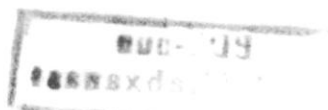


O.H.ƏKBƏROV, A.Ə.ƏZİZOV, E.O.ƏKBƏROV

YÜKSƏKMOLEKULLU BİRLƏŞMƏLƏR KİMYASI

Ali məktəblər üçün dərslik
(yenidən işlənmiş üçüncü nəşri)

Azərbaycan Respublikası Təhsil Nazirliyi tərəfindən dərslik kimi tövsiyə edilmişdir (əmr №553, 21.06.2004)



Bakı Universiteti nəşriyyatı
2007

541.6
* 239

Rə'yçilər: Texniki elmlər doktoru, prof. **Y.M.Bilalov**
(Azərbaycan Dövlət Neft Akademiyası)
kimya elmləri namizədi, dosent **T.H.Xanlarov**
(Bakı Dövlət Universiteti)
Redaktor: akad. **N.M.Seyidov**

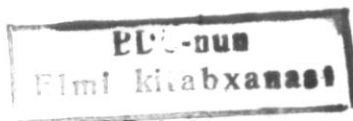
Ə.42 O.H.Əkbərov, A.Ə.Əzizov, E.O.Əkbərov. Yüksəkmolekullu birləşmələr kimyası – Bakı Universiteti nəşriyyatı, 2007, 366s.

Dərslük «Yüksəkmolekullu birləşmələr kimyası» kursu üzrə Azərbaycan dilində dərslük və dərş vəsaitlərinin məhdud sayda olmasından irəli gələn zərurət əsasında tərtib edilmişdir. Kitabda yüksəkmolekullu birləşmələr kimyasının əsas anlayışları, polimer makromolekullarının quruluş xüsusiyyətləri, polimer məhlulları, yüksəkmolekullu birləşmələrin sintez üsulları və kimyəvi çevrilmələri, habelə ön mühüm polimerlər haqqında məlumatlar ümumiləşdirilərək şərh edilir. Universitetlərin kimya fakültələrinin tələbələri üçün «Yüksəkmolekullu birləşmələr kimyası» kursu proqramı əsasında tərtib edilmiş kitab, yüksəkmolekullu birləşmələr kimyası sahəsində çalışan aspirant və elmi işçilər üçün də faydalı ola bilər.

1706000 000-931

ə _____

082 - 07



© Bakı Universiteti nəşriyyatı, 2004.

© Bakı Universiteti nəşriyyatı, 2007.

ÖN SÖZ

Hazırda yüksəkmolekullu birləşmələr 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 yüksəkmolekullu birləşmələr kimyası sahəsində mütəxəssislər hazırlanması probleminə bu günkü həyatın ehtiyaclarından irəli gələn mühüm tələbat kimi baxılmalıdır.. Yüksək ixtisaslı mütəxəssis hazırlığı isə uyğun dərslik və dərs vəsaitləri olmadan mümkün deyildir. Təəssüflə qeyd olunmalıdır ki, yüksəkmolekullu birləşmələr kimyası sahəsində azərbaycan dilində mövcud olan dərslik və dərs vəsaitlərinin sayı olduqca məhduddur. Müəlliflərin yüksəkmolekullu birləşmələr kimyası üzrə oxuduqları mühazirələr əsasında tərtib edilmiş bu dərslik tələbələrin polimerlər kimyasına aid ana dilində yazılmış ədəbiyyata olan ehtiyacını müəyyən dərəcədə ödəmək zərurəti əsasında yazılmışdır. Dərslik 5 fəsildən ibarətdir.

Birinci fəsildə yüksəkmolekullu birləşmələr haqqında ümumi mə'lumatlar, onların təbiətdə yayılması və canlı orqanizmlərin həyatı proseslərində oynadığı rolu, habelə polimerlər haqqında elmi təşəvvürlərin formalaşması mərhələləri və müasir polimer kimyası elminin mühüm nailiyyətləri əks etdirilmişdir. Bu fəsildə həmçinin, polimerlərin tərkibi, quruluşu ilə əlaqədar olan anlayışlar (makromolekul, elementar zveno, polimerləşmə dərəcəsi, molekul kütləsi, eynilik dövrü və s.) şərh edilmiş, onların mə'nası və məzmunu konkret misallarla aydınlaşdırılmışdır. Polimerlərin müxtəlif əlamətlərə (mənsəyinə, tərkibinə, quruluşuna və s.) görə təsnifi və elmi prinsiplər əsasında adlandırılma qaydaları, habelə onların təsadüfi adları haqqında mə'lumatlar da bu fəsildə ətraflı şərh edilir.

İkinci fəsil yüksəkmolekullu birləşmələrin ümumi xassələrinin izahına həsr olunmuşdur. Burada tipik polimer maddələr üçün xarakter olan ümumi xassələr (orta molekul kütləsi və molekul kütləyə görə paylanma, orta molekul kütlənin tə'yini üsulları, makromolekulun

çevikliyi, polimerlərin aqrekat və faza halları, molekuldüzümlü quruluşları, polimerlərin həllolma xüsusiyyətləri, relaksasiya xassələri və s.) izah olunur və bu xassələrin polimerlərin istismar keyfiyyətlərinə təsiri haqqında məlumatlar verilir.

Üçüncü fəsil polimerlərin sintezi üsullarının xüsusiyyətlərini əks etdirir. Burada polimerlərin əsas alınma üsulları olan zəncirvari polimerləşmə və polikondensləşmə reaksiyalarının xarakter cəhətləri, mexanizmi, elementar reaksiyaların xüsusiyyətləri, polimer kimyası elminin müasir təsəvvürləri baxımından nəzərdən keçirilir, müxtəlif quruluşlu monomerlərin bu reaksiyalar üzrə polimerlərə çevrilmə imkanları aydınlaşdırılır. Bu reaksiyaların fərqləndirici xüsusiyyətləri, onların mexanizmi, kinetikasi və monomerlərin quruluşu ilə əlaqədar şəkildə nəzərdən keçirilir. Bu fəsildə polimerlərin başqa sintez üsulları (tsiklin açılması, pilləli polimerləşmə, dien sintezi, polirekombinasiya, blok və calaq birgə polimerlərin alınması) haqqında da ətraflı məlumat verilir, onların xarakter cəhətləri aydınlaşdırılır.

Dördüncü fəsil yüksəkmolekullu birləşmələrin kimyəvi reaksiyalarının tiplərinə və onların xüsusiyyətlərinin şərhinə həsr olunmuşdur. Polimerlərin reaksiyalarının kiçikmolekullu birləşmələrin reaksiyaları ilə ümumi və fərqli cəhətləri, polimer makromolekullarının böyük ölçülərinin və polifunksionallığının bu reaksiyalara verdiyi spesifik xüsusiyyətlər, polimerlərin kimyəvi reaksiyalarından onların istismar keyfiyyətlərinin yaxşılaşdırılması üçün istifadə edilməsi imkanları və başqa məsələlər bu fəslin əsas məzmununu təşkil edir.

Dərs vəsaitinin beşinci fəslində praktiki cəhətdən əhəmiyyətli və sənaye miqyasında istehsal olunan mühüm polimerlər haqqında məlumatlar verilir. Tərkibinə və quruluşuna görə fərqlənən müxtəlif sintetik polimerlərin mühüm nümayəndələrinin sənayedə istehsal üsulları, texnoloji göstəriciləri, tətbiq sahələri haqqında, canlı orqanizmlərin həyati proseslərinin əsasını təşkil edən təbii bioloji polimerlərin (nuklein turşuları, zülallar, polisaxaridlər) tərkib və quruluş xüsusiyyətləri haqqında məlumatlar bu fəsildə ətraflı əks etdirilmişdir.

Qeyd etmək lazımdır ki, kitabın indiki ikinci nəşrində bəzi mövzular yenidən işlənmiş və bir sıra əlavələr edilmişdir. Bu, xüsusilə, polimerlərin kimyəvi reaksiyalarının xüsusiyyətlərini əks etdirən dördüncü fəslə aiddir. Bu fəslin materialları xeyli genişləndirilmiş, polimerlərin kimyəvi reaksiyalarının xüsusiyyətləri daha ətraflı şərh edilmişdir.

Müəlliflər kitabın tərtib edilməsində böyük əmək sərf etmiş Bakı Dövlət Universiteti «Yüksəkmolekullu birləşmələr kimyası» kafedrasının əməkdaşı S.B.Həsənzadəyə öz minnətdarlıqlarını bildirirlər.

Kitab haqqında oxucular tərəfindən edilən bütün tənqidi qeyd və təkliflər müəlliflər tərəfindən razılıqla qəbul ediləcək və diqqətlə nəzərdən keçiriləcəkdir.

I- ci fəsil. YÜKSƏKMOLEKULLU BİRLƏŞMƏLƏR HAQQINDA ÜMUMİ MƏLUMAT

Yüksəkmolekullu birləşmələr, adından göründüyü kimi, molekullarının ölçüləri böyük, molekul kütləsi yüksək olan kimyəvi maddələrə deyilir. Hazırda molekul kütləsi 5 mindən yuxarı olan maddələr yüksəkmolekullu birləşmələrə aid edilir. Molekul kütləsinin yuxarı həddi adətən bir neçə yüz minə, bə'zən isə bir neçə milyona çatır. Yüksəkmolekullu birləşmələri həmçinin polimerlər də adlandırırlar. "Polimer" sözü hərfi mənada "çox hissə" ifadəsini bildirir (yunanca Polus - çox, meros - hissə deməkdir) və polimer molekullarının çoxlu sayda atom və ya atom qruplarından ibarət olduğunu əks etdirir. İrəlidə görəcəyimiz kimi, doğrudan da polimerlərin molekulları tərkib və ya quruluşca eyni olan çoxlu miqdar hissələrin, fraqmentlərin bir-birilə birləşməsi yolu ilə əmələ gəlirlər.

Yüksəkmolekullu birləşmələr bizi əhatə edən ətraf mühitdə - canlı və cansız təbiətdə geniş yayılmışlar. Bu maddələrin tarixi insan cəmiyyətinin tarixi qədər qədimdir, çünki 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 materiallar insanların müxtəlif tələbatını ödəyən vasitələr olmuşdur.

Polimer maddələr həm də bu və ya başqa formada canlı materianın - bitki və heyvanlar aləminin əsasını təşkil edir. Bitkilərin tərkibinə daxil olan polisaxaridlər, liqnin, zülallar, pektin maddələri və s. polimer maddələrdir. Zülallar, nuklein turşuları həm də insanların və heyvanlar aləminin həyatı proseslərini müəyyən edir. F.Engelsin tə'birincə desək, "həyat zülali maddələrin mövcudluq formasıdır". Nuklein turşuları orqanizmdə zülal sintezi və irsiyyətlə əlaqədar olan çox müərkəb prosesləri tənzim edir.

Polimerlər cansız təbiətdə də geniş yayılmışlar. Yer səthinin əsas hissəsi polimer şəklində olan silisium 4 - oksid və alüminium -

oksiddir. Kvars, dağ billuru, ametist silisium - 4 - oksidin, korund, rubin, safir alüminum - oksidin polimerləridir. Təbiətdə rast gəlen almaz, qrafit isə polimer halında olan karbondur.

Lakin, təbii aləmdə bu qədər geniş yayılmış polimerləri yalnız XX əsrin əvvəllərində, bu maddələrin kimyəvi yolla sintez edilə bilmək, habelə onların xassələrini öyrənmək imkanlarının yaranması zamanı müstəqil maddələr qrupu şəklində ayırmağa başlamışlar. Polimerlərin vahid maddələr qrupu halında birləşdirilməsi onların, kiçik molekul birləşmələrdən fərqli olan kompleks xassələrə malik olması zərurətindən meydana çıxmışdır. Bu xassələrdən ən mühümü yuxarıda deyildiyi kimi, bütün polimerlərin yüksək molekul kütləsinə malik olmalarıdır. Məhz polimerlər üçün xarakter olan bir çox başqa xassələr (çeviklik, fiziki hallar, məhlulların xüsusiyyətləri və s.) onların yüksək molekul kütlələrinin funksiyası kimi dəyişir. Kimyəvi birləşmələrin əsas təmizlənmə üsulları olan distillə və kristallaşdırmanın polimerlər üçün istifadə edilə bilməməsi də onların yüksək molekul kütləyə malik olmalarının nəticəsidir.

Yüksək molekul kütləli uzun zəncirlərdən ibarət olan polimerlərin çox duru məhlulları belə, adi üzvi birləşmələrin məhlullarından fərqli olaraq, böyük özlülüyə malikdirlər. Polimerlərin həllolma prosesinin özü də kiçik molekul maddələrin həllolmasından fərqlənir.

Çoxlu sayda təbii polimerlərin, habelə onların sintez olunan analoglarının fərqləndirici xüsusiyyətlərinin, eləcə də müxtəlif kimyəvi çevrilmələrinin öyrənilməsi zərurəti bütün polimer maddələrin kompleks şəkildə tədqiqi ilə məşğul ola biləcək yüksəkmolekul birləşmələr kimyası elminin formalaşmasına səbəb oldu. Əvvəllər üzvi kimyanın bir sahəsi kimi inkişaf edən yüksəkmolekul birləşmələr kimyası XX əsrin 20-30-cu illərində müstəqil elm sahəsinə çevrilməyə başlamışdır. Bu vaxta qədər toplanmış təcrübi nəticələrin klassik kimya təsəvvürləri əsasında ümumiləşdirilməsi polimerlər haqqında kolloid nəzəriyyənin meydana gəlməsinə səbəb oldu. Polimer məhlullarının kolloid məhlullar kimi yüksək özlülüyə malik olması, polimer makromolekullarının ölçülərinə görə kolloid hissəciklərə yaxın olması

onlara liofil kolloidlər kimi baxılmasına əsas verirdi. Polimer kolloidlərin quruluşu haqqında iki təsəvvür - K.Meyer və Q.Markın mitsel nəzəriyyəsi, Q.Ştaudingerin makromolekulyar nəzəriyyəsi daha çox yayılmışdı. Birinci nəzəriyyəyə görə polimerlərə sərt makromolekul dəstələrindən ibarət mitsellər kimi baxılırdı. İkinci nəzəriyyə isə öz aralarında assosiasiya etməyən çox uzun makromolekulların mövcud olması fikrinə əsaslanırdı. Polimer maddələrin əsas xüsusiyyətləri makromolekulların ölçüləri ilə müəyyən olunurdu. Bir çox nöqsanlarının olmasına baxmayaraq bu mülahizələr yüksəkmolekullu birləşmələr kimyası elminin formalaşmasında müsbət rol oynamışdır.

Polimerlərin müasir quruluş nəzəriyyəsinin yaradılmasında bir çox yeni polimer maddələrin sintezi həlledici rol oynadı. 30-cu illərin əvvəlində ilk dəfə olaraq S.V.Lebedevin rəhbərliyi ilə keçmiş SSRİ-də sintetik kauçuk alındı. ABŞ-da U.Karozers sintetik poliamid liflərinin ilk nümayəndələrini sintez etdi. Q.Mark, E.Qut, V.Kun, A.P.Aleksandrov, V.A.Karqin, J.S.Lazurkin, M.Haqqins, P.Flori, V.V.Korşak, Q.S.Petrov və başqalarının bu sahədə apardıqları tədqiqatlar polimer kimyasının inkişafına qüvvətli təkan verdi. N.N.Semyonov, Q.Şults, S.S.Medvedev, S.V.Lebedev tərəfindən polimerlərin mühüm alınma üsulu olan zəncirvari polimerləşmənin nəzəri əsasları işlənib hazırlandı. Polimerlərin digər əsas sintez üsulu olan polikondləşmə reaksiyasının tədqiqində isə U.Karozersin, V.V.Korşakin, Mervelin, A.A.Vanşteydtin xidmətləri daha böyük oldu. 1953-1954-cü illərdə K.Siqlər və J.Natta tərəfindən yüksək fiziki-mexaniki göstəricilərlə fərqlənən yeni tipli polimerlərin - stereo - müntəzəm quruluşlu polimerlərin sintez edilməsi yüksəkmolekullu birləşmələr kimyası elmində yeni bir səhifə açdı. Zülallar və nuklein turşuları kimi mürəkkəb təbii bioloji polimerlərin quruluşunun öyrənilməsi (Fişer, Senjer, Todd, Çarqaff, Uotson, Krik, Belozerski və s.) və onların bir çoxunun sintez edilməsi yüksəkmolekullu birləşmələr kimyasının yeni böyük nailiyyətlərindən biri oldu.

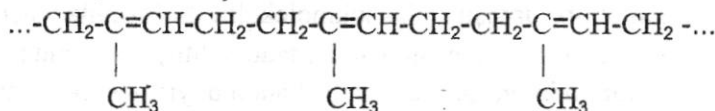
Beləliklə, tarixən çox qısa bir müddət ərzində yüksəkmolekullu birləşmələr kimyası böyük sür'ətlə inkişaf edərək başlıca elm sahələ-

rindən birinə çevrildi.

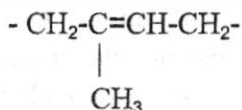
1.1. Yüksəkmolekullu birləşmələr kimyasının əsas anlayışları

Yüksəkmolekullu birləşmələrin yüzrlərlə, minlərlə atom və ya atom qruplarından ibarət olan molekulları kiçikmolekullu maddələrin molekullarına nisbətən daha böyük ölçülərə malikdirlər. Ona görə də polimerlərin molekullarına makromolekullar deyilir. Polimer makromolekullarının tərkibi dəfələrlə təkrar olunan atom qruplarından yaxud eyni quruluş vahidlərdən ibarət olur. Belə vahidlər elementar quruluş vahidləri və ya zvenolar (mənzərlər) adlanır.

Məsələn, təbii kauçuk makromolekulunun



elementar zvenosu makromolekul zəncirinin təkrar olunan

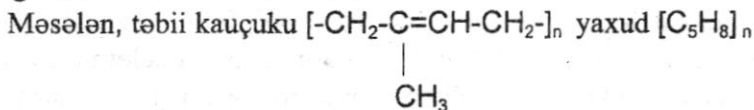


hissədisir.

Ümumi halda elementar zvenonu A ilə işarə etsək polimer makromolekulunu



şəklində göstərmək olar. Makromolekulun belə yazılış formasında zəncirin bir fraqmenti göstərilir və hər iki ucdan üç nöqtə qoyulur. Makromolekulu, həmçinin, elementar zvenonu yazıb indeksdə onların sayını göstərməklə də ifadə edirlər.



poliëtileni $[-CH_2-CH_2-]_n$ yaxud $[C_2H_4]_n$ şəklində yazmaq olar. Makromolekulda elementar zvenoların sayını göstərən "n", polimerləşmə dərəcəsi (P) adlanır. Polimerləşmə dərəcəsi polimerin molekul kütləsini xarakterizə edir və aşağıdakı sadə asılılıqla müəyyən olunur.

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

burada M və m, uyğun olaraq, polimerin və elementar zvenonun şerti molekul kütlələridir.

Yüksəkmolekullu birləşmələr üçün mühüm göstəricilərdən biri olan molekul kütləsi anlayışı kiçikmolekullu birləşmələr üçün mövcud olan molekul kütləsi anlayışından müəyyən qədər fərqlidir. Mə'lumdur ki, klassik kimyada molekul kütləsi birləşmənin fərdiliyini müəyyən edən göstəricidir və onun dəyişməsilə birləşmənin fiziki və kimyəvi xassələri dəyişir. Yüksəkmolekullu birləşmələr üçün orta molekul kütləsi ($\bar{M}$) anlayışından istifadə edilir, və onun çox da böyük olmayan (adətən, bir neçə min) həddə dəyişməsi polimerin xassələrində nəzərə cərpacaq dəyişikliklərə səbəb olmur. Orta molekul kütləsi anlayışı polimerlərin alınma reaksiyalarının xarakteri ilə əlaqədar olaraq müxtəlif uzunluqda və deməli, müxtəlif molekul kütləli makromolekulların əmələ gəlməsilə əlaqədardır. Eyni polimerin molekul kütlələrinə görə fərqlənən belə makromolekullarına polimerhomoloqlar deyilir. Polimer-homoloqların bir-birindən ayrılması imkanı hələlik mə'lum deyildir və alınan polimer onların qarışığından ibarət olur. Deməli, təcrübədə tə'yin edilən molekul kütləsi polimer-homoloqların molekul kütlələrinin orta statistik qiymətidir. Orta molekul kütləsinin qiyməti ilə əlaqədar yüksəkmolekullu birləşmələr kimyasında işlədilən anlayışlardan biri də oliqomerlər haqqında olan anlayışdır. Fiziki xassələrinə görə bir-birindən ayrıla bilən nisbətən aşağı molekul kütləli polimerhomoloqlardan ibarət maddələrə oliqomerlər deyilir. Molekul kütləsi 500-5000 həddində olan oliqomerlər yüksəkmolekullu birləşmələrin əsas xassələrini göstərmə-sələr də, onları kiçikmolekullu birləşmələrə də aid etmək olmaz.

Polimer makromolekulunun tərkibi və zəncirinin quruluşu ilə əlaqədar olan bə'zi anlayışlarla tanış olaq.

Makromolekulun elementar zvenoları kimyəvi tərkibcə eyni, yaxud müxtəlif ola bilər. Əgər makromolekul eyni tərkibli elementar zvenolardan ibarətdirsə belə polimerlərə homopolimerlər deyilir. Məsələn, polietilen $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$, polistirol $(-\text{CH}_2-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}-)_n$, polivinilxlorid

$(-\text{CH}_2-\text{CHCl}-)_n$ və s. homopolimerlərdir.

Polimer makromolekuluna kimyəvi tərkibinə görə fərqlənən ən azı iki tip müxtəlif zvenolar daxil olarsa, belə polimerlər birgə polimerlər və ya sopolimerlər adlanır. Ümumi şəkildə birgə polimerin tərkibini aşağıdakı kimi ifadə etmək olar.

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

yaxud

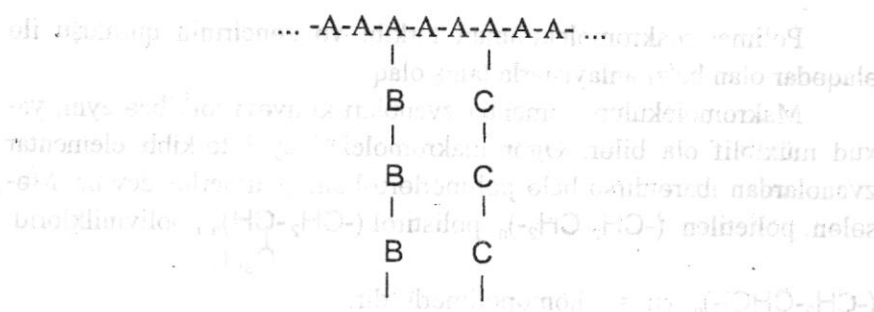
... -A-B-B-B-C-C-A-A- ...

A, B və C- tərkibcə fərqlənən elementar zvenolardır. Zülallar, nuklein turşuları kimi təbii polimerlər, habelə bir sıra sintetik polimerlər (butadiyen - stiroil kauçuku, etilen - propilen elastomeri və s.) birgə polimerlərdir.

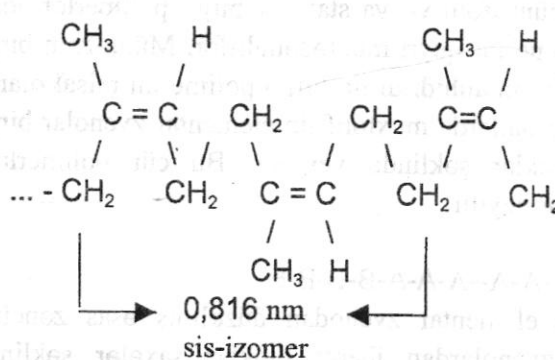
Müxtəlif tərkibli elementar zvenolar birgə polimer zəncirində xaosik şəkildə yaxud nizamlı yerləşə bilərlər. Zvenoların düzgün növbələndiyi birgə polimerlər m ü n t ə z ə m , xaosik yerləşdiyi birgə polimerlər isə qeyri- müntəzəm və ya statistik birgə polimerlər adlanırlar. Əksər birgə polimerlər qeyri müntəzəmdir. Müntəzəm birgə polimerlərə, stiroilun malein anhidridi ilə birgə polimerini misal olaraq göstərmək olar. Bir çox hallarda müxtəlif tip elementar zvenolar birgə polimer zəncirində bloklar şəklində yerləşir. Bu cür polimerlərə b l o k birgə polimerlər deyilir:

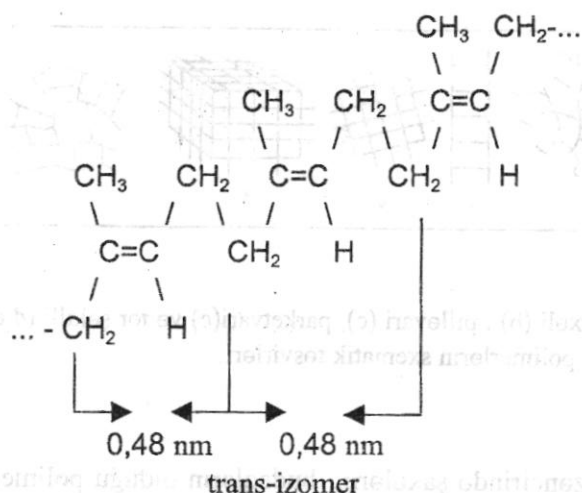
... -A-A--A-A-A-B-B-B-B- ...

Bə'zən bir tip elementar zvenodan düzəlmiş əsas zəncirə, başqa tip elementar zvenolardan ibarət bloklar şaxələr şəklində birləşir. Belə polimerlər c a l a q olunmuş birgə polimerlər adlanır.

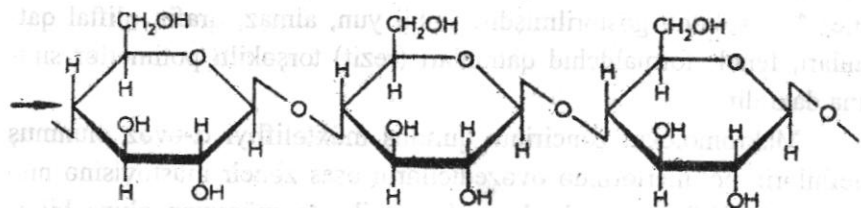


Makromolekul zəncirinin quruluş xüsusiyyətləri ilə əlaqədar olan anlayışlar kimi, eynilik və ya identiklik dövrü, makromolekulun həndəsi formaları, habelə zəncirin fəza quruluşu haqqında olan anlayışları qeyd etmək lazımdır. Polimerin kristallaşma qabiliyyəti ilə əlaqədar olan eynilik dövrü zəncirin quruluşca eyni olan hissələri arasındakı məsafəyə deyilir və nanometrlərlə ölçülür. Məsələn, təbii kauçukun bütün makromolekulları quruluşca eyni deyildir. Kristal kauçukda (sis-izomer) zəncirin quruluşca eyni olan hissələrinə iki elementar zveno, quttaperçada (trans izomer) isə bir elementar zveno daxil olur:



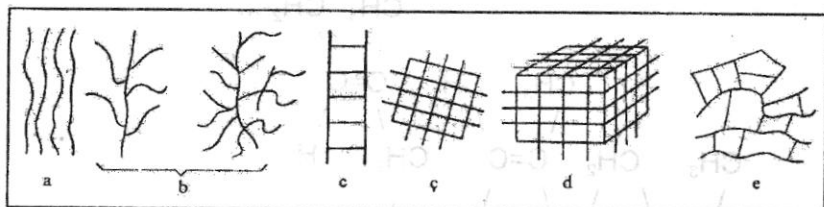


Sellüloza makromolekulunda da β -D - anhidroqlükozanın piranoz tsiklləri bir-birinə nisbətən 180° dönmüşdür, və buna görə də zəncirin eyni quruluşlu hissələrinə iki elementar zveno daxil olur:



Polimerlərin bir çox fiziki-mexaniki xassələrini müəyyən edən amillərdən biri makromolekul zəncirinin həndəsi quruluşu, formasıdır (şəkil 1).

Xətti polimerlərin makromolekulları yüksək asimmetriyaya malik olan uzun zəncirlərdən ibarətdir. Belə zəncirlərin eninə ölçüləri, monomer molekulunun eninə ölçüsünə bərabər olub uzunluğu bu ölçülərdən bir neçə min dəfə çox olur (şəkil 1, a). Xətti polimerlərə misal olaraq təbii kauçuk, sellüloza, polietilen, polistirol və s. göstərmək olar.



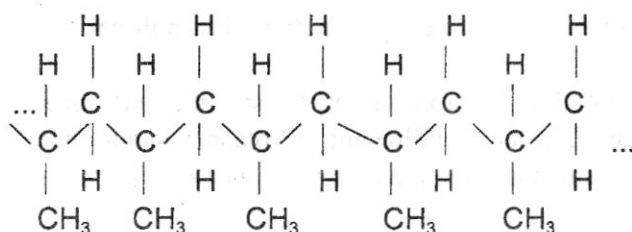
Şəkil 1. Xətti (a), şaxəli (b), pilləvari (c), parketvari (ç) və tor şəkilli (d,e) polimerlərin sxematik təsvirləri.

Makromolekul zəncirində şaxələrin, budaqların olduğu polimerlər şaxəli polimerlər adlanır (şəkil 1,b). Yuxarıda qeyd etdiyimiz calaq olunmuş birgə polimerlər belə polimerlərdəndir.

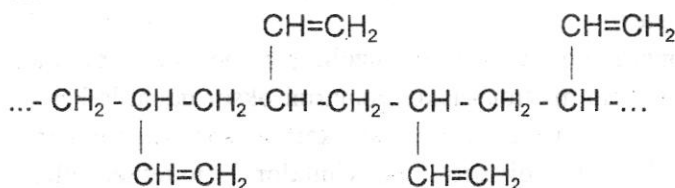
Torşəkilli polimerlərdə xətti makromolekullar kimyəvi rabitələrlə eninə istiqamətdə tikiliblər (şəkil 1, c, ç, d, e). Torşəkilli polimerlərin müxtəlif növləri (pilləkanvari (c), parketvari (ç), üçölçülü (d,e) 1-ci şəkildə göstərilmişdir. Təbii yun, almaz, qrafit, qlifal qatranları, fenol- formaldehid qatranları (rezit) torşəkilli polimerlər sırasına daxildir.

Makromolekul zəncirinin quruluş müxtəlifliyi α -əvəz olunmuş olefinlərin polimerlərində əvəzedicilərin əsas zəncir müstəvisinə nisbətən müxtəlif vəziyyətlərdə yerləşməsilə də müəyyən oluna bilər. Stereomüntəzəm və ya fəzamüntəzəm quruluşlu polimerlər adlanan bu tip polimerlər 1953-54-cü illərdə J.Natta və K.Siqler tərəfindən sintez olunmuşdur. α,β -birləşmə qaydası üzrə əmələ gələn bu polimerlərin iki növü vardır: izotaktik və sindiotaktik. Elementar zvenolardakı əvəzedicilərin makromolekul müstəvisinin yalnız bir tərəfində yerləşdiyi polimerlər izotaktik polimerlər adlanır (izos - eyni, taksis - qayda ilə yerləşmək deməkdir).

İzotaktik polipropilenin quruluşu aşağıda göstərilir:



Əvəzedicilərin zəncir müstəvisinin hər iki tərəfində düzgün növbələndiyi polimerlərə *sindiotaktik* polimerlər deyilir. *Sindiotaktik* polimerlərə misal olaraq poli - 1, 2 butadieni göstərmək olar:



Yüksəkmolekullu birləşmələr kimyasının adları çəkilən və eləcə də digər anlayışları dərs vəsaitinin uyğun bölmələrində daha ətraflı şəkildə nəzərdən keçiriləcəkdir.

1.2. Yüksəkmolekullu birləşmələrin təsnifatı və nomenklaturası

Yüksəkmolekullu birləşmələri müxtəlif əlamətlərə görə müəyyən qruplara ayırırlar. Mənşəinə görə polimerləri əsasən aşağıdakı üç qrupa bölürlər:

1. Təbii polimerlər. Bu qrupa təbii şəraitdə əmələ gələn, bitkilər və heyvanlar aləmində, təbii minerallarda və yer səthində yayılmış polimerlər daxildir. Zülallar, nuklein turşuları, polisaxaridlər, qrafit, almaz və s. təbii polimerlərdir. Bioloji aktivliyə malik olan bir çox

təbii polimerləri son illər ayrıca qrup halında bioloji polimerlər də adlandırılır.

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

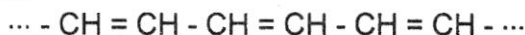
3. Sintetik polimerlər. Kiçikmolekullu birləşmələrdən sintez yolu ilə alınan polimerlər sintetik polimerlər adlanır. Polietilen, polistirol, butadiyen - stirol kauçuku, polivinilxlorid və çoxlu sayda bu tip polimerlər sintetik polimerlərdir.

Əsas zəncirin quruluşuna görə yüksəkmolekullu birləşmələr üç böyük qrupa bölünür.

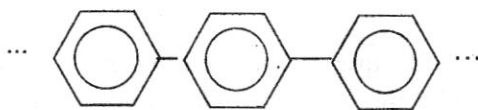
1. Əsas zənciri eyni atomlardan düzəlmiş homozəncirli polimerlər. Bu tip polimerlərin makromolekul zəncirini əksər hallarda karbon atomları təşkil etdiyindən onlara çox vaxt karbon zəncirli polimerlər də deyilir. Təbii kauçuk, polistirol, polivinilxlorid, polietilen, almaz və s. karbonzəncirli polimerlərdir.

2. Əsas zənciri iki və daha artıq müxtəlif element atomlarından təşkil olmuş heterozəncirli polimerlər. Belə polimerlərin makromolekul zəncirinə karbon atomları ilə yanaşı oksigen, kükürd, azot, fosfor və s. element atomları daxil olur. Zülallar, polisaxaridlər, nuklein turşuları, kapron, naylon, lavsan və s. heterozəncirli polimerlərə aiddir.

3. Qoşulmuş rabitəli yüksəkmolekullu birləşmələr. Bu tip polimerlərin makromolekul zəncirində bir-birilə qoşulmuş doymamış rabitələr olur:



yaxud



Yüksəkmolekullu birləşmələri başqa əlamətlərə görə də müxtəlif qruplara bölmək mümkündür, lakin, əksər hallarda, polimerlər

yuxarıda qeyd edilən qruplar daxilində uyğun kiçikmolekullu birləşmənin müxtəlifliyinə görə daha kiçik qruplara bölünürlər. Məsələn, karbonzəncirli yüksəkmolekullu birləşmələri elementar zvenonun tərkibinə görə karbohidrogenlərin, spirtlərin, turşuların, karbohidrogenlərin halogenli törəmələrinin, aldehidlərin, efirlərin və s. polimerləri olmaqla ayrı-ayrı altqruplara ayırırlar. Heterozəncirli polimerlərə isə oksigenli, azotlu, kükürtlü, fosforlu, element üzvi yüksəkmolekullu birləşmələr daxil edilir. Poliasetilenlər, polifenilenlər, polinitrillər və s. qoşulmuş rabitəli polimerlərin ayrı-ayrı alt qruplarıdır.

Yüksəkmolekullu birləşmələrin nomenklaturası kiçik molekullu birləşmələrə nisbətən daha sadədir. Onların adları, bir qayda olaraq, alındıqları kiçikmolekullu birləşmənin adının qarşısına "poli" sözlüyü əlavə etməklə düzəldilir. Məsələn, stiroldan alınan polimer polistiro, vinilxloriddən alınan polimer polivinilxlorid, izoprendən alınan polimer polizopren və s. adlanır.

Birgə polimerlərin adlarını düzəltmək üçün uyğun birləşmələrin adlarından və "birgə polimer" sözlərindən istifadə edilir. Məsələn, butadien - stiro, birgə polimeri, stiro - metilmetakrilat birgə polimeri, allilasetat - malein anhidridi birgə polimeri və s.

Bir çox hallarda polimerlər üçün daha ümumi adlar işlədilir. Məsələn, zəncirində mürəkkəb efir qrupu olan polimerlər poliefir, amid qrupu saxlayan polimerlər isə poliamidlər adlanırlar.

Bəzən polimerlər üçün bu və ya başqa səbəblə əlaqədar olaraq verilmiş təsadüfi adlardan istifadə olunur. Məsələn, tereftal turşusu və etilenqlik əsasında ilk dəfə SSRİ Elmlər Akademiyasının Yüksəkmolekullu birləşmələr laboratoriyasında alınmış polimer bu laboratoriyanın rus dilində adına uyğun olaraq "lavsan" (laboratoriya visokomolekulyarnix soedineniy Akademii nauk), diaminlər və dikarbon turşuları əsasında alınan poliamidlər Nyu-York və London şəhərlərinin şərəfinə "n a y l o n" adlanır.

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

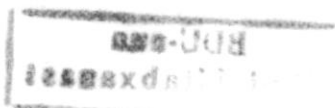
2-ci fəsil. YÜKSƏKMOLEKULLU BİRLƏŞMƏLƏRİN ÜMUMİ XASSƏLƏRİ

Yüksəkmolekullu birləşmələrdə kiçikmolekullu maddələr üçün xarakter olmayan əl ümumi xassələr mövcuddur ki, bu xassələri klassik kimyanın anlayış və təsəvvürləri əsasında izah etmək mümkün olmur. Məhz belə xassələrin mövcud olması polimerlərin sintezi və tədqiqi ilə məşğul olan xüsusi elm sahəsinin - yüksəkmolekullu birləşmələr kimyası elminin meydana gəlməsinə və formalaşmasına səbəb olmuşdur. Bu xassələrdən bəziləri ilə tanış olaq.

2.1. Orta molekul kütləsi və molekul kütləyə görə paylanma

Klassik kimyada molekul kütləsi birləşmənin fiziki və kimyəvi xassələrini müəyyən edən fərdi göstərici xarakteri daşıyır və onun dəyişməsilə maddənin xassələri də dəyişir. Lakin, molekul kütləsinin qiyməti artdıqca onun dəyişməsi maddənin xassələrinin çox az dəyişməsinə səbəb olur və molekul kütləsinin çox böyük qiymətlərində isə xassələr arasındakı fərq, demək olar ki, itir. Məsələn, doymuş karbohidrogenlərin homoloji sırasında metandan etana keçdikdə molekul kütlənin 14 vahid artması qaynama temperaturunu 73° yüksəldir. Qentriakontandan $C_{31}H_{64}$ dotriakontana $C_{32}H_{66}$ keçdikdə isə molekul kütlənin həmin dəyişməsində qaynama temperaturu cəmi 8° yüksəlir. Homoloji sıranın daha yuxarı nümayəndələrində isə qaynama temperaturları arasındakı fərq o dərəcədə azdır ki, onu nəzərə almamaq olar.

Çox böyük molekul kütləsinə malik polimerhomoloqlardan ibarət olan yüksəkmolekullu birləşmələr üçün molekul kütləsi anlayışı onların əsas fiziki-mexaniki xassələrinin funksiyası olmasına baxmayaraq, maddənin fərdilik göstəricisi deyildir. Yüksəkmolekullu birləşmələr üçün «molekul kütlə» anlayışı istifadə edilərkən iki mühüm cəhət diqqətə almaq lazımdır. Əvvəla, istənilən hər hansı təbii sintetik



polimer sintez, ayrılma və təmizlənmə üsullarından asılı olaraq müxtəlif molekul kütləli makromolekullar toplusundan ibarətdir. Müxtəlif uzunluqda makromolekullar toplusundan ibarət olan polimerin molekul kütləsi hər hansı bir orta qiymətlə müəyyən olunmalıdır. Bu orta qiymət hətta molekul kütlənin təyini üsulundan asılı olaraq fərqli ola bilər. İkincisi, çox böyük ölçülərə və mürekkəb quruluşa malik olan fəza quruluşlu polimerlər üçün «molekul» və «molekul kütlə» anlayışlarının ümumiyyətlə mənası yoxdur, çünki belə polimerlərin müstəqil kinetik vahidləri bütövlükdə torlu hissəciklər deyil, torlar arasındakı hissələrdir. Bu hissələr polimerlərin xarakter xassələrinə malikdirlər və onlar üçün təyin olunan molekul kütləsi bütövlükdə fəza quruluşlu polimer üçün qəbul edilə bilməz.

Polimerhomoloqların molekul kütlələrinin orta statistik qiyməti kimi götürülən 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 ($\overline{M}_n$) və orta kütləli ($\overline{M}_w$) molekul kütləsi anlayışları mövcuddur.

Fərz edək ki, polimer nümunəsi N sayda 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 cəmini makromolekulların ümumi sayına böldükdə orta ədədi molekul kütləsi qiyməti alınır:

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

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

$$x_i = \frac{M_iN_i}{\sum M_iN_i}$$

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

$$\begin{aligned} \bar{M}_w &= M_1x_1 + M_2x_2 + M_3x_3 + \dots + M_nx_n = \\ &= \frac{M_1N_1M_1}{\sum M_iN_i} + \frac{M_2N_2M_2}{\sum M_iN_i} + \frac{M_3N_3M_3}{\sum M_iN_i} + \dots + \frac{M_nN_nM_n}{\sum M_iN_i} = \frac{\sum M_i^2N_i}{\sum M_iN_i} \end{aligned}$$

Yüksəkmolekullu birləşmələrin müxtəlif molekul kütləli polimerhomoloqlardan ibarət olması polimerlərin daha bir mühüm xassəsinə müəyyən edir. Bu xassə polimerlərin polidispersliyi yaxud polimolekulyarlığıdır. Müəyyən orta molekul kütləsinə malik olan polimerdə molekul kütləsinin aşağı və yuxarı qiymətləri ilə xarakterizə olunan makromolekullar olur. Polimerhomoloqların molekul kütlələrinin dəyişdiyi hədd polimerin polidispersliyini xarakterizə edir. Əgər bu hədd kiçikdirsə polimerin polidispersliyi az (monodispers polimerlər), genişdirsə, polidisperslik böyükdür (polidispers polimerlər). Monodispers polimerlər üçün orta ədədi və orta kütləli molekul kütlələri 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 yaxınlaşdıqca 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, yə'ni polimerin molekul kütləyə görə tərkibini xarakterizə edir. MKP-nin təcrübi nəticələri MKP əyriləri şəklində ifadə olunur. MKP əyrilərini qurmaq üçün polimer, molekul kütlələri bir-birinə yaxın olan makromolekulların daxil olduğu fraksiyalara ayrılır. Fraksiyalasdırmanı hissə-hissə çökdürməklə, hissə-hissə həll etməklə, gel-xromatoqrafiya və s. üsullarla aparmaq olar. Alınmış fraksiyaların kütlələri və orta ədədi və ya orta kütləli molekul kütləsi təyin edilir. Paylanmanın integral əyrisini qurmaq üçün absis oxunda fraksiyaların molekul kütlələri, ordinat oxunda isə fraksiyanın integral kütlə payı (W_i) götürülür. Fraksiya-

nin integral kütlə payı, ixtiyari fraksiyanın kütlə payının ($\omega_i = \frac{m_i}{\sum m_i}$) molekul kütləsi həmin fraksiyanın molekul kütləsindən

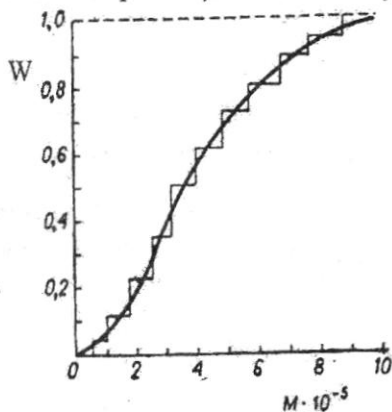
az olan fraksiyaların kütlə payları ilə toplanması yolu ilə tapılır. Məsələn, molekul kütləsi M_5 , kütlə payı ω_5 olan fraksiyanın integral kütlə payı

$$W_5 = \omega_1 + \omega_2 + \omega_3 + \omega_4 + \omega_5$$

Paylanmanın integral əyrisi əvvəlcə pilləvari sınıq xətt şəklində alınır. Pillələrdən hər birinin eni (absis oxuna paralel) verilən fraksiyanın molekul kütləsinin, hündürlüyü (ordinat oxuna paralel) isə fraksiyanın polimerdəki kütlə payının həddini göstərir. Sınıq xəttin şaquli və üfqi sahələrinin ortasından çəkilən əyri MKP-nin integral əyrisi olacaqdır (şəkil 2.). Paylanmanın integral əyrisi molekul kütləyə görə paylanmanı kifayət qədər əyani şəkildə əks etdirmir. Bu əyriyə görə polimerdə hansı fraksiyanın nə qədər olması haqqında fikir yürütmək çətindir. Bu cəhətdən paylanmanın differensial əyrisi daha əyanidir. Paylanmanın differensial əyrisini qurmaq üçün absis oxunda molekul kütləni, ordinat oxunda isə integral əyrinin differensiallanması yolu ilə alınan $\Delta W / \Delta M$ nisbətini götürmək lazımdır.

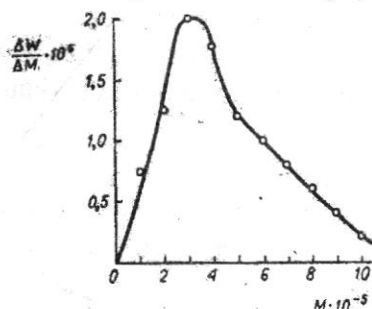
3-cü şəkildə bu yolla alınan differensial paylanma əyrisi göstərilmişdir. Əyri, polimerdə olan müxtəlif fraksiyaların miqdarları nisbətini ifadə edir və onun maksimumu hansı molekul kütləyə uyğun fraksiyanın polimerdə daha çox olduğunu göstərir.

Paylanmanın differensial əyrilərində bəzən bir maksimum deyil, bir neçə maksimum müşahidə oluna bilər. Əgər bir maksimum varsa

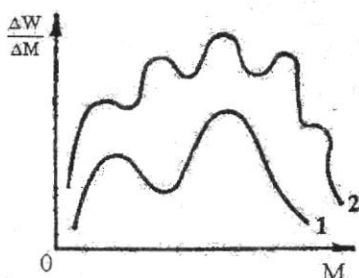


Şəkil 2. Molekul kütləyə görə integral paylanma əyrisi.

paylanma unimodal, iki maksimum olarsa bimodal, ikiden artıq maksimum müşahidə olunarsa paylanma multimodal adlanır (şəkil 4).



Şəkil 3. Molekul kütləyə görə differensial paylanma əyrisi.



Şəkil 4. Bimodal (1) və multimodal (2) differensial paylanma əyriləri.

Yüksəkmolekullu birləşmələrin polidispersliyini molekul kütləyə görə qeyri həmcinslik dərəcəsi (U) ilə ifadə edirlər.

$$U = \frac{M_w}{M_n} - 1$$

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

2.2. Orta molekul kütləsinin təyin üsulları.

Polimerlərin orta ədədi və orta kütləli molekul kütləsinin bütün qiymətlərində onların təyin edilməsinə imkan verən ümumi üsul mövcud deyildir. Bu məqsədlə istifadə olunan üsullardan hər biri orta molekul kütləsinin müəyyən həddində daha düzgün nəticələr verir. Polimerlərin və eləcə də onların məhlullarının müxtəlif xassələrinə əsaslanan üsullardan istifadə edərkən bu cəhət nəzərə alınmalıdır. Orta molekul kütləsinin təyində ortaya çıxan əsas çətinliklərdən biri polimerdə qarışıq halında ola bilən kiçikmolekullu birləşmələrin alınan nəticələrə xeyli dərəcədə təsir göstərməsidir. Bu, xüsusilə orta

ədədi molekul kütləsinin təyini üsullarına aiddir. Məsələn, polimerdə 0,1% suyun olması, krioskopik üsulla alınan molekul kütləsi qiymətinin həqiqi qiymətdən iki dəfə aşağı alınmasına səbəb olur. Orta kütləli molekul kütləsinin təyini üsulları qarışıqların iştirakına o qədər də həssas deyildir. Orta ədədi və orta kütləli molekul kütləsinin təyini üçün istifadə edilən əsas üsullardan bir neçəsi haqqında aşağıda mə'lumat verilir.

Uc qrupların analizi üsulu. Polimerlərin makromolekulları uclarında müxtəlif funksional qruplar (OH, COOH, NH₂ və s.) saxlaya bilirlər. Bu qrupların miqdarını analiz etməklə bir çox xətti polimerlərin orta ədədi molekul kütləsini təyin etmək mümkündür. Üsul belə bir sadə asılılığa əsaslanır ki, uclarda olan bütün funksional qrupların ümumi sayı makromolekullar sayının iki mislinə bərabərdir. Aydındır ki, əgər makromolekulda bir funksional qrup varsa, onların ümumi sayı makromolekulların sayına uyğun olmalıdır. Orta ədədi molekul kütləsi ilə uclarda olan funksional qrupların miqdarı arasındakı asılılıq bu şəkildə ifadə olunur:

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

m - bir makromolekulda olan uc funksional qrupların sayı,

e - uc qrupların ümumi ekvivalentlər sayı (q-ekv),

a - nümunə kütləsi.

Uclarda olan funksional qrupların miqdarı, element analizi, titrləmə, spektroskopiya və s. üsullarla təyin olunaraq onların ekvivalenti hesablanır. Asanlıqla analiz oluna bilən funksional qruplar adətən polikondesləşmə reaksiyası ilə alınan polimerlərdə olduğu üçün uc qrupların analizi üsulu bu tip polimerlərin orta molekul kütləsinin təyində daha effektivdir. Bu üsul orta molekul kütləsinin 20-25 minə qədər olduğu hallarda tətbiq edilə bilər. Molekul kütləsinin daha yuxarı qiymətlərində uc qrupların ümumi molekul kütləsinə görə hissə miqdarı azaldığından üsulun dəqiqliyi azalır. Nəzərdə tutmaq lazımdır ki, elementar zvenolarında makromolekulun uclarındakı funksional qruplardan saxlayan polimerlərin (məsələn, sellüloza və onun törəm-

ələri) molekul kütləsini bu üsulla təyin etmək olmaz, çünki bu halda makromolekulların sayı ilə funksional qrupların miqdarı arasındakı asılılıq mürəkkəbləşir.

Ebulioskopik və krioskopik üsul. Mə'lumdur ki, həlledicidə hər hansı maddənin həll olması onun buxar təzyiqinin azalmasına səbəb olur və bunun da nəticəsində təmiz həllediciyə nisbətən məhlulun qaynama temperaturu yüksəlir, donma temperaturu isə aşağı düşür. Həlledicinin temperatur göstəricilərinin dəyişməsi həll olan maddənin molyar qatılığından asılıdır və bu, həll olan maddənin molekul kütləsini təyin etməyə imkan verir. Kiçikmolekullu birləşmələr üçün müvəffəqiyyətlə tətbiq edilən ebulioskopiya (qaynama temperaturunun yüksəlməsi) və krioskopiya (donma temperaturunun aşağı düşməsi) üsulları polimerlərin orta ədədi molekul kütləsinin təyin edilməsi üçün də istifadə oluna bilər. Polimerlə həlledici arasında qarşılıqlı təsirin nəzərə alınmadığı duru məhlullar üçün

$$\Delta T_e = \frac{k_e g}{M_n} \quad \text{və} \quad \Delta T_k = \frac{k_k g}{M_n}$$

düsturlarını yazmaq olar. ΔT_e və ΔT_k - uyğun olaraq, həlledicinin qaynama temperaturunun yüksəlməsi və donma temperaturunun aşağı düşməsi, k_e və k_k - 1000 q həlledici üçün hesablanmış ebulioskopiya və krioskopiya sabitləri, g - nümunə çəkisidir. Bu üsulların orta ədədi molekul kütləsinin təyini üçün istifadə olunma effektivliyi qaynama və donma temperaturları fərqi (ΔT_e , ΔT_k) ölçülmə dəqiqliyindən asılıdır. Molekul kütləsi 10-15 min həddində olan polimerlər üçün temperatur dəyişməsinə Bekman termometri vasitəsilə təyin etmək olar. Molekul kütləsi artdıqca temperatur dəyişməsi azalır və onun termometrlə təyini çətinləşir. Belə hallarda temperaturu termistorlar, termocütlər vasitəsilə qeydə alırlar. Bu, molekul kütləsinin təyin həddini xeyli genişləndirir (50 minə qədər).

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

$$\pi = cRT$$

Lakin polimerlərin çox duru məhlulları üçün də Vant-Hoff qanunu bu şəkildə istifadə oluna bilməz, çünki bu ifadədə polimerlə həlledici arasında ola biləcək müxtəlif xarakterli qarışıqlı təsir nəzərə alınmır. Real polimer məhlulları üçün osmos təzyiqinin qatılıqdan asılılığı

$$\frac{\pi}{c} = RT(A_1 + A_2c + A_3c^2 + \dots)$$

şəklindədir. Burada $A_1, A_2, A_3, \dots$ - virial əmsallar adlanır və Flori-Haqqins nəzəriyyəsinə görə

$$A_1 = \frac{1}{M_n}; \quad A_2 = \frac{\rho_1}{M\rho_2^2} \left(\frac{1}{2} - \chi \right); \quad A_3 = \frac{\rho_1}{3M\rho_2^3}$$

ρ_1 və ρ_2 - həlledici və polimerin sıxlığı, χ - polimer və həlledici arasındakı qarşılıqlı təsiri xarakterizə edən sabit, M - həlledicinin molekül kütləsidir.

Onda

$$\frac{\pi}{c} = \frac{RT}{M_n} + \frac{RT\rho_1}{M\rho_2^2} \left(\frac{1}{2} - \chi \right) c + \frac{RT\rho_1}{3M\rho_2^3} c^2 + \dots$$

alınır. Lakin əksər sistemlər üçün $\pi/c=f(c)$ asılılığı düz xəttlə ifadə olunur, yəni $A_3=0$. Bu halda

$$\frac{\pi}{c} = \frac{RT}{M_n} + \frac{RT\rho_1}{M\rho_2^2} \left(\frac{1}{2} - \chi \right) c$$

alınır ki, bu da osmos təzyiqinə görə polimerin orta ədədi molekül kütləsini təyin etməyə imkan verir: gətirilmiş osmos təzyiqinin (π/c) qatılıqdan asılılığını ifadə edən düz xəttin ordinat oxundan ayırdığı parça $RT/\overline{M}_n$ nisbətinə bərabərdir, çünki sonsuz durulmuş məhlullar üçün

$$\lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\pi}{c} \right) = \frac{RT}{\overline{M}_n}$$

Beləliklə, polimerin orta ədədi molekül kütləsini təyin etmək üçün müxtəlif qatılıqda məhlulların osmos təzyiqini ölçüb, gətirilmiş osmos təzyiqinin qatılıqdan asılılığını qurmaq, alınmış düz xətti qatı-

lığın sıfır qiymətinə ekstrapolyasiya etmək lazımdır (şəkil 5). Osmos təzyiqini ölçmək üçün osmometrlərdən istifadə olunur. Osmometrlərin işləmə prinsipi ona əsaslanır ki, məhluldan yarımpəəcirici membran ilə ayrılmış həlledici tədriclə 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. Osmos təzyiqinin daha dəqiq qeydə alındığı hallarda bu hədd xeyli genişlənir.

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'lumlur ki, polimerlərin hətta ən duru məhlulları belə özülülüyün böyük qiyməti ilə xarakterizə olunur. Mayenin özülülük əmsalı (η) ilə onun kapilyarda axma müddəti (τ) arasındakı asılılıq

$$\eta = k d \tau$$

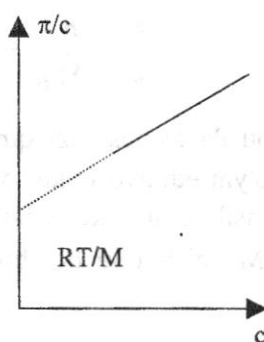
şəklindədir. d - mayenin nisbi sıxlığı, k - kapilyarın sabitidir. Polimerlərin duru məhlullarının tədqiqində özülülük əmsalının mütləq qiymətindən deyil, məhlul və həlledicinin özülülük əmsallarının nisbəti ilə müəyyən olunan nisbi özülülükdən

$$\eta_{\text{nisbi}} = \frac{\eta_{\text{meh}}}{\eta_{\text{helled}}}$$

və özülülük artımı ilə həlledicinin özülüyü nisbətinə bərabər olan xüsusi özülülükdən

$$\eta_{\text{xüs.}} = \frac{\eta_{\text{meh}} - \eta_{\text{helled}}}{\eta_{\text{helled}}} = \eta_{\text{nisbi}} - 1$$

istifadə olunur. Çox duru məhlulların nisbi sıxlığının həlledicinin nisbi sıxlığına bərabər olduğunu qəbul etsək



Şəkil 5. Gətirilmiş osmos təzyiqinin qatılıqdan asılılığı.

$$\eta_{\text{nisbi}} = \frac{k d_{\text{möh}} \tau_{\text{möh}}}{k d_{\text{helled}} \tau_{\text{helled}}} = \frac{\tau_{\text{möh}}}{\tau_{\text{helled}}}$$

və

$$\eta_{\text{xüs.}} = \frac{\tau_{\text{möh}}}{\tau_{\text{helled}}} - 1$$

alınır.

Ştaudinger müəyyən etmişdir ki, xətti polimerlər üçün

$$\eta_{\text{xüs.}} = k_m c \bar{M}$$

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

$$\frac{\eta_{\text{xüs.}}}{c} = k_m \bar{M}$$

yə'ni, gətirilmiş özlülük ($\eta_{\text{xüs.}}/c$) məhlulun qatılığından asılı deyildir. Əslində isə belə asılılıq vardır və o, Haqqins tərəfindən aşağıdakı şəkildə ifadə olunmuşdur:

$$\frac{\eta_{\text{xüs.}}}{c} = [\eta] + k' [\eta] c$$

k' - polimer-həllədicə qarşılıqlı təsirini müəyyən edən sabit, $[\eta]$ isə qatılığın sıfır qiymətinə ekstrapolyasiyasında gətirilmiş özlülüyə bərabər olan "xarakteristik özlülükdür". O, gətirilmiş özlülüüyün qatılıqdan asılılığını ifadə edən xəttin ordinat oxundan ayırdığı parçaya bərabərdir. Xarakteristik özlülük isə polimerin orta molekul kütləsi ilə Mark-Kun-Hauvinq düsturu ilə əlaqədardır:

$$[\eta] = k \bar{M}^a$$

k - polimerhomoloji sıra və verilən həllədicə üçün xarakter olan sabit; a - makromolekulun çəvikliyindən asılı olaraq onun məhlulda qıvrılmaq dərəcəsini xarakterizə edən kəmiyyətdir. Sərt makromolekullar üçün $a \approx 1$, çəvək polimerlər üçün isə $a \approx 0,5$ olur. k və a sabitləri verilən həllədicə-polimer sistemi üçün təcrübi yolla təyin edilir, və bir çox polimerlər üçün bu sabitlər mə'lumdur.

Xarakteristik özülülüyə görə orta molekul kütləsinin təyində təcrübi olaraq eyni temperaturda həlledicinin və polimerin həmin həlledicidə hazırlanmış müxtəlif qatılıqda məhlullarının axma müddətlərini təyin etmək lazımdır. Ölçmələr müxtəlif quruluşlu viskozimetrlərdə aparıla bilər. Viskozimetrin diametri və həlledici elə seçilməlidir ki, təmiz həlledicinin axma müddəti 80-120 san həddində olsun. Viskozimetrik üsulla təyin olunan molekul kütləsi orta özülü molekul kütləsi ($\overline{M}_v$) adlanır və nisbətən çevik makromolekullu polimerlər ($0,5 \leq \alpha \leq 1$) üçün

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

$\alpha > 1$ halında isə $\overline{M}_v > \overline{M}_w$ olur.

Sedimentasiya üsulu. Məhlulda olan hissəciklər öz ağırlıq qüvvələrinin təsiri altında mühitin müqavimətinə üstün gələrək maye sütununun aşağı hissələrinə çökürlər. Bu hadisəyə sedimentasiya deyilir. Sedimentasiyanın sürəti hissəciklərin forma və ölçülərindən, maddənin və həlledicinin sıxlıqlarından, mühitin özülülüyündən asılıdır. Stoks qanununa görə küre şəkilli hissəciklərin çökmə sürəti

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

düsturu ilə ifadə olunur. x - hissəciklərin t zamanda keçdiyi məsafə, r - hissəciyin radiusu, η - mühitin özülülüyü, g - sərbəst düşmə təsiri, ρ və ρ_0 isə uyğun olaraq, hissəciyin və mühitin sıxlığıdır. Hissəciklərin çökmə sürətindən istifadə etməklə həll olan maddənin molekul kütləsini təyin etmək olar. Lakin polimer makromolekullarının ölçüləri tərtibində olan hissəciklərin çökmə sürəti o qədər kiçikdir ki, onu qeydə almaq çox çətin olur. Polimer makromolekullarının çökmə sürətini onlara əlavə təcil verməklə artırmaq olar. Bunu, rotoru böyük sürətlə fırlanan ultrasentrifuqalarda yerinə yetirirlər. Yer cazibə qüvvəsindən 10^6 dəfə güclü mərkəzdən qaçma qüvvələrinin yarandığı belə ultrasentrifuqalarda hissəciklərin çökmə sürəti o qədər artır ki, bir neçə saat davam edən təcrübə polimerin molekul kütləsini təyin etməyə imkan verir.

Kürə şəkilli hissəciklərin sedimentasiya sür'ətini tapmaq üçün Stoks düsturunda sərbəst düşmə tə'cilini mərkəzdənqaçma tə'cili $\omega^2 x_0$ (ω - bucaq sür'əti, x_0 - fırlanma oxundan olan məsafədir) ilə əvəz etmək lazımdır.

$$\frac{dx}{dt} = \frac{2}{9} \cdot \frac{r^2(\rho - \rho_0)\omega^2 x_0}{\eta} = \frac{2}{9} \frac{r^2 \rho \left(1 - \frac{\rho_0}{\rho}\right) \omega^2 x_0}{\eta}$$

Özülülük əmsalının qiymətini sür'tünmə əmsalı üçün mə'lum olan $f_0 = 6\pi\eta r$ düsturundan yerinə yazıb, alınan ifadəni Avoqadro ədədinə vurub, bölsək, alırıq:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{\frac{4}{3}\pi r^3 \rho N_A \left(1 - \frac{\rho_0}{\rho}\right) \omega^2 x_0}{f_0 N_A}$$

Hissəcikin molekul kütləsi $M = \frac{4}{3}\pi r^3 \rho N_A$ olduğundan

$$\frac{dx}{dt} = \frac{M \left(1 - \frac{\rho_0}{\rho}\right) \omega^2 x_0}{f_0 N_A}$$

Kürə şəkilli hissəciklərdən eyni kütləli ixtiyari formalı hissəciklərə keçdikdə

$$f = \frac{RT}{N_A D}$$

yazmaq olar, və buradan

$$f N_A = \frac{RT}{D}$$

Onda

$$\frac{dx}{dt} = \frac{MD \left(1 - \frac{\rho_0}{\rho}\right) \omega^2 x_0}{RT}$$

Burada D - diffuziya əmsalıdır.

Əgər $\rho = \frac{1}{\bar{V}}$ ($\bar{V}$ - polimerin parsial həcmidir) olduğunu

qəbul edib $\frac{dx/dt}{\omega^2 x_0} = S$ işarə etsək

$$M = \frac{RTS}{D(1 - \rho_0 \bar{V})}$$

alırıq. S - sedimentasiya sabiti adlanır və makromolekulun məhluldakı xarakteristikası kimi qəbul edilir. O, vahid qüvvə sahəsinə düşən çökmə sür'ətidir və polimerin molekul kütləsindən, qatılığından, həlledicinin təbiətindən asılıdır. Sedimentasiya sabitini təcrübi yolla təyin edərək polimerin orta molekul kütləsini hesablayırlar. Bu üsulla təyin olunan molekul kütləsi sedimentasiya molekul kütləsi ($\bar{M}_S$) adlanır. Adətən

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

Sedimentasiya üsulu ilə polimerin orta molekul kütləsini yalnız sedimentasiya sür'ətinə görə deyil, həmçinin hissəciklərin çökməsi ilə onların məhlula keçməsi arasında tarazlıq (buna sedimentasiya tarazlığı deyilir) yarandıqdan sonra maye sütununda hissəciklərin paylanmasına görə də təyin etmək olar. Bu halda

$$\bar{M} = \frac{2RT \ln \frac{c_2}{c_1}}{(1 - \bar{V} \rho_0) \omega^2 (x_1^2 - x_2^2)}$$

düsturundan istifadə edilir. Molekul kütləsinin bu düsturdan 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 ölçürlər. Sedimentasiya tarazlığına görə təyin olunan molekul kütləsi "z - orta molekul kütləsi" ($\bar{M}_z$) adlanır. Sedimentasiya üsulu ilə polimerlərin 10^6 - 10^7 həddində olan orta molekul kütləsini təyin etmək olar. Dəqiqliyi $\pm 5\%$ olan sedimentasiya üsulunda istifadə olunan məhlullar çox duru (0,02-0,1%), həlledicinin özülülüyü kiçik, sıxlığı isə polimerin sıxlığından fərqli olmalıdır.

İşığın səpilməsi üsulu. Polimerlərin orta molekul kütləsinin bu təyin üsulu polimer məhlulundan keçərkən monoxromatik işıqın səpilməsinə əsaslanır. Mayelərdə, o cümlədən polimer məhlullarında işıqın səpilməsi hissəciklərin istilik hərəkəti nəticəsində sıxlıq fluktuasiyaları ilə əlaqədardır və onun nəzəri əsasları Eynşteyn nəzəriyyəsi əsasında Debay tərəfindən işlənib hazırlanmışdır. Polimer məhlullarında işıqın səpilmə mərkəzləri məhlulda olan assosiatlar və müəyyən konformasiyalı makromolekullar ola bilərlər. Lakin polimerlərin çox duru məhlullarında ($c < 0,5$ q/100 ml) assosiatların əmələ gəlməsi ehtimalı azdır və səpilmə mərkəzləri rolunu qıvrılmış çevik makromolekulların yumaqları oynayır. Işıqın səpilmə dərəcəsini xarakterizə edən məhlulun bulanıqlığı (τ) ilə işıq 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 əmsalı, $\frac{\partial n}{\partial c}$ – qatılıqdan asılı olaraq məhlulun şüasındırma əmsalının dəyişməsi, N_A – Avoqadro ədədi, λ – düşən şüanın dalğa uzunluğu, c – məhlulun qatılığıdır. Əgər

$$\frac{32\pi^3 n_0^2 \left(\frac{\partial n}{\partial c}\right)^2}{3N_A \lambda^4} = H$$

əvəzləməsini qəbul etsək, onda

$$\frac{Hc}{\tau} = \frac{1}{M} + 2A_2 c$$

alınar. Tənlikdən görünür ki, $\frac{Hc}{\tau} = f(c)$ asılılığını ifadə edən düz xəttin ordinat oxundan ayırdığı parçaya görə polimerin orta molekul kütləsini təyin etmək olar. Bu məqsədlə polimerin müxtəlif qatılıqda məhlullarını hazırlayaraq onların bulanıqlığını təyin etmək lazımdır.

Bulanıqlıq nefelometrdə ölçülür. H kəmiyyətinə daxil olan $\frac{\partial n}{\partial c}$ nisbətilə müəyyən olunan şüasındırma əmsalı inkrementi, müxtəlif qatılıqda məhlulların şüasındırma əmsallarının fərqiə görə hesablanır. Bu üsulla orta molekul kütləsinin 10^5 tərtibində olan qiymətlərini təyin etmək olar. Daha yüksək molekul kütləli polimerlər üçün bu üsulun müxtəlif modifikasiyaları mövcuddur. Işığın səpilməsi üsulunda orta.kütləli molekul kütləsi təyin olunur.

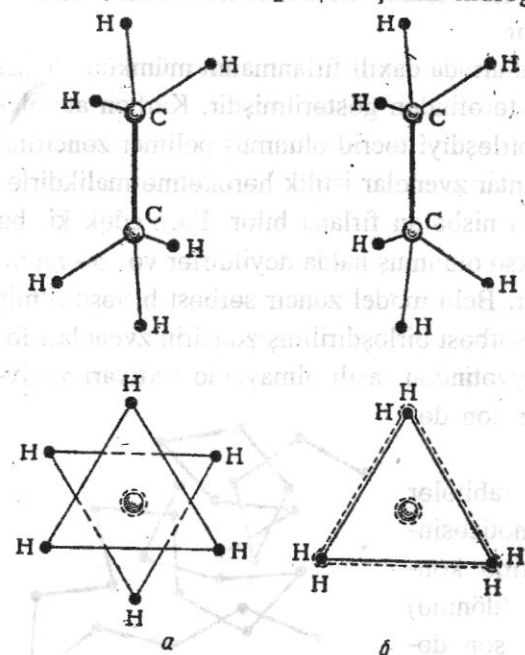
2.3. Polimer makromolekulunun çevikliyi

XX əsrin 30-cu illərinə kimi polimer makromolekulları cod, sərt hissəciklər kimi təsəvvür olunurdu ki, bu da polimerlər üçün xarakter olan bir çox xassələri izah etməyə imkan vermir.

Makromolekulun formaları haqqında düzgün təsəvvür, yalnız molekulda xüsusi hərəkət növünün- daxili fırlanmanın mövcud olduğu kəşf edildikdən sonra yarandı. Polimerlərin əksər fiziki- mexaniki xassələrinin izahı üçün əsas götürülən makromolekulun çevikliyi haqqında anlayış məhz molekulda daxili fırlanma hərəkəti ilə əlaqədar olaraq formalaşmışdır. Makromolekullarda daxili fırlanmanın xarakterini başa düşmək üçün əvvəlcə daha sadə olan etan molekulunda hərəkətin bu növü ilə tanış olaq. Etan molekulunda karbon atomları hidrogen atomları ilə σ rabitə vasitəsilə birləşmişlər və molekulda valent bucaqları $109^{\circ}28'$ -dir. Vant-Hoff belə bir mülahizə söyləmişdir ki, metil qrupları onları birləşdirən rabitə ətrafında sərbəst fırlana bilər. Molekulun bir hissəsinin digər hissəsinə nisbətən bu cür fırlanmasına daxili fırlanma deyilir. Əgər daxili fırlanma molekulun enerjisinin dəyişməsilə müşayiət olun mursa, belə fırlanma sərbəst fırlanma adlanır. Etanda bütün hidrogen atomları eyni xarakterli olduğundan güman etmək olar ki, molekulda daxili fırlanma sərbəstdir. Lakin, bir-birilə kimyəvi rabitədə olmayan atomların qarşılıqlı təsiri nəticəsində belə fırlanma sərbəst deyildir. Metil qrupları bir-birinə nisbətən fırlanarkən bu qruplarda olan hidrogen atomları, proyeksiyaları şəkildə göstərilmiş

iki vəziyyətdə ola bilər (şəkil 6).

Əgər birinci halda molekulun daxili enerjisi U_1 ikinci halda U_2 isə, onda, aydındır ki, $U_2 - U_1 > 0$ çünki hidrogen atomları bir-birinin üzərində



rində dayandıqda onlar arasındakı məsafə minimum olur və qarşılıqlı dəf qüvvələrinin yaranması hesabına molekulun daxili enerjisi artır. Əgər a halında molekulun potensial enerjisi minimumdursa, b halında onun qiyməti maksimum olur. Deməli, daxili fırlanma nəticəsində molekulun potensial enerjisi özünün minimum qiymətindən maksimum qiymətinə qədər dəyişir və belə fırlanmanın baş vermesi üçün molekula xaricdən əlavə enerji vermək lazım gəlir. Molekulun minimum enerjisi olduğu haldan, onun maksimum enerjisi olduğu hala keçməsi üçün lazım olan enerjiyə fırlanmanın potensial çəpəri deyilir. Molekulun ehtiyat enerjisi (yaxud ona verilən əlavə enerji) potensial çəpərin qiymətindən kiçik olduqda, molekul potensial enerjinin minimum qiymətinə uyğun halından çıxıb bilmir və daxili fırlanma baş verməyərək, mo-

Şəkil 6. Etan molekulunda, hidrogen atomlarının bir-birinə nisbətən fəza vəziyyətlərinin proyeksiyası.

a) vəziyyətində ayrı-ayrı metil qruplarında olan C-H rabitələri bir-birilə 60° bucaq təşkil etdiyi halda; b) vəziyyətində bu bucaq sıfırdır, yəni hidrogen atomları fəzada bir-birinin üzərində yerləşmişlər.

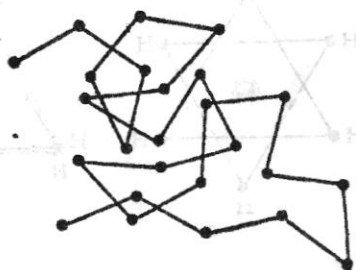
Şəkil 6. Etan molekulunda, hidrogen atomlarının bir-birinə nisbətən fəza vəziyyətlərinin proyeksiyası.

lekulun hissələri yalnız rəqsi hərəkət edirlər. Belə fırlanma tormozlanmış daxili fırlanma adlanır. Potensial çəpərin olması nəticəsində etanda və eləcə də daha mürəkkəb molekularda daxili fırlanma tormozlanmış xarakter daşıyır.

Polimer makromolekullarında daxili fırlanmanın mümkün olması ilk dəfə Kun, Mark və Qut tərəfindən göstərilmişdir. Karbon atomlarının yalnız σ -rabitələrlə birləşdiyi təcrid olunmuş polimer zəncirinə baxaq. Belə zəncirdə elementar zvenolar istilik hərəkətinə malikdirlər və bir zveno qonşu zvenoya nisbətən fırlana bilər. Fərz edək ki, bu zəncirdə valent bucaqları fiksə olunmuş halda deyildirlər və σ -rabitə ətrafında fırlanma sərbəstdir. Belə model zəncir sərbəst birləşdirilmiş zəncir adlanır. Aydındır ki, sərbəst birləşdirilmiş zəncirin zvenoları fəzada qonşu zvenoların vəziyyətindən asılı olmayaraq ixtiyari vəziyyət ala bilər. Bu cür zəncir son dərəcə çevik zəncirdir.

Molekulun kimyəvi rabitələr qırılmadan istilik hərəkəti nəticəsində aldığı fəza vəziyyətlərinə konformasiyalar və ya fırlanma (dönmə) izomerləri deyilir. Deməli, son dərəcə çevikliyə malik olan sərbəst birləşdirilmiş zəncir istənilən konformasiya ala bilər (şəkil 7.)

Real makromolekul zəncirlərində valent bucaqları müəyyən qiy-mətə malikdirlər və zvenoların fırlanması zamanı çox az dəyişə bilərlər. Ona görə də zəncirdə olan hər bir zvenonun vəziyyəti ondan əvvəlki zvenonun vəziyyətindən asılı olur. Bunun nəticəsidir ki, sərbəst birləşdirilmiş zəncirlərə nisbətən real polimer zəncirlərində konformasiyaların sayı az, çeviklik isə kiçik olur. S.Y.Bresler və Y.İ.-Frenkel göstərmişlər ki, polimer makromolekulunda daxili fırlanmanın tormozlanması kimyəvi rabitədə olmayan atomların qarşılıqlı tə'siri ilə əlaqədardır. Belə qarşılıqlı tə'sir



Şəkil 7. Sərbəst birləşdirilmiş zəncirin konformasiyaları.

eyni zəncirin (molekuldaxili) və müxtəlif zəncirlərin (molekullarası) atomları arasında baş verə bilər. Ayrı-ayrı makromolekulların atomları, qrupları və zvenoları arasında meydana çıxan molekullarası qarşılıqlı təsir qüvvələrini miqdarı cəhətdən xarakterizə etmək olduqca mürəkkəbdir. Ona görə də miqdarı hesablamalarda yalnız bir zəncirdəki kimyəvi rabitədə olmayan atom və atom qruplarının qarşılıqlı təsiri ilə əlaqədar meydana çıxan molekuldaxili təsiri nəzərə alırlar. Molekuldaxili qarşılıqlı təsirin iki növünü fərqləndirmək lazımdır. 1. Yaxın tərtibli qarşılıqlı təsir. 2. Uzaq tərtibli qarşılıqlı təsir.

Yaxın tərtibli təsir, aralarındakı məsafə az olan (məsələn, qonşu zvenolarda) atomlar və qruplar arasında meydana çıxır. Uzaq tərtibli təsir isə zəncir boyunca bir-birindən nisbətən uzaqda yerləşmiş atom və qruplar arasında baş verir (məsələn, yumaq şəklində olan uzun zəncirlərdə). Sərbəst fırlanmanın tormozlanması yaxın tərtibli qarşılıqlı təsirin mövcud olması ilə əlaqədardır.

Təcrid olunmuş çəvik zəncir zvenoların istilik hərəkəti nəticəsində qırılmış forma alır. Nizamsız qırılmış makromolekulaya molekulyar statistik yumaq deyilir (şəkil 8).



8. Statistik yumaq.

Yumağın ucları arasındakı məsafənin (r) eyni qiymətinə müxtəlif konformasiyalar uyğun ola bilər (şəkilə iki konformasiya verilmişdir).

Məsafənin eyni qiyməti ilə xarakterizə olunan konformasiyaların sayı və ya zəncirin termodinamik ehtimalı $W(r)$ sərbəst birləşdirilmiş zəncir üçün Qauss düsturu ilə hesablanır:

$$W(r)dr = \left[\frac{3}{2\pi Nb^2} \right]^{3/2} 4\pi e^{-\frac{3r^2}{2Nb^2}}$$

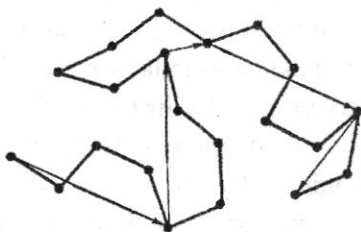
r - qıvrılmış zəncirin ucları arasındakı məsafə, N - zəncirdə olan zvenonların sayı, b - zvenonun uzunluğudur.

Yuxarıda dedik ki, valent bucaqlarının müəyyən qiyməti ilə xarakterizə olunan real zəncirlərdə zvenonların vəziyyəti bir-birindən asılıdır. Lakin uzun zəncirlərdə bir-birindən kifayət qədər uzaqda yerləşmiş zvenolar arasındakı bu asılılıq çox zəifdir. Əgər bu zvenoları düz xəttlərlə birləşdirsək, onda bu xəttlərin istiqamətləri də bir-birindən asılı olmayacaqlar (şəkil 9). Bu o deməkdir ki, N sayda b uzunluqda zvenodan ibarət zənciri, l uzunluqda Z sayda müstəqil statistik elementə ayırmaq olar. Bu halda $Z < N$, $b < l$. Fəzadakı vəziyyəti qonşu zvenonların vəziyyətindən asılı olmayan statistik elementə və ya zəncir hissəsinə seqment deyilir.

Makromolekulun ölçüsünü xarakterizə edən onun ucları arasındakı orta kvadratik məsafə seqmentin uzunluğu l ilə

$$(\bar{r}_0^2)^{1/2} = \sqrt{Z} \cdot l$$

şəklində əlaqədardır, yəni $\bar{r}_0^2$ seqmentin uzunluğundan asılıdır. Deməli, seqmentin qiyməti polimer zəncirinin qıvrılmaq qabiliyyətinin, yəni çevikliyinin ölçüsü kimi qəbul edilə bilər. Son dərəcə çevik (sərbəst birləşdirilmiş zəncir) makromolekulda seqmentə bir zveno daxildir. Seqmentin qiyməti böyük olduqca makromolekulun çevikliyi az olur.



Şəkil 9. Zəncirin müstəqil seqmentlərə ayrılması.

Makromolekulun çevikliyindən asılı olaraq polimerlər müxtəlif konformasiya formaları alırlar. Yük-

sək dərəcədə çevikliyə malik olan makromolekullar qıvrılaraq yumaq şəklini alırlar, çünki bu hal səthin, və deməli, sərbəst enerjinin azalması ilə xarakterizə olunur. Lakin tormazlanma nəticəsində çevikliyin məhdud olması makromolekul zəncirinin küre şəklini almasına imkan vermir. Buna baxmayaraq, molekul daxili qarşılıqlı təsir qüvvələrinin daha güclü olduğu hallarda küre şəkilli konformasiyanın yaxud glo-

bulların yaranması mümkündür (polivinilxlorid, fenol-formaldehid qətranları, bə'zi zülallar və s.).

Molekul daxili qarşılıqlı tə'sir qüvvələrinin mövcud olması bir çox hallarda xüsusi konformasiya növünün-spiralvari formanın yaranmasına səbəb olur. Məsələn, polipeptidlərdə spiralvari formanın meydana çıxması davamlı hidrogen rabitələrinin mövcud olmasından irəli gəlir. Spiralvari konformasiya bə'zi vinil monomerlərinin polimerlərinə də müşahidə olunur (izotaktik polipropilen), lakin bu halda konformasiya hidrogen rabitələri ilə stabilləşmədiyindən davamlı olmur.

Polimer makromolekullarının termodinamik və kinetik çevikliyini fərqləndirmək lazımdır. Əgər zəncir zvenosunun bir vəziyyəti U_1 , istilik hərəkəti nəticəsində aldığı digər vəziyyəti U_2 potensial enerji ilə xarakterizə olunursa, bir haldan o biri hala keçidin enerjisi $\Delta U = U_2 - U_1$ ilə müəyyən olunur. Zəncirin ΔU enerjilər fərqi ilə müəyyən olunan çevikliyi termodinamik çeviklik adlanır. Termodinamik çeviklik zəncirin konformasiya çevrilmələrinə meylik qabiliyyəti haqqında təsəvvür verir. Lakin zəncirin bir konformasiya halından digərinə keçmək imkanından başqa, bu keçidin sür'əti də nəzərə alınmalıdır. Konformasiya çevrilmələrinin sür'əti fırlanmanın potensial çəpəri U_0 ilə xarici tə'sir enerjisinin nisbətindən asılıdır. U_0 böyük olduqca zvenoların fırlanması daha yavaş gedir və çeviklik az olur. U_0 ilə müəyyən olunan belə çeviklik kinetik çeviklik adlanır. Termodinamik və kinetik çeviklik bir-birindən fərqlənə bilər. Yüksək termodinamiki çevikliyi olan zəncirdə zvenoların fırlanma sür'əti az ola bilər və makromolekul özünü sərt zəncir kimi aparar.

Polimer makromolekulunun çevikliyi fırlanmanın potensial çəpərinin qiymətindən, polimerin orta molekul kütləsindən, təvəzəedici-
lərin təbiətindən və ölçülərindən, temperaturdan, fəza quruluşlu polimerlərdə isə eninə istiqamətdə rabitələrin sıxlığından asılıdır.

Fırlanmanın potensial çəpərinin qiyməti molekul daxili və molekullarası qarşılıqlı tə'sirlə müəyyən olunur. Yuxarıda qeyd edildiyi kimi, molekullarası qarşılıqlı tə'sir qüvvələrinin təbiəti çox müərkəb olduğundan, təcrübədə ayrıca götürülmüş mak-

romolekulda atomlar və atom qrupları arasında yaranan qarşılıqlı tə'sirlə müəyyən olunan potensial çəpərin qiyməti nəzərə alınır. Bu tip qarşılıqlı tə'sir qüvvələri isə makromolekulun tərkibi və quruluşundan çox asılıdır. Doymuş yüksəkmolekullu karbohidrogenlərdə ΔU və U_0 çox da böyük deyildir və buna görə də onların termodinamik və kinetik çevikliyi yüksəkdir. Makromolekulda birqat rabitə yanında ikiqat rabitə olduqda potensial çəpərin qiyməti aşağı düşür və çeviklik artır. Məsələn, poliizopren, polibutadiyen çox çevik polimerlər qrupuna aiddirlər.

Polimer makromolekulunda polyar qrupların (-CN, -NO₂, -OH və s.) olması potensial çəpərin qiymətini artırır və çeviklik azalır. Belə polimerlərə poliakrilnitril, polivinil spirti, polivinilxlorid və s. misal göstərilə bilər. Əgər polyar qruplar zəncir böyünca seyrək yerləşsə, onda molekulda xili qarşılıqlı tə'sir zəifləyir, potensial çəpərin qiyməti azalır və çeviklik yüksəlir. Heterozəncirli polimerlərdə daxili fırlanma müxtəlif atomlar arasındakı rabitələr ətrafında olduğundan onun potensial çəpəri kiçik, çevikliyi isə yüksək olmalıdır. Lakin bu tip əksər polimerlərdə (poliefirlər, poliamidlər və s.) qonşu zvenolar arasında hidrogen rabitələri yarandığından onların çevikliyi gözlənilməyindən az olur.

2) Fırlanmanın potensial çəpərinin qiyməti zəncir böyünca bir-birinə yaxın yerləşmiş zvenolardakı qrupların arasında olan qarşılıqlı tə'sirlə əlaqədar olduğundan zəncirin uzunluğu, yəni polimerin molekul kütləsi çevikliyə tə'sir göstərməməlidir. Lakin makromolekulda zvenoların sayı artdıqca zəncirin ala bildiyi konformasiyaların miqdarı artmalıdır.

3) Böyük ölçülü əvəzedicilər daxili fırlanmanı çətinləşdirdiklərindən, belə əvəzediciləri olan makromolekulların çevikliyi az olur (polistirol). Eyni karbon atomunda iki əvəzedici olduqda da çeviklik kiçik olur (poli - α - metilstirol, polimetilmetakrilat).

5) Fəza quruluşlu polimerlərdə eninə istiqamətdə rabitələrin sıxlığı çevikliyə böyük tə'sir göstərir. Xətti makromolekulları bir-birilə bağlayan eninə istiqamətdə kimyəvi rabitələr zvenoların mütəhərrikliyini

kəskin sürətdə azaldır və bunun nəticəsində daxili fırlanma çətinləşir. Əgər eninə istiqamətdə rabitələrin sıxlığı azdırsa onda zəncirin bu rabitələr arasındakı hissələri özlərini xətti makromolekul kimi aparırlar. Məsələn, zəif vulkanlaşdırılmış (2-3% kükürdlə) təbii kauçukun çevikliyi vulkanlaşmamış kauçukun çevikliyindən az fərqlənir. Eninə istiqamətdə rabitələrin sıxlığı artdıqca çeviklik də azalır.

4) Temperaturun yüksəlməsilə molekulun kinetik enerjisi artır, zəncirlərin fırlanması daha sərbəst olur. Bu zaman konformasiya çevrilmələrinin sürəti artdığından bütün polimerlər üçün temperaturun yüksəlməsi makromolekulun kinetik çevikliyi yüksəldir.

2.4. Yüksəkmolekullu birləşmələrin aqreqat və faza halları

Maddənin bu və ya başqa aqreqat halına aid edilməsi, xarici mexaniki qüvvənin təsiri altında onun öz formasını saxlamaq yaxud dəyişmək qabiliyyəti ilə müəyyən olunur. Məlum olduğu kimi kiçikmolekullu birləşmələr üçün onlarda atom və ya molekulların hərəkət xarakteri yaxud yerləşmə sıxlığı ilə fərqlənən üç aqreqat halı - qaz, maye və bərk halları mövcuddur. Polimerlərdə isə molekullarası qarşılıqlı təsir qüvvələrinin böyük olması nəticəsində onlar üçün qaz halı xarakter deyildir və polimerlər yalnız iki halda - bərk və maye halda ola bilərlər. Bərk hal üçün makromolekulların yüksək yerləşmə sıxlığı və molekullar arasındakı məsafənin çox kiçik qiymətləri xarakterdir. Makromolekulların irəliləmə və fırlanma sərbəstlik dərəcələri yoxdur və onlar yalnız 10^{12} - 10^{13} hs tezliklə rəqsi hərəkət edirlər. Belə polimer maddələr onların formasını dəyişmək üçün xaricdən verilən qüvvəyə qarşı müqavimət göstərir. Maye halda olan polimerlər isə makromolekulların daha sərbəst hərəkəti ilə xarakterizə olunurlar. Belə polimerlər həm rəqsi, həm də irəliləmə sərbəstlik dərəcələrinə malik olub, yerləşmə sıxlığına görə bərk cisimlərə yaxındırlar. Molekulların mütəhərrik olması nəticəsində maye polimerlər kiçik qüvvənin təsiri altında, asanlıqla öz formalarını dəyişirlər.

Maddənin faza halları haqqında təsəvvür yaratmaq üçün, ümumiyyətlə faza anlayışı ilə tanış olmaq lazımdır. Termodinamik və struktur mə'nada faza anlayışları mövcuddur. Termodinamikada faza, sistemin bir-birindən səthlə ayrılan və termodinamik xassələri ilə fərqlənən hissələrinə deyilir. Faza kifayət qədər həcmə malik olmalıdır ki, onun təzyiqi, temperaturu və başqa termodinamik xassələri haqqında danışmaq mümkün olsun. Fazalar bir-birindən ayrılmalıdır. Struktur nöqteyi-nəzərindən fazalar molekulların qarşılıqlı yerləşmə qaydasına görə fərqlənilirlər. Bununla əlaqədar olaraq kristal, maye və qaz faza halları mövcuddur. Kristal faza halı üçün atom və molekulların yerləşməsində üç istiqamətli uzaq tərtibin olması xarakterdir. Uzaq tərtib dedikdə molekulların ölçülərindən yüz və min dəfələrlə böyük məsafələrdə gözlənilən tərtib nəzərdə tutulur. Kristallarda üç istiqamətdə uzaq tərtibli struktur nizamlanması mövcud olur.

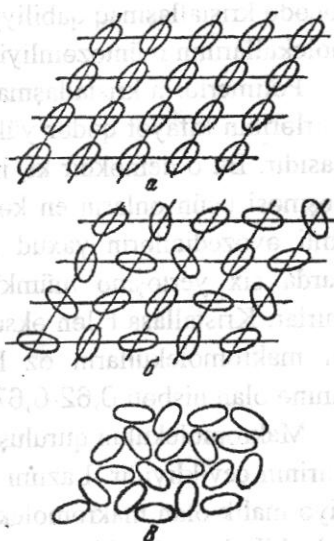
Maye faza halında kristal qəfəsi yoxdur və bə'zən bu hala amorf hal da deyilir. Amorf halda yaxın tərtibli nizamlanma- molekulların ölçülərinə uyğun məsafələrdə gözlənilən nizamlanma baş verir. Molekulların yalnız qonşuluğunda olan başqa molekullar nizamlanmaya malikdirlər, daha uzaq məsafələrdə isə buna oxşar nizamlanma yoxdur. Ərimə temperaturundan yuxarı temperaturalarda bütün maddələr və bərk halda olan amorf maddələr (kanifol, silikat şüşəsi və s.) maye faza halında olurlar.

Qaz faza halında isə molekulların yerləşməsində heç bir nizamlanma yoxdur.

Polimerlərin hansı faza halına aid edilməsi onun daxili halı ilə, yə'ni makromolekulların qarşılıqlı yerləşmə xarakteri ilə müəyyən olunur. Bu zaman nizamlanmanın yaxın və ya uzaq tərtibli olması nəzərə alınmalıdır.

Qeyd edilməlidir maddələrin faza və aqrekat halları bir-birindən fərqlənə bilər. Əgər qaz faza halı ilə qaz aqrekat halı eynidirsə, bərk aqrekat halına iki faza - kristal və amorf, maye faza halına isə iki aqrekat halı - bərk və maye halları uyğundur. Maddədə olan struktur elementlərinin qarşılıqlı yerləşməsində alınan bütün həndəsi formalardan

ən çox ehtimalı olan sistemin minimum daxili enerjisini təmin edən formadır. İntensiv molekulyar hərəkətlərin olmadığı hallarda struktur elementlərinin yerləşməsində yaxın və uzaq tərtibli nizamlanmanın baş verdiyi formalar belə formalardır. Polimerlərdə nizamlı quruluşların nəzəri cəhətdən əmələ gəlmə imkanları ilə tanış olaq. Polimerlərdə iki tip struktur vahidləri vardır: zvenolar və zəncirlər. Ona görə də yaxın və uzaq tərtibli nizamlanmanı nəzərdən keçirərkən, bu nizamlanmanın hansı struktur vahidləri hesabına yarandığını müəyyən etmək lazımdır. Nəzəri olaraq zəncirlərin və zvenoların yerləşməsində uzaq tərtibin olmasını güman etmək olar. Bir istiqamətdə zvenoların uzaq tərtibli nizamlanması müntəzəm quruluşlu uzun polimer makromolekulunda mümkündür. Belə uzaq tərtibin olması polimerin kristallaşması üçün zəruri şərtədir, amma kifayət deyildir. Kristal polimerin əmələ gəlməsi üçün yalnız zvenoların deyil, həm də zəncirlərin yerləşməsində üç istiqamətdə uzaq tərtibli nizamlanmanın olması lazımdır. 10-cu şəkildə uzun zəncirlərin və zvenoların mümkün ola bilən nizamlanma halları göstərilmişdir. *a* tipli nizamlanmada həm zəncirlərin, həm də zvenoların yerləşməsində uzaq tərtibli nizamlanma vardır və polimer kristal quruluş əmələ gətirir. Bu halda nizamlı sahələri kiçikmolekullu birləşmələrdə olan elementar qəfəslərin parametrləri ilə xarakterizə etmək olar. *b* tipli nizamlanmada zəncirlərin və zvenoların ağırlıq mərkəzlərinin nizamlı quruluşu vardır, amma zvenoların orientasiyası nizamsızdır. Buna görə də, yüksək dərəcədə nizamlanmaya baxmayaraq bu halda kristal qəfəsi yaranmır. *v* halında isə hər zəncir boyunca



Şəkil 10. Zəncirvari molekulun müxtəlif nizamlanma halları (ovalşəkilli vahidlər polimer zəncirinin zvenolarını göstərir).

zvenoların uzaq tərtibi, zəncirlərin özlərinin yerləşməsində isə yaxın tərtib gözlənilir. Bu halda polimer amorf haldadır.

Polimerlərin kristallaşması faza keçididir (*b* yaxud *v* halından *a* halına keçid). Lakin, zvenoların oriyentasiyası ilə müşayət olunmayan zəncirlərin nizamlanması (*v* halından *b* halına keçid) isə faza keçidi deyildir və belə keçid nəticəsində polimer amorf halda qalır.

Polimerlərin kristallaşması onun bir faza (amorf) halından başqa faza (kristal) halına keçməsi prosesidir və bu keçid yalnız onun baş verməsi üçün lazım olan zəruri şərtlər daxilində mümkün olur. Bu şərtlər həm polimer makromolekulunun quruluşu, həm də kristallaşma şəraiti ilə müəyyən olunur. Yüksəkmolekullu birləşmələrin kristallaşması üçün birinci, həm də əsas şərt makromolekul zəncirinin müntəzəm quruluşa malik olmasıdır. Yalnız müntəzəm quruluşlu zəncirlər kristallaşma üçün zəruri olan üçölçülü uzaq tərtibin yaranmasını təmin edə bilər. Aydın ki, izotaktik və sindiotaktik polimerlərin yüksək dərəcədə kristallaşmaq qabiliyyətinə malik olması, məhz onların makromolekullarının müntəzəmliyi ilə əlaqədardır.

Polimerlərin kristallaşması üçün ikinci zəruri şərt makromolekul zəncirlərinin kifayət qədər yüksək dərəcədə yerləşmə sıxlığına malik olmasıdır. Bu o deməkdir ki, makromolekulların bir-birinə daha yaxın yerləşməsi üçün onların en kəsiyinin forması "əlverişli" olmalıdır. İri həcmli əvəzedicilərin yaxud zəncir şaxələrinin olduğu makromolekullarda sıx yerləşmə mümkün olmur və belə polimerlər kristallaşmırlar. Kristallaşa bilən əksər polimerlər üçün sıx yerləşmə əmsalı, yəni makromolekulların öz həcmələrinin polimer maddənin həqiqi həcminə olan nisbəti 0,62-0,67 həddində olur.

Makromolekulun quruluşu ilə əlaqədar olan üçüncü şərt polimer zəncirinin çevikliyidir. Lazımı şərait olduqda yalnız kifayət qədər çevikliyə malik olan makromolekullar nizamlanaraq üçölçülü uzaq tərtib yarada bilərlər. Çevikliyi az olan sərt zəncirli polimerlərin nizamlı quruluşlar əmələ gətirməklə kristallaşması çətinləşir və əksər hallarda mümkün olmur.

Makromolekullarının quruluşu üçölçülü uzaq tərtibin yaranması-

na imkan verən polimerlər müəyyən kinetik şərait olduqda kristallaşır. Bir qayda olaraq, polimerlərin ərintilərini əmələ gələn kristal fazanın ərimə temperaturundan aşağı temperaturlarda soyutduqda kristallaşma baş verir. Bir çox polimerlər dərhalda da kristallaşma bilirlər. Müasir təsəvvürlərə görə ərintidə kristal fazanın əmələ gəlməsi üç mərhələdən keçir:

1. Kristal faza rüşeymlərinin yaranması (nukleasiya).
2. Kristal rüşeymlərinin ərintinin bütün həcmində yayılması.
3. Kristal fazanın daxilində yaranmış quruluşların formalaşması yaxud təkrar (ikincili) kristallaşma.

Hər bir ərintidə yaxud mayədə müəyyən dərəcədə yaxın tərtibli nizamlanmış quruluşlar mövcud olur, lakin bu quruluşlar istilik hərəkəti nəticəsində pozulur və buna görə də yüksək temperaturlarda davamlı kristal rüşeymlərinin əmələ gəlmə ehtimalı az olur. Həm də bu zaman kristal rüşeymlərinin yaranması ilə pozulması arasında tarazlıq mövcud olur. Ərintini soyutduqda istilik hərəkətinin intensivliyi azalır və davamlı kristal rüşeymlərinin yaranması ehtimalı artır. Kristal rüşeymlərinin yaranması homogen və heterogen xarakterli olur. Homogen rüşeym əmələgəlmədə kristal rüşeymlərinin özbaşına yaranması amorf ərintidə ərimə temperaturundan aşağı temperaturlarda istilik fluktuasiyası nəticəsində baş verir. Belə rüşeymlərin əmələ gəlməsi yalnız kristallaşma temperaturu ilə müəyyən olunur və kifayət qədər yüksək dərəcədə soyudulma zamanı maksimum olur. Heterogen rüşeym əmələgəlmədə kristallaşma rüşeymləri rolunu kənar kristal mərkəzləri (qabın divarındakı defektlər, toz dənələri və s.) yaxud makromolekulların aqreqatları oynayırlar. Heterogen rüşeymlərdə kristallaşma nisbətən daha az dərəcədə soyudulma nəticəsində başlanır. Kristallaşmanın ikinci mərhələsində ilkin rüşeymlərin böyüməsi prosesi gedir və bu zaman bir qayda olaraq sferolit quruluşlar yaranır. Sferolit radiusu zaman keçdikcə artır və bu, sferolitlərin bir-birinin böyüməsinə mane olduqları vaxta qədər davam edir. Bu mərhələdə kristallaşmanın kinetikası Kolmoqorov - Avrami tənliyi ilə müəyyən olunur:

$$\theta = 1 - e^{-kt^n}$$

θ -t zamanda alınan kristal fazanın həcmi hissəsi, k -kristallaşmanın effektiv sür'ət sabiti, n - böyüyən kristal hissəciyinin formasından və onların yaranma üsulundan asılı olan parametrdir (məsələn, sferolit formalı kristallar üçün homogen rüşeym əmələgəlmədə $n=4$, heterogen rüşeym əmələgəlmədə isə $3 \leq n \leq 4$). Kristallaşmanın üçüncü mərhələsində böyümüş kristal formalarının təkmilləşərək daha mürəkkəb quruluşlar əmələ gətirməsi prosesi baş verir. Kristallaşmanın bu mərhələsində Kolmoqorov-Avrami tənliyi ödənilir.

Polimerlərin kristallaşma sür'əti xeyli dərəcədə onların molekul kütləsinin qiymətindən asılıdır. Təcrübə göstərir ki, kristallaşma sür'ətinin molekul kütləsindən asılılığı maksimumu olan əyri ilə ifadə olunur, yəni molekul kütləsinin müəyyən qiymətdən sonrakı artması ilə kristallaşma sür'əti azalır. Çox ehtimal ki, bu, daha yüksək molekul kütləli polimerin böyük ölçülü makromolekullarının kristal rüşeymlərinə diffuziya etməsinin çətinləşməsi ilə əlaqədardır.

2.5. Yüksəkmolekullu birləşmələrin molekuldüzümlü quruluşları

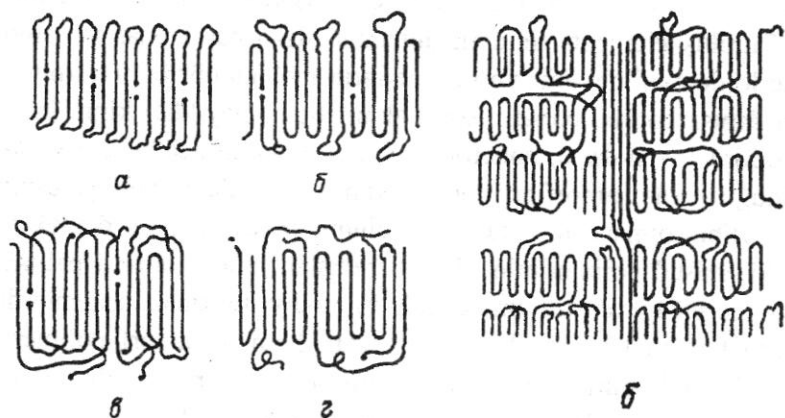
Yüksəkmolekullu birləşmələrin böyük ölçülü makromolekulları üçün xarakter olan molekul daxili və molekullararası qarşılıqlı təsirlərinin mövcud olması nəticəsində onlar müxtəlif formalı quruluşlar əmələ gətirə bilirlər. Fiziki quruluşlar adlanan belə quruluşların yaranması üçün quruluş elementləri rolunu makromolekul zənciri və onun hissələri (seqlərləri), habelə müxtəlif sayda zəncirlərdən əmələ gələn aqreqatlar oynayır (xatırladaq ki, maddənin kimyəvi quruluşunun quruluş elementləri onu təşkil edən atomlardır). Polimer zəncirinin ayrı-ayrı hissələrinin fəzada necə yerləşməsindən asılı olaraq makromolekul spiral, ziqzaq və s. formalar ala bilər. Yaxud bütün zəncirlərin qarşılıqlı təsiri nəticəsində müxtəlif sayda makromolekullardan ibarət dəstələr (paçkalar), bu dəstələrdən isə daha mü-

rəkkəb quruluşlar yarana bilər. Polimer makromolekullarının müxtəlif nizamlanma ilə müəyyən olunan qarşılıqlı yerləşməsi nəticəsində yaranan fiziki quruluşlara molekuldüzümlü (nadmolekulyar) quruluşlar deyilir.

Molekuldüzümlü quruluşlarda quruluş elementlərinin ölçüləri və qarşılıqlı yerləşməsi zvenoların və makromolekul zəncirlərinin konfigurasiya və konformasiyasından, kimyəvi tərkibindən, əvəzədicilərin ölçülərindən, habelə quruluş əmələgəlmənin şəraitindən (həllədicinin təbiəti, temperatur, zaman və s.) asılıdır. Əgər bu amillər makromolekul zənciri və onun hissələrinin müəyyən dərəcədə nizamlanmasını təmin edərsə, onda molekuldüzümlü quruluşların yaranması mümkündür. Quruluş elementlərinin nizamlanma dərəcəsi kristal və amorf polimerlərdə eyni deyildir və polimerlərin molekuldüzümlü quruluşlarından danışarkən bu cəhət nəzərə alınmalıdır. Deyildiyi kimi, kristal polimerlərdə zvenoların, zəncirlərin yerləşməsində üçölçülü uzaq tərtib olduğu halda, amorf polimerlər yalnız zvenoların yerləşməsində yaxın tərtibin olması ilə xarakterizə olunurlar. Lakin bu o demək deyildir ki, kristal polimerlərlə ideal quruluşlar yaranır, amorf polimerlər isə heç bir quruluşun əmələ gəlmədiyi nizamsız sistemlərdir. Nəzərdə tutmaq lazımdır ki, həm kristal, həm də amorf polimerlər molekuldüzümlü quruluşlar əmələ gətirirlər, lakin kristal polimerlərdə belə quruluşların müxtəlifliyi və yaranma ehtimalı daha çoxdur. Əvvəlcə kristal polimerlərdə yaranan molekuldüzümlü quruluşlarla tanış olaq.

