kauçukları əsasında hazırlanan rezin qarışığına ozona qarşı işlədilən antioksidantlar əlavə etmək çox vacib bir məsələdir.

Ozona qarşı istifadə olunan antioksidantlardan ən effektisi *p*-fenilendiaminlə dihidroxinolinin törəməsi olan **santofleksdir**.



11.3.8. Boyaqlar.

Boyaqlar elə maddələrdir ki, onlar polimer materiallarını müxtəlif rənglərə boyayırlar. Boyaqlar üzvi və qeyri-üzvi olmaqla iki qrupa bölündürələr. Onlara **piqmentlər** də deyilir. Plastik kütlələri və rezinləri rəngləmək üçün boyaqlar aşağıdakı tələblərə cavab verməlidirlər:

- İşığın və digər atmosfer faktorlarının təsirinə qarşı davamlı olmalıdır.

- Temperatura davamlı olmalıdır.
- Pilləli davamlılıq göstərməlidirlər.
- Kimyəvi inert olmalıdır.
- Disperslilik göstərməlidirlər.

Üzvi boyaqlar. Rezinin rənglənməsi üçün iki cür üzvi boyaqlardan istifadə edirlər: **üzvi piqmentlər və həll olmuş boyaqlar.**

1. Üzvi boyaqların böyük üstünlüyü ondan ibarətdir ki, onlar rəngləyici mühitdə həll olmurlar. Üzvi boyaqlara həmçinin üzvi lakları da misal olaraq göstərə bilərik.

Üzvi piqmentlərə azopiqment və azolakları, politsiklik piqmentləri, həmçinin yaşıl və mavi-qara piqmentləri göstərmək olar.

Azopiqment və azolaklara mono, yaxud diazoboyaqlar daxildirlər. Onların azotərkibli birləşmələrinə asetosirkə turşusunun arildi, yaxud 2,3 oksinaften turşusu, pirazolon törəmələri və s. aiddir.

Diazotərkiblilərə-aromatik aminləri göstərmək olar. Azopiqmentlər rezinə yaşıl sarı rəng verirlər. Azopiqmentlər qələvilərin təsirinə qarşı davamlıdırular.

Ftalsian tipli piqmentlər ftalsianının törəməlidirlər. Rezinə göy və yaşıl rəng verirlər. Polistiklik piqmentlərə **antraxinon** tipli piqmentlər daxildir. İşığın təsiri ilə rezini qırmızı rəngə boyayırlar.

Yaşıl piqment-nitroza β -naftolun dəmir kompleks düzündən ibarətdir. Qara piqment anilinin oksidləşmə məhsulundan ibarətdir.

2. Həll olmuş üzvi boyaqları almaq üçün boyaqları yağlarda həll edirlər. Belə boyaqları sintetik polimerlərdə, piylərdə, aromatik karbohidrogenlərdə həll edirlər. Sarı,

çəhrayı, qırmızı boyaqlar monoazoboyayıcılara aid edilirlər. Onlar sulfo və karboksil qrupu saxlamırlar. Bənövşəyi, göy və yaşıl rəng verən piqmentlər tərkibində antraxinon saxlayan üzvi birləşmələrdir. Qara rəng verənlər isə tərkibində anilin olan boyaqlardır. Bunlardan əlavə spirtdə və suda həll olan üzvi boyaqlar da məlumdur.

Qeyri-üzvi piqmentlər. Qeyri-üzvi piqmentlər, əsasən rənglərinə görə qruplara bölünür: 1) ağ, 2) sarı, çəhrayı, qırmızı, şabalıdı, 3) göy, 4) qara.

Qeyri-üzvi piqmentlər üzvi həlledicilərdə həll olmurlar. Bunlar istilik, işıq və atmosferə davamlılığına görə üzvi həlledicilərdən üstündürlər, ancaq boyamaq qabiliyyətlərinə görə onlardan geri qalırlar.

Ağ piqmentlərdən ağ rəngli plastik kütlələr və rezin hazırlanmasında istifadə edirlər. Belə piqmentlərdən **TiO₂**, və **ZnO** göstərmək olar. **TiO₂** yüksək temperaturadavamlı ağ piqmentidir. Sink-iksidi (**ZnO**) açıq ağ rəngli piqmentdir, işığa və temperatura davamlıdır.