Kristal polimerlərin ilkin quruluş elementi makromolekul zənciri hissələrinin daxil olduğu kristalloqrafik özəkdir. Belə özek, kiçik-molekullu birləşmələrdə olduğu kimi, atomlar arasındakı məsafələrin (a , b , c) və onların yerləşdiyi müstəvilər arasındakı bucaqların (α , β , γ) müəyyən qiymətlərlə xarakterizə olunur. Çoxlu sayda özeklərin bir-birinə nisbətən qarşılıqlı yerləşməsi nəticəsində kristal polimerlərin molekuldüzümlü quruluşlarının müxtəlif formaları əmələ gəlir. Bu formalardan ən çox rast gəlinəni monokristallar, fibrillər, qlobullar və sferolitlərdir. Monokristal (ideal kristal) polimerlərin ən təkmil və həm

də ən az yayılmış molekul düzümlü quruluşudur. Kiçikmolekullu birləşmədərdə olduğu kimi, polimer monokristal vahid kristal qəfəsi olan, düzgün həndəsi formalı ayrıca kristaldır. Polimerlərin monokristallarını adətən onların çox duru (1 %-dən az) məhlullarının yavaş-yavaş soyudulması yaxud həllolmanın tarazlıq temperaturundan aşağı temperaturalarda müəyyən müddət ərzində izotermik şəraitdə aparılması yolu ilə alırlar. Monokristalın ölçüləri və forması polimerin kimyəvi quruluşundan və kristallaşma şəraitindən asılıdır. Ən sadə monokristallar qalınlığı 10-15 nm, tərəfləri 1 mikm-qədər olan müstəvi şəkilli lövhələrdir. Belə lövhələrə lamellər də deyilir (şəkil 11, a). Mo-



Şəkil 11. Polimer zəncirlərinin monokristalda bükülmə formaları (a, b, v, q - müxtəlif bükülmə formaları, d - "şiş-kabab" tipli monokristal).

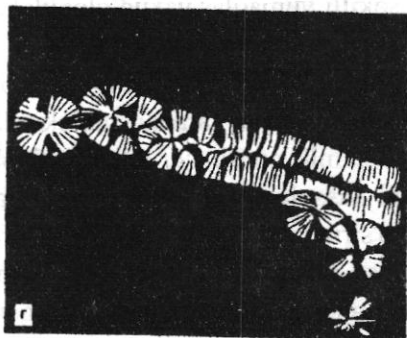
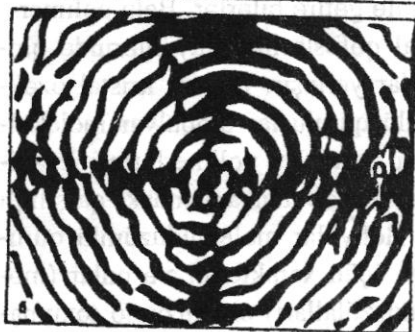
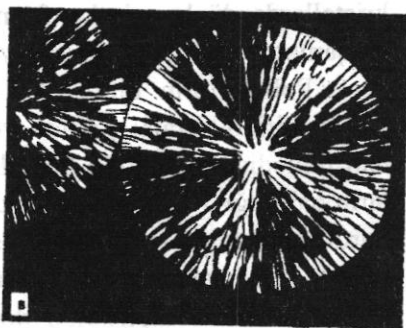
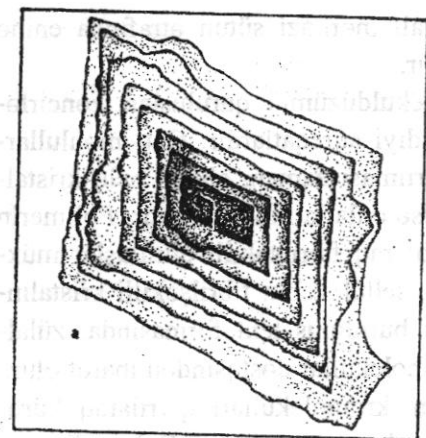
nokristal lövhələrinin qalınlığı zəncirlərin uzunluğundan (1000 nm-dən çox) xeyli kiçik olduğundan, aydındır ki, monokristalda makromolekul zənciri çoxlu sayda bükülməlidir. Monokristalda zəncirlərin mümkün olan bir neçə bükülmə formaları 11-ci şəkildə göstərilmişdir. Müəyyən şəraitdə düzlənmiş makromolekulların da daxil olduğu monokristalların əmələ gəlməsi mümkündür. Belə molekul düzümlü quruluşlardan biri "şiş-kabab" tipli quruluşdur. (şəkil 11, d). Bu tip

kristallarda düzlənmiş konformasiyalı mərkəzi sütun ətrafında eninə istiqamətdə bükülü quruluşlar yaranır.

Polimerlərin fibrilşəkilli molekuldüzlümlü quruluşları zəncirlərin bir-birinə paralel şəkildə yerləşdiyi aqreqatlardır. Qatı məhlullardan həlledicinin sür'ətlə buxarlandırılması zamanı alınan belə kristalların qalınlığı 10-20 nm, uzunluğu isə onlarla mikrona çatır. Polimerin quruluşundan və tərkibindən asılı olaraq fibrilşəkilli quruluşlar müxtəlif formalar ala bilərlər. Məsələn, sellülozanın fibrilşəkilli kristalında paralel makromolekullar dəstəsi burulmuş lent formasında, zülallarda isə spiral şəklində olan makromolekullar dəstəsindən ibarət olur.

Çevik zəncirli polimerlərin makromolekulları qıvrılaraq kürəşəkilli yumaqlar yaxud qlobullar əmələ gətirə bilərlər. Belə polimerlərin məhlullarında formalaşan kristal qəfəslərinin düyünlərində qlobulyar konformasiyalı makromolekullar yerləşir. Bu cür kristal özləri hesabına yaranan molekuldüzlümlü quruluşlar qlobulyar molekuldüzlümlü quruluşlar adlanır. Qlobulyar quruluşlu polimerlərin mexaniki xassələri çox aşağı olur; bu ayrı-ayrı qlobullar arasındakı qarşılıqlı təsirin zəif olması ilə əlaqədardır. Qlobulyar molekuldüzlümlü quruluşu əksər hallarda bioloji polimerlər üçün xarakterdir və onlar (məsələn, qan cisimcikləri, qlikogen, bitki zülalları) orqanizmdə toxumaların qidalanması ilə əlaqədar çox mühüm funksiyalar yerinə yetirirlər.

Sferolitlər kristal polimerlərin geniş rast gəlinən molekuldüzlümlü quruluşlarıdır. Sferolitlər kristal mərkəzinə nisbətən simmetriyaya malik polikristallik quruluşlar olub, eyni istiqamətli lamellərin birləşməsi yolu ilə formalaşırlar. Onlar, nizamlı quruluşun yaranması prosesində bir neçə nöqtədə əmələ gəlmiş kristal mərkəzlərinin bütün istiqamətlərdə eyni sür'ətlə böyüməsi nəticəsində də əmələ gələ bilərlər. Sferolitlər polimerlərin ərintidən və ya qatı məhlullardan kristallaşdırılması zamanı alınırırlar. Onların ölçüləri bir neçə mikrometrdən bir neçə millimetrdək olur. Sferolitlərin quruluş xüsusiyyətlərinə görə fərqlənən dairəvi, radial, lentşəkilli və s. tipləri vardır (şəkil 12, b, v, q).



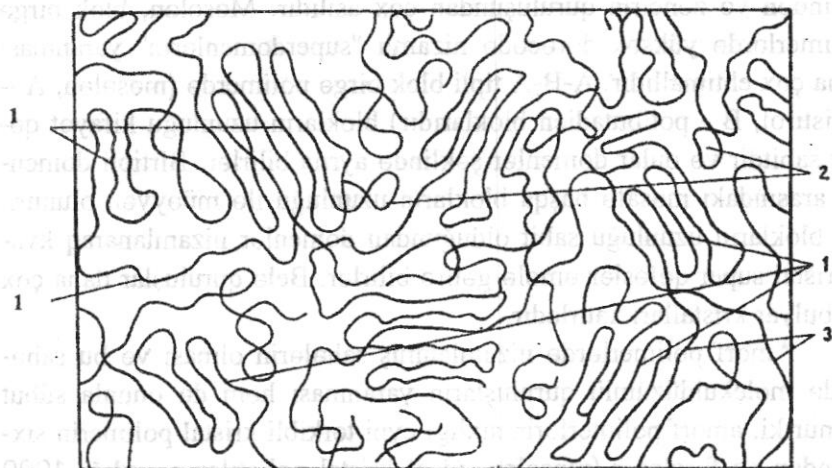
Şəkil 12. Kristal polimerlərin molekuldüzlümlü quruluşları.

a - monokristal, b - dairəvi sferolit, v - radial sferolit, q - lentşekilli sferolit.

Dairəvi sferolitlər üçün sferolit radiusu boyunca amorf və kristal sahələrinin növbələnməsi xarakterdir, radial sferolitlərdə isə amorf sahələr (qaranlıq sahələr) "malta xacı" əmələ gətirir. Yüksək dərəcədə kristallaşma halında ayrı-ayrı sferolitlər öz səthləri ilə toxunaraq sferolit lenti əmələ gətirirlər.

Kristal polimerlər, nəzərdən keçirilən molekuldüzlümlü quruluşlarla yanaşı az və ya çox dərəcədə mürəkkəbliyə malik olan başqa quruluşlar (kristallitlər, edritlər, ovoidlər, dendritlər və s.) da əmələ gətirirlər.

Yuxarıda qeyd etdik ki, amorf polimerlərdə uzaq tərtibli nizamlanmanın olmamasına baxmayaraq onlarda da nizamlı quruluşların yaranması mümkündür. Lakin amorf polimerlərdə belə nizamlı quruluşların əmələ gəlmə ehtimalı kristal polimerlərə nisbətən xeyli dərəcədə azdır. Bir qayda olaraq, yüksək nizamlanma səviyyəsində molekuldüzlü quruluşlar az və ya çox dərəcədə molekullararası qarşılıqlı tə'sir qüvvələrinin mövcud olduğu amorf polimerlər üçün xarakterdir. Məsələn, zülal makromolekullarının konformasiyaları yan zəncirdə olan polyar qrupların qarşılıqlı tə'siri ilə əlaqədardır ki, bunun da nəticəsində müxtəlif səviyyələrdə molekuldüzlü quruluşlar (fibrillər, qlobullar, zülalların ikinci, üçüncü, dördüncü quruluşları) yaranır. Yaxud polisaxaridlərdə (sellüloza və nişasta) spiral şəklində olan makromolekullar sıx dəstələr şəklində qruplaşırlar. Hazırda qəbul edilmiş ümumi fikir bundan ibarətdir ki, amorf polimerlərdə molekuldüzlü quruluşlar yaxın tərtib hesabına onlarda yaranan lokal (yerli) nizamlı sahələrin hesabına əmələ gəlir. Amorf polimerlərin mümkün olan quruluş modellərindən biri İx tərəfindən verilmişdir (şəkil 13). Müxtəlif



Şəkil 13. Amorf polimerlərin İxə görə quruluş modeli.

1 - nizamlı domen, 2 - domenlərarası sahə, 3 - "keçid" makromolekulları.

amorf polimerləri elektron mikroskopu ilə tədqiq edərək, o, belə bir nəticəyə gəlmişdir ki, amorf polimerlərin müxtəlif sahələrində bükülmüş konformasiyalı makromolekulların nizamlı quruluşu hesabına domenlər yaranır (13-ci şəkildə 1 sahələri). Belə domenlər bir və ya bir neçə makromolekulun çoxlu sayda bükülmüş və paralel yerləşmiş hissələrindən əmələ gəlirlər. Domenlər kristal rüşeymləri rolunu oynaya bilərlər və bu mənada onlar amorf quruluşdan kristal quruluşa keçid formalarıdır. Domenlər arasındakı sahələrdə (şəkildə 2 sahələri) zəncirlərdən düzəlmiş həlqələr, habelə zəncirlərin ucları yerləşir. Domenlərarası sahələrdə daha qısa makromolekul zəncirləri də yerləşə bilərlər. Domenlərarası sahələrdə nizamlanma yoxdur, yaxud çox az dərəcədədir. Amorf polimerlərdə uzun makromolekullar bir neçə domenin yaranmasında iştirak edə bilərlər. Belə makromolekullar "keçid" makromolekulları (şəkildə 3 sahələri) adlanırlar. «Keçid» makromolekulları domenlər və domenlərarası sahələri vahid üçölçülü quruluşlar şəklində birləşdirirlər.

Amorf polimerlərdə nizamlı quruluşların yaranması onların tərkibindən və zəncirin quruluşundan çox asılıdır. Məsələn, blok birgə polimerlərdə yüksək dərəcədə nizamlı "superdomenlərin" yaranması daha çox ehtimallıdır. A-B-A tipli blok birgə polimerdə (məsələn, A – polistirol, B – polibutadien bloklarıdır) blokların uzunluğu kifayət qədər sabitdir və onlar domenlər şəklində ayrılı bilərlər. Birtipli domenlər arasındakı məsafə başqa blokların uzunluğu ilə müəyyən olunur.. Bu blokların uzunluğu sabit olduğundan domenlər nizamlanaraq kvazikristal super qəfəslər əmələ gətirə bilərlər. Belə quruluşlar daha çox qlobulyar kristalları xatırladır.

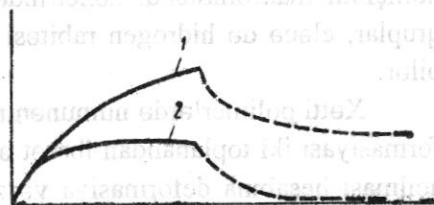
Amorf polimerlərdə nizamlanmış sahələrin olması və bu sahələrdə molekuldüzlümlü quruluşların yaranması həm də onunla sübut olunur ki, amorf polimerlərin sıxlığı eyni tərkibli kristal polimerin sıxlığından az fərqlənir (məsələn, ideal kristal polietilenin sıxlığı 1000 kq/m^3 olduğu halda amorf polietilenin sıxlığı 800 kq/m^3 -dir). Onu da qeyd etmək lazımdır ki, amorf polimerlərdə nizamlanmış sahələrin

olmasına baxmarayaq, onların rentgenoqramlarında kristal polimerlər üçün xarakter olan reflekslər deyil, yalnız amorf qalo alınır.

2.6. Yüksəkmolekullu birləşmələrin relaksasiya xassələri

Polimerlərdə gedən fiziki-mexaniki proseslərin xarakter xüsusiyyəti ondan ibarətdir ki, bu proseslər ani olaraq deyil, yalnız müəyyən zaman müddətində baş verirlər. Bu zaman müddəti bəzən dəqiqələr, saatlarla deyil, hətta günlərlə, aylarla ölçülür. Əgər polimerdə yaranmış tarazlıq xarici qüvvənin təsiri altında pozularsa, bu qüvvə götürüldükdən sonra polimer sisteminin istilik hərəkəti nəticəsində yenidən tarazlıq halına keçməsi müəyyən vaxt ərzində baş verir. Qeyri tarazlıq halından tarazlıq halına keçidin müəyyən zaman daxilində baş verməsinə relaksasiya deyilir. Məsələn, dartılıb uzadılmış kauçuk nümunəsi öz əvvəlki formasını yalnız bir neçə müddət keçdikdən sonra alır (nümunə relaksasiya edir).

Əgər polimer nümunəsindən hər hansı F yükü asılsa, onda nümunə onun en kəsiyi azalmaqla tədriclə uzanar. Yükün təsiri altında nümunənin öz ölçülərini dəyişməsi uzun müddət ərzində davam edə bilər. Nümunənin uzanması onun en kəsiyinin (A) azalması hesabına gərginliyin ($\sigma=F/A$) fasiləsiz artması ilə əlaqədar deyildir, çünki, gərginliyin sabit qalması üçün yükün dəyişdirildiyi hallarda da eyni hal müşahidə edilir. 14-cü şəkildə sabit gərginlikdə xətti və torşəkilli polimerin nisbi uzanmasının zamandan asılılığı verilmişdir.



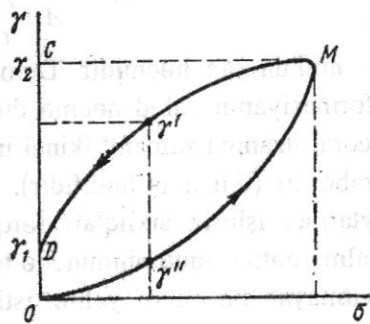
Şəkil 14. Xətti (1) və torşəkilli (2) amorf polimerin sabit gərginlikdə nisbi uzanmasının zamandan asılılığı

Göründüyü kimi, xətti polimer nümunəsinə gərginlik qoyulan kimi onun uzanması qeyri məhdud şəkildə artır və prosesin sürəti

sabitləşməyə doğru yönəlir, tor şəkilli polimerdə isə nümunənin uzanması tədriclə son hədd qiymətinə yaxınlaşır. Gərginlik götürüldükdən sonra nümunənin öz əvvəlki ölçülərini alması ani olaraq deyil, deformasiyanın zamana görə yavaş dəyişməsilə gedir. Gətirilən misaldan bir daha görünür ki, polimerlərdə müəyyən yükün tə'siri altında deformasiya dəyişməsi (artması və ya azalması) zaman daxilində tədriclə baş verir. Elastiklik xassələrinin bu cür gecikmə ilə dəyişdiyi hadisələr tə'sirdən sonrakı elastiklik adlanır. Tə'sirdən sonrakı elastiklik hadisəsinin baş verməsini qıvrılmış makromolekulları açmağa və onların bir-birinə nisbətən yerdəyişməsinə çalışan xarici deformasiyaedici qüvvənin, bu qüvvəyə qarşı yönəlmiş molekul daxili və molekulararası qarşılıqlı tə'sir qüvvələrinə üstün gəlməsilə izah etmək lazımdır. Bu proseslər üçün müəyyən qədər vaxt tələb olunduğu üçün deformasiya ani olaraq baş vermir. Temperaturun yüksəlməsi istilik hərəkətinin intensivliyini artırır və çevik makromolekulların açılması və yerdəyişməsi sürətlənir. Aydın ki, aşağı temperaturlarda bu proseslər daha kiçik sürətlə gedəcəkdir, yəni, deformasiya tormozlanmış olacaqdır. Deformasiyanın tormozlanmasına həmçinin makromolekul zəncirindəki iri həcmli əvəzedicilər, polyar qruplar, eləcə də hidrogen rabitəsi yarada bilən qruplar da səbəb ola bilər.

Xətti polimerlərdə nümunənin sabit gərginliyin tə'siri altında deformasiyası iki toplanandan ibarət olur: qıvrılmış polimer zəncirlərinin açılması hesabına deformasiya və zəncirlərin bir-birinə nisbətən yerdəyişməsi hesabına deformasiya. Nümunəyə gərginlik qoyulduqdan bir qədər sonra makromolekulları açılmağa məcbur edən sabit mexaniki gərginliklə onları əvvəlki vəziyyətə qaytarmağa çalışan istilik hərəkətinin tə'siri arasında tarazlıq yaranır. Sonra isə qismən açılmış zəncirlərin nisbi yerdəyişməsi başlanır və nümunə stasionar rejim vəziyyətində olur. Zahirən bu hadisə sabit sürətlə baş verən özülü axıcı və ya dönməyən plastik deformasiya kimi qəbul edilir. Makromolekulların yerdəyişməsi ilə əlaqədar olan bu deformasiya nümunəyə göstərilən tə'sir kəsildikdən sonra yox olunur, çünki zəncirləri əvvəlki nisbi və-

ziyyətlərinə qaytara bilən qüvvə yoxdur. Polimerlər üçün xarakter olan bu hal, elastiki histerezis adlanan digər relaksasiya hadisəsində daha aydın nəzərə çarpır. Əgər nümunəyə qoyulmuş və tədriclə artan mexaniki gərginlik eyni sür'ətlə də azaldılsa, onda nümunə əvvəlcə deformasiyaya uğrayaçaq, sonra isə öz əvvəlki formasını almağa çalışacaqdır. Əgər deformasiyanın dəyişməsi gərginliyin dəyişməsi ilə eyni zamanda paralel olaraq baş versəydi onda gərginliyin artması və azalması zamanı onun eyni qiymətinə deformasiyanın eyni qiymətləri uyğun gələrdi. Lakin relaksasiya nəticəsində belə hal baş vermir və deformasiyanın dəyişməsi gərginliyin dəyişməsindən həmişə geri qalır. Bunu 15-ci şəkildən aydın görmək olar. Şəkildən görünür ki, xaricdən qoyulan gərginlik kəsildikdən sonra ($\sigma=0$) nümunədə qalıq deformasiya (γ_1) alınır. Əgər tsikl ərzində nisbi yerdəyişmə ilə əlaqədar olan özülü axıcılıq baş verməmişsə onda qalıq deformasiya tədriclə yox olur və nümunə öz əvvəlki formasını bərpa edir. Özülü axıcılığın baş verə bilmədiyi tor şəkilli polimerlərdə əvvəlki formanın bərpa olunması tsiklin davam etmə müddətindən asılı olmur. Özülü axıcılığın nəzərə alınmadığı sistemlərdə (torşəkilli polimerlər, çox qısa müddətdə təsirsiz məruz qalmış xətti polimerlər) deformasiya dəyişməsinin gərginlik dəyişməsindən geri qalması və deməli, histerezis həlqəsinin forma və sahəsi yükün qoyulma sür'əti ilə deformasiyanın baş vermə sür'ətinin nisbətindən asılı olurlar. Nümunəyə gərginliyin qoyulması və götürülməsi sür'əti deformasiya sür'ətindən kiçik olduqca eyni gərginliyə uyğun olan γ və γ'' kəmiyyətləri də bir-birinə bir o qədər yaxın olur. Histerezis həlqəsinin sahəsi OMC və CMD sahələrinin fərqinə yaxud deformasiya dəyişmələrinə



Şəkil 15. Amorf polimerin deformasiyasında histerezis hadisəsi.

uyğun integrallar cəminə bərabər olur

$$S = \int_0^{\gamma_2} \sigma_1 d\gamma + \int_{\gamma_2}^{\gamma_1} \sigma_2 d\gamma$$

σ_1 və σ_2 - gərginliyin artması və azalması zamanı onun qiymətləridir.

Deformasiya nisbi uzanma ilə əlaqədar olduğundan

$$\gamma = \frac{l - l_0}{l_0} = \frac{\Delta l}{l_0}$$

(l və l_0 - nümunənin başlanğıc və son uzunluğudur) və

$$\sigma = \frac{F}{A}$$

onda

$$\sigma d\gamma = \frac{F}{A} \cdot \frac{\Delta l}{l_0} = \frac{F \Delta l}{A l_0} = \frac{F \Delta l}{l_0}$$

V - nümunənin həcmidir. Deməli, göstərilən integrallardan hər biri deformasiyanın vahid həcmə düşən işini (işin sıxlığını) verir. Birinci integral uzanma zamanı, ikinci integral isə qısalma zamanı görülən işə bərabərdir (ikinci iş mənfidir). Bu integralların cəmi sərf olunan və qaytarılan işlərin sıxlıqları fərqinə bərabər olduğundan uzanma və qısalma nəticəsində nümunədə toplanan enerjinin miqdarını verir. Geri qayıtmayan bu enerji yalnız istilik enerjisinə çevrilə bilər ki, bu da nümunənin qızmasına səbəb olur. Mexaniki enerjinin istilik şəklində itən bu hissəsi - mexaniki itgilər adlanır və bu, histerezis həlqəsi böyük olduqca çox olur.

Praktikada çox vaxt polimerlərə dövrü təkrar olunan mexaniki qüvvələr tə'sir edir. Məsələn, avtomobilin çarxları fırlandıqca şinin çoxlu sayda dövrü olaraq təkrar deformasiyası baş verir. Bütün dövrü tə'sir qüvvələri müəyyən tezlikli və amplitudalı sinusoidal proseslərin cəmi kimi göstərilə bilər. Ona görə də mexaniki gərginliyin sinusoid qanunu üzrə dəyişdiyi sadə hala baxaq. Belə hallar üçün

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

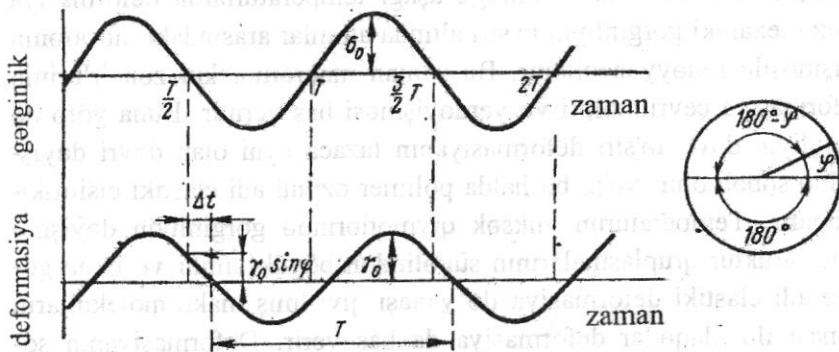
asıllığı yazıla bilər. Burada t - zaman, σ_0 - gərginliyin amplitudası,

$\omega = \frac{2\pi}{T}$ (T - gərginlik rəqsinin dövrü) isə dairəvi tezlikdir.

Təcrübə göstərir ki, az sayda rəqslərdən sonra deformasiyanın dəyişməsi göstərilən qanunauyğunluq üzrə baş verir, lakin deformasiyanın gecikməsinə səbəb olan relaksasiya nəticəsində deformasiya gərginlikdən fazaya görə geri qalır. Əgər, məsələn, $t = T/2$ isə, onda gərginlik

$$\sigma = \sigma_0 \sin \omega t = \sigma_0 \sin \frac{2\pi}{T} \cdot \frac{T}{2} = \sigma_0 \sin \pi = 0 \text{ olur.}$$

Deformasiya isə sıfıra daha gec, $t + \Delta t$ zamandan sonra çatır,



Şəkil 16. Deformasiyanın gərginlikdən geri qalması.

$$\Delta t = \frac{\phi}{\omega} = \frac{\phi T}{2\pi}$$

ϕ - fazaların yerdəyişmə bucağıdır (şəkil 16).

Deformasiyanın gərginlikdən geri qalması nəticəsində $\sigma = 0$ olduqda γ sıfırdan böyük alınır:

$$\gamma = \gamma_0 \sin(\omega t - \phi) = \gamma_0 \sin(\pi - \phi) = \gamma_0 \sin \phi$$

γ_0 - deformasiyanın amplitudasıdır.

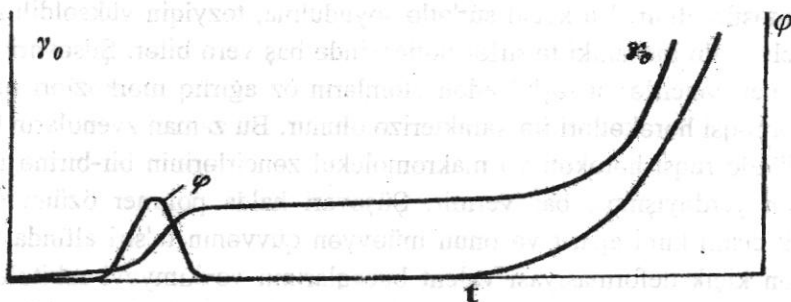
Deformasiyanın hər bir tsiklinə nəzərdən keçirilən histerezis prosesləri baş verir ki, bunlar da uyğun həlqələrlə xarakterizə olu-

nurlar. Çoxlu sayda təkrar olunan tsikllərdə bu həlqələr sabit ölçülərə və formaya malik olurlar. İsbat etmək olar ki, hər bir belə həlqənin S sahəsi

$$S = \pi \sigma_0 \gamma_0 \sin \varphi$$

düsturu ilə müəyyən olunur. γ_0 və $\sin \varphi$ kəmiyyətləri histerezis həlqəsinin sahəsi kimi temperaturdan və mexaniki təsirin sür'ətindən (yəni gərginliyin dəyişmə tezliyindən) asılıdırlar. Buna görə də deformasiya amplitudasının və fazaların yerdəyişmə bucağının temperaturdan və tezlikdən asılılığı polimerlərin relaksasiya xassələrinin mühüm göstəricilərindədir. Molekulların və başqa struktur elementlərinin yenidən qruplaşma sür'ətinin kiçik olduğu aşağı temperaturlarda deformasiya yalnız mexaniki gərginliyin təsiri altında atomlar arasındakı məsafənin dəyişməsilə müəyyən olunur. Bu zaman makromolekul zəncirlərinin konformasiya çevrilmələri və yerdəyişməsi baş vermir. Buna görə də gərginliyin dövrü təsiri deformasiyanın fazaca eyni olan dövrü dəyişməsinə səbəb olur, yəni bu halda polimer özünü adi elastiki cisim kimi aparır. Temperaturun yüksək qiymətlərində gərginliyin dəyişmə sür'əti struktur qruplaşmalarının sür'ətindən böyük olmur və buna görə də adi elastiki deformasiya ilə yanaşı qıvrılmış makromolekulların açılması ilə əlaqədar deformasiya da baş verir. Deformasiyanın sonuncu toplananı **y ü k s ə k e l a s t i k i d e f o r m a s i y a** adlanır. Aydın ki, temperatur artdıqca yüksək elastiki deformasiya artır. Buna görə də temperaturun artması ilə deformasiyanın amplitudası da artır və qruplaşma sür'ətinin maksimum qiymətinə uyğun temperaturda deformasiyanın gecikməsi çox kiçik olur və amplituda sabit qiymət alır.

Amplitudanın sabitliyi özülü axıcı prosesin başladığı temperatura qədər davam edir. Temperaturun bu qiymətlərindən yuxarıda amplituda yenidən artmağa başlayır. Bu artım makromolekulların nisbi yerdəyişməsilə əlaqədar plastiki deformasiyanın başlanması ilə əlaqədardır. Bu halda deformasiya üç toplanandan ibarət olur: elastiki, yüksək elastiki və plastiki (dönməyən) deformasiya. 17-ci şəkildə sabit amplitudalı və tezlikli dövrü təsir edən gərginlikdə deformasiya ampli-



Şəkil 17. γ_0 və φ -nin temperaturdan asılılığı.

tudasının temperaturadan asılılığı verilmişdir.

Deformasiya amplitudasının temperaturdan asılılıq qrafiki termomexaniki əyri adlanır. Termomexaniki əyrilərə görə elastiki, yüksəkəlastiki və plastiki deformasiyanın baş verdiyi temperatur həddlərini müəyyən etmək olar. Bu temperatur həddləri polimerlərin üç müxtəlif fiziki hallarına (şüşəvari, yüksəkəlastiki və özülü axıcı) uyğun gəlir.

2.7. Amorf polimerlərin üç fiziki halı.

Yuxarıda deyildiyi kimi, əgər makromolekulun quruluş elementləri (zəncirlər, zvenolar) üçün üç ölçülü uzaq tertib nizamlanma alınmışsa polimer amorf faza halında olur. Struktur elementlərinin nizamlana bilməməsi, həm polimerin quruluşu (zəncirli qeyri mütəzəmliyi, böyük ölçülü əvəzedicilər hesabına fəza çətinliyinin yaranması və s.), həm də kinetik şəraitlə (məsələn, sürətlə soyudulma) əlaqədar ola bilər. Amorf polimerlər quruluş elementlərinin qarşılıqlı vəziyyətindən asılı olaraq üç halda ola bilərlər: şüşəvari, yüksəkəlastiki və özülü axıcı. Bu hallar amorf polimerlərin üç fiziki halı adlanır. Şüşəvari hal polimerin maye haldan bərk amorf hala

keçməsilə alınır. Bu keçid sür'ətlə soyudulma, təzyiqin yüksəldilməsi və eləcə də mexaniki tə'sirlər nəticəsində baş verə bilər. Şüşəvari hal polimer zəncirlərini təşkil edən atomların öz ağırlıq mərkəzləri ətrafında rəqsi hərəkətləri ilə xarakterizə olunur. Bu zaman zvenoların bütövlükdə rəqsi hərəkəti və makromolekul zəncirlərinin bir-birinə nisbətən yerdəyişməsi baş vermir. Şüşəvari halda polimer özünü sərt bərk cisim kimi aparır və onun müəyyən qüvvənin tə'siri altında baş verən kiçik deformasiyası valent bucaqlarının və kimyəvi rabitələrin uzunluğunun dəyişməsi hesabına olur. Amorf faza halı olmaq e'tibarilə şüşəvari hal üçün yaxın tərtibli nizamlanmanın olması xarakterdir. Buna baxmayaraq, makromolekulların yerləşməsində müəyyən dərəcədə uzaq tərtibli nizamlanmaların baş verməsi mümkündür. Məsələn, şüşəvari amorf polimerlərdə zəncirlərin bükülməsi nəticəsində kristal quruluşa oxşar olan quruluşlar, "domenlər" əmələ gələ bilər. Ölçüləri 3-10 nm olan "domenlər" amorf fazadan kristal fazaya keçid quruluş tipidir. Şüşəvari hal üçün həm də makromolekulların yüksək yerləşmə sıxlığı xarakterdir. Yerləşmə sıxlığını xarakterizə edən göstərici molekulların yerləşmədiyi boş fəza sahəsi olan sərbəst həcmdir (V_s). Sərbəst-həcm verilən temperaturda maddənin xüsusi həcmi ilə 0°K -də tutduğu həcmın fərqi ilə müəyyən olunur:

$$V_s = V_{\text{xüs}} - V_0$$

Yerləşmə sıxlığı miqdarı olaraq yerləşmə əmsalı (K_y) ilə xarakterizə edilir. Yerləşmə əmsalı maddəni təşkil edən molekulların məxsusi həcmnin maddənin həqiqi həcminə olan nisbətinə bərabərdir:

$$K_y = \frac{V_{\text{mol}}}{V_{\text{mad}}}$$

Molekulların məxsusi həcmi, molekullara daxil olan atomların radiusları əsasında nəzəri olaraq hesablanır (bu halda atomların bir-birinə toxunduğu qəbul edilir). Maddənin həqiqi həcmi isə onun molekul kütləsini təcrübi olaraq tə'yin edilmiş sıxlığına bölməklə tapılır. Əgər polimerin sıxlığı ρ_n , bir zvenosunun molekul kütləsi M isə, 1 mol polimerin həqiqi həcmi

$$V_n = \frac{M}{\rho_n}$$

olar. 1 mol zvenonun məxsusi həcmi V'_n isə,

$$k_y = \frac{V'_n}{V_n}$$

Yerləşmə sıxlığına görə, şüşəvari halda olan polimerlər kristal və maye polimerlər arasında aralıq mövqe tutur. Kristal polimerlər üçün yerləşmə əmsalı 0,680-0,800, maye polimerlər üçün 0,5 həddində olduğu halda şüşəvari polimerlər üçün onun qiyməti 0,667-dir. Lakin nəzərdə tutmaq lazımdır ki, yerləşmə əmsalının qiymətinə makromolekulun quruluşu təsir göstərir. Beləki, əvəzedicilərin həcmi artıqca makromolekulun sərbəst həcmi artır, bu isə yerləşmə sıxlığı qiymətinin azalmasına səbəb olur. Polietilen üçün k_y 0,676, polistirol üçün 0,634, polipropilmetakrilat üçün isə 0,646-dır.

Polimerlərin istismar keyfiyyətlərini müəyyən edərkən onların hansı temperaturda şüşəvari hala keçmələri mühüm göstəricilərdən hesab olunur, çünki, şüşələşmə temperaturu polimerdən hazırlanan məmulatların istifadə edilməsinin yuxarı temperatur həddini müəyyən edir. Ona görə də praktiki əhəmiyyət kəsb edən polimerlər üçün şüşələşmə temperaturunun (T_g) təyin edilməsi bu polimerlərin tədqiqində çox mühüm cəhətdir. Polimerin şüşəvari hala keçməsi onun bir çox fiziki xassələrinin (həcm, sıxlıq, dielektrik və mexaniki xassələr və s.) dəyişməsinə səbəb olur. Bu xassələrin dəyişməsinə öyrənməklə şüşələşmə temperaturunu təyin etmək olar. Polimerin xüsusi həcmnin azalmasına əsaslanan dilatometrik üsul, istilik tutumunun, dielektrik itkisinin dəyişməsinə əsaslanan üsullar, habelə polimerin termomexaniki tədqiqinə əsaslanan üsul geniş yayılmışdır.

Makromolekul zəncirinin quruluşu və tərkibi polimerlərin şüşələşmə temperaturunun qiymətinə təsir göstərir. Mahiyyət etibarilə şüşələşmə temperaturu makromolekulun kinetik çevikliyinə təsir edən bütün struktur parametrləri ilə müəyyən olunur. Makromolekulun çevikliyi artıran struktur dəyişiklikləri bir qayda olaraq şüşələşmə temperaturunu aşağı salır. İri həcmli əvəzedicilər daxili fırlanmanı

çətinləşdirdiyindən belə qruplar saxlayan polimerlərin çevikliyi az, şüşələşmə temperaturu yüksəkdir. Makromolekulda molekullararası qarşılıqlı tə'siri artırən polyar qrupların olması da şüşələşmə temperaturunun yüksəlməsinə səbəb olur. Bir çox hallarda şüşələşmə temperaturunu aşağı salmaq üçün polimerə plastifikatorlar əlavə edirlər.

Yüksəkəlastiki hal polimerin elə fiziki halıdır ki, bu halda polimer kiçik qüvvənin tə'siri altında çox böyük döənən deformasiya etmək qabiliyyətinə malik olur. Yüksəkəlastiki hal zvenoların bütövlükdə rəqsi hərəkəti ilə xarakterizə olunur. Zvenoların bu cür rəqsi hərəkəti seqmentlərin mütəhərrikliyini artırır və makromolekulun konformasiya çevrilmələrini asanlaşdırır. Yüksəkəlastiki halda deformasiyanın döənən xarakteri, yə'ni deformasiyaetdirici qüvvə götürüldükdən sonra polimer nümunəsinin öz əvvəlki vəziyyətini alması, konformasiya çevrilməsi nəticəsində açılıb düzəlmiş zəncirlərin istilik hərəkəti hesabına özlərinin ilk formasına keçməsi ilə əlaqədardır.

Yüksəkəlastiki hal üçün makromolekulların yerləşməsində yaxın tərtibli nizamlanmanın olması xarakterdir; eyni zamanda yüksəkəlastiki halda müxtəlif dərəcədə nizamlanmanın olduğu molekuldüzümlü quruluşların mövcud olması da istisna edilmir. Yüksəkəlastiki halda polimer makromolekullarının yerləşmə sıxlığının kifayət qədər yüksək olmasına baxmayaraq şüşəvari halda olduğundan aşağıdır. Məsələn, poliizobutilen üçün 293°K -də k_f -nin qiyməti şüşəvari halda 0,667, yüksəkəlastiki halda isə 0,628-dir. Yüksəkəlastiki halda struktur elementlərinin (atom, qrup, zveno, seqment) yüksək dərəcədə mütəhərrikliyi onların tarazlıq halına keçməsinə xeyli dərəcədə asanlaşdırır. Polimerlərin bu halında struktur relaksasiyası üçün lazım olan zaman müddəti şüşəvari hala nisbətən çox azdır. Məsələn, elastomerlər üçün 293°K -də seqmentlərin struktur relaksasiyası yüksəkəlastiki halda 10^5 - 10^6 san., şüşəvari halda isə 10^5 - 10^6 san.-dir. Yüksəkəlastikliyin təbiəti, otaq temperaturunda yüksəkəlastiki halda olan elastomerlərdə, yə'ni böyük termodinamik və kinetik çevikliyə malik olan polimerlərdə daha ətraflı öyrənilmişdir. Bununla əlaqədar işlənib hazırlanmış molekulyar, termodinamik və statistik nəzəriyyələr polimerlərin fi-

zिकासına aid dərslük və monoqrafiyalarda geniş şərh edilmişdir. Bu nəzəriyyələrdən çıxan mühüm nəticə bundan ibarətdir ki, yüksəkəlastiki halda elastik (dönən) deformasiyanın meydana çıxmasının səbəbi konformasiyaların dəyişməsi, statistik yumağın entropiyanın böyük olduğu tarazlıq halından entropiyanın azaldığı qeyri-tarazlıq halına keçməsi və qüvvə kəsildikdən sonra əks keçidin baş verməsidir. Böyük pləstiki deformasiya ilə müşayət olunmayan yüksəkəlastiki deformasiyanın baş verməsi üçün aşağıdakı şərtlərin ödənilməsi zəruridir:

1. Makromolekul zəncirinin yüksək dərəcədə çevikliyə, statistik yumaq əmələ gəlməsini və seqmentlərin mütehərrikliyini təmin edən intensiv istilik hərəkətinə malik olması.

2. Yüksək polimerləşmə dərəcəsinin olması.

3. Makromolekullar arasında qarşılıqlı təsirin minimum olması.

4. Kristallaşma qabiliyyətinin minimum dərəcədə olması.

5. Makromolekulların eninə istiqamətdə kimyəvi rabitələrlə tikilməsi.

Bu şərtlər yüksək molekul kütləli təbii və sintetik kauçukların vulkanlaşmasından alınan elastomerlər üçün ödənilir. Bir çox xətti quruluşlu yüksəkmolekullu birləşmələr də yüksəkəlastiklik xassəsi göstərirlər. Lakin onların yüksəkəlastiklik xassələri bəzi spesifik xüsusiyyətlərə malikdir. Yüksəkəlastikliyin qızdırılma, həlledilmə, qarışdırılma və digər amillərin təsiri altında itməsi və bu təsirlər kəsildikdən sonra yüksəkəlastikliyin yenidən bərpa olması bu xüsusiyyətlərdəndir.

Yüksəkmolekullu birləşmələr özülüaxıcı hala şüşələşmə temperaturundan yuxarı temperaturalarda keçir və makromolekulun quruluşundan asılı olaraq bu keçid şüşəvari, kristal və ya yüksəkəlastiki haldan baş verə bilər. Özülü axıcı halda polimer ərinti şəklindədir. Bu halda makromolekulların yerləşmə sıxlığı mayələrdə olduğuna oxşardır, lakin yüksəkəlastiki hala nisbətən aşağıdır; bu, istilik hərəkəti nəticəsində sərbəst həcmnin artması ilə əlaqədardır. Makromolekulun struktur vahidlərinin mütehərrikliyi şüşəvari və yüksəkəlastiki hallarda olduğundan çoxdur. Polimer ərintilərinə molekuldüzlü quruluşlar

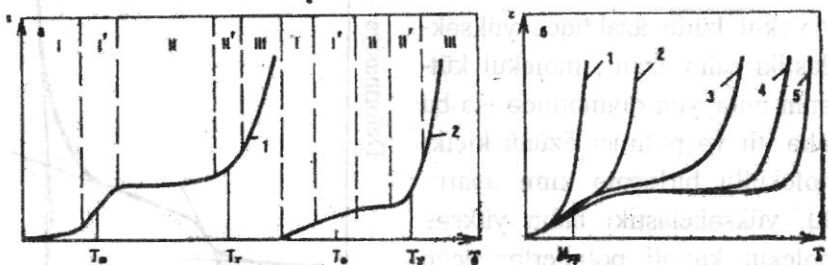
yaxın tərtib nizamlanmalarla xarakterizə olunur, amma intensiv istilik hərəkəti nəticəsində nizamlanmış strukturlar (domenlər, klasterlər) daha azdır.

Özülüaxıcı halın əsas xüsusiyyətlərindən biri mexaniki qüvvənin təsiri altında axıcı deformasiyanın baş verməsidir. Axıcı deformasiya makromolekulların bir-birinə nisbətən dönməyən yerdəyişməyə uğraması ilə əlaqədardır və polimərə plastiklik xassəsi verir. Bu o deməkdir ki, özülüaxıcı hal üçün temperaturun yüksəlməsi ilə kəskin artan dönməyən deformasiya xarakterdir. Bir-birinə nisbətən yerdəyişməyə uğramış zəncirlər istilik hərəkəti nəticəsində əvvəlki vəziyyətlərinə qayıda bilmirlər və buna görə də deformasiya dönməyən olur. Axıcı halda dönməyən deformasiyaya səbəb olan makromolekulların nisbi yerdəyişməsi kiçik molekuldu birləşmələrdə olduğundan bir qədər fərqli xarakter daşıyır. Kiçik molekuldu birləşmələrdə kinetik struktur vahidi olan molekulardan fərqli olaraq uzun makromolekullar bütöv struktur vahidi kimi nisbi yerdəyişməyə uğraya bilməzlər. Makromolekullarda olan struktur vahidləri bir-birilə kimyəvi rabitələr və ya fiziki qüvvələrlə birləşmişlər və hər hansı struktur vahidinin hərəkəti yalnız qonşu qrup, zveno və ya seqmentin hərəkəti ilə əlaqəli şəkildə mümkündür. Makromolekulun kinetik struktur vahidi olan seqmentlər fasiləsiz istilik hərəkəti nəticəsində sonsuz sayda konformasiyalar alırlar. Bu zaman makromolekulun ağırlıq mərkəzi digər makromolekulların ağırlıq mərkəzlərinə nisbətən dəyişməz qala bilər. Lakin kifayət dərəcədə sərbəst həcmnin olduğu halda seqmentlərin bir sərbəst vəziyyətdən digərinə "sıçraması" mümkündür və bu zaman bir seqmentin hərəkəti digər seqmentlərin hərəkətinə və nəticə e'tibarilə bütün makromolekulun yerdəyişməsinə səbəb olur. Seqmentlərin yerdəyişmə tezliyi, kiçik molekuldu birləşmələrdə olduğu kimi temperaturdan, potensial çəpərin hündürlüyündən və qoyulan yükün qiymətindən asılıdır.

Amorf polimerlərin ümumi şəkildə nəzərdən keçirilən üç fiziki halı temperaturun dəyişməsilə bir-birinə keçə bilər. Temperaturun yüksəlməsi ilə əvvəlcə zvenoların rəqsi hərəkəti, sonra onların fırlanma

hərəkəti və nəhayət, zəncir seqmentlərinin, eləcə də makromolekul-
ların nisbi yerdəyişməsi baş verir ki, bu da polimerin bir fiziki haldan
digərinə keçməsinə səbəb olur. Fiziki halların bir-birinə keçdiyi tem-
peraturlar keçid temperaturları adlanır və bir qayda olaraq sabit bir qiy-
mətlə deyil, müəyyən həddə dəyişən qiymətlərlə xarakterizə olunur-
lar. Polimerin şüşəvari haldan yüksəkəlastiki hala və ya əksinə, yük-
səkəlastiki haldan şüşəvari hala keçdiyi temperatur şüşələşmə tempe-
raturu (T_g), polimerin yüksəkəlastiki haldan özülüaxıcı hala keçdiyi
temperatur isə axıcılıq temperaturu (T_a) adlanır. Polimerin fiziki halları
və bir haldan digərinə keçid temperaturları fiziki halın dəyişməsinə
həssas olan istənilən göstəricinin dəyişməsinə görə təyin edilə bilər.
Bu məqsədlə ən geniş istifadə edilən üsul termomexaniki əyrilər üsu-
ludur. Üsul, sabit gərginlikdə (vahid səthə düşən qüvvə) polimerin de-
formasiyasının temperaturdan asılılığına əsaslanır. 18-ci şəkildə amorf
xətti (a, b) polimerlərin termomexaniki əyriləri göstərilmişdir.

Çəvik və sərt zəncirli xətti polimerlərin termomexaniki əyri-



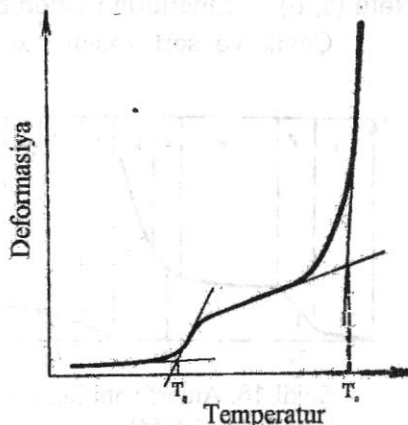
Şəkil 18. Amorf xətti (a,b) polimerlərin termomexaniki əyriləri.

a) çəvik zəncirli (1) və sərt zəncirli (2) polimer; b) müxtəlif molekulyar kütləli polimerlər ($M_1 < M_2 < M_3 < M_4$).

lərini şərti olaraq bir neçə sahəyə ayırmaq olar. I sahədə $T < T_g$ və po-
limer şüşəvari haldadır. Temperatur yüksəldikcə istilik enerjisi bütün

struktur elementlərinin rəqsi və fırlanma hərəkəti üçün kifayət edir və polimer II sahəyə keçir. Bu sahə yüksəkəlastiklik sahəsidir. Termomexaniki əyrinin I sahədən II sahəyə və əksinə keçid temperaturunun orta qiyməti şüşələşmə temperaturudur. Temperaturun sonrakı artımı seqmentlərin və zəncirlərin nisbi yerdəyişməsinə və bununla əlaqədar deformasiyanın kəskin artmasına səbəb olur. Özülüaxıcı hal üçün xarakter olan deformasiyanın kəskin artımı termomexaniki əyrinin III sahəsinə uyğundur. II sahədən III sahəyə keçid temperaturunun orta qiyməti axıcılıq temperaturudur. 18a şəklində verilən 1 və 2 əyriləri makromolekul zəncirinin çevikliyinin polimerin fiziki hallarına tə'sirini əyani olaraq göstərir. Çeviklik böyük olduqca polimer yüksəkəlastiklik halını daha aşağı temperaturlara qədər saxlayır. Sərt zəncirli polimerlərdə isə xarakter keçid temperaturları daha yüksək temperatur oblastlarına doğru sürüşür.

Termomexaniki əyrilər həmçinin, molekul kütlənin dəyişməsinə qarşı da çox həssasdırlar. Molekul kütlə azaldıqca yüksəkəlastiki sahə azalır, molekul kütlənin müəyyən qiymətində isə bu sahə itir və polimer özünü kiçik-molekullu birləşmə kimi aparır. Bu, yüksəkəlastiki halın yüksək molekul kütləli polimerlər üçün xarakter olduğunu bir daha sübut edir. Qeyd etmək lazımdır ki torvari polimerlər heç bir şəraitdə özülü axıcı hala keçə bilmirlər.



Şəkil 19. Termomexaniki əyriyə görə keçid temperaturlarının təyini.

Belə polimerlərdə axıcılıq yalnız destruksiya proseslərinin başladığı temperaturdan yuxarı temperaturlarda başlayır.

Termomexaniki əyrilərə görə praktikada polimerlərin fiziki hallara keçid temperaturlarını təyin edirlər. Bu məqsədlə termomexaniki əyrilərin fiziki hallara uyğun sahələrinə toxunanlar çəkilir və bu toxu-

nanların kəsişmə nöqtələrinin absisləri keçid temperaturları kimi qəbul edilir (şək.19). Şüşəvari ilə yüksəkəlastiki hallara uyğun sahələrin toxunanlarının kəsişmə nöqtəsi şüşələşmə temperaturunu, yüksəkəlastiki və özülü axıcı hallara uyğun sahələrin toxunanlarını kəsişmə nöqtəsi isə axıcılıq temperaturunu verəcəkdir.

2.8. Polimerlərin həll olması və polimer məhlullarının xüsusiyyətləri.

Makromolekullarının böyük ölçüləri və müxtəlif quruluş formaları, habelə güclü molekul daxili və molekullararası qarşılıqlı təsirlərinin mövcud olması yüksək molekul birləşmələrin həll olması prosesinə spesifik xüsusiyyətlər verir. Məlumdur ki, maddələrin həll olması onların molekullarının həlledici molekulaları arasında yayılması ilə başlanır. Polimerlərin həll olmasında isə, bir növ əksinə olan hal baş verir: polimer həlledici ilə qarışdırıldıqda həlledicinin daha müəhərrik molekulaları polimer fazasına diffuziya edir və onlar polimer makromolekulları arasında yayılırlar. Polimer nümunəsinin ölçülərinin artması ilə müşayiət olunan bu proses polimerin həlledicidə şişməsi adlanır. Həlledici molekulalarının polimerə diffuziyası sürəti həlledici və polimerin termodinamik parametrlərinin qiymətindən, polimerdə olan molekullararası qarşılıqlı təsirin xarakterindən, temperatur və başqa amillərdən asılıdır. Polimerə daxil olmuş həlledici molekulaları, onun molekul düzümlü quruluşlarının elementləri arasına diffuziya edərək onları pozur, makromolekulları bir-birindən uzaqlaşdırırlar. Bu isə polimerdə, onun xırdalanması ilə nəticələnən daxili gərginliyə səbəb olur. Polimerin həll olmasının ilk mərhələsi olan şişmə prosesinə bir istiqamətli qarışma, şişmiş polimerə isə səthlə ayrılmış və tarazlıqda olan iki fazalı (həlledicinin polimerdə məhlulu və təmiz həlledici) sistem kimi baxmaq olar. Polimerin həlledicidə şişməsi qeyri-məhdud və məhdud olmaqla iki növə bölünür. Qeyri məhdud şişmə polimerin özbaşına həll olaraq məhlula keçməsilə nəticələnən şişməyə deyilir. Qeyri məhdud şişmə molekul kütləsi nisbətən aşağı olan xətti poli-

merlər üçün xarakterdir. Belə polimerlərin şişməsi zamanı həlledici molekulaları polimerin çevik makromolekulaları və onların ayrı-ayrı hissələri arasında mövcud olan qarşılıqlı tə'sir qüvvələrinə üstün gələrək, makromolekulaları bir-birindən ayırır və solvatlaşdırır. Təcrid olunmuş makromolekullar diffuziya nəticəsində həlledicinin bütün həcmində bərabər şəkildə yayılır, yə'ni polimer həll olaraq birfazlı homogen məhlul əmələ gətirir.

Molekul kütləsi çox yüksək və güclü molekullararası qarşılıqlı tə'sir qüvvələrinin olduğu xətti polimerlərin (məsələn, zülallar) həll olması çox yavaş gedir və polimer uzun müddət şişmiş halda qala bilər. Belə hallarda şişmənin həlləlməyə keçməsi üçün temperaturu yüksəltmək, həlledici-polimer sistemini qarışdırmaq lazım gəlir.

Məhdud şişmə nəticə e'tibarilə həlləlməyə keçməyən şişmədir. Şişmənin bu növü əsasən makromolekulaları kimyəvi rabitələrlə tikilmiş torvari polimerlər üçün xarakterdir. Bu tip polimerlərin şişməsi makromolekulların yalnız eninə istiqamətdə rabitələr arasında olan hissələrinin bir-birindən uzaqlaşması ilə əlaqədar olur. Makromolekulaları bir-birinə bağlayan kimyəvi rabitələri qırmaq üçün həlledici molekulalarının enerjisi kifayət etmədiyindən makromolekulların bir-birindən ayrılması baş vermir və şişmiş polimer həll olmur. Makromolekulların torları sıxlaşdıqca (eninə istiqamətdə rabitələrin sayı artdıqca) polimerin həlledicidə şişməsi çətinləşir.

Polimerin həlledicidə şişməsi miqdarı olaraq şişmə dərəcəsi və şişmə sür'əti ilə xarakterizə olunur. Şişmə dərəcəsi müəyyən şəraitdə polimerin şişməsi zamanı onun kütləsinin və həcmnin dəyişməsini xarakterizə edir və aşağıdakı düsturla hesablanır:

$$Q_k = \frac{m_s - m_0}{m_0} 100 \%, \quad Q_h = \frac{V_s - V_0}{V_0} 100 \%,$$

Q_k - kütlə artımı, Q_h - həcm artımı, m_s , V_s - şişmiş polimerin uyğun olaraq kütləsi və həcmi, m_0 , V_0 - polimer nümunəsinin şişmədən əvvəlki kütləsi və həcmidir.

Şişmə sür'əti müəyyən zaman müddəti üçün polimer nümunəsinin kütlə artımı və ya şişmə dərəcəsi ilə müəyyən olunur.

$$v_k = \frac{m_2 - m_1}{t_2 - t_1} = \frac{\Delta m}{\Delta t}; \quad v_Q = \frac{Q_2 - Q_1}{t_2 - t_1} = \frac{\Delta Q}{\Delta t};$$

Şişmə sür'əti hələdicinin polimerə diffuziyası sür'ətindən asılıdır. Polyar qruplar saxlayan polimerlərin polyar hələdiciyədə şişməsi zamanı nümunənin həcmnin artması ümumi sistemin həcmnin (hələdici və polimerin həcmələri cəmi) azalması ilə müşayət olunur, yə'ni $V_{\text{ş}} < V_0 + V_h$ (V_h - şişmiş polimerə keçən hələdicinin həcmidir). Ümumi sistem həcmnin belə azalması kontraksiya (latın dilində "sıxılma" mənasını verən *contractio* sözündəndir) adlanır. Bu, solvatasıya nəticəsində hələdici molekullarının polimer makromolekulları səthində nizamlanması və sıx yerləşməsi, eləcə də polimerin amorf sahələrində olan mikroməsələrin hələdici molekulları ilə dolması ilə əlaqədardır. Deyilənləri yekunlaşdıraraq belə bir nəticəyə gəlmək olar ki, polimerlərin şişmə ilə müşayət olunan həll olması aşağıdakı ardıcıl mərhələlərdən keçir: hələdici molekullarının polimer nümunəsinə diffuziyası, makromolekulların hələdici molekulları ilə solvatlaşması, makromolekullar arasındakı qarşılıqlı təsir qüvvələrinin zəifləməsi nəticəsində müxtəlif morfoloji quruluşların pozulması, solvatlaşmış makromolekulların şişmiş polimer səthindən ayrılması, makromolekulların hələdici molekulları arasında yayılması. Bununla belə qeyd etmək lazımdır ki, polimerlərin həll olması o zaman mümkün olur ki, özbaşına gedən həll olma prosesi nəticəsində termodinamik cəhətdən davamlı olan homogen (bifazalı) sistem yaransın. Polimerlərin həll olmasının termodinamik cəhətdən zəruri şərti komponentlərin qarışdırılması zamanı sistemin sərbəst enerjisinin azalmasıdır. Termodinamik davamlı polimer məhlullarının əmələ gəlməsilə gedən həllolmada izobar-izotermik potensialın ΔG (sabit temperatur və təzyiqdə) yaxud sərbəst enerjinin ΔF azalması ilə baş verir. $F = \Delta H - T\Delta S$ tənliyi ilə müəyyən olunan sərbəst enerjinin dəyişməsinin azalması aşağıdakı hallarda mümkün olur.

1) $\Delta H_{\text{qar}} < 0$, $\Delta S_{\text{qar}} > 0$ (ΔH_{qar} və ΔS_{qar} - qarışma entalpiya və entropiya dəyişmələridir). Bu halda həllolma ekzotermik proses olub entropiyanın artması ilə müşayət olunur. Entropiyanın artması, həl-

ledici molekullarının tə'sirilə bir-birindən təcrid olunmuş makromolekulların sərbəstlik dərəcələrinin artması ilə əlaqədardır.

2) $\Delta H_{qar} < 0$, $\Delta S_{qar} < 0$ ($|\Delta H_{qar}| > T\Delta S_{qar}$ şərti daxilində). Bu halda da həllolma ekzotermikdir, lakin həllolma entropiyanın azalması ilə gedir. Bu hal o zaman müşahidə edilir ki, həlledici molekulları zvenolar ətrafındakı solvat təbəqələrində nizamlanırlar (məsələn, zvenolarında polyar qrupların olduğu polimerlərin polyar həlledicilərdə həll olması).

3) $\Delta H_{qar} > 0$, $\Delta S_{qar} > 0$ ($|\Delta H_{qar}| < T\Delta S_{qar}$ şərti daxilində). Həllolma endotermik olub, entropiyanın artması ilə gedir. Bu hal, adətən, polimerlərin qeyri polyar həlledicilərdə həll olması zamanı müşahidə olunur.

4) $\Delta H_{qar} = 0$, $\Delta S_{qar} > 0$ həllolma atermik (istilik effekti sıfır) olub, entropiyanın artması ilə gedir. $\Delta H_{qar} = 0$ göstərir ki, polimerin həll olması zamanı molekulların qarşılıqlı tə'sir enerjisi və orta yerləşmə sıxlığı dəyişmir.

Polimerlərin həll olmasının termodinamik cəhətdən mümkün olmasından danışarkən polimer və həlledicinin termodinamik qohumuğu üzərində dayanmaq lazımdır. Komponentlərin bir-birinə termodinamik qohumluğunun miqdarı ölçüsü komponentlərin kimyəvi potensiallarının azalma dərəcəsidir ($\Delta\mu$). Kimyəvi potensial (μ) sabit təzyiq və temperaturda və sistemin digər başqa komponentlərinin sabit mol sayında məhlula sonsuz kiçik miqdarda i komponentinin əlavə edilməsi ilə məhlulun sərbəst enerjisinin artımına bərabərdir:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_j}$$

Kimyəvi potensial verilən komponentin parsial molyar sərbəst enerjisinin qiymətini (G_i) xarakterizə edir. Təmiz maddə üçün $\mu_i = G_i$. Komponentin məhluldakı kimyəvi potensialı onun həllolmaya qədər olan kimyəvi potensialından (μ_i^0) kiçik olmalıdır, yə'ni $\Delta\mu_i < 0$. Komponentlərin qarışması ilə gedən proses o zaman baş verir ki, $\Delta G < 0$ və $\Delta\mu_i < 0$ və bu kəmiyyətlərin modulları böyük olduqca həll olan maddə ilə həlledicinin termodinamik qohumuğu çox olur.

Kimyəvi potensialı, məhlul üzərində həlledicinin buxar təzyiqini və ya osmos təzyiqini ölçməklə, eləcə də başqa üsullarla təyin etmək olar. Eyni temperaturda maye komponentlərin məhlul üzərindəki parsial buxar təzyiqi R_i , onların təmiz halda doymuş buxar təzyiqindən R_i^0 kiçikdir. R_i/R_i^0 nisbəti nisbi buxar təzyiqi adlanır və kimyəvi potensialla aşağıdakı şəkildə əlaqədardır:

$$\Delta\mu_i = RT \ln(R_i/P_i^0)$$

$R_i/P_i^0 < 1$ olduğundan $\Delta\mu_i < 0$ və həllolma həmişə özbaşına gedir. Raul qanununa görə

$$R_i/P_i^0 = x_i$$

x_i - i komponentinin mol hissəsidir. Əgər məhlulun bütün qatılıqlarında onun hər bir komponentinin kimyəvi potensialı həmin komponentin mol hissəsi ilə müəyyən olunursa, belə məhlul ideal məhlul adlanır. İdeal məhlul üçün

$$\mu_i = RT \ln x_i$$

Əksər real məhlullar, o cümlədən polimerlərin məhlulları Raul qanununa tabe olmur. Yüksəkmolekullu birləşmələr buxar halına keçə bilmədiklərindən məhlul üzərində onların parsial buxar təzyiqi çox cüz'i olur ($R_2 \approx 0$). Ona görə də polimer məhlulu üzərində ölçülən buxar təzyiqi praktiki olaraq yalnız həlledicinin məhlul üzərindəki buxar təzyiqidir. Bununla əlaqədar polimer məhlulları üçün Raul qanunundan kənaraçıxma daha kəskinidir. Həlledicinin məhlul üzərindəki buxar təzyiqi R_i az olduqca $\Delta\mu_i$ -nin mütləq qiyməti və deməli, həlledicinin polimərə termodinamik qohumluğu da böyük olur. Belə həlledicilər polimer üçün "yaxşı" həlledicidir. Məhlul üzərindəki buxar təzyiqi çox olan və ($\Delta\mu_i$)-nin kiçik qiyməti ilə xarakterizə olunan həlledicilər "pis" həlledicilərdir.

Polimer məhlulları üçün həlledicinin kimyəvi potensialının dəyişməsi məhlulun osmos təzyiqi ilə əlaqədardır:

$$\pi = - \frac{\Delta\mu_i}{V_i}$$

$\bar{V}_1 = \frac{M}{\rho}$ - həlledicinin molyar həcmidir.

Deməli, polimer məhlulunun osmos təzyiqini ölçməklə, həlledicinin polimerə termodinamik qohumluğu haqqında fikir söyləmək olar. Yazılan ifadənin müvafiq çevrilmələri yolu ilə müəyyən edilmişdir ki, osmos təzyiqi həll olan maddənin qatılığı ilə aşağıdakı şəkildə əlaqədar olur:

$$\pi = RT(A_1c + A_2c^2 + A_3c^3 + \dots)$$

$A_1, A_2, A_3, \dots$ - virial sabitlər adlanır və bu sabitlərdən A_2 həlledicinin polimerə termodinamik qohumluğunun ölçüsü kimi götürülə bilər. Müəyyən edilmişdir ki, $\pi/c = f(c)$ asılılığı xəttidir və bu o deməkdir ki, A_2 -dən sonra gələn virial sabitləri nəzərə almamaq olar:

$$\frac{\pi}{c} = RTA_1 + A_2c$$

Bu asılılığı ifadə edən düz xəttin bucaq əmsalı A_2 -yə bərabərdir. Deməli, $\pi/c = f(c)$ asılılığının qrafikindən A_2 -ni təyin etməklə polimer və həlledicinin termodinamik qohumluq dərəcəsini müəyyən etmək olar. Əgər $A_2 > 0$ olarsa həlledici polimer üçün "yaxşı", $A_2 < 0$ isə, "pis" həlledicidir. $A_2 = 0$ hallında həlledici kvaziideal yaxud θ -həlledici (teta-həlledici) adlanır. $A_2 = 0$ qiymətinin alındığı temperatura teta-temperatur deyilir. Teta-temperaturda polimerin həlledici ilə qarışmasının izobar-izometrik potensialı sıfır bərabərdir:

$$\Delta G_{qar} = \Delta H_{qar} - \theta \Delta S_{qar} = 0$$

və

$$\theta = \frac{\Delta H_{qar}}{\Delta S_{qar}}$$

Florinin statistik nəzəriyyəsinə görə θ - temperaturda $\Delta \mu_1 = \mu_1 - \mu_1^0 = 0$, yəni həlledicinin məhlulda və təmiz halda kimyəvi potensialları bərabərdir, başqa sözlə, polimer məhlulu özünü ideal məhlul kimi aparır.

Çoxlu sayda polimer məhlullarının öyrənilməsi göstərir ki, kiçik molekululu birləşmələrə oxşar olaraq yüksəkmolekululu birləşmələrin

məhluları həqiqi məhlullardır. Bir çox fərqləndirici əlamətlərin (çox duru məhlulların böyük özülülüyə malik olması, kimyəvi reaksiyaların məhlullarda yavaş sür'ətlə getməsi və s.) olmasına baxmayaraq polimer məhlulları da kiçikmolekullu birləşmələrin həqiqi məhlulları kimi termodinamik cəhətdən davamlıdırlar, özbaşına yaranırlar, bir fazlı yaxud homogenidirlər, qatılıqları zamana görə dəyişmir və tarazlıqda olur. Ona görə də polimer mikromolekullarının böyük ölçüləri ilə əlaqədar olan bə'zi kənaraçıxmalar istisna olmaqla, polimer məhlulları əsasən kiçikmolekullu birləşmələrin məhlulları üçün mövcud olan qanunlara təbə olur. Məsələn, polimer məhlulları üçün Hibbsin fazalar qaydasını tətbiq etmək olar, polimer məhlullarında da adi məhlullara oxşar olaraq assosiatların (bu assosiatlar öz təbiətinə görə kiçikmolekullu birləşmələrin assosiatlarından fərqlənirlər) əmələ gəlməsi mümkündür, polimerlər də məhlulda ionlara dissosiya edə bilirlər, polimer məhlulları işığı uda yaxud səpə bilirlər və s. Polimer məhlullarının bu qanunauyğunluqlarından polimerlərin quruluşunu, molekul kütləsini, makromolekulların forma və ölçülərini təyin etmək və başqa xassələrini öyrənmək üçün geniş miqyasda istifadə olunur.

Qeyd etmək lazımdır ki, polimer məhlullarının bir çox xassələri onların qatılığından xeyli dərəcədə asılı olur. Lakin nəzərdə tutulmalıdır ki, burada "duru" və "qatı" məhlul anlayışları miqdari göstəricilər deyildir, çünki, polimer məhlulları qatılığın eyni qiymətində həm duru, həm də qatı məhlulların xassələrini göstərə bilər. Bu, makromolekulun ölçülərindən, formasından, çevikliyindən, polimer-həlləddici qarşılıqlı təsirin xarakterindən və s. asılıdır. Adətən, polimerlər üçün duru məhlullar dedikdə elə məhlullar nəzərdə tutulur ki, məhlulda olan makromolekulların arasındakı məsafə onların ölçülərindən böyük olsun və makromolekullar qarşılıqlı təsirdə olmasın. Polimerlərin qatı məhlullarında isə makromolekullar arasındakı məsafə öz ölçüləri tərtibində və ya ondan az olur və nəticədə makromolekullar arasında qarşılıqlı təsir baş verir. Polimer məhlullarının qatılığını şərti olaraq onun xarakteristik özülülüyünün tərs qiyməti ilə xarakterizə etmək qəbul olunmuşdur. Əgər $c < 1/[\eta]$ yaxud $[\eta] \cdot c < 1$ isə məhlul duru,

$c > 1/[\eta]$ yaxud $[\eta] \cdot c > 1$ isə məhlul qatı hesab olunur (qatılıq q/sm^3 -lərlə ifadə olunur).

Polimerlərin həll olmasına müxtəlif amillər təsir göstərir. Polimer və həlledicinin təbiəti, makromolekulun çevikliyi, polimerin orta molekul kütləsi, makromolekulun həndəsi quruluşu və temperatur polimerlərin həll olmasına təsir göstərən əsas amillərdir.

Kiçik molekullu birləşmələr üçün mövcud olan "oxşar oxşarda həll olur" prinsipi polimerlər üçün də xarakterdir. Bu "oxşarlıq" birinci növbədə həlledici ilə polimer makromolekulunun polyarlıq dərəcəsini nəzərdə tutur. Əgər həlledici molekulı və makromolekul zvenolarının polyarlığı yaxındırsa onda polimer həlledicidə şişir və həllolma baş verir. Polyarlıq arasında fərq artdıqca polimerin həlledici ilə qarışması çətinləşir və həllolma məhdudlaşır. Məsələn, polyar polimerlər olan sellüloza, polivinil spirti suda, spirtdə şişib həll olduğu halda, qeyri polyar həlledicilərlə (benzin, karbohidrogenlər) qarışmırlar. Qeyri polyar polimerlər (poliizopren, polibutadien) polyar həlledicilərdə həll olmayıb, yalnız qeyri polyar həlledicilərdə şişir və həll olurlar.

Makromolekulun çevikliyi polimerin həll olmasına təsir edən əsas amillərdəndir. Həllolma makromolekul zəncirlərinin bir-birindən ayrılması və həlledici molekulı arasına diffuziyası ilə əlaqədardır. Çevik zəncirin ayrı-ayrı hissələri bir-birinə nisbətən asanlıqla yerdəyişməyə uğraya bildiklərindən makromolekulların təcrid olunması üçün enerji sərfi çox deyildir. Asanlıqla bir-birindən ayrılan çevik makromolekullar böyük sürətlə həlledici molekulı arasına diffuziya edir. Böyük çevikliyə malik olan qeyri-polyar polimerlərin qeyri-polyar həlledicilərdə asan şişməsi və həll olması məhz makromolekulların böyük mütəhərrikliyi ilə əlaqədardır.

Polimerin molekul kütləsi artdıqca onun daha uzun olan makromolekulı arasında qarşılıqlı təsir qüvvələri artır və bu qüvvələrin həlledici molekulı tərəfindən dəf olunması çətinləşir. Müxtəlif molekul kütləli polimer-homoloqların müxtəlif həllolma dərəcəsi

polimerlərin molekul kütləyə görə fraksiyalaşdırılmasının əsasını təşkil edir.

Makromolekulun həndəsi quruluşu polimerlərin həll olmasını müəyyən edən əsas amildir. Beləki, xətti polimerlər qeyri-məhdud şişərək həll olduqları halda, torvari polimerlərin həll olması məhdud şişmə mərhələsi ilə başa çatır, yə'ni şişmə həllolmaya keçmir. Makromolekullar arasında olan eninə istiqamətdə rabitələrin sıxlığı artdıqca polimerin məhdud şişmə dərəcəsi azalır. Məsələn, tərkibində 32% kükürd olan ebonitdə torlar o qədər sıxdır ki, o heç bir həlledicidə şişmir.

Əksər polimerlərin həll olması temperaturun yüksəlməsi ilə artır, lakin bu qanunauyğunluğa tabe olmayan hallar da vardır.

3-cü fəsil. YÜKSƏKMOLEKULLU BİRLƏŞMƏLƏRİN SİNTEZ ÜSULLARI

Yüksəkmolekullu birləşmələr müxtəlif sintez üsulları vasitəsilə kiçikmolekullu birləşmələrdən alınır. Polimerlərin sintezi üçün istifadə olunan kiçikmolekullu birləşmələrə monomerlər deyilir. Kiçik molekuldu birləşmədən polimerin əmələ gəlməsi o zaman mümkün olur ki, onun molekulunda iki və daha çox sayda reaksiya mərkəzləri olsun, yə'ni, birləşmənin funksionallığı ikidən az olmasın. Kimyəvi birləşmənin funksionallığı molekulda olan reaksiya qabiliyyətli atom və ya funksional qrupların və eləcə də doymamış rabitələrin varlığı ilə müəyyən olunur. Reaksiya mərkəzlərinin sayından asılı olaraq birləşmələr bi-, tri-, tetra və s. funksionallığa malik ola bilərlər. Məsələn, etilen bifunksional, qliserin trifunksional, asetilen tetrafunksional, benzol heksafunksional birləşmələrdir. Lakin nəzərdə tutmaq lazımdır ki, birləşmənin funksionallığı sabit olmayıb reaksiya şəraitindən asılı olaraq dəyişə bilər. Məsələn, qliserinin efirləşməsi zamanı karbon turşusu tam efirləşmə üçün lazım olduğundan az götürüldükdə yalnız birli hidroksil qrupları efirləşir və qliserin özünü bifunksional birləşmə kimi aparır.

Monomerlərdən yüksəkmolekullu birləşmələrin sintezi reaksiyalarının xüsusiyyəti ondan ibarətdir ki, hər bir elementar birləşmə aktından sonra əmələ gələn aralıq birləşmələr reaksiya qabiliyyətlidir və sonrakı birləşmə aktlarında iştirak edirlər. Belə ardıcıl birləşmə reaksiyaları nəticəsində monomerin çoxlu sayda molekulunu bir-birilə birləşərək polimer makromolekullarını əmələ gətirir. Aydındır ki, monomer molekulunda olan funksionallığın təbiətindən (funksional qruplar, doymamış rabitələr, müəhərrik atomlar) asılı olaraq polimerlərin sintezi reaksiyaları müxtəlif xarakterli ola bilər. Hazırda yüksəkmolekullu birləşmələrin mexanizminə görə fərqlənən iki əsas sintez üsulu mövcuddur:

1. Zəncirvari polimerləşmə

2. Polikondesləşmə.

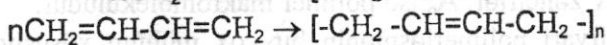
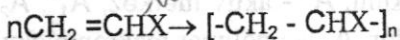
Qeyd edilməlidir ki, polimerlərin sintezi üçün başqa alınma üsulları da mövcuddur, lakin bu üsullar öz mexanizminə, elementar reaksiyaların xarakterinə görə polimerləşmə və polikondesləşmə reaksiyalarından o qədər də fərqlənmirlər, bu reaksiyaların bir çox xüsusiyyətlərini özlərində əks etdirirlər. Bu sintez üsullarının müxtəlifliyi yalnız başlanğıc maddələrin quruluşu və reaksiya qabiliyyəti ilə müəyyən olunur.

3.1. Zəncirvari polimerləşmə

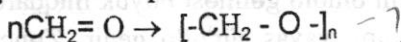
Polimerləşmə reaksiyası monomer molekulalarının əlavə maddələr ayrılmadan və elementar tərkib dəyişmədən bir-birilə birləşərək yüksək molekul kütləli maddələr əmələ gətirməsi reaksiyasına deyilir. Polimerləşmə sxematik olaraq



şəklində göstərilə bilər. A və A_n uyğun olaraq, monomer və polimer molekulalarıdır. Polimerləşmə reaksiyası əsasən molekulunda karbon atomları arasında doymamış rabitələrin olduğu birləşmələr üçün xarakterlidir:



Bir çox hallarda doymamış rabitənin müxtəlif element atomları arasında olduğu birləşmələrin də polimerləşməsi mümkün olur:

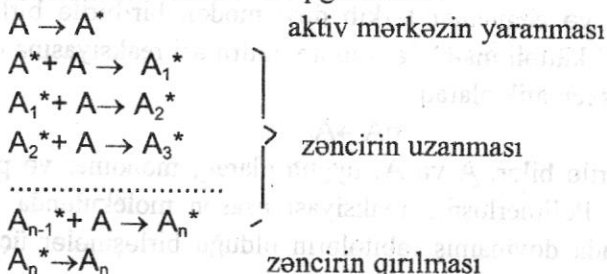


Polimerləşmə reaksiyalarını fərqləndirən ən mühüm cəhət onların çox böyük sür'ətlə getməsi və bu zaman yüksək molekul kütləli (bəzən bir neçə milyon) maddələrin alınmasıdır. Həm də reaksiyanın gedişində molekul kütləsinin qiyməti tədriclə deyil, böyük sür'ətlə, bəzi hallarda isə ani olaraq özünün maksimum qiymətinə çatır. Reaksiyanın belə xarakteri onun zəncirvari mexanizm üzrə baş verdiyini sübut edir. Buna görə də polimerləşmə reaksiyalarına çox vaxt zəncirvari polimerləşmə reaksiyaları deyilir.

Zəncirvari reaksiyaların, o cümlədən zəncirvari polimerləşmənin nəzəri əsasları görkəmli rus kimyaçısı N.N.Semyonov tərəfindən işlənib hazırlanmış və o, bu işlər üçün kimya sahəsində Nobel mükafatına layiq görülmüşdür. Başqa zəncirvari reaksiyalar kimi zəncirvari polimerləşmə də üç elementar reaksiya mərhələsindən keçir:

1. Aktiv mərkəzlərin əmələ gəlməsi, yaxud həyəcanlanma;
2. Zəncirin uzanması;
3. Zəncirin uzanmasının dayanması yaxud zəncirin qırılması.

Monomer molekullarından polimer makromolekulunun əmələ gəlməsinin ayrı-ayrı mərhələlərini xarakterizə edən bu elementar reaksiyalar müxtəlif üsullarla baş verə bilər, lakin bütün hallarda aşağıdakı ümumi sxemdə verilən ardıcılıq gözlənilir:



A - monomer molekulu, A^* - aktiv mərkəz, A_1^* , A_2^* , A_3^* , A_{n-1}^* , A_n^* - uzanan aktiv zəncirlər, A_n isə polimer makromolekuludur.

Zəncirvari polimerləşmənin bir çox mühüm xüsusiyyətləri bu elementar mərhələlərin xarakterindən və sürətləri nisbətindən asılıdır. Aktiv mərkəzlərin əmələ gəlməsi böyük miqdarda enerji sərfi ilə əlaqədardır və nisbətən yavaş sürətlə gedir. Zəncirin uzanması və qırılması reaksiyalarının isə aktivləşmə enerjisi kiçik, sürətləri isə çox böyükdür. Sonuncu iki elementar reaksiyanın sürətləri nisbəti alınan polimerin orta molekulyar kütləsinin qiymətini müəyyən edir, beləki, uzanma reaksiyasının sürəti qırılma reaksiyasının sürətindən böyük olduqca alınan polimerin molekulyar kütləsi bir o qədər yüksək olur.

Sxemdən göründüyü kimi polimerləşmə reaksiyasının başlanması üçün zəruri şərt reaksiya qabiliyyətli aktiv hissəciklərin yaranmasıdır. Aydındır ki, belə aktiv hissəciklər yüksək reaksiya qabiliyyətinə

malik olan sərbəst radikallar, yaxud da ionlar olmalıdırlar. Əmələ gələn aktiv mərkəzin təbiətindən, yə'ni onun sərbəst radikal, yaxud ion olmasından asılı olaraq zəncirvari polimerləşmə reaksiyaları iki növə ayrılır.

1. Radikal polimerləşmə

2. İon polimerləşmə.

Aktiv mərkəzlərin təbiətinə və əmələ gətirilməsi üsullarına, habelə mexanizminə görə bir-birindən fərqlənən bu iki polimerləşmə növü ilə tanış olmağdan əvvəl, ümumiyyətlə monomerin polimərə çevrilməsinin termodinamik cəhətdən hansı hallarda mümkün olmasını araşdıraq.

3.1.1. Polimerləşmənin termodinamikası

Monomer molekullarından polimer makromolekulunun əmələ gəlməsi miqdarı olaraq termodinamik və kinetik parametrlər toplusu ilə xarakterizə olunur. Termodinamik parametrlər konkret şəraitdə reaksiyanın gedə bilməsi imkanını və reaksiya nəticəsində baş verən enerji dəyişikliklərini müəyyən edir. Kinetik parametrlər isə reaksiyanın sürətini və onun gedişi üçün tələb olunan enerji sərfini xarakterizə edir. Termodinamik parametrlər sistemin yalnız başlanğıc və son hallarının funksiyası olub, reaksiyanın mexanizmindən, istifadə olunan katalizatorun təbiətindən və s. asılı deyildir. Kinetik parametrlər isə, əksinə reaksiyanın mexanizmindən, katalizatorun təbiətindən və başqa amillərdən xeyli dərəcədə asılı olur.

Reaksiyanın gedişində enerji dəyişmələri ilə müəyyən olunan termodinamik parametrlər daha universal sabitlərdir və onların köməyiylə prosesin baş vermə imkanını müəyyən edən şəraiti qabaqcadan söyləmək mümkündür. Bununla əlaqədar olaraq polimerlərin sintezi üçün seçilən şərait ilk növbədə monomerin polimərə termodinamik cəhətdən çevrilə bilmək imkanını təmin etməlidir. Başqa sözlə, belə bir suala cavab verilməlidir: verilən şəraitdə monomerin polimərə çevrilməsi termodinamik cəhətdən mümkündürmü?

Ümumiyyətlə, təbiətdə baş verən bütün proseslər sistemin sərbəst enerjisinin yaxud termodinamik potensialın azalması istiqamətində gedir. Termodinamikanın ikinci qanununa görə sərbəst enerjinin dəyişməsi

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S \quad (1)$$

termodinamik potensialın dəyişməsi isə

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2)$$

tənlikləri ilə müəyyən olunur. Burada, ΔU - daxili enerji dəyişməsi, ΔH - entalpiya dəyişməsi, ΔS - entropiya dəyişməsi, T - mütləq şkalada temperaturdur. Polimerləşmə reaksiyalarının əksəriyyəti maye fazaada sabit təzyiqdə aparıldığına görə termodinamik araşdırmalar (2) düsturuna əsasən aparılır. Polimerləşmə reaksiyası termodinamik cəhətdən o zaman mümkün olar ki, (2) tənliyinin sağ tərəfində olan kəmiyyətlərin qiymətləri yerinə yazıldıqda $\Delta G < 0$ alınsın. $\Delta G = 0$ halı termodinamik tarazlığa, $\Delta G > 0$ isə prosesin termodinamik cəhətdən mümkün olmaması halına uyğundur. Monomer molekullarının polimer makromolekuluna çevrilməsi sərbəstlik dərəcələrinin azalması ilə müşayiət olunduğundan polimerləşmə zamanı sistemin entropiyası azalır. Bu azalma adətən 25-35 entropiya vahidi qədərdir və 27°C -də $T\Delta S$ toplananı üçün $-34 \div 42 \text{ kC/mol}$ ($-7,5 \div 10 \text{ kkal/mol}$) qiymətini müəyyən edir. Onda, yalnız elə monomerlərin polimerləşməsi mümkün olar ki, onlar üçün $\Delta H = -Q$ bərabərliyi ilə müəyyən olunan entalpiya dəyişməsinin qiyməti $-34 \div 42 \text{ kC/mol}$ -dan ($-7,5 \div 10 \text{ kkal/mol}$) böyük olsun (Q - reaksiyanın istilik effektidir). Polimerləşmənin istilik effekti və deməli, entalpiya dəyişməsi nəzəri olaraq ikiqat və iki birqat rabitələrin əmələgəlmə enerjilərinin fərqi ilə müəyyən olunur. Əgər bütün vinil monomerlərində π -rabitənin enerjisi etiləndə olduğu qədər (606 kC/mol), polmerdə olan C-C rabitələrinin enerjisi isə etanda olduğu qədər (350 kC/mol) qəbul edilərsə, polimerləşmənin istilik effekti.

$$-\Delta H = 2E_{\text{C-C}} - E_{\text{C=C}} = 350 \cdot 2 - 606 = 94 \text{ kC/mol} (22,5 \text{ kkal/mol}).$$

Göründüyü kimi, bütün vinil monomerlərinin polimerləşməsi üçün nəzəri cəhətdən heç bir termodinamik maneə yoxdur. Lakin əksər vinil monomerləri üçün polimerləşmə istiliyinin qiyməti nəzəri qiy-

$$\Delta H = -Q = E(=) - E(\text{---})(-)$$

mətdən kiçikdir (cədvəl 1). Bu, iki səbəbdən irəli gəlir. Birinci, monomer molekulunda π -rabitə başqa atom və ya qruplarla qoşulmaya məruz qalmışsa, onun qırılmasına sərf olunan enerjinin artması hesabına istilik effektinin azalması (qoşulma effekti), ikincisi monomer molekulunda iri həcmli əvəzedicilərin varlığı ilə əlaqədar polimer makromolekulunda yeni yaranan σ -rabitənin daha az qırılma enerjisinə malik olması hesabına istilik effektinin azalması (sterik effekt). Buna görə də monomerin praktiki polimerləşmə istiliyinin qiymətini almaq üçün onun hesablanmış nəzəri qiymətindən (94 kC/mol) qoşulma effekti və sterik effekt hesabına enerji itkilərinin cəmini çıxmaq lazımdır.

$$Q_1 = 94 - (\pi + \delta)$$

Cədvəl 1

Bəzi monomerlər üçün polimerləşmə istiliyinin təcrübi qiymətləri.

Monomer	kC/mol	kkal/mol
İzobutilen	53,5	12,8
Stirol	69,2	16,5
Vinilasetat	89,3	21,3
Akril turşusu	77,5	18,5
Metakril turşusu	66,2	15,8
Metilmetakrilat	55,3	13,2
Butadien-1,3	72,5	17,3
İzopren	75,0	17,9
Etilen	94,3	22,5
Propilen	85,9	20,5
Buten-1	85,9	20,5
α -Metilstirol	33,5	8,1

Onda

$$-\Delta H = 94 - Q_{qoy} - Q_{st}$$

Stirol molekulunda π -rabitə elektronları benzol həlqəsinin p-elektronlar sistemi ilə qoşulduğundan onun qırılması üçün 13,4 kC/mol

(3,2 kkal/mol) əlavə enerji lazım gəlir; təxminən o qədər də enerji itkisi makromolekulda fenil qruplarının bir-birini dəf etməsilə əlaqədar olaraq σ -rabitənin qırılmasının asanlaşması ilə əlaqədar olur. Ona görə də stiroil üçün $-\Delta H = 69,2$ kC/mol (16,5 kkal/mol) alınır. İzobutilen üçün enerji itkisi qoşulma hesabına 4,19 kC/mol (1 kkal/mol), sterik effekt hesabına isə 37,7 kC/mol (9 kkal/mol) təşkil edir. Bə'zən sterik effekt hesabına enerji itkisi o qədər çox olur ki, $-\Delta H < 34 + 42$ kC/mol alınır və bu, polimerləşməni termodinamik cəhətdən qeyri mümkün edir. 1,2-difeniletilenin, vinilidenbromid və vinilidenyodidın polimerləşə bilməmək qabiliyyətini, görünür, bununla izah etmək lazımdır.

(2) tənliyinə görə termodinamik potensialın dəyişməsinə temperatur tə'sir etdiyindən termodinamik cəhətdən monomerin polimerləşmək qabiliyyətinin temperaturla necə əlaqədar olduğunu aydınlaşdıraraq. Entalpiya və entropiya dəyişmələrinin temperaturdan asılılığı Kirxhof tənlikləri ilə müəyyən olunur:

$$\Delta H_T = \Delta H_{298} + \int_{298}^T \Delta C_p dT$$

$$\Delta S_T = \Delta S_{298} + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT$$

ΔH_{298} , ΔS_{298} - 298°K də entalpiya və entropiya dəyişmələridir.

Bu tənliklər üzrə hesablamalar göstərir ki, temperaturun 10° yüksəlməsi entalpiya dəyişməsinin 0,08 kC/mol (0,02 kkal/mol), entropiya dəyişməsinin isə 0,24 kC/mol (0,06 entropiya vahidi) qədər artmasına səbəb olur. Bu artım çox kiçik olduğundan ΔH və ΔS -in temperaturdan asılılığını nəzərə almamaq olar. Onda ΔG -nin temperaturun funksiyası kimi necə dəyişdiyi araşdırıla bilər. Bir neçə hala baxaq.

$$1. \Delta H < 0; \Delta S < 0$$

Bütün vinil birləşmələrinin polimerləşdiyi sistemlər üçün bu şərt ödənilir. Bu halda (2) tənliyi $\Delta G = -\Delta H + T\Delta S$ şəklinə düşür və ΔG -nin işarəsi temperaturun qiymətindən asılı olur. 25°C-də $|\Delta H| > |T\Delta S|$ və $\Delta G < 0$, yəni monomerin polimərə çevrilməsi termodinamik cəhətdən mümkündür. Temperatur yüksəldikcə $T\Delta S$ -in qiyməti artır və

temperaturun müəyyən qiymətində $|T\Delta S| = |\Delta H|$ və $\Delta G = 0$ alınır. Temperaturun sonrakı yüksəlməsi halında $|\Delta H| < |T\Delta S|$ və $\Delta G > 0$ alınır, yə'ni polimerləşmə termodinamik cəhətdən mümkün olmur. $\Delta G = 0$ halı sistemin termodinamik tarazlıq halına uyğundur. Temperaturun $\Delta G = 0$, yə'ni sistemin termodinamik tarazlıq halında olduğu şərtini ödəyən qiymətinə polimerləşmənin sərhəd temperaturu (T_s) deyilir. (2) tənliyinə görə $\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 0$ və $T_s = \frac{\Delta H}{\Delta S}$. Sərhəd tempe-

raturunun fiziki mənası belədir: bu temperaturdan aşağı temperaturlarda monomerin polimərə çevrilməsi termodinamik cəhətdən mümkün olduğu halda, həmin temperaturdan yuxarı temperaturlarda mümkün deyildir. Bu halda sərhəd temperaturu polimerləşmənin yuxarı temperatur həddini müəyyən etdiyinə görə ona yuxarı sərhəd temperaturu deyilir. Vinil monomerləri üçün sərhəd temperaturu kifayət qədər yüksəkdir və əksər hallarda polimerləşmə tarazlıq halına çatmır (cədvəl 2). Yalnız aşağı polimerləşmə istiliyinə malik olan α -metilstirol və izobutilen istisnalıq təşkil edir. Ona görə də bu monomerlərin polimerləşməsindən, tarazlıqda olan polimerləşmə reaksiyalarının qanunauyğunluqlarını öyrənmək üçün istifadə edilir.

Cədvəl 2

Bə'zi monomerlərin polimerləşmə reaksiyalarının yuxarı sərhəd temperaturları.

Monomer	Faza halı		T°K
	monomer	polimer	
Etilen	qaz	kristal	624
Stirol	maye	amorf	670
Tetrafluoretilen	maye	amorf	1370
Metilmetakrilat	maye	amorf	470
İzobutilen	maye	amorf	448
α -Metilstirol	maye	amorf	340

2. $\Delta H > 0$; $\Delta S > 0$

Entropiyanın artması ilə gedən endotermik reaksiyalar üçün xarakter olan bu halda (2) tənliyi

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

şəklinə düşür və ΔG -nin işarəsi yenə də temperaturun qiymətindən asılı olur. Temperaturun kiçik qiymətlərində $|\Delta H| > |T \Delta S|$ və $\Delta G > 0$ olur və bu halda polimerləşmə termodinamik cəhətdən mümkün deyildir. Temperatur yüksəldikcə $|T \Delta S|$ artır və onun müəyyən qiymətində $|T \Delta S| = |\Delta H|$ alınır. Bu halda, yuxarıda deyildiyi kimi, $\Delta G = 0$ və sistem tarazlıq halındadır. Temperaturun sonrakı yüksəlməsi ilə $|T \Delta S| > |\Delta H|$ və $\Delta G < 0$ alınır ki, bu monomerin polimerə çevrilməsini termodinamik cəhətdən mümkün edir. Göründüyü kimi, yenə də monomerin polimerləşməsi sərhəd temperaturu ilə xarakterizə olunur. Lakin, birinci halda olduğundan fərqli olaraq, bu halda monomerin polimerə çevrilməsi sərhəd temperaturundan yuxarı temperaturlarda mümkün olur, başqa sözlə, sərhəd temperaturu polimerləşmənin aşağı temperatur həddini xarakterizə edir. Buna görə də ona aşağı sərhəd temperaturu deyilir. Aşağı sərhəd temperaturu ilə xarakterizə olunan polimerləşmə reaksiyalarına tipik misal kükürd və selenin, hələ kompleks əmələ gətiricilər iştirakilə bəzi birləşmələrin (piridin, xinolin) polimerləşmə reaksiyalarıdır. Otaq temperaturunda kükürd və selen üçün $\Delta G > 0$ və polimerləşmə termodinamik cəhətdən mümkün deyildir. Temperaturun yüksəlməsilə entropiya toplananı artır və temperaturun müəyyən qiymətində $|T \Delta S| > |\Delta H|$ alınır. Polimerləşmənin termodinamik cəhətdən mümkün olduğu bu temperatur kükürd üçün 159°C , selen üçün isə 83°C -dir. Kükürd və selenin bu xüsusiyyəti onların aşağı temperaturlarda tsiklik quruluşa malik olmaları ilə əlaqədardır. Tsiklik quruluşun xətti quruluşa keçməsi isə müəyyən miqdar enerji sərfi tələb edir ki, bunun da nəticəsində onların polimerləşməsi yalnız yüksək temperaturlarda mümkün olur.

$$3. \Delta H > 0; \Delta S < 0$$

Belə sistemlərdə monomerin polimerə çevrilməsi mümkün olmur, çünki bu halda (2) tənliyi

$$\Delta G = \Delta H + T \Delta S$$

$$\Delta G > 0$$

şəklini alır və ΔG -nin qiyməti bütün hallarda müsbətdir. Karbon turşularının karbonil qrupu hesabına polimerləşə bilməmələri termodinamik funksiyaların bu qiymətləri ilə əlaqədardır.

$$4. \Delta H < 0; \Delta S > 0$$

$\Delta G < 0$

Belə sistemlər üçün istənilən temperaturda $\Delta G < 0$ şərti ödənilir, yəni termodinamik funksiyaların bu şərti ödəyən qiymətlərində monomerin polimerə çevrilməsi üçün termodinamik cəhətdən heç bir maneə yoxdur. Yeddi və daha artıq üzvlü tsikllərin polimerləşməsi bu halda tipik misaldır.

Monomerin polimerə çevrilməsi imkanını araşdırarkən polimerləşmə - depolimerləşmə tarazlığı üzərində xüsusi olaraq dayanmaq lazımdır. Qeyd etmək lazımdır ki, depolimerləşmə dedikdə, polimer makromolekulunun bütün parçalanma reaksiyaları deyil, yalnız monomer molekulalarının ayrılması ilə gedən parçalanma reaksiyaları nəzərdə tutulur. Vinil monomerləri üçün depolimerləşmə sərhəd temperaturundan yüksək temperaturlarda gedir. Sərhəd temperaturunda isə sistemdə polimerləşmə - depolimerləşmə tarazlığı yaranır. $\Delta G = 0$ şərti ilə ödənen bu tarazlıq, həlledici olmadan təmiz monomerin polimerləşməsi halında yalnız həmin monomeri xarakterizə edən sabit sərhəd temperaturunda baş verir. Məsələn, təmiz stiro 397°C, α -metilstiro 67°C-də polimerləşmə-depolimerləşmə tarazlığı halında olur. Polimerləşmə reaksiyası məhlulda aparıldıqda tarazlığın yaranacağı temperatur monomerin qatılığının funksiyası olaraq dəyişir və tarazlıq temperaturu adlanır (T_i). Monomerin tarazlığın yaranacağı hala uyğun gələn qatılığına tarazlıq qatılığı deyilir ($[M]_i$). Kimyəvi termodinamika kursundan məlumdur ki, ideal məhlullar üçün

$$\tilde{\Delta H}' - T \Delta \tilde{S}' = RT \ln [M] \quad (3)$$

yazmaq olar. $\tilde{\Delta H}'$ və $\Delta \tilde{S}'$ 1M məhlul üçün molyar entalpiya və entropiya dəyişməsidir. (3) tənliyindən

$$T_i = \frac{\tilde{\Delta H}'}{\Delta \tilde{S}' + R \ln [M]_i} \quad (4)$$

$$\ln[M]_t = \frac{\tilde{\Delta H}'}{RT} - \frac{\tilde{\Delta S}'}{R} \quad (5)$$

(4) və (5) tənlikləri üzrə hesablamalar göstərir ki, stiroil və α -metilstirolun benzoldakı 1M məhlulları üçün tarazlıq temperaturu uyğun olaraq 360°C və 6°C-dir. 25°C-də stiroil üçün tarazlıq qatılığı 10^{-6} mol/l, α -metilstirol üçün isə 2,3 mol/l təşkil edir. (4) tənliyində $[M]_t=1,0$ mol/l yazsaq, onda 1M məhlul üçün sərhəd temperaturunun qiyməti alınır.

$$T_c' = \frac{\tilde{\Delta H}'}{\tilde{\Delta S}'}$$

Deməli, monomerin 1M məhlulu üçün termodinamik funksiyaların qiyməti mə'lum olduqda, belə məhlulda onun polimerləşməsinin sərhəd temperaturunu müəyyən etmək olar. (4) tənliyindən həmçinin

$$\frac{1}{T_c'} = \frac{\tilde{\Delta S}'}{\tilde{\Delta H}'} + \frac{R}{\tilde{\Delta H}'} \ln[M]_t \quad (6)$$

asıllığı alınır ki, bundan da praktiki məqsədlər üçün istifadə olunur.

Beləki, $1/T_c' = f(\ln[M]_t)$ asılılığının qrafikindən $\tilde{\Delta S}'/\tilde{\Delta H}'$ və $R/\tilde{\Delta H}'$ nisbətlerini təyin etmək olar. (3) ifadəsi və onun çevrilmiş formalarından praktiki məqsədlər üçün istifadə edərkən nəzərdə tutmaq lazımdır ki, bu ifadə təqribidir, çünki sistemin termodinamik göstəricilərinin qiyməti məhlulun qatılığından və həlledicinin təbiətindən asılıdır.

Həyət, müxtəlif monomerlər üçün termodinamik funksiyaların təcrübi olaraq təyin edilməsi üzərində dayanaq.

Birləşmələrin termodinamik funksiyalarının hesablanma üsulları kimyəvi termodinamika kursundan mə'lumdur. Mürəkkəb və ağır zəhmət tələb edən, termokimyəvi ölçmələrlə əlaqədar olan bu üsullarla yanaşı son zamanlar işlənib hazırlanmış kinetik üsuldən də istifadə etmək əlverişlidir. Lakin nəzərdə tutmaq lazımdır ki, kinetik üsul yalnız asanlıqla polimerləşmə-depolimerləşmə tarazlığının yarandığı sistem-

lərə tətbiq oluna bilər. Üsul, (5) tənliyinin istifadə olunmasına əsaslanır:

$$\ln[M]_t = \frac{\Delta H'}{RT} - \frac{\Delta S'}{R}$$

Bu üsulda müxtəlif temperaturlarda monomerin kütlədə yaxud məhlulda polimerləşməsini apararaq, hər dəfə monomerin sistemdə tarazlığın yarandığı hala uyğun qatılığı təyin edilir. Bu qatılıq, kinetik əyrinin absis oxuna paralel gətirdiyi halına uyğun çevrilmə dərəcəsinə əsasən hesablanır. Müxtəlif temperaturlarda alınan tarazlıq qatılığının $1/T$ -dən asılılığını ifadə edən düz xəttin ordinat oxundan ayırdığı parça

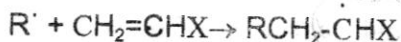
$\Delta S'/R$, absis oxuna meyl bucağının tangensi isə $\Delta H'/R$ -ə bərabərdir. Lakin monomerin tarazlıq qatılığını təyin edərkən bir qədər diqqətli olmaq lazımdır, çünki tarazlıq, həmçinin başqa kinetik amillərin təsiri ilə də yaranı bilər. Nəticə səhv olmasın deyərək, adətən, tarazlığın yaranmasını iki üsulla təyin edirlər: monomerin polimerləşməsi və polimerləşmə şəraitində polimerin depolimerləşməsi. Polimerləşmə və depolimerləşmə halında alınan tarazlıq qatılığı bir-birinə yaxın olmalıdır. Kinetik üsulla alınan nəticələr, əksər hallarda termokimyəvi (kalorimetrik) üsullarla alınan nəticələrə uyğun olur. Məsələn, kalorimetrik üsulla α -metilstirol və metilmetakrilat üçün ΔH -in qiyməti 35,3 və 58,2 kC/mol təyin olunduğu halda, kinetik üsulla bu monomerlər üçün entalpiya dəyişməsinin qiyməti, uyğun olaraq 34,2 və 56,2 kC/mol alınır.

3.1.2. Radikal polimerləşmə

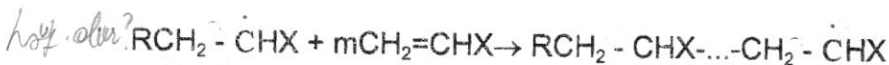
Radikal polimerləşmədə aktiv mərkəz rolunu qoşalaşmamış elektronu olan sərbəst radikallar oynayır. Reaksiyanın radikal xarakterli olması belə bir faktla təsdiq olunur ki, bu tip polimerləşmə reaksiyaları asanlıqla sərbəst radikal əmələ gətirən maddələrin iştirakilə sürətlənir, radikallarla birləşə bilən maddələrin iştirakı ilə dayanır. Təcrübə göstərir ki, sərbəst radikallar reaksiyanın gedişində əvvəldən

axıradək iştirak edirlər. Deməli, həyəcanlanma mərhələsində əmələ gəlmiş sərbəst radikallar monomer molekullarının ardıcıl birləşməsi nəticəsində yeni radikallara çevrilirlər. Klassik radikal reaksiyalarından fərqli olaraq, radikal polimerləşmə hər bir monomer molekulunun birləşməsilə yeni radikalın əmələ gəlməsi və əvvəlki radikalın bir monomer molekulu qədər uzanması ilə müşayiət olunur. Beləliklə, böyüyən polimer hissəciyi monomer molekulunu birləşdirmək qabiliyyətini itirənədək, yəni qırılma baş verənədək öz radikal xarakterini saxlayır. Əlbəttə, yüksək reaksiya qabiliyyətli radikalların uzanması fasiləsiz davam edə bilməz. Bu radikalların bir-birilə, habelə başqa radikal akseptorları ilə qarşılıqlı təsiri nəticəsində, makroradikallar monomer molekulunu birləşdirmək qabiliyyətini itirirlər, yəni zəncirin qırılması baş verir. Deyilənləri nəzərə alaraq, radikal polimerləşmənin elementar mərhələlərinin gedişini aşağıdakı ümumi ardıcılıqla yazmaq olar:

1. Həyəcanlanma

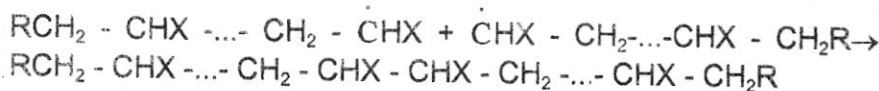


2. Uzanma

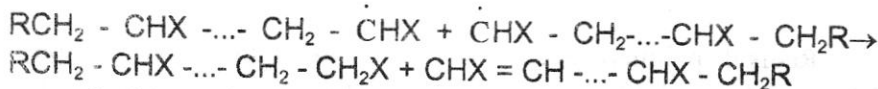


3. Qırılma

a) radikalların rekombinasiyası



b) disproporsionallaşma



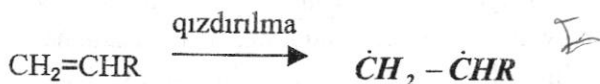
Qırılma reaksiyasının zəncirin ötürülməsi yolu ilə baş verməsi haqqında irəlidə danışılacaqdır.

Radikal polimerləşmənin gedişini tam təsəvvür etmək üçün onun elementar reaksiyalarının xüsusiyyətləri ilə tanış olmaq lazımdır.

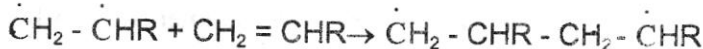
Həyəcanlanma və ya aktiv mərkəzlərin əmələ gətirilməsi.