Sarı, çəhrayı, qırmızı və şabalıdı piqmentlərə **Cd** və **Fe**-un birləşmələri daxildir. Sarı kadmium (**CdS**) yüksək temperatura davamlı və işığa davamlı piqmentdir. Qırmızı kadmium (**CdS, CdSe**) plastik kütlələrin və rezinin boyanmasında istifadə olunur.

Qırmızı və şabalıdı piqmentlərə **Fe₂O₃**-un əmələ gətirdiyi boyaqları göstərmək olar.

Göy, bənövşəyi və yaşıl piqmentlərə **Al, Co** və **Cr**-un birləşmələri daxildir.

11.4. Vulkanizatın xassələri.

Təbii kauçuk kristallaşarsa, onun əsasında alınmış rezinin dərtilməyə qarşı möhkəmliyi yüksək olur. Ancaq prosesə doldurucular əlavə edildikdə onun möhkəmliyi az dəyişir, modul və müqaviməti isə kəskin surətdə artır. Təbii kauçuk əsasında alınan rezin yaxşı elastikliyi, şaxtaya davamlılığı və bir sıra dinamik xassələri ilə seçilir. Bunu aşağıdakı cədvəl 11.2-dən görmək olar.

Cədvəl 11.2.

Təbii kauçuk əsasında alınan rezinin fiziki-mexaniki xassələri.

Göstəricilər	Doldurulmamış qarışq	Doldurulmuş qarışq
Dərtilmədə möhkəmlik kq/sm ²		
20°C	290-310	320-350
100°C	180-200	200-230
Nisbi uzanma, %		
20°C	800-900	600-700
100°C	850-950	700-750
Qalıq uzanma, %	10-13	28-33
Dərtılma modulu, kq/sm ²		
300°C	12-14	650-700
500°C	28-33	120-130
Elastiklik, %		
20°C	69-72	50-53
100°C	73-77	62-64
Bərklik, TM-2	33-36	55-57
Kövrəklik temperaturu, °C	-59...-61	-59...-61
Şaxtaya davamlılıq sabiti		
-45°C	0,80-0,90	0,45-0,50
-55°C	0,65-0,75	0,25-0,30

Rezinin xassələrindən onun yüksək deformasiya xassələrini göstərmək olar. Onun temperaturdan asılı olaraq bu xassələrinin vulkanlaşmadan asılılığı müəyyən edilmişdir. Rezinlərin xassələrinə həmçinin götürülmüş kauçukun növü də təsir göstərir. Aktiv doldurucu bütün rezinlərin modulunu artırır, həmçinin dərtilməyə qarşı möhkəmliyi kəskin surətdə artırır. Kauçukun növü və doldurucunun miqdarı rezinin bəzi fiziki xassələrinə təsir göstərir.

Müxtəlif kauçuklar əsasında rezinin fiziki xassələri.

Göstəricilər	Təbii		Butadien-stirol (SKS-30)		Butil-kauçuk		Butadien-nitril (SKN-26)	
	I	II	I	II	I	II	I	II
Sıxlığı, q/sm ³	0,92...1,0	1,12	0,93	1,14	0,93...0,97	1,16	0,962	
Şüşəlşmə temperaturu °F	-63	-65	-52	-	-67...-75	-	-	-42
20°C-də istilikkeçirma əmsali, 10 ⁻³ vt/(cmk)	142...151	2,85	160	260	118	190	155-200	
{20°C-də xüsusi istilik tutumu kc/(kgk)	1,83	1,50	1,88	1,66	1,93	1,75	2,45	
Dielektrik nüfuzluğu, 10 ³ hs	2,45...2,68	15-20	2,9	-	2,2-2,4	-	10,2	
Xüsusi elektrik keçiriciliyi om ⁻¹ sm ⁻¹	(2-100)10 ⁻¹⁷	1,3·10 ⁻⁴	-	9·10 ⁻⁷	4,8·10 ⁻¹⁶	5,3·10 ⁻⁴	3,3·10 ⁻¹⁰	

*I – Doldurulmuş rezin.**II – Doldurulmuş rezin.*

Cədvəl 11.4.

Müxtəlif kauçuklar əsasında rezinin fiziki xassələri.