Həyəcanlanma mərhələsində ilkin sərbəst radikallar ya müxtəlif maddə molekullarının parçalanması, ya da monomer molekulundakı π -rabitenin homolitik qırılması yolu ilə əmələ gəlirlər ki, bu da müəyyən enerji sərfi ilə əlaqədar olur. Radikal əmələ gətirən molekullara bu enerjini müxtəlif formalarda vermək olar. Məhz radikalların əmələ gətirilmə üsullarının müxtəlifliyinə görə radikal polimerləşmə termiki, fotokimyəvi, radiasiya və inisiatorların iştirakilə polimerləşmə olmaqla dörd qrupa bölünür:

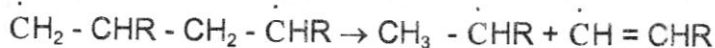
1. Termiki polimerləşmədə sərbəst radikalın əmələ gəlməsi qızdırılma nəticəsində monomer molekulunda π -rabitesinin açılması hesabına baş verir.



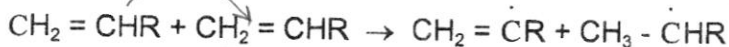
Alınmış biradikal monomerin ikinci molekulu ilə birləşir:



Lakin zəncirin biradikallar vasitəsilə uzanma ehtimalı azdır, çünki çox aktiv olan belə radikallar asanlıqda tsiklləşmə və başqa molekul daxili çevrilmələrə məruz qalırlar. Bu mülahizə biradikallar əmələ gətirən maddələr (disulfidlər, diazobirləşmələr və s.) iştirakilə həyəcanlanmanın baş verməməsi faktı ilə təsdiq olunur. Qəbul olunur ki, əvvəlcə daha aktiv biradikalların monoradikallara çevrilməsi baş verir:



Uollinq tərəfindən təklif olunan bimolekulyar həyəcanlanma sxemində monomerin iki molekulunun qarşılıqlı təsirində iki monoradikal alınması nəzərdə tutulur:

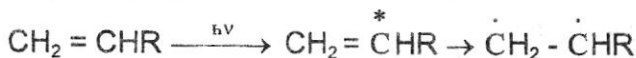


Böyük aktivləşmə enerjisinə malik olan termiki polimerləşmə çox yavaş sürətlə gedir və reaksiya sürətinin temperaturdan asılılığı

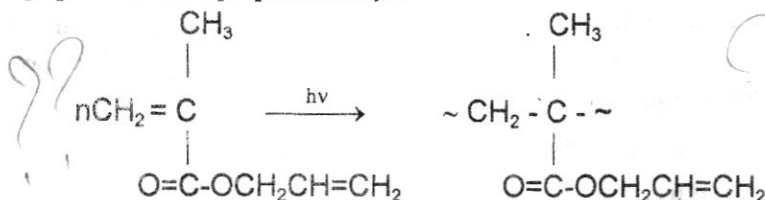


kəskindir. Məsələn, metilmetakrilatın 130°C-də polimerləşməsi 70°C-də olduğundan 16 dəfə böyük sür'ətlə gedir.

2. Fotokimyəvi polimerləşmədə aktiv mərkəzlər işıq şüasının təsiri ilə monomer molekulunun həyəcanlanması yolu ilə alınır. Həyəcanlanma, monomerin kvarts qabda günəş işığı, hələ işıq filtri ilə təchiz olunmuş cıvə lampası vasitəsilə işıqlandırılması ilə aparılır. Bir kvant işıq enerjisi udan monomer molekulları həyəcanlanaraq biradikallara çevrilirlər:



Termiki polimerləşmədə olduğu kimi bu halda da biradikalların müxtəlif yollarla monoradikallara çevrilməsi nəzərdə tutulur. Fotokimyəvi reaksiyalar üçün kvant çıxımı anlayışı mövcuddur. Kvant çıxımı bir kvant işıq enerjisi udulduqda həyəcanlanan molekulların sayına deyilir. Adı (zəncir xarakterli olmayan) reaksiyalar üçün kvant çıxımı vahidə qədər olduğu halda, zəncirvari reaksiyalar üçün bu göstərici çox yüksəkdir. Məsələn, fotokimyəvi polimerləşmədə kvant çıxımı 10^3 , hidrogenin xlorla birləşməsində isə 10^6 -dır. Bu o deməkdir ki, bir kvant enerji udulduqda on minlərlə molekul həyəcanlanaraq bir-birilə birləşirlər. Işıq şüası intensivliyinin və dalğa uzunluğunun asanlıqla tənzim olunması bu həyəcanlanma üsulunun müxtəlif monomerlərin polimerləşmə qabiliyyətinin öyrənilməsi üçün geniş tətbiq edilməsinə imkan verir. Xüsusilə, bu, molekulunda müxtəlif reaksiya qabiliyyətli ikiqat rabitələrin olduğu monomerlərə aiddir. Məsələn, müəyyən dalğa uzunluqlu işıq şüasının təsiri ilə allilmetakrilat allil qrupu saxlanmaqla polimerləşir:



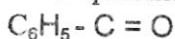
Son illərdə aparılan lazer şüaları ilə həyəcanlanma şübhəsiz ki, perspektivli fotokimyəvi polimerləşmə üsullarından biri hesab olunmalıdır.

3. R a d i a s i y a polimerləşməsi və ya ionlaşdırıcı şüalarla həyəcanlama bir çox cəhətlərinə görə fotokimyəvi polimerləşməyə oxşayır. Monomerin şüalanlandırılması α -, β - və γ -şualarda, sür'ətləndirilmiş elektronlar, protonlar və neytronlarla aparılır. Bu zaman aktiv mərkəzlər rolunu oynayan sərbəst radikallar alınır. Bu həyəcanlanma üsulunun fərqləndirici cəhəti ondan ibarətdir ki, əvvəla, onun köməyi ilə monomerlərin müxtəlif fazalarda (bərk, maye, qaz) polimerləşməsinə həyata keçirmək mümkündür, ikincisi, başqa üsullarla çətin polimerləşən bir çox monomerlər (allil spirti və onun efirləri, karbonil qrupu saxlayan birləşmələr, nitrillər və s.) bu üsulla asanlıqla polimerləşirlər.

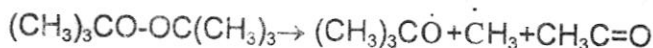
4. İ n i s i a t o r l a r iştirakilə polimerləşmədə aktiv mərkəzlər (sərbəst radikallar) reaksiyaya ya hazır şəkildə verilir, ya da polimerləşmə şəraitində asanlıqla parçalanaraq sərbəst radikallar əmələ gətirən maddələrin mühitə daxil edilməsilə yaranır. Ümumiyyətlə, sərbəst radikalların yaşama müddətlərinin çox az olması nəticəsində onları alıb hazır şəkildə polimerləşmə mühitinə daxil etmək praktiki olaraq çox çətindir. Ona görə də aktiv mərkəzlərin ikinci variant üzrə yaradılması daha geniş yayılmışdır. Reaksiya şəraitində parçalanaraq radikallar əmələ gətirən maddələrə inisiatorlar, həyəcanlanmanın bu növünə isə inisiatorlar iştirakilə həyəcanlanma deyilir. Qeyd etmək lazımdır ki, inisiator molekulunun sərbəst radikallara parçalanması monomer molekulundan radikalın alınmasına nisbətən daha az enerji sərfi tələb edir və buna görə də inisiatorun daxil edilməsi həm həyəcanlanma mərhələsinin sür'ətini, həm də polimerləşmənin ümumi sür'ətini kəskin surətdə artırır. Beləki, inisiator iştirakilə radikal polimerləşmənin aktivləşmə enerjisi termiki və fotokimyəvi polimerləşmənin aktivləşmə enerjisindən aşağı olub, 84-126 kC/mol (20-30 kkal/mol) təşkil edir. Radikal polimerləşmə reaksiyalarında inisiator kimi üzvi peroksid və hidroperoksidlər, azo və diazobirləşmələr, karbon turşu-

ların dinitrilleri, persulfatlar və s. istifadə olunur. Aşağıda praktika-
da daha çox istifadə olunan bəzi inisiatorların termiki parçalanması
sxemləri verilmişdir.

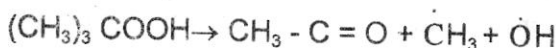
Benzoil-peroksid



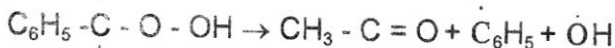
Üçlü-butilperoksid



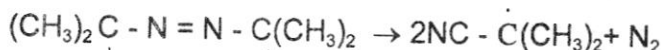
Üçlü-butilhidroperoksid



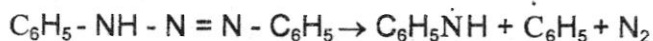
İzopropilbenzol hidroperoksidi



Azobisizoyağ turşusunun dinitrili



Diazoaminobenzol



İnisiyatorun parçalanmasından alınan radikallar polimerləşmənin gedişində sərf olunaraq polimer makromolekullarına daxil olurlar və bu cəhətdən inisiyator iştirakilə polimerləşmə katalitik proseslərdən fərqlənir 3-cü cədvəldə geniş miqyasda istifadə edilən və praktiki cəhətdən əhəmiyyətli olan bə'zi inisiyatorların fiziki sabitləri verilmişdir.

Cədvəl 3.

Bə'zi inisiyatorların fiziki sabitləri

Adı	Formulu	Mol. kütl.	Qayn. temp., °C	Ərimə temp., °C	Parç. temp °C
Benzoil peroksid	$\begin{array}{cc} \text{C}_6\text{H}_5 & \text{C}_6\text{H}_5 \\ & \\ \text{COO} - & \text{OOC} \end{array}$	242	-	106-108	70-80
İzopropil benzol hidrperoksidi	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{-OOH}$	152	60°/0;2 m.m.	-	130-140
Azobis-izoyağ turşusunun di-nitrili	$\begin{array}{cc} (\text{CH}_3)_2\text{C} - \text{N} = \text{N} - \text{C}(\text{CH}_3)_2 \\ & \\ \text{CN} & \text{CN} \end{array}$	164	-	103	65-75
Üçlü-butil-peroksid	$\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_3\text{CO} \\ \\ (\text{CH}_3)_3\text{CO} \end{array}$	146	109	-	135-145
Diazo-amino-benzol	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-N=N-NHC}_6\text{H}_5$	197	-	96-98	120-130
Kalium persulfat	$\begin{array}{cc} \text{O} & \text{O} \\ & \\ \text{O} = \text{S} - \text{O} - \text{O} - \text{S} = \text{O} \\ & \\ \text{OK} & \text{OK} \end{array}$	270	-	100	40-50

Makromolekula daxil olan inisiator qəlpələrinin miqdarı analizi göstərir ki, inisiatorun parçalanmasından alınan radikalların hamısı həyəcanlanma mərhələsində iştirak etmir. Bununla əlaqədar olaraq, inisiatorun effektivliyi anlayışı daxil edilir. Həyəcanlanma mərhələsində iştirak edən radikallar sayının (n) inisiatorun parçalanmasından alınan radikalların ümumi sayına (N) olan nisbəti inisiatorun effektivliyi (f) adlanır:

$$f = \frac{n}{N}$$

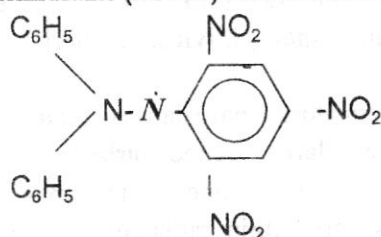
Bu nisbəti 100-ə vurmaqla effektivliyi faizlə də ifadə etmək olar. İnisiatorun effektivliyi inisiator molekulunun quruluşundan və polimerləşmənin aparılma şəraitindən çox asılıdır və əksər hallarda 0,3-0,9 həddində dəyişir. Məsələn, benzoil peroksid üçün effektivlik 0,8-0,9, azobisizoyağ turşusunun dinitrili üçün 0,5-0,7 həddində olur. İnisiatorun effektivliyi ilə əlaqədar olaraq belə bir sual meydana çıxır: nə üçün inisiatorun parçalanmasından alınan radikalların hamısı həyəcanlanmada iştirak edə bilmir? Maye fazada inisiatorun parçalanmasından alınan radikallar monoimer və həlledici molekulları ilə əhatə olunmuşlar və onların sərbəst hərəkətləri məhduddur. Bu radikalların bir-birilə və eləcə də başqa radikal akseptorları ilə toqquşa bilmək imkanları vardır. Belə toqquşma üçün lazım olan vaxt Eynşteyn düsturu ilə hesablanır:

$$\tau = \frac{1}{6} \cdot \frac{\bar{r}^2}{D}$$

Hissəciklərin toqquşması üçün onların arasındakı minimum məsafənin $\left(\frac{r}{r}\right)$ vandervals diametrinə ($4 \cdot 10^{-8}$ sm) bərabər, diffuziya əmsalının (D) isə 10^{-5} sm²/san olduğu nəzərə alınsa $\tau = 10^{-11} - 10^{-10}$ san. olar. Radikalların yaşama müddətinin 10^{-8} san olduğu qəbul edilsə, həmin müddət ərzində toqquşmalar sayının $10^2 - 10^3$ olduğu aydınlaşar. Böyük sürətlə baş verən belə toqquşmalar zamanı radikallar qeyri aktiv hissəciklərə çevrilə bilərlər. Radikalların bu yolla öz aktivliyini itirməsi "qəfəs effekti" yaxud "Frank-Rabinoviç effekti" adlanır. De-

məli, həyəcanlanma mərhələsində yalnız o radikallar iştirak edir ki, onlar "qəfəs effektini" dəf etmiş olsunlar.

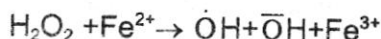
İnisiator effektivliyinin təyini üçün müxtəlif üsullar mövcuddur. Bu üsulların əksəriyyətində həyəcanlanmada iştirak edən radikalların sayı makromolekulda olan inisiator qəlpələrini analiz etməklə tapılır. İnisiatorun parçalanmasından əmələ gələn radikalların ümumi sayı isə müxtəlif yollarla təyin olunur. Məsələn, azobisisizoyağ turşusunun dinitrili üçün radikalların ümumi sayı onun parçalanmasından ayrılan azotun həcmi ölçməklə təyin edilə bilər (ayrılan 1 mol azota iki radikal uyğundur). Yerinə yetirilməsi nisbətən asan olan bu üsulun əsas çətinliyi polimerin orta molekul kütləsi artdıqca inisiator qəlpəsinin analizində alınan nəticələrin dəqiqliyinin azalmasıdır. Lakin "nişanlanmış" atomları olan inisiatorlardan istifadə etməklə bu çatışmazlığı aradan qaldırmaq olar. İnisiatorun effektivliyini radikal-İngibitorlardan istifadə etməklə də təyin etmək olar. Bu məqsədlə 2,2-difenil-1-pikrilhidrazil (DFPH) radikalından



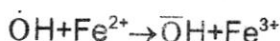
benzoxinondan, dəmir-3-xloriddən və s. istifadə olunur. İngibitorun sərf edilməsinə fiziki və kimyəvi üsullarla nəzarət edilir.

Yuxarıda deyildiyi kimi, inisiatorun parçalanma sür'əti polimerləşmə reaksiyasının gedişinə böyük təsir göstərir. Doğrudur, temperaturu yüksəltməklə inisiatorun parçalanma sür'ətini artırmaq olar, lakin bu halda arzu olunmayan əlavə reaksiyaların (məsələn, ötürülmə reaksiyalarının) sür'əti də artır və polimerin molekul kütləsi aşağı düşür. Ona görə də inisiatorun parçalanma sür'ətini mühitə xüsusi birləşmələrin-promotorların daxil edilməsilə artırırırlar. Qüvvətli reduksiyaedicilər olan belə birləşmələrin inisiatorla qarşılıqlı təsiri nəticəsində oksidləşmə-reduksiya prosesləri gedir və inisiatorun parçalan-

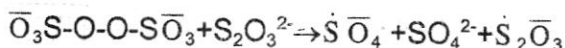
ması sür'ətlənir. Tipik promotorlar kimi Fe^{2+} , Cr^{2+} , V^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ionlarının daxil olduğu duzlar göstərilə bilər. Məsələn, hidrogen-peroksid ikivalentli dəmir duzları iştirakilə bu sxem üzrə parçalanır:



Hidroksil radikalı monomer molekulunu həyəcanlandırmaqla yanaşı Fe^{2+} ilə qarşılıqlı tə'sirdə olub hidroksil anionuna çevrilə bilər:



Sonuncunun ehtimalını azaltmaq üçün promotorun miqdarını az (monomerin 0,001 %-i qədər) götürmək lazımdır. Persulfatlarla tiosulfatların qarşılıqlı tə'sirində alınan $\dot{\text{S}}\overline{\text{O}}_4$ anion radikalı monomeri həyəcanlandırır:



Oksidləşmə-reduksiya sistemlərində həyəcanlanmanın aktivləşmə enerjisi 50,1-83,6 kC/mol (12-20 kkal/mol) təşkil edir, halbuki, inisiatorun termiki parçalanmasında aktivləşmə enerjisi 146 kC/mol (35 kkal/mol) - dur.

Zəncirin uzanması. İnisiatorun parçalanmasından alınan sərbəst radikalların monomer molekullarını özünə birləşdirməsilə zəncirin uzanması mərhələsi başlanır. Lakin zəncirin uzanması bunun üçün əlverişli şərait olduqda baş verir. İlk radikalın monomer molekulundakı ikiqat rabitəni açması ilə yeni $\text{RM}^\cdot$ radikalının yaranması hələ polimerləşmənin başlanması demək deyildir. Mə'lumdur ki, bir çox birləşmələr (α -olefinlər, allil birləşmələri, sadə vinil efirləri və s.) molekulardakı ikiqat rabitə hesabına sərbəst radikallarla qarşılıqlı tə'sirdə olmalarına baxmayaraq yüksək molekul kütləli polimer əmələ gətirmirlər. Bu məsələnin izahı irəlidə, zəncirin ötürülmə reaksiyaları və müxtəlif monomerlərin polimerləşmə qabiliyyəti haqqında danışılarkən nəzərdən keçiriləcəkdir. Əgər zəncirvari reaksiyanın başlanması üçün şərait varsa, onda, bir qayda olaraq zəncirin uzanması çox qısa müddətdə davam edir və qırılma reaksiyası ilə başa çatır.

Başlangıçda nisbətən sabit sür'ətlə gedən zəncirin uzanması reaksiyası, polimer makromolekullarının əmələ gəlməsi və bununla əlaqədar olaraq mühitin özülülüyünün artması nəticəsində getdikcə daha aşağı sür'ətlə davam edir. Məsələn, vinilasetatın polimerləşməsi zamanı reaksiyanın başlangıç sür'əti, 57% çevrilmə dərəcəsindən sonra 3 dəfə, 65% çevrilmə dərəcəsindən sonra isə 22 dəfə azalır. Zəncirin uzanması reaksiyasının aktivləşmə enerjisi həyəcanlanma mərhələsinin aktivləşmə enerjisindən 4-5 dəfə kiçik olub, 21-34 kC/mol (5-8 kkal/mol) tərtibindədir.

Polimerin orta molekül kütləsi makromolekula daxil olan zəncirlərin sayı ilə müəyyən olduğundan onun qiyməti zəncirin uzanması reaksiyasının sür'ətindən çox asılıdır. Əlbəttə, orta molekül kütləsinin qiymətinə zəncirin qırılma reaksiyalarının da təsiri böyükdür.

Zəncirin uzanmasının dayanması və ya qırılma reaksiyası. Böyüyən makroradikallarda olan qoşalaşmamış elektronun kimyəvi rabitəyə daxil olması ilə həmin radikalların zənciri uzatmaq qabiliyyətinin itməsi uzanmanın dayanması və ya zəncirin qırılması adlanır. Yuxarıda qeyd edildiyi kimi, zəncirin qırılma reaksiyaları makroradikalların rekombinasiyası və disproporsionallaşması yolu ilə baş verir. Uzanmanın dayanması, eləcə də kinetik zəncirin qırılması ilə nəticələnən müxtəlif xarakterli ötürülmə reaksiyalarını da bu reaksiyalara əlavə etmək lazımdır.

Ümumi halda qırılma reaksiyalarından hansının üstünlük təşkil etməsini söyləmək çətindir. Bu haqda yalnız konkret hal üçün fikir yürütmək olar. Məsələn, bir çox hallarda rekombinasiya yolu ilə qırılmanın aşağı temperaturalarda, disproporsionallaşma yolu ilə qırılmanın isə yüksək temperaturalarda daha çox ehtimalı olduğu müəyyən edilmişdir. Metilmetakrilatın, stiroulun polimerləşməsi zamanı 80°C-dən aşağı temperaturda qırılma əsasən rekombinasiya, 80°C-dən yuxarıda isə disproporsionallaşma nəticəsində baş verir. Mühitin özülülüyünün artması radikalların aktiv uclarının toqquşmasını çətinləşdirdiyindən çevrilmə dərəcəsi artdıqca rekombinasiyanın ehtimalı azalır. Allil monomerlərinin polimerləşməsi üçün monomərə görə ötürülmə yolu

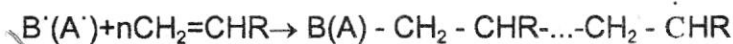
ilə qırılma daha çox xarakterdir. Qırılma reaksiyaları da nisbətən böyük sür'ət sabiti və kiçik aktivləşmə enerjisi (4-21 kc/mol) ilə xarakterizə olunurlar. Qeyd etmək lazımdır ki, qırılma reaksiyalarının sür'əti mühitin özülülüyünə qarşı olduqca həssasdır (bax: "gel-effekt", səh. 117).

Qırılma reaksiyaları zəncirin uzanması prosesinin istənilən mərhələsində baş verdiyindən alınan makromolekulların uzunluqları eyni olmur. Sintetik polimerlərin molekul kütləyə görə qeyri-həmcinsliyi (polidisperslik) bununla izah olunur.

Zəncirin ötürülmə reaksiyaları. Zəncirin ötürülməsi, uzanan radikalların mühitdə iştirak edən neytral maddə molekulları ilə qarşılıqlı tə'sirdə öz aktivliyini itirməsi və neytral molekuldan yeni radikalın əmələ gəlməsi reaksiyalarına deyilir.

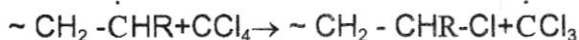


Alınan radikal kifayət qədər aktiv olduqda kinetik zəncirin uzanması ilə polimerləşmə davam edir:

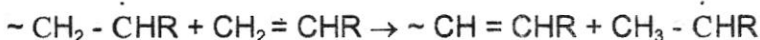


Zəncirin ötürülməsi müxtəlif maddələrin iştirakilə baş verə bilər; həlledici, monomer, inisiator, polimer makromolekulları tipik ötürücü agentlərdir:

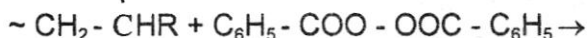
a) həllediciyə görə ötürülmə



b) monomərə görə ötürülmə



v) inisiatora görə ötürülmə

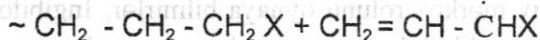
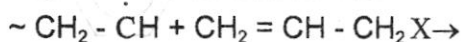


q) polimerə görə ötürülmə



Əgər alınan yeni radikalların aktivliyi ilkin radikalların aktivliyindən az fərqlənsə, onda ötürülmə reaksiyaları nəticəsində polimerləşmənin sür'əti praktiki olaraq dəyişmir, lakin uzanan zəncirlərin vaxtından əvvəl qırılması alınan polimerin orta molekul kütləsinin aşağı düşməsinə səbəb olur. Digər ötürülmə reaksiyalarından fərqli olaraq polimərə görə ötürülmə şəxəli zəncirlərin əmələ gəlməsi ilə nəticələnir və bu zaman polimerin orta molekul kütləsi dəyişmir. Kinetik tədqiqatlar göstərir ki, polimərə görə ötürülmə böyük aktivləşmə enerjisi ilə xarakterizə olunur və bir qayda olaraq, temperaturun yüksəlməsi ilə sür'ətlənir.

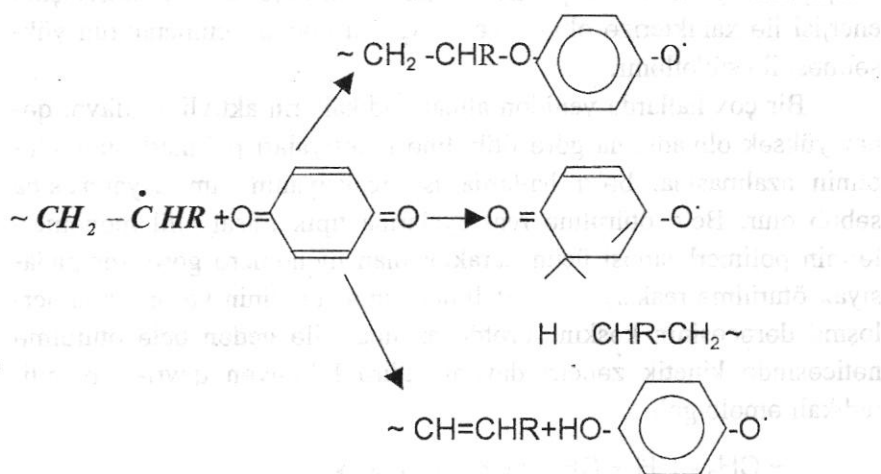
Bir çox hallarda yenidən alınan radikalların aktivliyi kifayət qədər yüksək olmadığına görə ötürülmə reaksiyaları polimerləşmə sür'ətinin azalmasına, bə'zi hallarda isə reaksiyanın tam dayanmasına səbəb olur. Belə ötürülmə reaksiyalarına tipik misal allil monomerlərinin polimerləşməsi üçün xarakter olan monomərə görə «degradasiya» ötürülmə reaksiyasıdır. Polimerləşmə sür'ətinin və orta polimerləşmə dərəcəsinin kəskin sürətdə azalması ilə gedən belə ötürülmə nəticəsində kinetik zənciri davam etdirə bilməyən qeyri-aktiv allil radikalı əmələ gəlir:



Allil radikalı, qoşalaşmamış elektronun π - rabitə elektronları ilə qoşulması nəticəsində kinetik zənciri davam etdirə bilmir və polimerləşmə sür'əti kəskin azalır. Allil birləşmələri üçün xarakter olan bu xüsusiyyət belə bir təcrübi faktla təsdiq olunur ki, deyteriumlu allilasetat $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CD}_2-\text{OCOCH}_3$ adi allilasetata $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OCOCH}_3$ nisbətən 1,9-2,9 dəfə böyük sür'ətlə polimerləşir.

Əgər ötürülmə reaksiyaları polimerləşmə sür'ətinin kəskin azalmasına yaxud reaksiyanın tamamilə dayanmasına səbəb olursa, onda ötürücü maddələr polimerləşmə inhibitorları adlanırlar: xinonlar,

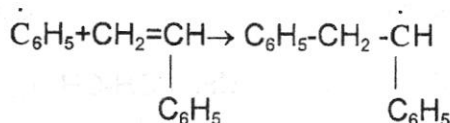
aromatik aminlər və nitrobirləşmələr, fenollar, bir çox metalların (Cu, Zn, Fe, Rb) üzvi duzları, davamlı sərbəst radikallar və s. tipik inhibitorlardır. İnhibitorların təsir mexanizmi müəkkəbdir və bir çox hallarda tam aydınlaşdırılmamışdır. Məsələn, xinsonun inhibitor kimi təsiri aşağıdakı sxemdə verilən reaksiyaların getmə imkanları ilə müəyyən olunur.



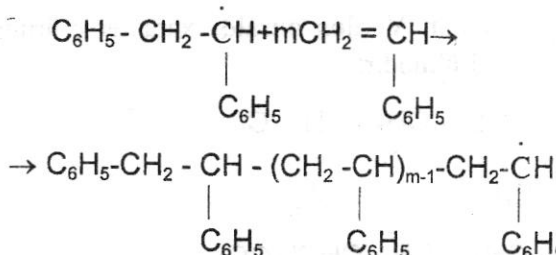
Alınan yeni radikallar qoşulma hesabına stabilləşdiyinə görə davamlıdırlar və aktiv mərkəz rolunu oynaya bilmirlər. İnhibitor kimi hidroxinondan istifadə edildikdə onun əvvəlcə oksigenlə xinə oksidləşdiyi güman edilir. Polimerləşmənin gedişini tamamilə saxlayan tipik inhibitorlardan fərqli olaraq bəzi ötürücü agentlər reaksiyanın sürətini nəzərə cəpacaq dərəcədə azadırlar. Belə maddələrə yavaşdıclar deyilir. Məsələn, stiolun termiki polimerləşməsi 0,2-0,5% nitrobenzol iştirakilə xeyli dərəcədə yavaş sürətlə gedir. Qeyd etmək lazımdır ki, yavaşdıclarla inhibitorlar arasında kəskin sərhəd yoxdur, beləki, bir halda inigibitor olan maddə başqa halda yavaşdııcı ola bilər. Məsələn, yod metilmetakrilatın polimerləşməsini tam saxladığı halda, stiolun polimerləşməsini yalnız zəiflədir.

Yuxarıda deyildiyi kimi, ötürülmə reaksiyalarının kinetik zənciri qırmadığı hallarda alınan polimerin orta molekul kütləsi aşağı olur. Bu, ötürülmə reaksiyaları vasitəsilə orta molekul kütləsini tənzim etməyə imkan verir. Bu məqsədlə istifadə olunan ötürücü maddələr tənzimedicilər adlanırlar. Tənzimedicilər kimi karbon-4-xlorid, heksaxlor-etan, merkaptanlar, tioqlikol turşusu və s. istifadə edilir.

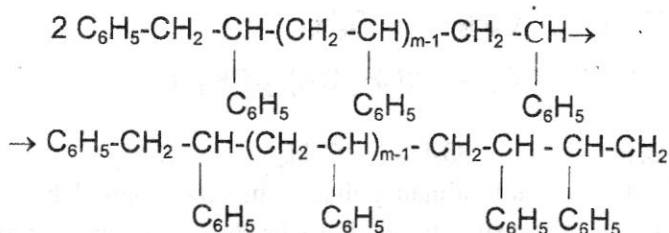
Radikal polimerləşmədə mümkün olan əsas elementar reaksiyaların necə baş verdiyini konkret olaraq stiolun benzoil peroksid iştirakilə karbon-4-xloriddə polimerləşməsi misalında nəzərdən keçirək. 70-80°C-də benzoil-peroksid parçalanaraq fenil radikalını əmələ gətirir. Bu radikalın stiolla birləşməsindən ilkin aktiv mərkəzlər yaranır:

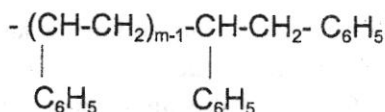


Zəncirin uzanması stiol molekulalarının ardıcıl birləşməsi yolu ilə baş verir:

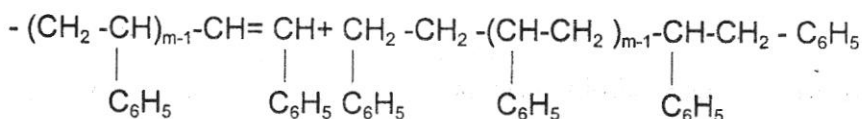
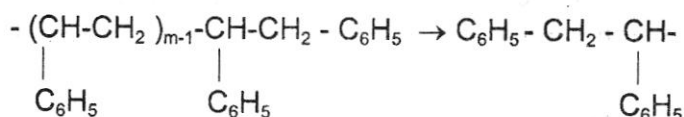
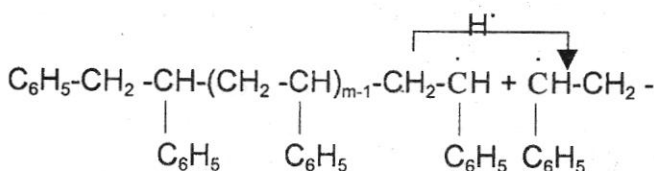


Zəncirin qırılması makroradikalların rekombinasiyası

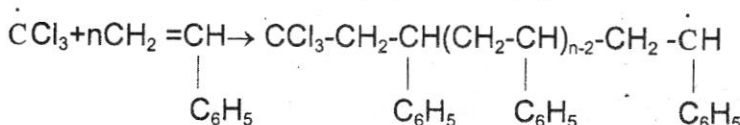
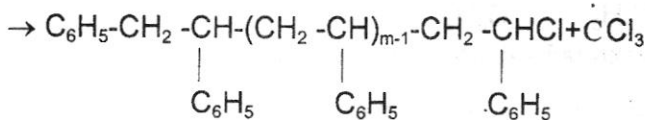
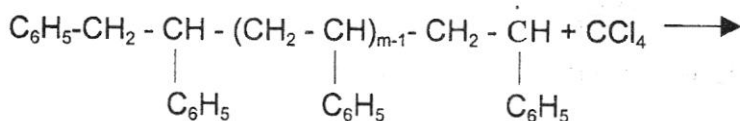




yaxud disproporsionallaşması yolu ilə baş verir:



Sonuncu hâlde qırılma reaksiyası makromolekulda doymamış rabitənin əmələ gəlməsilə müşayiət olunur. Verilən misalda xarakter ötürülmə reaksiyası həllediciyə görə ötürülmədir:



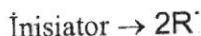
Aydın ki, bu halda alınan polistirolun orta molekulyar kütləsi daha zəif ötürücülük xassəsinə malik həlledicidə (məsələn, benzol) olduğundan aşağı olacaqdır.

3.1.2.1. Radikal polimerləşmənin kinetikasi

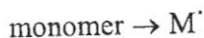
Radikal polimerləşmədə sür'ət və orta polimerləşmə dərəcəsi düsturlarını çıxarmaq üçün polimerləşmə zamanı mümkün olan elementar mərhələləri nəzərə alan kinetik sxem tərtib etmək lazımdır. Tipik hallar üçün kinetik sxem aşağıdakı kimi verilə bilər.

1. Həyəcanlanma

a) inisiator iştirak etdikdə



b) inisiator iştirak etmədikdə

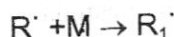


Uyğun hallar üçün həyəcanlanma sür'əti

$$V_h = k_h[J] \text{ və } V_h = k_h[M]$$

ifadələri ilə müəyyən olunur.

2. Uzanma. Bu mərhələ monomer molekullarının aktiv mərkəzə ardıcıl birləşmə aktlarından ibarətdir:



.....



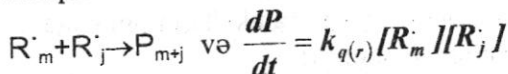
Uzanma sür'əti ümumi halda

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_u^{(n)} [R_n^\cdot] [M]$$

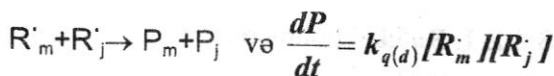
şəklində verilə bilər.

3. Qırılma

a) müxtəlif uzunluqda radikalların rekombinasiyası

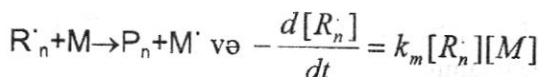


b) disproporsionallaşma

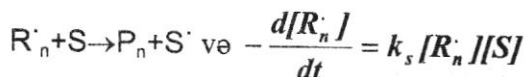


4. Ötürülmə reaksiyaları

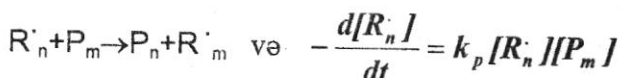
a) monomərə görə



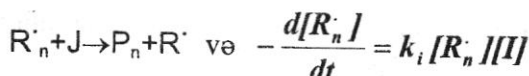
b) həllediciyə görə



c) polimerə görə



d) inisiatora görə



Alınan yeni radikallar uzanma mərhələsində iştirak edirlər. Verilən sxem əsasında radikal polimerləşmənin kinetik analizini aparmaq üçün aşağıdakı sadələşdirici təkliflər qəbul edilir.

1. Polimerləşmə reaksiyası kinetik oblastda gedir, yə'ni, həm ümumi sür'ət, həm də elementar mərhələlərin sür'ətləri yalnız hissəciklərin kimyəvi qarşılıqlı təsiri ilə müəyyən olunur. Bu tələb yalnız reaksiyanın başlanğıcında, kiçik çevrilmə dərəcələrində ödənilir. Çevrilmə dərəcəsi artdıqca mühitin özlülüyü artır və reaksiyanın sürəti yalnız hissəciklərin kimyəvi qarşılıqlı təsirlə deyil, həm də onların diffuziya sürətləri ilə müəyyən olunur. Ona görə də irəlidə alacağımız kinetik asılılıqlar aşağı çevrilmə dərəcələrində daha düzgün nəticələr verir.

2. Aktiv mərkəzlərin qatılığına görə sistemdə stasionar tarazlıq halı yaranır; bu o deməkdir ki, radikalların əmələgəlmə sür'əti onların məhv olma sür'ətinə bərabərdir:

$$V_h = V_q$$

Həzərdə tutmaq lazımdır ki, radikalların qatılığı reaksiya müddətində müxtəlif səbəblərdən dəyişilə bilər, lakin hər dəfə radikalların yeni qatılığı üçün yuxarıdakı bərabərlik ödənilir. Qatılığın zamana görə dəyişməsilə xarakterizə olunan stasionarlıq "kvazi-stasionar" hal adlanır.

3. Sxemdə verilən $R'_1, R'_2, R'_3, \dots, R'_n$ radikallarının reaksiya qabiliyyətləri onların uzunluğundan asılı olmayıb, eynidir və uzanma reaksiyası yalnız bir k_u sür'ət sabiti ilə xarakterizə olunur.

4. Monomer yalnız uzanma reaksiyasında sərf olunur, yə'ni həyəcanlanma və ötürülmə reaksiyalarında monomerin sərf olunması cüz'idir və reaksiya sür'ətini hesablayarkən onu nəzərə almamaq olar.

5. Ötürülmə nəticəsində alınan yeni radikalların monomeri birləşdirmə sabiti ilkin radikalların monomeri birləşdirmə sabitinə bərabər yaxud ondan böyükdür, yə'ni ötürülmə reaksiyaları aktiv mərkəzlərin reaksiya qabiliyyətinə nəzərə cərpacaq dərəcədə tə'sir göstərmir.

Polimerləşmənin ümumi sür'əti monomerin sərf olunduğu bütün reaksiyaların sür'ətləri ilə müəyyən olunur. Monomer isə uzanan ilkin radikallar, eləcə də monomer, həlledici, polimer makromolekulu və inisiator vasitəsilə ötürülmədə alınan yeni radikallarla uzunma reaksiyalarında sərf olunur. 3-cü və 5-ci təklifləri nəzərə alıb, müxtəlif radikalları R ilə, uzanma sabitlərini isə ümumi k_u ilə işarə edərək

$$-\frac{d[M]}{dt} = V = k_u [R'] [M] \quad (1)$$

yazmaq olar. Bu tənliyə daxil olan aktiv mərkəzlərin qatılığı təcrübi olaraq çətin tə'yin olunan kəmiyyətdir və onu asan tə'yin olunan başqa kəmiyyətlərlə əvəz etmək lazımdır. Bu məqsədlə stasionar tarazlıq halı şərtindən istifadə edilir:

$$V_h = V_q = k_{q(r)} [R'_m] [R'_j] + k_{q(d)} [R'_m] [R'_j]$$

$$V_h = (k_{q(r)} + k_{q(d)}) [R'_m] [R'_j]$$

$k_{q(r)} + k_{q(d)} = k_q$ əvəz edilərək, 3-cü təklif nəzərə alınsa,

$$V_h = k_q [R^*]^2 \quad \text{ve} \quad [R^*] = \frac{V_h^{1/2}}{k_q^{1/2}} \quad (2)$$

Onda

$$V = \frac{k_u}{k_q^{1/2}} [M] V_h^{1/2} \quad (3)$$

Həyəcanlanma inisiator iştirakilə baş verirsə, həyəcanlanma sür'əti inisiatorun qatılığı ($[I]$), effektivliyi (f) və parçalanma sabiti (k_p) ilə müəyyən olunur:

$$V_h = 2fk_p[I] \quad (4)$$

və

$$V = \left(\frac{2k_p f}{k_q} \right)^{1/2} k_u [M][I]^{1/2} \quad (5)$$

Əgər $k_h = 2k_p f$ olduğu nəzərə alınsa

$$V = \frac{k_u k_h^{1/2}}{k_q^{1/2}} [M][I]^{1/2} \quad (6)$$

alınır. İnisiator iştirakilə radikal polimerləşmənin sür'əti inisiatorun qatılığının kvadrat kökü ilə düz mütənəsbdir.

Radikal polimerləşmədə orta polimerləşmə dərəcəsi kinetik zəncirin uzunluğu ilə əlaqədardır. Kinetik zəncirin uzunluğu (ν) bir aktiv mərkəzə birləşən monomer molekullarının orta sayıdır və uzanma ilə qırılma reaksiyalarının sür'ətləri nisbəti ilə müəyyən olunur:

$$\nu = \frac{V_u}{V_q}$$

$V_u = V$ və $V_q = V_h$ olduğu, eləcə də (4) və (5) tənlikləri nəzərə alınsa

$$\nu = \frac{k_u}{(k_p f k_q)^{1/2}} \cdot \frac{[M]}{[I]^{1/2}} \quad (7)$$

və ya

$$v = \frac{k_u}{k_h^{1/2} k_q^{1/2}} \cdot \frac{[M]}{[I]^{1/2}} \quad (8)$$

Orta polimerləşmə dərəcəsi qırılma reaksiyasının xarakterindən asılı olaraq ya kinetik zəncirin uzunluğuna (disproporsionallaşma), ya da onun iki mislinə (rekombinasiya) bərabərdir:

$$\bar{X}_n = \frac{k_u}{(2k_p f k_q)^{1/2}} \cdot \frac{[M]}{[I]^{1/2}} \quad (9)$$

və ya

$$\bar{X}_n = \frac{k_u}{k_h^{1/2} k_q^{1/2}} \cdot \frac{[M]}{[I]^{1/2}} \quad (10)$$

və

$$\bar{X}_n = \frac{2k_u}{(2k_p f k_q)^{1/2}} \cdot \frac{[M]}{[I]^{1/2}} \quad (11)$$

və ya

$$\bar{X}_n = \frac{2k_u}{k_h^{1/2} k_q^{1/2}} \cdot \frac{[M]}{[I]^{1/2}} \quad (12)$$

Radikal polimerləşmədə orta polimerləşmə dərəcəsi inisiatorun qatılığının kvadrat kökü ilə tərs mütənəsbdir.

Orta polimerləşmə dərəcəsinin daha ümumi ifadəsini yazmaq üçün ötürülmə reaksiyalarını nəzərə almaq lazımdır. Ötürülmə reaksiyaları nəticəsində orta molekulyar kütləsi azaldığına görə

$$\bar{X}_n = \frac{V}{V_q + \sum V_\theta}$$

Qırılma reaksiyalarının iki variantı və ötürülmə reaksiyalarından monomer və həllediciyə görə ötürülmənin daha çox xarakter olduğu nəzərə alındıqda

$$\bar{X}_n = \frac{V}{(1/2)V_{q(r)} + V_{q(d)} + V_m + V_s} =$$

$$= \frac{V}{(1/2k_{q(r)} + k_{q(d)})[R^\cdot]^2 + k_m[R^\cdot][M] + k_s[R^\cdot][S]}$$

Radikalların disproporsionallaşma yolu ilə məhv olan hissəsi λ ilə işarə edilse rekombinasiya yolu ilə onların $(1-\lambda)$ hissəsi məhv olar və onda uyğun qırılma sabitləri λk_q və $(1-\lambda)k_q$ qiymətlərini alar. Bu halda

$$\bar{X}_n = \frac{V}{(1/2)(1+\lambda)k_q [R^\cdot]^2 + k_m [R^\cdot][M] + k_s [R^\cdot][S]}$$

(1) tənliyindən

$$[R^\cdot] = \frac{V}{k_u [M]}$$

və

$$\bar{X}_n = \frac{1}{\frac{(1/2)(1+\lambda)k_q V}{k_u^2 [M]^2} + \frac{k_m}{k_u} + \frac{k_s}{k_u} \cdot \frac{[S]}{[M]}}$$

yaxud

$$\frac{1}{\bar{X}_n} = \frac{(1/2)(1+\lambda)k_q}{k_u^2} \cdot \frac{V}{[M]^2} + \frac{k_m}{k_u} + \frac{k_s}{k_u} \cdot \frac{[S]}{[M]} \quad (13)$$

(13) ifadəsi radikal polimerləşmə reaksiyaları üçün daha ümumidir və ondan elementar reaksiyaların sür'ət sabitləri nisbətini təyin etmək üçün istifadə olunur. Bununla əlaqədar iki xüsusi hala baxaq.

1. Həllədiçi vasitəsilə ötürülmə çox cüz'i olduğuna görə nəzərə alınmır ($k_s=0$), onda

$$\frac{1}{\bar{X}_n} = \frac{(1/2)(1+\lambda)k_q}{k_u^2} \cdot \frac{V}{[M]^2} + \frac{k_m}{k_u}$$

Monömerin müxtəlif qatılıqlarında reaksiya sür'ətini hesablayıb, alınan polimerin orta molekul kütləsini təyin etməklə $1/\bar{X}_n = f(V/[M]^2)$ asılılığını qurmaq olar. Bu asılılığı ifadə edən düz xəttin ordinat oxun-

dan ayırdığı parça k_m/k_u bucaq əmsalı isə $1/2(1+\lambda)k_q/k_y^2$ -nin qiymətlərini verəcəkdir.

2. Monomərə görə ötürülmə yoxdur ($k_m=0$) və sadəlik üçün $\lambda=1$. Onda

$$\frac{1}{\bar{X}_n} = \frac{k_q}{k_u^2} \cdot \frac{V}{[M]^2} + \frac{k_s}{k_u} \cdot \frac{[S]}{[M]}$$

V-nin qiymətini (6) ifadəsindən yazsaq

$$\frac{1}{\bar{X}_n} = \frac{k_h^{1/2} k_q^{1/2}}{k_u} \cdot \frac{[I]^{1/2}}{[M]} + \frac{k_s}{k_u} \cdot \frac{[S]}{[M]}$$

Bu ifadənin sağ tərəfindəki birinci toplananın (10) tənliyində sağ tərəfin tərs qiyməti olduğunu görmək çətin deyildir, yə'ni

$$\frac{k_h^{1/2} k_q^{1/2}}{k_u} \cdot \frac{[I]^{1/2}}{[M]} = \frac{1}{(\bar{X}_n)_0}$$

$(\bar{X}_n)_0$ - həlledici olmayan halda orta polimerləşmə dərəcəsidir. Deməli,

$$\frac{1}{\bar{X}_n} = \frac{1}{(\bar{X}_n)_0} + \frac{k_s}{k_u} \cdot \frac{[S]}{[M]}$$

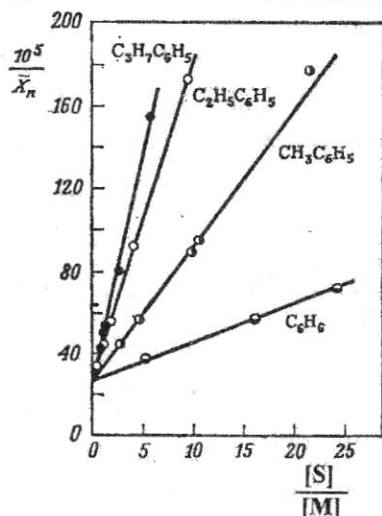
Həlledici və monomerin müxtəlif nisbətlərində alınmış polimerin orta molekul kütləsini təyin etməklə $1/\bar{X}_n$ -in $[S]/[M]$ -dən asılılıq qrafikini quraraq həllediciyə görə ötürülmə əmsalını (k_s/k_u) tapmaq olar.

20-ci şəkildə müxtəlif həlledicilər üçün alınan qrafiklər verilmişdir. Bu düz xəttlərin bucaq əmsalları uyğun həllediciyə görə ötürülmə əmsallarının qiymətlərinə bərabərdir. Göründüyü kimi müxtəlif həlledicilərə uyğun düz xəttlər ordinat oxunu bir nöqtədə kəsirlər və ayrılan parça həlledici olmayan halda orta polimerləşmə dərəcəsinə müəyyən edir.

Radikal polimerləşmənin kinetikasını araşdırarkən elementar mərhələlərin sür'ətləri və sür'ət sabitlərinin təyininə xüsusi diqqət verilməlidir. Qeyd etmək lazımdır ki, ümumi kinetik ifadələrdən (mə

sələn, (13) tənliyi və onun variantları) elementar reaksiyaların sür'ət sabitlərinin yalnız nisbətlerini tə'yin etmək olar. Bu sabitlərin özlərini tə'yin etmək üçün isə xüsusi üsullardan istifadə edilir. Burada, həyəcanlanma sabitini tə'yin etmək üçün daha geniş istifadə olunan qüvvətli ingibitorların tə'siri üsulu və uzanma və qırılma sabitlərinin tə'yinində tətbiq olunan qeyri-stasionar kinetika üsulu şərh edilir.

Əgər polimerləşmə gedən mühitdə radikal akseptoru olan qüvvətli ingibitor varsa, onda əmələ gələn aktiv mərkəzlər, onunla qarşılıqlı tə'sirdə məhv olar və polimerləşmə dayanar. Bu hal ingibitor sərf olunub qurtaranadək davam edəcək və yalnız sonra polimerləşmə başlanacaqdır. Aydın-
dır ki, belə hallarda polimerləşmə reaksiyası induksiya dövrü ilə xarakterizə olunacaqdır. İnduksiya dövrünü (τ) ölçməklə həyəcanlanma sür'ətini və sür'ət sabitini tə'yin etmək olar. İngibitor iştirakilə radikalların məhv olma sür'əti



Şəkil 20. Müxtəlif həlledicilərə görə ötürülmə əmsalının hesablanmasına aid asılıqlar.

$$V_{\text{ing}} = k_{\text{ing}}[R^{\cdot}][\text{In}]$$

[In] - ingibitorun qatılığıdır.

Stasionar halda

$$-\frac{d[R^{\cdot}]}{dt} = V_h - V_{\text{ing}} = 0 \quad \text{və} \quad V_h = V_{\text{ing}}$$

Onda

$$V_h = k_{\text{ing}}[R^{\cdot}][\text{In}]$$

və

$$[R'] = \frac{V_h}{k_{ing} [In]} \quad (14)$$

İngibitorun sərf olunma sür'əti

$$-\frac{d[In]}{dt} = k_{ing} [R'] [In] \quad (15)$$

$[R']$ -in qiymətini (14) ifadəsindən yazaraq $t=0$ və $[In]=[In]_0$ şərti daxilində (15) tənliyi inteqrallansa,

$$[In] = [In]_0 - V_h t$$

alınır. İngibitor sərf olunub qurtarıqda ($t=\tau$)

$$[In]_0 - V_h = 0$$

və

$$V_h = \frac{[In]_0}{\tau} \quad (16)$$

alınır ($[In]_0$ - İngibitorun banlanğıc qatılığıdır).

Deməli, İngibitorun müəyyən qatılıqlarında induksiya dövrünü ölçməklə həyəcanlanma sür'ətini hesablamaq olar. Sonuncunun qiyməti mə'lum olduqda isə $V_h = k_h [I]$ düsturundan k_h tapılır. Bu üsuldən istifadə edildikdə yüksək dərəcədə effektiv İngibitorun seçilməsi çox mühümdür. Bu məqsədlə praktikada dəmir-3-xlorid, yod, 2,2-difenil-1-pikrilhidrazil (DFPH) radikalından (səh. 93) və s. istifadə edilir.

Qeyri-stasionar kinetika əsasında uzanma və qırılma sabitlərinin tə'yini sərbəst radikalların orta yaşama müddətlərinin (τ) tə'yin olunmasına əsaslanır. Aydındır ki, polimerləşmə mühitində radikalın heç bir qarşılıqlı tə'sirə mə'ruz qalmadığı bu zaman müddəti bütün radikallar üçün eyni deyildir və buna görə də onun orta qiyməti haqqında danışmaq olar. Orta yaşama müddəti, stasionar halda radikalların qatılığının onların məhv olma sür'ətinə nisbəti ilə müəyyən olunur.

$$\tau = \frac{[R']_s}{k_q [R']_s^2} = \frac{1}{k_q [R']_s} \quad (17)$$

s - indeksi kəmiyyətin stasionar hala aid olduğunu göstərir.

$V = k_u [R'] [M]$ ifadəsindən $[R']_s$ -in qiymətini yazıldıqda

$$\tau = \frac{k_u}{k_q} \cdot \frac{[M]}{V} \quad (18)$$

alınır. Qeyri-stasionar şəraitdə polimerləşmənin kinetik təhlili τ -ni təyin etməyə imkan verir. Qeyri-stasionarlıq, polimerləşmənin başlanğıcında çox qısa müddət (bəzən, saniyələrlə) ərzində, həyəcanlanmanı ani olaraq kəsdikdə isə reaksiyanın sonunda müşahidə edilir. Həyəcanlanmanın ani olaraq başlanması yaxud kəsilməsi fotokimyəvi və radiasiya təsiri ilə polimerləşmədə mümkün olduğundan qeyri-stasionar kinetikanın tədqiqi polimerləşmənin bu variantları üçün aparılır. Polimerləşmə başlanan kimi aktiv mərkəzlərin qatılığının dəyişməsi

$$-\frac{d[R^{\cdot}]}{dt} = V_h - k_q [R^{\cdot}]^2 \quad (19)$$

tənliyi üzrə baş verir. t zamanda radikalların qatılığını tapmaq üçün (19) ifadəsini integrallamaq lazımdır:

$$\left(\frac{k_q}{V_h}\right)^{1/2} t h^{-1} \frac{[R^{\cdot}]_t}{(V_h/k_q)^{1/2}} = k_q t + \text{const} \quad (20)$$

$[R^{\cdot}]_t$, t - zamanda radikalların qatılığıdır.

Stasionar hal çatdıqda

$$-\frac{d[R^{\cdot}]}{dt} = 0 \quad \text{və} \quad [R^{\cdot}]_s = \left(\frac{V_h}{k_q}\right)^{1/2}$$

$$(20) \text{ tənliyində } \left(\frac{k_q}{V_h}\right)^{1/2} = \frac{1}{[R^{\cdot}]_s} \left(\frac{V_h}{k_q}\right)^{1/2} = [R^{\cdot}]_s$$

əvəzləmələri edib, (17) tənliyindən k_q -nın qiyməti yazıldıqda

$$\frac{1}{[R^{\cdot}]_s} t h^{-1} \frac{[R^{\cdot}]_t}{[R^{\cdot}]_s} = \frac{t}{[R^{\cdot}]_s \tau}$$

alınır. Və yaxud

$$[R^{\cdot}]_t = [R^{\cdot}]_s t h \frac{t}{\tau} \quad (21)$$

Qeyri stasionar halda polimerləşmənin sür'əti

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_u[M][R']_t = k_u[M][R']_s \text{th} \frac{t}{\tau}$$

(17) tənliyindən $[R']_s$ -in qiyməti yazıldıqda

$$-\frac{d[M]}{dt} = \frac{k_u}{k_q} \cdot \frac{[M]}{\tau} \text{th} \frac{t}{\tau}$$

Kiçik çevrilmələrdə monomerin qatılığını sabit qəbul edib (22) ifadəsini integralladıqda:

$$\frac{\Delta M}{[M]} = \frac{k_u}{k_q} \cdot \frac{[M]}{\tau} \ln \text{ch} \frac{t}{\tau} \quad (23)$$

ΔM - monomerin t müddətdə polimerləşən hissəsidir.

$\text{ch} \frac{t}{\tau} = \frac{e^{t/\tau} + e^{-t/\tau}}{2}$ olduğundan $\ln \text{ch} \frac{t}{\tau} = \frac{t}{\tau} - \ln 2$. Onda (23) tənliyi aşağıdakı şəkllə düşür:

$$\frac{\Delta M}{[M]} = \frac{k_u}{k_q} \left(\frac{t}{\tau} - \ln 2 \right) \quad (24)$$

Əgər $\Delta M/[M]$ nisbətini zaman dan asılılığının qrafikini qurub, onun stasionar hal üçün olan düzxətli hissəsini $\Delta M/[M]$ -in sıfır qiymətinə ekstrapolyasiya etdikdə zaman oxundan ayrılan t' parçasına görə τ -nu tapmaq olar:

$$\frac{k_u}{k_q} \left(\frac{t'}{\tau} - \ln 2 \right) = 0$$

$k_u/k_q \neq 0$ olduğundan

$$\frac{t'}{\tau} - \ln 2 = 0 \quad \text{və} \quad \tau = \frac{t'}{\ln 2}$$

Radikalların orta yaşama müddətinə görə (18) düsturundan k_u/k_q nisbəti təyin edilir. Stasionar hal üçün

$$V_h = k_q [R']_s^2$$

bərabərliyində (17) tənliyindən $[R']_s$ -in qiymətini yazdıqda

$$k_q = \frac{1}{V_h \tau^2}$$

alınır. Sonuncudan qırılma sabitini tapıb k_u/k_q nisbətinin qiymətinə görə uzanma sabitini hesablayırlar. Bə'zi monomerlər üçün alınmış nəticələr cədvəldə verilir.

Cədvəl 4

Bə'zi monomerlərin radikal polimerləşməsində uzanma və qırılma sabitlərinin qiymətləri (60°C)

Monomer	$k_u \times 10^{-3}$, l/mol · san	$k_q \times 10^{-7}$, l/mol · san
Stirol	0,145	2,9
Metilmetakrilat	0.705	2,55
Metilakrilat	2,09	0,95
Akrilnitril	1,96	78,2
Vinilasetat	2,30	2,9
Vinilxlorid	12,3	23,0

3.1.2.2. Radikal polimerləşmə sür'ətinə və orta molekul kütləsinə tə'sir edən amillər

Yuxarıda yalnız sadə hallar üçün radikal polimerləşmənin sür'əti və alınan polimerin orta polimerləşmə dərəcəsinin müəyyən olunduğu asılılıqlarla tanış olduq. Lakin real hallarda reaksiyanın xarakteri ona tə'sir edən müxtəlif amillərin tə'sirilə xeyli dərəcədə mürekkəbləşir. Ümumi qanunauyğunluqları bilməklə müxtəlif amillərin hansı istiqamətdə tə'sir etdiyini və bu tə'sirin nəticəsi olaraq reaksiyanın gedişində və nəticələrində müşahidə olunan dəyişiklikləri izah etmək mümkündür. Radikal polimerləşmənin gedişinə tə'sir edən əsas amillər temperatur, monomer və inisiatorun qatılığı və təzyiqdir.

Temperaturun tə'siri. Temperaturun yüksəlməsi radikal polimerləşmənin hər üç elementar reaksiyasının sür'ətini artırır. Bundan əvvəlki mövzuda (6) ifadəsindəki ümumi sür'ət düsturunda olan ele-

mentar reaksiyaların sür'et sabitləri nisbətini k ilə əvəz etmək olar:

$$\frac{k_u k_h^{1/2}}{k_q^{1/2}} = k$$

(6) ifadəsindən görünür ki, həyəcanlanma və uzanma reaksiyaları sür'ətinin artması ümumi sür'əti artırdığı halda, qırılma reaksiyası sür'ətinin artması onu azaldır. Temperaturun artması ilə bu elementar reaksiyalardan hansının sür'ətinin daha çox artdığını müəyyən edək. Ümumi sür'et sabiti k üçün Arrenius tənliyindən:

$$k = A e^{-\frac{E}{RT}} = \frac{A_u e^{-\frac{E_u}{RT}} \cdot A_h^{1/2} e^{-\frac{E_h}{2RT}}}{A_q^{1/2} e^{-\frac{E}{2RT}}} = \frac{A_u \cdot A_h^{1/2}}{A_q^{1/2}} \cdot e^{-\frac{E_u - \frac{E_h}{2} + \frac{E_q}{2}}{RT}}$$

alınır. E , E_u , E_h , E_q - uyğun olaraq, ümumi, uzanma, həyəcanlanma və qırılma reaksiyalarının aktivləşmə enerjiləri, A_u , A_h , A_q isə elementar mərhələlərin eksponensial qarşısındakı sabitləridir. Göründüyü kimi

$$E = E_u + \frac{E_h}{2} - \frac{E_q}{2}$$

Əksər monomerlər üçün $E_u = 29 \text{ kC/mol}$ (7 kkal/mol), $E_q = 12-21 \text{ kC/mol}$ (2,8-5,0 kkal/mol) və benziol peroksidi və azobirləşmələrlə həyəcanlanma halında $E_h = 125 \text{ kC/mol}$ (30 kkal/mol) olduğu nəzərə alınsa, temperaturun artması ilə həyəcanlanma və uzanma reaksiyaları sür'ətlərinin daha çox (aktivləşmə enerjiləri çox olduğuna görə) artdığını, və bunun nəticəsi olaraq ümumi sür'ətin artdığını söyləmək olar. Hesablamalara görə ümumi aktivləşmə enerjisi üçün 84 kC/mol (20 kkal/mol) qiyməti alınır ki, bu da temperaturun 10°C yüksəlməsi ilə reaksiya sür'ətinin 2-3 dəfə artmasına uyğundur.

Temperaturun dəyişməsi ilə orta polimerləşmə dərəcəsinin necə dəyişdiyini izləyək. Orta polimerləşmə dərəcəsinin müəyyən olunduğu (10) və (12) düsturlarına görə (səh. 105)

$$K = \frac{K_u}{K_h^{1/2} K_q^{1/2}}$$

yazmaq olar. Temperaturun orta polimerləşmə dərəcəsinə təsirini bu ifadə əsasında aydınlaşdırmaq lazımdır, çünki orta polimerləşmə dərəcəsi məhz, elementar reaksiya sabitlərinin daxil olduğu bu nisbətə müəyyən olunur. Arrenius tənliyinə əsasən

$$k = \frac{A_u}{A_h^{1/2} A_q^{1/2}} \cdot e^{-\frac{\left(E_u - \frac{E_h}{2} - \frac{E_q}{2}\right)}{RT}}$$

yazmaq olar. Bunu nəzərə aralaq orta polimerləşmə dərəcəsi düsturu aşağıdakı şəkildə yazıla bilər:

$$\bar{X}_n = \frac{A_u}{A_h^{1/2} A_q^{1/2}} \cdot e^{-\frac{E_u - \frac{E_h}{2} - \frac{E_q}{2}}{RT}} \frac{[M]}{[I]^{1/2}}$$

İfadənin loqarifimlənməsindən

$$\ln \bar{X}_n = \ln \left(\frac{A_u}{A_h^{1/2} A_q^{1/2}} \right) + \ln \frac{[M]}{[I]^{1/2}} + \frac{-E_u + \frac{E_h}{2} + \frac{E_q}{2}}{RT}$$

Monomer və inisiator qatılığının, habelə A və E-nin temperaturdan asılı olmadığını qəbul edərək sonuncu ifadəni temperatura görə differensialladıqda alınır.

$$\frac{d \ln \bar{X}_n}{dT} = - \frac{-E_u + \frac{E_h}{2} + \frac{E_q}{2}}{RT^2} = \frac{E_u - \frac{E_h}{2} - \frac{E_q}{2}}{RT^2}$$

$E_u = 29$ kC/mol (7 kkal/mol), $E_h = 125$ kC/mol (30 kkal/mol), $E_q = 21$ kC/mol (5 kkal/mol) qiymətlərini yazdıqda

$$\frac{d \ln \bar{X}_n}{dT} < 0$$

alınır, yə'ni funksiya azalandır. Bu, temperaturun artması ilə orta polimerləşmə dərəcəsinin azalmasını sübut edir.

Fotopolimerləşmədə $E_h = 0$ olduğundan

$$\frac{d \ln \bar{X}_n}{dT} > 0$$

və temperaturun yüksəlməsilə orta polimerləşmə dərəcəsi də artır.

Radikal polimerləşmənin sür'əti və alınan polimerin orta polimerləşmə dərəcəsinin temperaturdan asılılığı haqqında deyilən nəzəri mülahizələr təcrübə ilə təsdiq olunur. Məsələn, benzoil peroksidi iştirakilə stiro 20°C-də bir il müddətində polimerləşərək, molekul kütləsi 550000 olan polimer əmələ gəlir. 120°C-də bu reaksiya 2 saatda qurtarır, lakin alınan polimerin molekul kütləsi 3 dəfədən çox azalır.

İnisiatorun tə'siri. Radikal polimerləşmənin kinetikasi araşdırılarkən müəyyən edildi ki, reaksiyanın sür'əti və orta polimerləşmə dərəcəsi inisiatorun qatılığının kvadrat kökü ilə uyğun olaraq düz və tərs mütənasibdir. Deməli, inisiatorun miqdarının artırılması reaksiyanın sür'ətini artırdığı halda, alınan polimerin orta molekul kütləsini aşağı salır. Bununla bərabər, inisiatorun təbiəti də polimerləşmənin gedisinə müəyyən tə'sir göstərir, beləki, bir monomerin polimerləşməsində müxtəlif inisiatorlar özlerini eyni cür aparmadıqları kimi, ayrı-ayrı inisiatorun müxtəlif monomerlərə münasibəti də eyni deyildir. Məsələn, 1% benziol peroksid iştirakilə butadiyen, stiro və akrilnitrilin polimerləşmə sür'ətləri 1:500:10000 kimi olduğu halda, 1% diazoaminbenzol iştirakilə həmin nisbət 1:3:25-dir. Bu xüsusiyyət, yuxarıda nəzərdən keçirilən "qəfəs effekti" hesabına ilkin radikalların müxtəlif məhvolma sür'ətləri ilə izah edilir.

Monomerin qatılığının tə'siri. Polimerləşmə sür'əti və orta polimerləşmə dərəcəsi düsturlarına müvafiq olaraq, reaksiyanın bu göstəriciləri monomerin qatılığı ilə düz mütənasibdir. Bir çox hallarda monomerin qatılığının azalması ilə polimerləşmə dərəcəsinin kinetik asılılıqlara uyğun olan qiymətdən daha çox aşağı düşməsi həlledici vasitəsilə ötürülmə reaksiyası sür'ətinin artması ilə əlaqədar olur. Ona görə də monomerin qatılığının polimerləşməyə tə'sirini mümkün qədər inert həlledicidə öyrənmək lazımdır.

Təzyiqin tə'siri. Reaksiya sür'ətinin və orta polimerləşmə dərəcəsinin təzyiqdən asılılığı, təzyiqin elementar mərhələlərin sür'ət sa-

bitlərinə tə'sir ilə müəyyən olunur. Ümumiyyətlə, sür'ət sabiti ilə təzyiq arasındakı asılılıq

$$\frac{d \ln k}{dP} = \frac{-\Delta V^*}{RT}$$

şəklində ifadə olunur. ΔV^* - aktiv kompleksin həcmidir. Onun mənfi qiyməti aktiv kompleksin həcmnin başlanğıc maddələrin həcmindən az olması ilə əlaqədardır. Buradan belə nəticə alınır ki, $\Delta V^* < 0$ qiymətlərində təzyiq artdıqca sür'ət sabiti də artır.

Polimerləşmənin ümumi sür'ət sabitinə və orta polimerləşmə dərəcəsini müəyyən edən sabitin qiymətlərinə müvafiq olaraq yuxarıdakı asılılığı

$$\frac{d \ln(k_u k_h^{1/2} / k_q^{1/2})}{dP} = \frac{-\Delta V_v^*}{RT}$$

və

$$\frac{d \ln(k_u / k_h^{1/2} \cdot k_q^{1/2})}{dP} = \frac{-\Delta V_{\bar{x}_n}^*}{RT}$$

şəklində yazmaq olar. Buradan

$$\Delta V_v^* = \frac{\Delta V_h^*}{2} + \Delta V_u^* - \frac{\Delta V_q^*}{2} \text{ və}$$

$$\Delta V_{\bar{x}_n}^* = \Delta V_u^* - \frac{\Delta V_h^*}{2} - \frac{\Delta V_q^*}{2}$$

Əksər monomerlər üçün həm ΔV_v^* ($-15 \div 20 \text{ sm}^3/\text{mol}$), həm də $\Delta V_{\bar{x}_n}^*$ ($-20 \div 25 \text{ sm}^3/\text{mol}$) mənfi olduğundan təzyiqin artması həm reaksiya sür'ətini, həm də polimerləşmə dərəcəsini yüksəldir. Onu da nəzərə almaq lazımdır ki, radikal polimerləşmənin gedişinə təzyiqin tə'siri sonuncunun çox yüksək qiymətlərində (1000-2000 at) özünü biruzə verir. Bu onunla əlaqədardır ki, əksər monomerlərin polimerləşməsi

maye fazada aparılır və mayelərin sıxılma əmsalı çox kiçik olduğundan polimerləşmənin gedişinə yalnız yüksək təzyiqlər nəzərə cərpacaq tə'sir göstərilir.

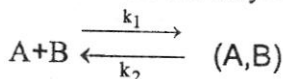
3.1.2.3. Dərin çevrilmələrdə radikal polimerləşmənin bə'zi xüsusiyyətləri

Radikal polimerləşmədə monomerin polimərə çevrilmə dərəcəsi artdıqca reaksiya sür'ətinin və orta polimerləşmə dərəcəsinin müəyyən olduğu kinetik ifadələrin dəqiqliyi və tətbiq olunma imkanları azalır. Bu, çevrilmə dərəcəsinin artması ilə elementar mərhələlərin xarakterində baş verən mürəkkəbləşmələrlə əlaqədardır. Bu mürəkkəbləşmələri şərh etməzdən əvvəl, hələ 30-cu illərdə tədqiqatçıların diqqətini cəlb etmiş "gel effekti" yaxud "Tromsdorf effekti" ilə tanış olaq. Bu hadisənin mahiyyəti ondan ibarətdir ki, bir çox monomerlərin kütlədə və ya qatı məhlullarda polimerləşməsi zamanı müəyyən çevrilmə dərəcəsinə reaksiyanın öz-özünə sür'ətlənməsi baş verir, yəni sür'ətin zamandan asılılığı anomal xarakter daşıyır; həm də öz-özünə sür'ətlənmə molekul kütlənin kəskin artması ilə müşayiət olunur. Öz-özünə sür'ətlənmə və onun baş verdiyi çevrilmə dərəcəsi geniş həddə dəyişir və monomerin təbiətindən, alınan polimerin molekul kütləsindən, polimerləşmənin aparılma şəraitindən asılıdır. Məsələn, 30°C-də metilmetakrilatın polimerləşməsində "gel effekti" 1%, metilakrilatda 15%, stirolda (50°C) isə 50% çevrilmə dərəcəsinə müşahidə edilir.

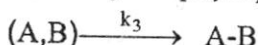
Öz-özünə sür'ətlənməni ilk vaxtlar temperaturun qeyri-bərabər paylanması və yerli qızmaların nəticəsi kimi izah etməyə çalışırdılar. Doğrudan da, əgər polimerləşmə adiabatik şəraitdə aparılsa, reaksiya ekzotermik olduğu üçün sür'ətin artması müşahidə olunmalıdır, lakin bu halda molekul kütləsinin artması deyil, azalması baş verməlidir ki, bu da təcrübə ilə uyğunlaşmırdı. Bundan əlavə, sonralar müəyyən edildi ki, "gel effekti" hətta ən ciddi izotermikliyə riayət edildikdə belə baş verir. İlk dəfə olaraq Norriş və Smit belə bir mülahizə söylədilər

ki, "gel effekti", uzun zəncirlərin alınması ilə mühitin özülülüyünün artması nəticəsində elementar reaksiyaların gedişində baş verən dəyişikliklərlə əlaqədardır. Bu dəyişikliklərin nələrəndən ibarət olduğunu aydınlaşdırmaq üçün, ümumiyyətlə, hissəciklərin kimyəvi qarşılıqlı təsirinə xarakterini nəzərə almaq lazımdır. İki hissəcik arasında baş verən kimyəvi reaksiyaya ən azı iki mərhələdən ibarət proses kimi baxıla bilər:

1. Hissəciklərin yaxınlaşması: bu mərhələ hissəciklərin diffuziyası ilə əlaqədardır və onun sürəti diffuziya sabitindən asılıdır.



2. Hissəciklər arasında kimyəvi qarşılıqlı təsirin baş verməsi



k_1 və k_2 - düzünə və əksinə proseslər üçün diffuziya sabitləri, k_3 - kimyəvi qarşılıqlı təsir sabitidir.

Əgər $k_1 \gg k_3$, onda reaksiyanın sürəti əsasən kimyəvi qarşılıqlı təsirin sürəti ilə müəyyən olunur və reaksiyanın təcrübədə alınan sürət sabiti

$$k_{\text{eff}} = \frac{k_1 k_3}{k_2}$$

şəklində müəyyən olunur. Bu hal özülülüyü çox az olan mayelərdə gedən reaksiyalar üçün xarakterdir. Əgər $k_1 \ll k_3$, onda reaksiyanın sürəti hissəciklərin diffuziya sürəti ilə müəyyən olunur və

$$k_{\text{eff}} = k_1$$

Ümumi halda, diffuziya və kimyəvi qarşılıqlı təsir sabitləri müqayisə olunan qiymətlərə malikdirsə, onda

$$k_{\text{eff}} = \frac{k_1 k_3}{k_2 + k_3}$$

Polimerləşmə zamanı uzun zəncirlərin aktiv ucları iri həcmli hissəciyin çox cüz'i hissəsini təşkil edir və belə hissəciklər arasında kimyəvi qarşılıqlı təsirin baş verməsi üçün onların yaxınlaşması kifayət deyildir. Bunun üçün hissəciyin nizamlanması və aktiv ucların

yaxınlaşması lazımdır. Belə nizamlanmanın özü də mühitin özlülü-yündən asılı olmalıdır. Diffuziya sür'əti sabitinin (k_1) mühitin özlü-lüyündən asılılığını öyrənməklə, özlülüynün hansı qiymətlərində ele-mentar reaksiyaların diffuziya ilə müəyyən olunduğunu söyləmək olar. Belə nəzəri hesablamalardan birinin modeli Smoluxovski tərəfindən təklif edilmişdir. Bu sxemə görə

$$k_1 = 4\pi R_{AB}(D_A + D_B)$$

R_{AB} - toqquşma anında hissəciklərin mərkəzləri arasındakı məsafə, D_A , D_B - hissəciklərin diffuziya əmsallarıdır. Diffuziya əmsalının özlülük əmsalından (η) asılılığı Eynşteyn-Stoks düsturu ilə müəyyən olunur:

$$D_A = \frac{kT}{B\pi\eta R_A} ; D_B = \frac{kT}{B\pi\eta R_B}$$

k - Bolsman sabiti, B - sferik hissəciklər üçün 6-ya bərabər olan sabit, R_A , R_B - hissəciklərin radiusudur. Diffuziya əmsallarının qiymətini yazıb, radiusları onlarla mütənasib olan zəncirin uzunluqlarının kvad-rat kökü ilə əvəz etsək, alırıq,

$$k_1 = \frac{4kT}{B\eta} \left\{ 2 + \left(\frac{N_A}{N_B} \right)^{1/2} + \left(\frac{N_B}{N_A} \right)^{1/2} \right\}$$

Sonuncu ifadədən görünür ki, hissəciyin diffuziya sür'ət sabiti mühitin özlülüynü ilə tərs mütənasib olub, zəncirin uzunluğundan nis-bətən az asılıdır. Əgər hissəciklərin ölçüləri eynidirsə

$$k_1 = \frac{8RT}{3000\eta}$$

Otaq temperaturunda (293°K) əksər monomerlərin özlülüynü 0,005 pz tərtibindədir, onda

$$k_1 = \frac{8 \cdot 8,31 \cdot 10^7 \cdot 293}{3000 \cdot 0,005} = 1,3 \cdot 10^{10} \text{ l/mol} \cdot \text{san}$$

Deməli, diffuziya sabitinin 10^{10} l/mol·san tərtibində olduğu hallarda reaksiyanın sür'əti diffuziya ilə müəyyən olunur. Aydınır ki, $k_{\text{eff}} < 10^8 - 10^7$ l/mol·san. olduqda diffuziya reaksiya sür'ətinə təsir etmir. Monomerin polimerə çevrilməsi zamanı mühitin özlülüyü kəskin artır, və bu, k_1 -in azalmasına, deməli, diffuziyanın polimerləşmə sür'ətinə nəzərə çarpacaq təsirinin meydana çıxmasına səbəb olur. İndi isə özlülüyün artmasının polimerləşmənin elementar reaksiyalarına təsiri üzərində dayanacaq. Elementar reaksiyaların sür'ət sabitlərinin təyini üsulları işlənib hazırlandıqdan sonra özlülüyün polimerləşmənin ayrı-ayrı mərhələlərinə təsiri daha dəqiq elmi nəticələr əsasında izah olunmağa başladı. Çoxlu sayda aparılan tədqiqatlar göstərdi ki, çevirmə dərəcəsinin artması ilə qırılma reaksiyasının sür'ət sabiti azalır. Məsələn, vinilasetatın polimerləşməsi zamanı 4% çevirmə dərəcəsində $k_q = 240 \cdot 10^5$ l/mol·san isə, 23% çevirmə dərəcəsində $k_q = 126 \cdot 10^5$, 65% çevirmə dərəcəsində $k_q = 1,15 \cdot 10^5$ l/mol·san-dir. Qırılma sabitinin azalması sərbəst radikalların yaşama müddətlərinin artmasına səbəb olur. Metilmetakrilatın 22,5°C-də polimerləşməsi zamanı orta yaşama müddətinin (τ) konversiyadan asılılığı aşağıdakı kimidir:

$\alpha, \%$	0	10	30	50	60	80
$\tau, \text{san.}$	0,89	1,14	5,0	9,4	26,7	216

Radikalların yaşama müddətləri artdığına görə mühitdə onların qatılığı artır, bu isə polimerləşmənin öz-özünə sür'ətlənməsi ilə nəticələnir. Alınan nəticələr uzanma mərhələsinin çevirmə dərəcəsindən praktiki olaraq asılı olmadığını sübut edir. Məsələn, vinilasetatın 25°C-də polimerləşməsi üçün 4% çevirmə dərəcəsində $k_u = 0,86 \cdot 10^3$, 23% çevirmə dərəcəsində $k_u = 0,99 \cdot 10^3$ və 46% çevirmə dərəcəsində $k_u = 1,07 \cdot 10^3$ l/mol·san-dir. Bu nəticə nəzəri hesablamalara uyğundur; bir qayda olaraq uzanma sabiti $\sim 10^3$ l/mol·san. Tərtibində olur və özlülüyün artması ilə diffuziya sabitinin (k_1) azalması zamanı sonuncunun qiyməti həmişə 10^3 -dən böyük olur, başqa sözlə, $k_u \ll k_1$ və uzanma reaksiyası yalnız kimyəvi qarşılıqlı təsirlə müəyyən olunur.

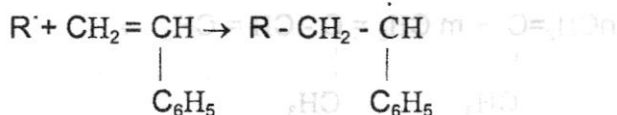
İnisiyatorun parçalanması monomolekulyar reaksiya olduğundan onun sür'et sabiti özülülükdən asılı deyildir. Lakin həyəcanlanmada o radikallar iştirak edirlər ki, onlar "qəfəs effektini" dəf etmiş olsunlar; bu işə alınmış radikalların diffuziya sür'etindən asılıdır: özülülük artdıqca radikalların "qəfəsdən" çıxması çətinləşir və inisiyatorun effektivliyi azalır. Deməli, monomerii polimərə çevrilmə dərəcəsi artdıqca həyəcanlanma mərhələsinin sür'əti azalır. Stiolun fotopolimerləşməsi zamanı azobisizoyağ turşusunun dinitrilinin effektivliyinin mühitin özülülüyündən asılı olaraq dəyişməsi aşağıdakı kimidir:

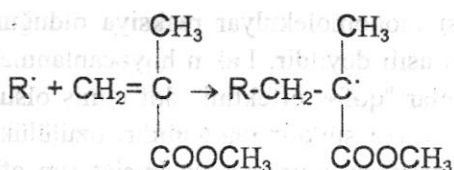
η , spz	0,78	12,6	19,2	43,5	105,9
f,	0,51	0,42	0,4	0,36	0,31

Nəticələri ümumiləşdirərək demək olar ki, dərin çevrilmələrdə radikal polimerləşmənin spesifik xüsusiyyətləri özülülüyn artması nəticəsində polimerləşmənin kinetik parametrlərinin (k_q , k_u , k_h , f, $[R']$) dəyişməsi ilə əlaqədar olur.

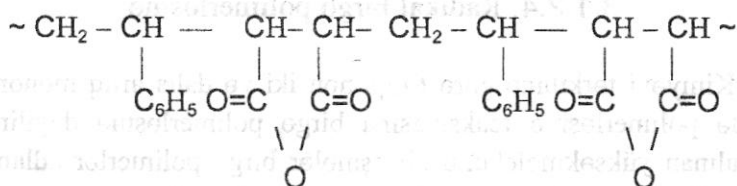
3.1.2.4. Radikal birgə polimerləşmə

Kimyəvi tərkibinə görə fərqlənən iki və daha artıq monomerin birlikdə polimerləşmə reaksiyasına birgə polimerləşmə deyilir. Bu yolla alınan yüksəkmolekullu birləşmələr birgə polimerlər adlanırlar. Homopolimerləşmədən fərqli olaraq birgə polimerləşmə zamanı reaksiyada iştirak edən monomerlərin sayından və quruluşundan asılı olaraq müxtəlif sonluqlu radikallar əmələ gəlir və onlar zənciri müxtəlif sür'ətlə uzadırlar. Məsələn, stiolla metilmetakrilatın birgə polimerləşməsi zamanı zəncirin sonunda həm stiol, həm də metilmetakrilat zvenosu olan radikallar əmələ gəlir:

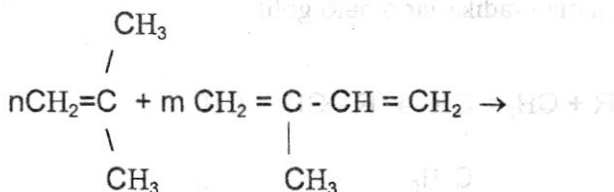


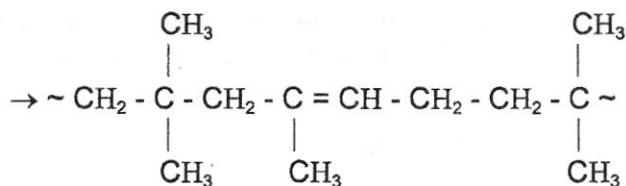


burada R' uzanmaqda olan makroradikaldır. Aydınır ki, belə müxtəlif sonluqlu radikalların reaksiya qabiliyyətləri eyni olmur. Bu isə tərkibinə görə bir-birindən fərqlənən makromolekulların əmələ gəlməsinə səbəb olur. Birgə polimerləşmə nəticəsində alınan polimerlərin əksəriyyəti qeyri müntəzəm quruluşlu olur, yəni makromolekul zəncirində müxtəlif zvenoların yerləşmə ardıcılığı ixtiyari olub, nizamsızdır və zəncirin təkrar olunan quruluşca eyni hissələri yoxdur. Lakin bir çox sistemlərdə (məsələn, stiro-l-malein anhidridi, allil-fenilefiri – malein anhidridi) düzgün növbələnmiş müntəzəm quruluşlu birgə polimerlər alınır. Belə birgə polimerlərin makromolekullarında müxtəlif tərkibli zvenolar bir-birilə ciddi ardıcılıqla birləşirlər:

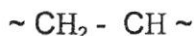
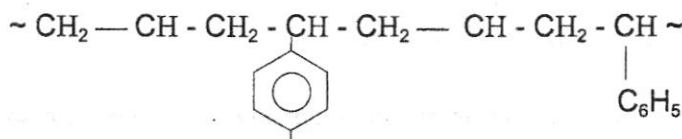
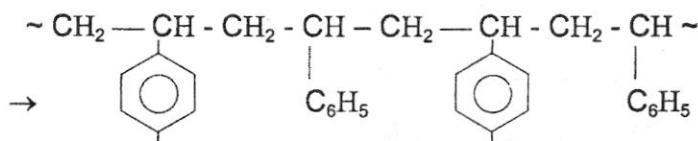
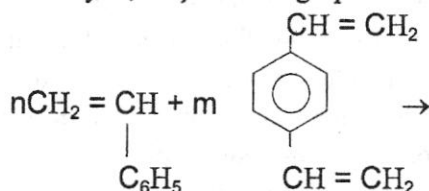


Birgə polimerləşmə reaksiyası yüksəkmolekullu birləşmələrin xassələrini lazımi istiqamətdə dəyişməyə imkan verir. Məsələn, izobutilenin az miqdar (1-5%) izoprenlə birgə polimerləşməsi nəticəsində xassələrinə görə polizobutiləndən fərqlənən butilkauçuk alınır:



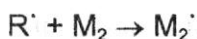
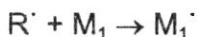


yaxud stiolun az miqdar divinilbenzolla birgə polimerləşməsindən həll olmayan, torşəkilli birgə polimer əmələ gəlir.

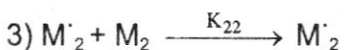
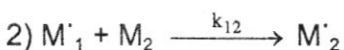
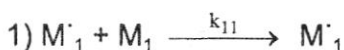


Birgə polimerləşmə reaksiyaları vasitəsilə homopolimerləşməyə daxil olmayan bir çox monomerlər əsasında polimerlər almaq mümkün olur. Məsələn, ayrılıqda polimerləşməyən malein anhidridi stiol-la, vinilasetatla çox asanlıqla birgə polimerləşir. Monomerlərin sayı artdıqca birgə polimerləşmənin xarakteri daha çox müəkkəbləşir və onun tədqiqi çətinləşir. Bunun nəticəsidir ki, yalnız iki müxtəlif monomerin iştirak etdiyi binar birgə polimerləşmə reaksiyaları daha ətraflı öyrənilmişdir. Binar sistemlər üçün birgə polimerləşmə reaksiyasının ümumi qanunauyğunluqları ilə tanış olaq.

Fərz edək M_1 və M_2 monomeri birgə polimerləşmə reaksiyasına daxil olur. Aydındır ki, bu monomer molekullarının inisiyatorun parçalanmasından alınan radikalla qarşılıqlı tə'sirindən iki tip radikal alınacaqdır:



$M_1^{\cdot}$ - uzunluğundan asılı olmayaraq sonunda M_1 zvenosunun, $M_2^{\cdot}$ isə M_2 zvenosunun olduğu radikaldır. Bu radikallardan hər biri həm birinci, həm də ikinci monomer molekulu ilə birləşə bilər. Belə elementar birləşmə reaksiyaları biri-birindən fərqli sür'ət sabitləri ilə xarakterizə olunmalıdır. Başqa sözlə, iki müxtəlif tipli radikallarla, sür'ət sabitlərinə görə fərqlənən zəncirin dörd uzanma reaksiyası mövcud olmalıdır:



Bu elementar reaksiyalar əsasında ayrı-ayrı monomerlərin sərf olunma sür'əti

$$-\frac{d[M_1]}{dt} = k_{11}[M_1][M_1^{\cdot}] + k_{21}[M_2][M_1^{\cdot}]$$

$$-\frac{d[M_2]}{dt} = k_{22}[M_2][M_2^{\cdot}] + k_{12}[M_1][M_2^{\cdot}]$$

ifadələri ilə müəyyən olunur. Monomerlərin həyəcanlanma mərhələsindəki cüz'i iştirakı nəzərə alınmır. Alınan ifadələri tərəf-tərəfə böldükdə

$$-\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{k_{11}[M_1][M_1^{\cdot}] + k_{21}[M_2][M_1^{\cdot}]}{k_{22}[M_2][M_2^{\cdot}] + k_{12}[M_1][M_2^{\cdot}]} \quad (1)$$

Yuxarıda yazılan 2-ci və 4-cü reaksiyalar ardıcıl olaraq bir-birini sür'ətləndirdiklərindən onların sür'ətləri arasında dinamik tarazlıq yaranır, yə'ni,

$$k_{12}[M_1][M_2] = k_{21}[M_2][M_1]$$

Buradan

$$[M_2] = \frac{k_{12}[M_1][M_2]}{k_{21}[M_1]} \quad (2)$$

(1) ifadəsində $k_{21}[M_2][M_1]$ əvəzinə $k_{12}[M_1][M_2]$ yazıb, (2) bərabərliyindən $[M_2]$ -nin qiymətini yerinə qoyduqdan sonra, sağ tərəfin sürət və məxrəcini $[M_1]/k_{12}$ kəsrinə vurub ixtisar etdikdə alınır:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \frac{k_{11}/k_{12}[M_1] + [M_2]}{k_{22}/k_{21}[M_2] + [M_1]}$$

$$\frac{k_{11}}{k_{12}} = r_1 \text{ və } \frac{k_{22}}{k_{21}} = r_2 \text{ əvəzləmələrini qəbul edərək ifadəni}$$

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \frac{r_1[M_1] + [M_2]}{r_2[M_2] + [M_1]} \quad (3)$$

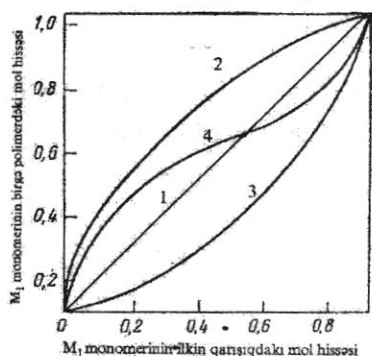
şəkildə yazmaq olar.

Mayo və Luis tərəfindən çıxarılmış bu ifadə birgə polimerləşmənin differensial tənliyi adlanır. $d[M_1]$ və $d[M_2]$, dt zaman müddətində monomerlərin reaksiyaya daxil olan miqdarı olduğundan, onların nisbəti həmin müddətdə əmələ gələn sonsuz kiçik miqdar birgə polimerin differensial monomer tərkibini müəyyən edir. Ona görə də alınan tənlik reaksiyanın sür'ətini deyil, verilən anda differensial monomer tərkibin, monomerlərin başlanğıc qarışıqdakı mol nisbətindən asılılığını ifadə edir. r_1 və r_2 kəmiyyətləri birgə polimerləşmə sabitləri, yaxud monomerlərin nisbi aktivliyi adlanırlar. Onlar hər bir radikalın "öz" monomeri ilə birləşmə reaksiyası sabitinin "özgə" monomerlə bir-

ləşmə reaksiyası sabitinə olan nisbətini ifadə edirlər. Ona görə də r_1 və r_2 sabitlərinin qiymətlərinə görə birgə polimerin tərkibi haqqında fikir yürütmək olar. Beləki, birgə polimer tərkibinin başlanğıc monomer qarışığının tərkibindən asılılığını ifadə edən əyrilərin vəziyyəti birgə polimerləşmə sabitlərinin qiymətləri ilə müəyyən olunur (şəkil 21). Bununla əlaqədar bir neçə halı nəzərdən keçirək

1) $r_1=r_2=1$ yə'ni $k_{11}=k_{12}$ və $k_{21}=k_{22}$

Hər iki radikal M_1 və M_2 monomerlərini eyni dərəcədə birləşdirir.



Şəkil 21. Birgə polimer
tərkibinin monomer qarışığı
tərkibindən asılılığı.

Bu halda monomerlərin bütün nisbətlərində birgə polimerin tərkibi monomer qarışığının tərkibi ilə eynidir, həm də M_1 və M_2 zvenolarının makromolekul zəncirində yerləşmə ardıcılığı təsadüfi, statistik xarakter daşıyır (şəkilə 1 düz xətti). Nisbətən nadir hallarda rast gəlinən bu hal azeotrop hal adlanır (distillə olunan qarışıqla distillatın tərkibinin eyni olduğu azeotrop qarışıqlara oxşar olaraq).

2) $r_1 > 1, r_2 < 1$ yə'ni $k_{11} > k_{12}$ və $k_{22} < k_{21}$

Bu o deməkdir ki, həm M_1' , həm də M_2' radikalları M_1 monomeri ilə daha asan birləşir. Aydındır ki, bu halda birgə polimerləşmənin gedişində makromolekullar M_1 monomeri ilə daha çox zənginləşəcəklər və başlanğıc qarışıqda monomerlərin bütün ixtiyari nisbətlərində M_1 -in miqdarı birgə polimerdə daha çox olacaqdır (2-ci əyri). Əgər $r_1 \gg 1$ olsa, onda M_1 monomerinin homopolimerləşməsi baş verər və yalnız $M_2:M_1$ nisbətinin böyük qiymətində ikinci monomer birgə polimer zəncirinə daxil olar.

3) $r_1 < 1, r_2 > 1$ yə'ni $k_{11} < k_{12}$ və $k_{22} > k_{21}$

Radikalların hər ikisi ikinci monomer molekullarını daha asan birləşdirirlər. Deməli, başlanğıc monomer qarışığının bütün nisbətlerinde birgə polimer ikinci monomerlə daha zəngin olacaqdır (3-cü əyri).

$$4) r_1 < 1, r_2 < 1 \text{ yə'ni } k_{11} < k_{12} \text{ və } k_{22} < k_{21}$$

Bu halda monomerlərin hər ikisi birgə polimerləşməyə daha çox meyllidirlər, başqa sözlə hər bir radikal "özgə" monomeri daha asan birləşdirir. Sabitlərin bu qiymətləri monomerlərin birgə polimer zəncirində nizamlı növbələnməsini güman etməyə əsas verir, həm də, sabitlərin mütləq qiymətləri azaldıqca növbələnmə daha yüksək dərəcədə olur. Adətən $r_1 \cdot r_2$ hasili düzgün növbələnmənin göstəricisi kimi qəbul edilir. Bu hasil sıfıra yaxınlaşdıqca monomerlərin zəncirdə növbələnməsi daha düzgün olur. $r_1 = 0, r_2 = 0$ ideal növbələnməmiş birgə polimer alınmasını təmin edir. $r_1 < 1$ və $r_2 < 1$ halına uyğun əyri azeotrop xətti ilə kəsişir (4-cü əyri). Kəsişmə nöqtəsinə qədər birgə polimer birinci, kəsişmə nöqtəsindən sonra ikinci monomerlə daha zəngin olur. Kəsişmə nöqtəsinə müvafiq başlanğıc nisbətdə alınan birgə polimerin tərkibi monomer qarışığının tərkibi ilə eyni olur. Əgər $r_1 = r_2 < 1$ olarsa, onda kəsişmə nöqtəsi ekvimolekulyar nisbətə uyğun olur.

$$5) r_1 > 1, r_2 > 1 \text{ yə'ni } k_{11} > k_{12} \text{ və } k_{22} > k_{21}$$

Bu halda hər bir monomerin ayrılıqda homopolimerləşməsi üstünlük təşkil edir. Verilən şərt daxilində r_1 və r_2 bir-birindən nisbətən az fərqlənirsə onda ayrı-ayrı monomer zəncirləri bloklarından ibarət blok-birgə polimer əmələ gəlir. Əgər r_1 və r_2 sabitləri arasındakı fərq çox böyükdürsə, onda reaksiya nəticəsində birgə polimer deyil, monomerlərin homopolimerlərinin qarışığı alınır.

Nisbətən aşağı çevrilmə dərəcələri (5%-ə qədər) üçün birgə polimerin differensial tərkibini onun inteqral tərkibi ilə əvəz etmək olar. Onda birgə polimerləşmə tənliyini

$$\frac{[M_1]_p}{[M_2]_p} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \frac{r_1[M_1] + [M_2]}{r_2[M_2] + [M_1]} \quad (4)$$

şəklində yazmaq olar. Burada $[M_1]_p$ və $[M_2]_p$ - monomerlərin birgə polimer tərkibindəki miqdarlarıdır. (4) tənliyindən görünür ki, M_1 və

M_2 zvenolarının birgə polimer tərkibindəki nisbəti, başlanğıc monomer qarışığındakı nisbətindən fərqlənir, və yalnız

$$\frac{r_1[M_1] + [M_2]}{r_2[M_2] + [M_1]} = 1 \quad (5)$$

halında birgə polimer tərkibi monomer qarışığı tərkibi ilə eyni olur. (5) ifadəsindən

$$\frac{[M_1]}{[M_2]} = \frac{r_2 - 1}{r_1 - 1} \quad (6)$$

alınır. Bu bərabərlik azeotropluq şərtini müəyyən edir. Monomer qarışığının bu şərti ödəyən tərkibində birgə polimerin tərkibi reaksiyanın gedişində dəyişməyib başlanğıc qarışığın tərkibi ilə eyni olacaqdır. Monomerlərin nisbətinin $(r_2-1)/(r_1-1)$ -dən fərqli olduğu hallarda birgə polimerin tərkibi reaksiyanın gedişində fasiləsiz olaraq dəyişəcəkdir. Beləliklə ayrı-ayrı makromolekullar yalnız polimerləşmə dərəcəsinə görə deyil, həm də monomer tərkibinə görə bir-birindən fərqlənəcəklər. Deməli, alınan birgə polimer monomer tərkibinə görə qeyri-həmcins olan makromolekullar qarışığından ibarət olacaqdır. Bu işə birgə polimerlərin fiziki-mexaniki xassələrinə təsir etməlidir. Arzu olunmaz hal hesab edilən bu cür qeyri-həmcinslilik iki yolla minimuma endirilə bilər: 1) reaksiya qarışığına fasiləsiz olaraq daha sürətlə sərf olunan monomerin əlavə edilməsilə $[M_1]/[M_2]$ nisbətinin sabit saxlanılması; 2) tələb olunan tərkibdə birgə polimer alınmasını təmin edən monomerlər nisbətinin hesablanması: sonuncu halda (4) tənliyi $[M_1]/[M_2]$ nisbətinə görə həll edilir

$$\frac{[M_1]}{[M_2]} = \frac{1}{2r_1} \left\{ \left(\frac{[M_1]_p}{[M_2]_p} - 1 \right) + \left[\left(\frac{[M_1]_p}{[M_2]_p} - 1 \right)^2 + 4r_1r_2 \cdot \frac{[M_1]_p}{[M_2]_p} \right]^{1/2} \right\}$$

və alınan nisbətə götürülmüş monomer qarışığının polimerləşməsi nəticəsində tələb olunan tərkibdə makromolekullar əmələ gəlir.

Birgə polimerin quruluşu və eləcə də xassələri, yalnız monomerlərin ondakı nisbi miqdarları ilə deyil, həm də müxtəlif monomer

yən olunur. Monomerlərin birgə polimer zəncirində yerləşmə ardıcılığını aşağıdakı mülahizələri nəzərə almaqla miqdarı olaraq xarakterizə etmək olar. M_2 zvenosundan sonra gələn M_1 zvenosunun yenədə M_1 molekulunu birləşdirmə ehtimalı α_{11} , M_1 radikalının M_1 monomeri ilə birləşmə reaksiyası sür'ətinin, həmin radikalın hər iki monomeri birləşdirməsi reaksiyaları sür'ətlərinin cəminə olan nisbətində bərabərdir:

$$\alpha_{11} = \frac{k_{11}[M_1][M_1]}{k_{11}[M_1][M_1] + k_{12}[M_1][M_2]}$$

Bu kəsrin surət və məxrəcini $k_{11}[M_1][M_2]$ -ə böldükdə

$$\alpha_{11} = \frac{1}{1 + \frac{k_{12}}{k_{11}} \cdot \frac{[M_2]}{[M_1]}} = \frac{1}{1 + \frac{1}{r_1} \cdot \frac{[M_2]}{[M_1]}}$$

alınır. M_1 radikalının M_2 monomerini birləşdirmə ehtimalı isə

$$\alpha_{12} = 1 - \alpha_{11} = \frac{1}{r_1 \cdot \frac{[M_1]}{[M_2]} + 1}$$

olar. n sayda M_1 zvenosundan ibarət makromolekul fraqmentinin əmələ gəlməsi üçün $n-1$ dəfə M_1 , bir dəfə isə M_2 monomeri birləşməlidir. Bu cür ardıcılıqla birləşmənin ehtimalı

$$f_{nM_1} = \alpha_{11}^{n-1} (1 - \alpha_{11})$$

şəklində verilir. M_2 zvenolarından ibarət fraqmentlərin əmələ gəlmə ehtimalı isə

$$f_{nM_2} = \alpha_{22}^{n-1} (1 - \alpha_{22})$$

olar. f_{nM_1} və f_{nM_2} funksiyaları n sayda M_1 və ya M_2 zvenolarından ibarət fraqmentlərin hissə miqdarını verir.

Əgər, məsələn $r_1=1$, $[M_1]/[M_2]=1$ isə $f_{1M_1}=1/2$, $f_{2M_1}=1/4$, $f_{3M_1}=1/8$ alınır. Bu o deməkdir ki, $-M_2-M_1-M_2-$ fraqmentləri zəncirdə 50%, $-M_2-M_1-M_1-M_2-$ fraqmentləri 25%, $-M_2-M_1-M_1-M_1-M_2-$ fraqmentləri isə 12,5% təşkil edir.

Göründüyü kimi, r_1 və r_2 sabitləri birgə polimerləşmə reaksiyasının bir sıra mühüm qanunauyğunluqlarını öyrənmək üçün böyük əhəmiyyət kəsb edirlər. Yuxarıda nəzərdən keçirilən hallarla yanaşı, r_1 və r_2 sabitləri müxtəlif monomerlərin müxtəlif radikallara birləşmək qabiliyyəti haqqında da nəzəri mülahizələr yürütməyə imkan verir. Bu mülahizələr r_1 və r_2 sabitləri ilə uyğun monomerlərin homopolimerləşməsinin uzanma reaksiyası sabiti əsasında edilir. Məsələn, hesablamalar göstərir ki, stirol, metilmetakrilat və vinilasetatdan alınan makroradikalların stirolla birləşmə reaksiyasının sürət sabiti uyğun olaraq $1,76 \cdot 10^2$, $1,6 \cdot 10^3$ və $3,7 \cdot 10^5$ l/mol·san·dir, yəni stirolla reaksiyada vinilasetat radikalı metilmetakrilat və stirol radikalından, metilmetakrilat radikalı isə stirol radikalından daha yüksək reaksiya qabiliyyəti göstərir.

Birgə polimerləşmə reaksiyalarının tədqiqində mühüm əhəmiyyətlərini nəzərə alaraq, birgə polimerləşmə sabitlərinin təcrübi olaraq təyin edilməsi əsas məsələlərdən biri hesab olunur. r_1 və r_2 sabitlərinin təyin edilməsi üçün mövcud olan üsullardan bəziləri aşağıda verilir.

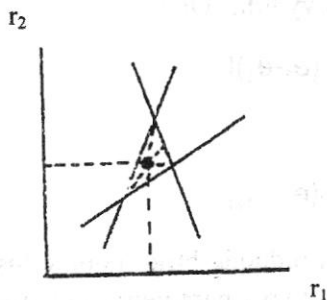
1. Düz xətlərin kəsişməsi üsulu. Mayo və Lüs tərəfindən verilmiş bu üsul (4) tənliyinin r_2 -yə görə həll edilməsindən alınan aşağıdakı ifadəyə əsaslanır:

$$r_2 = \frac{[M_1]}{[M_2]} \left[\frac{[M_2]_p}{[M_1]_p} \left(\frac{[M_1]}{[M_2]} r_1 + 1 \right) - 1 \right]$$

$[M_1]$, $[M_2]$, $[M_1]_p$ və $[M_2]_p$ qiymətlərini yerinə yazdıqda ümumi şəkli $r_2 = ar_1 \pm b$ olan asılılıq alınır. Monomerlərin müxtəlif nisbətlərində alınan birgə polimerdə $[M_2]_p$ və $[M_1]_p$ təyin etməklə bu təcrübələr üçün yalnız a və b -nin qiymətilə fərqlənən tənliklər almaq olar. Bu tənliklərin hər biri r_2 - r_1 koordinat sistemində düz xətti ifadə edir və bu düz xətlərin kəsişmə nöqtələrinin koordinatları r_1 və r_2 -nin həqiqi qiymətlərini verir. Adətən, təcrübə xətləri üzündən təcrübələr üçün alınmış xətlər bir nöqtədə kəsişməyib müəyyən həndəsi fiqur əmələ gə-

tirirlər. Qəbul edilmişdir ki, düz xətlərin kəsişməsindən alınan ən kiçik üçbucağın medianlarının kəsişmə nöqtəsi bu xətlərin kəsişmə nöqtəsi kimi götürülsün (şəkil 22).

Bu üsul çevrilmə dərəcəsinin 5-10%-dən çox olmadığı hallar üçün doğru nəticələr verir, çünki yalnız aşağı çevrilmə dərəcələrində birgə polimerin differensial tərkibini onun inteqral tərkibi ilə eyniləşdirmək olar.



Şəkil 22. Birgə polimerləşmə sabitlərinin düz xətlərin kəsişməsi üsulu ilə təyini.

2. Faynmann və Ross üsulu.

Bu üsulda da (4) tənliyinin düz xətlərin kəsişmə üsulunda həll olunmuş formasından istifadə edilir. Həmin tənlikdə

$$\frac{[M_1]_p}{[M_2]_p} = F,$$

$$\frac{[M_1]}{[M_2]} = f, \text{ əvəz etməklə}$$

$$r_2 = f \left[\frac{1}{F} (fr_1 + 1) - 1 \right]$$

alınır. Sonuncu ifadənin çevrilməsi

$$\frac{F-1}{f} = r_1 - \frac{F}{f^2} \cdot r_2$$

tənliyini verir. Bu tənliyin $\frac{F-1}{f} - \frac{F}{f^2}$ koordinat sistemində qrafiki düz xətti ifadə edir ki, həmin düz xəttin ordinat oxundan ayırdığı parça r_1 , absis oxuna meyli bucağının tangensi isə r_2 -dir.

3. "Q-e sxemi" üsulu. Alfrey və Prays tərəfindən verilən bu üsulda birgə polimerləşmə sabitlərini təyin etmək üçün radikalların və monomer molekullarındakı ikiqat rabitənin reaksiya qabiliyyətini xarakterizə edən parametrlərdən istifadə olunur. Nəzərdə tutulur ki, müxtəlif radikallarla uzanma reaksiyalarının sabitləri aşağıdakı ifadələrlə müəyyən olunur:

$$k_{11}=R_1Q_1\exp(-e_1)^2$$

$$k_{12}=R_1Q_2\exp(-e_1e_2)$$

$$k_{22}=R_2Q_2\exp(-e_2)^2$$

$$k_{12}=R_2Q_1\exp(-e_2e_1)$$

Burada R və Q - uyğun radikal və monomer molekulunun reaksiya qabiliyyətləri, e_1 - birinci monomer molekulunda və ondan alınan radikalda, e_2 - isə ikinci monomer molekulunda və ondan alınan radikalda olan artıq yükü xarakterizə edən kəmiyyətdir. Onda:

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} = \frac{Q_1}{Q_2} \exp[-e_1(e_1 - e_2)]$$

və

$$r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}} = \frac{Q_2}{Q_1} \exp[-e_2(e_2 - e_1)]$$

alınır. Deməli, Q və e parametrləri mə'lum olduqda birgə polimerləşmə sabitlərini hesablamaq olar. Stiol üçün Q və e parametrlərinin qiymətini (müvafiq olaraq, 1,0 və -0,8) standart qəbul edərək, Alfrey və Prays başqa monomerlər üçün bu parametrləri hesablamışlar(cədvəl 5)

Cədvəl 5

Bəzi monomerlər üçün Q və e parametrlərinin qiymətləri

Monomer (1)	Q	e	Monomer (2)
Stiol	1,0	-0,8	-
Vinilxlorid	0,024	0,2	Stiol
Vinilidenxlorid	0,2	0,6	"-
Butadiyen	1,33	-0,8	"-
Metilmetakrilat	0,74	0,4	"-
Metilakrilat	0,42	0,6	"-
Akrilnitril	0,44	1,2	"-
Vinilasetat	0,028	-0,3	Metilakrilat
İzobutilen	0,2	-1,1	Vinilxlorid
α-Metilstirol	0,70	-1,2	Metilmetakrilat

Ayındır ki, Q və e parametrləri əsasında ixtiyarı monomer cütləri üçün birgə polimerləşmə sabitlərini hesablamaq olar. Birgə polimerləşmə sabitlərinin bu yolla hesablanmış qiymətləri başqa üsullarla təyin olunmuş qiymətlərlə əsasən uyğun olur. Bununla belə, "Q-e" sxeminin nəzəri cəhətdən zəif əsaslandırılmış bəzi müddəaları vardır. Məsələn, qəbul edilir ki, monomer molekulunun və ondan alınan radikalın artıq yüklərini xarakterizə edən e parametri eynidir, halbuki belə bir mülahizə düzgün deyildir. Bəzi qüsurlarına baxmayaraq, "Q - e" sxemi birgə polimerləşmə sabitlərinin qiymətlərini hesablamaq üçün təcrübi əhəmiyyət kəsb edən empirik üsuldur.

Cədvəldə bəzi monomer cütləri üçün r_1 və r_2 sabitlərinin qiymətləri verilmişdir (cədvəl 6).

Cədvəl 6.

Bəzi monomer cütləri üçün birgə polimerləşmə sabitləri.

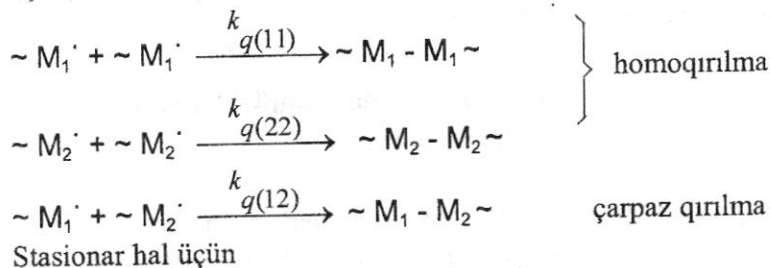
M_1	M_2	r_1	r_2
1	2	3	4
Akrilonitril	Allil xlorid	3,0	0,05
	1,3-Butadien	0,05	0,35
	Vinilasetat	5,6	0,03
	Vinilxlorid	3,28	0,02
	Metilakrilat	1,4	0,95
	Metilmetakrilat	0,17	1,35
	Stirol	0,2	0,3
	Malein anhidridi	6,0	0,0
	Xloropren	0,01	6,07
Vinilxlorid	İzobutilen	2,05	0,08
	Vinilasetat	2,1	0,3
	Allilasetat	1,2	0,0
Vinil xlorid	Stirol	0,045	12,4
	Malein anhidridi	0,29	0,008
	Metilmetakrilat	0,02	15,0

1	2	3	4
Vinilasetat	Allilasetat	0,6	0,45
	Allilxlorid	0,7	0,67
	Malein anhidridi	0,055	0,003
	Metilmetakrilat	0,035	28,6
Metilmetakrilat	Allilasetat	23,0	0,0
	Allilxlorid	50,0	0,0
	Malein anhidridi	6,7	0,02
	Vinilpiridin	0,4	0,86
	Stirol	0,46	0,52
Metilakrilat	Allilasetat	5,0	0,0
	Vinilasetat	9,0	0,1
	Vinilxlorid	9,0	0,08
	Malein anhidridi	2,8	0,02
Metakril turşusu	Vinilasetat	20,0	0,01
	Viniliden xlorid	3,0	0,15
	Stirol	0,15	0,7
	O -Xlorstirol	0,12	0,7
Stirol	Akril turşusu	0,22	0,35
	Allilasetat	90,0	0,01
	Allilxlorid	31,5	0,016
	1,3-Butadien	0,78	1,39
	Vinilasetat	55,0	0,01
	Xloropren	0,05	7,0
	İzopren	1,38	2,0
	Malein anhidridi	0,01	0,0
	Metilvinilketon	0,2	0,35

Temperatur və həlledicinin birgə polimerləşmə sabitlərinin qiymətinə təsirini nəzərdən keçirək. Müxtəlif radikallarla zəncirin uzanma reaksiyalarının aktivləşmə enerjiləri bir-birinə çox yaxın olduqlarından temperaturun dəyişməsi bu reaksiyaların sürət sabitlərinin qiymətlrinə bir o qədər də təsir göstərmir. Buna görə də temperaturun birgə polimerləşmə sabitlərinə təsiri çox cüzdür. Birgə polimerləşmə sabitləri həmçinin həlledicinin təbiətindən də asılı deyildir. Lakin, bu deyilənlər yalnız radikal birgə polimerləşmə reaksiyalarına aiddir. Bir-

gə polimerləşmə ion mexanizm üzrə baş verərsə, onda göstərilən amillərin birgə polimerləşmə sabitlərinə tə'siri başqa xarakter daşıyır.

Binar birgə polimerləşmə reaksiyaları üçün sür'ət düsturunu çıxarkən həyəcanlanma, uzanma və qırılma reaksiyalarını nəzərə almaq lazımdır. Sərbəst radikalların ümumi qatılığının sabit olduğunu və qırılmanın yalnız kimyəvi qarşılıqlı tə'sirlə müəyyən olunan aşağıdakı üç variantda baş verdiyi nəzərə alındıqda



$$V_h = k_{q(11)}[M_1 \cdot]^2 + k_{q(22)}[M_2 \cdot]^2 + k_{q(12)}[M_1 \cdot][M_2 \cdot] \quad (7)$$

bərabərliyini yazmaq olar. Birgə polimerləşmə sür'əti

$$-\frac{d[M_1] + d[M_2]}{dt} = k_{11}[M_1 \cdot][M_1] + k_{22}[M_2 \cdot][M_2] + k_{12}[M_1 \cdot][M_2] + k_{21}[M_2 \cdot][M_1] \quad (8)$$

şəklində yazıla bilər və (2), (7) və (8) ifadələrini əlaqələndirməklə birgə polimerləşmə sür'əti üçün aşağıdakı ifadəni almaq olar:

$$V = \frac{(r_1[M_1]^2 + 2[M_1][M_2] + r_2[M_2]^2) \cdot V_h^{1/2}}{\{r_1^2 \delta_1^2 [M_1]^2 + 2\phi r_1 r_2 \delta_1 \delta_2 [M_1][M_2] + r_2^2 \delta_2^2 [M_2]^2\}^{1/2}} \quad (9)$$

Burada

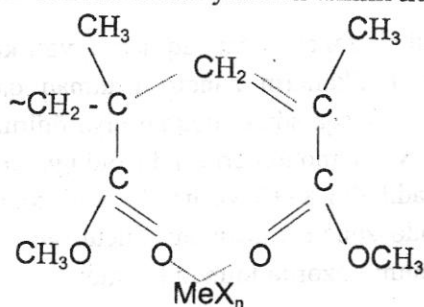
$$\delta_1 = \left(\frac{2k_{q(11)}}{k_{11}^2} \right)^{1/2} \quad \delta_2 = \left(\frac{2k_{q(22)}}{k_{22}^2} \right)^{1/2} \quad \phi = \frac{k_{q(12)}}{2(k_{q(11)} k_{q(22)})^{1/2}}$$

δ - parametrlərini uyğun monomerlərin homopolimerləşməsi üçün $k_u/(2k_q)^{1/2}$ nisbətinin tərs qiyməti kimi götürmək olar. ϕ - çarpaz qırılma faktoru adlanır və $\phi < 1$ olduqda çarpaz qırılma ehtimalı az, $\phi > 1$ olduqda isə çoxdur. Təcrübədə birgə polimerləşmə sür'ətini təyin edib, monomerlər üçün δ_1 , δ_2 , r_1 və r_2 sabitlərini yazmaqla (9) tənliyindən çarpaz qırılma faktorunu hesablamaq olar. Məsələn, stiro - metoksistiro cütü üçün ϕ -nin qiyməti 1, stiro - MMA üçün 13, stiro - butilakrilat üçün isə 150-dir.

3.1.2.5. Radikal polimerləşmədə kompleks əmələ gətiricilərin rolu.

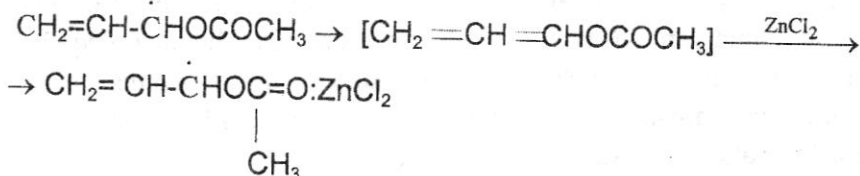
Müəyyən edilmişdir ki, bir çox monomerlərin homo- və birgə radikal polimerləşməsi reaksiyasının sür'əti reaksiya mühitində monomer və ya uzanmaqda olan radikalla kompleks əmələ gətirə bilən maddələrin iştirakı ilə xeyli dərəcədə artır. Polimerləşmə sür'ətini artıran belə maddələrə ümumi halda kompleks əmələ gətiricilər (KƏG) deyilir. KƏG kimi monomer molekulunda olan funksional qruplarla, π -rabitə ilə donor-akseptor kompleksləri, habelə hidrogen rabitələri yarada bilən birləşmələr ola bilərlər. Belə birləşmələrin özləri, eləcə də onların iştirakı ilə yaranan komplekslər təbiəti və xarakterinə görə müxtəlif ola bilərlər. Lakin bütün hallarda KƏG iştirakı ilə radikal polimerləşmə prosesində elementar mərhələlərin kinetik parametrlərinin dəyişməsi faktı inkar olunmazdır. Əksər KƏG polimerləşmənin elementar mərhələlərinin sür'ətlərinə təsir edərək alınan polimer makromolekullarına daxil olurlar. Bu tip KƏG daha ətraflı tədqiq olunmuşlar və onlar əsasən vakant orbitalları olan metalların birləşmələridir ($ZnCl_2$, BF_3 , $AlCl_3$, $LiCl$, $SnCl_4$, $GaCl_3$, $CaCl_2$ və s.). Bəzi KƏG-in monomerlə donor-akseptor kompleksləri polimerləşərək monomerlə KƏG-in birgə polimerlərinin əmələ gətirirlər. Belə KƏG kimi, misal olaraq malein anhidridi, malein turşusunun törəmələri, kükürd-4-oksidi və s. göstərilə bilər.

Qeyd edilən bu iki tip KƏG-in radikal polimerləşməyə tə'siri üzərində bir qədər ətraflı dayanaq. İlk dəfə, 1958-ci ildə Bemford, Cenkins və Conston müəyyən etmişlər ki, akrilnitrilin radikal polimerləşməsinin sür'əti LiCl iştirakı ilə artır və bu artım KƏG-in uzanma sabitinə tə'siri ilə əlaqədardır (LiCl iştirakı ilə k_u iki dəfə artır). Sonralar bir çox monomer- KƏG sistemləri üçün bu effekt ətraflı olaraq Kargin, Kabanov və Zubov tərəfindən tədqiq olunmuşdur. Müəyyən edilmişdir ki, metilmetakrilatın $ZnCl_2$ iştirakı ilə radiasiya polimerləşməsinin sür'əti KƏG olmayan hala nisbətən 20 dəfə, allil spirtinin və allilasetatın polimerləşmə sür'əti isə uyğun olaraq, 30 və 6 dəfə artır. Sür'ət artımı həmçinin metilmetakrilatın metilakrilat, vi-nilidenxlorid, vinilxlorid və digər monomerlərlə birgə polimerləşməsi halında da müşahidə olunur. KƏG iştirakı ilə radikal polimerləşmə reaksiyalarının sür'ətlənməsi səbəbləri dəqiq aydınlaşdırılmamışdır. Lakin bu haqda təcrübi faktlarla təsdiq olunan mülahizələr mövcuddur. Spektroskopik yolla müəyyən edilmişdir ki, KƏG-in monomer yaxud uzanan radikalın isə qoşalaşmamış elektronunun sıxlığı KƏG olmayan hala nisbətən dəyişir. Bu dəyişmə nəticəsində monomerin reaksiya qabiliyyəti artdığı halda, radikalın reaksiya qabiliyyəti azalmalıdır. Ona görə də KƏG iştirakı ilə k_u -nın artmasını alan komplekslərdə elektron buludu sıxlığının yerdəyişməsi ilə izah etmək çətindir. Bununla əlaqədar olaraq qəbul edilir ki, KƏG iştirakı ilə polimerləşmə, monomer və radikalın eyni zamanda metal atomu tərəfindən koordinasiyaya cəlb olunması nəticəsində yaranan tsiklik keçid halı

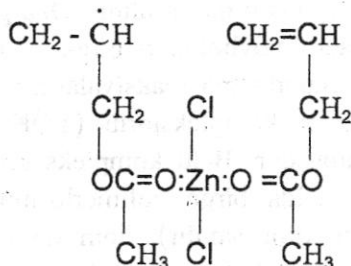


ilə xarakterizə olunur. Bu halda k_u -nın artmasını aşağıdakı iki səbəblə izah etmək olar: birincisi, monomer və radikalın eyni zamanda koordinasiya onların birləşməsi üçün əlverişli fəza vəziyyəti yaradır, ikincisi, aktiv tsiklik kompleksdə qoşalaşmamış elektronun delokallaşması uzanan reaksiyasının aktivləşmə enerjisini azaldır.

Vinil monomerlərindən fərqli olaraq, allil birləşmələrinin polimerləşməsi zamanı KƏG nə monomer molekulundakı π -rabitə elektronlarının, nə də uzanan radikalda qoşalaşmamış elektronun sıxlığına təsir edə bilməz, çünki KƏG ilə koordinasiya rabitəsinə daxil olan funksional qrup π -rabitə yaxud qoşalaşmamış elektronu olan karbon atomundan metilen qrupu ilə ayrılmışdır (allil spirti, allilasetat). Çoxlu sayda allil monomerlərinin (allil spirti, allilasetat, allilpropionat, allilfenil efiri və s.) radiasiya, fotokimyəvi, inisiatorlar iştirakı ilə radikal polimerləşməsinə bəzi KƏG-in (ZnCl_2 , GaCl_2 , H_3PO_4) təsiri öyrənilmiş və bir çox kinetik parametrlər təyin edilmişdir. Bu araşdırmalardan çıxan əsas nəticə bundan ibarətdir ki, ilkin radikallardan (məsələn, allilasetat üçün $\sim\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-\text{OCOCH}_3$) fərqli olaraq, degradasiya ötürülməsi (səh.97) nəticəsində alınan qeyri aktiv allil radikalları KƏG ilə koordinasiyaya daxil olduqda qoşalaşmamış elektronun π -rabitə elektronları ilə qoşulması pozulur.



və kompleksə daxil olan allil radikalı zənciri uzatmaq qabiliyyəti kəsb edir. Nəticələr göstərir ki, belə radikalların zənciri uzatmaq qabiliyyətinin ehtimalı 80-95%-ə çatır. Başqa sözlə, degradasiya ötürülməsi effektiv ötürülməyə çevrilir. Vinil monomerlərində olduğu kimi, burada da monomer və uzanan radikalın KƏG vasitəsilə eyni koordinasiyaya cəlb olunması nəticəsində zəncirin uzanması üçün əlverişli fəza vəziyyətinin yaranması imkanını nəzərdə tutmaq lazımdır:

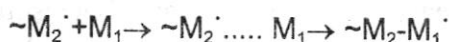
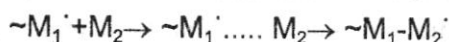
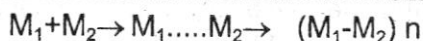


KƏG-in radikal polimerləşməyə təsiri allil monomerləri üçün daha böyük praktiki əhəmiyyətə malikdir. Beləki, bir çox allil monomerləri əsasında yüksək molekulyar kütləli polimerlərin praktiki cəhətdən asan və əlverişli olan yeganə alınma üsulu məhz KƏG iştirakı ilə kompleks - radikal polimerləşmə reaksiyasıdır. KƏG-in radikal birgə polimerləşmə reaksiyalarına təsiri haqqında da maraqlı nəticələr alınmışdır. KƏG-in monomerlərdən biri yaxud hər ikisi ilə kompleks əmələ gətirdiyi monomer cütləri üçün binar birgə polimerləşmə tənlilikləri çıxarılmış və başqa kinetik asılılıqlar müəyyən edilmişdir. Mə'lum olmuşdur ki, KƏG-nin iştirakı birgə polimerləşmənin ümumi sürətinin artmasına və birgə polimerləşmə sabitlərinin dəyişməsinə səbəb olur.

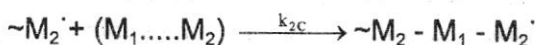
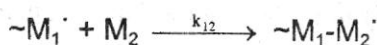
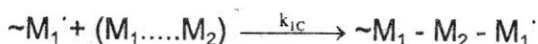
Nəzərdə tutmaq lazımdır ki, kompleks-radikal birgə polimerləşmədə monomerlərin nisbi aktivlikləri effektiv kəmiyyətlər (r_1^{eff} , r_2^{eff}) olub, KƏG-in qatılığından asılı olurlar. Məsələn, akrilnitrilin (M_1) vinilxloridlə (M_2) radikal birgə polimerləşməsi zamanı $[\text{SnCl}_4]/[M_1] = 0,2$ qiymətində $r_1^{\text{eff}} = 0,99$, $r_2^{\text{eff}} = 0,02$ olduğu halda, $[\text{SnCl}_4]/[M_1] = 2$ olduqda $r_1^{\text{eff}} = 0,5$, $r_2^{\text{eff}} = 0,01$ -dir. KƏG-in birgə polimerləşmə reaksiyalarının gedişinə təsiri və reaksiyanın mexanizmi sistemdə iştirak edən komponentlərin (monomerlər, həlledici, KƏG) xarakterindən çox asılı olur və ona görə də bu haqda ümumi mülahizələr söyləmək hələlik çətindir.

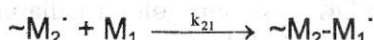
Monomerlə birgə polimerləşməyə daxil olan KƏG iştirakı ilə radikal polimerləşmə reaksiyaları son illərdə daha intensiv tədqiq olunur və bir çox sistemlər üçün prosesin dəqiq mexanizmi aydınlaşdırılmışdır. Monomerlər arasında kompleks əmələgəlmə ilə gedən birgə polimerləşmənin mühüm cəhəti ondan ibarətdir ki, bu reaksiyalar

nəticəsində ciddi növbələnmiş birgə polimerlər alınır. Ona görə də bu tip birgə polimerləşmə reaksiyaları növbələnən birgə polimerləşmə adlanırlar. Növbələnən birgə polimerləşmə reaksiyalarının gedişində yükün ötürülməsilə donor-akseptor komplekslərin (YÖK) alınması faktı dəqiq üsullarla sübut olunmuşdur. Belə kompleks əmələgəlmə həm monomerlər arasında (bu halda birgə polimerləşməyə alınan kompleksin homopolimerləşməsi kimi baxılır), həm də uzanmaqda olan radikallarla sərbəst monomer molekulları arasında baş verə bilər:



YÖK-in uzanma mərhələsində üstün rolu belə bir postulata əsaslanır ki, monomer molekulları donor-akseptor kompleksinə daxil olduqda onların reaksiya qabiliyyətləri kəskin surətdə artır. Elementar mərhələlərin aktivləşmə enerjilərinin kvant-mexaniki hesablamaları da bu postulatı təsdiq edir. Lakin-donor-akseptor komplekslərin monomer molekullarından yaxud monomer molekulları ilə radikallardan əmələ gəlməsi məsələsi bir çox cəhətdən mübahisəlidir. 2,3-dimetil butadien - SO_2 sistemi üçün elektron-paramaqnit rezonansı üsulu ilə sübut olunmuşdur ki, prinsip etibarilə, uzanma reaksiyası həm somonomerlərdən alınmış komplekslərin, həm də sərbəst molekulların radikallara birləşməsi yolu ilə baş verir. Bu variantlardan hansının üstünlük təşkil etməsi monomerlərin təbiətindən və temperaturdan çox asılıdır. Son illərdə hazırlanmış kinetik üsul uzanma reaksiyasında YÖK-in və sərbəst molekulların rolunu müqayisə etməyə imkan verir. Növbələnən birgə polimerləşmədə uzanma reaksiyasının hər iki variantı nəzərə alınsa, yazmaq olar:





k_{1C} , k_{2C} - donor-akseptor kompleksi ilə, k_{12} , k_{21} - isə sərbəst molekularla uzanma reaksiyalarının sür'ət sabitləridir. Növbələnən birgə polimerləşmənin elementar mərhələləri üçün kinetik tənliklərin birgə həllindən aşağıdakı sadə asılılığı almaq olar:

$$\frac{V}{[M_2]} = p + q[M_2] \quad (1)$$

burada

$$\frac{q}{p} = \frac{k(\alpha k_{21} k_{1C} + k_{12} k_{2C})}{2k_{21} k_{12}}$$

yaxud

$$\frac{q}{p} = \frac{k k_{1C}}{2k_{12}} \alpha + \frac{k k_{2C}}{2k_{21}} \quad (2)$$

(k - donor-akseptor kompleksinin əmələgəlmə sabiti, $\alpha = [M_1]/[M_2]$ -dir. Təcrübi olaraq, monomerlərin başlanğıc nisbətinin bir neçə qiymətlərində $V/[M_2] = f[M_2]$ asılılığını qurmaqla p və q üçün qiymətlər tapılır. (2) tənliyinin koordinatlarında $q/p = f(\alpha)$ asılılığı isə radikalların YÖK və sərbəst molekularla birləşmə sabitlərinin nisbətini təyin etməyə imkan verir. Malein anhidridinin (MA) bəzi monomerlərlə polimerləşməsi üçün bu üsulla təyin olunmuş uzanma sabitlərinin nisbətləri cədvəldə verilmişdir.

Cədvəl 7

Monomer cütləri	k_{1C}/k_{12}	k_{2C}/k_{21}
MA - vinilasetat	26,13	0,27
MA - vinilfenil efiri	7,51	0,355
MA - allilasetat	8,0	7,6
MA - allilfenil efiri	53,5	73,3
MA - allilsikloheksil efiri	110,0	51,0
MA - allil spirti	26,0	30,8
MA - allilqlisidil efiri	8,0	10,0

Göründüyü kimi, YÖK-in əmələ gəldiyi hallarda uzanma reaksiyalarının bu komplekslərin iştirakilə baş verməsi daha çox ehtimaldır. Monomerlər arasında kompleks əmələgəlmənin baş verdiyi birgə polimerləşmə reaksiyaları xüsusilə, himopolimerləşməyə daxil ola bilməyən monomerlər (allil birləşmələri, malein anhidridi, SO_2 , α -olefinlər və s.) əsasında polimer maddələr alınması üçün böyük praktiki əhəmiyyətə malikdir. Ümumiyyətlə, KƏG iştirakilə radikal polimerləşmə reaksiyalarının öyrənilməsi, bu reaksiyaların praktiki imkanlarının genişlənməsinə, yüksək fiziki-mexaniki xassələri ilə fərqlənən yeni polimer materialların alınması üçün istifadə olunan monomerlərin çeşidinin artırılmasına böyük təkan verə bilər.



3.1.3. İon polimerləşmə

Zəncirvari polimerləşmənin bir növü olmaq e'tibarilə ion polimerləşmə radikal polimerləşmədən hər şeydən əvvəl onunla fərqlənir ki, bu prosesdə aktiv mərkəzlər yüklü hissəciklər yaxud ionlardır. Polimerləşmənin gedişini müəyyən edən belə yüksək reaksiya qabiliyyətli hissəciklər monomer molekulunda olan π -rabitənin heterolitik qırılması yolu ilə əmələ gəlirlər. Üzvi kimya kursundan mə'lumdur ki, π -rabitənin heterolitik qırılması qüvvətli elektron akseptoru və ya elektron donoru olan agentlərin tə'sirilə baş verir. İon polimerləşmə katalizatorları adlanan belə agentlər radikal polimerləşmə inisiatorlarından fərqli olaraq, əksər hallarda makromolekullara daxil olurlar. Əmələ gələn aktiv mərkəzin yükünün müxtəlifliyindən asılı olaraq ion polimerləşmə iki növə ayrılır:

1. Aktiv mərkəzlərin müsbət yüklü hissəciklər (karbokationlar) olduğu kation polimerləşmə.
2. Aktiv mərkəzlərin mənfi yüklü hissəciklər (karboanionlar) olduğu anion polimerləşmə.

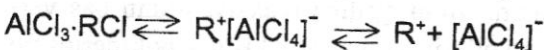
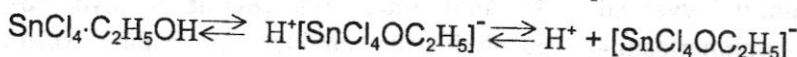
İon polimerləşmə çoxdan mə'lumdur və hazırda bir çox sənaye əhəmiyyətli polimerlərin (poliizobutilen, aşağı təzyiqli polietilen, bəzi kauçuklar və s.) əsas alınma üsulu kimi istifadə olunur. Lakin buna

baxmayaraq ion polimerləşmə, radikal polimerləşməyə nisbətən daha az öyrənilmişdir və onun bir çox cəhətləri hələ də mübahisəli olaraq qalmaqdadır. Buna görə də bütün ion polimerləşmə reaksiyalarını hərtərəfli izah edə biləcək universal sxemin verilməsi olduqca çətinidir. Bu, ion polimerləşmə reaksiyalarının məhdud tədqiqi ilə deyil, bu reaksiyaların xarakterlərindən irəli gələn başqa amillərlə əlaqədardır. Beləki, radikal polimerləşmədən fərqli olaraq, ion polimerləşmə inisiatorlarının təsiri yalnız monomer molekullarının həyəcanlandırılması ilə məhdudlaşmayıb, həm də o biri elementar reaksiyaların gedişində özünü göstərir. Yaxud, radikal polimerləşmə üçün demək olar ki, hec bir əhəmiyyət kəsb etməyən həlledicinin təbiəti, ion polimerləşmənin elementar reaksiyalarının sür'ətlərini və bə'zən, hətta reaksiyanın mexanizmini müəyyən edən əsas amillərdən birinə çevrilir. Nəhayət, zəncirvari polimerləşmənin bu növü üçün xarakter olan mühüm xüsusiyyətlərdən biri özünəməxsus qırılma reaksiyalarının mövcud olması və bir çox hallarda isə, ümumiyyətlə qırılma reaksiyalarının baş verməməsidir. Məhz bu xüsusiyyətlərin nəticəsidir ki, ion polimerləşmə reaksiyaları üçün vahid kinetik sxemin verilməsi olduqca çətinidir və hər bir konkret halın fərdi kinetik qanunauyğunluqları mövcuddur. Bununla belə, bütün ion polimerləşmə prosesləri üçün ümumi olan bə'zi qanunauyğunluqları müəyyən etmək mümkün olmuşdur. Bu qanunauyğunluqlar kation və anion polimerləşmə reaksiyaları üçün ayrılıqda nəzərdən keçirilir.

— 3.1.3.1. Kation polimerləşmə.

Kation polimerləşmədə ilkin aktiv mərkəzlər və uzanan zəncirlər müsbət yüklü karbokationlardır. Belə aktiv mərkəzlər monomer molekullarına protonun yaxud katalizator kompleksindən alınan karbokationun birləşməsi nəticəsində əmələ gəldiklərindən prinsip e'tibarilə kation polimerləşmə katalizatorları kimi proton yaxud karbokation daşıyıcısı olan birləşmələr istifadə oluna bilər. Proton donoru olan turşular (H_2SO_4 , H_3PO_4 , $HClO_4$) və Lüis turşularının müxtəlif nuk-

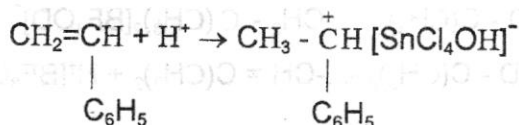
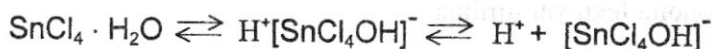
leofil agentlərlə kompleksləri ($\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{AlCl}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $\text{SnCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{AlCl}_3 \cdot \text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$) belə birləşmələrdəndir. Kation polimerləşmənin tipik katalizatorları kimi geniş miqyasda istifadə olunan Lüis turşuları komplekslərinin mövcud ədəbiyyatda əsas katalizatorlardan (BF_3 , AlCl_3 , SnCl_4) və əlavə katalizatorlardan (H_2O , HCl , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$) ibarət olduğu qəbul edilir. Lakin ilkin aktiv mərkəzlərin yaranması üçün eyni dərəcədə əhəmiyyətli olan komponentləri bir-birindən fərqləndirmədən, onların əmələ gətirdiyi kompleksləri kation polimerləşmənin kompleks katalizatorları adlandırmaq daha düzgündür. Bu kompleks katalizatorlar qüvvətli polyar birləşmələrdir və asanlıqla dissosiasiya edərək proton yaxud karbokation əmələ gətirirlər.



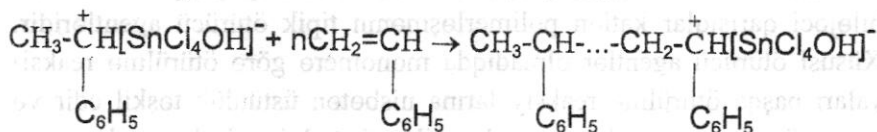
Göründüyü kimi, protonun yaxud karbokationun əmələ gəlməsi və deməli, monomerin həyəcanlanması, katalizator kompleksinin dissosiasiyası ilə əlaqədar olur. Kompleksin dissosiasiyası isə mühitin di-
elektrik nüfuzluğundan çox asılıdır. Buradan da kation polimerləşmə-
nin gedişinə mühitin təbiətinin tə'siri məsələsi ortaya çıxır: həlledici-
nin polyarlığı artdıqca polimerləşmənin sür'əti artır. Məsələn,

$\text{R}^+[\text{SnCl}_5]^-$ kompleksi iştirakilə stiroil karbon-4-xloriddə polimerləşmədiyi halda, nitrobenzolda böyük sür'ətlə polimerləşir. Əlbəttə, bu
daha polyar həlledicidə katalizator kompleksinin asan dissosiasiya et-
məsi ilə əlaqədardır. Kation mexanizmi üzrə zəncirvari polimerləş-
mənin başlanması o zaman mümkün olar ki, monomer molekulları ka-
talizator kompleksindən alınan proton yaxud karbokationu özünə bir-
ləşdirə bilsin. Bu isə monomerin kation polimerləşməyə meyilliyyəti ilə
müəyyən olunur. İstər aktiv mərkəzlərin yaranması, istərsə də zən-
cirin uzanması monomer molekullarının müsbət yüklü hissəciklərlə
qarşılıqlı tə'siri ilə əlaqədar olduğundan, kation polimerləşməyə ele

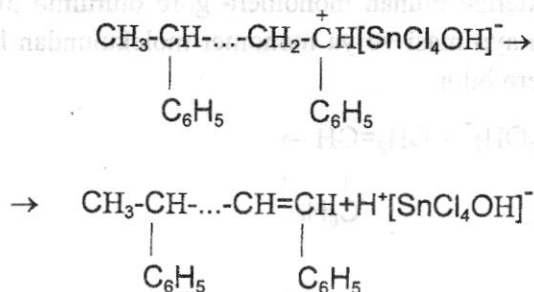
monomerlər daxil olurlar ki, onların molekulunda olan π -rabitənin sıxlığı elektron donoru olan qruplar hesabına artırılmış olsun. Məsələn, izobutilen, α -metilstirol, sadə vinilefirləri və s. tipik kation polimerləşmə monomerləridir. Stirol, dien karbohidrogenləri, bir çox tsiklik birləşmələr və digər monomerlər də kation mexanizmi üzrə asanlıqla polimerləşirlər. Kation polimerləşmə reaksiyalarında elementar mərhələlərin gedişini stirolun $\text{SnCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksi iştirakilə polimerləşməsi misalında nəzərdən keçirək. Yuxarıda qeyd edildiyi kimi, katalizator kompleksi asanlıqla dissosiasiya edərək proton verir ki, bu da monomer molekulunu ilə birləşərək aktiv mərkəz yaradır.



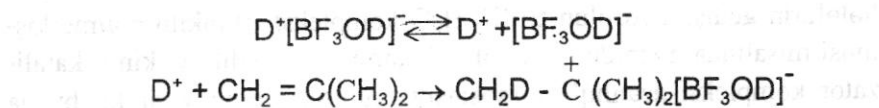
Alınan aktiv mərkəz-karbokation, əksionun, yəni katalizator kompleksi anionunun əhatəsində olduğundan zəncirin uzanması həlledicinin polyarlıq dərəcəsindən çox asılıdır. Beləki, həlledicinin polyarlığı çox olduqca əksionun karbokationdan ayrılması asanlaşır. Bu isə zəncirin uzanma reaksiyası sür'ətinin artmasına səbəb olur.



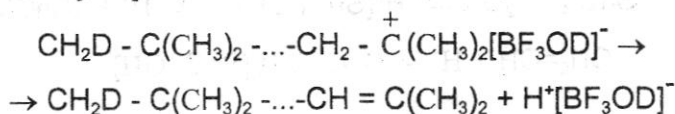
Zəncirin qırılması monomolekulyar mexanizm üzrə katalizator kompleksinin regenerasiyası yolu ilə baş verir:



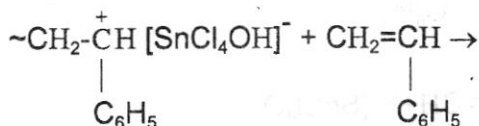
Kation polimerləşmə reaksiyalarında monomolekulyar qırılma kifayət qədər dəqiqliklə təcrübədə təsdiq edilmişdir: izobutilenin $\text{BF}_3 \cdot \text{D}_2\text{O}$ kompleksi iştirakilə polimerləşməsi zamanı ilkin kompleks $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ kompleksinə çevrilir, deyterium atomları isə polimer makromolekuluna keçir. Bu, aşağıdakı sxem üzrə baş verir:

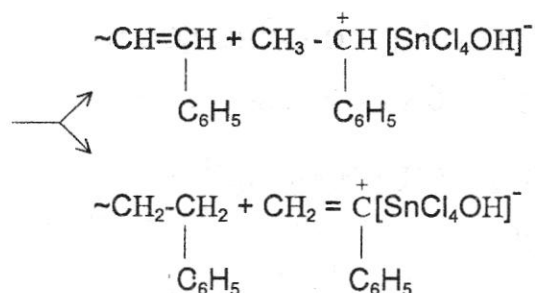


Monomolekulyar qırılma:

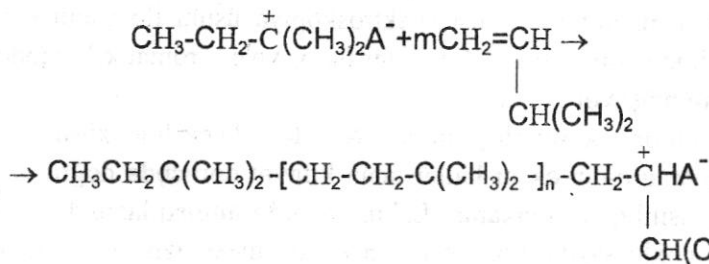
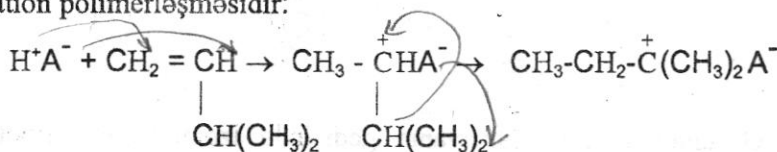


Katalizator kompleksinin həyəcanlanma aktında təkrar iştirakı ikinci deyterium atomunun da polimerə keçməsinə səbəb olur. Radikal polimerləşmədə olduğu kimi kation polimerləşmədə də zəncirin qırılması ötürülmə reaksiyaları nəticəsində baş verə bilər. Monomer, həlledici, polimer molekulları, habelə karbokationun qarşılıqlı təsirdə ola biləcəyi qarışıqlar kation polimerləşmənin tipik ötürücü agentləridir. Xüsusi ötürücü agentlər olmadıqda monomere görə ötürülmə reaksiyaları başqa ötürülmə reaksiyalarına nisbətən üstünlük təşkil edir və buna görə də polimerləşmənin kinetikasını tədqiq edərkən yalnız monomere görə ötürülməni nəzərə almaqla kifayətlənirlər. Kinetik zəncirin uzanması ilə xarakterizə olunan monomere görə ötürülmə makrokarbokationdan proton ayrılması və ya monomer molekulundan hidrid keçidi yolu ilə baş verə bilər:

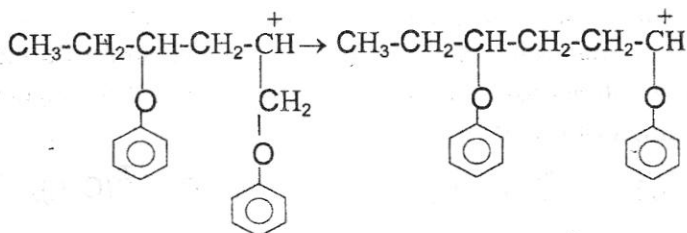
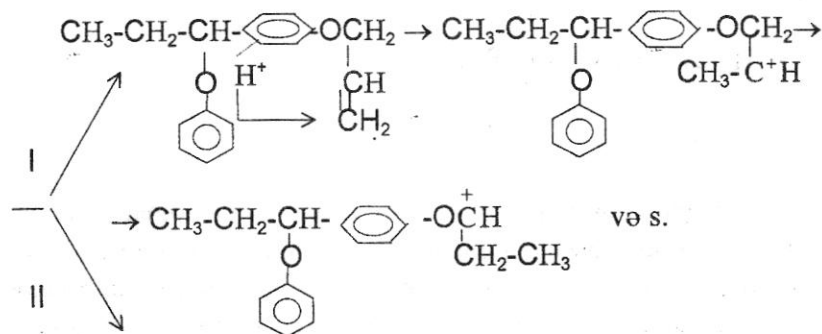
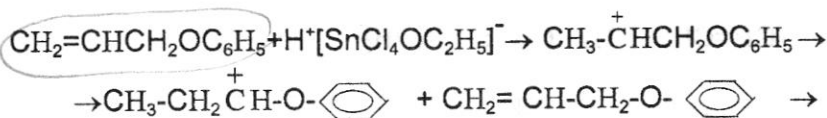




Göründüyü kimi hidrid keçidinin ehtimalı, monomer molekulunda ikili və ya üçlü karbon atomları yanında hidrogenin olduğu halda daha çox olur. Qeyd etmək lazımdır ki, məhz hidrid keçidinin nəticəsində bir çox monomerlərin kation polimerləşməsində ilkin monomerin quruluşundan fərqli zvenoları olan makromolekullar əmələ gəlir. Hidrid keçidi nəticəsində karbokationların izomerləşməsi ilə müşayiət olunan belə polimerləşmə reaksiyalarına tipik misal 3-metilbuten-1-in kation polimerləşməsidir:



İzomerləşmə kation polimerləşməsi adlanan bu tip polimerləşmə bir çox α -olefinlər və bəzi allil monomerləri üçün seçiyəvidir. Məsələn, allilfenil efirinin $\text{SnCl}_4 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ kompleksi iştirakı ilə polimerləşməsinin aşağıdakı sxem üzrə getdiyi müəyyən edilmişdir:



Göründüyü kimi reaksiyanın gedişində izomerləşən karbokationun kinetik zənciri iki istiqamətdə davam etdirmək imkanı vardır. ^{13}C -nüvə maqnit rezonansı spektroskopiyaya üsulu ilə sübut edilmişdir ki, polimerləşmə əsasən 1 variant üzrə, yə'ni aromatik həlqədə əvəz-olma ilə müşayiət olunur.

Kation polimerləşmənin nəzərdən keçirilən xüsusiyyətlərini əsas tutaraq onun əksər hallar üçün kifayət dərəcədə doğru olan bə'zi kinetik asılılıqlarını çıxaraq. Lakin nəzərdə tutmaq lazımdır ki, bu asılılıqlar çoxlu sayda monomerlərin kation mexanizmi üzrə polimerləşməsinin bütün qanunauyğunluqlarını hərtərəfli əhatə etmir və hər bir konkret halda bu hal üçün xarakter olan fərdi xüsusiyyətlər ümumi kinetik sxemə bə'zi spesifik cəhətlər əlavə edir. Həyəcanlanmanın katalizator kompleksi ilə monomer molekulunun qarşılıqlı tə'sir reaksiyası ilə baş verdiyi halda

$$V_h = k_n[kat][M]$$

Katalizator komponentlərinin ekvimolekulyar nisbətində katalizatorun qatılığı bu komponentlərdən birinin qatılığına, ekvimolekulyar nisbətədən fərqli nisbətlərdə isə onlardan daha az olanın qatılığına bərabər götürülməlidir. Ümumi halda, uzanmanın ion cütleri vasitəsilə baş verdiyi nəzərə alınarsa

$$V_u = k_u[M_{\pm}][M].$$

Yuxarıda yazılan sxemə əsasən zəncirin qırılması başlıca olaraq monomolekulyar çevrilmə və monomərə görə ötürülmə yolu ilə gedə bilər; onda

$$V_q = k_q[M_{\pm}]$$

$$V_M = K_m[M_{\pm}][M]$$

V_q və V_M - monomolekulyar qırılma və monomərə görə ötürülmə reaksiyalarının sür'ətləridir. Monomərə görə ötürülmə əksər hallarda kinetik zənciri davam etdirdiyindən kvazistasionarlıq şərti kimi $k_h[kat][M] = k_q[M]$ bərabərliyini yazmaq olar, çünki aktiv mərkəzlərin məhv olması yalnız monomolekulyar qırılma yolu ilə baş verir. Bu ifadədən aktiv mərkəzlərin qatılığını uzanma sür'əti düsturunda yazmaqla polimerləşmənin ümumi sür'ət düsturu alınır:

$$V_u = V = \frac{k_u k_h}{k_q} [kat][M]^2 \quad (1)$$

Yə'ni, kation polimerləşmənin sür'əti katalizatorun qatılığı ilə düz mütənasibdir.

Düsturdan görünür ki, reaksiya sür'əti monomerin qatılığına görə ikinci tərtibə malikdir. Lakin nəzərə almaq lazımdır ki, monomərə görə tərtib həlledicinin dielektrik nüfuzluğundan asılı olaraq dəyişə bilər.

Məsələn, stiolun $H^+[SnCl_4OH]^-$ kompleksi iştirakilə nitrobenzolda ($E=36D$) polimerləşməsində monomərə görə tərtib 1, dixloretanda ($E=10,4D$) polimerləşməsində tərtib 2, karbon-4-xloriddə ($E=2,2D$) polimerləşməsində isə tərtib 3-dür. Həlledicinin kation polimerləşmənin gedişinə tə'siri irəlidə ətraflı nəzərdən keçirilir.

Orta polimerləşmə dərəcəsinin ifadəsini almaq üçün kinetik qırılma ilə yanaşı, ötürülmə yolu ilə zəncirin qırılmasını da nəzərə almaq lazımdır:

$$\bar{X}_n = \frac{V_u}{V_q + V_M} = \frac{k_u [M\pm][M]}{k_q [M\pm] + k_M [M\pm][M]}$$

yaxud

$$\frac{1}{\bar{X}_n} = \frac{k_q}{k_u} \cdot \frac{1}{[M]} + \frac{k_M}{k_u}$$

Alınmış bu ifadə kation polimerləşmə reaksiyaları üçün elementar mərhələlərin sür'ət sabitləri nisbətini təyin etməyə imkan verir. $1/\bar{X}_n = f(1/[M])$ asılılığını ifadə edən düz xəttin ordinat oxundan ayırdığı parça monomərə görə ötürülmə əmsalına (C_M), absis oxuna meyl bucağının tangensi isə k_q/k_u nisbətinə bərabərdir. Monomərə görə ötürülmə əmsalı temperaturdan və eləcə də mühitin xarakterindən çox asılıdır. Məsələn, izobutilen - $TiCl_4 \cdot H_2O$ sistemi üçün (həllədiçi metilənqlorid) $18^\circ C$ -də $C_M = 4,2 \cdot 10^{-3}$ olduğu halda, $-75^\circ C$ -də $3,3 \cdot 10^{-5}$ -dir. Uzanma və qırılma reaksiyalarının sür'ətləri nisbəti ilə müəyyən olunan polimerləşmə dərəcəsi, radikal polimerləşmədən fərqli olaraq, katalizatorun qatılığından asılı deyildir:

$$\bar{X}_n = \frac{V_u}{V_q} = \frac{k_u [M\pm][M]}{k_q [M\pm]} = \frac{k_u}{k_q} [M] \quad (2)$$

Lakin təcrübə göstərir ki, katalizator kompleksinin nukleofil komponentinin (H_2O , HX , RX , ROH və s.) stexiometrik nisbətdən artıq götürülməsi orta polimerləşmə dərəcəsinə aşağı salır. Əlbəttə, bu orta molekul kütləsinin qiymətinə bütövlükdə katalizator kompleksinin deyil, onun nukleofil komponentinin təsiri nəticəsidir. Qüvvətli polyar birləşmələr olan bu agentlər kinetik zəncirin qırılmasında yüksək dərəcədə fəallıq göstərir. Məsələn, izobutilenin $TiCl_4 \cdot H_2O$ -metilənqlorid sisteminə polimerləşməsində k_{H_2O}/k_u nisbəti $-32^\circ C$ -də 0,52-yə bərabərdir, yəni suyun təsiri ilə qırılma reaksiyasının sür'ət sabiti uzanma reaksiyasının sür'ət sabiti ilə müqayisə edilə bilən

tərtibdədir. Kation polimerləşmənin aktivləşmə enerjisi (1) və (2) düsturuna uyğun olaraq

$$E_v = E_h + E_u - E_q$$

$$E_{\bar{x}_n} = E_u - E_q$$

ifadələri ilə müəyyən olunur. Elementar mərhələlərin aktivləşmə enerjilərinin tə'yini göstərir ki, bir qayda olaraq $E_q > E_h$ və həmçinin həyəcanlanma və uzanma reaksiyalarının aktivləşmə enerjiləri o qədər də böyük deyildir. Bunun nəticəsidir ki, əksər hallarda E_v və $E_{\bar{x}_n}$ mənfi qiymət alırlar. Temperaturun aşağı düşməsilə reaksiya sür'ətinin və orta polimerləşmə dərəcəsinin artması isə məhz bununla izah olunur. Stirolun müxtəlif sistemlərdə kation polimerləşmənin kinetik tədqiqi aktivləşmə enerjisinin qiymətləri haqqında aşağıdakı nəticələri çıxarmağa imkan vermişdir:

1. Polimerləşmənin proton donoru olan turşularla həyəcanlanmasında həlledicinin polyarlığı və turşunun qüvvəsi artdıqca E_v artır.
2. Metal halogenidləri ilə həyəcanlanma zamanı E_v üçün alınan qiymət turşularla olduğundan bir qədər azdır.
3. Əksər hallar üçün $E_{\bar{x}_n} < 0$ və $E_{\bar{x}_n} < E_v = -21 \pm 42 \text{ kC/mol}$ olur.

Kation polimerləşmənin ümumi sür'əti, onun elementar reaksiyalarının sür'əti və alınan polimerin orta molekul kütləsi bir çox amillərin tə'sirindən asılıdır. Kation polimerləşmənin gedişinə tə'sir edən ən mühüm amillər temperatur, həlledicinin təbiəti və katalizator kompleksi komponentlərinin nisbətidir. Bu amillərinin kation polimerləşməyə tə'siri aşağıda şərh edilir.

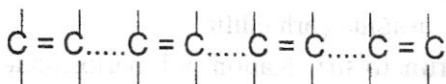
Temperaturun tə'siri. Kation polimerləşmədə reaksiya sür'ətinə və orta polimerləşmə dərəcəsinə temperaturun tə'sirini əks etdirən kinetik nəticələr azdır və bir çox hallarda isə mübahisəlidir. Amma belə bir təcrübi fakt təkzibedilməzdir ki, əksər vinil monomerlərinin tipik katalizatorlar iştirakilə kation polimerləşməsinin sür'əti və alınan polimerin orta molekul kütləsi temperatur azaldıqca artır. Məsələn, izobutilen AlCl_3 və ya BF_3 kompleksləri iştirakilə -100°C də çox böyük sür'ətlə polimerləşərək molekul kütləsi bir neçə milyon olan po-

limer emələ gətirir. Kation polimerləşmənin aşağı temperaturalarda böyük sür'ətlə getməsinin təcrübədə təsdiq olunmuş dəqiq izahı verilməmişdir; bu haqda ədəbiyyatda bə'zi mülahizələr mövcuddur. Bu mülahizələrdən biri kation polimerləşmənin paralel olaraq həm sərbəst

ionların (məsələn, M^+), həm də ion cütlərinin (məsələn, M^+A^- , A^- - katalizator kompleksinin anionudur) iştirakilə getdiyini nəzərdə tutur.

Bu halda ümumi sür'ət $V=(k_{u+}C_{\pm} + k_{u+}C_+)[M]$ düsturu ilə müəyyən olunur. $C_{\pm}$ və C_+ ion cütlərinin və sərbəst ionların qatılığı, k_u və k_{u+} -uyğun sür'ət sabitləridir. Aydın ki, sərbəst ionların iştirakilə reaksiya daha sür'ətlə getməlidir, çünki bu halda əlavə enerji sərfi ilə əlaqədar olan əksionun kənar edilməsi zərurəti yoxdur. Temperaturun aşağı düşməsi ion cütlərinin emələ gəlməsinin qarşısını alır və sərbəst ionların qatılığı artır. Hesablamalar göstərir ki, temperaturun sıfırdan -95°C -dək aşağı salınması sərbəst ionların qatılığını ion cütlərinin qatılığına nisbətən 12 dəfə artırır. Bu isə reaksiya sür'ətinin artmasına səbəb olur. Aşağı temperaturalarda qırılma reaksiyaları sür'ətinin azalması da uzanma reaksiya sür'ətinin artmasına imkan yaradır.

İkinci mülahizə N.Semyonov tərəfindən irəli sürülmüşdür. Bu mülahizəyə görə kation polimerləşmənin böyük sür'əti monomer molekullarının aşağı temperaturalarda düzgün nizamlanması ilə əlaqədardır. Temperatur, monomerin kristallaşma temperaturuna yaxınlıqda molekulların kristal qəfəsindəki tərtibə uyğun sürətdə nizamlanması baş verir:



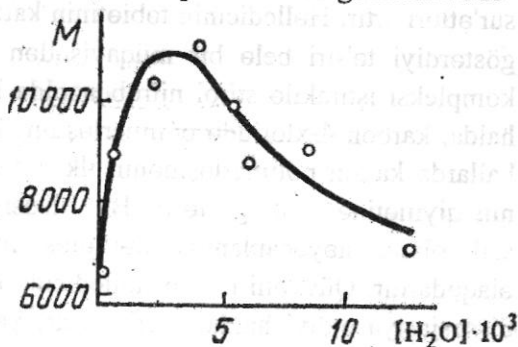
Qoşulmuş sistemlərə oxşar olan belə sistemlərdə elektronların bir molekuldan digərinə verilməsi üçün çox əlverişli şərait yaranır ki, bu da polimerləşmənin yüksək sür'ətini təmin edir.

Həllədicinin təbiətinin tə'siri. Radikal polimerləşmədən fərqli olaraq kation polimerləşmə həllədicinin dielektrik nüfuzluğu və solvatlaşdırma qabiliyyətinə qarşı olduqca həssasdır. Bir qayda olaraq, həllədicinin polyarlığı və solvatlaşdırma qabiliyyəti artdıqca kation po-

limerləşmənin sür'əti artır. Reaksiyanın bu cür xarakteri onunla izah edilir ki, polyar və solvatlaşdırma xassəsi böyük olan həlledicilərdə katalizator kompleksinin, eləcə də ion cütlərinin dissosiasiyası asanlaşır və bunun nəticəsi olaraq həyəcanlanma və uzanma reaksiyalarının sür'ətləri artır. Həlledicinin təbiətinin kation polimerləşmənin gedishinə göstərdiyi tə'siri belə bir müqayisədən görmək olar ki, $\text{SnCl}_4 \cdot \text{RCl}$ kompleksi iştirakilə stiroil nitrobenzolda böyük sür'ətlə polimerləşdiyi halda, karbon 4-xloriddə polimerləşmir. Həlledicinin xarakteri bir çox hallarda kation polimerləşmənin ilk növbədə monomərə görə tərtibinin qiymətinə tə'sir göstərir. Bu xüsusiyyət həlledicinin təbiətindən asılı olaraq həyəcanlanma mərhələsi mexanizminin dəyişilməsi ilə əlaqədardır. Qüvvətli polyar həlledicidə katalizator kompleksi spontan dissosiasiya etdiyi halda, zəif polyar, yaxud qeyri-polyar həlledicidə katalizator kompleksinin dissosiasiyası monomer molekullarının iştirakilə baş verir. Nəticədə polimerləşmə reaksiyasının monomərə görə tərtibi dəyişir: polyar həlledicidə monomərə görə tərtib bir, zəif polyar və ya qeyri-polyar həlledicidə isə tərtib iki və hətta üç olur. Həlledicinin polyarlığının artması reaksiya sür'ətini artırdığı halda alınan polimerin molekul kütləsinin qiymətinə az tə'sir edir. Bu onunla izah olunur ki, polyar mühitdə həyəcanlanma sür'ətinin artması molekul kütləsini aşağı salırsa, qırılma reaksiyası sür'ətinin azalması (makrokarbonkationun əksionla qarşılıqlı cəzb olunması zəifləyir) molekul kütləsinin artmasına səbəb olur. Molekul kütləsinin qiymətinə əks istiqamətlərdə tə'sir edən bu iki amil xeyli dərəcədə bir-birini tarazlaşdırır və nəticədə mühitin xarakteri alınan polimerin molekul kütləsinə az tə'sir göstərir.

Katalizator kompleksi komponentləri nisbətinin tə'siri. Katalizator kompleksini əmələ gətirən komponentlərin mol nisbətlərinin kation polimerləşmənin gedishinə tə'siri əsasən Lüis turşularının (BF_3 , AlCl_3 , SnCl_4 , TiCl_4) qüvvətli nukleofil agentlərlə (H_2O , ROH) komplekslərinin iştirak etdiyi sistemlər üçün ətraflı tədqiq edilmişdir. Katalizator kompleksinin stexiometrik tərkibinin reaksiya sür'ətinə və orta molekul kütləsinə tə'siri belə bir cəhətlə müəyyən olunur ki, kata-

lizator komponentlərinin əmələ gətirdikləri müxtəlif tərkibli komplekslərdən hansıları konkret şəraitdə aktiv mərkəzlərin yaranmasında iştirak edə bilər. Məlumdur ki, Lüis turşuları su, spirt, alkilhalogenidlərlə tərkibinə görə fərqlənən bir neçə kompleks əmələ gətirirlər. Məsələn, AlCl_3 spirtlə $\text{AlCl}_3 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $\text{AlCl}_3 \cdot 4\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ tərkibli, qalay-4-xlorid isə su ilə, $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ tərkibli komplekslər verir. Bu komplekslərdən hansının daha aktiv olması polimerləşmənin aparılma şəraitindən, ilk növbədə mühitin xarakterindən asılıdır. Məsələn, stiro - $\text{SnCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, -



Şəkil 23. Stiroulun $\text{SnCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ iştirakı ilə polimerləşməsinə molekulyar kütləsinin suyun qatılığından asılılığı. ($[\text{SnCl}_4]=3,0 \cdot 10^{-3}$ mol/l, həlledici-dixlorektan).

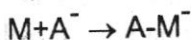
CCl_4 sistemində reaksiya sür'əti $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{SnCl}_4]=2$, stiro - $\text{SnCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ - $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ sistemində isə $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{SnCl}_4]=1$ qiymətində maksimum olur. Bu sübut edir ki, polyar həlledicidə monohidrat, qeyri-polyar həlledicidə isə dihidrat aktiv kompleks rolunu oynayır. Katalizator komponentləri nisbətinin polimerin molekulyar kütləsinə təsiri əsasən kompleksin nukleofil agentinin ötürülmə reaksiyalarında iştirakı ilə müəyyən olunur. Əgər nukleofil agentin miqdarı aktiv kompleksin əmələ gəlməsi üçün lazım olan miqdardan çox olarsa, aydındır ki, onun artığı zəncirin ötürülməsinə səbəb olacaq və nəticədə alınan polimerin orta molekulyar kütləsi aşağı düşəcəkdir. Bunu 22-ci şəkildən aydın görmək olar.

3.1.2.2. Anion polimerləşmə

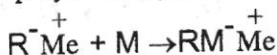
Anion polimerləşmədə zəncirin uzanmasını təmin edən aktiv mərkəzlər mənfi yüklü karboanionlardır. Aktiv mərkəzin karboanion olması, həyəcanlanma mərhələsinin monomer molekulyarına elektron

keçidi ilə müşayət olunmasını tələb edir. Bu tələbə uyğun olaraq anion polimerləşmə katalizatorları rolunu elektron donoru olan qələvi metallar və onların amidləri, qələvilər, metal-üzvi birləşmələr və s. oynayırlar. Aktiv mərkəzin təbiəti yalnız katalizatora deyil, bu mexanizm üzrə polimerləşən monomerlərə də müəyyən tələblər verir. Bir qayda olaraq anion polimerləşməyə elə monomerlər meylli olurlar ki, onların molekulundakı π -rabitə qüvvətli elektron akseptoru olan qruplar ($-\text{NO}_2$, $-\text{CN}$, $-\text{COOH}$ və s.) hesabına polyarlaşsın və onun elektrofilliyi güclənsin. Akril turşusu və onun törəmələri, nitroetilen, butadien, stiroil belə monomerlərdəndir. Ümumiyyətlə, anion polimerləşmədə monomerin həyəcanlanması inisiatorun və mühitin xarakterindən asılı olaraq müxtəlif sxemlər üzrə baş verə bilər. Bununla əlaqədar olaraq anion polimerləşmə üçün aşağıdakı üç tip həyəcanlanma üsulunu fərqləndirirlər:

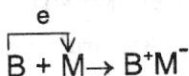
1. Sərbəst anionların iştirakilə həyəcanlanma



2. Əsasi xarakterli polyar birləşmələrin təsiri ilə həyəcanlanma

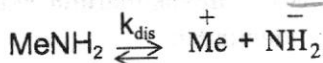


3. Elektron donoru olan agentlərin təsiri ilə həyəcanlanma

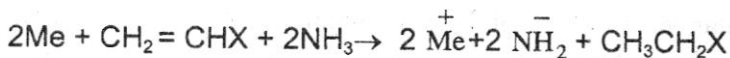


Bu sxemlərdən hər birinin müəyyən dərəcədə fərqləndirici xüsusiyyətləri olduğuna görə onları ayrılıqda nəzərdən keçirmək lazımdır.

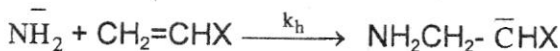
Sərbəst anionlarla həyəcanlanma. Anion polimerləşmənin bu növünə tipik misal metallar yaxud onların amidləri iştirakı ilə maye amonyakda polimerləşmə reaksiyalarıdır. Bu şəraitdə stiroilun, akrilnitrilin və metilmetakrilatin polimerləşməsinin tədqiqi göstərir ki, həyəcanlanmanın ilkin aktiv mərkəzləri amid NH_2^- ionlarıdır. Amid ionları ya metal amidlərinin maye amonyakda dissosiasiyası



ya da metal, monomer və amonyakın qarşılıqlı tə'siri nəticəsində əmələ gəlir:



Maye amonyakın yüksək dielektrik nüfuzluğuna və solvatlaşdırıcı qabiliyyətə malik olması polimerləşmənin sərbəst anionlar iştirakilə getməsinə təmin edir. Bu, həmçinin onunla təsdiq edilir ki, mühitə uyğun metal ionlarının daxil edilməsi reaksiyanın sürətini azaldır. Gösterilən katalizatorlar iştirakilə müxtəlif monomerlərin polimerləşmə reaksiyaları üçün müəyyən edilmişdir ki, alınan hər bir makromolekula bir azot atomu uyğun gəlir və makromolekulda doymamış rabitə yoxdur; bundan əlavə, polimerin orta molekul kütləsi amid və metal ionlarının qatılığından asılı deyildir və reaksiyanın sürəti monomərə görə ikinci tərtibə malikdir. Təcrübədən alınan bu nəticələr sərbəst anionlar iştirakilə polimerləşmənin gedişi haqqında aşağıdakı mülahizələri yürütməyə imkan verir: həyəcanlanma amid ionlarının monomer molekuluna birləşməsilə başlanır:



və həyəcanlanmanın sürəti

$$V_h = k_h [\text{M}] [\text{NH}_2^-]$$

şəklində yazıla bilər. Amidin yuxarıda verilmiş dissosiasiya sxemində görə

$$k_{dis} = \frac{[\text{NH}_2^-] [\text{Me}^+]}{[\text{MeNH}_2]}$$

və $[\text{NH}_2^-] = [\text{Me}^+]$ olduğundan

$$[\text{NH}_2^-] = k_{dis}^{1/2} [\text{MeNH}_2]^{1/2}$$

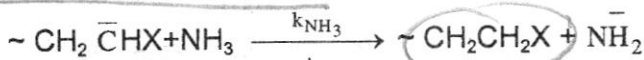
və

$$V_h = k_h k_{dis}^{1/2} [\text{M}] [\text{MeNH}_2]^{1/2} \text{ alınır.}$$

Uzanma reaksiyası monomer molekulalarının aktiv mərkəzlərə ardıcıl birləşməsi ilə əlaqədar olduğundan

$$-V = V_u = k_u [M][M^-] \quad ?$$

Makromolekulda ikiqat rabitənin olmaması və amidin polimerləşmə zamanı sərf olunmaması göstərir ki, qırılma Me^+ ilə neytrallaşma, yaxud monomərə hidrid ionunun keçməsi ilə baş verməyib, amonyak vasitəsilə ötürülmə yolu ilə gedir:



Hər bir makromolekulun əmələ gəlməsi NH_2^- ionunun alınması ilə müşayət olunduğundan amid ionlarının ümumi qatılığı reaksiya müddətində sabit qalır.

Ötürülmənin sür'əti

$$V_{NH_3} = k_{NH_3} [M^-][NH_3]$$

Stasionar hal üçün

$$k_h k_{dis}^{1/2} [M][MeNH_2]^{1/2} = k_{NH_3} [M^-][NH_3]$$

və

$$[M^-] = \frac{k_h k_{dis}^{1/2} [M][MeNH_2]^{1/2}}{k_{NH_3} [NH_3]}$$

$[M^-]$ üçün bu qiymət sür'ət düsturunda yerinə yazıldıqda

$$V = V_u = [M^-] = \frac{k_u k_h k_{dis}^{1/2} [M]^2 [MeNH_2]^{1/2}}{k_{NH_3} [NH_3]}$$

ifadəsi alınır ki, bu da təcrübi nəticələrə uyğundur.

Orta polimerləşmə dərəcəsi düsturunu almaq üçün uzanma və ötürülmə reaksiyalarının nisbətini götürmək lazımdır.

$$\bar{X}_n = \frac{k_u [M^-][M]}{k_{NH_3} [NH_3][M^-]} = \frac{k_u [M]}{k_{NH_3} [NH_3]}$$

yaxud

$$\bar{X}_n = \frac{1}{C_{NH_3}} \frac{[M]}{[NH_3]}$$

E_{NH_3} - amonyaka görə ötürülmə əmsalıdır. Göründüyü kimi, orta polimerləşmə dərəcəsi katalizatorun qatılığından asılı deyildir. Sür'ət və orta polimerləşmə dərəcəsi düsturlarından görmək çətin deyildir ki:

$$E_v = E_h + E_u - E_{NH_3}$$

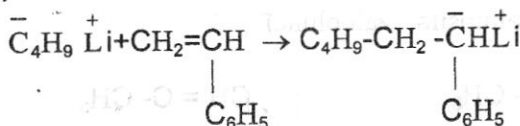
$$E_{\bar{X}_n} = E_v - E_{NH_3}$$

E_{NH_3} - amonyaka görə ötürülmənin aktivləşmə enerjisidir. Kation polimerləşmədə olduğu kimi, burada da qırılma (ötürülmə) reaksiyasının aktivləşmə enerjisi uzanma reaksiyasının aktivləşmə enerjisindən böyükdür və $E_{\bar{X}_n} < 0$ (məsələn, KNH_2 iştirakilə strolun polimerləşməsi üçün $E_{\bar{X}_n} = -16,8$ kC/mol). Deməli, temperaturun yüksəlməsi orta polimerləşmə dərəcəsinin azalmasına səbəb olur. Həyəcanlanma mərhələsinin aktivləşmə enerjisi kifayət qədər yüksək olduğundan $E_v > 0$ alınır. Ona görə də temperaturun artması ilə sərbəst anionlar iştirakilə polimerləşmənin sür'əti artır.

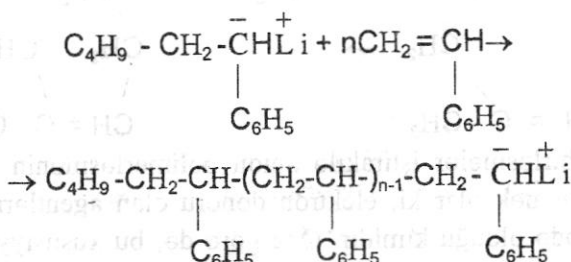
Əsasi xarakterli polyar birleşmələrlə həyəcanlanma. Anion polimerləşmənin bu halında aktiv mərkəzlər qüvvətli polyar birleşmələr olan alkilmetal və ya arilmetal (butillitium, amilnatrium, fenilitium, fenilizopropilkalium və s.) törəmələrin iştirakilə yaranır. Bu tip anion polimerləşmənin mühüm xüsusiyyətlərindən biri monomer molekulunun aktiv mərkəzlərdəki metal-karbon rabitəsinə bifunksional birleşməsidir. Monomer molekulunun bu cür "daxil olması" butadiyen əlavə edilməsi nəticəsində fenilkaliumun parlaq rənginin itməsi ilə təsdiq olunur. Rəngin itməsi fenil qrupu ilə kalium arasında olan rabitənin qırılması ilə əlaqədardır. Zəncirin uzanmasının belə xarakteri hər elementar birleşmə aktından sonra tamamilə davamlı birleşmələrin əmələ gəlməsini müəyyən edir. Bu, radikal və kation polimerləşmədən fərqli olaraq, uzanmaqda olan zəncir sonunun əksionla stabilləşməsindən irəli gəlir. Məhz bu cür stabilləşmənin nəticəsidir ki, metal-üzvi birleşmələr iştirakı ilə polimerləşmədə, əgər xüsusi maddələr daxil edilməsə, üçüncü elementar mərhələ-zəncirin qırılması baş vermir. Aktiv mərkəz kimi öz fəallığını saxlayan və

monomerin əlavə miqdarını daxil etdikdə polimerləşməni davam etdirən belə polimerlər "canlı" polimerlər adlanırlar.

Deyilənləri nəzərə almaqla metalüzvi birləşmələr iştirakilə anion polimerləşmənin elementar mərhələlərini stiroulun butillitium iştirakilə polimerləşməsi misalında nəzərdən keçirək. Həyəcanlanma:



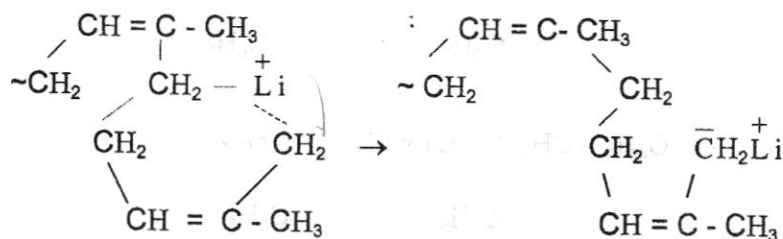
Uzanma:



Metal-üzvi birləşmələr iştirakilə anion polimerləşmənin sür'əti metalın təbiətindən çox asılıdır. Adətən, əksionun (metalın) radiusu artdıqca reaksiyanın sür'əti artır. Məsələn, butadiyenin 56°C-də polimerləşmə sür'ətinin sabiti $\bar{\text{L}}$ i, Na, K əksionlarının iştirakilə uyğun olaraq, 0,03, 0,6, 3,1 l/mol·san-dir. Bu, ion radiusu azaldıqca əksionun karboanionla daha möhkəm rabitəyə daxil olması və az polyar mühitdə onun کنار edilməsi üçün əlavə enerji sərfi ilə əlaqədardır. Ümumiyyətlə, litium-üzvi birləşmələr iştirakilə anion polimerləşmənin bəzi fərqləndirici xüsusiyyətləri vardır ki, onlardan ən mühümləri aşağıdakılardır: birinci, litium-üzvi birləşmələr iştirakilə anion polimerləşmənin sür'əti nisbətən aşağı olur; bunun əsas səbəblərindən biri litium-üzvi birləşmələrin az polyar mühitdə assosiatlar əmələ gətirməsidir. Assosiatlar şəklinə keçmiş aktiv mərkəzlər zəncirin uzanmasında iştirak edə bilmir və bu halda reaksiyanın sür'əti



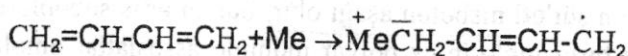
tarazlığının vəziyyətindən çox asılı olur. İkincisi, litium-üzvi birləşmələr iştirakilə polimerləşmədə alınan polimerin mikrostrukturasi daha düzgün olur. Məsələn, butillitium iştirakilə butadiyen 91,3% 1,4-, 8,7% 1,2-quruluş, izopren isə 94% 1,4- 6% 3,4-quruluş əmələ gətirir. Əsasən 1,4-quruluşun alınması litium əksionu iştirakilə altıüzvlü tsiklin əmələ gəlməsilə izah olunur.



Metal üzvi birləşmələr iştirakilə anion polimerləşmənin kinetik xüsusiyyətləri demək olar ki, elektron donoru olan agentlərin iştirakilə polimerləşmədə olduğu kimidir. Ona görə də, bu xüsusiyyətlər anion polimerləşmənin hər iki halı üçün birləşdirilərək irəlidə nəzərdən keçiriləcəkdir.

Elektron donoru olan agentlər iştirakilə həyəcanlanma.

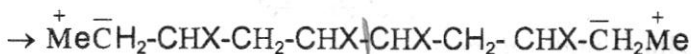
Katalizatoradan monomer molekuluna elektron keçidilə aktiv mərkəzlərin əmələ gəlməsinin tipik halı qələvi metallar iştirakilə anion polimerləşmə reaksiyasıdır. Anion polimerləşmənin tədqiq olunan ilk nümunəsi kimi bu reaksiya, XX əsrin 20-ci illərindən öyrənilməyə başlanmışdır. Təsadüfi deyildir ki, 1932-ci ildə keçmiş SSRİ-də alınan ilk sintetik kauçuk istehsalı bu reaksiya əsasında həyata keçirilmişdir. Dien karbohidrogenləri ilə qələvi metalın qarşılıqlı təsirində aşağıdakı sxem üzrə ion-radikal əmələ gəlir:



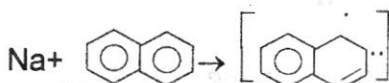
Olefin sırası monomerlər üçün ion-radikalın alınması yalnız ikinci molekulun birləşməsilə baş verir, çünki metalın birinci molekul ilə qarşılıqlı təsirində elektronların lokallaşması, aktiv ucların çox yaxın olması nəticəsində mümkün olmur:



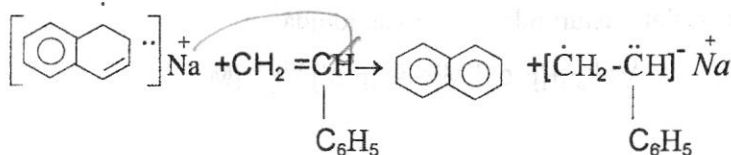
Bu cür ion-radikalların mövcud olması elektron paramaqnit rezonansı (EPR) spektrləri ilə sübut edilmişdir. Aktiv mərkəzlərin ikili xarakteri uzanma reaksiyasının həm anion, həm də radikal mexanizmi üzrə getməsi imkanı yaradır. Lakin radikal polimerləşmənin aktivləşmə enerjisi anion polimerləşmənin aktivləşmə enerjisindən çox olduğundan, nisbətən aşağı temperaturlarda anion-radikallar rekombinasiyaya uğrayaraq dianionlara çevrilir və reaksiyanın sonrakı gedişi metalüzvi birləşmələrdə olduğu kimi, anion mexanizmi üzrə davam edir:



Radikalların rekombinasiyası EPR spektrdə uyğun signalın itməsi ilə təsdiq olunur. Elektron keçidi ilə anion polimerləşmə, həmçinin, aralıq birləşmə kimi natrium-naftalin, natrium-difenil və bunlara oxşar maddələrin əmələ gəlməsi ilə də aparıla bilər. Natrium və naftalin iştirakilə reaksiyanın ilkin mərhələsi yaşıl rəngli natrium-naftalinin əmələ gəlməsi ilə əlaqədar olur:



Naftalin ion-radikalı elektronu monomer molekuluna ötürür:



Davamsız anion-radikal rekombinasiya nəticəsində dianiona çevrilir ki, bu da uzanmanın anion mexanizmini müəyyən edir. Elektron donoru olan agentlərin iştirakilə anion polimerləşmədə zəncirin uzanması metal-üzvi birləşmələrdə olduğu kimi baş verdiyindən burada da "canlı" polimerlər əmələ gəlir. "Canlı" polimerlərin alındığı sistemlərdə karbonionlar əksionla stabiləşirlər. Lakin əksionun kənar edilməsi və deməli, reaksiyanın sür'əti mühitin xarakterindən çox asılıdır.

Məsələn, stirokun natrium-naftalin iştirakilə polimerləşməsinin sür'ət sabiti benzolda 2, dioksanda 5, tetrahidrofuranda 550, 1,2-dimetoksi-etanda isə 3800 l/mol·san-dir. Ümumiyyətlə, "canlı" polimerlərin alındığı reaksiyaların sür'əti ion cütləri və sərbəst ionlar iştirakilə gedən reaksiyaların sür'ətləri cəmi kimi götürülür:

$$V = k_{p^-c^+} [p^-c^+] [M] + k_p [p^-c^+] [M]$$

p^-c^+ -ion cütləri, p^- -sərbəst anionlar, c^+ isə əksiondur. Belə sistemlərdə ion cütləri və sərbəst ionların qatılığı aşağıdakı tarazlıqla müəyyən olunur:

$$p^-c^+ \xrightleftharpoons{k} p^- + c^+$$

k - tarazlıq sabitidir. Buradan

$$k = \frac{[p^-][c^+]}{[p^-c^+]}$$

yazmaq olar. $[p^-] = [c^+]$ olduğundan

$$k = \frac{[p^-]^{1/2}}{[p^-c^+]^{1/2}}$$

və

$$[p^-] = k^{1/2} [p^-c^+]^{1/2}$$

Bu qiyməti sür'ət düsturunda yerinə yazıldıqda

$$V = k_{p^-c^+} [p^-c^+] [M] + k_p [p^-c^+]^{1/2} k^{1/2} [M]$$

yaxud

$$\frac{V}{[p^-c^+] [M]} = k_{p^-c^+} + \frac{k_r \cdot k^{1/2}}{[p^-c^+]^{1/2}}$$

alınır. Bu bərabərliyi zəncirin qırılmadığı anion polimerləşmə reaksiyalarının ümumi sür'ət düsturu

$$V = k_u [M^-] [M]$$

ilə müqayisə etdikdə

$$k_u = k_{p-c^+} + \frac{V}{[p^-c^+][M]} = k_{p-c^+} \frac{k_r \cdot k^{1/2}}{[p^-c^+]^{1/2}}$$

alınır. Təcrübi olaraq tə'yin olunan $k_u = f([p^-c^+]^{1/2})$ asılılığı ion cütləri və sərbəst ionlar vasitəsilə uzanma sabitlərini tə'yin etməyə imkan verir ($k^{1/2}$ elektrik keçiriciliyinə görə tə'yin edilir). Müxtəlif əksionlar üçün bu sabitlərin tə'yin olunmuş qiymətləri 8-ci cədvəldə verilmişdir.

Cədvəl 8

Sərbəst ion və ion cütləri ilə uzanma sür'ətlərinə
əksionların tə'siri

Əksion	Tetrahidrofuranda			Dioksanda
	K_{p-c^+}	K_p	$k \times 10^7$	K_{p-c^+}
Li^+	160	} $6,5 \cdot 10^4$	2,2	0,94
Na^+	80		1,5	3,4
K^+	60-80		0,8	19,8
Rb^+	50-80		0,1	21,5
Cs^+	22		0,02	24,5

Cədvəldə verilmiş nəticələrin müqayisəsi göstərir ki, sərbəst anionların reaksiya qabiliyyəti ion cütünün reaksiya qabiliyyətindən 10^2 - 10^3 dəfə yüksəkdir. Həmçinin, görmək çətin deyildir ki, ion cütünün dissosiasiya sabiti seziyumdan litiuma keçdikcə artır. Bu, əksionun solvatlaşma qabiliyyəti ilə əlaqədardır. Beləki, əksionun radiusu azaldıqca onun solvatlaşması artır, bu isə ion cütünün dissosiasiyasını asanlaşdırır. 8-ci cədvəldə verilən nəticələr göstərir ki, dioksanda ion cütleri vasitəsilə uzanma sabiti tetrahidrofuranda olduğundan kiçikdir. Bu, tetrahidrofuranın dioksana nisbətən daha yüksək solvatlaşdırıcı xassəsindən irəli gəlir. Lakin, maraqlı cəhət ondan ibarətdir ki, uzanma sabitinin əksionun radiusundan asılılığı bu həlledicilərdə bir-birinə əks istiqamətlərdədir. Bu hadisəni izah etmək üçün rabitənin kulon enerjisini nəzərə almaq lazımdır. Dioksanda əksionün solvatlaşması çox kiçik olduğundan reaksiya qabiliyyəti yalnız bu enerjinin qiyməti-

ndən asılı olur. Əksionun radiusu artdıqca rabitənin kulon enerjisinin qiyməti azalır və monomer molekulunun karboaniona birləşməsi asanlaşır.

Qələvi metallar və metalüzvi birləşmələr iştirakilə anion polimerləşmədə orta polimerləşmə dərəcəsi, monomerin və "canlı" sonluqların qatılıqları nisbəti ilə müəyyən olunur:

$$\bar{X}_n = \frac{[M]}{[M^-]}$$

Katalizator tam sərf olunub qurtardıqda aktiv mərkəzlərin qatılığı onun qatılığına bərabər olur və

$$\bar{X}_n = \frac{[M]}{[kat]}$$

alınır. Dianionların əmələ gəldiyi halda zəncir hər iki ucdan uzandıqından

$$\bar{X}_n = \frac{2[M]}{[kat]}$$

şəklində olur. "Canlı" polimerlərin alındığı hallarda zəncirin qırılması baş vermədiyindən, alınan polimer xeyli dərəcədə monodispers olur, yəni $\bar{M}_n \approx \bar{M}_w$. Doğurdan da, həyəcanlanmanın sürətlə gətirdiyi hallarda aktiv mərkəzlər demək olar ki, eyni zamanda zənciri uzadır və bu zaman molekul kütləyə görə paylanma Puasson paylanması ilə xarakterizə olunur:

$$\frac{\bar{X}_w}{\bar{X}_n} = 1 + \frac{\bar{X}_n}{[\bar{X}_n + 1]^2}$$

yaxud daha sadə şəkildə

$$\frac{\bar{X}_w}{\bar{X}_n} \approx 1 + \frac{1}{\bar{X}_n}$$

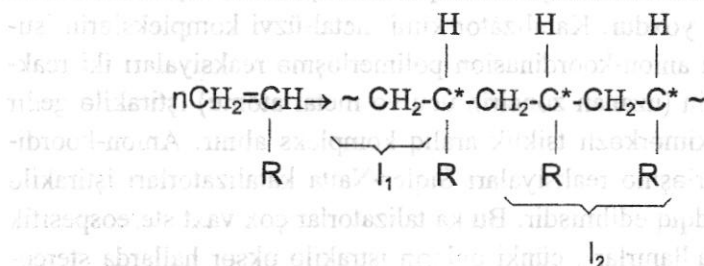
Polimerləşmə dərəcəsinin kifayət qədər yüksək qiymətləri üçün

$$\frac{\bar{X}_w}{\bar{X}_n} \approx 1$$

alınır. Bu nəticə bir çox real hallar üçün ödənilir. Məsələn, stirolun natrium-naftalin iştirakilə polimerləşməsində $\overline{M}_w / \overline{M}_n = 1,06-1,12$ alınır. Qələvi metallar və metalüzvü birləşmələr iştirakilə anion polimerləşmə sür'ətinin temperaturdan asılılığı göstərir ki, reaksiyanın aktivləşmə enerjisi E_v çox da böyük olmayıb, müsbətdir və buna görə də uzanma reaksiyasının sür'əti temperaturun dəyişməsinə qarşı çox həssas deyildir və temperaturun yüksəlməsilə çox az artır. Orta polimerləşmə dərəcəsinin temperaturdan asılılığına gəlincə, demək lazımdır ki, mühitdə ötürücü agentlər olmadıqda alınan polimerin molekül kütləsi temperaturdan asılı olmur, əks halda vəziyyət xeyli dərəcədə mürəkkəbləşir.

3.1.3.3. Stereomüntəzəm polimerlər. Kompleks katalizatorlar iştirakilə anion-koordinasiyon polimerləşmə.

α -Əvəzlənmiş olefinlərin polimerləşməsi zamanı alınan polimerlərin makromolekulu asimmetrik karbon atomuna malik olur:



Karbon atomlarının asimmetrikliliyini onların radikal, hidrogen atomu və zəncirin müxtəlif uzunluqda (I_1 və I_2) olan hissələri ilə birləşməsi müəyyən edir. Makromolekul zənciri əmələ gələrkən asimmetrik karbon atomlarına birləşmiş atom və qrupların (R , H , I_1 və I_2) zəncirdə müxtəlif şəkildə növbələnməsi nəticəsində D- və ya L- konfigurasiya alınır. Əgər konfigurasiyaların ardıcılığında statistik yerləşmədən fərqli olan müəyyən qanunauyğunluq (məsələn, DDDDD yaxud DLDLDL) varsa polimerlər stereomüntəzəm və ya fəzamüntəzəm ad-

lanırlar. Ziqzaqşəkilli polimer zəncirinin bir müstəvi üzərində yerləşdiyi nəzərə alınarsa, onda əvəzedicilərin üç tip yerləşmə halının olması mümkündür:

1. Bütün əvəzedicilər zəncir müstəvisinin bir tərəfində yerləşmişlər və zəncir boyu eyni D- yaxud L- konfigurasiya alınır. Belə polimerlər *izotaktik* polimerlər adlanır.

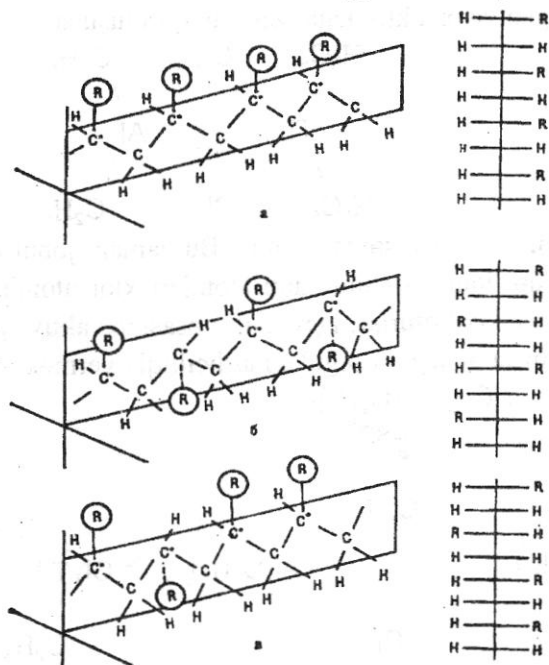
2. Əvəzedicilər zəncir müstəvisinin hər iki tərəfindən növbə ilə yerləşmişlər, yəni, D- və L- konfigurasiyalar növbələnirlər; bu tip polimerlərə *sindiotaktik* polimerlər deyilir.

3. Əvəzedicilərin zəncir müstəvisinə nəzərən təsadüfi (statistik) yerləşməsi D- və L- konfigurasiyalarının ixtiyari növbələnməsinə səbəb olur. Bu tip polimer *ataktik* (stereomüntəzəm olmayan) polimerlər adlanır. α -olefinlərdən alınan bu tip polimerlərin quruluşunda olan fərqlər 24-ci şəkildə verilmişdir. Stereomüntəzəm polimerlərin sintezi üçün anionkoordinasion polimerləşmə üsulundan geniş istifadə olunur. Onu da qeyd etmək lazımdır ki, möhkəm birləşmiş ion cütələrinin iştirakilə gedən anion-koordinasion polimerləşmə ilə qüvvətli polyar komplekslərin olduğu anion polimerləşmə reaksiyaları arasında kəskin fərqlər yoxdur. Katalizator kimi metal-üzvi komplekslərin istifadə olunduğu anion-koordinasion polimerləşmə reaksiyaları iki reaksiya mərkəzinin (uzanan zəncirin ucu və metal atomu) iştirakilə gedir və nəticədə ikimərkəzli tsiklik aralıq kompleks alınır. Anion-koordinasion polimerləşmə reaksiyaları Siqler-Natta katalizatorları iştirakilə daha ətraflı tədqiq edilmişdir. Bu katalizatorlar çox vaxt stereospesifik katalizatorlar adlanırlar, çünki onların iştirakilə əksər hallarda stereomüntəzəm polimerlər alınır. Siqler-Natta katalizatorları I-III qrup metalların (natrium, litium, sink, alüminium və s.) əlkil, aril törəmələri ilə IV-VIII qruplarda təmamlanmamış elektron təbəqələri olan elementlərin (titan, sirkonium, vanadium, xrom və s.) müxtəlif birləşmələri əsasında alınırırlar. Müəyyən edilmişdir ki, Siqler-Natta katalizatorları iştirakilə stereospesifik polimerləşmədə əsas rolu keçid dövrü metalların üzvi birləşmələri oynayır: onların iştirakilə alınan koordinasiya kompleksinin mərkəzi atomu metal, liqandları isə monomer molekulla-

rı olur. Hesablamalar göstərər ki, koordinasiya keçid d vr  metalının s-, p-, d- orbitalları ilə vinyl birləşmənin π -molekulyar orbitalı hesabına baş verir. Həmçinin belə bir təcrübi fakt müəyyən edilmişdir ki,

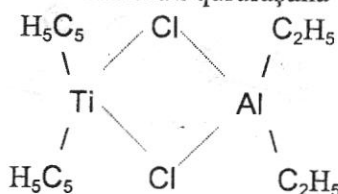
həll olan (homogen) kompleks katalizatorların stereospesifikliyi həll olmayan (heterogen) katalizatorlara nisbətən azdır və bununla əlaqədar olaraq sonuncular praktiki məqsədlər üçün daha geniş istifadə olunurlar. Heterogen kompleks katalizatorlar arasında $TiCl_4$ v  $Al(C_2H_5)_3$ əsasında alınan katalizator çox əhəmiyyətlidir v  stereospesifik polimerləşmənin demək olar ki, bütün müəyyən olunmuş qanunauy ğunluqları məhz bu kompleksin iştirakilə

 yr nilmi dir. Titan-4-xlorid v  trietilal -minium-80 C-də karbohidrogen mühitində qarışdırıldı da (onların hər ikisi karbohidrogend  yaxşı həll olur) intensiv qırmızı rəngli həll olan kompleks əmələ gəlir. -30 C-dək davamlı olan bu kompleksdə titan dörd valentlidir. -30 -dən yüksek temperaturlarda bu kompleks parçalanır v  həll olmayan qəhvəyi rəngli çöküntü alınır. Bu   k nt d  titan    valentlidir v  belə hesab edilir ki, o, səthində trietilalüminium və ya dietilal minium xlorid koordinasiya olunduğu titan-3-xlorid kristallarından ibarətdir. Alın-

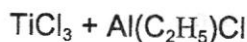
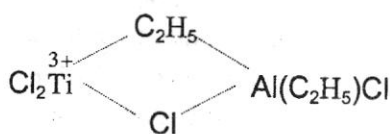
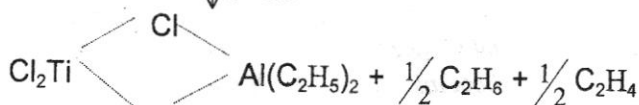
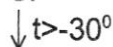
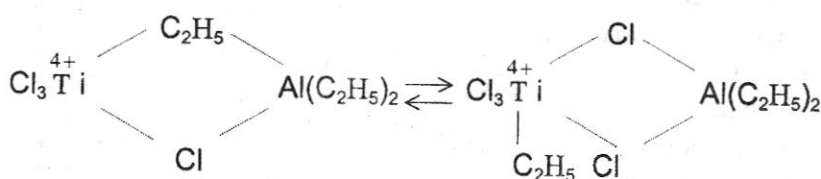
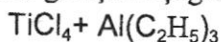


Şəkil 24. Müxtəlif fəza quruluşlu polimerlər:
a - izotaktik (DDD... yaxud LLLL), b - sin-
diotaktik (DLDL...), v - ataktik
(DLDDLLD...) polimerlər.

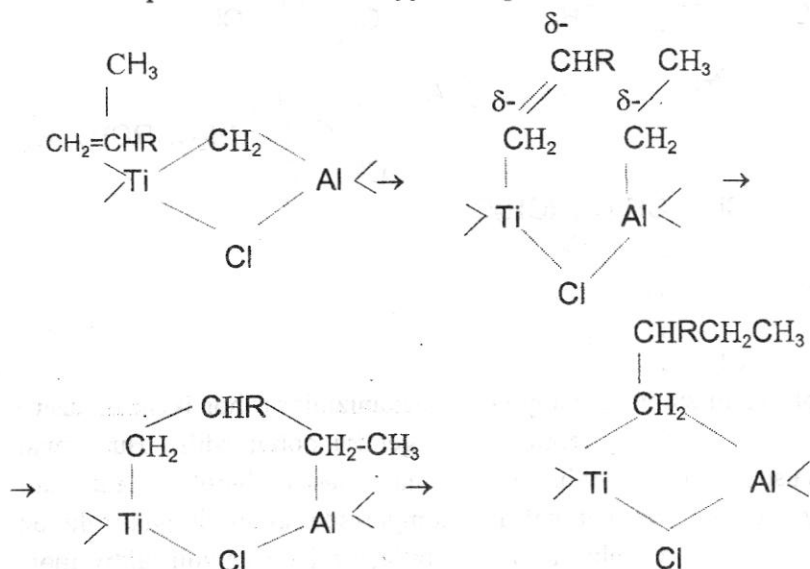
mış kompleks katalizator həll olmadığından onun quruluşu dəqiq müəyyən olunmamışdır. Ona görə də bu katalizatorun quruluşunun dit-siklopentadieniltitan-dixlorid və trietilalüminium əsasında alınan homogen və az aktiv katalizatorun quruluşuna



oxşar olduğu təsəvvür edilir. Bu zaman qəbul olunur ki, aktiv kompleksdə titan və alüminium atomları xlor atomları vasitəsilə koordinasiyaya daxil olurlar. Deyilənlər əsasında aktiv katalizator kompleksinin alınması gedişini aşağıdakı ardıcılıqla vermək olar:

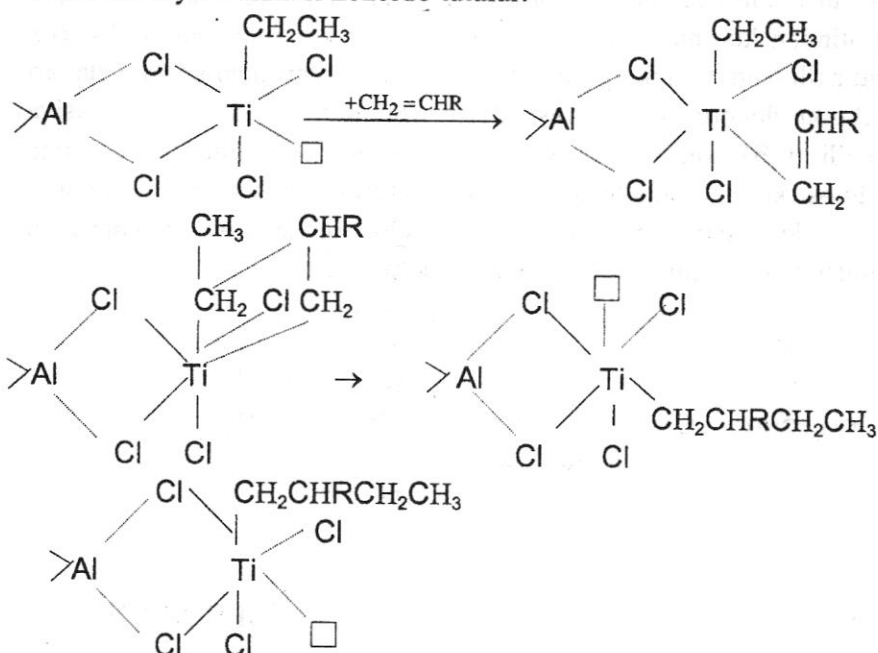


Bu sxemə görə, metalhalogenid ilə metalüzvü birləşmənin qarşılıqlı tə'siri nəticəsində titanın trietilalüminium ilə reduksiyası və alkiləşməsi baş verir və $TiCl_3$ çöküntüsü səthində koordinasiya rabitəsi ilə kompleks əmələ gəlir. Verilən sxem üzrə alınan aktiv kompleksdə hər iki metal iştirak etdiyindən ona bimetallik mərkəz kimi baxılır və bu cür aktiv mərkəzlər vasitəsilə zəncirin uzanması aşağıdakı kimi təsvir olunur: monomer molekulu π -elektronlar hesabına titan atomu tərəfindən koordinasiyaya cəlb olunur və π -kompleks alınır. Bu çox ehtimallı haldır, çünki qoşalaşmamış d-elektronları olan keçid metalları elektron donoru olan birləşmələrlə asanlıqla yük-səh koordinasiya ədədli (6,8) komplekslər verirlər. Monomerlə π -kompleksin əmələ gəlməsi kompleksdə olan $Ti \cdots C_2H_5$ rabitəsinin qırılması və monomer molekulunun həmin rabitə arasına daxil olması ilə nəticələnir. Bu zaman kompleksin əvvəlki vəziyyəti bərpa olur:



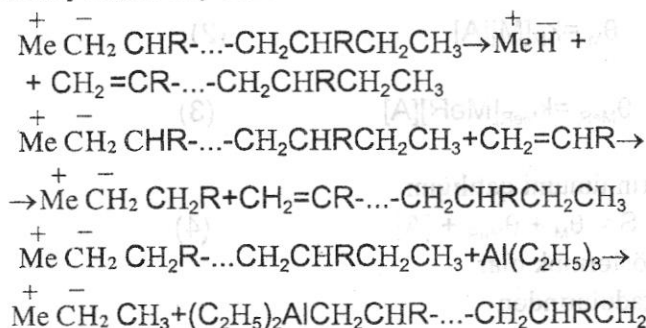
Burada belə bir sual meydana çıxa bilər: nə üçün monomer molekulu elektromüsbətliyi daha çox alüminium atomu tərəfindən koordinasiyaya cəlb olunmur? Məsələ bundadır ki, birincisi, alüminiumun elektromüsbətliyi kompleksdə xeyli dərəcədə neytrallaşmışdır, ikin-

cisi, Al^{3+} ionu üçün koordinasiya ədədi 4, Ti^{3+} ionu üçün isə 6-dır. Bu səbəblər üzündən monomer molekulunun titan atomu tərəfindən koordinasiyaya daxil edilməsi daha çox ehtimallıdır. Uzanma reaksiyasının nəzərdən keçirilən bimetalik variantı ilə yanaşı monometallik mexanizm yolu ilə baş verməsi haqqında da mülahizələr vardır. Bu halda monomer molekulunun titanın oktaedrik kompleksindəki vakant orbitalla koordinasiya olunması nəzərdə tutulur:



Təcrübi olaraq sübut edilməyən bu mexanizmlərin hər ikisində uzanmanın $\text{Ti}-\text{C}_2\text{H}_5$ rabitəsi üzrə getdiyi qəbul edilir. Bu zaman kompleksdə olan alüminiumun rolunun nədən ibarət olduğu sualı meydana çıxır. Çox ehtimal ki, kompleksdə alüminiumun rolu az davamlı $\text{Ti}^{3+}-\text{C}$ rabitələrinin stabilləşməsi və deməli, aktiv mərkəzlərin qatılığının lazımı həddə qalmasını təmin etməkdir. Göründüyü kimi, kompleks katalizatorlar iştirakilə polimerləşmə anionkoordinasion mexanizmi üzrə gedir və bu mexanizm, həmin katalizatorların qeyri-adi seçicilik xarakterini izah etməyə imkan verir. Ay-

dındır ki, molekulundakı ikiqat rabitənin sıxlığı daha yüksək olan monomerlər π -kompleks əmələ gətirməyə daha çox meylli olmalıdır. Məsələn, α -olefinlər stereospesifik polimerləşmənin tipik monomerləridir. Lakin, bu monomer molekullarında olan əvəzedicilərin yaratdığı fəza çətinliyi onların bu mexanizm üzrə polimerləşməsində mühüm rol oynayır. Kompleks katalizatorlar iştirakilə polimerləşmə zamanı zəncirin qırılması hidrid keçidi, monomer və metalalkillə zəncirin ötürülməsi yolu ilə baş verir:



Göründüyü kimi kinetik zəncirin qırılmadığı bütün bu hallarda katalizator kompleksi bərpa olunur və katalizator öz aktivliyini uzun müddət saxlayır. Bir çox müəlliflər tərəfindən orta polimerləşmə dərəcəsi üçün aşağıdakı ifadənin alınması da, kompleks katalizatorlar iştirakilə kinetik qırılmanın baş vermədiyini sübut edir:

$$\frac{1}{X_n} = \frac{k_n + k_M + k_{Al} [\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]^{1/2}}{k_u [M]}$$

Katalizator tərkibinin və quruluşunun dəqiq mə'lum olmaması, uzanmanın adsorbsiya hadisələri ilə əlaqəli şəkildə baş verməsi stereospesifik polimerləşmənin kinetik analizini xeyli dərəcədə çətinləşdirir. Bununla belə aparılmış bir çox kinetik araşdırmalar polimerləşmənin sür'əti haqqında bə'zi mülahizələr söyləməyə imkan verir. Deyildiyi kimi, reaksiyanın gedişi katalizatorun bərk səthində monomerin və eləcə də alkilmetalın adsorbsiyası ilə əlaqədar olduğundan sür'ət üçün belə bir ifadə yazmaq olar:

$$V = \frac{k_u \theta_M \theta_{MeR}}{S} \quad (1)$$

Burada θ_M və θ_{MeR} katalizator səthində adsorbsiya olunmuş monomer və metalalkilin qatılıqları, S isə katalizator səthində olan aktiv mərkəzlərin ümumi qatılığıdır. θ_{MeR} və θ_M parametrləri monomer və alkilmetalın məhluldakı qatılıqlarından, adsorbsiya tarazlığı sabitlərindən və katalizator səthindəki vakant aktiv mərkəzlərin qatılığından ($[A]$) asılıdır:

$$\theta_M = k_M [M] [A] \quad (2)$$

$$\theta_{MeR} = k_{MeR} [MeR] [A] \quad (3)$$

Aktiv mərkəzlərin ümumi qatılığını

$$S = \theta_M + \theta_{MeR} + [A] \quad (4)$$

cəmi şəklində göstərmək olar.

(2), (3) və (4) ifadələrindən

$$[A] = \frac{S}{1 + k_M [M] + k_{MeR} [MeR]}$$

və

$$\theta_M = \frac{k_M [M] \cdot S}{1 + k_M [M] + k_{MeR} [MeR]}$$

$$\theta_{MeR} = \frac{k_{MeR} [MeR] \cdot S}{1 + k_M [M] + k_{MeR} [MeR]}$$

alınır. Bu ifadələrin (1) düsturunda yazılmasından polimerləşmə sür'əti üçün

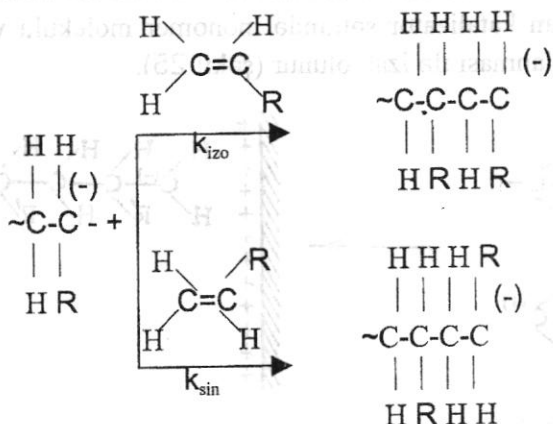
$$V = \frac{k_u k_M k_{MeR} [M] [MeR] \cdot S}{(1 + k_M [M] + k_{MeR} [MeR])^2} \quad (5)$$

alınır. Monomer və alkilmetalın katalizator səthində adsorbsiya olunma dərəcələrindən asılı olaraq (5) ifadəsi daha sadə formalar ala bilər. Məsələn, əgər alkilmetal monomərə nisbətən daha güclü adsorbsiya olunarsa, onda məxrəcdəki $K_M [M]$ toplananını nəzərə almamaq olar və sür'ət düsturu

$$V = \frac{k_u k_M k_{MeR} [M][MeR] \cdot S}{(1 + k_{MeR} [MeR])^2}$$

şəklinə düşər. Polimerləşmə sür'əti üçün alınmış bu ifadələr əksər hallarda təcrübə ilə təsdiq olunurlar.