Göstəricilər	Təbii		Sintetik izopren		Fəza-müntəzəm butadien	
	I	II	I	II	I	II
Uzannıda gərginlik, 300% Mn/m ²	2-3	12-14	1,5-3,0	8-13	1,0-1,3	7-11
Dartılımda möhkəmlik Mn/m ²	25-33	25-35	25-35	23-35	2-5	16-19
Nisbi uzanma, %	800-850	600-850	700-1000	600-800	250-750	400-600
Qırılımda möhkəmlik kq/sm ²	50-100	130-150	30-90	110-160	5-7	35-45
Bərklik TM-2	35-40	60-75	30-40	60-70	40-52	57-68
Elastiklik, %	68-75	40-55	65-75	37-51	65-78	45-50

I – Doldurulmamış rezinlər.

II – Aktiv duda ilə doldurulmuş rezinlər.

Cədvəl 11.4-ün dəvamı

Göstəricilər	Butil kauçuk		Etilen-propilen		Butadien-nitril		Xloropren	
	I	II	I	II	I	II	I	II
Uzannıda gərginlik, 300% Mn/m ²	0,6-1,5	4-7	9-15	11-19	1,5-2,5	11-12	1,0-1,5	6,5-10,5
Dartılımda möhkəmlik Mn/m ²	15-20	15-23	17,5-28	20-26	3-4	28-31	21-28	19,5-21,5
Nisbi uzanma, %	800-950	400-850	400-600	370-500	500-700	550-700	750-1100	450-700
Qırılımda möhkəmlik kg/sm ²	8-20	50-85	40-55	40-50	-	65-80	25-45	55-70
Bərklik TM-2	23-32	60-65	42-68	40-68	-	69-72	37-50	55-60
Elastifikasi, %	8-20	20-25	-	55	50-55	28-32	40-42	32-40

I – Doldurulmamış rezinlər.

II – Aktiv duda ilə doldurulmuş rezinlər.

Cədvəl 11.4-də müxtəlif kauçuklar əsasında alınmış rezinin mexaniki xassələri göstərilmişdir. Cədvəldən göründüyü kimi doldurulmuş rezinlərdə temperatur davamlılığı və elektrik keçiriciliyi artır. Rezinin yüksək xassələrinə görə onlardan sənayenin bir çox sahələrində geniş istifadə edilir.

Ədəbiyyat

1. Оудиан Дж. Основы химии полимеров. Изд.мир.М., 1974.
2. Шур А.М. Высокомолекулярные соединения. М. 1981.
3. Тагер А.А. Физика-химия полимеров. Изд.Химия.1958.
4. Стрепихес А.А. Основы химии ВМС. Изд.Химия 1976.
5. Экбәров О.Н., Эзизов А.Ә. YMT-in kimyası. Bakı 1997.
6. Лосев М.Г. Химия синтетических полимеров. Изд.Химия 1964.
7. Роговин З.А. Основы химии и технологий химических волокон. I и II том М. 1965.
8. Каршак В.В. Технология пластических масс. М. 1972.
9. Şahmaliyev Ә.М., Bilalov Y. M., Naibova T.M. Yüksək molekullu birləşmələrin kimyası və fizikasının əsasları. Bakı. Maarif. 1998.
10. Гуль В.Э. Структура и прочность полимеров. М. Химия 1978.
11. Şixəliyev K.S. Rezin texnologiyası. Bakı 1979.
12. Hüseynov R.İ. Plastik kütlələr və onların tətbiqi. Gəncə 1985.
13. Горощева А.М. и др. Лабораторный практикум по химии и технологии ВМС. Изд. Химия 1972.
14. İüzgiyev N.Y., Hüseynov R.İ. Plastik kütlə, kauçuk və rezin. Gəncə 2001.
15. Николаев А.Ф. Технология пластических масс. Изд. Химии 1977.
16. Ömərov S.M. Süni və sintetik liflərin kənd təsərrüfatında tətbiqi. Gəncə 1978.
17. Кирпичников П.А. Химия и технология синтетического каучука. Изд.Химия. 1987.
18. Лукомская А.Ж. Механические испытание каучука и резина. М. 1968.
19. Каменов Э.Ж. Примечание пластических масс. Изд. Химия 1985.