Kompleks katalizatorlar iştirakilə anion-koordinasion polimerləşmədə stereomüntəzəm quruluşlu polimerlərin alınma səbəblərinin aydınlaşdırılması çox maraq doğurur. Sonunda D- və ya L- konfigurasiyalı zveno olan aktiv mərkəzə monomer molekulu elə birləşsə ki, yenə də eyni konfigurasiyalı zveno alınsın, onda belə birləşmə izotaktik birləşmə adlanır; əgər monomer molekulunun birləşməsilə əks konfigurasiyalı zveno əmələ gəlirsə onda sindiotaktik birləşmə baş verir:

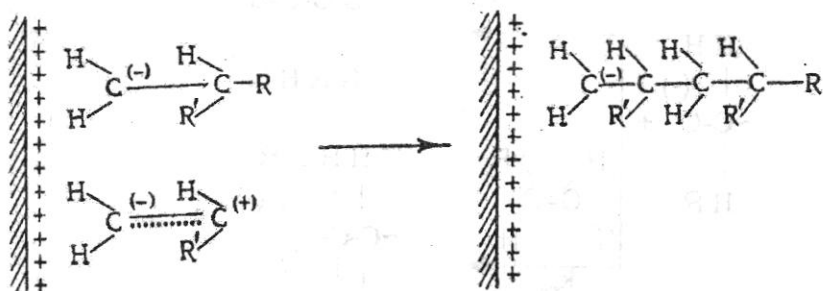


Bu və ya başqa konfigurasıyanın əmələ gəlməsi ehtimalı izotaktik (α) və sindiotaktik (β) birləşmənin nisbi sür'ətlərindən asılıdır.

$$\alpha = \frac{k_{izo}}{k_{izo} + k_{sin}}, \quad \beta = \frac{k_{sin}}{k_{izo} + k_{sin}}$$

α və β kəmiyyətləri izotaktik və sindiotaktik birləşmə sabitlərinin funksiyası olub, keçid kompleksin quruluşu və davamlığından asılıdır. Bu kompleksdə uzanan zəncirin sonu və ona yaxınlaşan monomer

molekulu qarşılıqlı surətdə elə nizamlanmalıdırlar ki, onlar polimer makromolekulundakı fəza vəziyyətini ala bilsinlər. İzotaktik və sindiotaktik birləşmə zamanı əmələ gələn keçid komplekslərin quruluşu eyni deyildir və onların alınması Arrhenius tənliyindəki A və E parametrlərinin qiymətindən asılıdır. Bir çox sistemlər üçün $E_{\text{sin}} < E_{\text{izo}}$, $A_{\text{sin}} < A_{\text{izo}}$ və sindiotaktik birləşmə ehtimalı izotaktik birləşmə ehtimalından çoxdur, bu isə, sindiotaktik birləşmədə əvəzedicilər arasında sterik və elektrostatik dəfətmə qüvvələrinin daha kiçik olması ilə əlaqədardır. Bundan əlavə, $E_{\text{sin}} < E_{\text{izo}}$ olduğundan temperaturun azalması da sindiotaktik birləşmə ehtimalını artırmalıdır. Deyilənlər bir çox vinil monomerlərinin polimerləşməsi üçün təsdiq olunur. Lakin əksər hallarda, xüsusilə heterogen sistemlərdə izotaktik birləşmə ehtimalı sindiotaktik birləşmə ehtimalından böyük olur. Bu formal olaraq matrisa rolunu oynayan katalizator səthində monomer molekulu və uzanan zəncirin nizamlanması ilə izah olunur (şəkil 25).



Şəkil 25. İzotaktik quruluşun əmələ gəlməsi sxemi

Şəkilə göstərildiyi kimi nizamlanma nəticəsində uzanan zəncirdə və monomer molekulunda olan R əvəzediciləri bir-birindən maksimum məsafədə olduğundan onların arasında dəf qüvvələri yaranmır. Sindiotaktik birləşməni təmin edə biləcək nizamlanmada isə belə dəf qüvvələri onu az ehtimalı edir. Nəzərdə tutmaq lazımdır ki, katalizator səthində nizamlanmanın başqa variantları da mümkündür və belə hallarda hər iki birləşmə halı baş verə bilər.

Stereomüntəzəm quruluşun əmələ gəlməsində katalizator kompleksi komponentlərinin təbiəti də mühüm rol oynayır. Beləki, titan 3-

xloridin α -, γ -, δ -formaları stereomüntəzəm quruluş verdiyi halda, β -formasını ataktik polimer əmələ gətirir. Yaxud, düzgün quruluşun yaranması alkilmetaldakı metalın təbiətindən asılı olaraq aşağıdakı sıra üzrə dəyişir:



Bə'zi homogen sistemlərdə də fəza müntəzəm quruluşun alınması, son illərdə bu məsələnin makromolekul zəncirinin konformasiyası ilə əlaqələndirilməsi haqqında mülahizələrin meydana gəlməsinə səbəb olmuşdur. Nəzərdə tutulur ki, spiral formasını alan makromolekul, sonrakı zvenoların yalnız müəyyən fəza vəziyyətində birləşməsini təmin edir. Bu mülahizə, xüsusilə təbii polimerlərin (zülallar, nuklein turşuları) biosintezində, konformasiyanın təsdiq olunmuş həlledici rolu ilə müqayisədə çox inandırıcı görünür. Ümumiyyətlə, kompleks katalizatorlar iştirakilə stereospesifik polimerləşmənin hələl hipotez halında olan xüsusiyyətləri çoxdur və onlar bir çox cəhətdən ətraflı surətdə təhlil olunmalıdırlar.

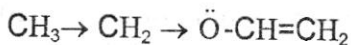
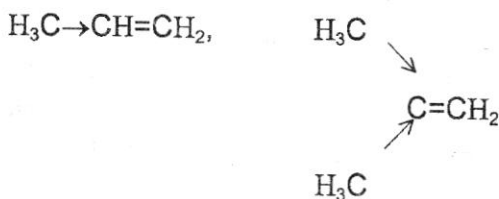
Stereospesifik polimerləşmə eyni monomerdən alınan polimer makromolekulunda zvenoların və onların konfigurasiyalarının növbələnmə xarakterindən asılı olaraq müxtəlif xassəli polimerlərin sintez edilməsi üçün geniş imkanlar açır. Məsələn, propilendən alınan izotaktik polipropilen ərimə temperaturu 176°C olan sərt plastik kütlə olduğu halda, ataktik polipropilen kauçuka oxşar materialdır.

3.1.4. Polimerləşmə qabiliyyətinin monomerin quruluşundan asılılığı

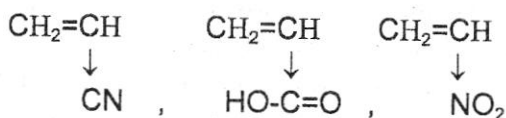
Doymamış birləşmələrin polimerləşmə reaksiyasına daxil olmaq qabiliyyəti onların quruluşundan, ilk növbədə ikiqat rabitənin vəziyyətindən, əvəzedicilərin sayı və xarakterindən asılıdır. Üzvi birləşmələrin quruluşu haqqında müasir təsəvvürlər bu və ya başqa monomerin polimerləşə bilmək qabiliyyəti haqqında əvvəlcədən fikir yürütməyə imkan verir. Monomerin polimerləşmək qabiliyyətini araşdırarkən bu məsələyə iki cəhətdən yanaşmaq lazımdır. Birinci, termodi-

namik parametrlərin, ikincisi kinetik amillərin monomerin polimerləşmə qabiliyyətinə tə'siri. Termodinamik parametrlərin monomerlərin polimerləşmə imkanına göstərdiyi tə'sir əvvəldə (səh.77) ətraflı şəkildə nəzərdən keçirilmişdir. Burada isə monomerin reaksiya qabiliyyətinin kinetik amillərdən asılılığı haqqında danışılacaqdır.

Polimerləşmə qabiliyyətinin kinetik amillərdən asılılığı dedikdə polimerləşmə reaksiyası sür'ətinə monomerin quruluşunun, əvəzedicilərin təbiətinin, eləcədə polimerləşmə mexanizminin tə'siri nəzərdə tutulur. Qeyd etmək lazımdır ki, monomerin hansı mexanizm üzrə polimerləşə bilməsi imkanının özü də molekuldakı ikiqat rabitənin polyarlıq dərəcəsindən və elektron buludu sıxlığının qiymətindən asılıdır. Elektron donoru olan əvəzedicilər (alkil, alkoksi) ikiqat rabitənin elektron buludu sıxlığını artırır və belə monomerlərin karbokationa birləşməsini asanlaşdırır. Propilen, izobutilen, vinilet il efiri molekullarında olan metil və etoksi qrupları ikiqat rabitənin elektron buludu sıxlığının artmasına səbəb olduğundan onlar kation mexanizmi üzrə böyük sür'ətlə polimerləşirlər.

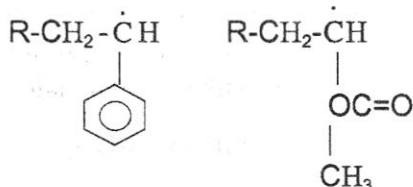


Etilen molekuluna elektron akseptoru olan əvəzedicilər (nitril, karbonil, sulfoqrup) daxil olduqda ikiqat rabitənin elektron buludunun sıxlığı azalır və belə monomerlər karboanionla daha asan birləşirlər. Akrilnitril, akril turşusu, nitroetilen



tipik anion polimerləşmə monomerləridir.

Radikal polimerləşmənin sür'əti həm ikiqat rabitənin polyarlıq dərəcəsindən, həm də sərbəst radikalın aktivliyindən asılıdır. İkiqat rabitənin polyarlığı çox olduqca monomerin radikalla birləşməsi asanlaşır. Lakin radikalın aktivliyi qoşalaşmamış elektronun əvəzedici ilə qarşılıqlı təsirindən asılıdır. Əgər tək elektron əvəzedicidə olan atom və qrupların elektron buludu ilə qoşularsa onun sıxlığı və bununla əlaqədar radikalın reaksiya qabiliyyəti azalar. Qoşulmanın olmadığı radikalın isə aktivliyi daha yüksəkdir. Məsələn, tək elektronun fenil qrupunda olan π -elektronlar sistemi ilə qoşulduğu stirol radikalı belə qoşulmanın olmadığı vinilasetat radikalından az aktivdir:



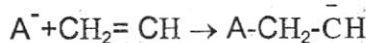
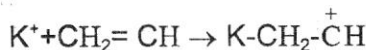
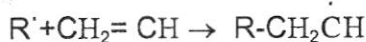
Molekulunda olan π -rabitənin qoşulduğu monomerlər radikalardan fərqli olaraq daha aktiv olurlar. Məsələn, stirol vinilasetata nisbətən daha yüksək polimerləşmə qabiliyyətinə malikdir. Butadiyendə iki π -rabitənin bir-birilə qoşulması onların hər ikisinin reaksiya qabiliyyətini artırır.



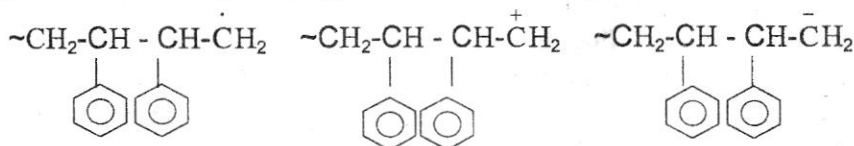
Monomer molekulundakı ikiqat rabitənin reaksiya qabiliyyətinə əvəzedicilərin ölçüləri də böyük təsir göstərir. Əvəzedicilərin ölçüləri böyük və sayı çox olduqca ikiqat rabitə daha çox ekranlaşır və aktiv mərkəzin monomer molekulı ilə birləşməsi çətinləşir. Etilenin fluorlu törəmələri, kiçik radiuslu fluor atomlarının sayından asılı olmayaraq polimerləşmə qabiliyyətini saxlayır, çünki bu halda ekranlaşma o qədər də böyük deyildir; amma etilenin iki qonşu karbon atomunda hidrogenlərin, radiusu fluorun radiusundan, 2,5 dəfə böyük olan fenil qrupları ilə əvəz olunmasında (1,2-difeniletilen) monomerin polimerləşmə qabiliyyəti tamamilə itir. Yaxud tam ekranlaşmanın olmadığı vinilidenxlorid $\text{CH}_2=\text{CCl}_2$ polimerləşə bildiyi halda, ikiqat rabitənin

tam ekranlaşdığı 1,2-dixloretilen $\text{ClCH}=\text{CHCl}$ polimerləşmir. Ekranlaşma effekti ion polimerləşməyə nisbətən radikal polimerləşmədə daha çox təsir göstərir. Məsələn, α -metilstirol radikal mexanizm üzrə polimerləşmədiyi halda, ion polimerləşməyə asanlıqla daxil olur. Bu olunla izah olunur ki, birləşmə anında hissəciklər arasındakı məsafə artdıqca monomer molekulunun radikalla qarşılıqlı təsiri, monomer molekulunun ionla qarşılıqlı təsirinə nisbətən daha çox azalır.

Monomerin quruluşu yalnız onun polimerləşmə qabiliyyətinə deyil, həmçinin makromolekulda zvenoların qarşılıqlı yerləşməsinə, yəni makromolekulun quruluşuna da təsir göstərir. Məsələn, stirol zvenolarının "baş-başa" və "baş-ayaq" birləşmə variantlarından ikincisi daha çox ehtimallıdır, çünki bu halda tək elektron, yaxud ionun yükü benzol həlqəsinin π -elektronlar sistemi ilə qoşulur və hissəciyin enerjisi minimum olur; bu isə energetik cəhətdən daha çox əlverişlidir:



"Baş-başa" birləşmə halında qoşulma olmadığına görə tək elektronun sıxlığı yaxud yük bir atomda lokallaşır, hissəciyin enerjisi artır və buna görə də belə birləşmə energetik cəhətdən əlverişli olmur.



Digər tərəfdən, "baş-baş" birləşmə zamanı fəza çətinliyi "baş-ayaq" birləşmədə olduğundan daha çoxdur. "Baş-baş" birləşmənin aktivləşmə enerjisi böyükdür və temperaturun yüksəlməsilə bu cür birləşmənin ehtimalı daha çox artır.

Əvəzedicilərin böyük ölçüləri ilə yaranan fəza çətinliyi, eləcə də polyar effektlər birgə polimerləşmə zamanı makromolekul zəncirində zvenoların növbələnmə xarakterinə də nəzərə çarpacaq dərəcədə təsir göstərir. Məsələn, stiolun akrilnitrillə birgə polimerləşməsində zvenoların düzgün növbələnməsi onun vinilasetatla birgə polimerləşməsində olduğundan daha böyükdür. Halbuki, növbələnmənin ölçüsü olan $r_1 \cdot r_2$ hasili ikinci halda birinciyə nisbətən daha kiçikdir (stirol-akrilnitril sistemi üçün $r_1 \cdot r_2 = 0,55$, stirol-vinilasetat sistemi üçün $r_1 \cdot r_2 = 0,21$). Bu kənaraçıxma daha irihəcmli - OCOCH_3 qrupunun olduğu vinilasetat zvenolarının stiol zvenoları ilə qonşuluqda yerləşə bilmək imkanının məhdud olması ilə əlaqədardır. Polyar effektlərin növbələnməyə təsirinə gəldikdə, qeyd edilməlidir ki, birgə polimerləşmə sabitlərinin qiymətləri π -rabitənin polyarlıq dərəcəsindən asılıdır və hesablamalar göstərir ki, monomerlərdə π -rabitənin polyarlıq dərəcələri arasındakı fərq böyük olduqca $r_1 \cdot r_2$ hasili daha kiçik qiymətlər alır. Bununla əlaqədar olaraq π -rabitələrinin polyarlığı kəskin fərqlənən monomerlərin (məsələn, malein anhidridi və 1,2-difeniletilen) birgə polimerləşməsində ciddi növbələnmiş birgə polimerlər alınır.

3.1.5. Polimerləşmənin aparılma üsulları

Reaksiya şəraitinin seçilməsi, habelə alınan polimerin e'malına verilən tələblərlə əlaqədar polimerləşmə reaksiyaları praktiki olaraq aşağıdakı üsullarda həyata keçirilir: 1) blokda, yaxud kütlədə polimerləşmə; 2) məhlulda polimerləşmə; 3) emulsiyada polimerləşmə; 4) suspenziyada polimerləşmə; 5) bərk fazada polimerləşmə. Bu üsulların hər birinin özünəməxsus fərqləndirici xüsusiyyətləri vardır. Blokda, yaxud kütlədə polimerləşmə həlledici olmadan

xüsusi formalı polimerizatorlarda aparılır. Alınan polimer monomerin qalığı ilə qarışaraq həmcins bərk kütlə şəklində polimerizatorun formasını alır. Bu üsul, xüsusilə, polimerin sonrakı e'malının tələb olunmadığı (məsələn, üzvi şüşə lövhələrinin alınması) hallarda çox əlverişlidir. Nisbətən sadə olan, polimerin başqa qarışıqlarla çirkənmədiyi blokda polimerləşmənin bəzi mənfi cəhətləri vardır. Polimerləşmənin gedişində özülülüyün sür'ətlə artması nəticəsində temperaturun maye həcmində qeyri-bərabər paylanması alınan polimerin polidispersliyinin artmasına səbəb olur. Bundan başqa, monomerin yerli qızmalar nəticəsində yaranan buxar təzyiqi polimerdə hava qabarcıqları, yaxud çatlar əmələ gətirir. Blok polimerləşmədən əsasən, polimetilmetakrilat (üzvi şüşə), polistirol, polivinilasetat və s. almaq üçün istifadə edilir.

Məhlulda polimerləşmə üsulunda reaksiya həlledici mühitində aparılır. Bu üsulun iki variantı vardır: həm monomerin, həm alınan polimerin həll olduğu hal və monomerin həll olub, polimerin həll olmadığı hal. Birinci halda polimerin həlledicidə məhlulu alınır ki, bundan da lak, yapışqan, hopdoru kimi istifadə olunur. "Lak" üsulu adlanan bu variant, polimerin sonrakı e'malının tələb olunmadığı və onun məhlul şəklində istifadə edildiyi hallar üçün əlverişlidir. Məhlulda polimerləşmənin ikinci variantında reaksiyanın gedişində alınan polimer əmələ gəldikcə məhluldan ayrılır. Bu, polimerin sonrakı e'malı və istifadə edilmə imkanlarını xeyli artırır. Digər tərəfdən, reaksiya mühitində ikinci fazanın yaranması və bərk halda polimerin məhluldan ayrılması ilə polimerləşmənin sür'əti, həmçinin alınan polimerin molekül kütləsi artır. Reaksiya temperaturunun aşağı, polimerin molekül kütləsinə görə nisbətən həmcins olması və həyata keçirilməsinin asanlığı bu üsulun üstün cəhətləridir. Lakin, həllediciyə görə ötürülmə hesabına molekül kütləsinin aşağı düşməsi, polimerin həlledici ilə çirkənməsi, durulma (monomerin qatılığının azalması) nəticəsində polimerləşmənin nisbətən aşağı sür'ətlə getməsi məhlulda polimerləşmə üsulunun tətbiq dairəsini məhdudlaşdırır. Bu üsuldan əsasən elmi tədqiqatların aparılması üçün istifadə edilir.

Emulsiyada polimerləşmənin üsulu bir çox sintetik polimerlərin, xüsusilə sintetik kauçukların geniş yayılmış sənayə alınma üsuludur. Adından görüldüyü kimi bu halda reaksiya emulsiyada aparılır. Dispers mühit kimi, adətən sudan istifadə edilir. Monomerin suda hazırlanmış 30-60%-li emulsiyası davamsız olur və qarışdırmanı saxlayan kimi təbəqələşmə gedir. Emulsiyanın davamlığını artırmaq üçün mühitə monomer-su faza sərhəddində səthi gərginliyi azaldan səthi aktiv maddələr-emulqatorlar əlavə edirlər. Emulqatorlar kimi yüksəkmolekullu karbon turşularının və müxtəlif sulfoturşuların duzlarından istifadə olunur. Emulsiyada polimerləşmə üçün suda həll olan inisiatorlar (persulfatlar, perboratlar, hidrogen-peroksid) daha effektivdir. Emulsiyada polimerləşmənin sürəti və alınan polimerin molekül kütləsi məhlulda polimerləşmədə olduğundan yüksəkdir. Müasir təsəvvürlərə görə suda həll olmayan monomerlərin (stiril, vinil-asetat, butadien, izopren, vinilxlorid) emulsiyada polimerləşməsi məhlulda olan emulqator mitselində başlanır. Emulqator mitselində səthi aktiv maddənin hidrofob (karbohidrogen zənciri) hissəsi mitselin daxilinə, hidrofily (karboksil, sulfoqrup) hissəsi isə mühitə doğru yönəlmişlər. Emulsiyada həll olmuş monomer və inisiator molekulları mitselin daxilinə diffuziya edir və reaksiya başlanır. Polimer makromolekulları əmələ gəldikcə monomer molekulları ilə mitseldən sıxışdırılıb çıxarılır, çünki monomerdən fərqli olaraq polimer emulqatorun karbohidrogen zənciri ilə həqiqi məhlul əmələ gətirmir. Emulsiyada polimerləşmə sxematik olaraq 26-ci şəkildə göstərilmişdir.

Alınmış polimerin bərk kolloid hissəcikləri onların səthində adsorbsiya olunmuş emulqator molekulları ilə stabilləşir və nəticədə sintetik lateks əmələ gəlir. Lateks elektrolit (turşu, duzlar) əlavə etməklə, o kəməşiyasiya olunur və polimer çökdürülüb ayrılır. Emulsiyada polimerləşmə zamanı inisiator və emulqatordan başqa mühitə pH tənzimləyiciləri (buferlər), səthi gərginliyin tənzim olunması üçün əlavələr (biratomlu alifatik spirtlər) və həmcinin stabilizatorlar daxil edilir. Reaksiyanın aşağı temperaturda böyük sürətlə getməsi, orta molekül kütləsinin kifayət qədər yüksək olması emulsiyada polimer-

gen. zənciri ilə həqiqi məhlul əmələ gətirmir. Emulsiyada polimerləşmə sxematik olaraq 26-ci şəkildə göstərilmişdir.

Alınmış polimerin bərk kolloid hissəcikləri onların səthinə adsorbsiya olunmuş emulqator molekulları ilə stabilləşir və nəticədə sintetik lateks əmələ gəlir. Lateksə elektrolit (turşu, duzlar) əlavə etməklə, o kəsqulyasiya olunur və polimer çökdürülüb ayrılır. Emulsiyada polimerləşmə zamanı inisiator və emulqatordan başqa mühitə pH tənzimləyiciləri (buferlər), səthi gərginliyin tənzim olunması üçün əlavələr (biratomlu alifatik spirtlər) və həmcinin stabilizatorlar daxil edilir. Reaksiyanın aşağı temperaturda böyük sürətlə getməsi, orta molekulyar kütləsinin kifayət qədər yüksək olması emulsiyada polimerləşmənin sənayə əhəmiyyətli müxtəlif polimerlərin (sintetik kaucuklar, polivinil efirləri və s.) əsas alınma üsulu kimi geniş yayılmasının başlıca səbəbləridir.

Suspensiyada polimerləşmə. Suspensiyada polimerləşmənin gedişi emulsiyada polimerləşmədə olduğu kimidir. Lakin burada hissəciklərin ölçüsü daha böyükdür və onların davamlılığını artırmaq üçün stabilizator olaraq polivinil spirtindən, jelatindən, poliakril turşusundan, nişastadan və s. istifadə edilir. Monomerin 3-5% miqdarında götürülən stabilizator qarışdırma zamanı alınan damcılardan səthə adsorbsiya olunaraq onların birləşməsinin qarşısını alır. Mahiyyət etibarilə, suspensiyada polimerləşmə blokda polimerləşmənin bir növüdür, çünki, onu nisbətən böyük ölçüləri olan dənəvərlərin daxilində gedən polimerləşmə kimi təsəvvür etmək olar. Lakin effektiv dispersləşdirmə və qarışdırılma nəticəsində istiliyin bərabər paylanması təmin olunduğundan suspensiyada polimerləşmədə yüksək molekulyar kütləli monodispers polimer əmələ gəlir.

Bərk fazada polimerləşmə. Bir çox monomerlər erimə temperaturunda və ya ondan aşağı temperaturlarda böyük sürətlə polimerləşirlər. Bərk fazada gedən bu polimerləşmənin mexanizmi və xüsusiyyətləri bir çox cəhətdən aydın deyildir. Bərk fazada aparıldığına görə burada əsas həyəcanlandırma üsulu fotokimyəvi və radiasiya üsuludur. Polimerləşmənin bu aparılma üsulunun da iki variantı

vardır: "yavaş" və "sür'ətli" polimerləşmə. "Yavaş" polimerləşmə monomerin ərime temperaturundan xeyli aşağı temperaturlarda aparılır və onun aktivləşmə enerjisi çox yüksəkdir (104 kc/mol). Bu halda polimerləşmənin gedişi monomerin kristal qəfəsində gərginlik və defektlərin yaranması ilə əlaqədar olur. "Sür'ətli" polimerləşmə monomerin ərime temperaturuna yaxın temperaturlarda aparılır və bir çox hallarda partlayış sür'ətilə gedir. N.N.Semyonovun fikrincə, ideal kristal qəfəsində molekulların düzgün nizamlanması və elektron səviyyələrinin kollektivləşməsi, polimerləşmənin kiçik aktivləşmə enerjisi ilə böyük sür'ətlə getməsinin başlıca səbəbidir. Akril və metakril turşuları və onların efirləri, formaldehid, asetaldehid, xlor- və bromaseton, habelə bir çox başqa heterotsiklik birləşmələri bərk fazada polimerləşdirmək mümkün olmuşdur.

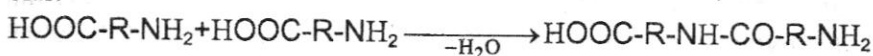
Nəzərdən keçirilən üsullardan başqa polimerləşmənin qaz fazada, maye kristallarda, monomolekulyar təbəqələrdə və matritsalarda aparıldığı hallar da mə'lumdur.

3.2. Polikondesləşmə

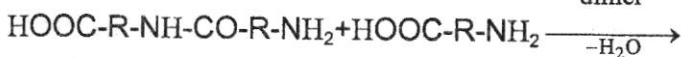
3.2.1. Polikondesləşmə reaksiyalarının əsas tipləri.

Polikondesləşmə reaksiyaları yüksəkmolekullu birləşmələrin əsas alınma üsullarından biridir. Hərfi mə'nada "çoxlu sayda kondensləşmə" bildiren polikondesləşmə reaksiyaları, prinsip e'tibarilə funksional qruplu üzvi birləşmələr üçün xarakter olan kondensləşmə reaksiyalarına oxşardır və onların da gedişi molekulda olan funksional qrupların qarşılıqlı tə'siri ilə əlaqədardır. Lakin kondensləşmə reaksiyalarından fərqli olaraq, polikondesləşmə reaksiyaları, molekulunda iki və daha çox funksional qruplar olan birləşmələr üçün xarakterdir. Başqa sözlə, polikondesləşmə monomerləri bi- və polifunksional üzvi birləşmələrdir. Aydındır ki, məhz bu xüsusiyyət, polikondesləşmə reaksiyaları gedişində molekulların bir-birilə ardıcıl birləşməsini və nəticədə polimer məhsulların əmələ gəlməsini müəyyən edir. Monomer molekullarının bir-birilə birləşməsi nəticəsində alınan dimer, trimer və po-

limer makromolekulları da monomerdə olan funksional qruplara malik olurlar; bu isə onlara həm öz aralarında, həm də monomer molekulaları ilə qarşılıqlı tə'sirdə olmaq imkanı verir. Bu yolla zəncirin uzanması baş verir. Zəncirin uzanması zamanı baş verən hər bir elementar birləşmə aktı əlavə maddələrin (su, spirt, amonyak və s.) ayrılması ilə müşayiət olunur. Deyilənləri, molekulalarında amin və karboksil qrupları olan aminturşuların polikondesləşməsi misalında aydın görmək olar:



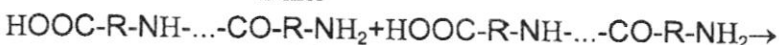
dimer



trimer



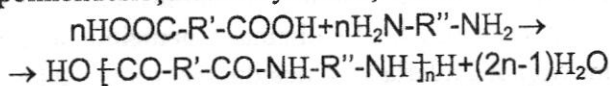
n-mer



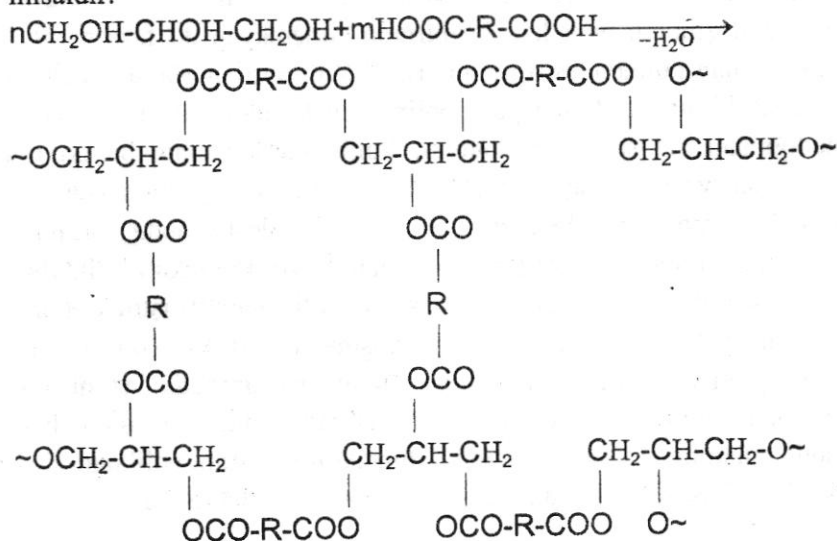
polimer makromolekulu

Alınan makromolekul zəncirinin zəncirini (-CO-R-NH-) monomer molekulunu (HOOC-R-NH₂) ilə müqayisə etsək, asanlıqla görmək olar ki, onlar bir-birindən elementar tərkiblərinə görə fərqlənirlər. Polimer makromolekulunun əmələ gəlməsinin nəzərdən keçirilən xüsusiyyətləri ümumiləşdirilərək polikondesləşmə reaksiyalarına aşağıdakı tərif verilə bilər: iki və daha çox funksional qrupları olan monomer molekulalarının əlavə maddələrin ayrılması və elementar tərkibin dəyişməsi ilə bir-birilə birləşərək yüksək molekul kütləli maddələr əmələ gətirməsi reaksiyalarına polikondesləşmə deyilir. Polikondesləşmə zamanı qarşılıqlı tə'sirdə ola bilən funksional qruplar həm eyni maddənin (aminturşular, oksiturşular və s.), həm də müxtəlif maddələrin (dikarbon turşuları və diaminlər, çoxəsaslı turşular və çoxatomlu spirtlər və s.) molekulalarında ola bilərlər. Bununla əlaqədar

olaraq polikondensləşmə reaksiyaları homopolikondensləşmə və heteropolikondensləşmə olmaqla iki qrupa bölünür. Homopolikondensləşmə, bir-birilə qarşılıqlı təsirdə ola bilən funksional qruplar saxlayan bir monomerin molekulları arasında gedir. Yuxarıda misal gətirilən amin turşuların polikondensləşməsi homopolikondensləşmə reaksiyasıdır. Heteropolikondensləşmə isə polikondensləşmənin elə növüdür ki, burada reaksiya müxtəlif monomer molekullarında olan funksional qruplar hesabına gedir. Məsələn, dikarbon turşularının diaminlərlə polikondensləşməsi bu yolla baş verir.



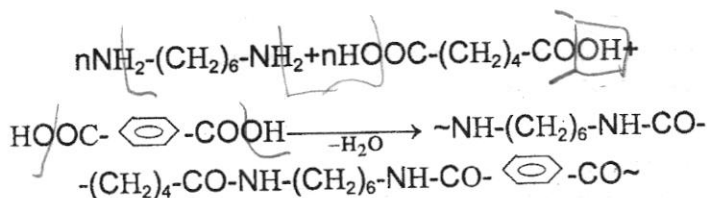
Polikondensləşmədə iştirak edən monomer molekulundakı funksional qrupların sayından asılı olaraq müxtəlif quruluşlu polimerlər əmələ gəlir. Bir qayda olaraq, bifunksional monomerlərin polikondensləşməsi zamanı xətti makromolekullar alınır. Əgər reaksiyaya daxil olan monomerlərin heç olmazsa birinin funksionallığı ikidən artıq olsa onda üçölçülülük və ya fəza quruluşlu polimer makromolekulları əmələ gəlir. Dikarbon turşusunun qliserinlə polikondensləşməsi bu hala tipik misəldir:



(destruksiya!!!)

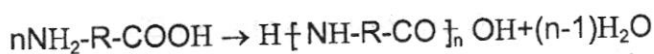
Deyilənlərlə əlaqədar olaraq, bifunksional monomerlərin polikondesləşməsi xətti, polifunksional monomerlərin polikondesləşməsi isə üçölçülü polikondesləşmə adlanır.

Polikondesləşmənin gedişində əlavə maddələrin əmələ gəlməsi bu reaksiyaya bə'zi xüsusiyyətlər verir. Bunlardan ən mühümü həmin maddələrin iştirakilə sistemdə tarazlığın yaranmasıdır. Tarazlıq polikondesləşmənin gedişində sərf olunan funksional qrupların miqdarı ilə makromolekulların ayrılan əlavə maddələrin tə'siri ilə destruksiya nəticəsində bərpa olunan funksional qrupların miqdarı arasında yaranır. Funksional qrupların bərpa olunması ~~həmçinin~~ monomer molekullarının makromolekullarla və ələcə də, makromolekulların bir-birilə qarşılıqlı tə'siri nəticəsində baş verə bilər. Reaksiyanın gedişində ayrılan əlavə maddələrin və mühidə olan başqa maddələrin tə'sirilə tarazlığın yarandığı polikondesləşmə tarazlıqda olan polikondesləşmə reaksiyası adlanır. Əgər əmələ gələn əlavə maddələr reaksiya mühitindən çıxarılsa, onda destruksiya reaksiyalarının gətmə imkanı aradan qalxır və proses yalnız polikondesləşmə istiqamətində gedir. Belə polikondesləşmə reaksiyalarına tarazlıqda olmayan polikondesləşmə deyilir. Tarazlıqda olmayan polikondesləşmənin tipik halı bir-birində qarışmayan iki faza sərhədində aparılan polikondesləşmədir. Bu zaman ayrılan əlavə maddələr fazalardan birinə keçdiyinə görə polimer makromolekulu ilə təmasda olmadığından reaksiya geri dönmür. Polikondesləşmənin bu iki tipi V.V.Korşak və əməkdaşları tərəfindən ətraflı tədqiq olunmuşdur və irəlidə nəzərdən keçiriləcəkdir. Əgər polikondesləşmədə tərkibinə görə fərqlənən monomerlər (məsələn, diamin və iki müxtəlif dikarbon turşusu, yaxud dikarbon turşusu və iki müxtəlif diamin) iştirak edərsə belə reaksiyalara birgə polikondesləşmə yaxud sopolikondesləşmə deyilir. Polikondesləşmənin bu tipindən lazımı xassələri olan polimerlərin alınması üçün istifadə edilir. Məsələn, hekсамetilendiamin, adipin və tereftal turşularının birgə polikondesləşməsindən yüksək termiki davamlığı olan qarışıq poliamid alınır.

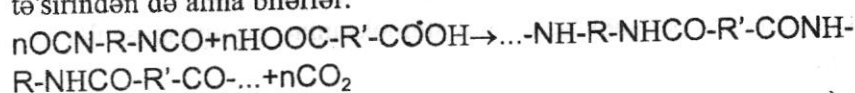


Polikondesləşmə reaksiyaları vasitəsilə müxtəlif sinif karbonzəncirli və heterozəncirli polimerlər, eləcə də elementüzvi polimerlər sintez olunur. Aşağıda ən mühüm polikondesləşmə reaksiyalarının ümumi sxemləri verilir.

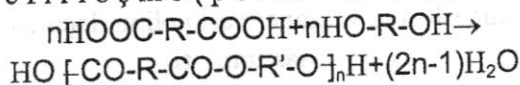
Poliamidləşmə (poliamidlərin sintezi):



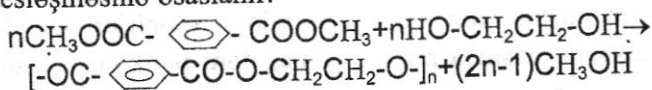
Aminturşu əvəzinə diamin və dikarbon turşusunun duzları, yaxud dikarbon turşusunun müxtəlif törəmələri və diamin götürülə bilər. Poliamidlər həmçinin diizosiyanatlarla dikarbon turşularının qarşılıqlı təsirindən də alın bilərlər:



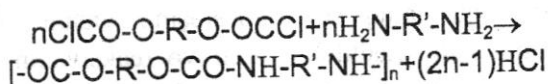
Poliefirləşmə (poliefirlərin alınması).



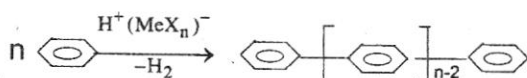
Dikarbon turşuları əvəzinə onların törəmələri də götürülə bilər. Məsələn, lavsan lifinin sənayedə istehsalı dimetiltereftalatla etilen qlikolun polikondesləşməsinə əsaslanır:



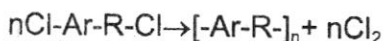
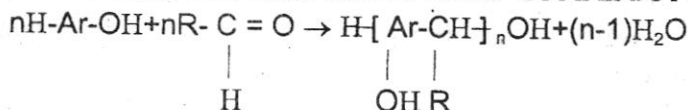
Poliuretanların alınması:



Dehidropolikondesləşmə (polifenil- lenlərin alınması)



Polialkilenfenilenlərinin alınması.



Birinci reaksiya üzrə fenolformaldehid qətranları, ikinci reaksiya üzrə polialkilenfenilenlər alınır.

Element üzvi polimerlərin alınması:



Bu sxem üzrə polisiloksanlar, polialümoksanlar, polititanoksanlar və s. alınır.

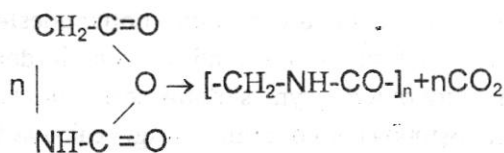
3.2.2. Polikondesləşmə və zəncirvari polimerləşmə reaksiyalarının əsas fərqləri

Nəticə etibarilə eyni tip maddələrin-yüksəkmolekullu birləşmələrin alınmasına baxmayaraq polikondesləşmə və zəncirvari polimerləşmə reaksiyaları həm mahiyyəti, həm də elementar mərhələlərin gedişinə görə bir-birindən xeyli dərəcədə fərqlənirlər. Ümumi şəkildə bu iki reaksiya arasında nəzərə çarpan fərq polikondesləşmə və zəncirvari polimerləşmə reaksiyalarına verilən təriflərdə aydın ifadə olunmuşdur. Beləki, əlavə maddələrin ayrılmadığı və elementar zveno ilə monomer molekulunun tərkiblərinin eyni olduğu zəncirvari polimerləşmədən fərqli olaraq, polikondesləşmə zamanı polimerlə yanaşı əlavə kiçik molekullu maddələr alınır və reaksiyanın gedişində tərkibcə başlanğıc monomerdən fərqli zvenolar əmələ gəlir. Lakin nəzər-

də tutmaq lazımdır ki, əlavə maddələr alınması faktının polikondesləşmə reaksiyaları üçün əsas fərqləndirici cəhət kimi qəbul edilməsi müəyyən dərəcədə şərti xarakter daşıyır. Çünki, hazırda ətraflı tədqiq olunmuş elə polikondesləşmə reaksiyaları mə'lumdur ki, onlar əlavə maddələrin alınması ilə müşayiət olunmur, digər tərəfdən, bə'zi zəncirvari polimerləşmə reaksiyalarının əsas məhsulla yanaşı əlavə maddələrin ayrılması ilə getməsi imkanları aydınlaşdırılmışdır. Məsələn, diizosianatların çoxatomlu spirtlərlə, diaminlərlə reaksiyaları polikondesləşmənin qanunauyğunluqlarına tabe olduğuna və tipik polikondesləşmə polimerləri verməsinə baxmayaraq, bu reaksiyaların gedişində polimerdən başqa əlavə məhsullar alınmır:

$$n\text{OCN-R-NCO} + n\text{HO-R}'\text{-OH} \rightarrow [-\text{OC-NH-R-NH-CO-O-R}'\text{-O}]_n$$

 yaxud, N-asil- α -aminturşu anhidridlərinin polimerləşməsi zamanı polimerlə yanaşı karbon qazı ayrılır:



Deməli, polimerdən başqa əlavə maddələrin əmələ gəlməsinin polikondesləşmə reaksiyalarını zəncirvari polimerləşmədən fərqləndirən əsas cəhət kimi götürülməsi yalnız tipik hallar üçün doğrudur. Bu reaksiyaları başlanğıc monomerin xarakterinə görə fərqləndirmək də tam dəqiq deyil, çünki çoxlu sayda monomerlərin həm polikondesləşmə, həm də zəncirvari polimerləşmə yolu ilə polimerə çevrilə bilmə imkanları aşkar edilmişdir. Polikondesləşmə və zəncirvari polimerləşmə reaksiyalarını fərqləndirən cəhətləri, görünür, bu reaksiyaların gedişində, mexanizmində axtarmaq lazımdır. Yuxarıda deyildiyi kimi, polikondesləşmə reaksiyalarının gedişində alınan dimer, trimer və n-merlər başlanğıc monomerin funksional qruplarına malik olurlar ki, bu da onlara öz aralarında birləşə bilmək imkanı verir; başqa sözlə, zəncirin uzanması böyüməkdə olan makromolekulların öz aralarında,

habelə onların monomer molekulları ilə qarşılıqlı tə'siri nəticəsində gedir. Zəncirvari polimerləşmədə isə uzanma reaksiyası yalnız polimer+monomer sxemi üzrə baş verir. Bu, polikondesləşmə və polimerləşmə reaksiyalarını fərqləndirən əsas cəhətlərdən biridir. Bu reaksiyalar arasındakı digər mühüm fərq, polikondesləşmənin gedişində reaksiya mərkəzlərinin sayının azalmasıdır, halbuki zəncirvari polimerləşmədə zəncirin uzanması həmişə aktiv mərkəzlərin regenerasiyası ilə müşayiət olunur. Bu xüsusiyyət polikondesləşmə reaksiyaları üçün xarakter olan mühüm qanunauyğunluğu - orta molekul kütləsinin çevrilmə dərəcəsindən asılı olması qanunauyğunluğunu müəyyən edir. Polikondesləşməni zəncirvari polimerləşmədən fərqləndirən cəhətlərdən biri bə'zi reaksiyalar (fenol və formaldehidin polikondesləşməsi) istisna olmaqla, əksər polikondesləşmə reaksiyalarında aktiv mərkəzin reaksiyaya hazır şəkildə daxil edilməsidir, halbuki polimerləşmə reaksiyalarında aktiv mərkəzlər reaksiyanın gedişində yaranırlar. Buna görə də bir çox polikondesləşmə reaksiyalarının kinetikasını öyrənərkən aktiv mərkəzlərin yaranma sür'əti nəzərə alınmır. Polikondesləşmə və zəncirvari polimerləşməni bir-birindən fərqləndirən cəhətlərdən biri də bu iki reaksiya zamanı monomerin eyni sür'ətlə sərf olunmamasıdır. Əgər zəncirvari polimerləşmədə monomerin qatılığı reaksiya boyu fasiləsiz olaraq tədriclə azalırsa, polikondesləşmə reaksiyasında monomerin qatılığı prosesin başlanğıcında dimer, trimer, tetramer və s. əmələ gəlməsi nəticəsində kəskin sürətdə azalır. Məsələn, polikondesləşmə zamanı orta polimerləşmə dərəcəsi 10-a bərabər olduqda reaksiya mühitində 1 faizdən də az monomer qalır. Nəhayət, polikondesləşmə və zəncirvari polimerləşmə üçün mövcud olan xarakter qırılma reaksiyalarını da onların fərqli cəhətləri sırasına daxil etmək lazımdır. Mə'lumdur ki, zəncirvari polimerləşmədə zəncirin qırılması əsasən aktiv mərkəzlərin monomolekulyar, yaxud bimolekulyar çevrilmə nəticəsində qeyri-aktiv hala keçməsilə əlaqədar olur. Polikondesləşmə reaksiyalarının əksəriyyətində isə qırılma zəncirin hər iki ucunda bir-birilə qarşılıqlı tə'sirdə ola bilməyən eyni tipli funksional qrupların yaranması nəticəsində baş verir. Bu halda reaksiya mərkəzinin saxlan-

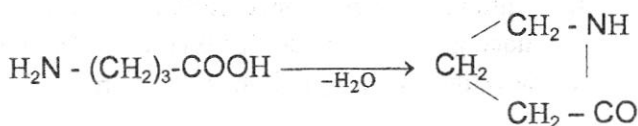
masına baxmayaraq, zəncirin uzanması dayanır. Bu, xüsusilə, monomerlərdən birinin ekvilyar nisbətdən artıq götürüldüyü hallar üçün daha çox xarakterdir.

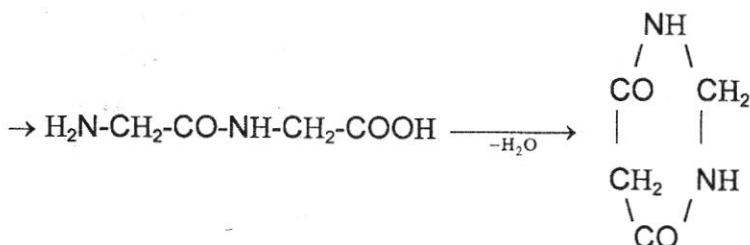
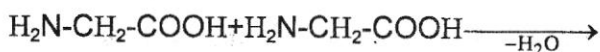
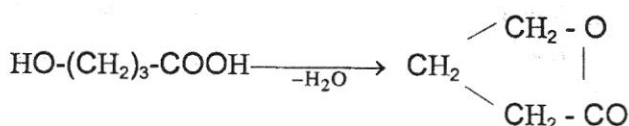
3.2.3. Polikondesləşmədə əlavə reaksiyalar.

Bir çox başqa reaksiyalar kimi, polikondesləşmə reaksiyaları da başlanğıc monomerin təbiətindən və aparılma şəraitindən asılı olaraq az və ya çox dərəcədə bir sıra əlavə reaksiyalarla müşayiət oluna bilərlər. Belə əlavə reaksiyaların əksəriyyəti polikondesləşmədə ayrılan kiçik molekullu maddələrin və monomer molekullarında olan funksional qrupların iştirakı ilə gedir. Polikondesləşmə ilə yanaşı getməsi mümkün olan reaksiyalara tsiklləşmə, destruksiya reaksiyaları, tikilmə nəticəsində fəza quruluşlu polimerlərin alınması və s. daxildir. Polikondesləşmə reaksiyaları əksər hallarda tsiklləşmə və destruksiya reaksiyalarının getməsilə müəkkəbləşdiklərinə görə, burada yalnız bu iki tip əlavə reaksiyalar üzərində ətraflı dayanılacaqdır.

3.2.3.1. Tsiklləşmə və ona təsir edən amillər

Molekulda bir-birilə qarşılıqlı təsirdə ola bilən iki və daha artıq funksional qrup olduqda polikondesləşmə ilə yanaşı tsiklləşmə reaksiyalarının getməsi üçün də imkan yaranır. Tsiklləşmə, funksional qrupların molekul daxili qarşılıqlı təsiri nəticəsində baş verir. Aminturşular, oksiturşular, digarbon turşuları və diaminlərin polikondesləşməsi zamanı alınan dimerlər, trimerlər və s. bu cür molekul daxili qarşılıqlı təsirə məruz qalaraq tsiklik birləşmələrə çevrilə bilərlər:





Monomerin hansı istiqamətdə-polikondesləşmə yaxud tsiklləşmə istiqamətində şərf olunması həmin monomerin quruluşundan, alınan tsiklin termodinamik davamlığından, habelə reaksiyanın aparılma şəraitindən asılıdır. Əgər molekulda olan funksional qruplar bir-birindən yalnız metilen qrupları ilə ayrılırsa, onda bu iki reaksiyanın gedişi metilen qruplarının sayından asılı olmalıdır. Bir qayda olaraq, metilen qruplarının sayı artdıqca reaksiya əsasən polikondesləşmə istiqamətində gedir. Bu halda tsiklləşmə reaksiyasının sür'əti alınan tsiklin termodinamik davamlığı ilə müəyyən olunur. Tsiklik birləşmələrin gərginlik nəzəriyyəsinə görə bifunksional birləşmələrin tsiklləşmə ehtimalı, əmələ gələn tsiklin gərginlik dərəcəsindən asılıdır. Tsiklin gərginliyi az olduqca onun əmələ gəlməsi ehtimalı artır. Tsiklin gərginliyinin miqdarı ölçüsü kimi tsikldə və uyğun açıq zəncirli doymuş karbohidrogendə bir metilen qrupuna uyğun yanma istiliklərinin fərqi götürülür. Bu fərq kiçik olduqca gərginlik də az olur 9-cu cədvəldə bəzi tsikloalkanlar üçün yanma istiliyi və gərginliyin qiymətləri verilmişdir.

Yanma istiliyi və tsikloalkanların gərginliyi

Tsikldə üzvlərin sayı	Bir CH ₂ qrupuna uyğun yanma istiliyi, kc/mol	Gərginlik dərəcəsi (bir CH ₂ qrupuna uyğun yanma isti- liklərinin fərqi), kc/mol
3	698,0	38,5
4	687,1	27,5
5	665,0	5,4
6	659,5	0,0
7	663,2	3,7
8	664,5	5,0
9	665,3	5,8
10	664,5	5,0
11	663,6	4,1
12	660,7	1,2
13	661,1	1,6
14	659,5	0,0
15	660,0	0,5
n.alkanda	659,5	-

Müxtəlif üzvlü tsiklanlarda və açıq zəncirli n.alkanlarda bir metilen qrupuna uyğun yanma istilikləri fərqlərinin (gərginlik dərəcəsi) müqayisə edilməsi bu tsikllərin termodinamik davamlığı haqqında təsəvvür verir. Hesablamalar göstərir ki, bu fərqlərin 3 və 4 üzvlü tsikllər üçün olan maksimum qiyməti (38,5 və 27,5 kc/mol) 5 və 6 üzvlü tsikllərdə minimuma enərək 8-11 üzvlü tsikllər üçün yenidən artır. Daha böyük üzvlü tsikllərdə isə fərq azalaraq yenə də minimum olur. Deməli, termodinamik cəhətdən əmələ gəlməsi əlverişli olan 5-7, habelə 12-dən yuxarı üzvlü tsikllərin alınması halında reaksiya əsasən

tsiklləşmə, qalan hallarda isə polikondensləşmə istiqamətində getməlidir. Lakin nəzərdə tutmaq lazımdır ki, daha böyük üzvlü tsikllərin əmələ gəlməsi, çoxlu sayda metilen qrupları ilə bir-birindən uzaqlaşmış funksional qrupların toqquşma ehtimalının azalması nəticəsində xeyli dərəcədə çətinləşir. Tsiklin gərginliyi iki amillə müəyyən olunur: tsiklə daxil olan atomlar arasında valent bucağının qiyməti və müxtəlif karbon atomları ilə birləşmiş hidrogen atomları arasında yaranan qarşılıqlı tə'sir. Tsikli əmələ gətirən karbon atomları arasındakı valent bucağının qiyməti normal valent bucağının qiymətindən ($109^{\circ}28'$) nə qədər çox fərqlənsə tsiklin gərginliyi bir o qədər böyük olur. 3 və 4 üzvlü tsikllərdə gərginlik bu tsikllərdə valent bucaqlarının deformasiyası ilə əlaqədardır və bucaq gərginliyi adlanır. Bir-birilə kimyəvi rabitədə olmayan hidrogen atomları arasındakı qarşılıqlı tə'sir hesabına yaranan gərginliyə torsion gərginlik deyilir və onun qiyməti tsiklin fəza quruluşundan asılıdır. 7-15-üzvlü tsikllərin gərginliyi məhz energetik cəhətdən əlverişli vəziyyətdə yerləşməyən hidrogen atomları hesabına yaranan torsion gərginliklə əlaqədar olur.

Amin və karboksil qruplarının müxtəlif sayda metilen qrupları ilə ayrıldığı amin turşularda tsiklləşmə və polikondensləşmə reaksiyalarının getmə imkanı 10-cu cədvəldə verilmişdir.

Cədvəl 10

Amin turşu molekullarının qarşılıqlı tə'sir xarakteri

Amin turşu	Gözlənilən tsikl	Reaksiya məhsulu	Reaksiyanın xarakteri
1	2	3	4
Aminsirkə	3 üzvlü	Diketopiperazin və oliqomer	Dimerləşədən sonra tsikləşmə, polikondensləşmə
β -Aminpropion	4 üzvlü	Akril turşusu	Amonyak ayrılır
γ -Aminyağ	5 üzvlü	γ -Butirolaktam	Tsiklləşmə
δ -Aminvalerian	6 üzvlü	δ -Valerolaktam	Tsiklləşmə

1	2	3	4
ε -Aminkapron	7 üzvlü	Polimer və ε -kaprolaktam	Polikondesləşmə və tsiklləşmə
ξ -Aminenant	8 üzvlü	Polimer	Polikondesləşmə

Funksional qruplar aromatik birləşmədə olduqda onların qarşılıqlı təsiri xarakteri həmin qrupların benzol həlqəsində yerləşmə vəziyyətindən asılı olur. Məsələn, p-amin-2-xloretilenbenzol $H_2N-C_6H_4-CH_2-CH_2Cl$ yalnız polikondesləşmə məhsulu əmələ gətirdiyi halda, o-amin-4-xlorbutilenbenzol $H_2N-C_6H_4-(CH_2)_4-Cl$ 100% çıxımla tsiklik iminə çevrilir. Yuxarıda deyildiyi kimi, polikondesləşmə və tsiklləşmə reaksiyalarının getmə sürətləri həm də reaksiyanın aparılma şəraitindən asılıdır. Buraya, birinci növbədə, monomerin qatılığı və temperatur daxildir. Molekul daxili reaksiya olmaq e'tibarilə tsiklləşmənin sürəti monomerin qatılığından asılı deyildir. Halbuki, monomerin qatılığının azalması molekullarası qarşılıqlı təsirin polikondesləşmə reaksiyasının sürətini azaldır. Bu nəticəni uyğun kinetik tənliklər əsasında da almaq mümkündür. a miqdar maddənin hər hansı x hissəsinin tsiklləşmə istiqamətində çevrilməyə uğraması üçün lazım gələn vaxt birinci tərtib kinetik tənliklə müəyyən olunur:

$$t = \frac{1}{k} \ln \frac{a}{a-x}$$

və maddənin qatılığından asılı deyildir. Monomerin həmin hissəsinin polikondesləşmə istiqamətində sərf olunması üçün lazım olan vaxt isə ikinci tərtib reaksiya tənliyi ilə müəyyən olunur:

$$t = \frac{1}{k} \cdot \frac{x}{a(a-x)}$$

və monomerin başlanğıc qatılığı ilə tərs mütənəsbidir. Deməli, monomerin durulaşdırılması tsiklləşmə məhsulunun nisbi miqdarının artmasına, polikondesləşmə məhsulunun isə azalmasına səbəb olur. Ona görə də praktikada polikondesləşmə reaksiyaları adətən həlledicisiz yaxud da çox zəif durulaşdırma şəraitində aparılır. Temperaturun tsikl-

ləşmə və polikondesləşmə reaksiyalarının nisbi sür'ətlərinə təsirini Arrenius tənliyi əsasında araşdırmaq olar. T_1 temperaturda polikondesləşmə və tsiklləşmə reaksiyaları məhsullarının çıxımları nisbəti L_1 bu reaksiyaların sür'ət sabitləri nisbəti ilə müəyyən olunur

$$L_1 = \frac{k'_p}{k'_t}$$

T_2 temperaturunda isə

$$L_2 = \frac{k''_p}{k''_t}$$

Arrenius tənliyindən istifadə etdikdə

$$L_1 = \frac{A'_p}{A'_t} \cdot e^{\frac{E_t - E_p}{RT_1}}, \quad L_2 = \frac{A''_p}{A''_t} \cdot e^{\frac{E_t - E_p}{RT_2}}$$

Temperaturun T_1 -dan T_2 -yə qədər yüksəlməsi zamanı tsiklik birləşmə və polimerin çıxımları nisbəti isə

$$\frac{L_1}{L_2} = \frac{A'_p A''_t}{A'_t A''_p} \cdot e^{\frac{E_t - E_p}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)}$$

olar. EkspONENT qarşısındakı vuruq A temperaturdan praktiki olaraq asılı deyildir və buna görə də

$$\frac{L_1}{L_2} = e^{\frac{E_t - E_p}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)}$$

Əgər hər iki reaksiyanın aktivləşmə enerjiləri bərabər olarsa ($E_t = E_p$), onda $L_1/L_2 = 1$ və temperatur reaksiyanın istiqamətinə təsir göstərmir. Əgər $E_t > E_p$, onda temperaturun artması ilə L_1/L_2 nisbəti və deməli, tsiklik birləşmənin çıxımı da artır. Tsiklləşmə reaksiyasının aktivləşmə enerjisi polikondesləşmənin aktivləşmə enerjisindən böyük olduğuna görə temperaturun yüksəlməsi tsiklləşmənin sür'ətini daha çox artırır. Tsiklləşmə reaksiyasının daha böyük aktivləşmə enerjisinə malik olması onunla izah edilir ki, bu halda funksional qrupların qarşılıqlı təsiri enerjisindən (bu, polikondesləşmənin aktivləşmə ener-

jisinə bərabərdir) başqa tsiklin yaranması üçün müəyyən fəza vəziyyətinin təmin edilməsindən ötrü əlavə enerji sərfi tələb olunur:

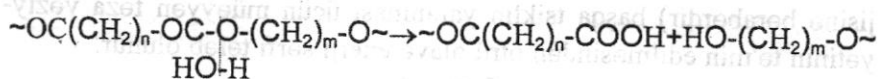
$$E_t = E_p + E_s$$

Bu əlavə enerji molekulun istilik hərəkətinin intensivliyini artırır və onun uclarının bir-birinə yaxınlaşması ehtimalını yüksəldir. Deyilənləri yekunlaşdıraraq, belə nəticəyə gəlmək olar ki, polikondesləşmə zamanı tsiklik birləşmənin əmələ gəlməsi, termodinamik cəhətdən davamlı tsikllərin alındığı hallarda, yüksək temperatur və böyük durulaşma şəraitində kifayət qədər yüksək sürətlə baş verir.

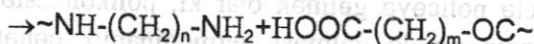
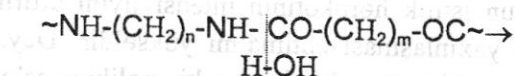
3.2.3.2. Polikondesləşmədə destruksiya reaksiyaları

Polikondesləşmə reaksiyalarının aparılma şəraitində (yüksək temperatur, katalizator iştirakı) mühitdə olan istər başlanğıc maddələr, istərsə də onların çevrilmə məhsulları kimyəvi cəhətdən xeyli dərəcədə aktiv olurlar və onların, əmələ gələn polimer makromolekulları ilə qarşılıqlı təsir reaksiyalarının baş verməsi mümkündür. Bu reaksiyalardan ən mühümü belə aktiv maddələrin təsiri ilə makromolekulların destruksiyaya uğramalarıdır. Əvvəllər belə hesab olunurdu ki, destruksiya reaksiyaları yalnız polikondesləşmə nəticəsində ayrılan əlavə maddələrin (su, spirt və s.) təsiri ilə mümkündür, və onların reaksiya mühitindən çıxarılması destruksiyanın qarşısını alır. Lakin, bu sahədə geniş tədqiqat işləri aparmış V.V.Korşakın fikrincə, destruksiya reaksiyaları, həmçinin, başlanğıc monomer molekullarının, mühitdə iştirak edən monofunksional birləşmələrin, hətta ayrı-ayrı makromolekulların özlərinin təsiri ilə başa verə bilər. Destruksiyaedici maddələrlə qarşılıqlı təsir nəticəsində makromolekulda olan heterorabitələr (C-O, C-N) qırılır və makromolekul bir neçə qəlpəyə parçalanır. Polikondesləşmə reaksiyaları üçün xarakter olan əsas destruksiya reaksiyaları: hidroliz, asidoliz, alkoqoliz, aminoliz, təkrar efirləşmə və amidləşmə reaksiyalarıdır.

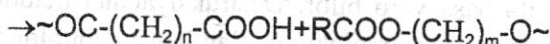
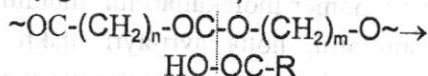
Hidroliz makromolekulların suyun təsiri ilə destruksiyasına deyilir. Poliefir və poliamidin hidrolizi aşağıdakı sxem üzrə baş verir:



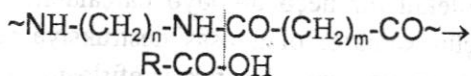
və



Müxtəlif poliefir və poliamidlərin hidrolizi eyni sür'ətlə getmir və hidrolizin sür'əti dikarbon turşusu ilə qlikolun (və ya diaminin) quruluşundan çox asılıdır. Bir qayda olaraq, dikarbon turşusu və qlikolun molekul kütləsi artdıqca hidroliz sür'əti azalır. Müəyyən edilmişdir ki, zəncirə aromatik həlqələrin daxil olması da hidroliz sür'ətini aşağı salır. Məsələn, polietilenqlikoltereftalat turşu və qələvi məhlullarına qarşı davamlı olduğu halda, polietilenqlikoloksalat bu şəraitdə çox asanlıqla hidroliz edir. Poliamidlərin də hidrolizi onların quruluşundan və destruksiya şəraitindən asılıdır. α -Aminturşulardan alınan poliamidlər hidrolizə daha davamlıdır. Temperaturun yüksəlməsi poliamidlərin destruksiyasını sür'ətləndirir. Məsələn, poliheksametilen-adipinamid (nylon - 6,6) xlorid turşusu məhlulunda 100°C -də 6 saat müddətində qismən hidroliz olduğu halda 180° -də 4 saat müddətində tam hidrolizə uğrayır. Asidoliz, karbon turşusu molekulundakı karboksil qrupunun tə'sirilə mürəkkəb efir və peptid rabitəsinin qırılması ilə gedən destruksiya reaksiyalarına deyilir. Məsələn, poliefirin asidolizi aşağıdakı kimi baş verir:

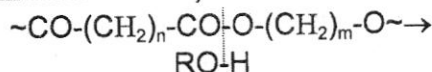


və



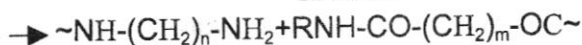
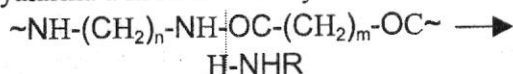
Aydınır ki, destruksiya, həmçinin, başlanğıc monomer kimi götürülən dikarbon turşusunun tə'sirilə də gedə bilər. Spirtlərin (bir-

və çoxatomlu) hidroksil qrupu tə'siri ilə baş verən alkoqoliz reaksiyaları aşağıdakı sxem üzrə baş verir:

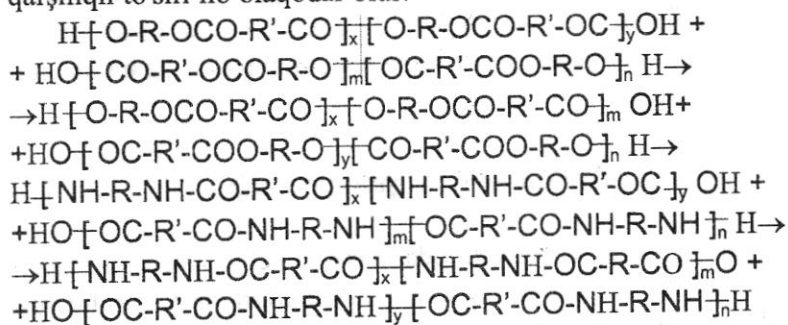


Hidrolizdə olduğu kimi alkoqolizdə də poliefir makromolekulunda aromatik həlqənin olması destruksiya sür'ətini aşağı salır.

Poliamid və poliefirlər amonyak və aminlərlə qarşılıqlı tə'sirdə də destruksiyaya məruz qalırlar. Polikondesləşmə zamanı gedən belə destruksiya reaksiyalarına aminoliz deyilir



Polikondesləşmə zamanı əmələ gələn polimer makromolekulları başlanğıc monomer molekulalarının funksional qruplarına malik olduqlarından, aydındır ki, yuxarıda nəzərdən keçirilən asidoliz, alkoqoliz və aminoliz reaksiyaları, həmçinin, polimer makromolekullarının tə'siri ilə də baş verə bilər. Makromolekullar iştirakilə gedən destruksiya reaksiyalarının xüsusi tipi təkrar efirləşmə və təkrar amidləşmə reaksiyalarıdır. Bu halda destruksiya, makromolekulların orta zvenoları arasındakı mürəkkəb efir və ya peptid rabitələrinin qarşılıqlı tə'siri ilə əlaqədar olur.



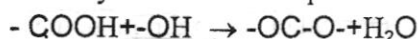
Makromolekul qəlpələrinin mübadiləsi ilə müşayiət olunan bu tip destruksiya reaksiyalarında polimerin orta molekul kütləsi dəyişməyib yalnız fraksiya tərkibi dəyişir, halbuki digər destruksiya reaksiya-

ları polimerləşmə dərəcəsinin aşağı düşməsinə səbəb olur. Polikondesləşmə zamanı baş verən destruksiya reaksiyaları müxtəlif müəlliflər tərəfindən ətraflı tədqiq edilmiş və belə bir ümumi nəticə müəyyən olunmuşdur ki, destruksiya zamanı orta polimerləşmə dərəcəsinin azalma dərəcəsi polimerin orta molekul kütləsinin qiymətindən asılıdır; bu qiymət yüksək olduqca molekul kütləsinin azalması daha çox olur, yəni daha uzun makromolekullar daha intensiv destruksiyaya uğrayırlar. Makromolekulda eyni tip rabitələrin bir-birindən fərqlənmədiyini nəzərə alsaq, ayrı-ayrı makromolekullarda qırılan rabitələrin mol faizi zəncirin uzunluğundan asılı olmamalıdır. Bəs onda daha uzun makromolekullarda molekul kütləsinin daha kəskin azalmasını necə izah etmək olar? Fərz edək ki, orta molekul kütlələri bir-birindən fərqli olan eyni miqdarda iki polimer nümunəsi vardır. Hər iki nümunənin destruksiyası zamanı qırılan rabitələrin sayının eyni olduğunu qəbul edək. Aydınır ki, daha yüksək molekul kütləli polimer nümunəsindəki makromolekulların sayı, aşağı molekul kütləli nümunədəki makromolekullar sayından az olmalıdır. Deməli, destruksiya zamanı yüksək molekul kütləli nümunədə hər makromolekula düşən qırılmış rabitələrin sayı, o biri nümunədəki makromolekula düşən qırılmış rabitələrin sayından çox olacaqdır. Buradan da, qırılmaların sayı çox olduğuna görə, daha uzun makromolekulların destruksiyasında molekul kütlənin kəskin azalması nəticəsi alınır. Ümumiyyətlə, destruksiya reaksiyalarının özünəməxsus xüsusiyyətləri çoxdur və bu xüsusiyyətlər daha ətraflı şəkildə "Polimerlərin kimyəvi çevrilmələri" fəslində nəzərdən keçiriləcəkdir.

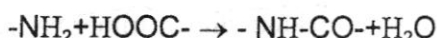
3.2.4. Polikondesləşmə tarazlığı

Polikondesləşmə reaksiyalarında makromolekul zəncirinin uzanması nəzəri olaraq, başlanğıc monomer molekulalarında və aralıq birləşmələrdə olan bütün funksional qrupların tam sərf olunması nəticəsində çox yüksək molekul kütləli nəhəng polimer makromolekulunun əmələ gəlməsinə qədər davam etməlidir. Lakin praktiki olaraq bütün

polikondesləşmə reaksiyalarında polimerləşmə dərəcələrinə görə bir-birindən fərqlənən müxtəlif uzunluqda makromolekullar alınır. Bu, bir sıra əlavə reaksiyaların getməsi və polikondesləşmə reaksiyalarının dönmə xarakterli olmasından irəli gəlir. Çox-mərhələli proses olan polikondesləşmə reaksiyalarında hər bir birləşmə aktına funksional qrupların qarşılıqlı təsiri reaksiyası kimi baxmaq olar:



yaxud



Ayındır ki, ayrılan su sistemdən kənar edilməyə destruksiya reaksiyaları nəticəsində funksional qruplar bərpa olur və sistemdə funksional qrupların qatılığına görə tarazlıq yaranır:



yaxud



Funksional qrupların tarazlıq qatılığı sistemin son halını müəyyən edən tarazlıq sabitinin qiyməti ilə xarakterizə olunur:

$$k = \frac{c_{-\text{OCO}-} \cdot c_{\text{H}_2\text{O}}}{c_{-\text{COOH}} \cdot c_{-\text{OH}}} \quad k = \frac{c_{-\text{NHCO}-} \cdot c_{\text{H}_2\text{O}}}{c_{-\text{NH}_2} \cdot c_{-\text{COOH}}}$$

yaxud ümumi halda

$$k = \frac{c_z \cdot c_a}{c_x \cdot c_y}$$

Çoxlu sayda təcrübələrlə müəyyən olunmuşdur ki, tarazlıq sabiti polikondesləşmənin bütün elementar mərhələləri üçün eyni olub qarşılıqlı təsirdə olan hissəciklərin ölçülərindən və molekul kütləsindən asılı deyildir. Polikondesləşmə zamanı alınan polimerin molekul kütləsi yaranan makromolekuldakı Z rabitələri, ayrılan a maddəsi, sərbəst x və y funksional qrupları arasındakı tarazlıqla müəyyən olunur. Polikondesləşmənin bütün elementar mərhələlərində tarazlıq sabitinin eyni olduğunu qəbul etməklə polimerləşmə dərəcəsinin ($\bar{x}$) maksi-

qiyməti, tarazlıq sabiti k və ayrılan a maddəsinin mol sayı arasındakı asılılığı müəyyən etmək olar. Polikondesləşmə nəticəsində praktiki olaraq, həcmə dəyişməsi baş vermədiyindən qruplar, molekullar və rabitələrin qatılığını onların sayı ilə əvəz etmək olar. Əgər N_0 monomer molekullarının ilkin sayı, N bu və ya başqa polimerləşmə dərəcəsinə malik molekulların sayıdırsa, onda əmələ gələn yeni rabitələrin sayı $N_0 - N$ olar. Doğrudan da, əgər monomerin iki molekulundan bir dimer molekulu əmələ gəlirsə yeni yaranan rabitələrin sayı $2 - 1 = 1$ olur. Hər bir monomer molekulu, dimer, trimer və ümumiyyətlə n -mer iki funksional qrupa malik olduğundan (iki bifunksional monomerin polikondesləşməsi nəzərdə tutulur) sərbəst qrupların ümumi sayı $2N$, müxtəlif tip funksional qrupların (məsələn, $-COOH$ və $-OH$ qruplarının) sayı isə N olacaqdır. Onda, tarazlıq sabiti üçün $k = \frac{(N_0 - N) \cdot N_a}{N^2}$ yazmaq olar (N_a ayrılan əlavə maddənin mollar sayıdır). Sağ tərəfdə sürət və məxrəci N_0^2 -na bölsək

$$k = \frac{\frac{N_0 - N}{N_0} \cdot \frac{N_a}{N_0}}{\left(\frac{N}{N_0}\right)^2} = \frac{\left(1 - \frac{N}{N_0}\right) \cdot \frac{N_a}{N_0}}{\left(\frac{N}{N_0}\right)^2}$$

Orta polimerləşmə dərəcəsi $\bar{x} = \frac{N_0}{N}$ olduğundan

$$k = \frac{\left(1 - \frac{1}{\bar{x}}\right) \frac{N_a}{N_0}}{\left(\frac{1}{\bar{x}}\right)^2}$$

yazmaq olar. N_a/N_0 nisbəti bir monomer zəncosuna uyğun əlavə mad-

dənin mol sayına bərabərdir, və onu $N_a/N_0 = n_a$ ilə işarə edək. Kifayət qədər yüksək molekul kütləli polimer alındıqda $1 - \frac{1}{\bar{x}} \approx 1$ qəbul etmək olar. Onda

$$k = \frac{1 \cdot n_a}{1/\bar{x}^2}$$

və

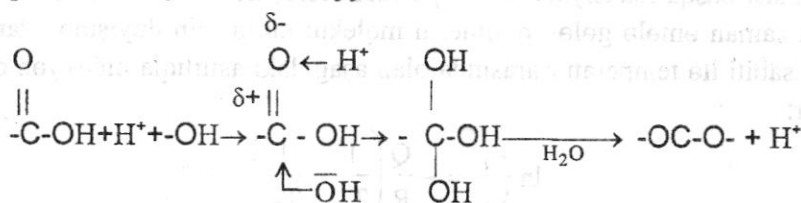
$$\bar{x} = \sqrt{\frac{k}{n_a}}$$

alınır. İfadədən görünür ki, orta polimerləşmə dərəcəsi tarazlıq sabitinin kvadrat kökü ilə düz, ayrılan əlavə maddənin mol miqdarının kvadrat kökü ilə tərs mütənəsidir. Bu sadə asılılıqdan istifadə edərək, tarazlıq sabiti məlum olduqda müəyyən molekul kütləli polimer almaq üçün reaksiya mühitində qala biləcək əlavə maddənin minimum miqdarını hesablamaq olar. Məsələn, poliefirləşmə üçün 280°C -də $k=4,9$; $\bar{x}=100$ olan polimer almaq üçün reaksiya mühitində ola bilən suyun mol sayı 0,00049-dur, bu o deməkdir ki, kifayət qədər yüksək molekul kütləli poliefir almaq üçün ayrılan suyu praktiki olaraq reaksiya mühitindən tamamilə kənar etmək lazımdır. Poliamidləşmə üçün $k=305$ (260°C) və $\bar{x}=100$ olan polimer almaq üçün suyun mühitdə qala bilən minimum miqdarı 0,0305 moldur ki, bu da poliefirləşmədə olduğundan 60 dəfədən artıq çoxdur. Göründüyü kimi, polimerin molekul kütləsi tarazlıq sabitinin qiymətindən asılıdır və buna görə də tarazlıq sabitinə təsir edən amillər polimerin molekul kütləsinə də təsir göstərir. Bu amillərdən ən mühümü temperaturdur. Temperaturun artması başqa reaksiyalar kimi, polikondesləşmənin də sürətini artırır. Bu zaman əmələ gələn polimerin molekul kütləsinin dəyişməsi tarazlıq sabiti ilə temperatur arasında olan aşağıdakı asılılıqla müəyyən olunur:

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = -\frac{Q}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Tənlikdən görünür ki, temperaturun yüksəlməsi tarazlıq sabitinin qiymətini endotermik reaksiyalar üçün artırır, ekzotermik reaksiyalar üçün isə azaldır. Polimerin molekul kütləsi də tarazlıq sabitinin qiymətinə uyğun olaraq dəyişir. Polikondesləşmə reaksiyaları üçün istilik effekti çox da böyük olmayıb 33,4-41,8 kJ/mol (8-10 kkal/mol) həddindədir, ona görə də polimerin molekul kütləsi temperaturun dəyişməsindən az asılı olur. Lakin, qeyd etmək lazımdır ki, temperaturun yüksəlməsi sistemin tarazlıq halına keçməsinə sür'ətləndirir və eləcə də ayrılan əlavə maddənin reaksiya mühitindən kənar olunmasını asanlaşdırır. Sonuncu halda tarazlıq sağ tərəfə yönəlir ki, bu da daha yüksək molekul kütləli polimerin alınmasına səbəb olur. Lakin molekul kütləsinin bu artmasını temperaturun spesifik təsiri kimi qəbul etmək olmaz. Əlavə maddələrin kənar edilməsinin asanlaşdığı başqa hallarda da (məsələn, inert qazla üfürülmə və s.) molekul kütləsinin qiyməti artır.

Katalizatorun iştirakı polikondesləşmə tarazlığı sabitinə təsir etmədiyindən polimerin tarazlıq halına uyğun molekul kütləsinin qiymətinə də təsir göstərmir. Lakin, katalizatorun iştirakı ilə polikondesləşmə tarazlığının yaranması sür'ətlənir. Tarazlıq sabitinin çox böyük olduğu polikondesləşmə reaksiyalarında tarazlıq halına uyğun molekul kütləsi çox yüksək ola bilər və bu zaman molekul kütləsinin qiyməti sistemin tarazlıq halına yaxınlaşma sür'ətindən asılı olar. Belə hallarda katalizatorun iştirakı molekul kütləsinin artmasına səbəb olur. Polikondesləşmə reaksiyaları üçün katalizatorlar olaraq adətən mineral turşulardan, turş duzlardan və s. istifadə edilir. Katalizatorların polikondesləşmə sür'ətinə təsiri funksional qrupların xarakterindən asılı olur. Məsələn, polikondesləşmə zamanı mineral turşuların rolu karboksil qrupunun feallaşması ilə müəyyən olunur:



3.2.5. Polikondesləşmə dərinliyi ilə molekul kütləsi arasında asılılıq. Molekul kütləsinə görə paylanma

Yuxarıda deyildiyi kimi, polikondesləşmə zamanı tarazlığın yaranması monomer molekullarında və aralıq birləşmələrdə olan funksional qrupların tam sərf olunmasına imkan vermir. Polikondesləşmə reaksiyalarında funksional qrupların sərf olunma dərəcəsi polikondesləşmə dərinliyi adlanır və p ilə işarə olunur. Müəyyən edilmişdir ki, polikondesləşmə zamanı alınan polimerin orta polimerləşmə dərəcəsi $\bar{x}$ funksional qrupların sərf olunma dərəcəsi, yəni polikondesləşmə dərinliyindən asılıdır; bu asılılıq 1936-cı ildə amerikan kimyaçısı V.Karozers tərəfindən verilmişdir. Polikondesləşmədə iştirak edən monomerlərin bir molekuluna uyğun olan orta funksionallıq $\bar{f}$ ilə işarə olunur və $\bar{f} = \frac{\sum n_i f_i}{\sum n_i}$ nisbəti ilə müəyyən edilir (n_i – funksionallığı f_i olan monomer molekullarının sayıdır). N_0 və N reaksiya qarışığında olan molekulların uyğun olaraq başlanğıc və son sayları olarsa, onda ilkin qarışıqda funksional qrupların ümumi sayı $\bar{f} N_0$ olar. Polikondesləşmənin hər bir elementar birləşmə aktında bir monomer molekuluna iki sərf olunan funksional qrup uyğun gəlir. Polikondesləşmənin getdiyi müddət ərzində sərf olunan molekulların sayı $N_0 - N$, sərf olunmuş funksional qrupların sayı isə $2(N_0 - N)$ olar. Polikondesləşmə dərinliyi funksional qrupların sərf olunmuş sayının, onların ümumi sayına olan nisbətinə bərabərdir:

$$p = \frac{2(N_0 - N)}{N_0 \bar{f}} = \frac{2N_0}{N_0 \bar{f}} - \frac{2N}{N_0 \bar{f}} = \frac{2}{\bar{f}} - \frac{2}{\bar{f}} \cdot \frac{N}{N_0}$$

Əgər bir polimer makromolekulunun əmələ gəlməsində x (polimerləşmə dərəcəsi) sayda monomer molekulu iştirak edərsə, N sayda

makromolekulun əmələ gəlməsində $N\bar{x}$ sayda monomer molekulu iştirak edər. Bu isə monomer molekullarının başlanğıc sayına bərabərdir:

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

yaxud

$$\frac{N}{N_0} = \frac{1}{\bar{x}}$$

onda

$$p = \frac{2}{\bar{f}} - \frac{2}{\bar{x}\bar{f}} \quad (1)$$

Polikondesləşmə dərinliyi, orta funksionallıq və orta polimerləşmə dərəcəsi arasındakı bu sadə asılılıq Karozers tənliyi adlanır. Karozers tənliyini

$$\bar{x} = \frac{2}{2 - p\bar{f}} \quad (2)$$

formasından görünür ki, polikondesləşmə dərinliyi artdıqca orta polimerləşmə dərəcəsi yüksəlir. Karozers tənliyi əsasında polikondesləşmə reaksiyasının bə'zi qanunauyğunlaqları haqqında müəyyən nəticələrə gəlmək mümkündür. Aşağıdakı halları nəzərdən keçirək.

1. Monomerlərdən hər birinin funksionallığı vahiddir və reaksiya axıradək getmişdir, ($\bar{f} = 1, p = 1$). (2) tənliyinə görə

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

Monomer molekulunda reaksiya qabiliyyətli bir funksional qrup olduqda reaksiyanın tam getdiyi halda belə yüksəkmolekullu birləşmə əmələ gəlmir.

2. Ekvimolyar nisbətdə götürülmüş iki bifunksional monomerin polikondesləşməsi:



bu halda

$$\bar{f} = \frac{2+2}{2} = 2$$

və

$$p = \frac{2}{f} - \frac{2}{\bar{x}f} = 1 - \frac{1}{\bar{x}}$$

Alınan asılılığa görə polimerləşmə dərəcəsi 10 olan ($\bar{x}=10$) polimerin əmələ gəlməsi üçün polikondesləşmə dərinliyi $p=0,9$ olmalıdır, yə'ni funksional qruplar 90% sərf olunmalıdır. $\bar{x}=100$ olması üçün $p=0,99$, $\bar{x}=500$ olması üçün $p=0,998$ olmalıdır. Buradan belə bir nəticəyə gəlmək olar ki, yüksək molekulyar kütləli polimer almaq üçün polikondesləşmə reaksiyasını praktiki olaraq axıra qədər aparmaq lazımdır, yə'ni funksional qrupların sərf olunması 100%-ə yaxın olmalıdır.

3. Üç mol bifunksional monomerlə iki mol trifunksional monomerin polikondesləşməsi:



bu hal üçün

$$\bar{f} = \frac{3 \cdot 2 + 2 \cdot 3}{5} = 2,4$$

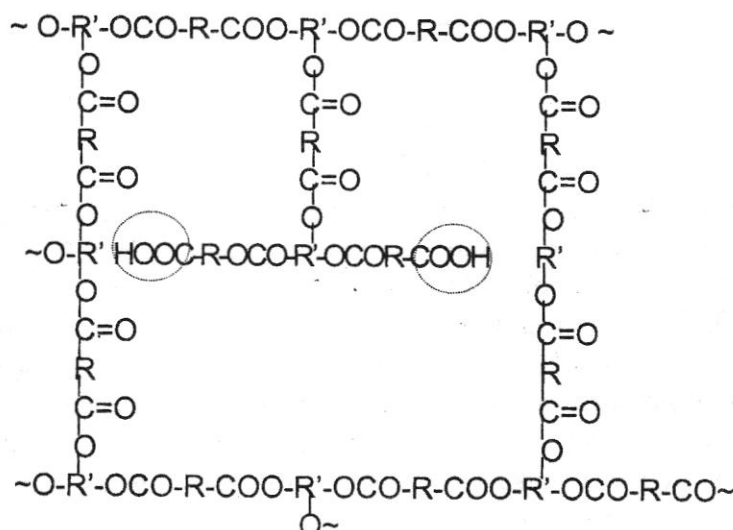
(1) tənliyinə görə

$$p = \frac{2}{2,4} - \frac{2}{2,4 \cdot \bar{x}} = 0,83 - \frac{1}{1,2\bar{x}}$$

Sonsuz sayda zəncirdən ibarət makromolekulun əmələ gəldiyini təsvir edək ($\bar{x}=\infty$), onda

$$p = 0,83 - 0 = 0,83$$

yə'ni funksional qrupların yalnız 83%-i sərf olunur. Deməli, monomerlərdən birinin funksionallığı ikidən artıq olduqda, sonsuz böyük molekulyar kütləli polimer əmələ gəldikdə belə funksional qrupların tam sərf olunması baş vermir. İlk baxışda gözənilməz olan bu nəticə nəzərdən keçirilən halda tor şəkilli polimerin əmələ gəlməsi nəticəsində müəyyən sayda funksional qrupların torlar arasında qalaraq fəza çətinliyi üzündən öz reaksiya qabiliyyətini "itirməsi" ilə əlaqədardır:



4. Reaksiyada monofunksional birləşmənin iştirakı:



Deyək ki, dikarbon turşusu və diamin 10 mol, birəsəslı turşu isə 1 mol miqdarında götürülür. Onda

$$\bar{f} = \frac{2 \cdot 10 + 2 \cdot 10 + 1 \cdot 1}{10 + 10 + 1} = \frac{41}{21}$$

Reaksiyanın axıradək getdiyini ($p=1$) qəbul etsək

$$\bar{x} = \frac{2}{2 - \frac{41}{21}} = 42$$

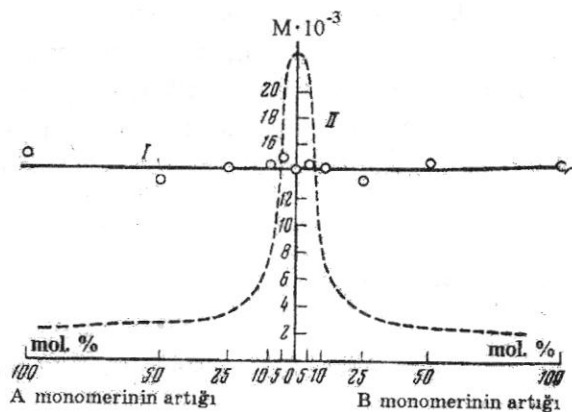
alınar. Birəsəslı turşunun miqdarı iki dəfə artırıldıqda

$$\bar{f} = \frac{2 \cdot 10 + 2 \cdot 10 + 2 \cdot 1}{10 + 10 + 2} = \frac{42}{22}$$

və

$$\bar{x} = \frac{2}{2 - \frac{42}{22}} = 22$$

yə'ni, monofunksional birləşmə miqdarının iki dəfə artması molekul kütləsinin təxminən iki dəfə azalmasına səbəb olur. Bu nəticə təcrübi yolla V.V.Korşak tərəfindən alınmışdır və funksional qrupların qeyri-ekvivalentliyi qaydası adlanır. V.V.Korşakın qeyri-ekvivalentlik qaydası monomerlərin mol nisbətlərinin alınan polimerin molekul kütləsinə tə'sirini aydınlaşdırmağa imkan verir. Monomerlərdən hər hansı birinin artığı funksional qrupların ekvivalentliyini pozur və molekul kütləsinin azalmasına səbəb olur. Bunu 27-ci şəkildən aydın görmək olar: molekul kütlənin maksimum qiyməti monomerlərin ekvimolyar nisbətində alınır. Onlardan hər hansı birinin miqdarının artırılması polimerin molekul kütləsinin kəskin azalmasına səbəb olur. Məsələn, adipin turşusu ilə heksametilendiaminin polikondesləşməsində monomerlərdən birinin cəmi 0,09% artıq götürülməsi molekul kütləni 10 dəfə azaldır. Qeyd etmək lazımdır ki, deyilənlər tarazlıqda olan polikondesləşmə reaksiyaları üçün xarakterdir. Tarazlıqda olmayan (fazalararası) polikondesləşmə halında monomerlərin artığı molekul kütləyə təsir etmir (27 –ci şəkildə I xətti).



Şəkil 27. Tarazlıqda olan (I) və tarazlıqda olmayan (II) polikondesləşmədə molekul kütlənin monomerlərin artıq miqdarından asılılığı.

Polikondesləşmə reaksiyalarında alınan polimerin polidispersliyi miqdarı olaraq P.Flori tərəfindən statistik analiz yolu ilə tədqiq edilmişdir. İki funksional qrupun qarşılıqlı tə'siri nəticəsində monomer molekulaları arasında rabitənin əmələ gəlmə ehtimalı p isə, belə rabitənin yaranma bilməməsi ehtimalı $1-p$ olar. x sayda zvenodan ibarət po-

limer molekulunun (x-merin) alınması üçün monomer molekulları arasında x-1 dəfə rabitə yaranmalı, bir dəfə isə yaranmamalıdır, başqa sözlə, p ehtimalı x-1 dəfə, 1-p ehtimalı isə 1 dəfə baş verməlidir. Bu ehtimalların baş verməsi eyni zamanda getdiyinə görə x-merin alınma

ehtimalı $p^{x-1} (1-p)$ hasilinə bərabərdir. Digər tərəfdən, x-merin alınma ehtimalı x-merlərin polimer molekullarının ümumi sayına görə hissə miqdarı kimi götürülə bilər. Onda

$$\frac{N_x}{N} = p^{x-1} (1-p) \quad (3)$$

N_x və N uyğun olaraq x-merlərin və ixtiyari polimerləşmə dərəcəsi olan polimerhomoloqların miqdarıdır. Alınmış ifadə polikondesləşmədə molekul kütləsinin ədədi paylanmasını xarakterizə edir. Lakin praktiki məqsədlər üçün müxtəlif polimerləşmə dərəcəsi olan polimerin kütlə hissəsini ifadə edən kütləyə görə paylanma daha çox istifadə olunur. Ədədi paylanmadan kütlə paylanmaya keçmək üçün Karozers tənliyi çıxarılarkən alınan ifadədən istifadə edilir:

$$p = \frac{2(N_0 - N)}{N_0 f}$$

ifadəsində $f=2$ olduqda

$$N = N_0(1-p)$$

alınır. N-in qiymətini (3) ifadəsində yazıb alınmış bərabərliyin hər iki tərəfini x-ə vurduqda

$$\frac{xN_x}{N_0(1-p)} = x p^{x-1} (1-p)$$

yaxud

$$\frac{xN_x}{N_0} = x p^{x-1} (1-p)^2$$

alınır. İfadənin sol tərəfini monomerlərin orta molekul kütləsini xarakterizə edən m kəmiyyətinə vurub bölsək

$$\frac{xmN_x}{mN_0} = x p^{x-1} (1-p)^2$$

Alınmış tənliyin sol tərəfini x -merlərin kütlə hissəsi ilə əvəz etmək olar:

$$\frac{W_x}{W} = x p^{x-1} (1-p)^2 \quad (4)$$

W_x - x -merlərin kütləsi, W -polimerin ümumi kütləsidir. (4) ifadəsi polikondensləşmədə alınan polimerin molekul kütləsinin kütləyə görə paylanması xarakterizə edir və onun qrafiki maksimumu olan əyridir (şəkil 28). Paylanma əyrilərinin maksimumu (4) ifadəsinin x -ə görə differensiallanması və alınan törəmənin sıfıra bərabər edilməsi yolu ilə tapıla bilər:

$$\left(\frac{W_x}{W} \right)_{\text{maks}} = \frac{1-p}{e}$$

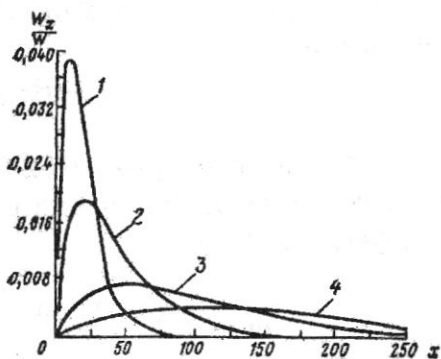
və

$$x_{\text{maks}} = 1/\ln p$$

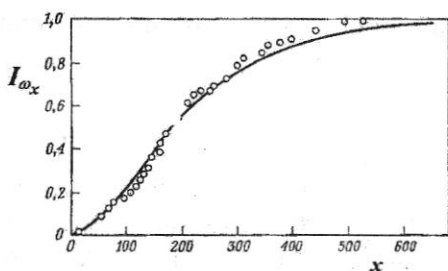
28-ci şəkildə verilən paylanma əyrilərini differensial paylanma əyriləri kimi qəbul etmək olar, çünki bu əyrilərdə olan qonşu nöqtələr $(x-1)$ və x polimerləşmə dərəcəsi olan polimerhomoloqların kütlə hissəsinə uyğun gəlirlər. (4) ifadəsinin inteqrallanması nəticəsində polimerləşmə dərəcəsi x -ə qədər olan polimerhomoloqların hissə miqdarı alınır:

$$I_{W_x} = 1 - [1 + (1-p)x]p^x$$

Bu asılılıq Flori inteqral paylanma funksiyasıdır.



Şəkil 28. Müxtəlif çevrilmə dərəcələrində molekul kütlənin kütlə paylanma əyriləri: $p=0,9(1)$; $0,95(2)$; $0,98(3)$, $0,99(4)$.



Şəkil 29. Molekul kütləyə görə paylanmanın integral əyrisi ($p=0,99$).

I_{w_x} -in x -dən asılılıq qrafiki molekul kütləyə görə paylanmanın integral əyrisini ifadə edir (şəkil 29).

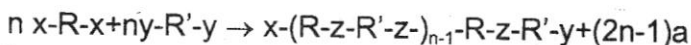
3.2.6. Polikondesləşmənin kinetikasi

Polikondesləşmə reaksiyalarının kinetikasi ərintidə aparılan

polikondesləşmə reaksiyaları üçün daha ətraflı tədqiq edilmişdir. Ümumi şəkildə



və



sxemi ilə verilən dönməyən xətti polikondesləşmə üçün ikinci tərtib reaksiyaların tənliklərini

$$-\frac{dc_x}{dt} = kc_x^2 \quad \text{və ya} \quad -\frac{dc_y}{dt} = kc_y^2 \quad (1)$$

yazmaq olar.

(1) tənliyinin inteqrallanmasından

$$\frac{c_0 - c}{c_0 c} = kt \quad (2)$$

alınır. c_0 -funksional qrupların başlanğıc, c -isə onların t zamanda qatılıqlarıdır. Funksional qrupların sərf olunma dərəcəsi polikondesləşmə dərinliyinə bərabər olduğundan

$$p = \frac{c_0 - c}{c_0}$$

buradan

$$c = c_0(1-p)$$

(2) tənliyini

$$\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} = kt \text{ şəklində yazıb, } c\text{-nin qiyməti nəzərə alınsa}$$

$$\frac{1}{c_0(1-p)} - \frac{1}{c_0} = kt$$

yaxud

$$\frac{1}{1-p} = 1 + c_0 kt$$

Bifunksional monomerlərin polikondesləşməsi üçün (Karozers tənliyinin xüsusi halı):

$$\frac{1}{1-p} = \bar{x}$$

onda

$$\bar{x} = 1 + c_0 kt \quad (3)$$

alınır. Göründüyü kimi, orta polimerləşmə dərəcəsi ilə polikondesləşmənin aparılma müddəti arasında xətti asılılıq vardır. Bifunksional monomerlərin ekvimolyar nisbətdə götürüldüyü polikondesləşmə reaksiyaları üçün alınmış bu nəticə əksər təcrübi hallarda ödənilir.

Əgər polikondesləşmə katalitik aparılırsa onda yalnız (3) tənliyində olan k -nın qiyməti dəyişəcəkdir. Lakin monomerlərdən hər hansı biri katalizator rolunu oynadıqda kinetik asılılıq başqa şəkil alır. Belə hallar üçün sür'ət düsturu

$$-\frac{dc_x}{dt} = kc_x^3$$

və

$$(\bar{x})^2 = 1 + 2kc_0^2 t$$

olur.

Polikondesləşmə reaksiyaları dönən olduqda, reaksiyanın sür'əti

$$-\frac{dc_x}{dt} = -\frac{dc_y}{dt} = k_1 c_x c_y - k_2 c_z c_a$$

yə'ni, sür'ət yalnız funksional qrupların qatılığından deyil, həm də ayrılan əlavə maddənin və yeni yaranan rabitələrin qatılıqlarından asılı olur. $c_x = c_y$ olduğu halda tam differensial tənlik

$$\frac{dp}{dt} = k_1(1-p)^2 - k_2pa$$

şəklini alır. k_1 və k_2 - düz və əks istiqamətli reaksiyaların sabitləri, a - ayrılan əlavə maddənin mol miqdarıdır.

$\frac{k_1}{k_2} = k$ tarazlıq sabiti olduğundan

$$\frac{dp}{dt} = k_1[(1-p)^2 - \frac{pa}{k}]$$

Nəzərə alınsa ki,

$$\frac{dp}{dt} = -\frac{d(1-p)}{dt}, \quad \bar{x} = \frac{1}{1-p} \quad \text{və} \quad dp = d\bar{x}(1-p^2)$$

onda

$$\frac{d\bar{x}}{dt} = k_1 \left[1 - \frac{p \cdot a}{k(1-p)^2} \right]$$

$(1-p) = \frac{1}{\bar{x}}$ və $p = (\bar{x} - 1)/\bar{x}$ bərabərliklərindən istifadə etsək

$$\frac{d\bar{x}}{dt} = k_1 \left[1 - \frac{a\bar{x}}{k}(\bar{x} - 1) \right]$$

alınar.

Funksional qrupların qeyri ekvivalentliyi halında differensial tənliklər xeyli dərəcədə mürəkkəbləşir.

3.2.7. Polikondesləşmənin aparılma üsulları.

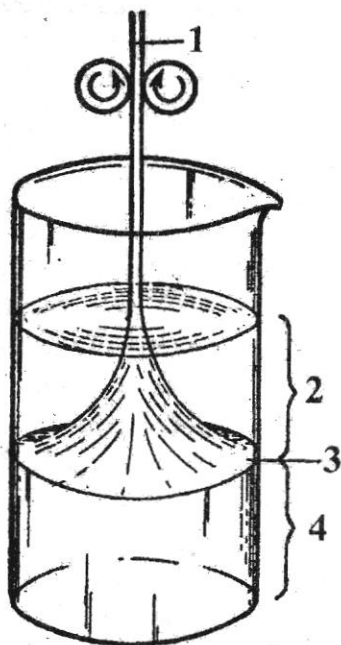
Polikondesləşmə reaksiyaları təcrübə olaraq müxtəlif üsullarla həyata keçirilə bilər. Polikondesləşmənin geniş yayılmış əsas aparılma üsulları bunlardır: 1. Ərintidə polikondesləşmə; 2. Fazalararası polikondesləşmə; 3. Məhlulda polikondesləşmə; 4. Bərk fazada polikondesləşmə.

Ərintidə polikondesləşmə həlledici iştirak etmədən 200-280°C-də başlanğıc monomerlərin və alınan polimerin ərimə temperaturunda davamlı olduğu hallarda aparılır. Əlavə reaksiyaların ehtimalını azaltmaq üçün reaksiya inert qaz mühitində aparılır və adətən polikondesləşmənin sonunda ayrılan əlavə maddələri kənar etmək üçün sistemdə vakuum yaradılır. Soyumuş polimer kütləsi reaktorun formasını aldığına görə onu çıxarmaq və e'mal etmək çətinləşir. Ona görə də polimeri ərimiş halda reaktordan lent şəklində çıxararaq xırdaLAYIR və xüsusi formalarda ondan müxtəlif mə'mulatlAR hazırlayıRLAR. Ərintidə polikondesləşmənin üstünlüyü alınan polimerin həlledicidən təmizlənməsi zərurətinin aradan çıxmasıdır. Bundan başqa, həlledici olduqda reaksiyanın sür'əti azalır və tsiklləşmənin ehtimalı artır.

Məhlulda polikondesləşmə həlledici mühitində aparılır. Bu üsuldAN bir qayda olaraq, yüksək ərimə temperaturu (300-400°C) olan termiki davamlı polimerlərin sintezi üçün istifadə edilir. Məhlulda polikondesləşmənin üstün cəhəti reaksiyanı aşağı temperaturda aparmAĞIN .mümkün olmasıdır. BundAN əlavə, bir çox hallarda müvafiq həlledici seçməklə reaksiyanın sür'ətini və alınan polimerin orta molekulkütləsini tənzim etmək olar. Məsələn, dimetilformamid, dimetilsulfoksid, dimetilanilin, piridin və s. çoxəsaslı turşuların anhidridləri ilə reaksiya qabiliyyətli komplekslər əmələ gətirir və ya ayrılan turşu xarakterli əlavə maddələri neytrallaşdırır. Məhlulda polikondesləşmə həmçinin polimerin məhlul şəklində istifadə edildiyi (laklar, boyaqlar, örtüklər və s.) istehsal sahələri üçün də faydalıdır.

Fazalararası polikondesləşmə iki bir-birinə qarışmayan faza sərhəddində aparılır. Əksər hallarda bu fazalardan biri su, digəri isə üzvi həlledici olur. Monomerlər uyğun fazalarda həll edilir və reaksiya həmin fazaların toxunma səthində gedir. Bu zaman alınan polimer fasiləsiz olaraq mühitdən çıxarılır (şəkil 30).

Fazaların toxunma səthində aparılan polikondesləşmədə alınan polimer mühitdən çıxarıldığına və ayrılan əlavə maddələr fazalardan birinə keçərək tutulduğuna (bu məqsədlə uyğun fazaya tutucular əlavə edilir, məsələn, poliamid alınmasında ayrılan hidrogenxlorid



Şəkil 30. İki faza sərhəddində polikondesləşmə üsulu ilə poliamidin alınması.

1 - polimer, 2 - su fazası, 3 - faza sərhəddində alınmış polimer, 4 - üzvi faza

su fazasında həll edilmiş soda ilə neytrallaşdırılır) görə reaksiya yalnız bir istiqamətdə – polikondesləşmə istiqamətində gedir. Ona görə də fazalararası polikondesləşmə tarazlıqda olmayan prosesdir. Bunun nəticəsidir ki, fazaların ayrılma səthində aparılan polikondesləşmənin həm sür'əti, həm də alınan polimerin orta molekul kütləsi yüksək olur. Fazaların ayrılma səthində polikondesləşmə başqa üsullarla sintez oluna bilməyən polimerlərin (məsələn, lif əmələ gətirən termini davamlı polimerlər) alınması üçün çox əlverişlidir. Polikondesləşməni bu üsulla apardıqda monomerlərin yüksək dərəcədə təmizliyi o qədər də vacib deyildir, çünki, reaksiya nisbətən aşağı temperaturda aparıldığından monomerdə az miqdarda olan qarışıqlar əlavə reaksiyaların getməsinə səbəb olmurlar. Müəkkəb texnologiy qurğular tələb etməyən bu üsul sənaye əhəmiyyətli bir çox polimerlərin alınması üçün istifadə edilir.

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

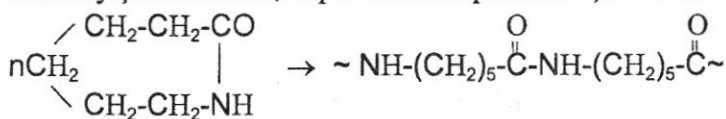
3.3. Polimerlərin başqa alınma reaksiyaları.

Yüksəkmolekullu birləşmələrin yuxarıda nəzərdən keçirilən əsas alınma üsullarından başqa başlanğıc maddələrin və eləcə də onların polimerləşmə reaksiyalarının xarakterinə görə fərqlənən başqa sintez üsulları da mövcuddur. Doğrudur, bu sintez üsullarına bəzən zəncirvari polimerləşmə və ya polikondesləşmə reaksiyalarının müxtəlif variantlarda təkrarı kimi də baxmaq olar, lakin ilkin monomerlərin polimerləşmə və polikondesləşmə reaksiyalarına daxil olan tipik monomerlərdən fərqlənməsi, eləcə də həmin sintez reaksiyalarının özünəməxsus xüsusiyyətlərə malik olması, onları ayrıca nəzərdən keçirməyə əsas verir.

Aşağıda polimerlərin tsiklin açılması ilə polimerləşmə, pilləli polimerləşmə, dien sintezi, polirekombinasiya üsulları ilə sintez reaksiyaları şərh olunur.