MÜNDƏRİCAT

GİRİŞ	5
I. POLİMERLƏR HAQQINDA ÜMUMİ MƏLUMAT	5
1.1. Polimerlərin təsnifatı	5
1.2. Polimerlərin növü, tərkibi və quruluşu	10
1.3. Polimerlərin alınma mexanizmi	14
1.4. Polimerlərin nomenklaturası	16
1.5. Polimer makromolekullarının quruluş formaları	18
1.6. Molekul kütləsi	18
1.7. Polimerlərin fiziki xassələri	30
1.8. Polimerlərin faza halları	32
1.9. Polimer məhlulları	38
1.10. Polimerlərin mexaniki xassələri	42
II. POLİMERLƏRİN SİNTEZ ÜSULLARI	44
2.1. Zəncirvari polimerləşmə	44
2.2. Monomerlərə əvəzlayıcıların təsiri	45
2.3. Radikal polimerləşmə	47
2.4. İon polimerləşməsi	57
III. BİRGƏPOLİMERLƏŞMƏ	68
3.1. Birgəpolimerləşmə tənliyi	68
3.2. Birgəpolimerləşmə sabitləri	70
3.3. Birgəpolimerləşmə tənliyindən istifadə	72
3.4. Birgəpolimerləşmənin növləri	73
IV. PİLLƏLİ POLİMERLƏŞMƏ	76
4.1. Pilləli polimerləşmə yolu ilə poliuretanların alınması	76
4.2. Pilləli polimerləşmə yolu ilə polikarbamidlərin alınması	78
V. TSİKLİN AÇILMASI İLƏ POLİMERLƏŞMƏ.....	79
5.1. Reaksiyanın mexanizmi	80
5.2. Epoksidlərin anion polimerləşməsi	81
5.3. Epoksidlərin kation polimerləşməsi	82
5.4. Tsiklik monomerlərin pilləli polimerləşməsi	83
5.5. Polimerləşmə reaksiyalarının aparılma üsulları	84

VI. POLİKONDENSLƏŞMƏ	86
6.1. Polikondensləşmə reaksiyasının kinetikası	87
6.2. Polikondensləşmə reaksiyaları əsasında sintez olunan mühüm polimerlər	88
6.3. Polikondensləşmə reaksiyalarının aparılma üsulları	93
VII. POLİMERLƏRİN KİMYƏVİ REAKSİYALARI	96
7.1. Polimeranaloji çevrilmələr	96
7.2. Makromolekulyar reaksiyalar	98
7.3. Blok və calaq birgəpolimerlərin sintezi	102
VIII. PLASTİK KÜTLƏLƏR	104
8.1. Plastik kütlələrin təsnifatı	104
8.2. Plastik kütlələrin tərkibi	107
8.3. Plastik kütlələrin xassələri	111
8.4. Plastik kütlələrin emalı	116
8.5. Plastik kütlələrin müxtümbirləşmələri	127
8.6. Plastik kütlələrin tətbiq sahələri	156
IX. KİMYƏVİ LİFLƏR	162
9.1. Liflər haqqında ümumi məlumat	162
9.2. Kimyəvi liflərin təsnifatı	165
9.3. Liflərin ayrılməsi	166
9.4. Liflərin keysiyyət göstəriciləri	169
9.5. Süni liflər	174
9.6. Sintetik liflər	194
9.7. Qeyri-üzvi liflər	217
X. TƏBİİ VƏ SİNTETİK KAUÇUKLAR	218
10.1. Təbii kauçuk	218
10.2. Sintetik kauçuklar	221
XI. REZİN TEKNOLOGİYASI	228
11.1. Ümumi məlumat	228
11.2. Rezinin təsnifatı	229
11.3. Rezin qarışığının maddələri	230
11.4. Vulkanizatın xassələri	247
ƏDƏBİYYAT	253
MÜNDƏRİCAT	255

Nizami Yusif oğlu Ləzgiyev

Rövşən Cahandar oğlu Goyüşov

P o l i m e r k i m y a sı

(Dərslik)

Yığılmağa verilib: 18.04.2004.

**Çapa hazırlanıb: 25.04.2005. Kağız formatı 60x84 1/16
Uçot nəşr vərəqəsi 16,1 ç.v. Sifariş № 082. Sayı 500 nüsxə.
Qiyməti müqavilə ilə**

**«İqtisad Universiteti» nəşriyyatı,
Az 1001. Bakı, İstiqlaliyyət küç., 6**