3.3.1. Tsiklin açılması ilə polimerləşmə

Molekulunda doymamış rabitələrin olduğu monomerlərin polimerləşməsi reaksiyalarından fərqli olaraq tsiklik birləşmələrin polimerləşməsi zamanı kimyəvi rabitələrin tipi və elektron quruluşu dəyişmir. Bu reaksiyalar nəticəsində rabitələrin yalnız yerləşmə qaydası dəyişir. Məsələn, kaprolaktamın polimerləşməsində

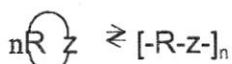


tsikldə olan C-N σ -rabitəsi qırılır və xətti polimerdə də eyni tipli rabitə yaranır. Monomerdə və polimerdə olan rabitələrin təbiəti eynidir. Ümumi makromolekulun çox az hissəsini təşkil edən uc zvenolar nəzərə alınmazsa, polimerləşmə nəticəsində rabitələrin ümumi sayı da dəyişməz qalır. Bu o deməkdir ki, gərgin olmayan tsikllərin polimerləşməsi entalpiyanın dəyişməməsi ilə xarakterizə olunur ($\Delta H=0$). Aydındır ki, bu halda polimerləşmənin termodinamik cəhətdən müm-

kün olması üçün proses entropiyanın artması ilə müşayət olunmalıdır, çünki yalnız bu şərt daxilində

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

bərabərliyi ilə müəyyən olunan termodinamik potensialın dəyişməsi sıfırdan kiçik qiymət alır. Gərgin tsikllərdə isə monomerin entalpiyası, onun makromolekuldakı qalığının entalpiyasından böyükdür, ona görə də bu halda polimerləşmə entalpiyanın azalması, yəni istilik effektinin dəyişməsilə əlaqədar olur. Mə'lumdur ki, 3-4 üzvlü tsikllər gərgin tsikllərdir və onların polimerləşməsi əsasən entalpiyanın azalması hesabına gedir. 5-6 üzvlü tsikllərdə gərginlik kiçikdir və onlar üçün entropiya artımı da çox cüzi olduğundan bu tip tsikllərin polimerləşməsi çətindir. 7-12 üzvlü tsikllərdə gərginlik artdığından polimerləşmə həm entalpiyanın azalması, həm də entropiyanın artması hesabına baş verir. Daha çox üzvlü tsikllərdə isə polimerləşmə yalnız entropiyanın artması nəticəsində mümkün olur, çünki belə tsikllər üçün gərginliyin qiyməti yenidən azalır. Əksər hallarda tsiklin xətti polimerə çevrilməsi monomer və polimerin verilən reaksiya şəraiti üçün səciyyəvi olan müəyyən nisbətdəki qarışığının alınması ilə gedir. Əgər reaksiya qarışığından monomer kənar edilərək alınan polimer, sintezin aparıldığı şəraitdə qızdırılsa onda polimerdən monomer əmələ gəlməklə onların əvvəlki nisbəti bərpa olunur. Bu sübut edir ki, tsiklin xətti polimerə çevrilməsi döən prosesdir və reaksiya şəraitində tsikl polimer tarazlığı yaranır:

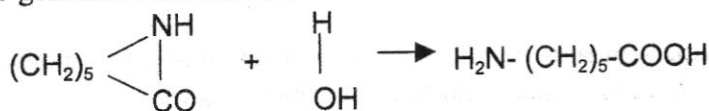


Tarazlığın tsiklik monomerlə alınan xətti polimer nisbətinin hansı qiymətində yaranması tsiklin və ondan alınan polimerin termodinamik funksiyalarının qiymətilə müəyyən olunan termodinamik davamlığından asılıdır. Aydın ki, tsiklin davamlığı az olduqda qarışıda polimerin miqdarı çox və əksinə, tsiklin davamlığı böyük olduqda isə az olacaqdır. Tarazlığa temperaturun təsiri izoxor tənliyi ilə müəyyən olunur:

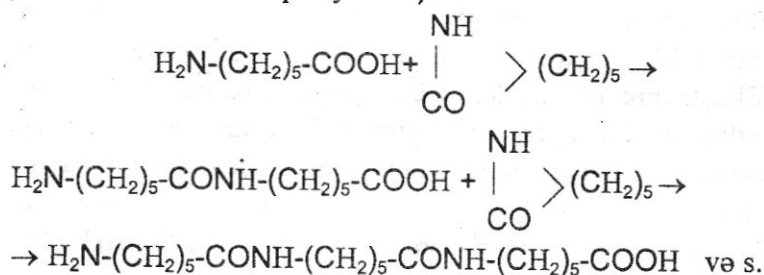
$$\ln \frac{k_1}{k_2} = -\frac{Q}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Tənlikdən görünür ki, istilik effektinin sıfır olduğu hallarda (gərgin olmayan tsikllər üçün) tarazlığın vəziyyəti temperaturdan asılı deyildir. Ekzotermik reaksiyalar üçün (gərgin tsikllərin polimerləşməsi) tarazlıq sabiti temperaturun artması ilə azalır, yə'ni, tarazlıq tsiklik monomerin alınması istiqamətində yönəlir. Deyilənlərdən aydın olur ki, termodinamik cəhətdən davamsız olan tsikllərin xətti polimərə çevrilməsi daha asandır. Lakin nəzərdə tutmaq lazımdır ki, tsiklin termodinamik cəhətdən davamsız olması onun polimerləşməsi üçün hələ kifayət deyildir. Məsələn, üç üzvlü tsiklanların termodinamiki davamsız olmalarına baxmayaraq, onların xətti polimer əmələ gəlməklə polimerləşməsi baş vermir. Ona görə də tsiklik birləşmələrin polimerləşməsi üçün onların kinetik cəhətdən də davamsız olması lazımdır. Tsiklin kinetik davamlığı ondan olan kimyəvi rabitələrin mütəhərrikliyi (polyarlığı) ilə müəyyən olunur. Rabitenin mütəhərrikliyi böyük olduqca tsiklin davamlığı az olur. Verilən reaksiya üçün sabit xarakteristika olan termodinamik davamlıqdan fərqli olaraq kinetik davamlıq reaksiya şəraitindən asılı olaraq dəyişir. Reaksiya mühitində tsikldə olan rabitələrin mütəhərrikliyini artıraraq onların qırılmasını asanlaşdıran birləşmələr olduqda tsiklin kinetik davamlığı azalır və onun xətti polimərə çevrilməsi sürətlənir. Tsiklin polimerləşməsini asanlaşdıran belə maddələr kimi aktivator (su) və katalizatorlardan (turşular, qələvilər, qələvi metallar, alkoqolyatlar, BF_3 , TiCl_4 və s.) istifadə olunur.

Tsiklik birləşmələrin xətti polimerlərə çevrilməsi reaksiyasının əsas qanunauyğunluqları ϵ -kaprolaktamın polimerləşməsi misalında öyrənilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, reaksiyanın birinci mərhələsi aktivatorun-suyun kaprolaktama birləşməsile aminturşu molekullarının əmələ gəlməsindən ibarətdir:

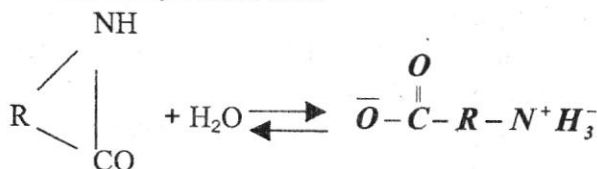


Reaksiyanın sonrakı gedişi, aminturşu molekulunun kaprolaktama miqrasiya polimerləşməsi mexanizmi üzrə birləşməsi ilə əlaqədar olur (H^+ və OH^- ionları miqrasiya edir).

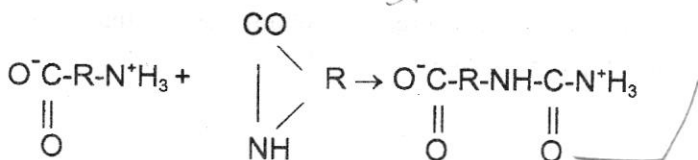


Alınan dimer, trimer və s. eyni qayda üzrə tsiklik.kaprolaktamı xətti polimerə çevirir. Polimerləşmənin belə xarakteri onunla təsdiq olunur ki, əvvəla, reaksiya müəyyən induksiya dövrü ilə xarakterizə olunur, ikincisi, olduqca az miqdarda aktivatorun iştirakilə başlanan reaksiya avtokatalitik xarakter daşıyır. Polimerləşmənin yavaş sür'ətlə gedən və induksiya dövrünü müəyyən edən mərhələsi monomerin su ilə hidrolizidir. Bu zaman alınan funksional qruplar ($-\text{NH}_2$ və $-\text{COOH}$) katalizator rolunu oynayır. Tsiklik monomerin hər bir molekulunun hidrolizində iki funksional qrup yarandığından funksional qrupların ümumi sayı zamana görə artır və buna görə də reaksiya avtokatalitik xarakter alır.

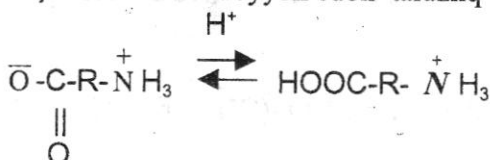
Son zamanlar laktamların su iştirakı polimerləşməsinin kation mexanizm üzrə getdiyi güman edilir. Mə'lumdur ki, sulu məhlullarda aminturşular svitter-ion şəklində olur:



Belə svitter-iondakı dördlü azot atomunun monomer molekuluna elektrofil həmləsi nəticəsində tsiklin açılması baş verir:



Reaksiyanın belə gedişi E-kaprolaktamın su və yağ turşusu iştirakilə polimerləşməsinə aid nəticələrlə təsdiq olunur. Su iştirak etmədiklə yağ turşusunun katalitik təsiri çox cüz'idir. Su iştirak etdikdə isə yağ turşusunun miqdarı artırıldıqca reaksiyanın sür'əti artır və induksiya dövrü kəskin azalır. Buradan belə nəticə çıxır ki, kataliz, turşunun dissosiasiyası ilə əlaqədardır. Svitter-ionu və aminturşu kationunun bir-birinə çevrilməsini müəyyən edən tarazlıq

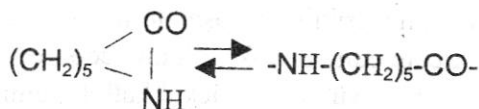


turşu mühitdə kationun əmələ gəlməsi istiqamətində yönəlir və buna görə də turşunun əlavə edilməsilə tsiklin açılması sür'ətlənir. Kaprolaktamın su iştirakilə polimerləşməsi zamanı iki bir-birindən asılı olmayan tarazlıq yaranır:

1) amid qrupunun hidrolizi (amid tarazlığı):

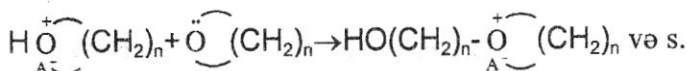
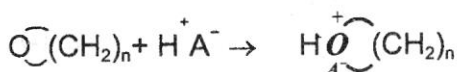


2) tsiklin xətti polimer zvenosuna çevrilməsi və əksinə, xətti polimer makromolekulundan tsiklik monomerin ayrılması (polimerləşmə-depolimerləşmə tarazlığı):

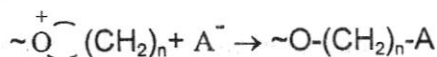


Polimerləşmə-depolimerləşmə tarazlığı polimerin çıxımını, amid tarazlığı isə alınan polimerin molekul kütləsinin qiymətini müəyyən edir. Əgər amid tarazlığının sabiti və makromolekulda bir zvenoya

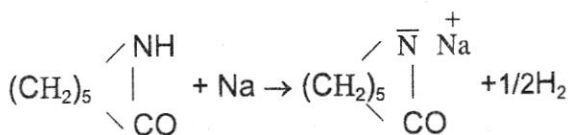
Krafts katalizatorları iştirakilə kation mexanizmi üzrə polimerləşirlər. Məsələn, tsiklik efirlər aktiv mərkəz kimi oksonium ionunun əmələ gəlməsilə polimerləşirlər:



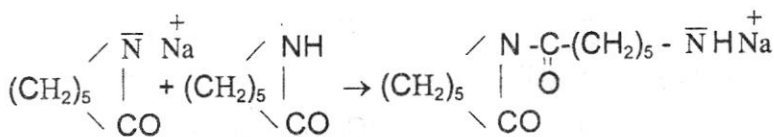
Qırılma, anionun oksonium ionla qarşılıqlı tə'siri nəticəsində baş verir:



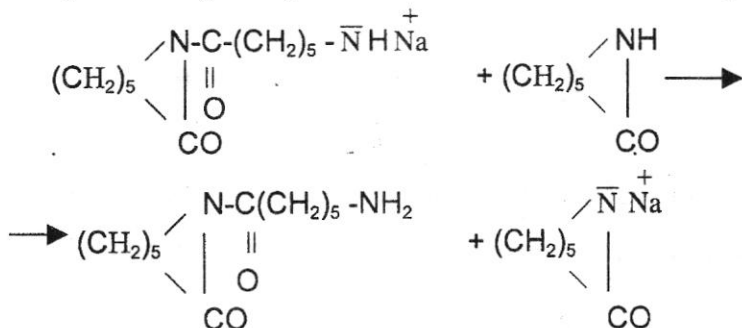
Epoksidlər (etilen oksidi, propilen oksidi), laktamlar (kaprolaktam) və eləcə də laktonlar, α -aminturşuların N-karboksi-anhidridləri alkoqolyatlar, metalüzvi birləşmələr iştirakilə anion mexanizmi üzrə xətti polimerlərə çevrilirlər. Bu cəhətdən kaprolaktamın natrium iştirakilə polimerləşməsi daha ətraflı öyrənilmişdir. İlk aktiv mərkəz kimi əmələ gələn laktam anionu



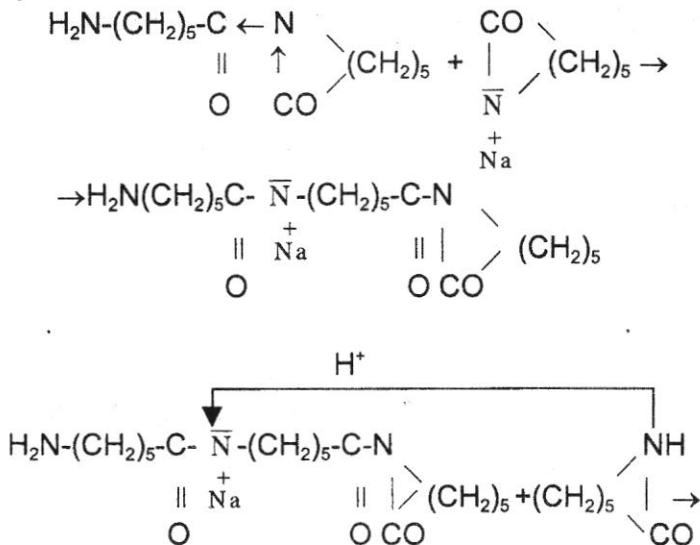
tsiklin açılması ilə monomer molekulunu birləşdirir:

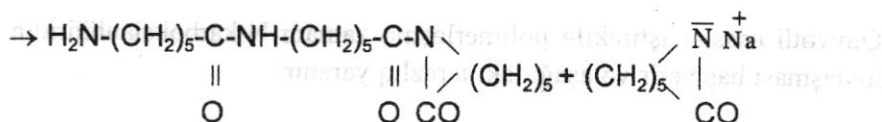


Əmələ gələn amin anionu karbonil qrupu ilə qoşulmadığından yüksək reaksiya qabiliyyətinə malikdir və o, monomer molekulundan proton qopararaq N-aminkaproilkaprolaktam və laktam anionu əmələ gətirir:



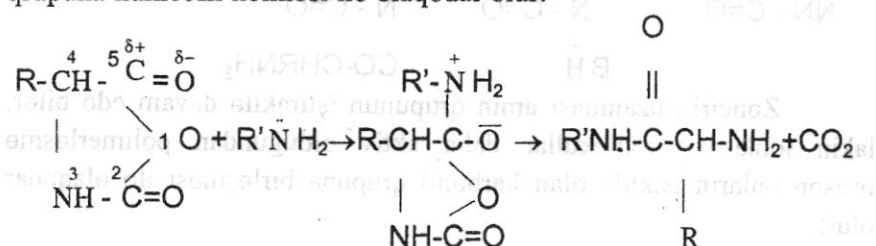
Zəncirin uzanmasını təmin edən aminkaproilkaprolaktamın əmələ gəlməsi yavaş sürətlə gedir və induksiya dövrünü müəyyən edir. Zəncirinin sonrakı uzanması daha sürətlə baş verir, çünki dimerdə olan asil qrupu azotun elektronlarını özünə tərəf çəkərək tsikldə olan CO qrupunun elektrofilliyini artırır və onun laktam anionu ilə birləşməsini asanlaşdırır:



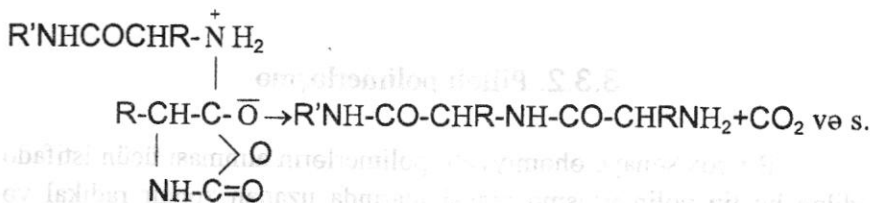
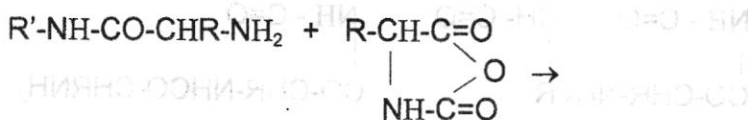


Reaksiyanın fərqləndirici xüsusiyyəti ondan ibarətdir ki, uzanma prosesində anionun əmələ gəlməsi uzanmaqda olan zəncirdə deyil, monomer molekulunda baş verir. Kaprolaktamın verilən mexanizm üzrə polimerləşməsi kifayət qədər dəqiqliklə sübut edilmişdir.

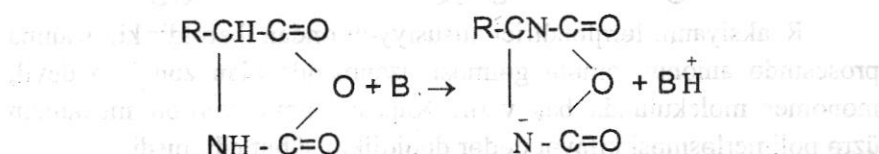
Tsiklik birləşmələrin polimerləşməsi reaksiyaları arasında α -aminturşuların N-karboksianhidridlərinin polimerləşməsi xüsusi yer tutur. Aminlərin və qüvvətli əsasların iştirakilə gedən bu reaksiyadan polipeptidlərin sintezi üçün istifadə edilir. Birli aminlərin iştirakilə polimerləşmə amin qrupunun tsikldə olan 5 vəziyyətindəki karbonil qrupuna nukleofil həmləsi ilə əlaqədar olur:



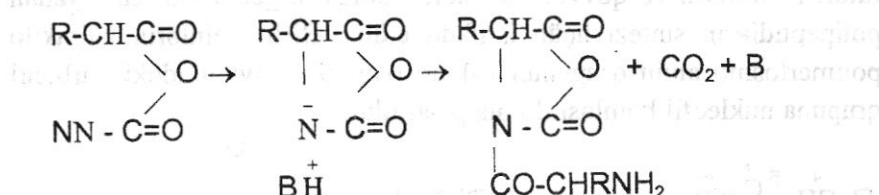
Alınmış aminturşu amidinin amin qrupu uzanma mərhələsində tsiklin açılmasını təmin edir.



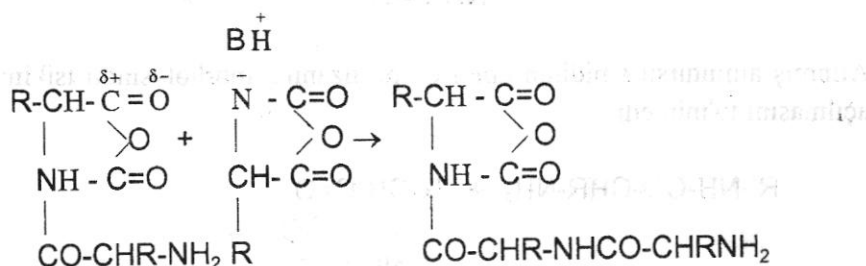
Qüvvətli əsaslar iştirakilə polimerləşmə zamanı N-karboksianhidridin ionlaşması baş verir və aşağıdakı tarazlıq yaranır:



İonlaşmış molekulu neytral molekul ilə qarşılıqlı tə'sirindən amin qrupu saxlayan dimer əmələ gəlir:



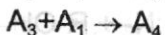
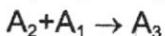
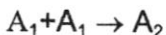
Zəncirin uzanması amin qrupunun iştirakilə davam edə bilər, lakin ionlaşmış molekullar daha aktiv olduğundan polimerləşmə əsasən onların tsikldə olan karbonil qrupuna birləşməsi ilə əlaqədar olur:



3.3.2. Pilləli polimerləşmə

Bir çox sənaye əhəmiyyətli polimerlərin alınması üçün istifadə edilən bu tip polimerləşmə reaksiyalarında uzanan zəncir radikal və ionlardan daha davamlı olan hissəciklərdir və bir çox hallarda onları

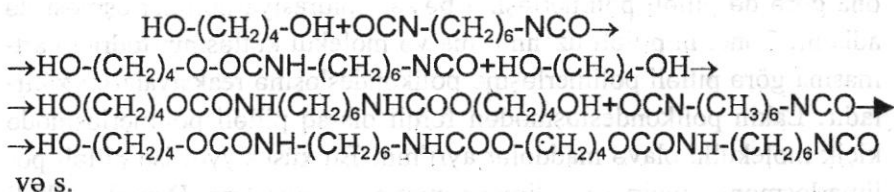
sərbəst halda ayırmaq mümkün olur. Monomer molekulunun uzanmaqda olan zəncirə birləşməsi mütəhərrik atom və ya atom qruplarının (əksər hallarda hidrogen atomu) miqrasiyası ilə əlaqədar olur və ona görə də pilləli polimerləşmə bəzən miqrasiya polimerləşməsi də adlanır. Zəncirin pilləli uzanmasına və molekul kütləsinin tədriclə artmasına görə pilləli polimerləşmə polikondesləşmə reaksiyalarını xatırladır. Lakin polikondesləşmədən fərqli olaraq pilləli polimerləşmədə kiçik molekuldu əlavə maddələr ayrılır. Bu xüsusiyyət isə pilləli polimerləşməni zəncirvari polimerləşməyə yaxınlaşdırır. Deməli, pilləli polimerləşmə polikondesləşmə ilə zəncirvari polimerləşmə reaksiyaları arasında aralıq mövqe tutur. Pilləli polimerləşmə ümumi şəkildə aşağıdakı ardıcıl elementar reaksiyalar sxemi kimi verilə bilər:



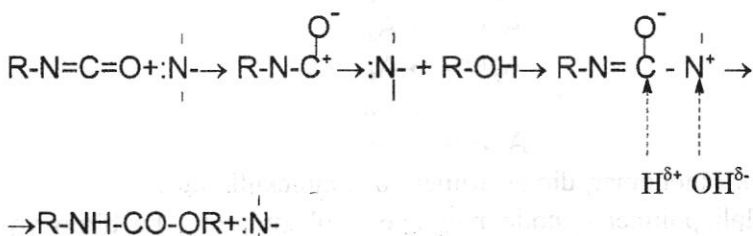
$A_1, A_2, A_3 \dots$ - monomer, dimer, trimer və s. molekulardır.

Pilləli polimerləşmədə monomer molekulalarının bir-birilə və uzanan zəncirə birləşmə mexanizmi bir çox hallarda mürəkkəb xarakter daşıyır. Adətən, pilləli polimerləşmədə elə iki polifunksional birləşmələr iştirak edə bilər ki, onlardan birinin molekulunda mütəhərrik hidrogen atomu, digərinin molekulunda isə onu birləşdirə bilən atom və ya qruplar olsun. Məlum olduğu kimi, spirtlər və aminlərin molekulundakı hidroksil və amin qrupunda olan hidrogen atomunun mütəhərrikliyi çoxdur, ona görə də çoxatomlu spirtlər və fenolar, eləcədə diamin və poliaminlər pilləli polimerləşmə reaksiyalarının mütəhərrik hidrogen atomu saxlayan monomerləri rolunu oynaya bilərlər. Hidrogen akseptoru olan monomerlər qrupuna isə di- və poliizosiantlar, di-, triepoksi birləşmələr və s. daxildirlər. Pilləli polimerləşmənin gedişini ikiatomlu spirtlə diizosianatın polimerləşməsi misalında nəzərdən ke-

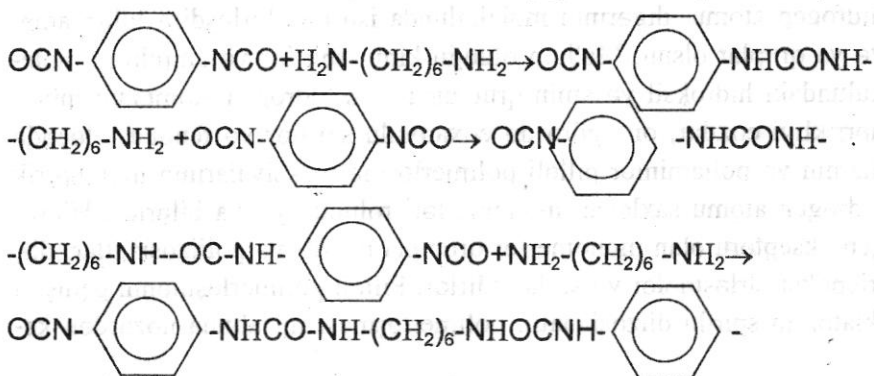
çirək. Məsələn, butandiol -1,4 və heksametilendiizosianat aşağıdakı sxem üzrə polimerləşirlər:



Diizosianat molekulunda elektron akseptoru olan əvəzedicilərin olması və eləcə də reaksiyada üçlü aminlərin katalitik miqdarı azot atomuna hidrogenin, karbon atomuna isə spirt molekulu qalığının birləşməsinə asanlaşdırır:

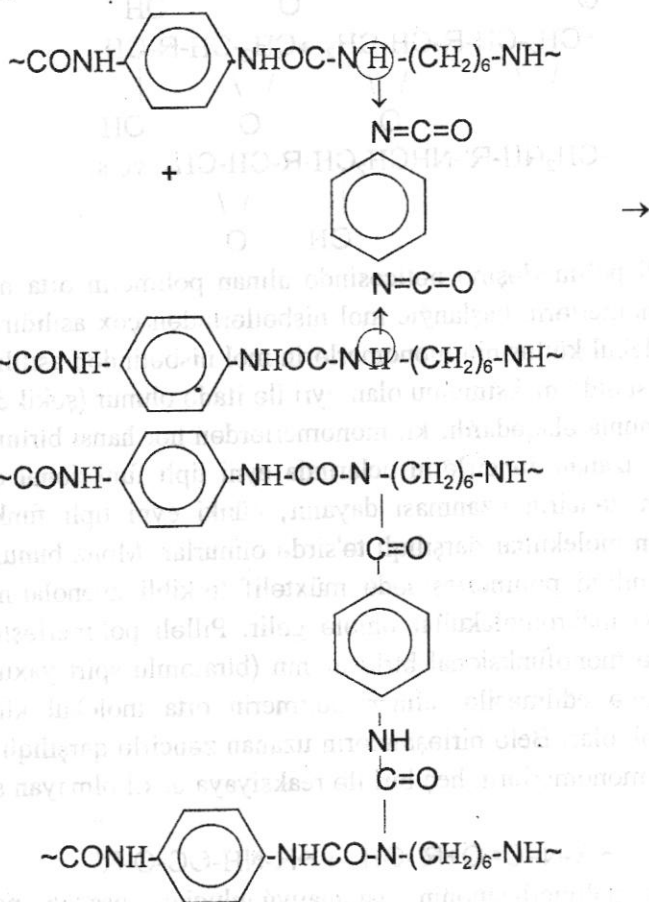


Diaminlərin diizosianatlarla polimerləşməsi də çoxatomlu spirtlərlə diizosianatların pilləli polimerləşmə reaksiyasına oxşayır. p-Fenilendiizosianat heksametilendiaminlə aşağıdakı kimi polimerləşir:



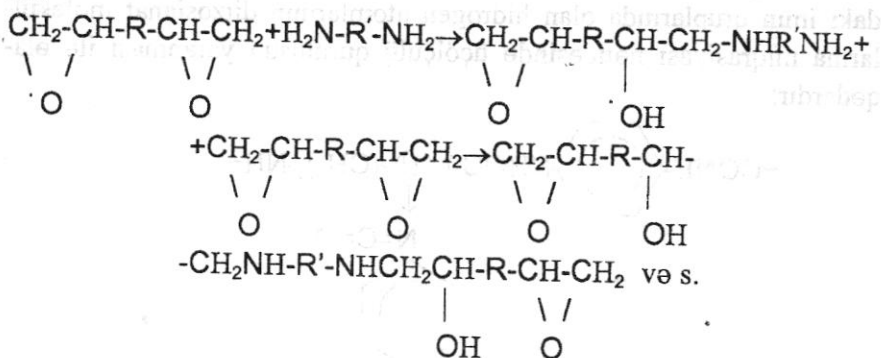
$\text{NHCONH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2$ və s.

Diaminlərlə diizosianatların pilləli polimerləşməsi zamanı yazılan sxem üzrə xətti polimerin əmələ gəlməsi gözlənilirdi halda, həll olmayan torşəkilli polimerlər alınır. Bu, xətti makromolekullardakı imin qruplarında olan hidrogen atomlarının diizosianat molekullarına miqrasiyası nəticəsində üçölçülülük quruluşun yaranması ilə əlaqədardır:



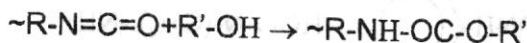
Monomerlərdən hər hansı birinin funksionallığı ikidən artıq olduqda (diizosianat və üçatomlu spirt, triizosianat və diamin) torşəkilli üçölçülülük polimerlər əmələ gəlirlər. Pilləli polimerləşmə reaksiyaları

üçün hidrogen akseptoru olan maddələr kimi yalnız diizosianatlardan deyil, həmçinin bir sıra heterotsiklik birləşmələrdən də istifadə olunur. Geniş miqyasda istifadə olunan belə birləşmələrdən biri diepoksidlərdir:



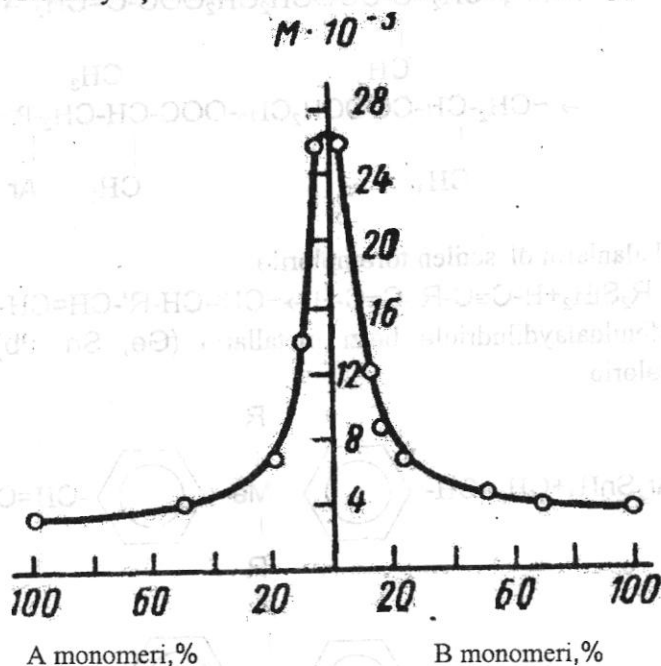
Pilləli polimerləşmə nəticəsində alınan polimerin orta molekulyar kütləsi monomerlərin başlanğıc mol nisbətlərindən çox asılıdır. Belə ki, orta molekulyar kütləsinin monomerlərin mol nisbətindən asılılığı, ekvilyomiyar nisbətə maksimumu olan əyri ilə ifadə olunur (şəkil 31).

Bu onunla əlaqədardır ki, monomerlərdən hər hansı birinin artıq miqdarında uzanan zəncirlərin uclarında eyni tipli funksional qruplar alındığından zəncirin uzanması dayanır, çünki eyni tipli funksional qrupları olan molekullar qarşılıqlı təsirdə olmurlar. Məhz bunun nəticəsidir ki, pilləli polimerləşmədə müxtəlif tərkibli zəncirlərin ciddi növbələndiyi makromolekullar əmələ gəlir. Pilləli polimerləşmə zamanı mühitə monofunksional birləşmənin (biratomlu spirt yaxud monoamin) əlavə edilməsilə, alınan polimerin orta molekulyar kütləsini tənzim etmək olar. Belə birləşmələrin uzanan zəncirlə qarşılıqlı təsiri nəticəsində monomerlərin heç biri ilə reaksiyaya daxil olmayan sonluq quramı



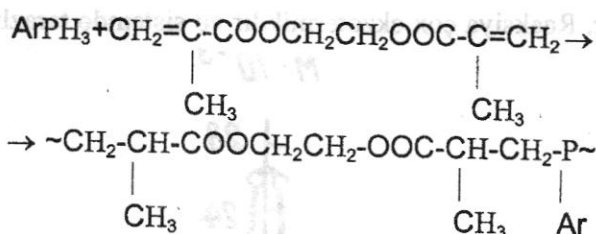
Pilləli polimerləşmənin qanunauyğunluqları əsasən poliuretanların alınması (diizosianatlarla çoxatomlu spirtlərin polimerləşməsi) reaksiyaları üçün tədqiq olunmuşdur. Bu reaksiyalar bifunksional monomerlər üçün ikinci tərtib reaksiyaların kinetik tənliyinə uyğun şə-

kildə gedir. Reaksiya çox ekzotermikdir və sistemdə tarazlıq yaranmır.



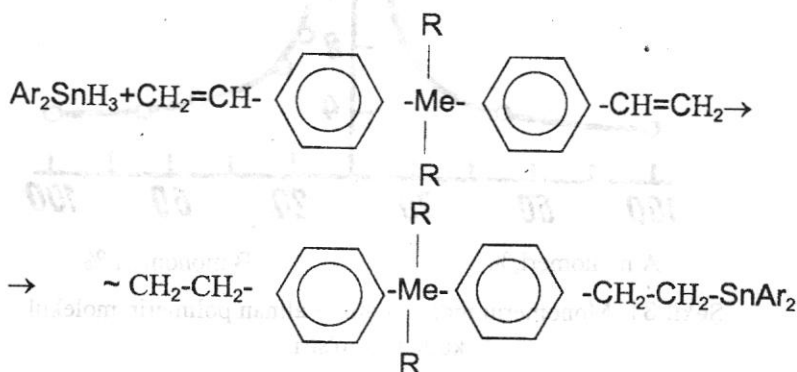
Şəkil 31. Monomerin mol nisbətinin alınan polimerin molekul kütləsinə tə'siri.

Ayrılan istiliyin əlavə reaksiyaları sür'ətləndirməməsi üçün poluretanların alınmasını adətən inert həlledicilərdə (toluol, xlorbenzol) aparırlar. Müəyyən edilmişdir ki, reaksiyanın sür'əti diizosianatın və spirtin quruluşundan çox asılıdır: aromatik izosianatlar və alifatik çoxatomlu spirtlərin pilləli polimerləşməsi alifatik izosianatlarla çoxatomlu fenolların polimerləşməsinə nisbətən daha sür'ətlə gedir. Son illər pilləli polimerləşmə reaksiyalarına daxil olan monomerlərin dairəsi xeyli genişlənmişdir. Bir çox elementüzvi birləşmələrin pilləli mexanizm üzrə polimerləşə bilməsi imkanı müəyyən edilmişdir. Arilfosfinlərin qlikoldimetakrilatla



dialkilsilanların diasetilen törəmələri ilə

$\text{R}_2\text{SiH}_2 + \text{H} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{R}' - \text{C} \equiv \text{C} - \text{H} \rightarrow \sim \text{CH} = \text{CH} - \text{R}' - \text{CH} = \text{CH} - \text{SiR}_2$
və difenilqalaydihidridlə bəzi metalların (Ge, Sn, Pb) di-p-stiril törəmələri

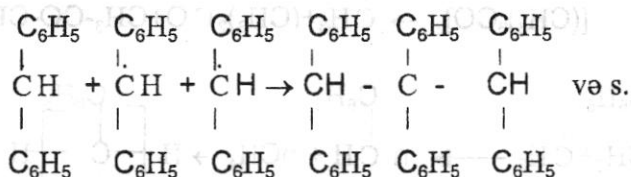
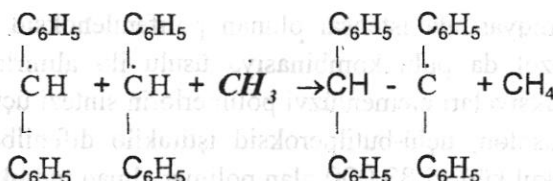
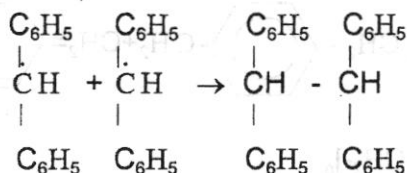
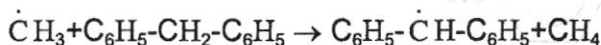


pilləli polimerləşməsi bu cəhətdən xarakterdir. Bu tip reaksiyaların öyrənilməsi element üzvi birləşmələr əsasında yüksək fiziki-mexaniki xassələrə malik yeni tip polimerlərin alınması üçün perspektiv imkanlar açır.

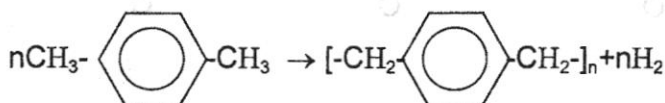
3.3.3. Polirekombinasiya

Bu üsulla polimerlərin sintezi karbohidrogen molekullarından alınan sərbəst radikalların bir-birilə rekombinasiyasına əsaslanır. Aktivliyi nisbətən az olan və neytral molekulları birləşdirməklə zənciri uzada bilməyən belə radikallar dimer, trimer və s. əmələ gətirirlər. Bir qayda olaraq polirekombinasiya reaksiyasına molekulunda mütəhər-

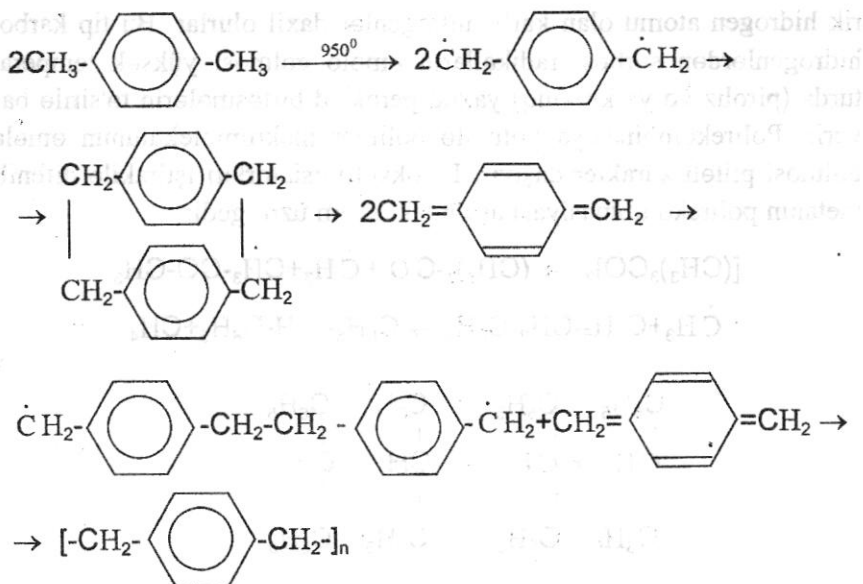
rik hidrogen atomu olan karbohidrogenlər daxil olurlar. Bu tip karbohidrogenlərdən sərbəst radikalların əmələ gəlməsi yüksək temperaturda (piroliz və ya krekinq) yaxud peroksid birləşmələrin tə'sirilə baş verir. Polirekombinasiya yolu ilə polimer makromolekulunun əmələ gəlməsi pilləli xarakter daşıyır. Peroksid inisiatorları iştirakilə difenilmetanın polirekombinasiyası aşağıdakı sxem üzrə gedir:



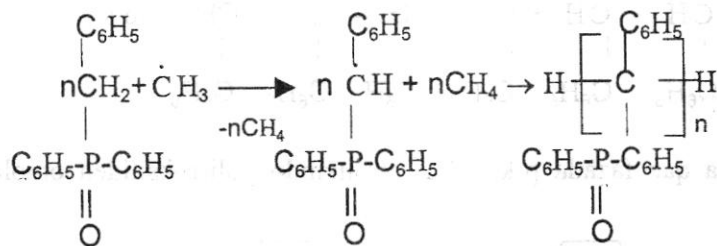
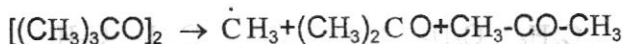
Maye və ya qaz fazada p-ksilolun pirolizində poli-p-ksiliden əmələ gəlir:



Reaksiyanı aşağıdakı sxem üzrə gətirdiyi güman edilir:

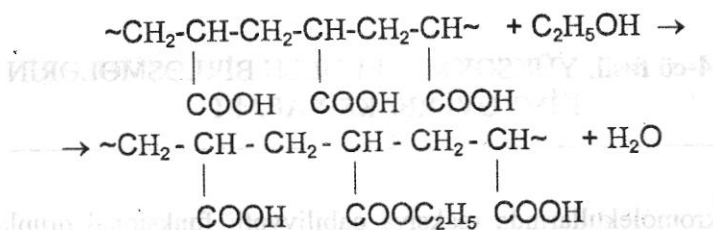


Sənaye miqyasında istehsal olunan polifenilenoksid və poli-p-diizopropilbenzol da polirekombinasiya üsulu ilə alınır. Polirekombinasiya reaksiyaları elementüzvi polimerlərin sintezi üçün istifadə oluna bilər. Məsələn, üçlü-butilperoksid iştirakilə difenilbenzilfosfinoksid-dən molekül kütləsi 33.000 olan polimer almaq mümkün olmuşdur:



4-cü fəsil. YÜKSƏKMOLEKULLU BİRLƏŞMƏLƏRİN KİMYƏVİ REAKSİYALARI

Makromolekullarında reaksiya qabiliyyətli funksional qrupların olduğu polimerlər müxtəlif kimyəvi reaksiyalara daxil olurlar. Polimerlərin kimyəvi çevrilmələri həm mövcud polimerlərin xassələrini lazımi istiqamətdə dəyişmək, həm də yeni polimerlər sintez etmək üçün geniş imkanlar açır. Məsələn, sellülozanın kimyəvi çevrilmələri nəticəsində qiymətli sənaye məhsulları olan tüstüsüz barıt, lif, örtüklər, elektroizolyasiya materialları və s. alınır. Bilavasitə monomerlərdən alınma bilməyən yüksəkmolekullu birləşmələrin sintezində polimerlərin kimyəvi reaksiyalarının daha böyük əhəmiyyəti vardır. Məsələn, sərbəst halda mövcud olmayan vinil spirtindən polimer almaq mümkün deyil, ona görə də sənaye əhəmiyyətli polivinil spirtini vinilasetatın polimeri olan polivinilasetatdan onun hidrolizi yolu ilə alırlar. Yaxud təbii və ya sintetik kauçukun kükürdlə qarşılıqlı təsirindən rezin və ebonit məmulatları almaq mümkündür. Polimerlərin kimyəvi reaksiyaları prinsip etibarilə kiçikmolekullu birləşmələrin reaksiyalarından fərqlənmir, lakin polimer makromolekullarının böyük ölçüləri və funksional qrupların çox olması bu reaksiyalara bir sıra spesifik xüsusiyyətlər verir. Polimer makromolekulunun kimyəvi reaksiyalarda müstəqil iştirak edən ən kiçik hissəsi elementar zənəddir. Deməli, makromolekulda olan funksional qrupların reaksiyaları elementar zənələrin kimyəvi reaksiyalarıdır. Kimyəvi reaksiyalarda makromolekulun ayrı-ayrı hissələrinin müstəqil iştirakı bu reaksiyalara bəzi xüsusiyyətlər verir. Məsələn, kiçikmolekullu birləşmələr üçün reaksiyanın gedişi maddənin çevrilməyə, uğrayan mol miqdarı ilə xarakterizə olunur və bu halda "mol" dedikdə maddənin kütlə vahidləri ilə ifadə olunmuş molekul kütləsi nəzərdə tutulur. Polimerlərin kimyəvi reaksiyalarında isə vəziyyət bir qədər başqa şəkil alır. Məsələn, poliakril turşusunun efriləşməsində



Bir mol etil spirti polimerin bir elementar zvenosuna sərf olunur və burada «mol» anlayışı şərti xarakter daşıyır. Polimer kimyasında mol miqdar elementar zvenonun kütlə vahidi ilə ifadə olunmuş molekul kütləsinə deyilir. Ona görə də polimerlərin kimyəvi reaksiyalarının gedişi (getmə dərinliyi) reaksiyaya daxil olan elementar zvenoların sayı ilə müəyyən olunur. Çevrilməyə məruz qalan zvenolar eyni zəncirdə olduğundan zvenoların sayı məhsulun çıxımını deyil, polimerin birləşmənin kimyəvi çevrilmə dərəcəsini xarakterizə edir. Polimerlərin kimyəvi reaksiyaları zamanı ayrı-ayrı makromolekullarda çevrilməyə uğramış zvenoların sayı müxtəlif ola bilər və bununla əlaqədar olaraq reaksiya məhsullarının tərkibinə görə qeyri həmcinliyi meydana çıxır. Kiçikmolekullu birləşmələrdən fərqli olaraq polimerlərin kimyəvi reaksiyaları nəticəsində molekul kütləsinə və kimyəvi tərkibinə görə qeyri həmcins məhsullar əmələ gəlir. Ona görə də yüksəkmolekullu birləşmələr kimyasında «reaksiya məhsullarının təmizliyi» anlayışı klassik kimyada başa düşülən mənasını itirir. Aşağıda polimerlərin kimyəvi reaksiyalarının xüsusiyyətləri və tipləri ətraflı nəzərdən keçirilir.

4.1. Makromolekulların kimyəvi reaksiyalarının xüsusiyyətləri

Polimer zəncirindəki kimyəvi çevrilmələr – yalnız yeni yüksəkmolekullu birləşmələr alınması üsulu olmayıb, makromolekulların və onların funksional qruplarının reaksiya qabiliyyətləri ilə sıx bağlı olan bir sahədir.

Makromolekulyar reaksiyaları tədqiq etdikdə ayrıca makromolekulun özünü necə aparmağını, analogi quruluşlu kiçik molekululu maddələrə nisbətən spesifik kimyəvi xüsusiyyətlərini aydın təsəvvür etmək lazımdır. Söhbət burada ondan gedir ki, kimyaçı-tədqiqatçı kiçikmolekululu üzvi maddələrin reaksiyalarındakı təsəvvür və qanunauyğunluqları makromolekulyar reaksiyalar sahəsinə keçirməyə nə dərəcədə haqlıdır.

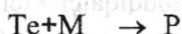
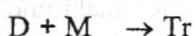
Bu, reaksiyalarda mövcud fərqi üzə çıxarmaq və makromolekulların kimyəvi çevrilmələrinin spesifik qanunauyğunluqlarını müəyyən etmək, polimer materialların məqsədyönlü kimyəvi modifikasiyası, eləcə də bu prosesi idarə etmək üçün vacibdir.

Makromolekulların funksional qruplarının reaksiya qabiliyyətləri haqqında təsəvvürlərin inkişafını iki tarixi dövrə bölmək olar. Onlardan birincisi keçən əsrin 30-cu illərindən başlamış və Flori tərəfindən irəli sürülmüş «bərabər reaksiya qabiliyyətlili» prinsipi bu dövrdə müəyyən rol oynamışdır. Bu prinsipə görə funksional qrupun reaksiya qabiliyyəti onun uzun zəncirə birləşib birləşməməsindən asılı deyil. Flori tərəfindən aparılmış poliefirləşmə reaksiyasının klassik tədqiqi göstərdi ki, karboksil və hidroksil qrupları arasındakı reaksiyanın sürəti bu qrupların kimyəvi rabitədə olduqları polimer zəncirinin ölçülərindən asılı deyil.

Polikondensləşmə zamanı polimerin molekul kütləsinin yavaş-yavaş, tədricən artması baş verir. Diolla dikarbon turşusunun qarşılıqlı təsirindən poliefir alınması reaksiyasına baxaq. Birinci mərhələdə dimer əmələ gəlir:



Sonra iki dimer molekulunun qarşılıqlı təsirindən tetramer, dimerin reaksiyaya girməmiş monomerlə qarşılıqlı təsirindən trimer əmələ gəlir. Beləliklə polikondensləşmə pilləvari gedir və polimerin molekul kütləsi tədricən fasiləsiz artır.



M - monomer

D - dimer

Tr - trimer

Te - tetramer

P - pentamer



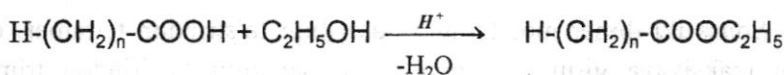
Sxemə uyğun olaraq polikondensləşmənin sür'əti müxtəlif ölçülü molekular arasındakı reaksiyaların sür'ətləri cəmi kimi götürülə bilər.

Çoxlu sayda elementar birləşmə reaksiyalarından ibarət bu cür sistemin kinetik analizi çox çətindir. Buna görə bir neçə sadələşdirməyə yol verilir.

- 1) bifunksional molekulun hər iki funksional qrupu eyni reaksiya qabiliyyətlidir (məsələn, diolun hər iki OH qrupu).
- 2) bifunksional molekulun bir funksional qrupunun reaksiya qabiliyyəti digər funksional qrupun reaksiyaya girib-girməməsindən asılı deyil.
- 3) funksional qrupun reaksiya qabiliyyəti onun birləşdiyi molekulun ölçülərindən asılı deyil (yə'ni yuxarıdakı sxemdə verilən n və m - in qiymətlərindən asılı deyil).

Bu fərziyyələri qəbul etdikdən sonra poliefirləşmənin kinetikası praktiki olaraq birəsaslı karbon turşuları ilə biratomlu spirtlərin (məsələn, asetat turşusu və etanol) efirləşməsi reaksiyasının kinetikası ilə eyni olur.

Müəyyən edilmişdir ki,



reaksiyası üçün sürət sabitinin qiyməti $n=3$ -dən sonra praktiki olaraq sabit qalır; bu isə funksional qrupların reaksiya qabiliyyətinin mole-

kulun ölçülərindən asılı olmaması haqqında yuxarıda qəbul edilən fərziyyənin düzgün olduğunu sübut edir. Funksional qrupların reaksiya qabiliyyətlərinin molekulun ölçüsündən asılı olmamasını izah etmək üçün bir neçə nəzəriyyə var. Böyük ölçülü molekulaların diffuziya sür'ətinin kiçik olması belə bir yanlış fikrə gətirmişdi ki, funksional qrupun reaksiya qabiliyyəti kiçik molekuldan böyük molekula keçdikcə azalmalıdır. Ancaq funksional qrupların effektiv reaksiya qabiliyyətləri bütöv molekulun diffuziya sür'ətindən yox, həmin qrupların toqquşma tezliyindən asılıdır. Toqquşma tezliyi bir funksional qrupun digəri ilə vahid zamanda toqquşmaları sayına deyilir. Uzanan polimer zəncirinin uc funksional qruplarının mütəhərrikliyi, bütünlükdə polimer zəncirinin mütəhərrikliyindən kifayət qədər böyükdür. Funksional qrupun kifayət qədər mütəhərrikliyi yaxınlıqdakı seqmentlərin yenidən qruplaşması nəticəsində mümkün olur. Bu cür funksional qrupun qonşu qruplarla toqquşma sür'əti kiçik molekuldu maddələr üçün olan kəmiyyətlə eyni olur. Bütünlükdə polimer molekulunun mütəhərrikliyinin aşağı olması toqquşmaların zamana görə paylanmasına təsir edir. Diffuziya sür'ətinin aşağı olması nəticəsində istənilən iki funksional qrupun qarşılıqlı təsir müddəti böyük olacaq. Polikondensləşmədə iki funksional qrupun hər 10^{13} sayda toqquşmasından biri kimyəvi qarşılıqlı təsirle nəticələnir. Diffuziya sür'əti toqquşan funksional qrup cütələrinin tarazlıqlı qatılığının saxlanması üçün kifayət edir. Beləliklə buradan belə bir nəticəyə gəlmək olar ki, funksional qrupun reaksiya qabiliyyəti onun birləşdiyi molekulun uzunluğundan (ölçülərindən) asılı deyil.

Polikondensləşmə reaksiyalarının analizinə əsaslanaraq verilmiş bu prinsip sonralar polimerlərin iştirakı ilə gedən müxtəlif reaksiyalarda dəfələrlə təsdiq edilmiş və polimer maddələrin kiçikmolekuldu maddələr kimi müxtəlif kimyəvi çevrilmələrə eyni mexanizmə, hətta eyni sürətlə getdiyini göstərərək əhəmiyyətli dərəcədə müsbət rol oynamışdır. Qeyd etmək lazımdır ki, keçən əsrin 30-cu illərində polimeranaloji çevrilmə reaksiyalarının genişlənməsi və nəticədə sellüloza, təbii kauçuk, polivinilasetat əsasında yeni modifikasiya olunmuş polimer materialların alınması kiçik molekuldu maddələrin üzvi kimya-

dakı qanunauyğunluqlarının polimer obyektlərə tətbiq edilməsi əsasında mümkün olmuşdur.

Alfreye görə polimerin funksional qruplarının reaksiya qabiliyyəti onun kiçik molekuldu analoqunun reaksiya qabiliyyətinə ikinci reagent kiçikmolekuldu maddə olduqda aşağıdakı şərtlər daxilində bərabər olar:

1) reaksiya homogen maye mühitdə getməli və reaksiyanın bütün başlanğıc maddələri, aralıq və son məhsulları bu mühitdə həll olmalıdırlar;

2) reaksiyanın hər bir elementar mərhələsində polimerin ən çoxu bir tip funksional qrupu iştirak edir, digər reagentlərin molekullarının isə ölçüləri kiçikdir və kifayət qədər müəhərrikdirlər;

3) kiçikmolekuldu modeli seçən zaman polimer zəncirinin özünün əmələ gətirdiyi fəza çətinliyi nəzərə alınmalıdır.

Yüksək özlülüyə malik polimer məhlullarında kiçik hissəciklərin hərəkəti diffuziya çətinliklərinə malik olduğu üçün bu amillər reaksiyanın sür'ətinə əhəmiyyətli dərəcədə tə'sir edir. Mə'lumdur ki, radikal polimerləşmədə zəncirin uzanmasının sür'ət sabiti praktiki olaraq monomerin kütlədə çevrilmə dərəcəsindən asılı olmadığı üçün fərz etmək olar ki, sistemin makroözlülüü makromolekulun kiçik hissəciklərlə reaksiya sür'ətinə ümumiyyətlə tə'sir etməməlidir. Reaksiyaya girən hissəciklərin hərəkətinin diffuzion məhdudlaşması onların bir-birinin yanında uzun müddət olması ilə kompensə oluna bilər.

Yuxarıda qeyd edilənlər real təcrübi faktlara əsaslanır. 11-ci cədvəldə verilənlərdən belə qənaətə gəlmək olar ki, polimerlərin və onların kiçikmolekuldu analoqlarının mexanizminə görə müxtəlif olan kimyəvi reaksiyalarının kinetik parametrləri praktiki olaraq eynidir.

Beləliklə çoxlu misal və ciddi nəzəriyyə göstərir ki, makromolekulun funksional qrupları və ya zvenoları ilə digər kiçikmolekuldu maddələr (bə'zən yüksəkmolekuldu) arasında gedən reaksiyalar kiçikmolekuldu maddələr arasında gedən uyğun reaksiyaların kinetik qanunauyğunluqlarına tabedir. Lakin, polimerlərin kimyəvi çevrilmələri və modifikasiyalrı daha geniş öyrənildikə makromolekulların funksio-

Cədvəl 11.

Polimerlərin və onların kiçikmolekullu analoqlarının bəzi reaksiyalarının kinetik parametrləri.

Polimer və onun kiçik molekullu analoqu	Reaksiyanın tipi	Sür'ət sabiti (l/mol·s)	E, kC/mol	Arrenius tənliyində eksponent qarşısındakı vuruq (A)
Poli-4-vinilpiridin	Mənşətkin reaksiyası	$7,8 \cdot 10^{-6} (75^{\circ}\text{C})$	65,8	—
Piridin		$10,7 \cdot 10^{-6} (75^{\circ}\text{C})$	67,2	—
Poliakrilamid	Amidin qə	—	57,3	5,63
İzobutiramid	ləvi hidro-lizi	—	59,5	5,56
Polietilen qlikol	Tereftal	$2,5 \cdot 10^{-4} (51^{\circ}\text{C})$	—	—
Dietilenqlikol	turşusunun xloranhidridinin polimerləşməsi	$2,5 \cdot 10^{-4} (51^{\circ}\text{C})$	—	—

nal qruplarının reaksiya qabiliyyətinin kiçik molekullu analoqlardan fərqlənməsi haqda çoxlu misallar toplandı. Bunun səbəbi reagentin zəncir təbiətli olması və buna görə də konfigurasiya, konformasiya və digər effektlərin meydana çıxmasıdır.

Bununla əlaqədar, polimerlərin kimyəvi reaksiyaları haqqında təsəvvürlərin genişlənməsində Smets, Moravets, Sakuradanın polimeranaloji reaksiyaların öyrənilməsinə aid işləri əhəmiyyətli rol oynadı. Bu kimyaçıların işləri əsasında və həm də makromolekulyar reaksiyaları tədqiq edən Xaryud, Klesper, rus alimlərindən Plate, Litmanoviç və digərlərinin tədqiqatlarının nəticələrinə əsaslanaraq makromolekulyar obyektlərin kimyəvi reaksiyalarının kiçikmolekullu analoqlara nisbətən göstərdikləri əsas fərqləri aşağıdakı kimi ümumiləşdirmək olar.

1. Polimerlər üçün elə reaksiyalar mümkündür ki, kiçik molekuldu maddələrlə analoji reaksiyalar baş vermir. Bu cür reaksiyalar (məsələn, zəncirvari depolimerləşmə) eyni tip zvenoların uzun zəncirinin olması ilə əlaqədardır. Bura həm də bir çox hallarda kooperativ xarakterli xüsusi kinetiki və termodinamiki qarşılıqlı tə'sirə malik makromolekullararası reaksiyalar da daxildir.

2. Polimerlər üçün konfigurasiya effektləri spesifikdir ki, bunlara aşağıdakılar daxildir: eyni yaxud digər kimyəvi və ya fəza konfigurasiyasına malik qonşu zvenonun olması fəza çətinliyi yaradaraq reaksiyanın istiqamətini və çevrilmə dərəcəsini dəyişir; reaksiyanın əvvəlində və sonunda funksional qrup və ya zvenonun əhatəsi müxtəlif olduğundan kiçikmolekuldu reagentlə gedən reaksiyanın kinetikasi və mexanizmi dəyişir. Yəni funksional qrupun reaksiya qabiliyyəti çevrilmə dərəcəsindən asılı olaraq dəyişir (bu «qonşu effekti» adlanır).

3. Həcmdəki orta qatılıqdan fərqli olaraq məhlulda makromolekulun yaxınlığında reaksiyaya girən qrupların lokal qatılığının və bunun nəticəsində reaksiyanın sür'ətinin dəyişməsi.

4. Mühitdə çevrilmə prosesində makromolekulun konformasiyasının dəyişməsi ilə əlaqədar olan konformasiya effektləri.

5. Yüklü makromolekulun reaksiyaya girən hissəciklərlə elektrostatik qarşılıqlı tə'siri ilə əlaqədar olan elektrostatik effektlər.

6. Reaksiyaya girən hissəciklərin assosiasiyası və aqreqasiyası ilə əlaqədar olan molekulüzümlü quruluş effektləri. Bu cür effektlər birinci növbədə reaksiya məhsullarının kimyəvi quruluşunun və tərkibə görə qeyri bircinsliliyinin, eyni zamanda prosesin sür'ətinin dəyişməsinə səbəb olur.

Bu xüsusiyyətləri ətraflı olaraq polimerlər üçün tipik olan reaksiyalar misalında nəzərdən keçirəcəyik. Bu tip reaksiyalara əsasən polimetakrilat və polistirol üçün xarakter olan zəncirvari radikal depolimerləşmə prosesləri, polioksimetilen və digər heterozəncirli polimerlərin ion mexanizmi üzrə gedən zəncirvari parçalanma reaksiyaları aiddir. Bu və analoji reaksiyalara desturuxsiya reaksiyalarını öyrənən zaman ətraflı baxılır. Bu qəbildən olan digər reaksiyalar zəncir boyu

qoşulmuş rabitələr sistemi əmələ gəlməsi ilə nəticələnən poliakrilonitrilin molekul daxili tsiklləşməsi, polivinilspirtinin və polivinilxloridin termiki işlənməsi reaksiyaları misal ola bilər. Bu qrup reaksiyalar makromolekulyar obyektlər üçün xarakterdir və bu cür proseslərin kimyası qoşulmuş rabitəli polimerlərin kimyası kimi yeni bir sahənin yaranmasının əsasında durdu. Qoşulmuş rabitəli polimerlər çox gözəl yarımkeçirici, katalitik, termo-stabiləşdirici, fotokeçirici və s. xassələrə malikdirlər.

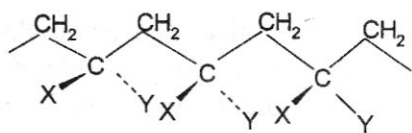
4.1.1 Konfigurasiya effektləri

Reaksiyaya daxil olan zveno ilə yanaşı eyni kimyəvi təbiətli, lakin fəza konfigurasiyası ilə fərqli olan zvenonun olması nəticəsində sindiotaktik və izotaktik zvenolar diadası əmələ gətirməyə qabil polimerlər zəncirdə asimmetrik və psevdoasimmetrik karbon atomlarının nisbi konfigurasiyalarından asılı olaraq müxtəlif reaksiya qabiliyyəti göstərirlər.

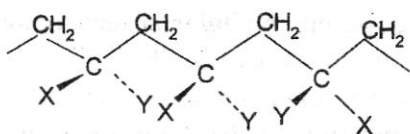
Əvəzolunmuş vinil polimerləri üçün stereo izomerliyin mümkün variantları aşağıdakı kimidir.

Birinci, zəncirdə zvenolar üçlüyü mümkün olan üç fəza konfigurasiyasından birinə malik ola bilərlər. X qrupunun reaksiya qabiliyyəti həmin qrupun hansı triadanın mərkəzində -izo, -hetero, və ya sindiotaktik olmasından asılı olaraq dəyişə bilər.

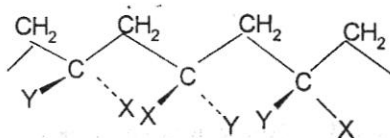
Aşağıda hər üç fəza konfigurasiyası monomer zvenolarının «baş-ayaq» birləşdiyi polimerlərə aiddir. Bundan başqa mə'lum olduğu kimi zvenoların «baş-baş» və «ayaq-ayağa» birləşmələri də mümkündür. Hər iki tip zvenoların ixtiyari yerləşdiyi nizamsız quruluş da rast gələ bilər.



izotaktik triada



heterotaktik triada

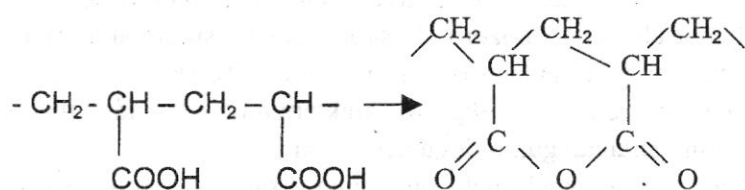


sindiotaktik triada

İkinci tip stereoizomerlik dien karbohidrogenləri polimerləşən zaman *sis*- və *trans*- formaların əmələ gəlməsi ilə əlaqədardır. Kimyəvi çevrilmələr zamanı *sis*- və *trans*- izomerlər müxtəlif reaksiya qabiliyyəti göstərə bilirlər.

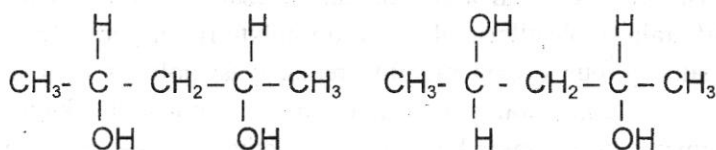
Stereoizomerliyin polimeranaloji reaksiyaların kinetikasına təsir etdiyini göstərən çoxlu təcrübi faktlar vardır. Məsələn, metakril turşusunun onun müxtəlif efirləri ilə birgə polimerlərinin hidrolizinin tədqiqi göstərir ki, izotaktik birgə polimer digər mikroquruluşlu birgə polimərə nisbətən böyük sürətlə hidrolizə məruz qalır. Müəyyən edilmişdir ki, izotaktik poli-N,N-dimetilakrilamid uyğun ataktik polimərə nisbətən 6-7 dəfə sürətlə hidroliz olunur. Analoji nəticə metilakrilatın akril turşusu ilə birgə polimerinin hidrolizində də alınmışdır.

Molekul daxili reaksiyaların mexanizminə fəza quruluşun təsirinə poliakril turşusunun polianhidrid əmələ gəlməsi ilə gedən tsiklləşməsi reaksiyası misal ola bilər. Sindiotaktik quruluşlu poliakril turşusunun tionilxloridlə qarşılıqlı təsirində anhidrid zvenoları əmələ gəlmir, ancaq izotaktik poliakril turşusu uyğun anhidrid əmələ gətirməklə asanlıqla dehidratlaşır.



Makromolekulların reaksiya qabiliyyətinə stereoizomerliyin təsirini aşkar etmək üsullarından ən əlverişlisi müxtəlif mikroquruluşlu polimer nümunələrinin və eləcə də analogi kiçikmolekullu maddələrin reaksiyalarının sür'ət sabitlərini müqayisə etməkdir.

Polivinil spirti və onun kiçikmolekullu analoqu kimi götürülmüş müxtəlif fəza konfigurasiyalı 2,4-pentandiolların asetallaşdırılmasının tədqiqi zamanı əhəmiyyətli nəticələr alınmışdır.



Mezo-2,4-pentandiol

D,l-2,4-pentandiol

Fərz etmək olar ki, birinci izomer polivinil spirtinin izotaktik diadasını, ikinci isə sindiodiadanı modelləşdirir. Aşağıda müxtəlif mikroquruluşlu polivinil spirti (PVS) nümunələrinin və kiçikmolekullu modellərin asetallaşdırılması reaksiyasının tarazlıq sabitləri verilmişdir:

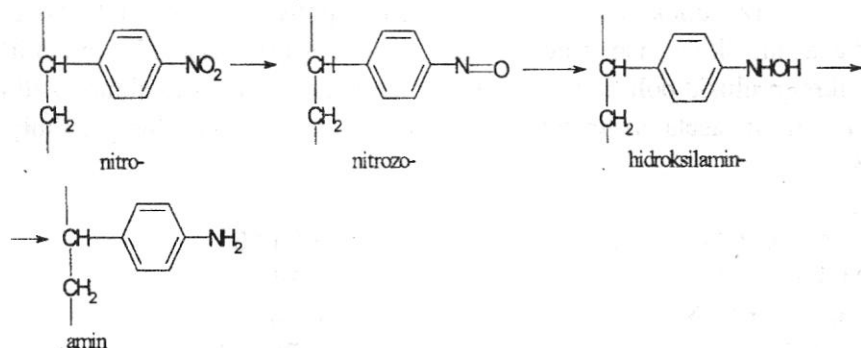
	k,
İzotaktik PVS.....	$3,01 \cdot 10^3$
Ataktik PVS.....	$1,14 \cdot 10^3$
Sindiotaktik PVS.....	$7,96 \cdot 10^2$
Mezo-2,4-pentandiol.....	$8,70 \cdot 10^3$
D,l-2,4-pentandiol.....	$3,70 \cdot 10^2$

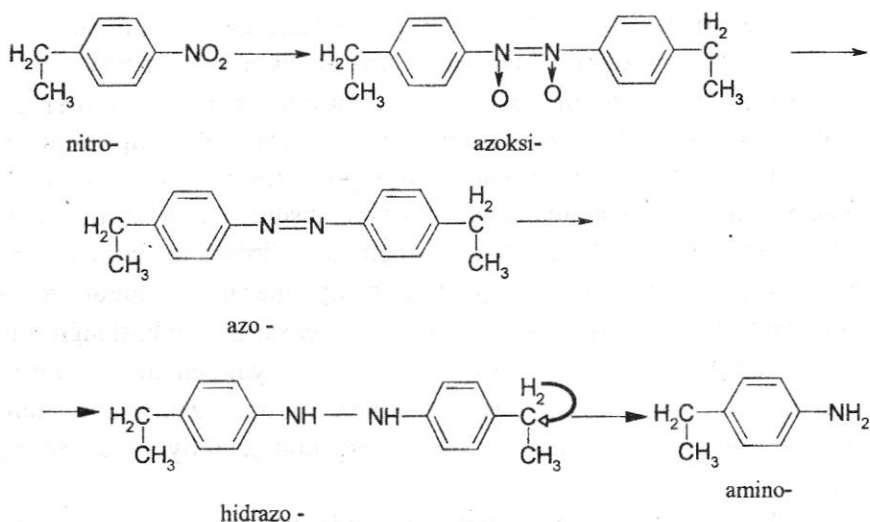
Göründüyü kimi tarazlıq sabitinin qiyməti kiçikmolekullu steroizomerlər üçün çox kəskin fərqlənir. Polivinil spirti nümunələri üçün isə k aralıq qiymət alır. Əgər nəzərə alınsa ki, izo- və sindiotaktik polimerlər tamamilə uyğun diadalarından təşkil olunmayıb, yalnız bu və ya digər tip diadaların üstün ardıcılığı ilə xarakterizə olunur onda yuxarıdakı nəticələrin qanunauyğun olduğu aydın olar.

Buradan eyni zamanda belə bir nəticə çıxarmaq olar ki, kiçikmolekullu modellərin tədqiqi polimerlərin mikroquruluşu haqqında da çox qiymətli məlumat verə bilər.

Polimerlərdə qonşu qrupların olması ilə əlaqədar olaraq qeyri adi reaksiyalar gedir ki, bunlardan bəziləri ilə tanış olaq. Bu halda iki qonşu zəncinin iştirakı ilə mümkün olan reaksiyanın kiçikmolekullu monofunksional birləşmələr arasındakı reaksiyalarla tam analogiyası olur.

Belə ki, aromatik birləşmələrdə nitroqrupun amin qrupuna reduksiyası polistirola və onun kiçik molekullu analoqu olan etilbenzolda müxtəlif aralıq məhsulların alınması ilə müxtəlif cür gedir. Eyni şəraitdə aromatik qrupun qələvi mühitdə reduksiyası polimer halında nitrozo- və hidroksilamin aralıq məhsullar əmələ gəlməsi ilə, kiçikmolekullu aromatik birləşmələr halında isə reaksiya azoksi-, azo- və hidrazo birləşmələrin əmələ gəlməsi ilə gedir.



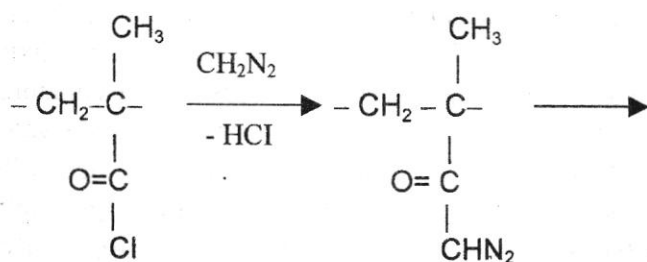


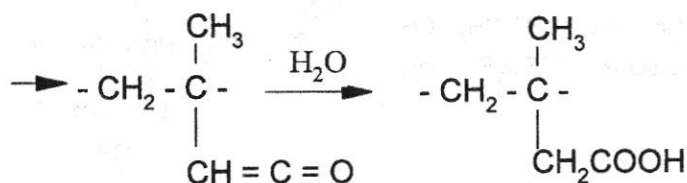
Polimerdə aromatik nüvələrin fəzada əlverişli şəraitdə yerləşməməsi və zəncirin çevikliyinin az olması "zvenolarası" reaksiya və eyni zamanda müxtəlif molekulara aid olan iki nitroqrupun iştirakı ilə makromolekullar arasında reaksiyanın baş verməsinin mümkün olmaması səbəbindən reaksiya yuxarıdakı sxem üzrə gedir. Bu cür sxem kiçikmolekullu aromatik nitrobirleşmələr üçün tipik deyil.

Kumol hidroperoksidinin parçalanması nəticəsində əmələ gələn radikalın müxtəlif yüksəkmolekullu və kiçikmolekullu karbohidrogenlərdən hidrogen atomunu qoparması reaksiyasının mexanizminin öyrənilməsi göstərir ki, əgər bu reaksiyaların effektivliyi nisbi vahidlərlə göstərilərsə n-heptan üçün 11, polietilen üçün 3, poliizobutilen üçün isə 2 vahid olar. Həmin radikalın polistiroidən hidrogen atomu qoparmasının aktivləşmə enerjisi, onun analoqu olan izopropilbenzola nisbətən 33,5 kC/mol çoxdur. Makromolekulların iştirakı ilə radikal reaksiyaların effektivliyinin azalması və aktivləşmə enerjisinin artması, yə'qin ki, fəza çətinlikləri və zəncirin ekranlaşma effekti ilə əlaqədardır.

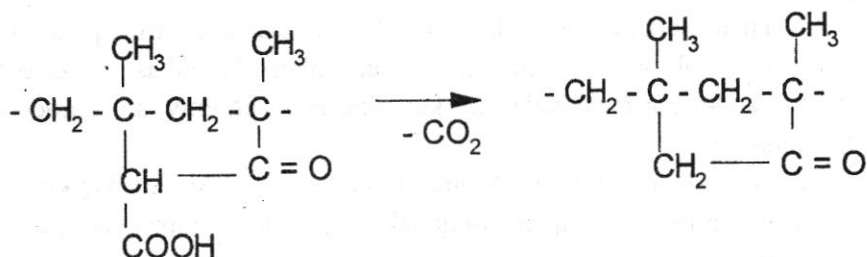
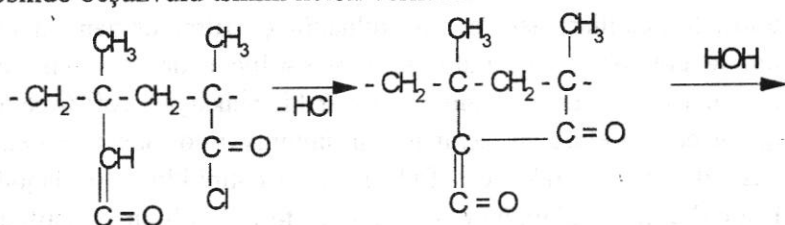
Yuxarıda (cədvəl 11) deyildi kimi Menşutkin reaksiyası – piridin alkilhalogenidlə kvaternizasiyası–kiçikmolekullu birləşmələrlə və makromolekullarla qarşılıqlı təsirdə praktiki olaraq eyni kinetik kəmiyyətlərlə xarakterizə olunur. Bu hal stiroulun 4-vinilpiridinlə və stiroulun 2-metil-5-vinilpiridinlə birgə polimerlərinin oktil bromidlə kvaternizasiyası misalında da təsdiq olunmuşdur. Lakin, stiroulun 2-vinilpiridinlə birgə polimerinə və 2-metil-5-vinilpiridin homopolimerinə diqqət yetirdikdə vəziyyətin dəyişdiyi müşahidə olunur. Kiçikmolekullu modelə nisbətən kvaternizasiya reaksiyasının başlanğıc sürət sabiti uyğun olaraq 3 və 10 dəfə azalır və eyni zamanda çevrilmə prosesi xətti qanunauyğunluğa tabe olmur. Sürətin azalmasının səbəbi fəza çətinlikləri və makromolekulyar reagentin çevikliyinin az olmasıdır.

Metakrilxloridlə diazometan arasında gedən Arndt-Eystert reaksiyası kiçikmolekullu analoqlar halındakına nisbətən reaksiyanın gedişini tamamilə dəyişən və bununla da digər son məhsulların əmələ gəlməsinə səbəb olan reaksiyaya misal ola bilər. Əgər reaksiya kiçikmolekullu maddələr üçün tipik olan sxem üzrə getsəydi əvvəlcə əmələ gələn diazoketon sonradan poliizopropenil karbon turşusuna yenidən qruplaşmalı idi:

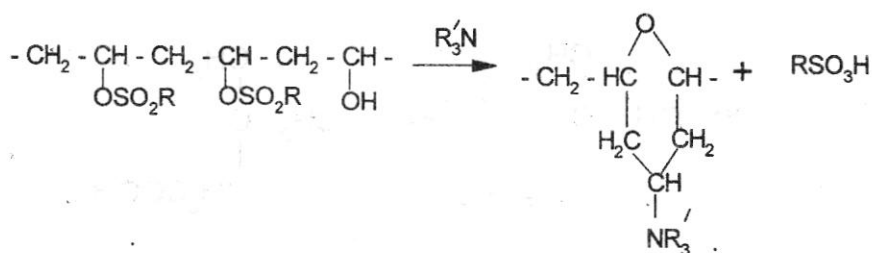




Ancaq bu baş vermir və aralıq keton qruplarının reaksiyaya girməmiş qonşu xloranhidrid qrupları ilə qarşılıqlı tə'sirində β-ketoketen tsikli əmələ gəlir ki, bunlar da sonrakı hidroliz və dekarboksilləşmə nəticəsində beşüzvülü tsiklik keton verirlər:



Mə'lumdur ki, alkilsulfonatların hidrolizi alkil qrupu ilə oksigenin arasındakı rabitenin qırılması ilə gedir. Ancaq bu reaksiyanı tam əvəz olunmamış polivinilsulfon efirləri ilə apardıqda polivinilamin əvəzinə tsiklik quruluşlu polimer əmələ gəlir.



Bir çox hallarda qonşu zvenoların iştirakı ilə gedərək kiçikmolekullu analoqlar kimyası nöqteyi-nəzərindən tipik olmayan quruluşlar əmələ gətirən reaksiyalar (məsələn, tsikllərin əmələ gəlməsi) birgə polimerlərin tərkibi və quruluşunu tədqiq etmək üçün istifadə oluna bilər. Molekullararası və molekul daxili çevrilmələr zamanı tsikllərin əmələ gəlməsi nəticəsində sistemin sərtliliyi o qədər dəyişə bilər və bununla da elə fəza çətinliyi yaranar ki, reaksiya 100% çevrilməyə qədər davam etməyib dayanar. Bu ümumiyyətlə makromolekulyar reaksiyalar üçün xarakteridir. Belə ki, fəza çətinlikləri ilə əlaqədar funksional qruplar mümkün olan qarşılıqlı təsirdə olmur və istifadə olunmamış qalırlar. Adətən bu makromolekul-makromolekul tipli reaksiyalarda müşahidə olunur.

Yuxarıda qeyd edilənlərdən belə bir nəticə çıxarmaq olar ki, «qonşu zvenolar» effekti ilə gedən reaksiyaların kinetikasi kiçikmolekullu maddələrin reaksiyalarının kinetikasından əhəmiyyətli dərəcədə fərqlənə bilər.

Tutaq ki, başlanğıc polimer A funksional qrupları saxlayır. Kiçikmolekullu reagentin artıq miqdarı ilə qarşılıqlı təsirdə A funksional qrupları B qruplarına çevrilirlər



Bir halda ki, zəncirdə yaxın qonşunun təbiəti A qrupunun B-yə çevrilməsi reaksiyasının sürətinə təsir edir, onda aralıq məhsulda birgə polimerdə üç tip A zvenosu ayırmaq olar: iki A qonşusu olan zveno

yə'ni A, AAA triadasının mərkəzində durur (onların qatılığını N_0 ilə işarə edək), bir A və bir B qonşusu olan zveno, yəni AAB (yaxud BAA) (onların qatılığını N_1 ilə işarə edək), və iki B qonşusu olan zveno, yə'ni BAB (onların qatılığını N_2 ilə işarə edək). Bu üç müxtəlif triada növündə A qrupunun B-yə çevrilməsi reaksiyasının sür'ət sabitləri uyğun olaraq k_0 , k_1 və k_2 -dir. Onda reaksiyanın ümumi sür'əti

$$-dN_A/dt = k_0N_0 + k_1N_1 + k_2N_2$$

ifadəsinə bərabərdir. Burada:

- dN_A/dt - A qrupunun sərf olunması sür'əti (B qrupunun əmələ gəlmə sür'əti) ;

N_0 - analoji qruplarla əhatə olunmuş A zvenolarının, yəni AAA növ triadaların qatılığı;

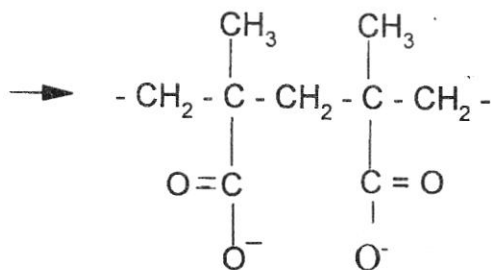
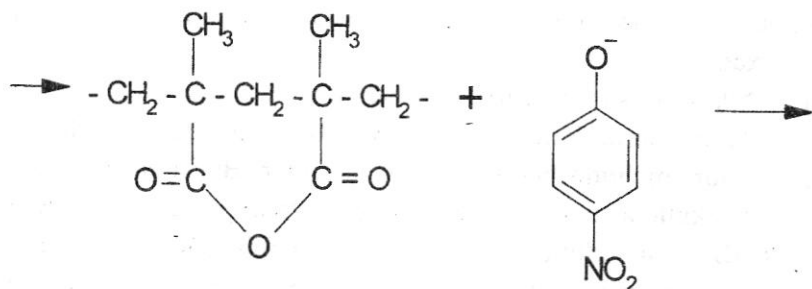
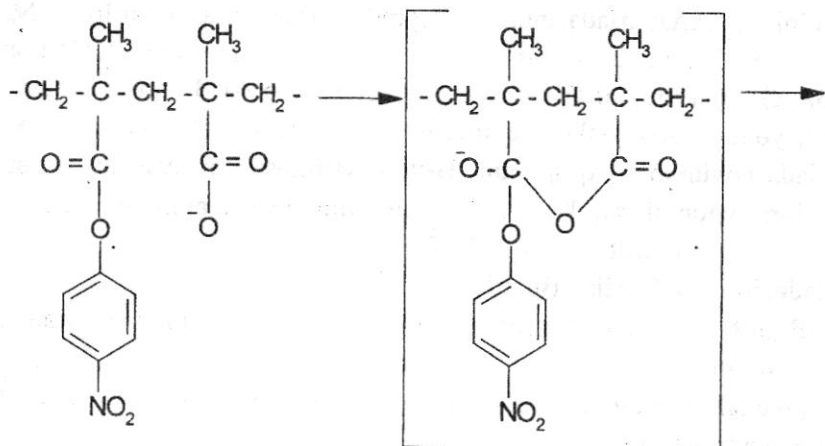
N_1 - AA B və ya B A A tip triadaların qatılığı;

N_2 - BAB tip triadaların qatılığı.

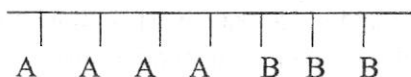
Qısa olaraq k_0 , k_1 və k_2 sabitlərinin nisbətinin reaksiyanın sür'ətinə və əmələ gəlmiş məhsulların xarakterinə nə cür tə'sir etdiyinə baxaq.

a) $k_2 \geq k_1 \gg k_0$ sür'əti artıran «qonşu effekt».

Sür'ət sabitlərinin bu cür nisbətinə misal poli-p-nitrofenilmeta-krilatın turş mühitdə hidrolizi misal ola bilər. Bu birgə polimer onun kiçikmolekullu analoqu olan izoyağ turşusunun p-nitrofenil efirinə nisbətən 10^4 dəfə sür'ətlə hidroliz olunur. Təbiidir ki, zəncirin ancaq bir zvenosunu modelləşdirən kiçikmolekullu efir qonşu dissosasiya etmiş karboksil qrupuna malik deyil, «qonşu effekti» yoxdur və reaksiya adi turş hidroliz mexanizmi yzrə gedir. Birgə polimerdə isə hidroliz sür'əti qonşu karboksil qruplarının ionlaşma dərəcəsi ilə düz mütənasibdir



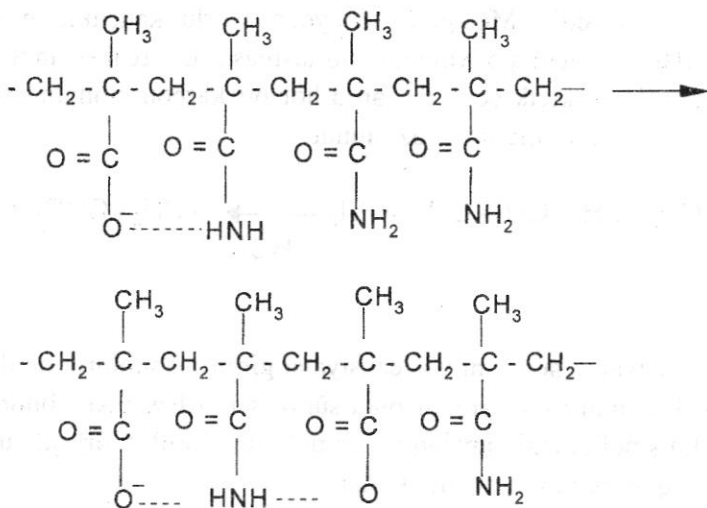
Reaksiya məhsulunun tərkibə görə qeyri-bircinsliliyi çox böyük olur. Əvəzlənmiş və əvəzlənməmiş funksional qrupların bir makromolekulda paylanması blok tipində olacaqdır:



Bir makromolekulda bütün A zvenoları B zvenosuna çevrildiyi halda, ola bilər ki, digər makromolekulda A zvenoları bütünlüklə toxunulmamış qalsın. Alınmış məhsul tərkibə görə «qonşu effekti» olmadığı hala nisbətən daha çox qeyri bircinsli olur.

b) $k_0 \geq k_1 \geq k_2$ yavaşıcı «qonşu effekt». Polimetakrilamidin qələvi hidrolizi zamanı iki qonşu ionlaşmış karboksil qruplarının təsiri ilə amid qruplarının ekranlaşması baş verir və reaksiyanın sürəti azalır.

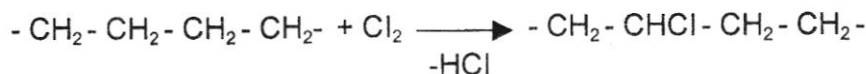
Polivinilpiridin kватernizasiyası, polietilenin xlorlaşması və bir çox hidroliz, solvoliz və oksidləşmə reaksiyalarında da belə hal müşahidə olunur. Bu hal qrafiki olaraq şəkildəki kimi göstərilə bilər. Alınan məhsul tərkibə görə bircinsli olub reaksiyaya girmiş və girməmiş funksional qruplardan ibarət zvenoların statistik paylanması ilə xarakterizə olunur.



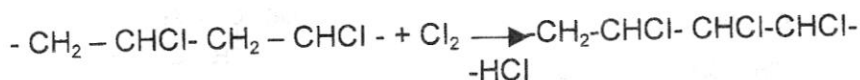
v) $k_0 = k_1 = k_2$ «qonşu effekti» yoxdur. İki kiçik molekuldu maddənin reaksiyasına analogi olaraq bu halda reaksiyanın sür'əti reaksiya müddətindən asılı olmur və reaksiyanın ümumi sür'əti $-dN_A/dt = k(N_0 + N_1 + N_2) = kN_A$ ifadəsinə çevrilir. Makromolekulun funksional qrupunun kiçik molekuldu maddə ilə reaksiyası bimolekulyar olur. Ancaq kiçik molekuldu maddənin çox artıq miqdarında onun qatılığının dəyişməsinə nəzərə almamaq olar. Onda reaksiya birinci tərtibə malik olacaq. N_A -nın zamandan asılılığı eksponensial xarakter daşıyır: $N_A(t) = N_A^0 e^{-kt}$. Bu tip reaksiyalara misal 11-ci cədvəldə verilmişdir. Reaksiya nəticəsində alınmış B zvenoları zəncir boyu təsadüfi olaraq paylanırlar.

k_0 , k_1 və k_2 sabitlərini praktiki olaraq adətən iki üsulla təyin edirlər. Birinci üsulun mahiyyəti ondan ibarətdir ki, reaksiyanın ümumi sür'ətini bilərək və N_0 , N_1 , N_2 triadalarının payına düşən hissəni kinetik əyrinin heç olmasa üç nöqtəsində təyin edərək həmin sabitləri tapmaq olar. Bu üsul triadaların miqdarının təyini ilə bağlı olduğu üçün böyük eksperimental çətinliklərlə bağlıdır. Məhdud sayda polimerlər üçün triadaların miqdarını NMR- spektroskopiyaya üsulu ilə təyin etmək olur.

Sür'ət sabitlərinin təyininin ikinci üsulu model reaksiyaların öyrənilməsidir. Məsələn, sənayedə xlorlu kauçukların sintezi üçün istifadə olunan polietilenin xlorlaşması. Bu reaksiyanın öyrənilməsi göstərir ki, kiçik çevrilmələrdə hər bir karbon atomunda bir hidrogen atomu xlor atomu ilə əvəz olunur.



Reaksiyanın sür'ətini və reaksiyaya girən maddələrin qatılığını bilərək reaksiyanın k_0 -a bərabər olan sür'ət sabiti hesablanı bilər. Xlorlaşdırılmış polietilenin analogu olan polivinilxloridi xlorlaşdıraraq k_2 sabitinin qiymətini təyin etmək olar:

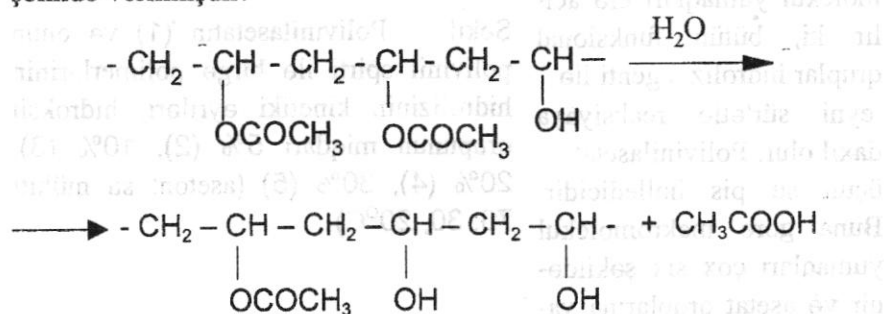


Polietilenin xlorlaşdırılmasının ümumi sür'ətini, k_0 və k_2 sabitlərinin qiymətini və həmçinin N_0 və N_2 triadalarının qatılığını bilərək sür'ət sabitlərinin nisbətini təyin etmək olar. Baxılan sistem üçün bu nisbət $k_0 : k_1 : k_2 = 1 : 0,35 : 0,08$, yəni polietilenin xlorlaşdırılması sür'ətin azalması ilə davam edəcək.

4.1.2 Konformasiya effekti

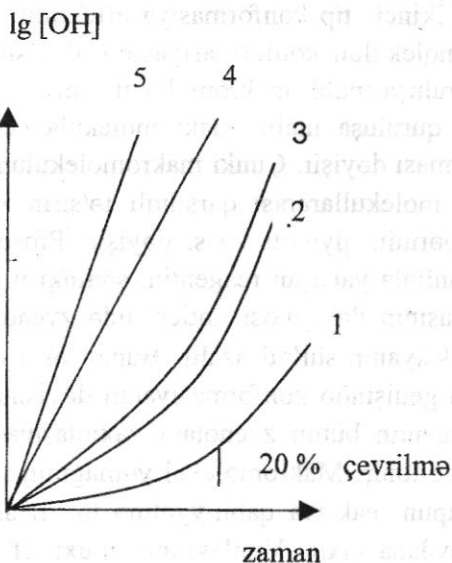
İki tip konformasiya effektini bir-birindən ayırmaq lazımdır. Birincisi, makromolekulun bir-birindən çoxlu zvenolarla ayrılmış funksional qrupları arasında kimyəvi reaksiya getməsi üçün bu qruplar bir-birinə müəyyən məsafədə yaxınlaşmalıdırlar. Əgər bu yaxınlaşmanı təmin edən konformasiya alınrsa reaksiyanın gedib-getməməsi bu konformasiyanın əmələ gəlməsi tezliyindən və yaşama müddətindən asılı olur. Bu tip effektlər fermentativ reaksiyalar üçün xarakterik olub, reaksiyanın sür'ətini on minlərlə və bəzən, milyonlarla dəfə dəyişir. Nitrofenil efirlərinin mürəkkəb efir rabitəsinin təbii katalizator olan α -ximotripsinin tə'sirilə hidroliz reaksiyası konformasiya effekti ilə gedən reaksiyaya misal ola bilər. α -Ximotripsin 250 aminturşu qalıqından ibarətdir. Serin və histidin qalıqları 137 zveno ilə bir-birindən ayrılmışdır. Fermentin zəncirinin spiral konformasiyaya malik olması nəticəsində serin və histidin qalıqları yanaşı düşür və kataliz müşahidə olunur. Reaksiyanın ehtimal olunan mexanizmini aşağıdakı sxemlə vermək olar.

İkinci tip konformasiya effektləri kimyəvi çevrilmə zamanı makromolekulun konformasiyasının dəyişməsi ilə əlaqədardır. Bir tip və quruluşa malik makromolekul kimyəvi çevrilmə nəticəsində digər tip və quruluşa malik makromolekula çevrilirsə sözsüz məhlulda onun forması dəyişir. Çünki makromolekulun kimyəvi tərkibi, molekul daxili və molekullararası qarşılıqlı təsirin xarakteri, fırlanmanın potensial çəpərinin qiyməti və s. dəyişir. Prosesin əvvəlində bütün zvenolara asanlıqla yanaşan reagentin, sonrakı mərhələlərdə zəncirin konformasiyasının dəyişməsi nəticəsində zvenolara yaxınlaşması çətinləşir və reaksiyanın sürəti azalır. Bunun əksi də mümkündür, yəni reaksiyanın gedişində konformasiyanın dəyişməsi nəticəsində zəncir açılır və reagentin bütün zvenolara yaxınlaşması asanlaşır. Nəticədə reaksiya sürətlənir. Makromolekul yumağının bükülmə dərəcəsinin funksional qrupun reaksiya qabiliyyətinə təsiri aşağıdakı misalda aydın şəkildə meydana çıxır. Vinilasetatın müxtəlif miqdarda vinil spirti ilə birgə polimerlərinin aşağıdakı sxem üzrə hidrolizinin kinetik ayrılıqları 32-ci şəkildə verilmişdir.

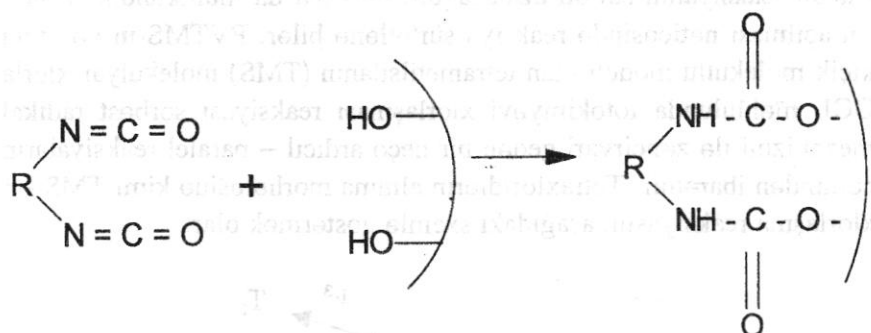


Şekildən göründüyü kimi hidrolizin sür'əti hidroksil qruplarının miqdarı artdıqca artır. Polivinil spirti zvenolarının miqdarı 20% -ə çatdıqda əyrilər xətti xarakter alır və reaksiyanın kinetika-sı dəyişir. Xətti sahələrin bucaq əmsalına əsasən hesablanmış sür'ət sabitləri, kiçik molekul lu efirlərin hidrolizinin sür'ət sabitlərinə yaxındır. Sox ehtimal ki, hidroksil qruplarının miqdarı 20% olduqda, makromolekul yumaqları elə açı-lır ki, bütün funksional qruplar hidroliz agenti ilə eyni sür'ətlə reaksiyaya daxil olur. Polivinilasetat üçün su pis həlledicidir. Buna görə makromolekul yumaqları çox sıx şəkildə-dir və asetat qruplarına ya-xınlaşma çətinləşir. Suyun yaxşı həlledici olduğu spirtin miqdarı artdıqca makromolekullar açılır və hidrolizin sür'ət sabiti artır.

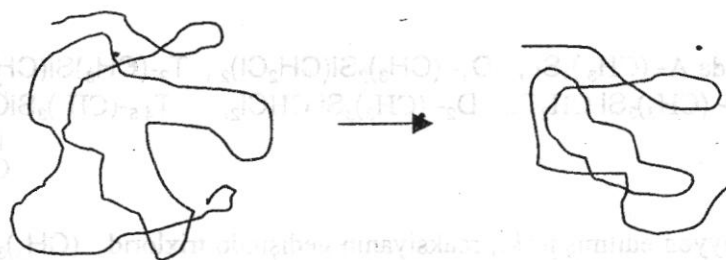
Polimerlərin tikilməsi zamanı molekul daxili və molekullararası reaksiyaların nisbəti makromolekulun konformasiyasından asılıdır. Polivinilspirtin diizosianatlarla tikilməsi zamanı zol-fraksiyanın miqdarı həlledicinin təbiətindən asılıdır. Yaxşı həlledicidən pis həllediciyə keçdikcə zol -fraksiyanın miqdarı artır:



Şəkil . Polivinilasetatın (1) və onun polivinil spirti ilə birgə polimerlərinin hidrolizinin kinetiki əyriləri; hidroksil qrupunun miqdarı 5% (2), 10% (3), 20% (4), 30% (5) (aseton: su mühiti 70: 30, 20°C)



Həllədici pisləşdikcə makromolekulun bükülmə dərəcəsi artır və molekuldaxili reaksiyanın getməsi asanlaşır:



yaxşı həllədici

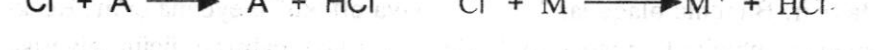
pis həllədici

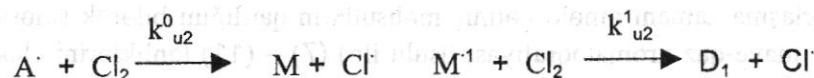
Konformasiya effektinin reaksiya sürətinə təsiri poliviniltrimetilsilan (PVTMS) və onun kiçikmolekullu analoqu olan tetrametilsilanın xlorlaşması reaksiyası üçün ətraflı tədqiq olunmuşdur. Belə ki, PVTMS-ni xlorlaşdırmaqla polimeranaloji çevrilmə apardıqda polimerin kimyəvi tərkibi, molekuldaxili və molekullararası qarşılıqlı təsirin enerjisi, polimer zəncirində zvenoların daxili fırlanmalarının potensial çəpərinin qiymətləri və s. dəyişdiyi üçün makromolekulun konformasiyası da dəyişir. Bununla əlaqədar "konformasiya effekti" meydana çıxır. Reaksiyanın əvvəlində reagentin bütün zvenolara çatması üçün əlverişli

Bu işarələrdən istifadə edərək TMS-in fotokimyəvi xlorlaşmasının elementar mərhələlərini yazmaq olar. Əmələ gələn radikalları sür'ət sabitinin yuxarı indeksinə müvafiq olaraq işarələyək.

Həyəcanlanma: $\frac{1}{1000} \times 1000000 = 1000$ həyəcanlanma (1000 IVS)

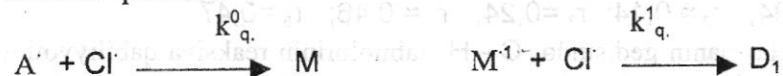
Zəncirin uzanması:





və s.

zəncirin qırılması:



və s.

Zəncirvari reaksiyalar üçün doğru olan kvazistasionarlıq və zəncirin boyunun kifayət qədər uzun olması şərtlərini qəbul edilməklə aşağıdakı differensial tənliklər sistemi yazıla bilər:

$$d[A]/dt = -k_{u1}^0 [A][Cl] \quad (1)$$

$$d[M]/dt = k_{u1}^0 [A][Cl] - (k_{u1}^1 + k_{u1}^2)[M][Cl] \quad (2)$$

$$d[D_1]/dt = k_{u1}^1 [M][Cl] - (k_{u1}^3 + k_{u1}^4)[D_1][Cl] \quad (3)$$

$$d[D_2]/dt = k_{u1}^2 [M][Cl] - k_{u1}^5 [D_2][Cl] \quad (4)$$

$$d[T_3]/dt = k_{u1}^3 [D_1][Cl] \quad (5)$$

$$d[T_{4,5}]/dt = k_{u1}^4 [D_1][Cl] + k_{u1}^5 [D_2][Cl] \quad (6)$$

(2) – (6) nı (1)-ə bölərək aşağıdakı tənliklər sistemini alırıq:

$$d[M]/d[A] = -1 + (r_1 + r_2)[M]/[A] \quad (7)$$

$$d[D_1]/d[A] = -r_1[M]/[A] + (r_3 + r_4)[D_1]/[A] \quad (8)$$

$$d[D_2]/d[A] = -r_2[M]/[A] + r_5 [D_2]/[A] \quad (9)$$

$$d[T_3]/d[A] = -r_3[D_1]/[A] \quad (10)$$

$$d[T_{4,5}]/d[A] = -r_4[D_1]/[A] - r_5 [D_2]/[A] \quad (11)$$

burada

$$r_i = k_{u1}^i / k_{u1}^0 \quad (i = 1, 2, \dots, 5)$$

Göründüyü kimi bu tənliklərə Cl radikallarının qatılığı daxil deyil. (1)-(6) və eləcə də (7)-(11) tənlikləri zəncirin qırılma reaksiyasının mexanizmindən və onun reaksiyanın gedişində dəyişməsindən asılı deyildir.

Xlorlaşma zamanı əmələ gəlmiş məhsulların qatılığını bilərək (məsələn, maye-qaz xromatoqrafiyası üsulu ilə) (7) – (11) tənliklərini elektron-hesablama maşınında həll edib r_i qiymətlərini tapmaq olar. Aparılmış belə hesablamalara görə:

$$r_1 = 0,34; \quad r_2 = 0,14; \quad r_3 = 0,24; \quad r_4 = 0,46; \quad r_5 = 0,47$$

Xlorlaşmanın gedişində C - H rabitələrinin reaksiya qabiliyyətlərinin dəyişməsinə izləmək üçün, eyni tip C - H rabitələrinin biri üçün hesablanmış sürət sabitlərinin k_{u1}^{iCH} qiymətlərini müqayisə etmək lazımdır.

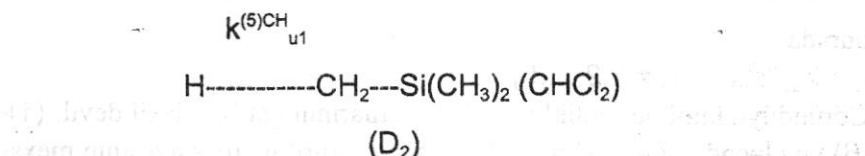
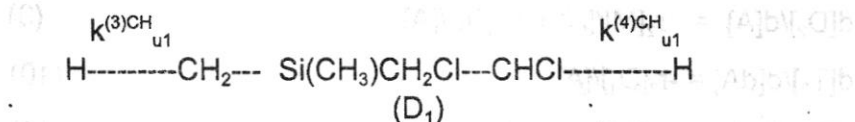
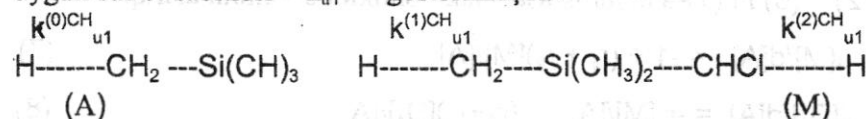
$$k_{u1}^{(0)CH} = k_{u1}^0/12; \quad k_{u1}^{(1)CH} = k_{u1}^1/9 \quad \text{və s.}$$

Burada 12 tetrametilsilanda olan C - H rabitələrinin sayı, 9 xlormetiltrimetilsilanda CH_3 qruplarındakı C - H rabitələrinin sayıdır.

$r_i^{CH} = k_{u1}^{(i)CH}/k_{u1}^{(0)CH}$ hesablanmış qiymətləri aşağıdakılardır:

$$r_1^{CH} = 0,45; \quad r_2^{CH} = 0,84; \quad r_3^{CH} = 0,47; \quad r_4^{CH} = 1,37; \quad r_5^{CH} = 0,62$$

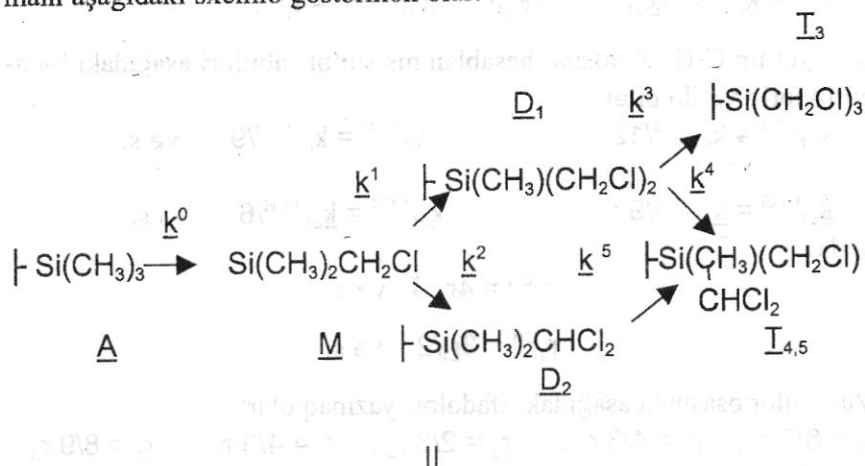
Əyanilik üçün aşağıda xlorlaşan birləşmələrin (A, M, D₁, D₂) quruluş formullarında xlor atomlarının həmlə etdikləri C - H rabitələri və uyğun sürət sabitləri k_{u1}^{iCH} göstərilmişdir.



M_1 , D_1 və D_2 birləşmələrində metil qruplarının reaksiya qabiliyyətləri A birləşməsinə nisbətən 1,5- 2 dəfə aşağıdır. Bu xlor atomlarının induksiya effekti ilə əlaqədardır. M və D_1 birləşmələrində xlor-metil qruplarının C – H rabitələrinin reaksiya qabiliyyəti metil qrupundakına nisbətən yüksəkdir. Bunu uyğun radikalların mezomer effekti nəticəsində dayanıqlı hala keçməsi ilə izah etmək olar.

TMS-ə uyğun (TMS poliviniltrimetilsilanın kiçik molekululu modeli olduğu üçün) r_i^{CH} qiymətlərindən istifadə edərək PVTMS xlorlaşan zaman əmələ gələ biləcək quruluşların miqdarı hesablanı bilər.

Nüvə maqnit rezonansı üsulu ilə müəyyən olunmuşdur ki, PVTMS-i xlorlaşdıran zaman xlor atomları əsasən yan trimetilsilil qruplarına daxil olur və CCl_3 qrupu əmələ gəlmir. Bunu nəzərə alaraq xlorlaşmanı aşağıdakı sxemlə göstərmək olar:



(Burada və bundan sonra aşağısında xətt olan quruluş işarəsi və sür'ət sabiti polimerə, xətt olmayan işarələr isə alkilsilanlara aiddir). Göründüyü kimi bu sxem TMS-in xlorlaşma sxeminin eynidir. Buna görə də bu sxemə TMS üçün olan analoji differensial tənliklər sistemi uüğundur:

$$d[M]/d[A] = -1 + (r_1 + r_2)[M]/[A] \quad (12)$$

$$d[D_1]/d[A] = -r_1[M]/[A] + (r_3 + r_4)[D_1]/[A] \quad (13)$$

$$d[D_2]/d[A] = -r_2[M]/[A] + r_5[D_2]/[A] \quad (14)$$

$$d[I_3]/d[A] = -r_3[D_1]/[A] \quad (15)$$

$$d[I_{4,5}]/d[A] = -r_4[D_1]/[A] - r_5[D_2]/[A] \quad (16)$$

İndi fərz edək ki, poliviniltrimetilsilanın yan qruplarının C-H rabitələrinin reaksiya qabiliyyətləri xlorlaşmanın gedişində eynilə TMS-da olduğu kimi dəyişir.

Yə'ni:

$$r_1^{CH} = \underline{k}_{u1}^{(i)CH} / \underline{k}_{u1}^{(0)CH} = k_{u1}^{(i)CH} / k_{u1}^{(0)CH} = r_1^{CH}.$$

Bir eyni tip C-H rabitəsinə hesablanmış sür'ət sabitləri aşağıdakı bərabərliklərlə verilə bilər.

$$\underline{k}_{u1}^{0CH} = \underline{k}_{u1}^{0CH}/12; \quad k_{u1}^{1CH} = k_{u1}^{1CH}/9 \quad \text{və s.}$$

$$\underline{k}_{u1}^{0CH} = \underline{k}_{u1}^{0CH}/9; \quad \underline{k}_{u1}^{1CH} = \underline{k}_{u1}^{1CH}/6 \quad \text{və s.}$$

onda

$$r_1^{CH} = 4r_1/3 \quad \text{və s.}$$

$$r_1^{CH} = 3r_1/2 \quad \text{və s.}$$

Verilənlər əsasında aşağıdakı ifadələri yazmaq olar:

$r_1 = 8/9 r_1$; $r_2 = 4/3 r_2$; $r_3 = 2/3 r_3$; $r_4 = 4/3 r_4$; $r_5 = 8/9 r_5$.
 r_i -lərin TMS üçün tapılmış qiymətlərini (12) – (16) tənliklərində nəzərə alaraq EHM-də PVTMS- in xlorlaşması gedişində $\underline{A}$, $\underline{M}$, $\underline{D}_1$, $\underline{D}_2$, $\underline{I}_3$, $\underline{I}_{4,5}$ quruluşlarının miqdarının dəyişməsinə izləmək olar. Məsələn A-quruluşunun miqdarının dəyişməsinə aşağıdakı kimidir (şəkil 33).

n Cl/zveno

0,68

1,51

1,95

$\underline{A}$

0,56/(0,42)

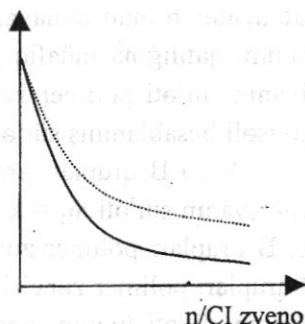
0,19/(0,07)

0,095/(0,01)

(xəttin üstündə $\underline{A}$ quruluşunun $-\text{Si}(\text{CH}_3)$ nüvə-mağnit rezonansı üsulu ilə təcrübi nəticələr əsasında tapılmış qiyməti, altında isə hesablanmış qiymətləri verilmişdir).

Verilərlərdən və eləcə də qrafikdən göründüyü kimi trimetilsilil qruplarının hesablanmış miqdarı təcrübi qiymətlərdən aşağıdır.

Belə ki, polimeri ~ 2 Cl/zvenoya qədər xlorlaşdırdıqda hesablamağa görə polimerdə $0,01$ (mol hissə) trimetilsilil qrupu qalmalıdır, ancaq əslində $0,095$ (mol hissə), yəni ~ 10 dəfə artıq trimetilsilil qrupu qalır. Hesablama kiçik molekululu modelə əsasən aparıldığı üçün bu müqayisə göstərir ki, makromolekulun konformasiyası nəticəsində bəzi trimetilsilil qrupları elə vəziyyətdə qalırlar ki, onlara xlor atomlarının yaxınlaşmaları çətinləşir və nəticədə həmin qruplar çevrilməyə məruz qalmırlar. Bu isə polimerlərdə konformasiya effektinin reaksiya gedishinə təsirini aydın şəkildə göstərir.



Şəkil 33 . $\underline{A}$ quruluşunun miqdarının dəyişməsi

hesablanmış əyri

----- təcrübi əyri

4.1.3. Qatılıq effekti

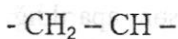
Əgər reaksiya homogen məhlulda gedirsə, homofazalı reaksiyaların kinetik qanunauyğunluqlarına müvafiq olaraq onun sürəti reaksiyaya daxil olan qrupların qatılığı ilə müəyyən olunur. Buna baxmayaraq, bəzi reaksiyalarda, məsələn, polimer, makromolekulyar

katalizator rolunu oynayan reaksiyalarda çevrilmə sür'əti reagentlərin ümumi qatılığına müəfiq gözlənilən sür'ətdən böyük olur. Belə reaksiyanın sür'əti polimer katalizatorun kiçik molekuldu analoqu ilə müqayisəli hesablanmış sür'ətindən də böyük olur.

A və B qrupları arasında V həcmdə homogen məhlulda gedən reaksiyanın sür'əti $\omega_1 = k [A/V][B/V]$ ifadəsilə verilir. İndi fərz edək ki, B qrupları polimer zəncirinə birləşdirilib (polimer daşıyıcı). Onda B qrupları polimer zəncirinin tutduğu v həcmdə yerləşəcəklər və reaksiyanın sür'əti ümumi həcmdəki (V) sür'ətindən V/v dəfə fərqlənəcəkdir:

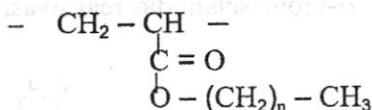
$$\omega_2 = k[A/V][B/v].$$

Buradan belə bir nəticəyə gəlmək olar ki, polimer iştirakı ilə reaksiyanın sür'ətinin artması məhlulda makromolekulun yaxınlığında reaksiyaya giren qrupların lokal qatılığının həcmdəki orta qatılıqdan fərqli olması ilə əlaqədardır. Bu halda makromolekula özünəməxsus mikrofaza rolunu oynayır, kiçikmolekuldu reagenti öz ətrafında "qatılaşıdırır" və bu da reaksiyanın sür'ətlənməsinə səbəb olur. Bu effekt, üzvi molekularda mürekkəb efir rabitəsinin (etilasetatda) polistirol sulfoturşusu



iştirakilə katalitik hidrolizi zamanı meydana çıxır.

Mürekkəb efirin polimer katalizatorunda hidrolizi reaksiyasının sür'ət sabiti, onun kiçik molekuldu modeli olan toluolsulfoturşunun katalitik təsirilə gedən hidrolizin sür'ət sabitindən böyükdür. Tədqiqatlar göstərir ki, məsələ təkəcə reagentin məhluldan polimer ətrafında mikroqatılaşmasında, yəni makromolekul yumağının əhatəsində qrupun miqdarının artmasında deyil. Daraq şəkilli calaq birgə polimerlər, məsələn, poliheksadesilakrilat öz ətrafında həlledici kimi götürülmüş toluolu elə "təşkil" edir ki, toluol polimer ətrafında solvat "şubası" şəklində öz mütəhərrikliyini itirir.

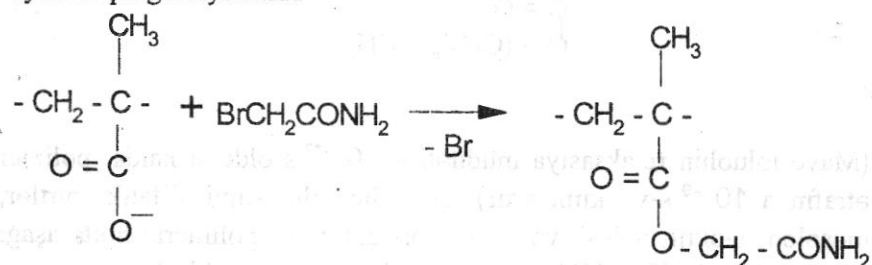


(Maye toluolun relaksasiya müddəti $\sim 10^{-12}$ s olduğu halda, polimer ətrafında 10^{-9} s-yə kimi artır). Əgər həlledici kimi alifatik spirtlər, məsələn, n-oktil, n-desil və s. spirtləri götürülsə polimerin hətta aşağı qatılığında belə (0,1-1%) termotrop gel əmələ gəlməklə öz quruluş və termodinamiki xassələrilə adi maye spirtdən fərqlənən, yeni bir həlledici fazası yaranır. Sonuncu daraq şəkilli polimer makromolekulunun "təşkiledici" qabiliyyətilə izah olunur. Polimer zəncirinin yaratdığı bu cür qatılıq effektilə müşayət olunan kifayət qədər mütəhərrik və müəyyən quruluşa malik həlledicidə kimyəvi reaksiyanın getmə imkanını təsəvvür etmək çətin deyil. Əgər bu həlledici kiçik molekululu reagent rolunu oynayıb polimerlə qarşılıqlı tə'sirdə olsa qatılıq effekti daha qabarıq şəkildə özünü göstərir.

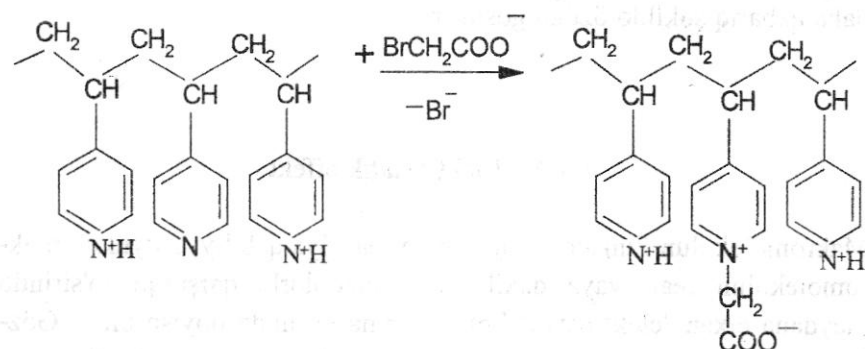
4.1.4. Elektrostatik effekt

Makromolekulun funksional qrupunun reaksiya qabiliyyəti yüklü makromolekulun reaksiyaya daxil olan maddələrlə qarşılıqlı tə'sirində meydana çıxan "elektrostatik" effektlər nəticəsində dəyişə bilər. Gözləmək olar ki, reaksiyaya daxil olan hissəciklər eyni işarəli yükə malikdirlərsə reaksiyanın sür'əti azalacaq, və əksinə qarşılıqlı tə'sirdə olan hissəciklərdən biri müsbət digəri isə mənfi yükləniblərsə reaksiyanın sür'əti artacaqdır. Qismən ionlaşmış polimetakril turşusunda karboksil qrupunun bromla mübadilə reaksiyasında yükün reaksiya qabiliyyətinə tə'siri müşahidə olunur. Müəyyən edilmişdir ki, polielek-

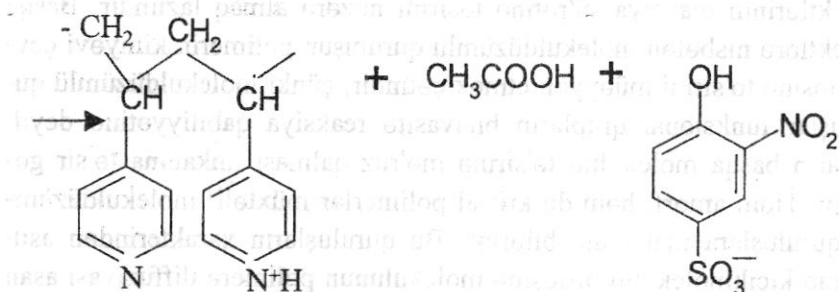
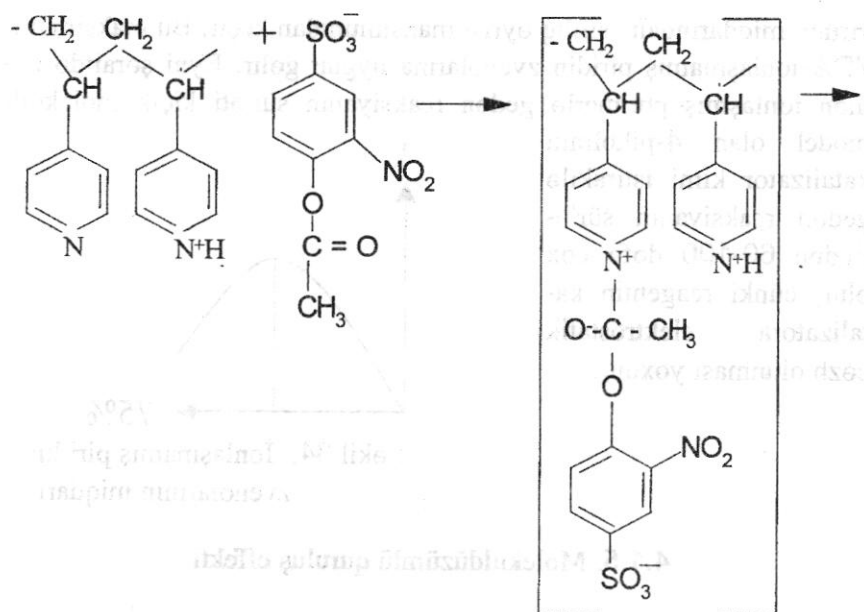
trolitin dissosasiya etməyən α -bromasetamidlə reaksiyası brom anionu ayrılmaqla getdiyi halda



bromasetat turşusunun mənfi yüklü anionu ilə isə bu reaksiya getmir. Qismən ionlaşmış poli-4-vinilpiridinin bromasetat turşusu ilə reaksiyasında. Reagentlərin elektrostatik qarşılıqlı təsiri bu reaksiyanın getməsi üçün əlverişli şərait yaradır. Neytral duzun əlavə edilməsi ilə reaksiya dayanır. Yə'ni duz inhibitor rolunu oynayır.

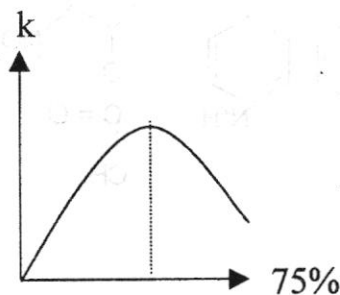


Elektrostatik qarşılıqlı təsir baxımından 3-nitro-4-asetoksibenzosulfonatın katalitik sabunlaşması da maraqlı reaksiyadır. Qismən ionlaşmış poli-4-vinilpiridinin iştirakı ilə reaksiya böyük sürətlə gedir.



Bu reaksiyada katalitik xassə göstərən, nukleofil reagent ionlaşmamış piridin nüvələridir. Qismən ionlaşmış polivinilpiridin polikation kimi mənfi yüklü anionu elektrostatik cəzb edir və bununla da reaksiyanın getməsi üçün əlverişli şərait yaradır. 34 – cü şəkildə verilmiş qrafikdən görüldüyü kimi reaksiyanın sür'ətinin ionlaşmamış piridin zveno-

larının miqdarından asılılıq əyrisi maksimumdan keçir. Bu maksimum 75% ionlaşmamış piridin zvenolarına uyğun gəlir. Eyni şəraitdə qismən ionlaşmış polimerlə gedən reaksiyanın sür'əti kiçik molekul model olan 4-pikolinin katalizator kimi iştirakilə gedən reaksiyanın sür'ətindən 60-100 dəfə çox olur, çünki reagentin katalizatora elektrostatik cəzb olunması yoxdur.



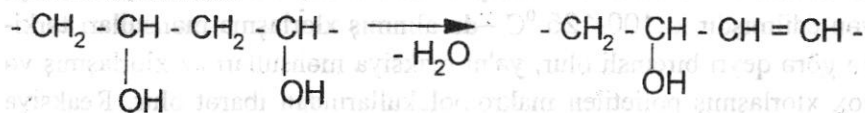
Şəkil 34. İonlaşmamış piridin zvenolarının miqdarı

4.1.5. Molekuldüzümlü quruluş effekti

Bərk fazada və həmçinin reaksiyanın gedişində məhlulda assosiatlar və aqreqatlar yaranan halda əmələ gələn molekulduzumlu quruluş effektlərinin reaksiya sür'ətinə təsirini nəzərə almaq lazımdır. Başqa effektlərə nisbətən molekulduzumlu quruluşun polimerin kimyəvi çevrilməsinə təsirini müəyyən etmək çətindir, çünki molekulduzumlu quruluşlar funksional qrupların bilavasitə reaksiya qabiliyyətinə deyil, onların başqa molekulun təsirinə məruz qalması imkanına təsir göstərir. Həm amorf, həm də kristal polimerlər müxtəlif molekulduzumlu quruluşlara malik ola bilərlər. Bu quruluşların xarakterindən asılı olaraq kiçikmolekul birləşmə molekulunun polimerə diffuziyası asan və ya çətin gedə bilər, bu isə, aydındır ki, zvenonun yaxud funksional qrupun çevrilmə dərəcəsinə təsir göstərməlidir. Kiçikmolekul birləşmə ilə toxunma zamanı ilk növbədə polimerin səthində olan funksional qruplar reaksiyaya daxil olur. Polimerin daxili təbəqələrində olan funksional qrupların qarşılıqlı təsirdə olması makromolekulların yerləşmə (qablaşma) sıxlığından asılı olur. Amorf polimerlərdə yerləşmə sıxlığı kiçik olduğundan polimer "boş", "yumşaq" olur və kiçik-

molekullu birləşmənin ona diffuziyası asanlaşır. Nizamlı quruluşların olması ilə fərqlənən kristal polimerlərdə makromolekulların yerləşmə sıxlığı böyük olduğundan polimerə diffuziya çətindir və reaksiya sür'əti də aşağıdır. Şüşəvari və kristal polimerlərdə reaksiya məhsullarının qeyri-həmcins olması amorf və kristal sahələrdə müxtəlif molekuldüzlü quruluşların olması ilə əlaqədardır. Polimer özlü axıcı hala keçdikdə molekuldüzlü quruluşlar dağılır və polimerin ayrı-ayrı sahələrində funksional qrupların reaksiyaya daxil olması imkanı bərabərləşir. Reaksiya sür'ətinin molekuldüzlü quruluşlardan asılılığına misal olaraq sellülozanın asetallaşmasını misal göstərmək olar. Sellülozanı əvvəlcədən su ilə işlədikdə onun şişməsi nəticəsində hidroksil qruplarına yaxınlaşma asanlaşır və buna görə də asetallaşmanın çevrilmə dərəcəsi və sür'əti artır.

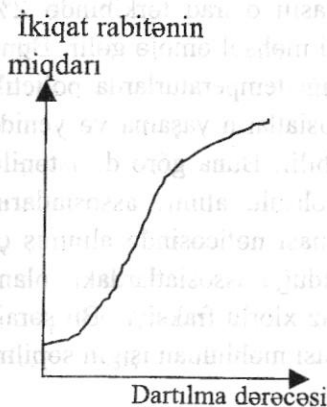
Polivinil spirtinin termiki dehidratasiyası reaksiyasını tədqiq edən zaman müəyyən edilmişdir ki, polivinilspirti liflərində dehidratasiya nəticəsində toplanan ikiqat rabitələrin sayı liflərin dartılma dərəcəsindən asılıdır.



35 -ci şəkildə ikiqat rabitələrin miqdarının dartılma dərəcəsindən asılılığı qrafiki verilmişdir.

Qrafikdən göründüyü kimi dartılmanın müəyyən qiymətində dehidratasiyanın effektivliyi kəskin artır. Yə'qin ki, dartılma prosesində polivinil spirti makromolekullarının konfomasiyası dəyişir və əmələ gəlmiş nizamlı (istiqamətlənmiş) quruluş su molekullarının ayrılması üçün əlverişli şərait yaradır.

Polipropilenin termooksidləş-



Şəkil 35 . Polivinilspirtinin termiki dehidratlaşması

mə destruksiyası molekuldüzümlü quruluşun reaksiyanın kinetikasına tə'sirinə ən ə'yani misallardan biridir. Mə'lum olmuşdur ki, termooksidləşmə destruksiyası əsasən polimerin amorf sahələrində gedir. Müxtəlif kristallik quruluşlu nümunələrin kinetik parametrlərinin müqayisəsi göstərir ki, böyük sferolit quruluşlu polipropilen, kiçik sferolit quruluşlu polipropilene nisbətən aşağı sür'ətlə oksidləşir. Reaksiya həmçinin nümunənin qalınlığına da həssasdır. Belə ki, qalın nümunələrin (300 mkm) üst təbəqələrində destruksiya nazik təbəqələrə (30 mkm) nisbətən eyni şəraitdə daha dərin qatlarda gedir. Oksidləşmə reaksiyasının sür'əti nümunənin dartılma dərəcəsindən də asılıdır. Dartılma zamanı nizamlanma nəticəsində kristallaşma dərəcəsinin artmasına baxmayaraq reaksiyanın sür'əti artır. İstiqamətlənmiş polipropilendə reaksiyanın kinetikası amorf sahələrdə yerləşən zəncirlərin konformasiyasının dəyişməsi nəticəsində mütəhərrikliyinin artması ilə izah oluna bilər.

Məhlulda da polimerin özünü aparması fiziki-quruluş effektləri ilə əlaqədar ola bilər. Polietilenin xlorlaşması reaksiyası üçün müəyyən edilmişdir ki, 100-125 °C –də alınmış xlorlaşma məhsulları tərkibə görə qeyri bircinsli olur, yə'ni reaksiya məhsulları az xlorlaşmış və çox xlorlaşmış polietilen makromolekullarından ibarət olur. Reaksiya 130°C və ondan yuxarı temperaturlarda aparıldıqda reaksiya müddətindən asılı olaraq tərkibində 2%-dən 30% -ə qədər xlor saxlayan bircinsli məhsul əmələ gəlir. Bunu onunla izah etmək olar ki, 130 °C-dən aşağı temperaturlarda polietilen məhlulda assosiatlar şəklindədir. Bu assosiatların yaşama və yenidən qruplaşması reaksiya müddəti ilə ölçülə bilər. Buna görə də istənilən reaksiya müddətində iki tip reaksiya məhsulu alınır: assosiatların səthində olan makromolekulların xlorlaşması nəticəsində alınmış çox xlorlu fraksiya, xlorun çətinliklə daxil olduğu assosiatlardakı olan makromolekulların xlorlaşmasından alınan az xlorlu fraksiya. Bu şəraitdə polietilen məhlulunda assosiatların olması məhluldan işığın səpilməsi üsulu ilə də təsdiq edilmişdir.

4.1.6. Polimerlərin kimyəvi çevrilmələrinin praktiki əhəmiyyəti və aparılma üsulları.

Polimerlərin müxtəlif kimyəvi çevrilmələri hazır polimerlərdən yeni yüksəkmolekullu birləşmələr almağa imkan verir. Bu üsul o vaxt sərfəlidir ki, yeni polimerin birbaşa kiçikmolekullu birləşmələrdən alınması mümkün deyil, uyğun quruluşlu monomerin sintezi çox çətin-dir və ya yeni polimer sintez etməkdənsə texnoloji cəhətdən hazır polimerin quruluşunun dəyişdirilməsi daha əlverişlidir. Məsələn, polivinil spirtini polivinil efirlərinin hidrolizi ilə, izotaktik polimetakril turşusunu isə izotaktik polimetilmetakrilatın tam hidrolizi ilə almaq olar.

Polimerlərin kimyəvi çevrilmələrini həyata keçirmək üçün aşağıdakı üsullar tətbiq edilir:

1. Bir tip funksional qrupun digər funksional qrupla əvəz edilməsi. Bu zaman makromolekulun ilkin ölçülərini və quruluşunu saxlamağa çalışılırlar. Bu proses, yeni molekulun ölçülərinin və ilkin quruluşunun saxlanması polimeranaloci çevirmə adlanır.

2. Xətti polimerlərin molekul daxili və molekullarası tsiklləşməklə pilləvari və parket tipli tsiklik polimer əmələ gətirməsi.

3. Müxtəlif tip xətti polimerlərin və oliqomerlərin birləşərək bir xətti molekula çevrilməsi, - blok birgəpolimerləşmə.

4. Bir tip polimerin digər makromolekula yan zəncir şəklində birləşməsi, - calaq birgə polimerləşmə.

5. Xətti polimerlərin makromolekullarının "eninə" birləşərək torvari quruluş əmələ gətirmələri (plastik kütlələr istehsalında bu proses tikilmə, rezin sənayesində isə vulkanlaşma adlanır).

6. Polifunksional oliqomer və pleynomerlərin birləşərək torvari quruluş əmələ gətirmələri (bərkimə).

7. Polimerlərin destruksiyası.

Polimerlərdə kimyəvi reaksiyalar molekullarası və molekul daxili qarşılıqlı təsirin nəticəsi və yaxud polimerlərin mono- və ya polifunksional kiçikmolekullu maddələrlə qarşılıqlı təsirin nəticəsi ola bi-

lər. Reaksiyada şüşəvari və yüksək elastiki halda olan xətti polimerlər müxtəlif özlülüklü məhlul və ərintidə iştirak edə bilər. Torlarının sıxlığı müxtəlif olan fəza quruluşlu polimerlər isə həlledicidə şişmiş halında reaksiyaya daxil ola bilər.

Polimer zəncirində kimyəvi çevrilmələr yalnız polimerləşmə və polikondensləşmə üsulları ilə kiçik molekululu birləşmələrdən alınması mümkün olmayan polimerlərin alınma üsullarından biri olmayıb, həm də makromolekulların reaksiya qabiliyyəti ilə sıx bağlı olan bir sahədir. Yə'ni polimerlərin kimyəvi reaksiyalarına klassik yüksəkmolekululu birləşmələr kimyasında verilən yer müasir zamanda çox genişlənmişdir. Makromolekulların reaksiya qabiliyyəti və kimyəvi çevrilmələri təkcə polimerlərin kimyəvi modifikasiyası, calaqlı və blokbirgəpolimerləşmə, polimeranaloji çevirmə problemlərini deyil, həm də makromolekulun kimyəvi cəhətdən fərdi olaraq özünü aparması məsələlərini öyrənir.

Polimerlərin iştirakı ilə kimyəvi reaksiyalar əsasən dörd sahəni əhatə edir.

Birincisi, bu makromolekulun reaksiya qabiliyyətini öyrənməkdir, yə'ni maddənin polimer halı reaksiyanın kinetikasi və termodinamikasına, alınan maddələrin quruluşuna nə cür təsir edir?

İkinci prinsipial məsələ kiçikmolekululu maddələrdən polikondensləşmə və polimerləşmə üsulu ilə alınması mümkün olmayan və ya çətin olan polimerlərin alınması üsullarının işlənilib hazırlanması və əhatə dairəsinin genişləndirilməsidir.

Üçüncü məsələ, molekul daxili və polimeranaloji çevirmə reaksiyalarının analitik məqsədlərlə istifadə edilməsidir. Məsələ ondadır ki, bir çox reaksiyaların, o cümlədən polikondensləşmə və polimerləşmə reaksiyalarının mexanizmlərini aydınlaşdırmaq üçün təkcə alınmış makromolekulların tərkibini və molekul kütləsinə görə paylanmasını bilmək kifayət deyil. Homopolimerlərin mikroquruluşunu və birgə polimerlərin müxtəlif tərkibli zəncilərinin paylanma ardıcılığını da bilmək vacibdir. Bir çox halda bu qrupların paylanmasını təyin etmək və mikroquruluşun analizi böyük təcrübə və bəzən nəzəri çətinliklər

doğurur. Ancaq, mə'lum olub ki, başlanğıc polimer makromolekulunda olan zvenoların paylanma ardıcılığını və konfigurasiya quruluşunu olduğu kimi saxlamaqla makromolekulu bir sıra kimyəvi reaksiyalara uğratmaq olar ki, nəticədə miqdarı analizə asanlıqla uğrayan polimer alınsın.

Nəhayət dördüncü məsələ polimer katalizatorlar almaq üçün polimerlərdən daşıyıcı kimi istifadə olunmasıdır. Artıq çoxdan mə'lumdur ki, polimer katalizatorlar həm sür'ət, həm də seçicilik cəhətdən analogi kiçik molekuldu katalizatorlardan effektivdir. Fizioloji aktiv polimer maddələri üçün də makromolekul daşıyıcılardan istifadə edilir. Bir çox dərman maddələri üçün də daşıyıcısı kimi polimerlərdən geniş istifadə olunur.

4.2. Yüksəkmolekullu birləşmələrin kimyəvi reaksiyalarının tipləri

Yüksəkmolekullu birləşmələrin daxil olduğu çoxlu sayda kimyəvi reaksiyaları iki böyük qrupa ayırırlar:

1. Polimerin kimyəvi reaksiyası nəticəsində polimerləşmə dərəcəsinin dəyişmədiyi reaksiyalar.

2. Polimerin kimyəvi reaksiyası nəticəsində polimerləşmə dərəcəsinin dəyişdiyi reaksiyalar.

Bu reaksiyaların özləri də xarakterinə görə fərqlənən bir çox tiplərə ayrılırlar və buna görə də onları ayrılıqda nəzərdən keçirmək lazımdır.

4.2.1. Polimerləşmə dərəcəsinin dəyişmədiyi kimyəvi reaksiyalar

Polimerləşmə dərəcəsinin yaxud orta molekul kütləsinin dəyişmədiyi reaksiyalar makromolekul zəncirində olan zvenoların həm molekul daxili çevrilməsi, həm də onların kiçikmolekullu birləşmələrlə qarşılıqlı tə'siri nəticəsində baş verə bilər. Bununla əlaqədar olaraq

polimerləşmə dərəcəsinin dəyişməməsilə gedən reaksiyalar molekul-daxili reaksiyalar və polimeranaloji çevrilmələr olmaqla iki qrupa bölünür.

4.2.1.1. Molekul daxili reaksiyalar

Molekul daxili çevrilmələr elementar zvenoların, (əsas zəncirin atomlarının və ya funksional qrupların) ehtiva reaksiyalarıdır ki, onların getməsilə makromolekulun quruluşunda baş verən dəyişikliklər (tsiklləşmə, izomerləşmə, ikiqat rabitələrin miqrasiyası və s.) polimerləşmə dərəcəsinin dəyişməsinə səbəb olmur. İşıq, istilik, radiasiya və eləcə də polimer makromolekuluna daxil olmayan kimyəvi birləşmələrin tə'sirilə baş verən bu tip reaksiyalarda bir və ya bir neçə zveno iştirak edə bilər.

Alınmış məhsulların xarakterinə görə molekul daxili reaksiyaları aşağıdakı dörd qrupa bölmək olar:

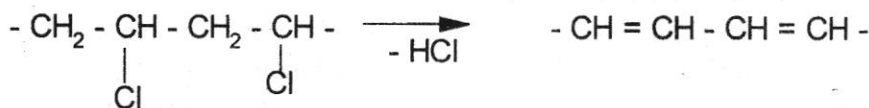
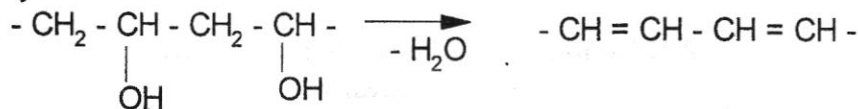
1) qoşulmuş doymamış rabitəli makromolekulların əmələ gəlməsilə gedən reaksiyalar;

2) molekul daxili tsiklləşmə reaksiyaları;

3) doymamış rabitələr əmələ gəlmədən kiçikmolekullu maddələrin ayrılması;

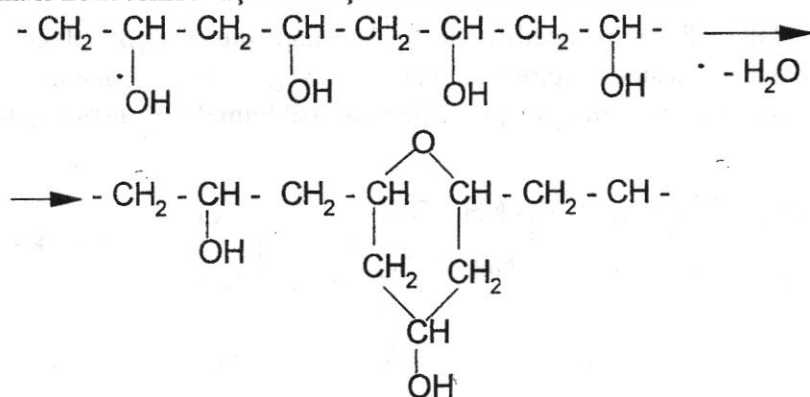
4) izomerləşmə.

Polivinil spirtin dehidratlaşması və polivinilxloridin dehidrogenxloridləşməsi nəticəsində polivinilenlərin alınması birinci tip reaksiyalara misal ola bilər:

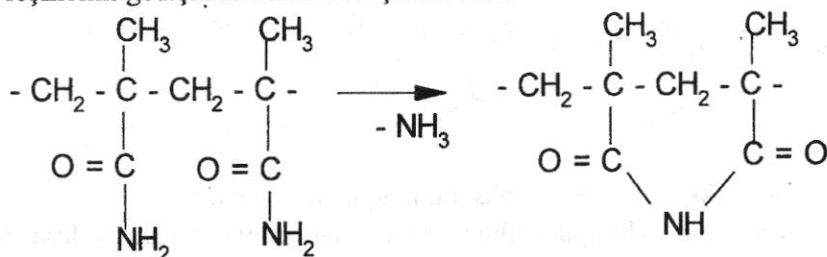


Xətti polimerlərin tsiklləşməsi ikinci tip reaksiyalara misal ola bilər. Bu reaksiyalarda politsiklik quruluşlar- pilləvari polimerlər və müstəvi tikilmiş (parket) polimerlər əmələ gəlir. Xətti polimerdən tsiklik quruluşa keçdikdə polimerin yüksək temperatura və oksidləşməyə qarşı davamlılığı, şüşələşmə və ərimə temperaturu artır, yük altında adi şəraitdə axıcılığı azalır. Bunlarla yanaşı tsiklik polimerlər az elastiki və kövrək olur, həllolma qabiliyyətlərini itirirlər. Onlar ərimə temperaturunda yüksək özlü hala keçmirlər.

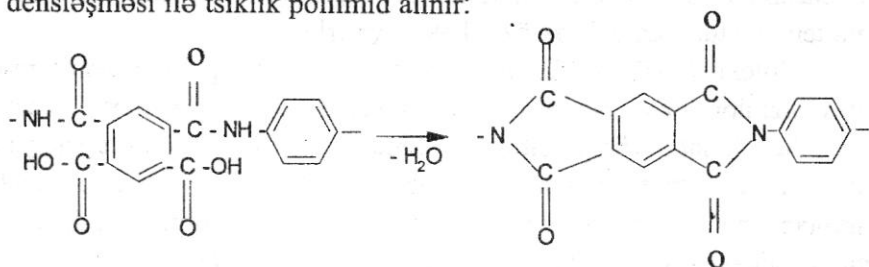
Molekul daxili tsiklləşmə polimerləşmə və polikondensləşmə mexanizmləri üzrə baş verir. Birinci halda xətti polimerlərin qonşu zvenoları ikiqat və üçqat rabitəyə, ikinci halda isə qonşu zvenolar yaxud eyni bir zveno öz aralarında reaksiyaya daxil ola bilən funksional qruplara malik olmalıdırlar. Məsələn, polivinil spirtin dehidratlaşması nəticəsində üç zveno iştirakilə tsiklik zveno alınır:



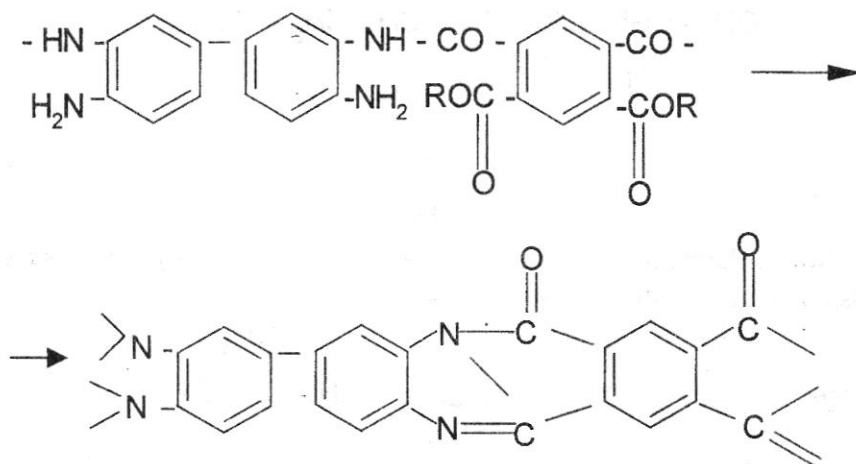
Metakrilamidin qızdırılması zamanı yan zəncirdə baş verən tsiklləşmənin gedişində iki zveno iştirak edir:



Politsiklik makromolekul əmələ gəlməsilə nəticələnən polikondensləşmə reaksiyasının getməsi üçün funksional qruplar fəzada əlverişli vəziyyətdə yerləşməlidirlər. Molekuldaxili tsiklləşmənin getməsi üçün ən əlverişli şərt odur ki, qarşılıqlı təsirdə olan funksional qruplar bir zəncidə olsunlar və ya heç olmazsa onlardan biri aromatik nüvəyə birləşmiş olsun. Məsələn, poliamidturşuların molekuldaxili polikondensləşməsi ilə tsiklik poliimid alınır:



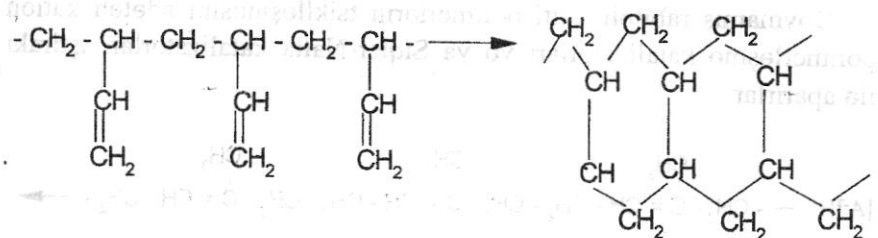
Molekuldaxili polikondensləşmə reaksiyaları digər kiçikmolekullu maddələrin, məsələn, spirtin alınması ilə də gedə bilər. Poliamidoamin efirləri spirt ayrılması ilə tsiklləşərək tsikloimidazol əmələ gətirirlər:



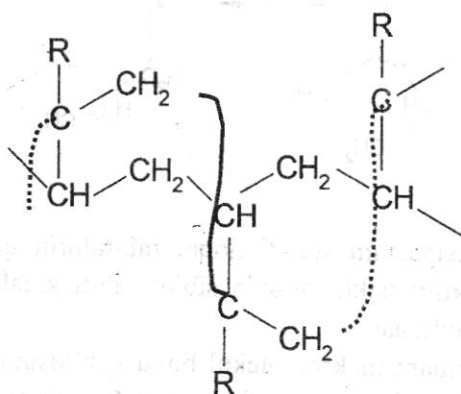
Bu reaksiyada əlavə məhsul olaraq spirt və su alınır.

Məhlulun özlülüyü artdıqca funksional qrupların reaksiyalarının ehtimalı artır, nəticədə polimer torvari quruluş əmələ gətirir. Mole-

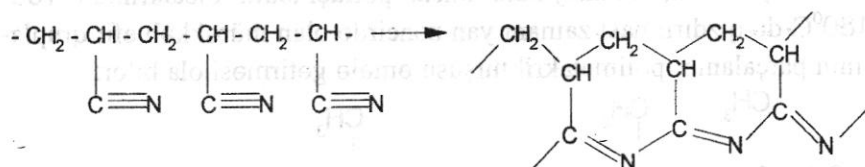
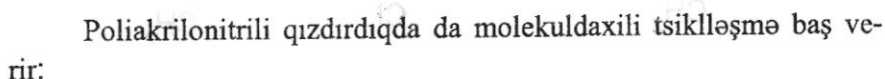
rabiteli əvəzedici qruplar izotaktik yerləşdikdə müstəvi pilləvari quruluş əmələ gəlir:



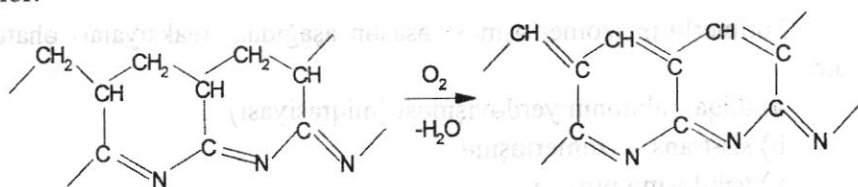
Doymamış əvəzedici qrupların sindiotaktik yerləşməsi zamanı isə spiralşəkilli politsikllər əmələ gəlir (vintvari pilləkən).



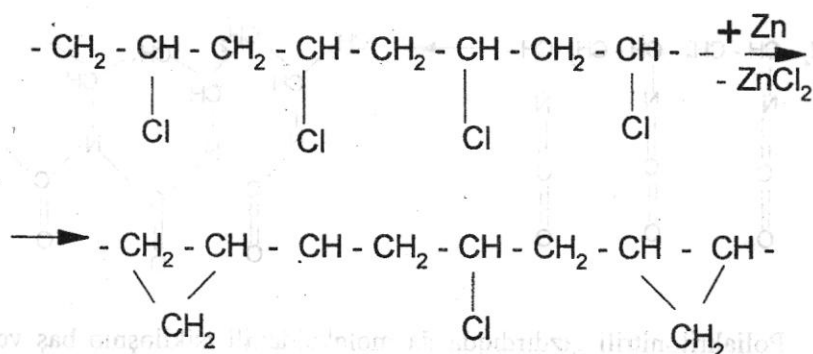
Molekul daxili tsiklləşmə karbon və heteroatom arasındakı ikiqat rabitə vasitəsilə də baş verə bilər. Bu zaman heterotsiklik polimer əmələ gəlir. Məsələn, polivinilizosianatı aşağıdakı quruluşlu politsiklokarbamidə çevirmək olar:



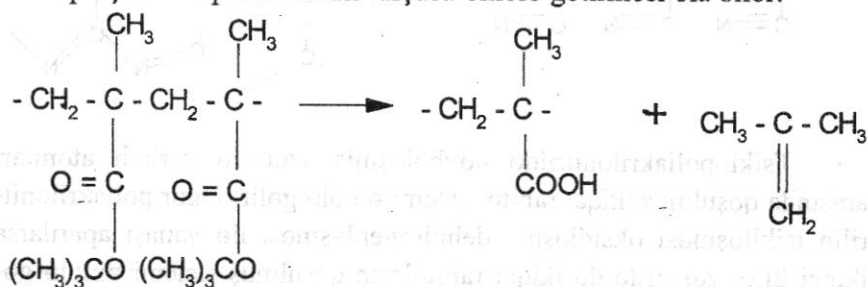
Tsiklopoliakrilonitrildə növbələşmiş azot və karbon atomları arasında qoşulmuş ikiqat rabitə sistemi əmələ gəlir. Əgər poliakrilonitrilin tsiklləşməsi oksidləşmə dehidrogenləşməsi ilə yanaşı aparılırsa ikinci üfiqi zəncirdə də ikiqat rabitələrin qoşulmuş sistemi əmələ gəlir:



Molekul daxili tsiklləşmə kiçikmolekullu reagentin təsiri ilə də gedə bilər:



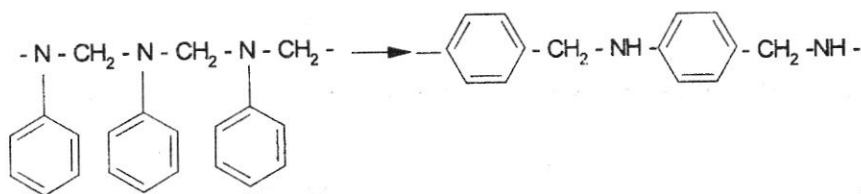
Üçüncü tip reaksiyalara misal poliüçlübutil metakrilatın 160-180°C-də qızdırılması zamanı yan zəncirdə olan mürekkəb efir qruplarının parçalanıb polimetakril turşusu əmələ gətirməsi ola bilər:



Polimerlərin izomerləşməsi əsasən aşağıdakı reaksiyaları əhatə edir:

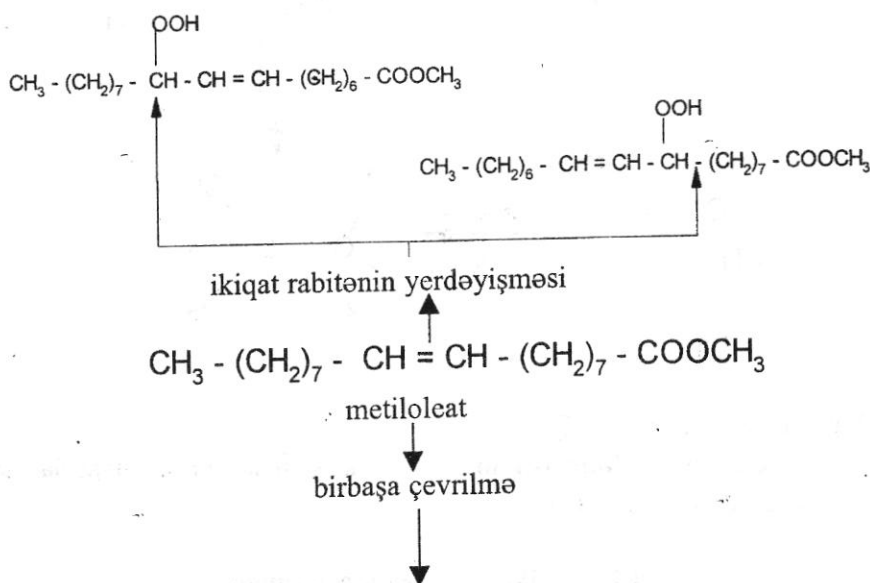
- ikiqat rabilənin yerdəyişməsi (miqrasiyası)
- sis-trans – izomerləşmə
- tsiklləşmə prosesi

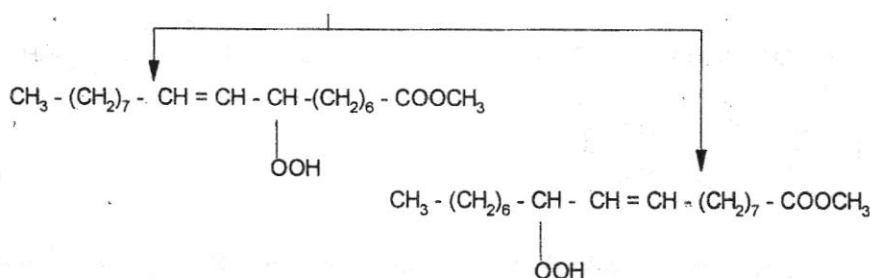
Molekul daxili reaksiyalar həm əsas zəncirin, həm də yan zəncirdə olan əvəzədicilərin quruluşunun dəyişməsinə səbəb ola bilər. Məsələn, anilin-formaldehid qətranının turş mühitdə qızdırılması nəticəsində əsas zəncirdə yenidən qruplaşma gedir və poli-p-benzilamin alınır:



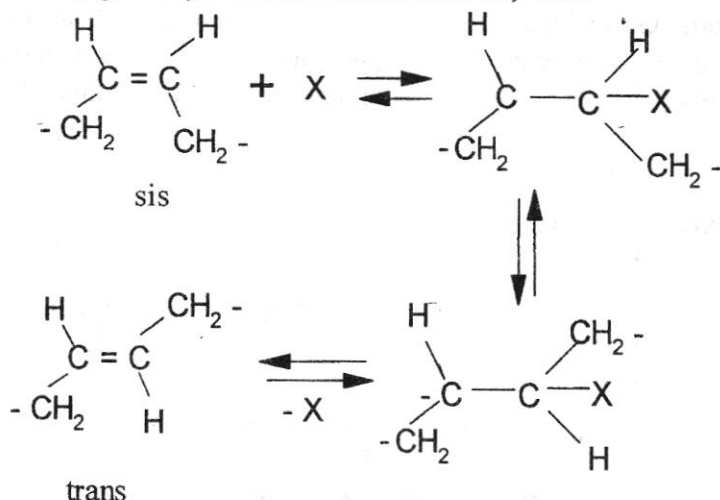
Polimerlərin yüksək temperaturda oksidləşməsi zamanı ikiqat rabitənin yerdəyişməsi baş verir. Məsələn, metiloleata doymamış poliolenin modeli kimi baxmaq olar. Onun oksidləşməsi zamanı 8-, 9-, 10-, 11 hidroperoksidlər əmələ gətirir.

Analoci olaraq poliizoprendə də ikiqat rabitənin yerdəyişməsi baş verir. Göründüyü kimi bu yerdəyişmələr həqiqi mənada izomerləşmə deyil, polimer zəncirinə digər qrupun birləşməsilə əlaqədardır. Bu yerdəyişmənin aşağıdakı sxem üzrə baş verdiyi ehtimal olunur:





Sis- trans- izomerləşmə fotolizdə sensibilizator kimi kükürd və brom-üzvi birləşmələ istifadə olunduqda brom atomu və tioradikal əmələ gəlməsilə aşağıdakı çevrilmələr nəticəsində baş verir:



burada $\text{X} = \text{Br}^\cdot$ və ya $\text{RS}^\cdot$

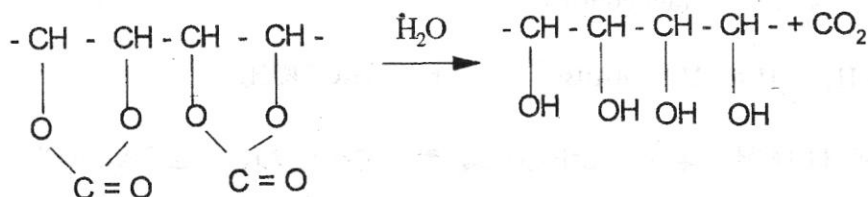
Xətti polimerlərin tsiklləşməsi reaksiyası isə artıq yuxarıda ətraflı nəzərdən keçirilmişdir.

4.2.1.2. Polimeranaloji çevrilmələr

Polimerləşmə dərəcəsinin dəyişməsinə səbəb olmayan polimeranaloji çevrilmələr elementar zvenolarda olan funksional qrupların

yaxud reaksiya qabiliyyətli atom və ya atom qruplarının (bə'zi hallarda elementar zvenoların) kiçikmolekullu birləşmə ilə qarşılıqlı tə'siri nəticəsində baş verir və bu zaman kiçik molekuldu birləşmə yaxud onun molekulunun fraqmentləri polimer makromolekuluna daxil olur. Polimer makromolekulunun əsas zəncirində isə kimyəvi rabitələr qırılmaz. Bu tip reaksiyalar yüksəkmolekullu birləşmələr kimyasında geniş tətbiq olunur. Ən əhəmiyyətli tətbiq sahələrindən biri təbii polimerlərin kimyəvi modifikasiyasıdır (məsələn, sellülozanın, nişastanın və s. sadə və mürəkkəb efirlərinin alınması).

Monomerin bilavasitə polimerləşməsi ilə alınması mümkün olmayan və hələ alınması üsulu mə'lum olmayan monomerlərin uyğun polimerlərini polimeranaloji çevirmə üsulu ilə almaq olar. Məsələn, polivinilsipirti polivinilasetatın, liflərin hidrofiliyini və eləcə də onların rənglənmə qabiliyyətini artırmaq üçün əlavə kimi istifadə olunan polihidroksimetilen isə polivinilkarbonatın hidrolizindən alınır. Axırın- cı halda reaksiya aşağıdakı sxem üzrə gedir:



Polimerlərin kimyəvi və mexaniki xassələrini dəyişmək üçün polimeranaloji çevirmə üsulundan geniş istifadə olunur. Poliolefinlərin və polidienlərin polimeranaloji çevirmə yolu ilə gedən bəzi reaksiyaları aşağıda nəzərdən keçirilir.

4.2.1.2.1. Poliolefinlərin polimeranaloji çevrilmələri.

Alifatik sıranın doymuş polimer karbohidrogenləri (poliolefinlər) aşağıdakı ümumi formulla göstərilə bilər.

olefinlər əmələ gəlir (destruksiya nəticəsində alınan olefin sonra polimerləşir).

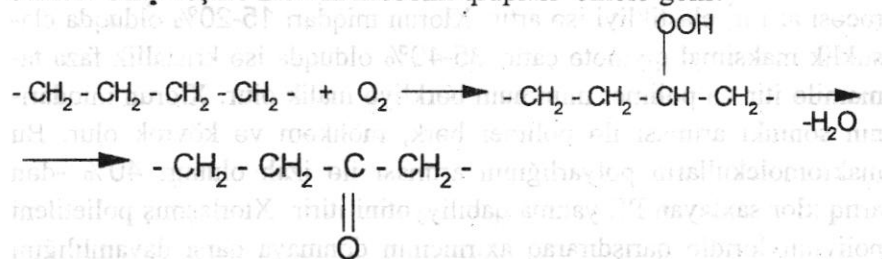
Poliolefinlərin polimeranaloji reaksiyalarının gedişini onların praktiki əhəmiyyət kəsb edən bəzi reaksiyaları misalında nəzərdən keçirək.

Oksidləşmə. Poliolefinlərin oksidləşmə qabiliyyəti zvenoların quruluşundan və makromolekulların polimerdə yerləşmə sıxlığından asılıdır. Poliolefinləri oksigenin təsirinə qarşı davamlılığına görə aşağıdakı sıraya düzmək olar:

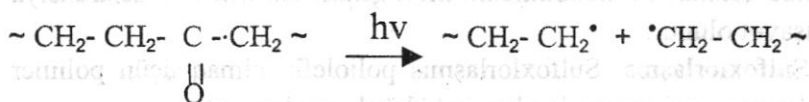
poliizobutilen (PİB) > polimetilen > polietilen (PE) > polipropilen (PP)

$E_{pp} = 21,8 \text{ kkal/mol}$, $E_{PE(\text{aşağı sıxlıqlı})} = 31,9 \text{ kkal/mol}$, $E_{PE(\text{yüksək sıxlıqlı})} = 32,7 \text{ kkal/mol}$.

PE, PP, PİB havada qızdırıldıqda oksidləşirlər. Işıq təsirilə oksidləşmənin sürəti artır. Oksigenin udulması molekul kütləsinin azalması ilə müşayiət olunur. Sonradan molekul kütləsinin artması baş verir ki, bu da makromolekulların oksigen körpüsü vasitəsilə tikilməsi ilə izah olunur. Oksidləşmə zamanı karbonil qrupları əmələ gəlir:

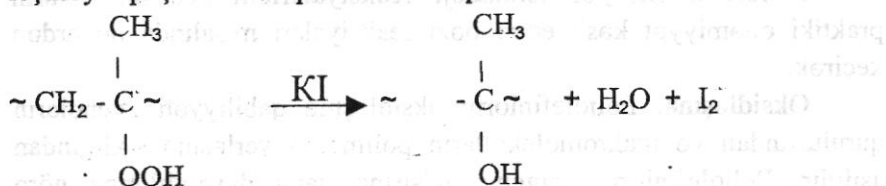


Işıq təsirilə karbonil qrupları olan yerdən makromolekul qırılır:



Poliolefinin tərkibində oksigen saxlayan qrupların olması polimer örtüklərinin adgeziya qabiliyyətini, azoboyaqların adsorbsiyası, termiki cəhətdən davamlılığını artırır. Oksidləşmə zamanı polimerdə karboksil və hidroperoksid qrupları əmələ gəlir. Axırncılar calaq olunmuş birge

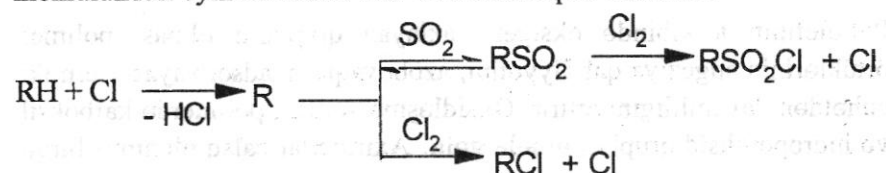
polimerlər almaq üçün istifadə oluna bilər. Polimer hidropereksidləri 20 °C-də asetat turşusu məhlulunda KI-lə reduksiya etməklə oksidləşməyə qarşı davamlı polimer almaq olar:



Halogenləşmə. Poliolefinlərin flüorlaşması güclü destruksiya ilə müşayiət olunur. Bu reaksiyanın mexanizmi dəqiq məlum deyil, ancaq xlorlaşma reaksiyası ətraflı tədqiq edilmişdir. Polietilen müxtəlif xlorlaşdırıcı agentlərlə məhlulda və ya bərk fazada xlorlaşır. Əsasən PE-nin xlor molekulu ilə CCl₄ məhlulunda xlorlaşması öyrənilmişdir. Xlorlaşma 4875 nm dalğa uzunluqlu işıq şüaları ilə şüalandırıldıqda sürətlənir. Bu yolla PE-nə 75%-ə qədər xlor daxil etmək olar.

Xlorlanmış polietiləndə xlorun miqdarı artdıqca onun kristallaşma dərəcəsi azalır, elastikliyi isə artır. Xlorun miqdarı 15-20% olduqda elastiklik maksimal qiymətə çatır, 35-40% olduqda isə kristallik faza tamamilə itir və polimer minimum bərkliyə malik olur. Xlorun miqdarının sonrakı artması ilə polimer bərk, möhkəm və kövrək olur. Bu makromolekulların polyarlığının artması ilə izah olunur. 40% -dən artıq xlor saxlayan PE yanma qabiliyyətini itirir. Xlorlanmış polietiləni polivinilxloridlə qarışdıraraq axırının donmaya qarşı davamlılığını artırmaq olur. PP-nin xlorlaşması zamanı da bu qanunauyğunluqlar müşahidə olunur. Poliizobutilenin xlorlaşması isə intensiv destruksiya ilə müşayiət olunur.

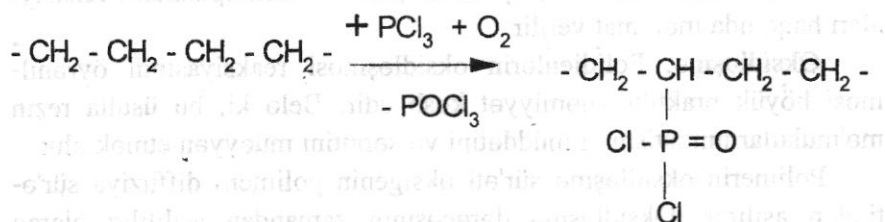
Sulfoxlorlaşma. Sulfoxlorlanmış poliolefin almaq üçün polimer məhlulundan eyni zamanda xlor və kükürd qazı buraxılır.



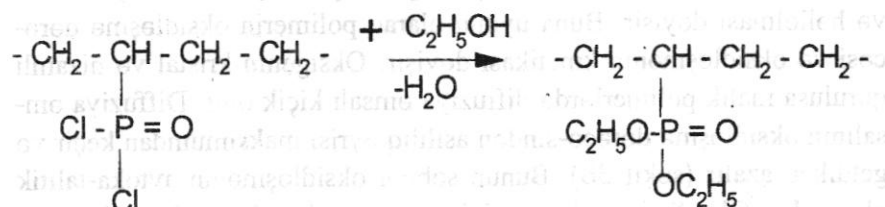
Reaksiya piridinın iştirakı ilə sür'ətlənir. Aralıq mərhələdə alınmış sulforadikal yəqin ki, piridinlə davamlı kompleks əmələ gətirir. Adətən PE-ni xlorun miqdarı 35% və kükürdün miqdarı isə 0,4- 3% -ə çatana qədər sulfoxlorlaşdırırlar. Sulfoxlorlaşma zəncirvari mexanizmlə gətirdiyi üçün bu reaksiyanı peroksidlərdən istifadə etməklə və ya şüalandırmaqla həyəcanlaşdırmaq olar. Sulfoxlorlanmış poliolefin həm xlorun, həm də sulfoxlor qrupunun kimyəvi reaksiyasına daxil ola bilər. Məsələn, bu polimerlər PbO yaxud diaminlər iştirakı ilə asanlıqla tikilir. 26-29% xlor və 1,3- 1,7% kükürd saxlayan sulfoxlorlanmış polietilen sənayedə xaypalon adı ilə geniş istifadə olunur.

PP və propilenin etilənlə birləşən polimerləri də sulfoxlorlaşma reaksiyasına daxil olurlar.

Fosforlaşma. Poliolefin məhluluna eyni zamanda fosfor 3-xlorid və oksigenlə təsir etdikdə aşağıdakı sxem üzrə reaksiya gedir:



Reaksiya məhsulu spirtlə (sulu) çökdürülən zaman funksional qrupların hidrolizi və alkoqolizi baş verir.



Polimerin tərkibinə 16%-ə qədər fosfor daxil etdikdə o xətti quruluşunu və polimerləşmə dərəcəsini saxlayır. Fosforun miqdarı artdıqca polimerin kristallaşma dərəcəsi azalır.

Poliolefinin kükürdlə qarşılıqlı tə'siri. Bu reaksiya 200-250 °C-də gedir və hidrogen sulfid ayrılması doymamış rabitələrin yaranması və tikilmə ilə müşayiət olunur. Bu zaman polimerin həllolma və şişmə qabiliyyətləri azalır. Molekul daxili və molekullararası kükürd körpülərinin əmələ gəlməsi vulkanlaşma prosesini xatırladır.

4.2.1.2.2. Polidienlərin polimeranaloji çevrilmələri.

Doymamış polimerlərin izomerləşməsi və tsiklləşməsi reaksiyaları molekul daxili reaksiyalar misalında qısa da olsa yuxarıda nəzərdən keçirilmişdi. Aşağıda onların oksidləşmə, hidrogenləşmə, halogenləşmə, hidrogenhalogenləşmə, epoksidləşmə və merkaptanlarla reaksiyaları haqqında məlumat verilir.

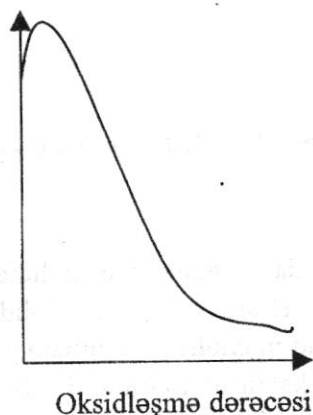
Oksidləşmə. Polidienlərin oksidləşməsi reaksiyasının öyrənilməsi böyük praktiki əhəmiyyət kəsb edir. Belə ki, bu üsulla rezin mə'mulatlارının istismarı müddətini və şəraitini müəyyən etmək olur.

Polimerin oksidləşmə sür'əti oksigenin polimerə diffuziya sür'ətindən asılıdır. Oksidləşmə dərəcəsinin zamandan asılılıq olaraq qrafiki S formalı əyri ilə ifadə olunur və induksiya dövrü temperatur artdıqca azalır.

Bu, səthdə və nazik örtüklərdə gedən proses üçün xarakterdir. Polimerin quruluşundan asılı olaraq oksigenin polimerdə diffuziya sür'əti və həllolması dəyişir. Buna uyğun olaraq polimerin oksidləşmə dərəcəsi və oksidləşmənin kinetikasi dəyişir. Oksigenin kristal və nizamlı quruluşa malik polimerlərdə diffuziya əmsalı kiçik olur. Diffuziya əmsalının oksidləşmə dərəcə-sindən asılılıq əyrisi maksimumdan keçir və getdikcə azalır (şəkil 36). Bunun səbəbi oksidləşmənin avtokatalitik olmasıdır. Oksidləşmə dərəcəsinin artması ilə oksigenin polimerdə həll olması da azalır.

İkiqat rabitələri nizamlı yerləşmiş polidienlər təsadüfi yerləşənlərə nisbətən (1,4 və 1,2 zvenoların təsadüfi paylanması) tez oksidləşirlər. Oksigenin polidienlərə birləşməsi nəticəsində hidroperoksid və peroksid qrupları əmələ gəlir ki, bunlar da sonradan radikallara parçalanır. Aşağı temperaturlarda oksigen əsasən 1,2-polimerləşmiş zvenoların vinil qruplarına birləşir. Bu zvenolarda peroksid qruplarının parçalanması polimer molekullarının eninə birləşməsinə səbəb olur. Polidienlərin termooksidləşmə məhsulları çox müxtəlif olur.

$D \cdot 10^6 \text{ cm}^2/\text{cah}$

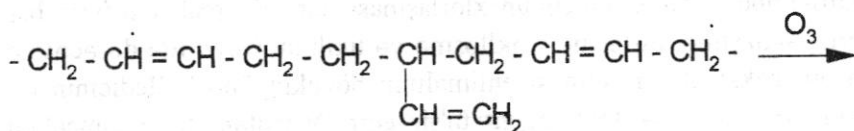


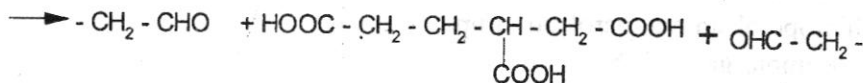
Şəkil 36. Diffuziya əmsalının oksidləşmə dərəcəsindən asılılığı

Polimer makromolekulunda oksigen saxlayan polyar qrupların olması qeyri-polyar həlledicilərdə həll olmanı azaldır, bərklik və möhkəmlik artır və eyni zamanda elastiklik, plastiklik, şaxtaya qarşı davamlılıq azalır.

Polidienlərin oksidləşməsinin inhibitoru kimi fenollar və aromatik aminlərdən istifadə olunur.

Polidienləri ozon vasitəsilə oksidləşdirməklə onlarda ikiqat rabitənin yerləşmə ardıcılığını təyin etmək olar.

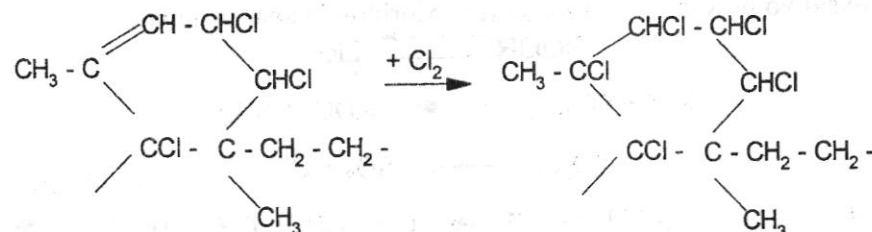
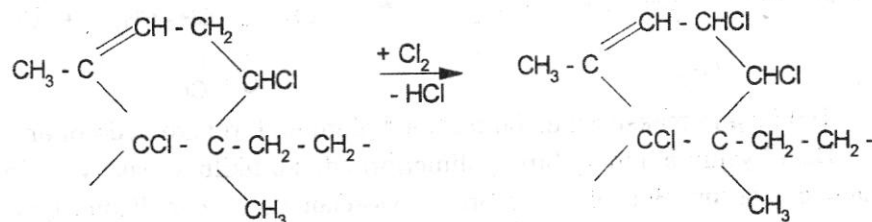
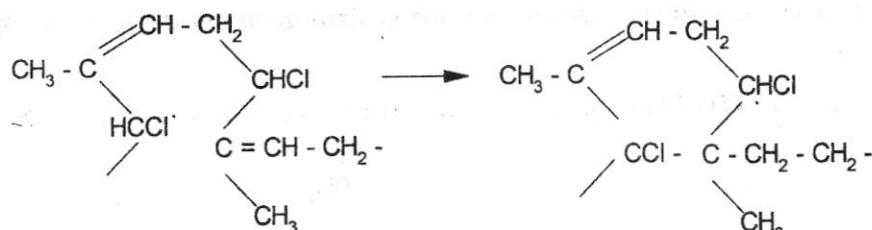
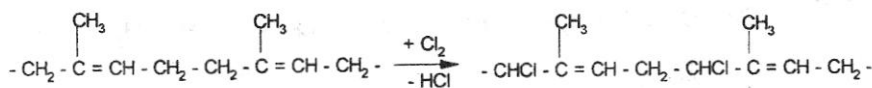




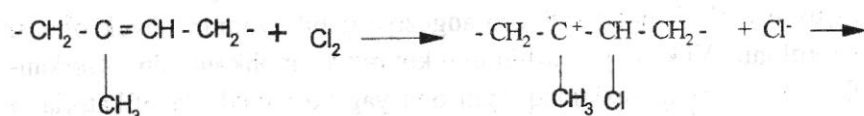
Havada ozonun olması polidienlərin tez köhnəlməsinə səbəb olur.

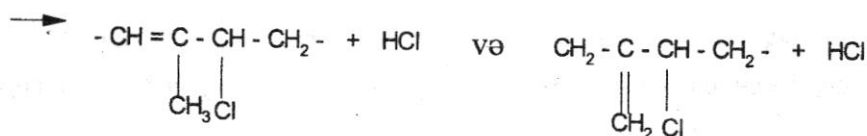
Hidrogenləşmə. Polidienlərin hidrogenləşməsi şəraitdən asılı olaraq müxtəlif istiqamətdə gedir. Yüksək temperaturda və aktivliyi az olan katalizatorların təsiri ilə destruksiya ilə müşayiət olunan hidrogenləşmə (desruktiv hidrogenləşmə) baş verir. Reaksiya məhsulları adətən ikiqat rabitə saxlayan özlü, yağabənzər maddələrdir. Bərk daşıyıcılar üzərində oturdulmuş nikel və palladium katalizatorları iştirakı ilə polidienlərin hidrogenləşməsi tsikloheksan və ya dekalində 260°C -də 80-120 at təzyiq altında gedir. Co, Mo, Pt, xrommis katalizatorları da hidrogenləşmə prosesinin sürətlənməsinə səbəb olur. Temperaturdan asılı olaraq hidrogenləşmə destruktiv və qeyri-destruktiv olur. Fəza nisbətlili polidienlərin hidrogenləşməsi nəticəsində onların kristallaşma dərəcəsi, sıxlığı, ərimə temperaturu artır, həllolma qabiliyyəti isə azalır. Hidrogenləşmiş polidienlərdə vulkanlaşma üçün lazım olan az miqdar ikiqat rabitə qalır.

Halogenləşmə. Polidiyenlərin halogenləşməsinin kimyası çox mürəkkəbdir. Təbii kauçukun xlorlaşması dörd tip reaksiya üzrə baş verir: əvəzləmə, birləşmə, tsiklləşmə və tikilmə. Cəvrlmə dərəcəsinə və bu reaksiyaların getməsi ehtimalının böyüklüyünə həlledicinin təbiəti və halogenləşdirici agent təsir edir. Məsələn, təbii kauçukun CCl_4 -də molekulyar xlorla halogenləşməsi aşağıdakı sxem üzrə gedir:

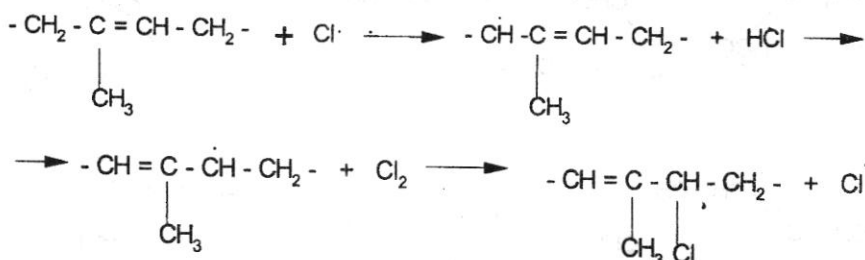


Reaksiyanın dəqiq mexanizmi məlum deyil. Əvəztmə reaksiyası ehtimal ki, ion mexanizmi üzrə gedir:



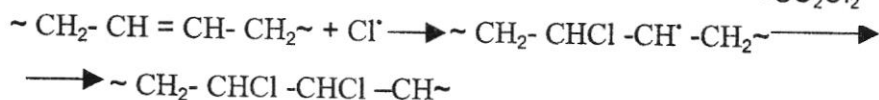
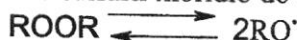


Reaksiyanın sərbəst radikal mexanizmi üzrə getdiyini də fərz etmək olar:



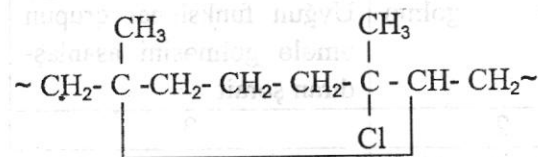
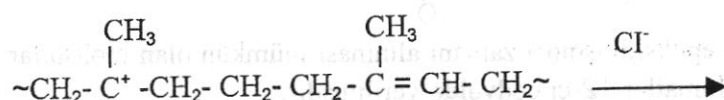
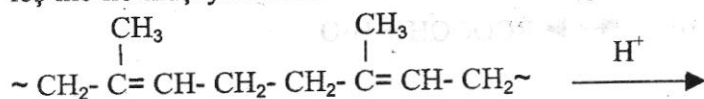
Tsiklləşmə reaksiyası da bu mexanizmlərdən biri üzrə gedə bilər.

Butadiyenin homo və birləşən polimerləri adətən tikilmə reaksiyası ilə halogenləşirlər. Benzol, xloroform, dixloreten və bəzi həlledici qarışıqlarında isə gəl əmələ gəlmədən xlorlaşma gedir. Xlorlaşmanı peroksid və piridin iştirakı ilə sulfuril xloridlə də aparmaq olar.

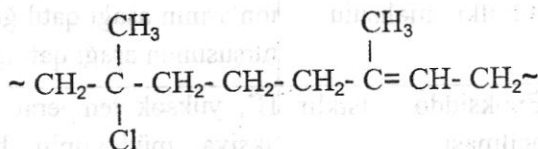


Xlorkauçukda ikiqat rabitələrin olmaması onu atmosfer, qələvi və turşuların təsirinə qarşı davamlı edir, termiki davamlılığını artırır. Xlorkauçuk örtükləri metal səthlərə adgeziya qabiliyyətinin böyük olması ilə fərqlənir. Yüksək polyarlığı onu kövrək və möhkəm edir. Xlorkauçukun elastikliyi saxlamaq üçün onu yağ və yaxud plastifikatorlarla qarışdırırlar.

Hidrogenhalogenləşmə. Polidienlərin ikiqat rabitələrinə hidrogen halogenidlər də birləşə bilər. Adətən reaksiya -5°C -də polimer məhlulundan HCl buraxdıqda gedir. Hidrogenhalogenləşmə də tsiklləşmə ilə müşayiət olunur.



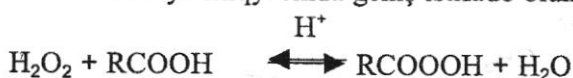
və yaxud



Epoksidləşmə. Polidienlərin epoksidləşməsi məhlulda və lateksdə üzvi perturbularla aparılır. Epoksidləşmə, izomerləşmə, aldehid, efir, keton və spirt qruplarının əmələ gəlməsi kimi əlavə reaksiyaların getməsilə müşayiət olunur. Əlavə reaksiyaların sayını azaltmaq üçün epoksidləşməni mülayim şəraitdə aparmaq lazımdır.

Epoksidləşmiş polimerlər yüksək reaksiya qabiliyyətli olur və mütəhərrik hidrogen atomlu bifunksional birləşmələrlə asanlıqla vul-

kanlaşırlar. Epoksidləşmə üçün perturşuları hazır şəkildə götürməmək də olar. Mühitdə turşu alına və sərf oluna bilər. Bu üsul "in situ" adlanır və sənaye miqyasında geniş istifadə olunur.



Polidienlərin epoksidləşməsi zamanı alınması mümkün olan məhsullar haqqında məlumatlar 12-ci cədvəldə verilmişdir.

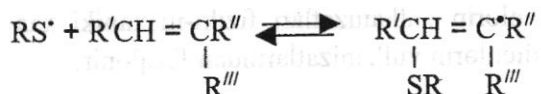
Cədvəl 12

Epoksidləşmənin mümkün olan məhsulları.

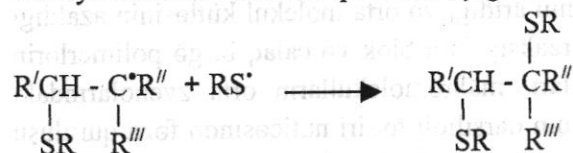
Funksional qrup	Əmələ gəlmə üsulu	Uyğun funksional qrupun əmələ gəlməsini asanlaşdırən şərait
1	2	3
$\begin{array}{c} \quad \\ \text{---C---C---} \\ \backslash \quad / \\ \text{O} \end{array}$	Perturşu ilə ikiqat rabitənin reaksiyasının ilkin məhsulu	İzolə olunmuş ikiqat rabitələr, aşağı temperatur, H^+ ionlarının aşağı qatılığı, yağ turşusunun aşağı qatılığı
$\begin{array}{c} \quad \\ \text{---C---C---} \\ \quad \\ \text{HO} \quad \text{O} \\ \\ \text{R-C=O} \end{array}$	Epoksiddə tsiklin açılması	H^+ , yüksək temperatur, reaksiya müddətinin böyük olması, yağ turşusunun yüksək qatılığı
$\begin{array}{c} \text{---C---} \\ \\ \text{O} \end{array}$	Epoksidin izomerləşməsi	H^+ , ikiqat rabitə ilə birləşmiş atomların alkiləşmə dərəcəsinin yüksək olması
---CHO	Uc qrupların izomerləşməsi	H^+ , ikiqat rabitə ilə birləşmiş atomların alkiləşmə dərəcəsinin yüksək olması

1	2	3
$\begin{array}{c} \quad \\ -C = C- \\ \\ CH_2OH \end{array}$	Epoksidin izomerləşməsi	H ⁺ , ikiqat rabitə ilə birləşmiş atomların alkilləşmə dərəcəsinin yüksək olması
$\begin{array}{c} \quad \quad \quad \\ -C-C-O-C-C- \\ \quad \quad \quad \end{array}$	Epoksidin polimerləşməsi	H ⁺ , birləşmiş oksigenin yüksək qatılığı, yüksək temperatur.

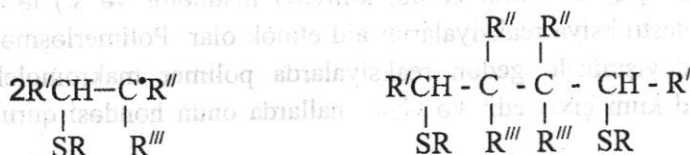
Merkaptanların birləşməsi. Reaksiya aşağıdakı sxemlə gedir:



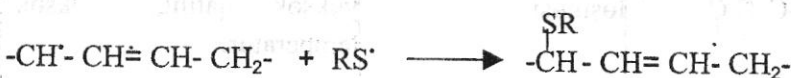
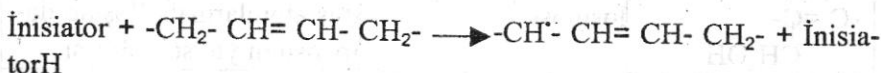
Bu tənliliklərdə R istənilən alkil, aril, asil və s. radikalı ola bilər. Onlar da öz növbəsində hidroksil, karboksil, efir, halogen və s. qruplar saxlaya bilərlər. Zəncirin qırılması aşağıdakı üsullarla baş verə bilər:



Bis tioefir



Merkaptanlar və polidienlər arasındakı digər reaksiya allil hidrogen atomunun əvəz olunması ilə əlaqədardır.



Allil tioefir öz növbəsində ikiqat rabitəyə tiospirt birləşdirə bilər.

Mə'lum olmuşdur ki, merkaptanları birləşdirmələrinə görə karbon atomlarının aktivliyi aşağıdakı ardıcılıqla yerləşir:

birli > ikili > üçlü

Merkaptan birləşmiş polidienlərin vulkanizatları fiziki-mexaniki xassələrinə görə başlangıç polidienlərin vulkanizatlarından fərqlənir.

4.2.2. Polimerləşmə dərəcəsinin dəyişdiyi kimyəvi reaksiyalar.

Yüksəkmolekullu birləşmələrin polimerləşmə dərəcəsinin dəyişməsilə müşayiət olunan kimyəvi reaksiyalarını da iki qrupa ayırmaq olar: orta molekul kütləsinin artdığı və orta molekul kütləsinin azaldığı reaksiyalar. Birinci qrup reaksiyalara blok və calaq birgə polimerlərin bir çox alınma reaksiyaları, makromolekulların orta zvenolarındakı atom və ya atom qruplarının qarşılıqlı təsiri nəticəsində fəza quruluşu əmələ gəlməklə gedən tikilmə reaksiyaları (vulkanlaşma, bərkimə və s.), polielektrolitlər və bəzi xətti polimerlər arasında gedən makromolekulyar reaksiyalar daxildir. İkinci qrupa isə müxtəlif amillərin (temperatur, işıq, mexaniki zərbə, kimyəvi maddələr və s.) təsiri ilə baş verən destruksiya reaksiyalarını aid etmək olar. Polimerləşmə dərəcəsinin dəyişməsilə gedən reaksiyalarda polimer makromolekulu bütöv vahid kimi çıxış edir və əksər hallarda onun həndəsi quruluşu

dəyişir. Ona görə də bu reaksiyalara çox vaxt makromolekulyar reaksiyalar da deyilir. Belə reaksiyalarda hətta bir zvenonun reaksiyaya daxil olması bütöv makromolekulun kinetik müstəqilliyinin itməsinə səbəb olur. Elə buna görə də makromolekulyar reaksiyalar zamanı çox kiçik çevrilmə dərəcəsində polimerin xassələrinin kəskin dəyişməsi baş verir. Makromolekulyar reaksiyaların xüsusiyyətləri müxtəlif xarakterli kimyəvi çevrilmələr üçün aşağıda nəzərdən keçirilir.

4.2.2.1. Blok və calaqlonmuş birgə polimerlərin alınması

Elementar zvenoların makromolekul zəncirində ixtiyari yaxud nizamlı ardıcılıqla yerləşdiyi adi birgə polimerlərdən fərqli olaraq blok- və calaq olunmuş birgə polimerlərdə müxtəlif zvenolardan düzəlmiş ayrı-ayrı uzun zəncirlər birləşərək xətti (blok birgə polimerlər) və ya şaxəli (calaq olunmuş birgə polimerlər) makromolekullar əmələ gətirirlər. Güman etmək olar ki, belə birgə polimerlərin xassələri uyğun homopolimerlərdən alınmış qarışığın xassələrinə oxşar olmalıdır. Deməli, müxtəlif tərkibli zəncirləri bir-birilə birləşdirməklə alınan birgə polimerə uyğun homopolimerlərin xassələrini vermək mümkündür. Bu isə lazımı xassəyə malik polimer materialların alınması üçün geniş imkanlar açır. Ona görə də blok və calaq olunmuş birgə polimerlərin sintezi üsullarının işlənib hazırlanması praktiki cəhətdən mühüm əhəmiyyət kəsb edir. Aşağıda bu tip polimerlərin geniş yayılmış bir neçə alınma üsulu verilir.

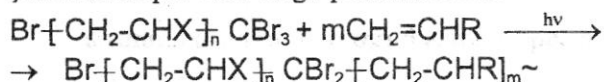
Blok birgə polimerlər. Müxtəlif tərkibli xətti makromolekulların (blokların) birləşərək bir xətti makromolekul əmələ gətirməsi blok birgə polimerləşmə (blok-sopolimerləşmə) adlanır. Beləliklə bir polimerdə ona daxil olan blokların xassələrini birləşdirmək olur. Polimer qarışıqlarından fərqli olaraq blok birgə polimerlər termodinamiki cəhətdən davamlı olurlar.

Blok birgə polimerləşmənin həyata keçirilməsinin aşağıdakı üsulları var:

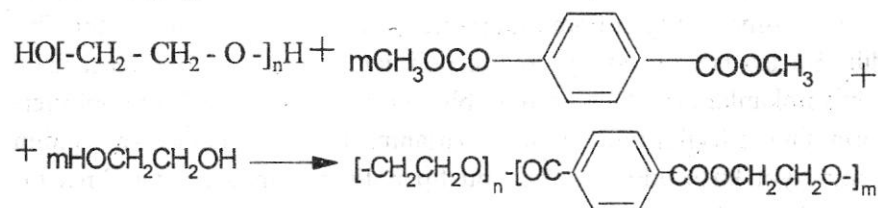
1. Oliqomer və ya polimer molekuluna asanlıqla parçalanaraq sərbəst radikal əmələ gətirən qrupların daxil edilməsi. Hər hansı monomeri CBr_4 yaxud CBrCl_3 mühitində polimerləşdirdikdə uclarında CBr_3 yaxud CCl_3 qalıqları olan makromolekullar əmələ gəlir:



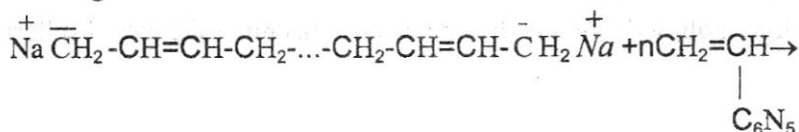
Belə aktiv sonluğu olan oliqomeri başqa monomer mühitində şüalandırıqda blok birgə polimer alınır:

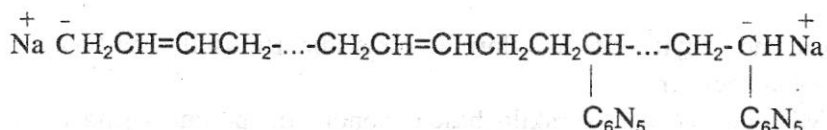


2. Uclarında aktiv funksional qruplar saxlayan polikondensləşmə məhsullarının başqa monomerlərlə polikondensləşməsi. Polikondensləşmə nəticəsində uclarında eyni yaxud müxtəlif funksional qruplar saxlayan oliqomer məhsullar almaq mümkündür. Bu məhsulların başqa tərkibli polikondensləşmə monomerləri ilə reaksiyası nəticəsində blok birgə polimer alınır. Məsələn, polietilenoksidin dimetiltereftalat və etilenqlikolla polikondensləşməsindən polietilenoksid və polietilentereftalat blok birgə polimeri alınır:

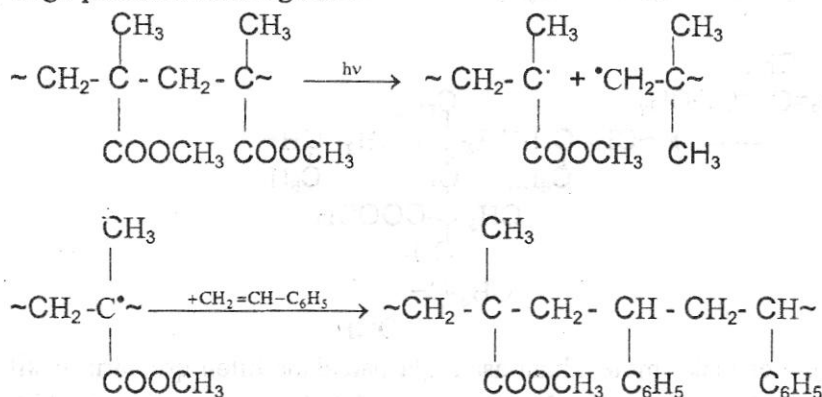


3. "Canlı" polimerlərdən alınma. Metalüzvi birləşmələr iştirakilə anion polimerləşmə nəticəsində alınan polimerlər öz aktivliyini uzun müddət saxlayır və belə polimerlər başqa monomerin polimerləşməsi üçün inisiator rolunu oynaya bilər. Natrium iştirakilə alınmış polibutadien stirolu asanlıqla polimerləşdirərək butadien - stirolo blok birgə polimerini əmələ gətirir:





4. Aktiv qrupu olmayan polimerin başqa monomer mühitində şüalandırılması. Aktiv funksional qrupu olmayan polimerləri şüalandırdıqda zəncirin homolitik qırılması baş verir və uc karbon atomlarında qoşalaşmamış elektron olan radikallar yaranır. Əgər belə şüalanma başqa monomer mühitində aparılsa onda alınan radikallar monomeri polimerləşdirir və blok birgə polimer alınır. Məsələn, polimetilmetakrilat stirol mühitində şüalandırıldıqda stirolmetilmetakrilat blok birgə polimeri əmələ gəlir:

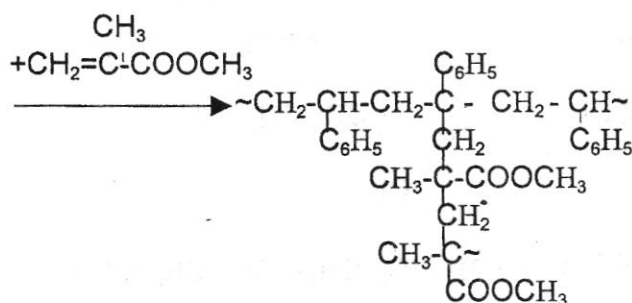
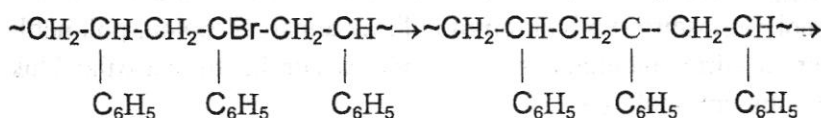


Blok birgə polimerlərin bu alınma üsulunda qoşalaşmamış elektronun orta karbon atomunda olduğu radikalların əmələ gəlməsi də mümkündür, bu isə calaq olunmuş birgə polimerin alınması ilə nəticələnə bilər. Bir qayda olaraq mövcud polimerin şüalandırılması üsulunda hər iki tip birgə polimerin qarışığı alınır.

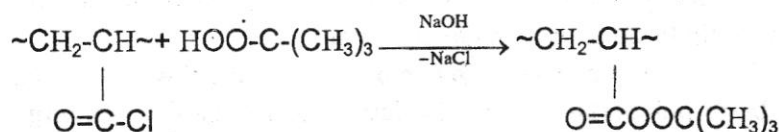
Calaq olunmuş birgə polimerlər. Calaq olunmuş birgə polimerlərin sintez üsulları prinsip etibarilə blok birgə polimerlərin sintez üsulları ilə eynidir; fərq yalnız ondadır ki, tərkibinə görə fərqlənən fraqmenti birləşdirən atom və ya qruplar mövcud zən-

cirin ucunda deyil, opta hissələrində olmalıdır. Bu üsullardan bə'ziləri nəzərdən keçirilir.

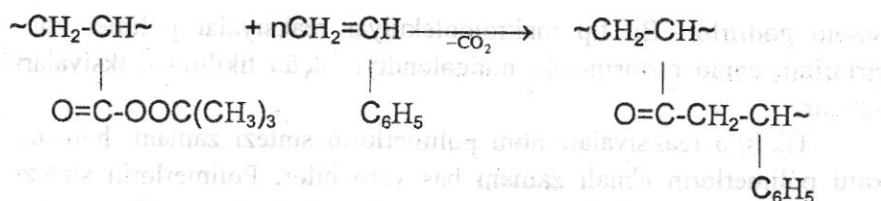
1. Mövcud polimer iştirakilə başqa monomerin polimerləşməsi. Bu üsulda başlanğıc polimer kimi orta karbon atomlarında asanlıqla homolitik parçalanmaya qabil rabitələr saxlayan polimerlərdən istifadə olunur. Məsələn, stirolla brom-stirolun birgə polimerini metilmetakrilatla qızdırdıqda stirol-metilmetakrilat calaq olunmuş birgə polimeri alınır:



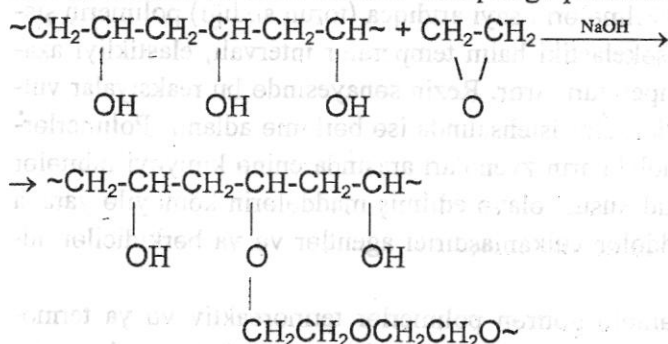
2. Polimer makromolekuluna asanlıqla parçalana bilən qrupların daxil edilməsi. Belə hallarda polimer makromolekuluna peroksid və ya hidroperoksid qruplarının daxil edilməsi əlverişlidir, çünki bu qruplar qızdırıldıqda asanlıqla radikallar əmələ gətirirlər. Peroksid və hidroperoksid qruplarını xloranhidrid zəvəsi olan polimerlərə daxil etmək daha asandır:



Polimer peroksidini başqa monomer mühitində qızdırdıqda calaq olunmuş birgə polimer əmələ gəlir:



3. Aktiv funksional qruplar və ya mütəhərrik atomlar saxlayan polimerlərin bifunksional monomerlərlə yaxud oliqomerlərlə qarşılıqlı təsiri. Bu üsul calaq olunmuş birgə polimerlərin perspektiv alınma üsullarından hesab olunur, çünki bu məqsədlə istifadə oluna bilən polimerlərin sayı daha çoxdur. Beləki, bu üsulla poliamidlər, poliuretanlar, polispirtlər və s. kimi geniş yayılmış polimerlərə bu və ya başqa tərkibli zəncir fraqmentlərini calaq etmək olar. Məsələn, polivinil spirti-nə etilen oksidi ilə təsir etdikdə calaq birgə polimer alınır.



Mövcud polimerlərin digər monomer mühitində şüalandırılması, əsas zəncirində doymamış rabitə saxlayan polimer iştirakilə vinil monomerlərinin polimerləşməsi və s. üsullarla da calaq olunmuş birgə polimerlərin alınması mümkündür.

4.2.2.2. Molekullarası kimyəvi rabitə əmələ gəlməsilə gedən makromolekulyar reaksiyalar.

Molekullarası reaksiyalar nəticəsində iki və ya daha artıq makromolekul öz aralarında, yaxud kiçikmolekullu maddə iştirakı ilə eninə istiqamətdə kimyəvi rabitə əmələ gətirməklə torvari fəza quruluşu

əmələ gətirirlər. Bu tip makromolekulyar reaksiyalar polimer zəncirlərinin eninə birləşməsilə nəticələndiyi üçün tikilmə reaksiyaları adlanır.

Tikilmə reaksiyaları həm polimerlərin sintezi zamanı, həm də xətti polimerlərin e'malı zamanı baş verə bilər. Polimerlərin sintezi zamanı tikilmə reaksiyalarının getməsi əksər hallarda arzuolunmazdır, çünki bu zaman həll olmayan və əriməyən məhsul alınır ki, onu da reaktordan çıxartmaq çətin olur. Tikilmiş polimerlər ərimədikləri və həll olmadıqları üçün onları adi üsullarla formalaşdırıb hazırlamaq da qeyri-mümkündür. Ona görə də sənayedə əvvəlcə kiçikmolekullu maddələrdən polimerləşmə və polikondensləşmə üsulları ilə xətti polimerlər alıb qəliblərdə formalaşdırır, sonra isə xətti polimerlərə torvari quruluş verir. Xətti polimerlərdən torvari quruluşa keçdikdə eninə kimyəvi rabitələrin, yəni tikilmələrin sayı artdıqca (torun sıxlığı) polimerin şişmə dərəcəsi, yüksək elastiki halın temperatur intervalı, elastikliyi azalır, şüşələşmə temperaturu artır. Rezin sənayesində bu reaksiyalar vulkanlaşma, plastik kütlələr istehsalında isə bərkimə adlanır. Polimerlərdə qonşu makromolekulların zəncirləri arasında eninə kimyəvi rabitələr bilavasitə və yaxud xüsusi əlavə edilmiş maddələrin köməyiylə yarana bilər. Bu cür maddələr vulkanlaşdırıcı agentlər və ya bərkidicilər adlanır.

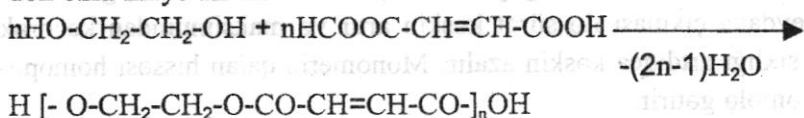
Fəza toru əmələ gətirən polimerlər termoreaktiv və ya termobərkiyən adlanırlar. Qızdırdıqda eninə kimyəvi rabitə əmələ gətirməyən və eyni zamanda müəyyən temperatur intervalında yumşalaraq bərk haldan yumşaq hala keçən polimerlər termoplastik polimerlərdir.

Bəzən polimerlər öz-özlülüyündə termoreaktiv olmur, ancaq bu polimerin vulkanlaşdırıcı agentlə (bərkidici ilə) qarışığı termoreaktiv olur. Termoreaktiv polimerlərdə otaq temperaturunda tikilmələr çox az olur. Bu onların saxlanması üçün əlverişlidir. Temperatur artdıqca tikilmələrin sayı artır. Qeyd etmək lazımdır ki, hazırda aşağı temperaturlarda vulkanlaşma və bərkiməni aparan agentlər də istifadə olunur.

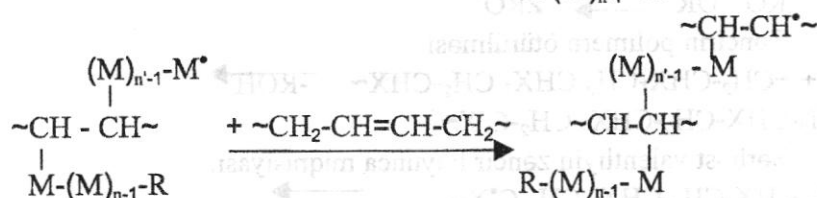
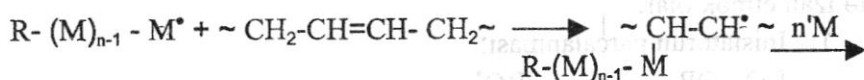
Makromolekulların eninə birləşməsi aşağıdakı üsullarla həyata keçirilə bilər:

- a) doymamış polimerlərin monomerlə birgəpolimerləşməsi;
 b) makromolekulların orta zvenolarındakı radikalların rekombinasiyası;
 v) əsas zəncirin funksional qruplarının və ya kiçikmolekullu bifunksional maddələrlə qarşılıqlı tə'siri.

Doymamış polimerlərin monomerlə birgəpolimerləşməsinə misal olaraq tikilmiş poliakrilatların alınmasını göstərmək olar. Əvvəlcə diolla doymamış dikarbon turşusunun polikondensləşməsindən özlü maye alınır:



Alınmış poliefirə inisiator və monomer olaraq stiol, akril və metakril turşularının efrirləri daxil edilir. Qızdırıldıqda və ya UB şüalanma nəticəsində inisiator parçalanaraq sərbəst radikal əmələ gətirir. Bu radikal monomerlə makroradikal əmələ gətirdikdən sonra polimerlə qarşılıqlı tə'sirdə olur:

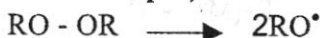


Doymamış rabitələrin qırılması nəticəsində makromolekulların birbaşa birləşməsi az ehtimallıdır, çünki ikiqat rabitələrin toqquşması ehtimalı çox azdır. Polimerin doymamış rabitəsinin ona diffuziya edən monomerlə birgəpolimerləşməsi iki monomerin birgəpolimerləşməsi qanunauyğunluqlarına tabe olur. Ancaq doymamış rabitə polimerin zvenosu olduğu üçün bə'zi fərqlər də meydana çıxır. Məsələn, polimerin doymamış rabitələrinin reaksiyasının başlanğıc mərhələsində gel əmələ

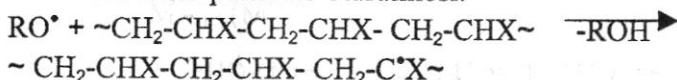
gəlir və getdikcə monomerin gələ diffuziya sür'əti azalır. Gel əmələ gəlmə anına qədər polimerin doymamış rabitəsinin aktivliyi analoji monomerin aktivliyindən az olur. Buna görə də polimerin doymamış rabitələrinin və monomerin istənilən nisbətində birgəpolimerləşmədən sonra ikiqat rabitələr qalır, eninə rabitələr isə bir neçə monomer zvenosundan ibarət olur. Gel o vaxt əmələ gəlir ki, makromolekullar arasında əmələ gələn eninə rabitələrin sayı iki və daha artıq olsun. Gel əmələ gəlməsinə qədər birgəpolimerləşmə sür'əti sabit olur, gel-effektin meydana çıxması ilə sürət kəskin artır və maksimumdan keçərək torun sıxlığı artdıqca kəskin azalır. Monomerin qalan hissəsi homopolimer əmələ gətirir.

Makromolekulların orta zvenolarında əmələ gəlmiş radikalların rekombinasiyası nəticəsində də torvari quruluş əmələ gəlir. Makroradikal almaq üçün polimer şüalandırılır və ya polimerə asan parçalanan peroksid və ya hidroperoksid əlavə edilir. Makroradikalların reaksiya qabiliyyətinin çox aşağı olmasına baxmayaraq (şüşələşmə temperaturundan aşağıda daha az olur) rekombinasiyanın sür'əti böyük olur. Bunu sərbəst valentliyin zəncir boyunca miqrasiya etməsi (yerdəyişmə) ilə izah etmək olar.

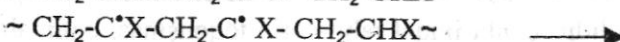
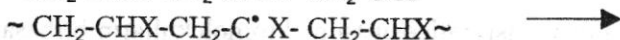
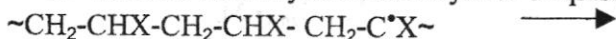
1. İnisiatorun parçalanması:



2. Zəncirin polimerə ötürülməsi:



3. Sərbəst valentliyin zəncir boyunca miqrasiyası:

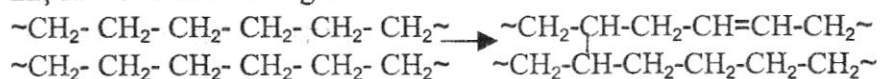


4. Makroradikalların rekombinasiyası:



Radiasiya təsiri ilə makromolekuldan labil atom qopur və makroradikal əmələ gəlir. Makroradikalda sərbəst valentliyin zəncir boyu miqrasi-

yası nəticəsində digər makroradikalla rekombinasiya edir və eninə rabitə əmələ gəlir. Eninə rabitələrin sayı şüalanma dərəcəsindən, polimerin kimyəvi quruluşundan, və makromolekulun yerləşmə sıxlığından asılıdır. Burada destruksiya reaksiyaları da baş verə bilər. Ona görə də elə polimerləri şüalandırmaqla tikmək olar ki, tikilmə reaksiyasının sür'əti destruksiya reaksiyasının sür'ətindən böyük olsun. Bu üsulla torvari polietilen, polipropilen, polibutadien, politetraflüoretillen, heterozənsirli poliefirlər və poliamidlər almaq olar. Polimerlərin ionlaşdırıcı şüaların təsiri ilə torvari quruluş əmələ gətirməsi radiasiya tikilməsi adlanır. Bu reaksiya polietilenlə daha ətraflı öyrənilmişdir. Şüalanma zamanı hidrogen ayrılması nəticəsində tikilmə ilə yanaşı doymamış rabitələr də əmələ gəlir.

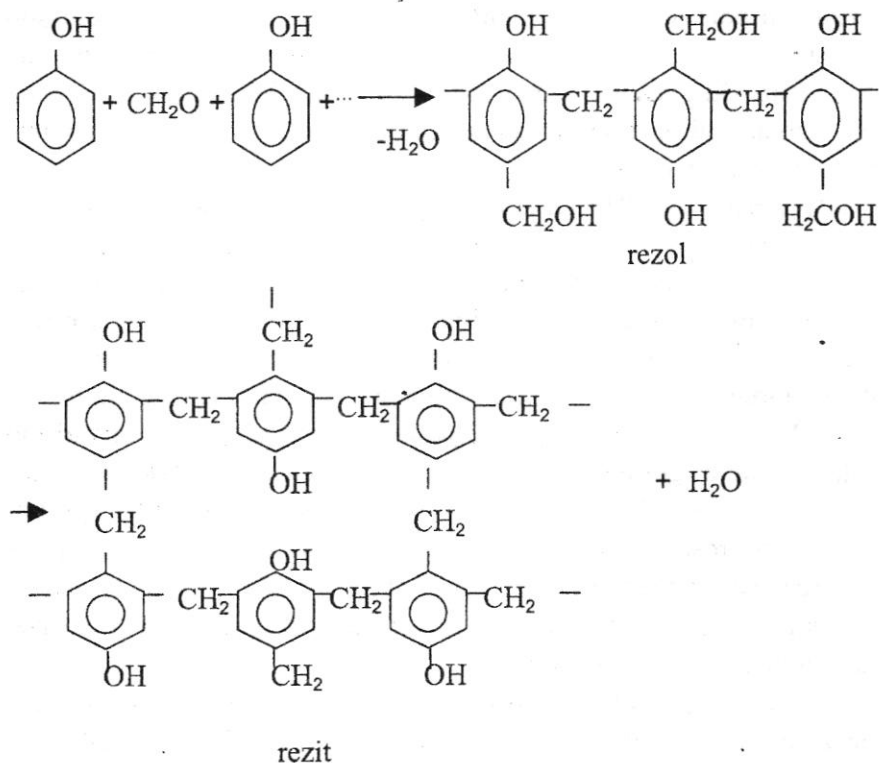


Radiasiya tikilməsi nəticəsində üzvi həlledicilərdə həll olmayan, yüksək termiki davamlı materiallar almaq olur. Eninə rabitələrin sayı az olduqda yumşaq, elastiki məhsul alınır; eninə rabitələrin sayı artıqca (torun sıxlığı) polimerin bərkliyi artır və bərk material alınır.

Makromolekulların funksional qruplarının iştirakı ilə torvari quruluşun əmələ gəlməsi yuxarıda baxılan üsullara nisbətən daha ehtimallıdır, praktikada bərkimə reaksiyaları adətən bu üsulla aparılır. Ancaq bu prosesi polimerin axıcılıq temperaturundan yuxarı temperaturalarda aparmaq lazım gəlir. Temperaturun artması isə artıq qeyd edildiyi kimi bir çox əlavə reaksiyaların, o cümlədən destruksiya reaksiyalarının gətməsinə səbəb olur.

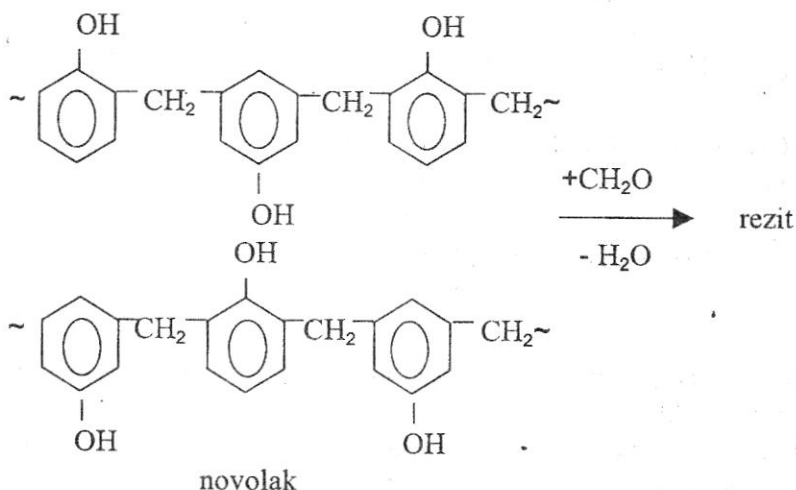
Makromolekulların funksional qrupları və doymamış rabitələri öz aralarında və eləcə də polifunksional kiçikmolekullu maddə və doymamış rabitəli monomerlə qarşılıqlı təsirdə olaraq, fəza toru əmələ gətirə bilərlər. Makromolekulun və kiçikmolekullu maddənin funksional qruplarının təbiətindən asılı olaraq torvari quruluşun əmələ gəlməsi polikondensləşmə, pilləvari və ya zəncirvari polimerləşmə reaksiyaları vasitəsilə ola bilər. Fəza quruluşunun əmələ gəlməsinin hər iki tipinə aid misalları nəzərdən keçirək.

Mə'lumdur ki, qələvi katalizatorların iştirakı və aldehydin artıq miqdarı ilə fenol və formaldehidin qarşılıqlı tə'sirindən xətti quruluşlu polikondensat əmələ gəlir ki, bu da rezol adlanır. Rezolları qızdırdıqda para vəziyyətdə olan CH_2OH qrupları hesabına "tikilmə" gedir və fəza quruluşlu rezit əmələ gəlir.



Polivinil spirtini az miqdar sulfat turşusu iştirakı ilə qızdırdıqda torvari quruluş əmələ gəlir:

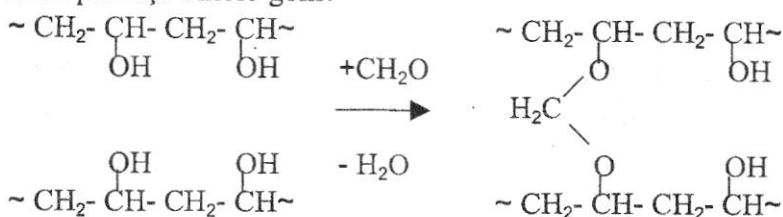
Novolaklar öz-özünə həllolmayan və əriməyən hala keçə bilmirlər, qəleві mühitdə onları aldehidin artığı ilə qızdırdıqda üçölçülü polimere çevrilirlər.



İstehsalatda bu məqsədlə novolaki heksametilentetraaminlə (urotropin) qarışdırırlar. Qızdırma nəticəsində urotropin katalizator rolunu oynayan ammoniyaka və zəncirləri bir-birinə tikən formaldehidə parçalanır:

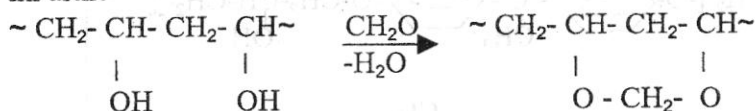


Polivinil spirtinin formaldehidlə qarşılıqlı tə'sirindən də üçölçülü fəza quruluşu əmələ gəlir:



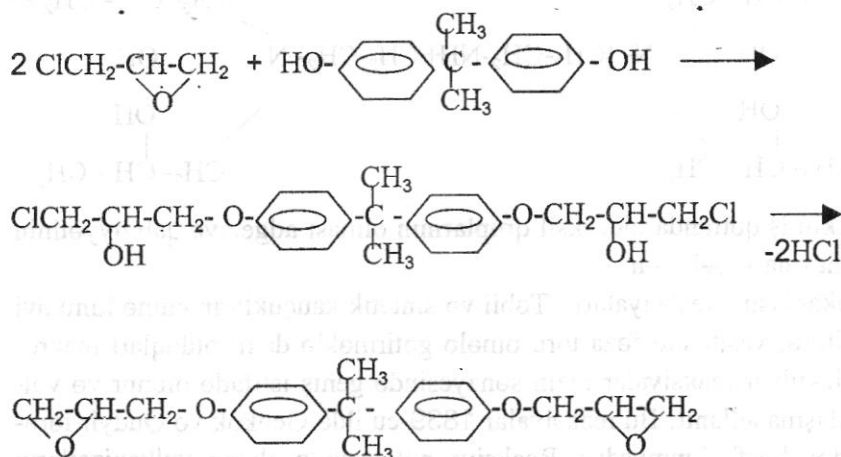
Bərk polimerin qaz halında formaldehidlə qarşılıqlı tə'sirində reaksiya molekullararası gedir. Əgər reaksiya məhlulda aparılrsa molekul daxili

tsiklləşmə gedir və məhlulun qatılığı azaldıqca tsikllik məhsulun çıxımını artır.

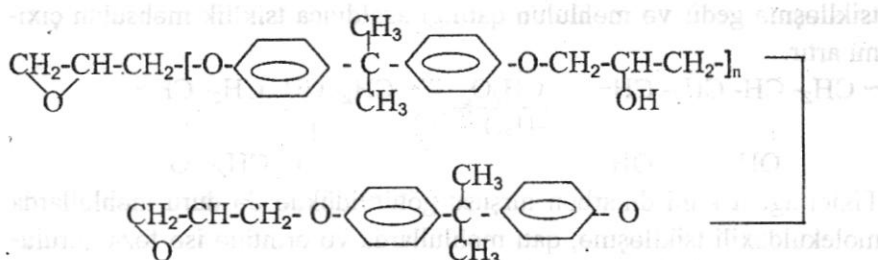


Tikici agent kimi dikarbon turşusu götürüldükdə də duru məhlullarda molekul daxili tsiklləşmə, qatı məhlullarda və ərintidə isə fəza quruluşu əmələ gəlməklə molekullararası tikilmə gedir. Fəza torunun sıxlığı və polimerin şüşələşmə temperaturu artdıqca kiçikmolekullu maddənin polimərə diffuziya sürəti azalır. Eninə rabitələrin yaxınlığında fəza çətinliyi yarandığı üçün funksional qrupların reaksiya qabiliyyəti azalır və onların tam reaksiyaya girmə ehtimalı aşağı düşür. Eninə rabitələr makromolekul boyu "təsadüf qanunu" üzrə paylanır. Epoksid qətranlarının bərkiməsi də yuxarıdakı prinsiplər üzrə gedir.

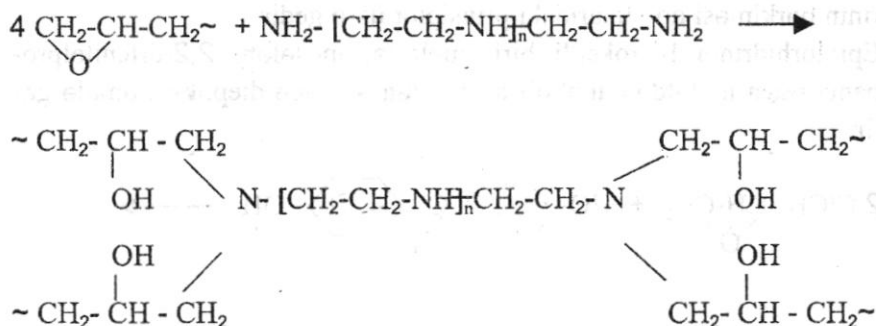
Epixlorhidrinin hidroksilli birləşmələrlə, məsələn, 2,2-difenilolpropanla əşəsi mühitdə qarşılıqlı təsirdən əvvəlcə diepoksid əmələ gəlir:



Son mərhələdə molekul kütləsi 450-4000 olan həll olan qətran alınır:



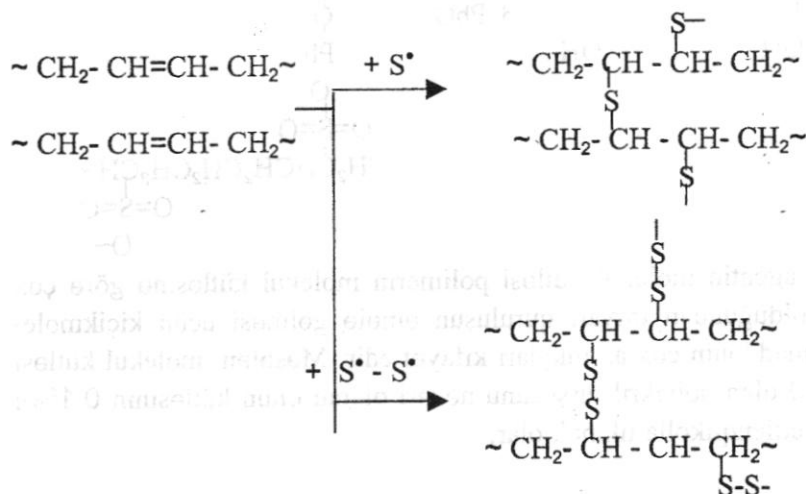
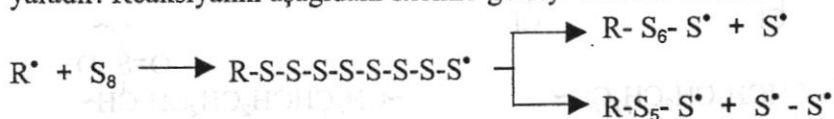
Epoksid qətranlarının bərkiməsi epoksid qrupları ilə reaksiyaya daxil ola bilən iki və daha çox funksionallı maddələrlə (çoxəsaslı turşular, onların anhidridləri, aminlər) qarşılıqlı tə'sirdə baş verir. Ən çox işlədilən bərkidici polietilenpoliaminlə reaksiyanı aşağıdakı sxemlə göstərmək olar:



Bərkimiş qətranda hidroksil qruplarının olması adgeziya qabiliyyətinin artmasına səbəb olur.

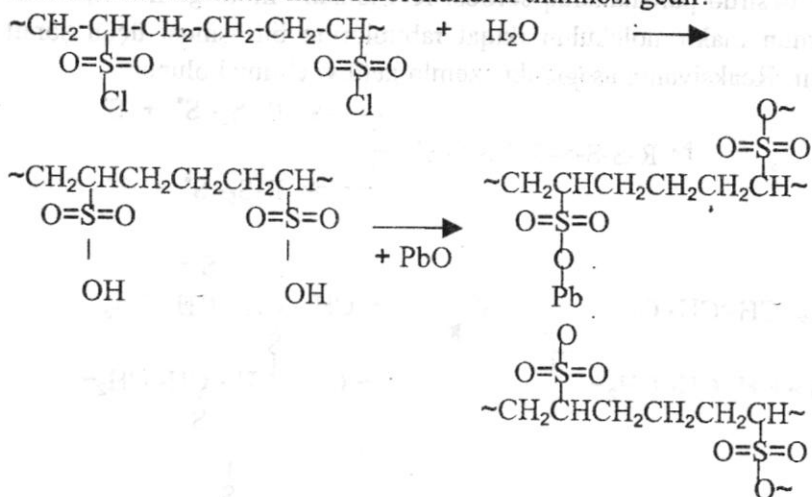
Vulkanlaşma reaksiyaları. Təbii və sintetik kauçukların eninə kimyəvi rabitələr vasitəsilə fəza toru əmələ gətirməklə daxil olduqları makromolekulyar reaksiyalar rezin sənayesində geniş istifadə olunur və vulkanlaşma adlanır. Bu reaksiyalar 1839-cu ildə Genkok və Qudyr tərəfindən kəşf olunmuşdur. Reaksiya nəticəsində alınan vulkanizatların həllolma qabiliyyəti itir, bərkliyi və möhkəmliyi artır, plastiki deformasiya azalır, yüksək elastiki deformasiya və elastiklik modulu artır. Vulkanlaşma prosesi əsasən iki cür aparılır: kükürlü və kükürdsüz.

Kükürdün kauçukla qarşılıqlı tə'sirində xətti makromolekullar sulfid, polisulfid və digər rabitələrlə birləşərək fəza toru əmələ gətirirlər. Rezin qarışığını qızdırdıqda sürətləndirici aktivləşdirici ilə qarşılıqlı tə'sirdə parçalanaraq sərbəst $R^{\bullet}$ radikalı əmələ gətirir ki, bu da kükürdün makromolekulun ikiqat rabitələrinə birləşməsi üçün şərait yaradır. Reaksiyanın aşağıdakı sxemlə getdiyi ehtimal olunur:


$$\sim \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 \sim + \text{S}^{\bullet} \xrightarrow{-\text{H}_2\text{S}} \sim \underset{\text{S}}{\text{CH}} - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 \sim$$


Kükürdsüz vulkanlaşma nitrobirləşmələrin, xinonların, azobirləşmələrin, metal oksidlərinin, və ya xüsusi əlavə edilmiş peroksidlərin iştirakı

kı ilə aparılır. Məsələn, karboksilat və xlorpren kauçukları, xlorulfonlaşmış polietilen bir qayda olaraq metal oksidləri vasitəsilə vulkanlaşdırırlar. Bu məqsədlə maqnezium oksid, qurğuşun-2-oksidi və s. istifadə edilir. Oksidlərin vulkanlaşdırıcı xassəsi kanifol, su və başqa maddələr iştirakilə yüksəlir. Xlorulfonlaşmış polietilenin PbO və H₂O iştirakilə vulkanlaşmasında əvvəlcə xlorulfon qrupunun hidrolizi, sonra isə PbO vasitəsilə makromolekulların tikilməsi gedir:



Tikici agentin molekul kütləsi polimerin molekul kütləsinə görə çox kiçik olduğundan torvari quruluşun əmələ gəlməsi üçün kiçikmolekullu maddənin çox az miqdarı kifayət edir. Məsələn, molekul kütləsi 50 000 olan poliakril turşusunu nəzəri olaraq onun kütləsinin 0,1%-i qədər etilenqlikolla tikmək olar.

4.2.2.3. Polimerləşmə dərəcəsinin azalması ilə gedən reaksiyalar

Polimerləşmə dərəcəsinin və deməli, orta molekul kütləsinin azalması ilə gedən makromolekulyar reaksiyalar bir qayda olaraq əsas

zəncirdə kimyəvi rabitələrin qırılması ilə əlaqədar olur. Müxtəlif maddələrin və amillərin təsiri altında müxtəlif mexanizmlər üzrə baş verən bu reaksiyalar ümumi şəkildə destruksiya reaksiyaları adlanırlar. Destruksiya reaksiyaları nəticəsində makromolekul zənciri daha kiçik qəlpələrə, bəzi hallarda isə monomer molekullarına qədər parçalanır. Monomer molekullarının əmələ gəlməsilə gedən destruksiya reaksiyalarına depolimerləşmə reaksiyaları da deyilir. Makromolekulun parçalanma xüsusiyyətləri və alınan məhsulların xarakterinə görə destruksiya reaksiyaları iki mexanizm üzrə gedə bilər:

1. Makromolekul zəncirinin istənilən yerində C-C rabitəsinin qırılması: belə parçalanma ehtimal xarakterlidir və "təsadüf qanunu" üzrə destruksiya" adlanır. Bu halda makromolekula ixtiyari uzunluqda iki və daha çox hissəyə parçalanır və orta molekul kütləsi kəskin azalır. "Təsadüf qanunu" üzrə baş verən destruksiyada əmələ gələn hissələrin orta polimerləşmə dərəcəsi $\bar{x}_t$ başlanğıc polimerin orta polimerləşmə dərəcəsindən ($\bar{x}_0$) və τ zaman müddətində hər makromolekulda qırılan rabitələrin orta sayından (s) asılıdır: .

$$\bar{x}_t = \bar{x}_0 / (s+1)$$

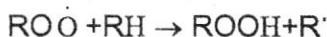
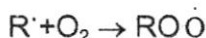
2. Makromolekul zəncirinin uclarındakı qruplarda olan rabitələrin qırılması ilə gedən "uc qrupları qanunu" üzrə destruksiya. Bu halda zəncirin uclarından monomer molekullarının ardıcıl şəkildə ayrılması, yəni depolimerləşmə baş verir. "Uc qrupları qanunu" üzrə destruksiyada orta polimerləşmə dərəcəsi və polimerin xassələri kəskin dəyişmir.

Polimerlərin destruksiyası müxtəlif kimyəvi maddələrin təsiri və eləcə də müxtəlif fiziki təsirlər altında baş verir. Bununla əlaqədar olaraq polimerlərin destruksiyası iki yerə bölünür: kimyəvi destruksiya və fiziki destruksiya.

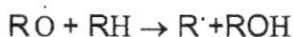
Kimyəvi destruksiya. Kimyəvi destruksiya əksər hallarda heterozəncirli polimer üçün xarakter olub, müxtəlif kimyəvi birləşmələrin - su, turşular, spirtlər, aminlər, oksigen, ozon, amonyak və s. - təsiri altında baş verir. Karbonzəncirli doymuş polimerlər kimyəvi destruksiyaya çox az hallarda, həm də sərt şəraitdə məruz qalırlar.

yan zəncirlərində kimyəvi birləşmələrin tə'sirinə meyilli olan qruplar saxlayan karbonzəncirli polimerlərin destruksiyası asan gedir. Su, turşu, spirt tə'sirilə gedən kimyəvi destruksiyaları polikondesləşmə reaksiyaları ilə əlaqədar nəzərdən keçirilmişdir. Burada yalnız oksigenin tə'sirilə gedən oksidləşdirici destruksiya haqqında danışılacaqdır. Oksidləşdirici destruksiya zəncirvari proses olub, polimerlərin istismarı zamanı bilavasitə hava oksigeninin iştirakilə baş verir. Bütün zəncirvari reaksiyalar kimi oksidləşdirici destruksiya da ən azı üç elementar mərhələdən (aktiv mərkəzin yaranması, zəncirin uzanması və zəncirin qırılması) ibarət olur. Ümumi şəkildə oksidləşdirici destruksiyanın sxemi aşağıdakı ardıcılıqla verilə bilər:

1) Polimer peroksid və ya hidroperoksidlərinin alınması və onların parçalanaraq aktiv radikallar əmələ gətirməsi:

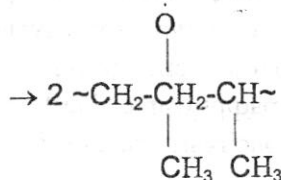
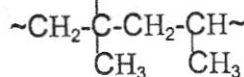
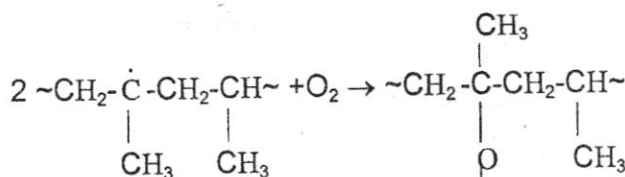
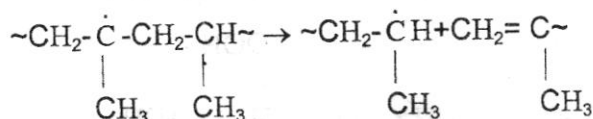
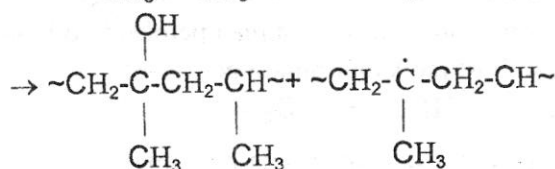
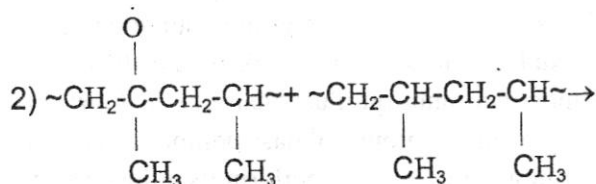
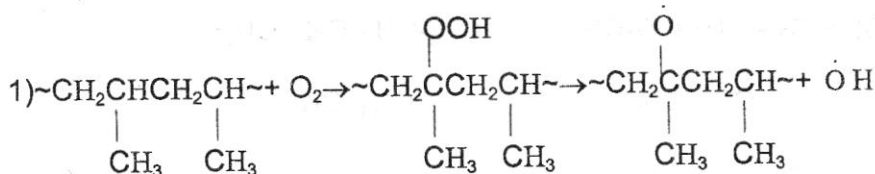


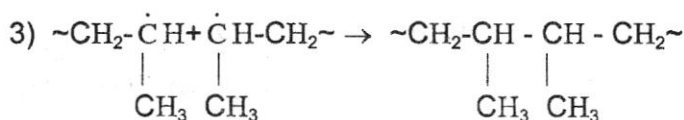
2) Sərbəst elektronun polimer makromolekuluna ötürülməsi və makromolekul zəncirinin parçalanması ilə yeni radikalın yaranması:



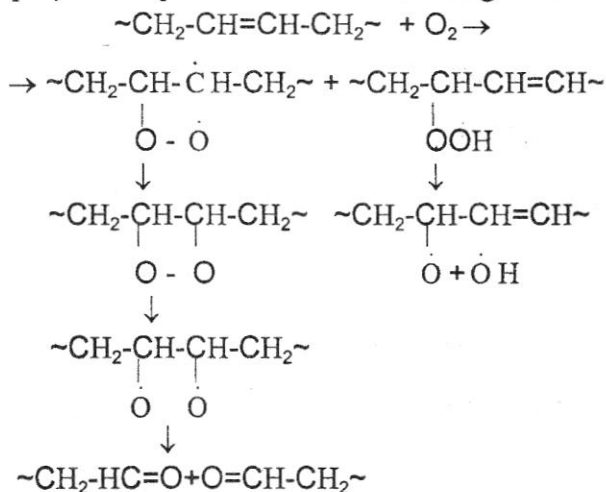
3) Müxtəlif makromolekulların rekombinasiyası yaxud disproporsionallaşması.

Oksidləşdirici destruksiyaya misal olaraq polipropilenin destruksiyasını göstərmək olar:



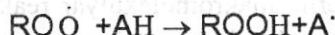


Oksidləşdirici destruksiyanın sür'əti oksigenin polimerə diffuziyası və polimerin onunla qarşılıqlı tə'siri reaksiyasının sür'ətindən asılıdır. Polimer ərintidə yaxud məhlulda olduqda oksigenin diffuziyası artır. Polimerin oksidləşməsi isə onun quruluşundan çox asılıdır; məsələn, makromolekulda doymamış rabitənin olması polimerin oksigenlə kimyəvi qarşılıqlı tə'sirini artırır. Belə polimerlərin oksidləşməsi zamanı oksigenin ikiqat rabitəyə birləşməsi ilə alınan peroksid və hidroperoksidlər parçalanaraq sərbəst radikallar əmələ gətirirlər:

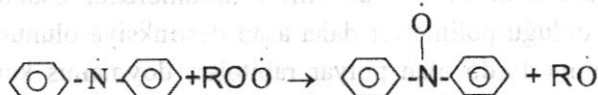


Oksidləşdirici destruksiya polimerlərin fiziki-mexaniki xassələrini aşağı saldığından, onların istismar keyfiyyətini pisləşdirdiyindən bu prosesin qarşısını almaq, yə'ni polimerlərin oksidləşməyə qarşı davamlılığını artırmaq son dərəcə vacib problemlərdəndir. Polimerlərin oksidləşdirici destruksiyaya qarşı davamlılığını artırmaq prinsip e'tibarilə zəncirvari prosesin qarşısını almaq deməkdir. Zəncirvari prosesin ingibi-

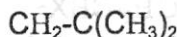
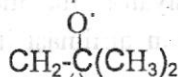
torları e  madd   r olmalıdır ki, onlar aktiv radikallarla qarşılıqlı t -sird  zənciri davam etdirə bilməyən qeyri-aktiv radikallar  m   g -tirs n:



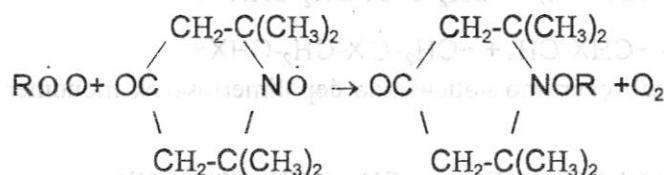
Oksidl   dirici destruksiyanın inhibitorları antioksidantlar yaxud stabilizatorlar adlanırlar. Antioksidant kimi fenollardan, aromatik aminlər-dən, sulfidl rd n, merkaptanlardan istifadə olunur. Məsələn, difenil-aminin antioksidant kimi təsiri davamlı qeyri-aktiv sərbəst radikal-ların  m   gəlməsinə əsaslanır:



Son vaxtlar antioksidant kimi davamlı sərbəst radikalların  z-lərindən istifadə edilir r. Belə sərbəst radikallardan difenilazot oksidi, triasetonazot oksidi



radikallarını misal göstərmək olar. Belə radikallar oksidləşmə nəticə-sində alınan radikallarla hidroperoksidlər  m   gəlmədən qarşılıqlı təsirdə olur və beləliklə də zəncirvari prosesin qarşısı alınır:

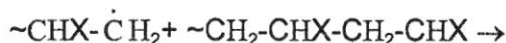


Fiziki destruksiya. Yüksəkmolekullu birləşmələrin fiziki təsirlər (istilik, işıq, radiasiya, mexaniki qüvvə) altında baş verən destruksiya prosesləri də aralıq məhsullar kimi sərbəst radikalların əmələ gəldiyi zəncir xarakterli makromolekulyar reaksiyalardır. Lakin destruksiyaedici təsirin xarakterindən asılı olaraq zəncirvari reaksiyanın bəzi fərqləndirici xüsusiyyətləri ola bilər. Ona görə də fiziki təsirlər altında baş verən destruksiya proseslərinin müxtəlif növlərini ayrılıqda nəzərdən keçirmək lazımdır.

Termiki destruksiya. İstiliyin təsiri ilə baş verən bu tip destruksiya reaksiyalarında makromolekul zəncirində olan rabitələr həm "təsadüf qanunu", həm də "uc qrupları qanunu" üzrə qırıla bilərlər. Termiki parçalanmanın sürəti və qırılmanın xarakteri polimerin kimyəvi quruluşundan çox asılıdır. Makromolekul zəncirində "zəif" rabitələrin olduğu polimerlər daha asan destruksiya olunurlar. Heterozəncirli polimerlərdə olan polyar rabitələr, doymamış karbonzəncirli polimerlərdə ikiqat rabitəyə görə α -vəziyyətdə olan karbon-karbon rabitələri asan qırılan "zəif" rabitələrdir. Makromolekulunda dördlü karbon atomunun olduğu polimerlər əsasən "uc qrupları qanunu" üzrə destruksiyaya uğrayırlar. Termiki destruksiyanın ilk mərhələsində makromolekulda olan gərgin və zəif rabitənin qırılması ilə makroradikallar əmələ gəlir:



Sonra, alınan radikallar polimerin quruluşundan asılı olaraq neytral makromolekula ilə qarşılıqlı təsirdə ondan hidrogen qoparır (makromolekula görə ötürülmə)



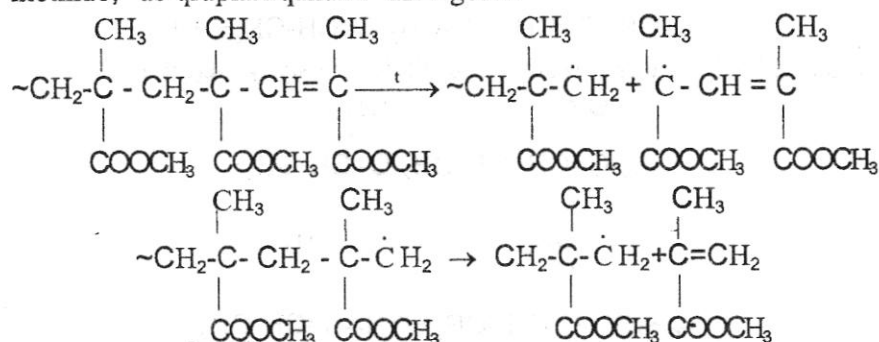
yaxud molekul daxili çevrilmə nəticəsində depolimerləşərək monomer ayırır:



Əgər makromolekula vasitəsilə ötürülmə az ehtimaldırsa onda depolimerləşmə baş verir. Məsələn, politetrafluoretilendə C-F rabitələrinin möhkəm olması nəticəsində ötürülmə az ehtimaldır və termiki parçalanma yalnız monomerin ayrılması ilə gedir:



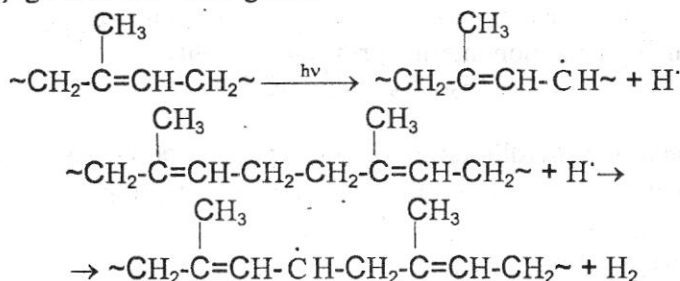
Əsas zəncirində dördlü karbon atomu saxlayan polimetilmetakrilat və poli- α -metilstirolun da termiki destruksiyası depolimerləşmə istiqamətində, "uc qrupları qanunu" üzrə gedir:



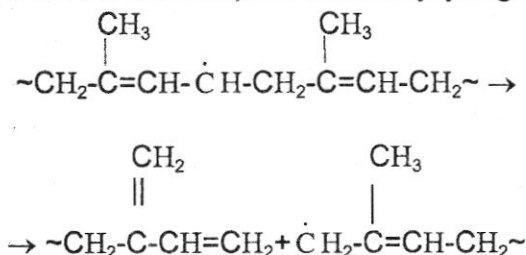
Bu polimerlər 90-100% monomerin alınması ilə destruksiya olurlar. Termiki destruksiyada zəncirin qırılması radikalların rekombinasiyası və ya disproporsionallaşması nəticəsində baş verir. Polimerlərin istismarı prosesində onların termiki destruksiyası hava oksigeni iştirakilə əlaqədar olur və bu halda destruksiya termooksidləşdirici destruksiya adlanır. Oksigenin iştirakı termiki destruksiyanı xeyli sürətləndirir. Termiki və termooksidləşdirici destruksiyanın qarşısının alınması üsulları oksidləşdirici destruksiyada olduğu kimidir.

Fotodestruksiya. Fotodestruksiya makromolekulunda qısa dalğa uzunluqlu (400 nm-dən az) işıq şüalarını uda bilən qruplar saxlayan polimerlər üçün xarakterikdir. Destruksiyanın gedişi zəncirin quruluşu və yan zəncirdə olan xromofor qrupların təbiətindən asılıdır. C-C və təcrid olunmuş C=C rabitələri 190 nm-dən uzun dalğalı şüaları udmur. Ona görə də ultrabənövşəyi şüalar tə'sirilə karbon-zəncirli polimerlərin yan qrupları (çox vaxt hidrogen atomu) ayrılır və makro-radikallar əmələ gəlir. Sonra belə radikalların parçalanması baş verir.

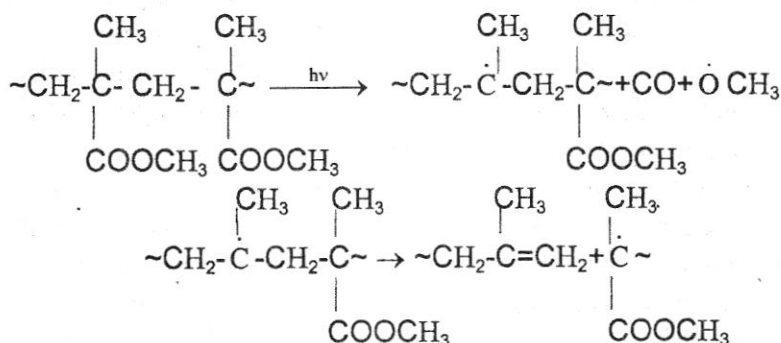
Məsələn, poliizoprenin ultrabənövşəyi şüalanma təsirilə fotodestruksiya aşağıdakı sxem üzrə gedir:



Alınan allil tipli radikal izomerləşərək destruksiyaya uğrayır:



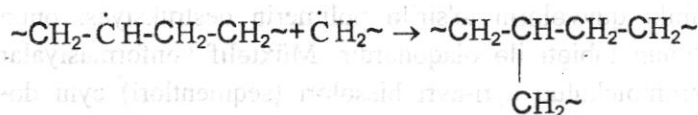
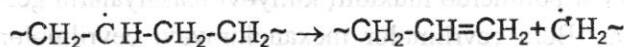
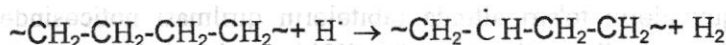
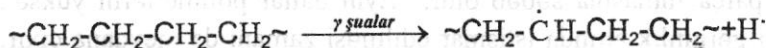
Polimetilmetakrilatda xromofor qrup mürəkkəb efir qrupudur və buna görə də onun fotodestruksiya bu qrupun ayrılması ilə əlaqədar olur:



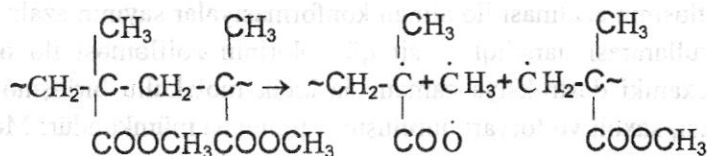
Polimerlərin fotodestruksiyaya davamlığını artırmaq üçün onlara işıq şüasını asanlıqla udaraq onu zəiflədən maddələr əlavə edirlər. Belə

maddələr kimi benzofenon və onun törəmələri, qalay-üzvi birləşmələr və s. istifadə olunur.

Radiasiya tə'sirilə destruksiya. İonlaşdırıcı şüaların (rentgen şüaları, γ -şüalar, sür'ətləndirilmiş elektronlar və s.) tə'sirilə polimerlərin destrüksiyası əsas zəncirin qırılması, əvəzedicilərin qopub ayrılması ilə gedir və polimerdə baş verən quruluş və kimyəvi dəyişikliklərin xarakteri polimerin tipindən, ionlaşdırıcı şüanın təbiətindən və intensivliyindən asılı olur. Termiki destruksiyadan fərqli olaraq polimerin radiolizi depolimerləşməyə səbəb olmur. Şüalandırıldıqda polimer makromolekulu ionlaşır və həyəcanlanır. Həyəcanlanmış makromolekula radikallara parçalanaraq destruksiyaya uğrayır. Məsələn, polietilenin radiasiya tə'sirilə destrüksiyası aşağıdakı kimi gedir:



Göründüyü kimi, destruksiya həm də xətti polimerdən şaxəli və fəza quruluşlu polimerin əmələ gəlməsilə müşayiət olunur. Makromolekulunda dördlü karbon atomu olan polimerlərin radiasiya tə'sirilə destrüksiyası daha sür'ətlə gedir. Belə polimerlər şüalandırıldıqda dördlü karbon atomları yanında olan rabitələrin bir neçəsi eyni zamanda qırıla bilər:



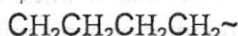
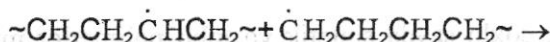
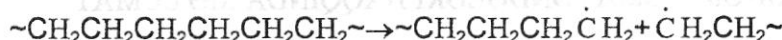
Radiasiya tə'sir ilə destruksiya qırılan rabitələrin sayı şüalanma dozası ilə düz mütenasib olub, şüanın intensivliyindən asılı deyildir. Radioliz zamanı polimerin orta ədədi molekul kütləsi aşağıdakı qanun üzrə azalır:

$$\frac{1}{\overline{M}_n} = \frac{1}{(\overline{M}_n)_0} + 1,04 \cdot 10^{-6} \cdot r \cdot G_g$$

$(\overline{M}_n)_0$ və $\overline{M}_n$ polimerin şüalanmaya qədər və ondan sonra orta ədədi molekul kütləsi, r -şüalanma dozası, G_g - 100 eV şüa enerjisi udulduqda baş verən qırılma aktlarının sayıdır (radiasiya-kimyəvi çıxım).

Mexaniki destruksiya. Polimerlərin mexaniki üsullarla c'malı proseslərində (valslama, xırdalama, presləmə, kalandrlama və s.) onlarda böyük daxili gərginlik yaranır ki, bu da makromolekulların parçalanmasına səbəb olur. Eyni hallar polimerlərin yüksək mexaniki gərginlik altında istismar edilməsi zamanı da meydana çıxır. Mexaniki qüvvələrin tə'siri altında rabitələrin qırılması nəticəsində yaranan makroradikallar polimerdə müxtəlif kimyəvi reaksiyaların getməsinə səbəb olurlar. Belə çevrilmələr mexanokimyəvi çevrilmələr adlanır. Mexaniki qüvvələrin tə'sir ilə polimerin destruksiyası onun makromolekulunun təbiəti ilə əlaqədardır. Müxtəlif konformasiyalar ala bilən makromolekulun ayrı-ayrı hissələri (seqlərləri) eyni dərəcədə mexaniki tə'sirə məruz qalmır. Makromolekulun daha böyük gərginlik düşən hissələrində kimyəvi rabitələr qırılır və destruksiya baş verir. Termiki və radiasiya tə'sir ilə destruksiya fərqli olaraq mexaniki destruksiya yan zəncirdə olan atom və qruplar, eləcə də uc zvenolar qopub ayrılırlar, destruksiya yalnız əsas zəncirdə olan rabitələrin qırılması ilə əlaqədar olur. Mexaniki destruksiya molekul kütləsi tədricən azalır və molekul kütlənin müəyyən qiymətində destruksiya kəskin yavaşlayır yaxud tam dayanır. Bu xüsusiyyət molekul kütləsinin azalması ilə alınan konformasiyalar sayının azalması və molekullararası qarşılıqlı tə'sir qüvvələrinin zəifləməsi ilə əlaqədardır. Mexaniki destruksiya zamanı da kiçik molekulcu birləşmələrin ayrılması, şəxəli və torvari quruluşun yaranması mümkündür. Məsələn, po-

lietilenin mexaniki destruksiyasında xətti makromolekullar şaxələninir, tikilir:



Polimerlərin mexaniki destruksiyasının qarşısını almaq üçün sərbəst radikalların əmələ gəlməsinə mane olan ümumi üsullardan istifadə edilir.

5- ci fəsil. SİNTETİK VƏ TƏBİİ POLİMERLƏRİN MÜHÜM NÜMAYƏNDƏLƏRİ HAQQINDA MƏ'LUMAT

Hazırda çoxlu sayda sintetik və təbii polimerlər müxtəlif məqsədlər üçün geniş miqyasda istifadə olunurlar. Bu bölmədə sənaye miqyasında istehsal olunan sintetik polimerlərin, habelə təbiətdə geniş yayılmış təbii polimerlərin ən mühüm nümayəndələri nəzərdən keçiriləcək, onların istehsalı və əsas tətbiq sahələri haqqında mə'lumat veriləcəkdir. Mühüm sənaye əhəmiyyətli polimerləri yüksəkmolekullu birləşmələrin daha ümumi qrupları olan karbonzəncirli və heterozəncirli polimerlər kimi qruplaşdırmaqla nəzərdən keçirəcəyik. Canlı orqanizmlərin həyatı proseslərində iştirak edən bioloji polimerlər ayrıca qrup halında verilir.

5.1. Karbonzəncirli polimerlər

Yüksəkmolekullu birləşmələr kimyasının əsas anlayışlarını nəzərdən keçirərkən deyilmişdi ki, karbonzəncirli polimerlərin makromolekul zəncirləri karbon atomlarından düzəlik və bir qayda olaraq, bu tip polimerlər zəncirvari polimerləşmə reaksiyası nəticəsində əmələ gəlirlər. Buraya əsasən, molekulunda bir və ya bir neçə ikiqat rabitə saxlayan monomerlərin polimerləri daxildir. Sənaye miqyasında istehsal olunan və geniş praktiki əhəmiyyət kəsb edən karbonzəncirli polimerlər əsasən, etilen, izobutilen, stiro, vinilhalogenidlər, vinilasetat, akril və metakril turşularının efirləri, akrilnitril, butadiyen və izopren əsasında alınan homo və birləşmiş polimerlərdir.

Polietilen. Polietilen etilenin yüksək təzyiq altında radikal, aşağı yaxud atmosfer təzyiqində ion polimerləşmə reaksiyası ilə alınır. Yüksək təzyiqdə (100-400 MPa) etilen 200-300°C-də inisiator kimi oksigenin iştirakı ilə polimerləşdirilir. Alınan polietilen yüksək təzyiqli polietilen (YTP) adlanır və onun molekul kütləsi 80.000-500.000,

sıxlığı isə $916-935 \text{ kq/m}^3$ -dir. YTP ötürülmə reaksiyaları nəticəsində alınan şaxəli quruluşlu makromolekullara malik olur. Buna görə də onun ərimə temperaturu nisbətən aşağı ($105-108^\circ$), kristallıq dərəcəsi (55%) azdır. İon polimerləşmə üsulu ilə polietilenin alınması alçaq təzyiqdə Sr_2O_3 və ya alümosilikat üzərinə çökdürülmüş Cr_2O_3 iştirakilə (Filips üsulu) yaxud $\text{Al}(\text{C}_2\text{N}_5)_3\text{-TiCl}_4$ kompleks katalizatoru iştirakilə atmosfer təzyiqində (Siqler üsulu) aparılır. Metal oksidləri üzərində etilen $3-6 \text{ MPa}$ təzyiqdə $125-150^\circ\text{C}$ -də polimerləşdirilir və alınan polietilen orta təzyiqli polietilen (OTP) adlanır. OTP-in sıxlığı $950-970 \text{ kq/m}^3$, ərimə temperaturu $127-130^\circ\text{C}$, kristallıq dərəcəsi 90% -dir. Kompleks katalizatorlar iştirakilə polimerləşmə $0,1-0,5 \text{ MPa}$ təzyiqdə 80°C -yə qədər temperaturda üzvi həlledicilərdə aparılır. Bu yolla alınan polietilen alçaq təzyiqli polietilendir (ATP). ATP-in sıxlığı $940-950 \text{ kq/m}^3$, ərimə temperaturu $120-125^\circ\text{C}$, kristallıq dərəcəsi 85% -dir. Orta və alçaq təzyiqli polietilenin molekul kütləsi $30000-1000000$ həddində dəyişir. YTP yumşaq və elastiki, OTP və ATP isə sərt materiallardır. Polietilenin hər üç növü saxtaya qarşı yüksək davamlığı ilə fərqlənir və -70°C -dək temperaturda istifadə oluna birlirlər. "Marleks - 50" markalı OTP (ABŞ) öz xassələrini -120°C -dən aşağı temperaturlarda saxlayır. Polietilen turşulara, qələvilərə və üzvi həlledicilərə qarşı davamlıdır, soyuqda üzvi həlledicilərdə həll olmur, yalnız onlardan bə'zilərində şişir. $70-80^\circ\text{C}$ -də polietilen benzolda, toluolda, ksilolda, xlorbenzolda və CCl_4 -də həll olur. Polietilendən təzyiq altında tökmə, ekstruziya və üfürmə üsulları ilə e'mal etməklə korroziyaya qarşı davamlı borular, izolyasiya örtükləri, plyonkalar, müxtəlif məişət mə'mulatları, elektrik və radio-televiziya kabelləri və s. hazırlanır.

Poliizobutilen. İzobutilenin BF_3 , AlCl_3 , TiCl_4 və s. Katalizatorlar iştirakilə $-80-100^\circ\text{C}$ -də kation polimerləşməsi yolu ilə alınır:



Reaksiya çox sür'ətlə, bə'zən ani olaraq gedir. Ona görə də polimerləşməni həlledici (heksan) mühitində aparırlar. Bu şəraitdə alınan poliizobutilenin orta molekul kütləsi $20000-400000$, sıxlığı isə $910-930$

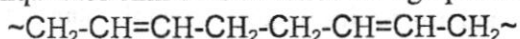
kg/sm^3 -dir. Texniki cəhətdən molekul kütləsi 100000-400000 olan poliizobutilen daha çox əhəmiyyətlidir. Bu, yumşaq, kauçuka oxşar material olub, elastiki xassələrini - 55°C -də saxlayır. Otaq temperaturunda qələvilərin, turşuların, halogenlərin təsirinə qarşı davamlıdır. Qeyri-polyar polimer kimi poliizobutilenin dielektrik xassələri çox yüksəkdir. Poliizobutilen aromatik karbohidrogenlərdə, karbon-sulfidə, xlorlaşdırılmış karbohidrogenlərdə yaxşı həll olur. Onun mehlulları yapışqan və yapışdırıcı lentlər istehsalı üçün istifadə olunur. Poliizobutiləndən metal boruları, dəmir yolu sisternlərini, reaktorları korroziyadan qorumaq üçün örtük kimi istifadə edilir. Ondan həmçinin ekstruziya yolu ilə borular, örtüklər, lentlər və s. hazırlanır.

İzobutilenin (97-98%) izoprenlə (2-3%) birləşən polimerləşməsindən butilkauçuk alınır. Butilkauçuk kimyəvi davamlığı, aşağı qaz keçiriciliyi ilə fərqlənir və ondan avtomobil şinləri, rezin qayıqlar, yapışqanlar hazırlanmasında istifadə edilir.

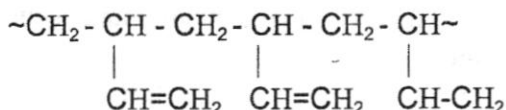
Polistirol. Stiroulun inisiatorlar iştirakı ilə blokda, emulsiyada, suspensiyada radikal polimerləşməsi yolu ilə alınır. Texniki polistirolun kütləsi 70.000-200.000 həddində olur. Polistirol rəngsiz, bərk, şüşəyəoxşar maddə olub, sıxlığı $1050-1070 \text{ kg}/\text{m}^3$, şüşələşmə temperaturu 80°C -dir. $80-150^{\circ}\text{C}$ -də kauçuka oxşar hala keçir və $250-300^{\circ}\text{C}$ -də parçalanaraq stiro l və başqa məhsullar əmələ gətirir. Polistirol suya, turşulara (o cümlədən, flüorid turşusuna), qələvilərə qarşı çox davamlıdır, aromatik karbohidrogenlərdə və mürəkkəb efirlərdə həll olur. Dipol momenti, dielektrik nüfuzluğu və dielektrik itkisi bucağı tangensinin çox aşağı olması nəticəsində polistirol geniş miqyasda radio və televiziya qurğularında, eləcə də yüksək tezlikli texnikanın başqa sahələrində istifadə olunur. Yuxarı temperaturlarda böyük axıcılığa malik olan polistirol, əsasən, təzyiq altında tökmə üsulu ilə e'mal edilir. Bir çox hallarda, həmçinin, presləmə, ekstruziya, üfürmə e'mal üsullarından da istifadə olunur. Polistirol dan olan blok və lövhələrin mexaniki e'malından linzalar və elektrotexniki mə'mulatl ar hazırlanmasında istifadə edilir. Polistirol lifləri şəffaf olduqlarına görə lif optikasında işığın və təsvirin verilməsi üçün tətbiq olunur. Səna-

yedə zərbəyə davamlı polistirol geniş tətbiq sahələri tapmışdır. Şaxəli makromolekulları olan bu tip polistirol, stiolun 5-20% kauçukla birgə polimerləşməsindən alınır. İzotaktik polistirol daha yüksək fiziki - mexaniki xassələri ilə fərqlənir. Onun sıxlığı 1100 kq/m^3 , termiki davamlığı adi polistiroidən 3 dəfə yüksəkdir.

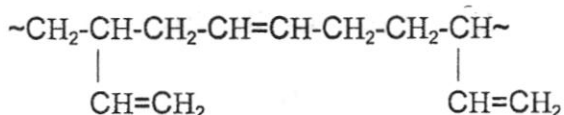
Polibutadien. Polibutadien uzun müddət butadienin natrium iştirakilə blokda polimerləşməsi yolu alınır. Hazırda onu peroksid yaxud diazobirləşmələr iştirakilə emulsiyada radikal polimerləşmə üsulu ilə alırlar. Radikal polimerləşmə zamanı həm 1,4-birləşmə məhsulu olan və ikiqat rabitenin əsas zəncirdə olduğu polimer



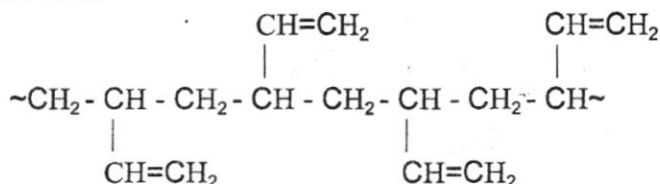
həm də 1,2-birləşmə məhsulu olan və yan zəncirdə ikiqat rabitə saxlayan polimer alınır:



Müəyyən edilmişdir ki, radikal polimerləşmə üsulu ilə alınan polibutadien makromolekullarında hər iki tip birləşmə məhsulu olan zvenolar əmələ gəlir:



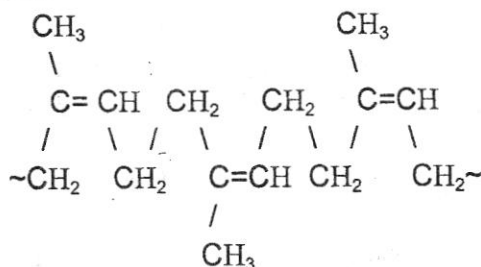
Reaksiyanın aparılma şəraitindən asılı olaraq 1,2-birləşmə zvenolarının mindarı 49-80% təşkil edir. Kompleks katalizatorlar iştirakilə polimerləşmə zamanı yalnız 1,2-birləşmə məhsulu olan sindiotaktik polibutadien alınır:



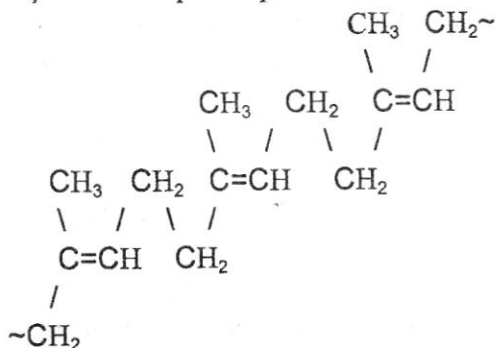
Texniki məqsədlər üçün alınan polibutadienin orta molekul kütləsi 80.000-450.000 həddində olub sıxlığı $890-920 \text{ kq/m}^3$ -dir. Benzolda

və onun halogenli birləşmələrində, alkilhalogenidlərdə həll olur. Polibutadien sənaye miqyasında ilk dəfə olaraq C.V.Lebedev tərəfindən işlənmiş üsulla alınmışdır. Polibutadiendən avtomobil şinləri və müxtəlif rezin mə'mulatları, habelə ebonit alınır. Butadienin bir çox monomerlə birgə polimerləşməsi yolu ilə mühüm sənaye məhsulları olan müxtəlif sintetik kauçuklar istehsal olunur. Butadienin 20-30% stirolla yaxud α -metilstirolla emulsiyada birgə polimerləşməsindən butadien-stirol kauçukları alınır. Fiziki-mexaniki xassələrinə görə polibutadiendən üstün olan bu kauçuklardan müxtəlif rezin mə'mulatları hazırlanır. Tərkibində 18-40% akrilnitril olan butadien-akrilnitril (nitril) kauçukları benzin və yağların tə'sirinə qarşı davamlı olan rezin mə'mulatlارının hazırlanması üçün istifadə olunurlar.

Poliizopren. Təbii kauçuk və quttaperçanın tərkibini təşkil edir. Rentgenoqrafik və kimyəvi yollarla sübut olunmuşdur ki, təbii kauçuk sis-poliizoprendən

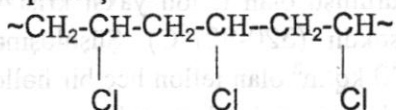


quttaperça isə trans-poliizoprendən ibarətdir:



Təbii kauçuk molekul kütləsi 200.000-400.000, sıxlığı 900 kq/m³ və şüşələşmə temperaturu - 73°C olan elastik maddədir. Benzində, karbon-sulfidə, xlorlaşmış karbohidrogenlərdə həll olur. Qut-taperça molekul kütləsi 23.000, sıxlığı 945-955 kq/m³ olan rəngli, bərk polimerdir. Qızdırıldıqda benzində həll olur, lakin soyudulduqda məhluldan ayrılır. Sintetik poliizopren izoprenin peroksid və diazobirləşmələr iştirakilə emulsiyada polimerləşməsi yolu ilə alınır. O, öz xassələrinə görə təbii kauçukdan kəskin fərqlənir və aşağı fiziki-mexaniki göstəricilərə malikdir. Bu, sintetik poliizopren makromolekullarının qeyri-müntəzəm quruluşu ilə əlaqədardır. Son zamanlar molekul kütləsi 2 milyona çatan və xassələrinə görə təbii kauçuka yaxın olan sis-1,4-poliizopren sintez edilmişdir.

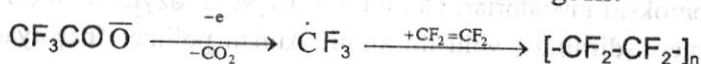
Polivinil xlorid. Polivinilxlorid (PVX) hazırda istehsal həcminə və tətbiq sahələrinə görə geniş yayılmış sintetik polimerlər sırasına daxildir. Ondan sün'i dəri, örtük və kabel-izolyasiya materialları, liflər və s. istehsal olunur. PVX əsasən, vinilxloridin emulsiyada və suspenziyada peroksid inisiatorları iştirakilə 4-12 MPa təzyiqdə və 30-70°C-də polimerləşdirilməsi yolu ilə alınır. Alınan polimer "baş-ayaq" birləşməyə uyğun quruluşa malik olur:



Narın toz halında olan PVX-in sıxlığı 1350-1460 kq/m³, şüşələşmə temperaturu 87-95°C-dir. Onun molekul kütləsi çox geniş həddə (10.000-150.000) dəyişə bilər. Nisbətən aşağı molekul kütləli PVX asetonada, mürəkkəb efirlərdə, xlorlaşmış karbohidrogenlərdə həll olur. Daha yüksək molekul kütləli PVX isə tsikloheksanda, dimetilformamidə, tetrahidrofuranda, dioksanda yaxşı həll olur. PVX makromolekulunda mütəhərrik xlor atomlarının olması onun termiki davamlılığını xeyli azaldır. 130-150°C-də PVX dehidrohalogenləşərək destruksiyaya uğrayır. Bu, PVX-in e'malını və ondan müxtəlif materialların hazırlanması texnologiyasını xeyli mürəkkəbləşdirir. Bu qüsuru aradan qaldırmaq üçün polimere stabilizatorlar (qurğuşun, kalsium duzları,

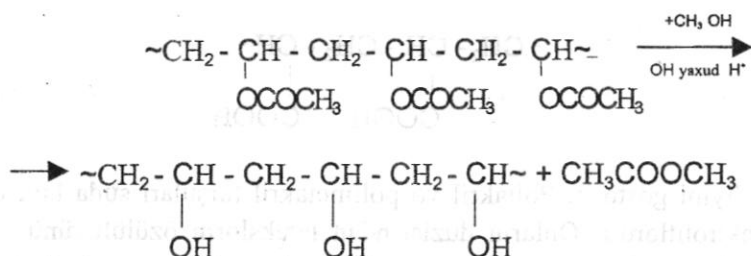
aminlər, qalay üzvi birləşmələr və s.) əlavə edirlər. Bir çox hallarda PVX-in aşağı temperaturalarda e'mal olunmasını asanlaşdırmaq üçün ona plastifikatorlar əlavə olunur. Plastifikatorlar kimi dibutilftalat, dioktilftalat, trikrezilfosfat və s. istifadə olunur. PVX-in termiki davamlığını artırmaq üçün onun makromolekuluna başqa monomer zvenolarının daxil edilməsi, yə'ni vinilxloridin uyğun monomerlərlə birgə polimerləşməsi üsulundan istifadə edilir. Məsələn, vinilxloridin vinilasetat, sadə vinil efirləri, vinildenxlorid, akrilatlar, malein anhidridi və başqa monomerlərlə birgə polimerləşməsindən termiki davamlığı yüksək, yaxşı həll olan polimerlər alınır.

Politetrafluoretilen. Politetrafluoretilen, yaxud teflon, yaxud ftorplast - 4 $[-CF_2-CF_2-]_n$, tetrafluoretilenin 40-100 MPa təzyiqdə, 70-80°C-də peroksid inisiatorları iştirakilə emulsiyada polimerləşməsi yolu ilə alınır. Son zamanlar elektrokimyəvi həyəcanlanma üsulundan istifadə etməklə polimerləşmənin adi təzyiqdə və aşağı temperaturda (0°C) aparılma imkanı müəyyən edilmişdir. CF_3COOH mühitində aparılan polimerləşmə aşağıdakı ümumi sxem üzrə gedir:



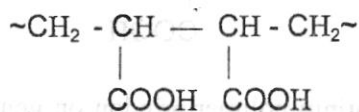
Simmetrik xətti quruluşu olan teflon yaxşı kristallaşır və onun ərimə temperaturu yüksəkdir (320-327°C). Şüşələşmə temperaturu 126°C, sıxlığı 2100-2300 kq/m³ olan teflon heç bir həlledicidə olmur, nitrat, sulfat, xlorid turşularının, qələvilərin tə'sirinə qarşı çox davamlıdır. Politetrafluoretilenin xassələri - 100° ilə 250°C həddində praktiki olaraq dəyişmir. Termiki və kimyəvm davamlığı görə politetrafluoretilen mövcud polimerlərin hamısından yüksəkdə dayanır. Teflon elektro- və radio-texniki mə'mulatlarda, kimyəvi davamlı boruların, nasosların, ventillərin hazırlanması üçün istifadə edilir. Yeyilməyə qarşı davamlı olması və aşağı sürtünmə əmsali teflondan sərt şəraitdə işləyən və yağlanma tələb etməyən diyircəklər hazırlanmasına imkan vermişdir.

Polivinil spirti. Polivinil spirti (PVS) polivinilasetatın turşu və ya qələvi iştirakilə metil spirtində yenidən efirləşməsi yolu ilə alınır:

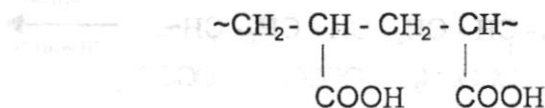


Polivinilasetatın metil spirtindəki məhluluna 0,5%-li qələvi yaxud mineral turşu (H_2SO_4 , HCl) əlavə edib $30-50^\circ\text{C}$ qızdırırlar. Təxminən 60% hidrosil qrupları yarandıqda PVS məhluldan çökməyə başlayır. Sabunlaşma dərəcəsindən asılı olaraq, texniki PVS-də asetil qruplarının qalıq miqdarı 1-15 mol. faiz həddində olur. Texniki PVS şüələşmə temperaturu $80-85^\circ\text{C}$, sıxlığı $1290-1320 \text{ kq/m}^3$ olan ağ rəngli narın tozdur. İsti suda yaxşı həll olur, karbohidrogenlərdə, ketonlarda, efirdə isə həll olmur. PVS-nin karbohidrogenlərə qarşı çox davamlı olması ondan benzinədavamlı kauçuka oxşar materialların hazırlanmasına imkan verir. PVS əsasında alınan vinol lifinin maya dəyəri poliakrilnitril lifinin maya dəyərindən aşağıdır və o kimyəvi reagentlərin təsirinə qarşı davamlılığı ilə fərqlənir. PVS-nin suda məhlulu suspenziyada polimerləşmənin aparılması, yapışqanların, sulu emulsiyaların hazırlanması üçün istifadə edilir.

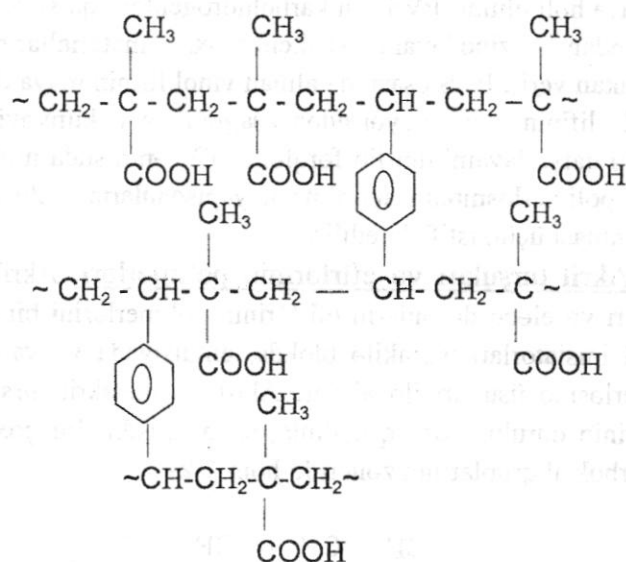
Akril turşuları və efirlərinin polimerləri. Akril və metakril turşuları və eləcə də onların efirlərinin polimerlərini bir qayda olaraq radikal inisiatorları iştirakilə blokda, emulsiyada və ya suspenziyada polimerləşmə üsulları ilə alırlar. Akril və metakril turşularının polimerlərinin quruluşu dəqiq aydınlaşdırılmamışdır; bir çox analiz üsulları karboksil qruplarının zəncirdə həm 1,2-



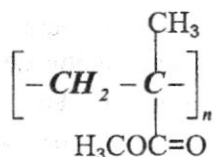
həm də 1,3-vəziyyətində



yerləşdiyini göstərir. Poliakril və polimetakril turşuları suda həll olan polielektrolitlərdir. Onların duzlarından latekslərin özlülüyünü artırmaq üçün istifadə edirlər. Bu turşuların başqa monomerlərlə birgə polimerləri daha böyük praktiki əhəmiyyət kəsb edir. Akril və metakril turşularının dienlərlə birgə polimerləşməsindən çoxvalentli metallarla asan vulkanlaşan termiki davamlı sintetik kauçuklar alınır. Divinilbenzolla metakril turşusunun birgə polimerləşməsindən iondəyişdirici qətran alınır:

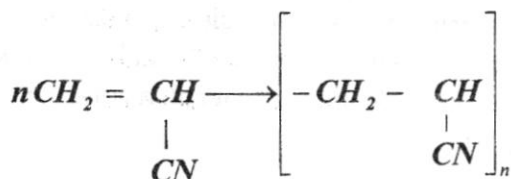


Akril turşuları efirlərinin polimerlərindən ən geniş yayılanı və texniki əhəmiyyətə malik olanı polimetilmetakrilatdır (PMM):



PMM yaxud üzvi şüşə, molekul kütləsi 50.000-200.000, sıxlığı 1180-1190 kq/m³, şüşələşmə temperaturu 98°C olan şəffaf bərk maddədir. Asetonda, mürəkkəb efirələrdə və xlorlaşmış karbohidrogenlərdə həll olur. PMM-in əsas tətbiq sahəsi üzvi şüşə istehsalıdır. Xüsusi şəraitdə alınan fəza müntəzəm quruluşlu PMM daha yaxşı fiziki-mexaniki xassələrə malikdir. Onun sıxlığı 1230 kq/m³, yumşalma temperaturu 170°C-dən yuxarıdır. Fəza müntəzəm quruluşlu PMM-dan örtüklər və plyonkalar hazırlanır. PMM 250⁰-də depolimerləşərək monomermetilmetakrilat əmələ gətirir. Akril və metakril turşuları efirələrinin başqa monomerlərlə (stirol, vinilasetat və s.) birgə polimerləşməsindən müxtəlif məqsədlər üçün istifadə olunan polimer materiallar alınır.

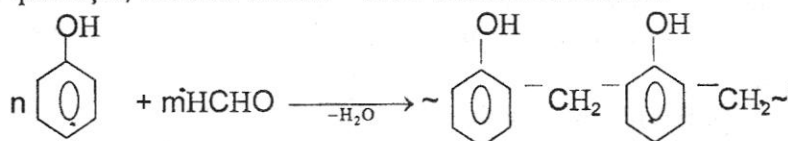
Poliakrilnitril. Poliakrilnitril (PAH) akrilnitrilin emulsiyada yaxud məhlulda radikal polimerləşməsi yolu ilə alınır:



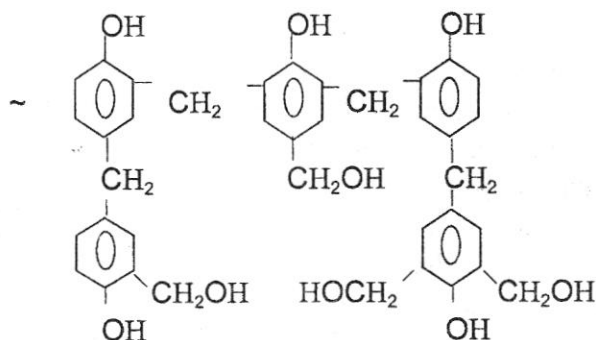
PAH molekul kütləsi 40.000-70.000, sıxlığı 1130-1160 kq/m³, şüşələşmə temperaturu 80°C olan kövrək, ağ rəngli maddədir. Müntəzəm xətti quruluşlu zəncirdə polyar nitril qruplarının olması güclü molekularası qarşılıqlı təsir yaradır və buna görə də PAN ərimədən 300⁰-dən yuxarı temperaturda parçalanır. Işıq təsirinə qarşı çox davamlıdır. Bəzi həlledicilərdə (dimetilformamid, laktamlar) həll olur. PAH əsasən, nitron adı ilə buxarılan lif istehsalı üçün istifadə olunur. Nitron lifi özünün işığa, istiliyə, atmosfer təsirinə, kimyəvi reagent-

ləre və mikroorqanizmlərin təsirinə qarşı yüksək davamlığı ilə fərqlənir. Nitron lifinin yaxşı boyaq götürməsi üçün akrilnitril polimerləşdirilərkən ona 3-5% vinilpiridin əlavə olunur. Makromolekul zəncirlərinə daxil olan vinilpiridin PAN-dan alınan lifin yaxşı boyanmasını təmin edir. Akrilnitrilin başqa monomerlərlə (metilmetakrilat, vinilasetat) birgə polimerlərindən də yüksək keyfiyyətli sintetik liflər və başqa məmulatlar istehsal olunur.

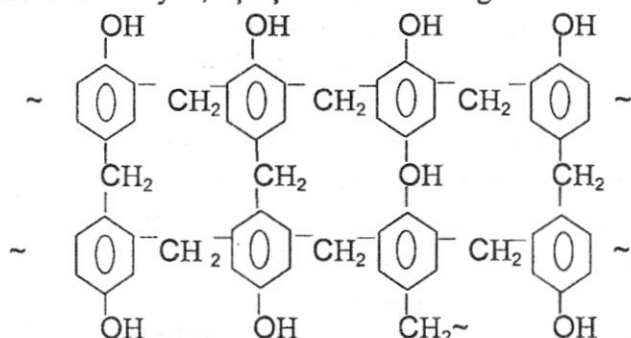
Polimetilenoksifenilenlər (fenol-formaldehid qətranları). Bəzən fenoplastlar adlanan fenol-formaldehid qətranları müxtəlif fenolların (fenol, krezollar, ksilenollar) formaldehidlə polikondəsləşmə reaksiyaları vasitəsilə alınır. Polikondəsləşmə ya turşu (xlorid, sulfat), ya da əsasi (amonyak, NaOH, Ba(OH)₂) katalizatorların iştirakilə aparılır. Turşu katalizatoru iştirakilə artıq miqdarda fenol götürüldükdə xətti quruluşlu, molekul kütləsi ~1300 olan novolak alınır:



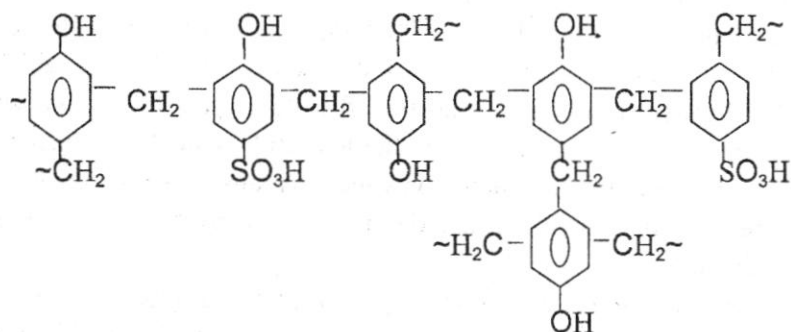
Novolak lak istehsal və presporoşokların alınması üçün istifadə edilir. Qələvi iştirakilə formaldehidlə qarşılıqlı təsirdə novolak həll olmayan fəza quruluşlu hala keçir. Fenolla formaldehidin qələvi iştirakilə polikondəsləşməsi zamanı formaldehidin mol miqdarı artıq götürüldükdə əvvəlcə xətti quruluşlu rezol



sonra isə həll olmayan, üçölçülü rezit əmələ gəlir:



Rezol və rezitdən elektrotexnika və maşınqayırmada istifadə olunan müxtəlif məmulatların hazırlanması üçün istifadə edirlər. Fenolların müxtəlif törəmələrindən istifadə etməklə xüsusi xassəli polimerlər almaq mümkündür. Məsələn, p-fenolsulfoturşu, fenol və formaldehidin birgə polikondesləşməsindən kationdəyişdirici qətran alınır.



Fenoplastlar istiliyə, atmosfer tə'sirinə, turşulara qarşı davamlıdır, qə-ləvilərin tə'sirilə parçalanır, mexaniki xassələri nisbətən yüksəkdir.

5.2. Heterozəncirli polimerlər

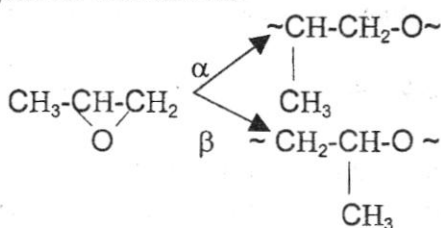
Heterozəncirli polimerlərə kimyəvi tərkibinə və quruluşuna gö-rə fərqlənən elə müxtəlif polimerlər daxildir ki, onların makromole-kul zəncirini karbon atomları ilə başqa element atomları əmələ gəti-

rirlər. Bu tip polimerlər bir qayda olaraq polikondensləşmə reaksiyası və müxtəlif heterotsiklik birləşmələrin polimerləşməsi yolu ilə alınır. Buraya əsasən, sadə və mürekkəb poliefirlər, poliamidlər, poliuretanlar, bir çox bioloji polimerlər və s. daxildir.

Sadə poliefirlər. Sadə poliefirlərə makromolekul zəncirində sadə efir qrupu C-O-C-olan polimerlər aid edilir. Bu tip polimerlərin sənayə miqyasında istehsal olunan ən mühüm nümayəndələri polietilenoksid, polipropilenoksid və polifenilenoksidlərdir.

Polietilenoksid $[-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-]_n$, etilen oksidinin anion, kation və ion-koordinasion mexanizm üzrə polimerləşməsi yolu ilə alınır. Onu, həmçinin aktivator kimi suyun iştirakilə etilen oksidi tsiklinin açılması üsulu ilə də almaq mümkündür. Alınma üsulundan asılı olaraq müxtəlif molekul kütləli polietilenoksid alınır. Daha yüksək molekul kütləli (bir neçə milyon) polimer ion-koordinasion polimerləşmə üsulunda alınır. Anion polimerləşmədə molekul kütləsi 10.000 tərtibində, kation polimerləşmədə isə molekul kütləsi xeyli aşağı olur. Polietilenoksid, sıxlığı $1160-1300 \text{ kq/m}^3$, suda və karbohidrogenlərdə həll olan muməoxşar yaxud bərk maddədir. Yüksək molekul kütləli (0,5-10 milyon) polietilenoksid $66-78^\circ\text{C}$ -də əriyir, 300°C -dən yuxarı termiki destruksiyaya uğrayır. Polietilenoksid toxuculuq sənayesində, lateklərə özülülük əlavələri, yuyucu vasitələrin komponenti kimi, kosmetik kompozisiyaların hazırlanmasında və başqa məqsədlər üçün istifadə edilir.

Polipropilenoksid (PPO) propilen oksidinin polimerləşməsindən alınır; bu zaman quruluşuna görə fərqlənən iki tip zəncilərin əmələ gəlməsi mümkündür:

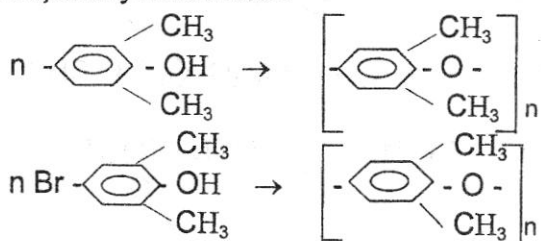


Anion polimerləşmədə əsasən β -qırılma ilə əlaqədar zvenolar əmələ gəlir. Metal-üzvi katalizatorlar iştirakilə izotaktik PPO alınır. O, yüksək dərəcədə kristallaşma qabiliyyətinə malikdir. Kristal PPO-in sıxlığı 1157 kq/m^3 -dir. Onun molekul kütləsi bir neçə milyona çatır. PPO heksanda, asetonda və izooktanda həll olur. Aşağı molekul kütləli (5-10 min) PPO uc zvenolarda hidroksil qrupu saxlayır və poliuretanların sintezi üçün istifadə olunur.

Polifenilenoksidlər. Bu tip polioksibirləşmələrin ən mühüm nümayəndələri polifenilenoksid $[-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}]_n$

(PFO) və poli-2,6 dimetilfenilenoksiddir (PDFO) $\left[\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2-\text{O} \right]_n$.

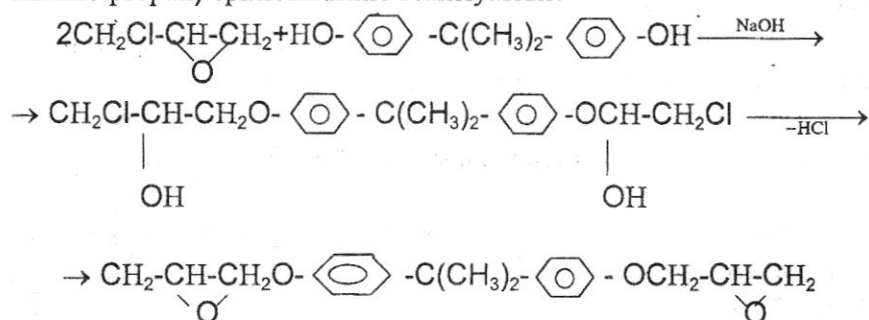
PFO halogenfenolyatların benzofenonda yod iştirakilə, yaxud halogenfenolların nitrobenzolda susuz potaş və mislə qızdırılmasından alınır. Radikal mexanizm üzrə gedən bu reaksiyalar nəticəsində molekul kütləsi 1300-9000 olan oliqomerlər əmələ gəlir. Onun kimyəvi və termiki davamlığı yüksəkdir. PDFO sənaye miqyasında 2,6-dimetilfenolun yaxud p-halogen-2,6-dimetilfenolun dehidropolikondləşməsi yolu ilə alınır:



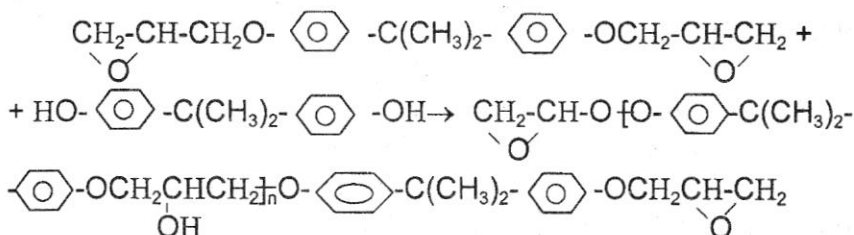
Birinci halda katalizator kimi mis-2-formiatın piridinlə kompleksindən, ikinci halda isə kalium-ferrosianiddən istifadə olunur. PDFO ağ rəngli bərk maddə olub, molekul kütləsi 30.000-700.000 həddində dəyişir. Şüşələşmə temperaturu $230-250^\circ$, ərimə temperaturu 260°C -dir. Termiki davamlığı yüksək olduğundan onun e'malı təzyiq altında tökmə üsulu ilə $320-340^\circ\text{C}$ -də aparılır. PFO və PDFO termiki davamlı yağlar, izolyasiya materialları, nasos və turbin hissələri və s. hazırlanması üçün istifadə edilir.

Epoksid qətranları. Epoksid qətranları (EPQ) molekulunda epoksid qrupu -CH-CH- saxlayan polimer və ya

oligoqomerlərdir. Onlar epixlorhidrin və molekulunda mütəhərrik hidrogen atomu olan birləşmələr (spirtlər, fenollar, aminlər) əsasında alınır. EPQ-nin geniş istifadə olunan sintez üsulu fenolların (əsasən, difenilolpropan) epixlorhidrinlə reaksiyasıdır:



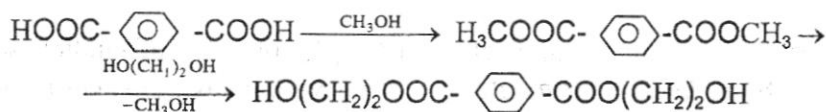
İlkin kondensləşmə məhsulunun difenilolpropanla sonrakı qarşılıqlı tə'siri HCl ayrılmadan gedir:

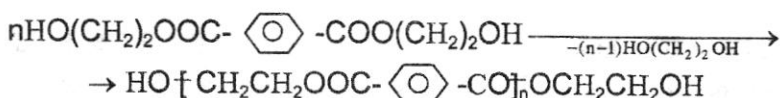


Alınan EPQ-nin molekul kütləsi başlanğıc komponentlərin nisbətindən asılı olaraq 350-3500 həddində dəyişir. Difenilolpropan əsasında alınan EPQ-na bəzən dian epoksid qətranları da deyilir. EPQ açıq-sarı yaxud qəhvəyi rəngli özülü maye və ya bərk maddələrdir; toluolda, ksilolda, asetonda həll olurlar. EPQ əsasən epoksid və hidroksil qruplarının miqdarı ilə xarakterizə olunurlar. Molekul kütləsi artdıqca epoksid qruplarının miqdarı azalır, hidroksil qruplarının miqdarı isə artır. Molekul kütləsinin 350-3500 qiymətində epoksid qruplarının miq-

darı 24,8-2,0%, hidroksil qruplarının miqdarı isə 0,1-6,8% həddində dəyişir. Kimya sənayesi bu göstəricilərinə görə fərqlənən epoksid qətranlarının ED-20, ED-16, ED-8, ED-37, ED-40, ED-41 və s. markalarını buraxır. EPQ-nın molekulunda epoksid və hidroksil qruplarının olması bu birləşmələrə praktiki əhəmiyyətli çox mühüm xassələr verir. Beləki, bu funksional qruplarla qarşılıqlı təsirdə ola bilən bir çox maddələrin iştirakilə EPQ asanlıqla üçölçülü (fəza quruluşlu) formaya keçərək bərkidirlər. Bu isə EPQ əsasında lak-boyaq materialları, yapışqanlar, yüksək məhkəmiyə malik plastiklər, müxtəlif doldurucu və hopdurucu kompaundlar, hermetiklər və s. almağa imkan verir. EPQ bərkidiciləri kimi poliaminlərdən (20-30°C-də), dikarbon turşularının anhidridlərindən (120-180°C-də) geniş istifadə olunur.

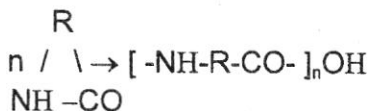
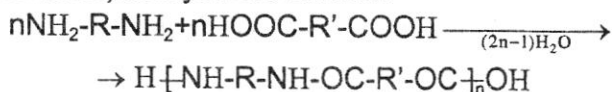
Mürəkkəb poliefirlər. Makromolekul zəncirində mürəkkəb efir qrupu saxlayan heterozəncirli polimerlər olub, ikiesaslı karbon turşuları (yaxud onların efirləri) ilə iki atomlu spirtlərin (və ya fenolların) heteropolikondesləşməsi yaxud oksituruşuların homopolikondesləşməsi reaksiyaları vasitəsilə alınır. Başlanğıc maddələrin quruluşundan asılı olaraq mürəkkəb poliefirlər iki qrupa bölünürlər: alifatik və aromatik poliefirlər. Alifatik poliefirlər nisbətən aşağı temperaturda (50-100°C) əriyirlər, kimyəvi cəhətdən az davamlıdırlar və buna görə də məhdud dərəcədə istifadə olunurlar. Aromatik həlqələrin zəncirə daxil olması həm ərimə temperaturunu (250-350°C), həm də kimyəvi davamlığı artırır. Aromatik mürəkkəb poliefirlərdən ən əhəmiyyətlisi və sənaye miqyasında istehsal olunan polietilenqlikoltereftalatdır. Onan istehsal olunan lif "lavan", "dakron", "terilen" və s. adlar altında buraxılır. Polietilenqlikoltereftalat istehsalı üçün tereftal turşusundan və etilenqlikoldan istifadə olunur. Tereftal turşusunun təmizlənməsi çətinlik törətdiyindən adətən, əvvəlcə onun dimetil efirini alıb, sonra onu etilenqlikolla yenidən efirləşməsini aparırlar:





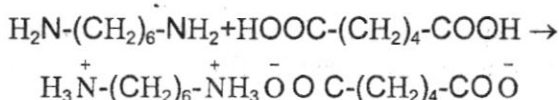
Reaksiya natrium və maqnezium alkoqolyatlar, qurğuşun-4-oksid və s. katalizatorlar iştirakilə sür'ətlənir. Ərinmiş halda çox özülü maye olan polietilenqlikoltereftalat soyuduqda şəffaf, bərk, amorf kütləyə çevrilir. Şüşələşmə temperaturu 70-80°C-dir. 80°C-dən yuxarı qızdırıldıqda şəffaflığını itirərək kristallaşır. Fiziki halından asılı olaraq sıxlığı 1330-1450 kq/m³ həddindədir. Orta molekul kütləsi 20.000-40.000 olan polimerin ərimə temperaturu 255-265°C-dir. Polietilenqlikoltereftalat üzvi turşuların, fosfat turşusunun, qələvilərin duru məhlullarının, spirtlərin, ketonların, karbohidrogenlərin, həmçinin bakteriyaların təsirinə qarşı çox davamlıdır. Trifluorsirkə turşusunda, krezolda və başqa fenollarda həll olur. Termiki davamlığı yüksəkdir, yalnız 300°C-dən yuxarı temperaturda destruksiya prosesləri başlanır. Polietilenqlikoltereftalat əsasən lif istehsalı üçün istifadə edilir. Onan hazırlanan lif yüksək elastiklik modulu, zərbə özülülüüyü və sürtünməyə davamlığı ilə fərqlənir.

Poliamidlər. Makromolekul zəncirində amid qrupu -NH-C- saxlayan heterozəncirli polimerlər ümumi halda poliamidlər adlanırlar. Onlar diaminlərlə dikarbon turşuları və onların efirləri və O xloranhidridlərinin, aminturşuların polikondesləşməsi və eləcə də laktamların polimerləşməsi yolu ilə alınır:

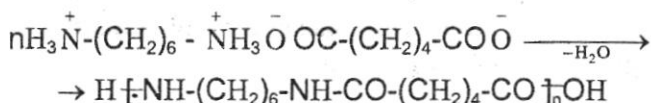


Qeyd etmək lazımdır ki, zülallar və polipeptidlər də poliamidlərə aid edilə bilər, lakin onlar quruluşuna, fiziki və kimyəvi, eləcə də bioloji

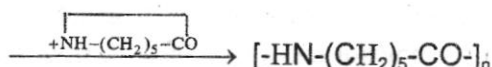
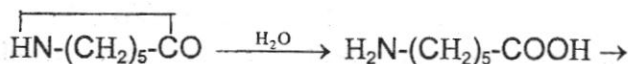
xassələrinə görə müstəqil qrup halında birləşdirilir. Bir çox poliamidlər mühüm sənaye məhsullarıdır və onların tətbiq sahəsi olduqca genişdir. Bu tip poliamidlərə misal olaraq poliheksametilenadipinamid (nylon - 6,6) və poli-E-kaproamid (nylon-6 yaxud kapron) göstərilə bilər. Poliheksametilenadipinamid (PHA) heksametilendiaminlə adipin turşusunun polikondensləşməsindən alınır. Adipin turşusu ilə heksametilendiaminin qarşılıqlı təsirindən əvvəlcə onların duzu - AH duzu əmələ gəlir:



AH duzu ərimə temperaturu $190-191^\circ\text{C}$ olan ağ rəngli narın kristaldır. AH duzunu $275-280^\circ\text{C}$ -də vakuumda qızdırdıqda su ayrılır və yüksəkmolekullu polikondensləşmə məhsulu alınır:



Alınmış PHA-nın molekulyar kütləsi 15.000-25.000, ərimə temperaturu 255°C , sıxlığı isə 1140 kq/m^3 -dir. 350°C -dən yuxarı temperaturda parçalanır. Fenolda, krezolda, qarışıq turşusunda, qatı sulfat və xlorid turşularında həll olur. PHA əsasən nylon-6,6 yaxud anid lifinin istehsalı və müxtəlif texniki məmulatların hazırlanması üçün istifadə edilir. İstehsal həcminə görə PHA başqa poliamidlər arasında birinci yeri tutur. Digər geniş yayılmış poliamid poli-E-kaproamid (PK), kaprolaktamın su, spirt, turşu, əsas və s. aktivatorlar iştirakı ilə polimerləşməsi ilə alınır:

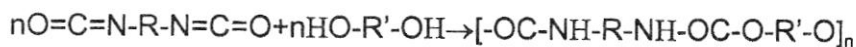


Sənaye miqyasında alınan PK-in orta molekul kütləsi 10.000-35.000, ərime temperaturu 215-225°C, sıxlığı 1130-1140 kq/m³-dir. Əksər həlledicilərə qarşı davamlıdır. Qüvvətli polyar həlledicilərdə, məsələn, krezolda, qatı sulfat, xlorid və qarışqa turşularında, spirtlərdə həll olur. PK, kapron lifi istehsalı və müxtəlif maşın hissələrinin hazırlanması üçün istifadə edilir. Kapron lifi bir çox xarici firmalar tərəfindən naylon-6, kaprolan, perlon, silon, amilan və s. adlar altında buraxılır.

Poliuretanlar. Poliuretanlar əsas zəncirində uretan qrupu -NH-C-O- olan sintetik polimerlərdir. Bu qrupla yanaşı poliuretanla-



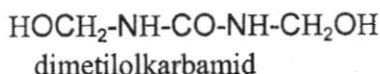
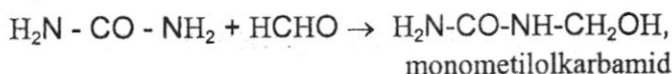
rın makromolekullarında amid, sadə və mürekkəb efir qrupları da ola bilər. Poliuretanlar di- və poliizosianatlar və molekulunda iki və daha artıq hidroksil qrupu olan birləşmələr (qlikollar, sadə və mürekkəb oli-qoefirlər) əsasında alınır. Diizosianatlar və qlikolların qarşılıqlı tə'sirindən xətti poliuretanlar əmələ gəlir:



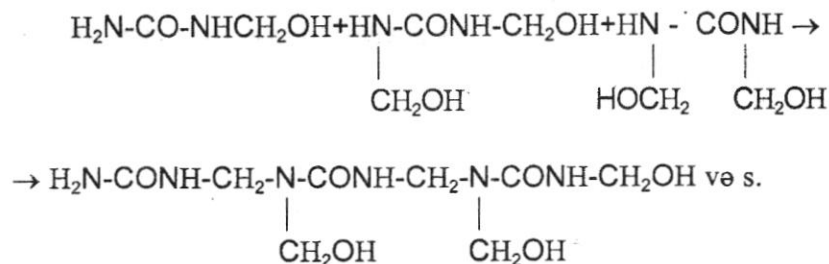
Aydındır ki, monomerlərdən hər hansı birinin funksionallığı ikidən çox olsa onda şaxəli və torşəkilli poliuretanlar alınır. Poliuretanların alınma texnologiyası bir və ikimərhələli proses olmaqla iki tip olur. Birmərhələli prosesdə bütün başlanğıc maddələr eyni zamanda qarışdırılır və polimerləşmənin getməsi üçün lazımı şərait yaradılır. İki-mərhələli prosesdə isə əvvəlcə diizosianatın artıq mol miqdarı götürülməklə uclarında izosianat qrupu saxlayan aşağı molekul kütləli forpolimer sintez olunur, sonra isə forpolimerin qlikol yaxud diaminlə qarşılıqlı tə'sirindən yüksək molekul kütləli (20.000-30.000) poliuretan alınır. Poliuretanlar müxtəlif məqsədlər üçün, o cümlədən, penoplastlar, penopoliuretanlar, kauçuklar, elastomer liflər, sün'i dəri və s. hazırlanması üçün istifadə edilir. Heksametilendiizosianat və butan-diol - 1,4 əsasında alınan və molekul kütləsi 13.000-30.000 olan po-

liuretan lif alınması üçün istifadə edilir. Alifatik oliqoefirlər və aromatik diizosianatlar əsasında alınan elastomer liflər (məsələn, spandeks lifi) böyük möhkəmliyə və 500-700% nisbi uzanmaya malik olurlar. Onlar elastikdir, yüngüldür, sürtünməyə davamlıdır və yaxşı boyaq götürürlər. Yüksək fiziki-mexaniki xassələri ilə fərqlənən poliuretan kauçukları atmosfer təsirinə, UB- və γ - şüalanmaya davamlıdırlar. Onlardan ağır şinlər, maşın hissələri, örtüklər, konveyer lentləri və s. hazırlanır.

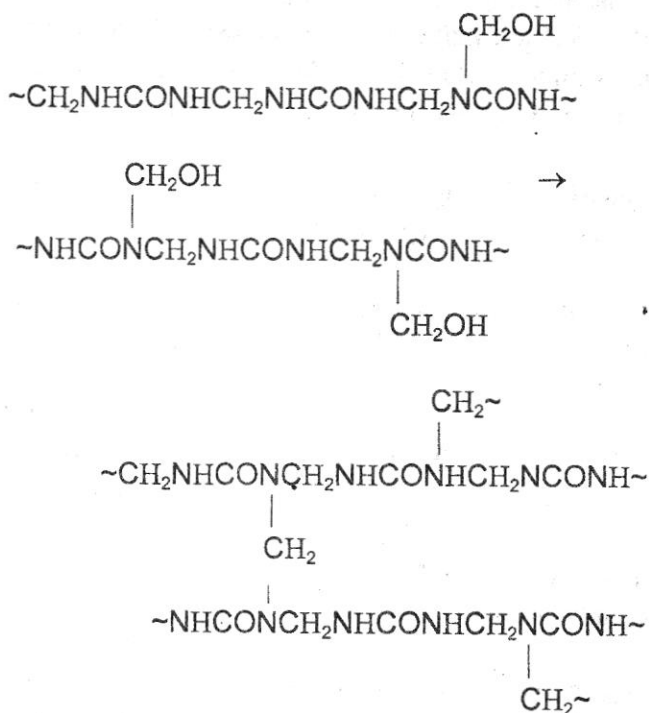
Aminoplastlar. Bu tip heterozəncirli polimerlərə karbamid, tiokarbamid, melamin və başqa azotlu birləşmələrin formaldehidlə polikondesləşmə məhsulları aid edilir. Karbamid və melamin əsasında alınan aminoplastlar texniki cəhətdən daha çox əhəmiyyət kəsb edirlər. Karbamidlə formaldehidin polikondesləşməsinin ilkin məhsulları metilol törəmələridir:



Karbamid molekulunda olan mütəhərrik hidrogen atomlarının hesabına tri- və tetrametilol karbamidlərin də əmələ gəlməsi mümkündür. Alınmış metiolol törəmələri biri-birilə yaxud karbamidlə kondesləşərək həll olan xətti polimer makromolekulları əmələ gətirirlər:

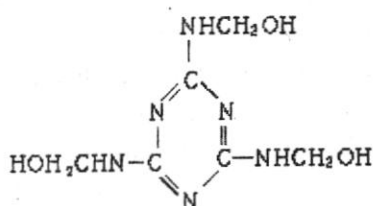
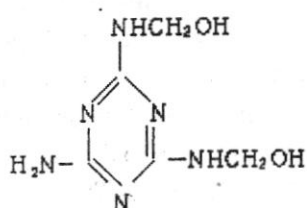
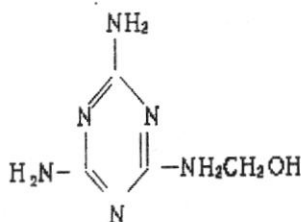
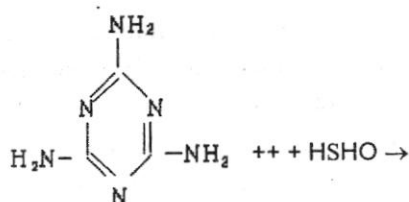


Xətti quruluşlu zəncirlərin sonrakı qarşılıqlı tə'siri nəticəsində fəza quruluşu polimer alınır:

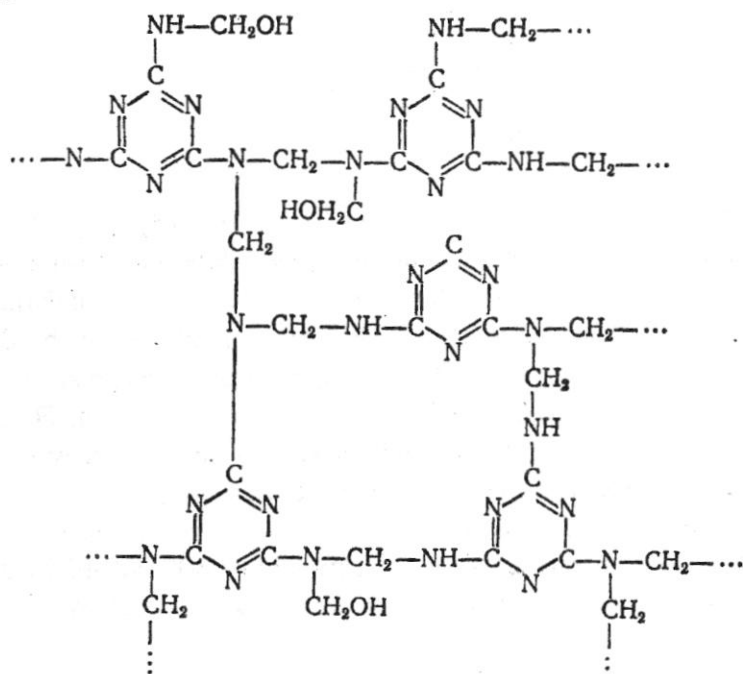


Xətti və ya fəza quruluşlu polimerin alınması komponentlərin mol nisbətindən asılıdır. Fəza quruluşlu polimerin alınması üçün formaldehidin miqdarı artıq götürülməlidir.

Melaminlə formaldehidin polikondesləşməsi də metilol törəmələrin alınması ilə əlaqədardır:

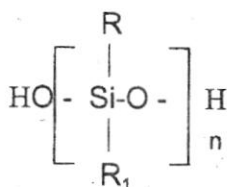


Amin qrupunda olan hidrogen atomları hesabına tetra-, penta- və heksametilomelaminlərin əmələ gəlməsi mümkündür. Metilolmelaminlərin polikondesləşməsi nəticəsində fəza quruluşlu polimerlər alınır:



Karbamid- və melamin-formaldehid qətranları gündəlik məişət məmulatları (boşqablar, stəkanlar), telefon aparatları, elektrotexniki məmulatlar və s. hazırlanması üçün istifadə edilir.

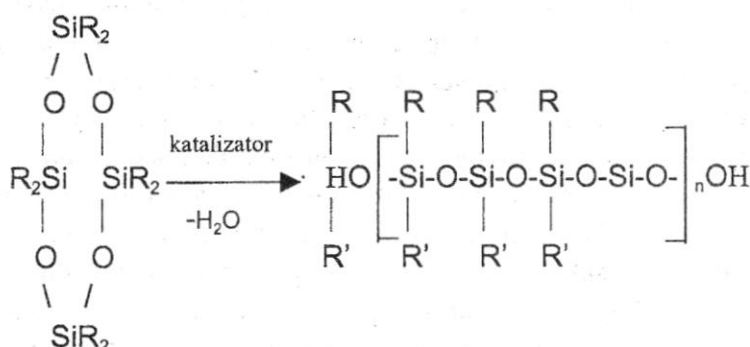
Element-üzvi polimerlər. Makromolekul zəncirində üzvi birləşmələr əmələ gətirə bilən silisium, alüminium, titan, bor, germanium, fosfor və s. kimi element atomları saxlayan polimerlər element-üzvi polimerlər adlanırlar. Bu element atomları polimer makromolekulunun həm əsas zəncirində, həm də əvəzedici qruplarında ola bilərlər. Element atomlarının əsas zəncirdə olduğu element üzvü polimerlər daha yüksək fiziki-mexaniki xassələrin olması ilə fərqlənilirlər. Element-üzvi polimerlərin ən geniş yayılmış nümayəndələri silisium-üzvi polimerlərdir. Bu polimerlərdən kauçuklar, lak və e'mallar kimi istifadə olunur. Sənaye miqyasında SKT, SKTV, SKTF, SKTFT və s. markalı silisium üzvi (silikon) kauçukları istehsal olunur. Bu kauçukların ümumi formulu:



şəklindədir. SKT markalı kauçuk üçün R və R₁ SH₃ qrupu (polidimetilsiloksan), SKTFV kauçukun zəncirində 99% dimetilsiloksan, 1% metilvinilsiloksan (R, -CH₃, R' isə -CH=CH₂ qruplarıdır) zvenoları, SKTF kauçuku zəncirində 90-95% dimetilsiloksan, 5-10% metilfenilsiloksan (R, -CH₃, R₁ isə -C₆H₅ qrupu) zvenoları olur. SKTFT kauçukunun makromolekullarında isə R CH₃ qrupu, R₁ isə CF₃-CH₂-CH₂-qrupudur. Bu kauçukların sənaye miqyasında istehsalı tsiklosiloksanların katalitik polimerləşməsinə əsaslanır.

Katalizator kimi qələvilərdən yaxud qatı sulfat turşusundan istifadə edilir. Silikon kauçuklarının molekul kütləsi 300.000-800.000-dir və onlar karbohidrogenlərdə, sadə və mürəkkəb efirlərdə yaxşı

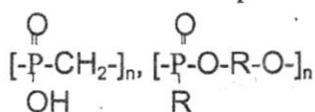
həll olurlar. Silikon kauçukları yüksək termiki davamlılığı ilə fərqlənirlər. Karbonzəncirli polimerlərdən fərqli olaraq siloksanlar



150°C-dən aşağı temperaturda termooksidləşdirici destruksiyaya uğramırlar, onlardan alınmış vulkanizatlar 150°C-də 30 il, 200°C-də 5 il, 315°C-də 2 ay müddətində öz xassələrini praktiki olaraq saxlayırlar. Silikon kauçukları əsasında alınan rezin məmulatlarının şaxtaya davamlığı bütün kauçuklardan yüksəkdir. Bu kauçuklardan aviasiya və raket texnikasında qoruyucu örtüklər kimi, tibbdə ürək klapalarını, qan damarlarını əvəz edən süni orqanlar düzəltmək üçün, kabellər və digər izolyasiya materialları hazırlamaq üçün istifadə edilir.

Digər elementüzvi polimerlərdən yüksək temperatura davamlı örtüklər, laklar alınması üçün istifadə edilən polialüminoksanlar yüksək $\text{RO-Al(OR)}_n\text{H}$, termiki davamlı bor-üzvi polimerlər, yüksək dərəcəli $[\text{B}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{B}]_n$, cədə odadavamlı və adgeziya xassələri ilə fərqlənən fosfor-üzvi polimerlər praktiki əhəmiyyət kəsb edirlər.

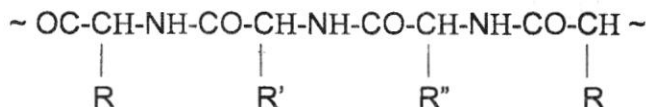
nən fosfor-üzvi polimerlər praktiki əhəmiyyət kəsb edirlər.



5.3. Bioloji polimerlər

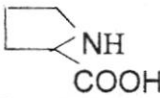
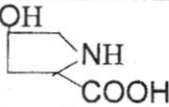
Bioloji polimerlərə zülallar, nuklein turşuları və polisaxaridlər daxildir. Makromolekulları müxtəlif tip üzvü birləşmələrin qalıqlarından düzəlmiş qarışıq bioloji polimerlər də məlumdur. Qlikoproteidlər, lipoproteidlər, lipopolisaxaridlər və s. qarışıq biopolimerlərdir. Zülallar, nuklein turşuları və polisaxaridlər canlı orqanizmlərdə müxtəlif bioloji funksiyalar yerinə yetirərək onların həyatı fəaliyyət proseslərini təmin edirlər. Yüksəkmolekullu birləşmələr kimyası sahəsində əldə edilən son nailiyyətlər mürəkkəb quruluşlu bioloji polimerlərin tədqiqi və öyrənilməsi üçün böyük imkanlar açmışdır. Son illərdə bir çox zülalların, nuklein turşularının quruluşunun öyrənilməsi buna aydın misaldır. Aşağıda zülallar, nuklein turşuları və polisaxaridlərin tərkibi və quruluşu haqqında ətraflı məlumat verilir.

Zülallar. Zülallar makromolekulların bir-birilə peptid (amid) rabitələri ilə birləşmiş α -L-aminturşu qalıqlarından ibarət olan təbii heterozəncirli polimerlərdir: Canlı orqanizmlərdə əmələ gələn zülallar bu orqanizmlərin tərkib hissələridir və onların həyatı proseslərini müəyyən edir. "Canlı həyat zülali maddələrin mövcudluq formasıdır" (F.Engels). Canlı orqanizmlərdə geniş yayılmış və tərkibinə, quruluşuna və bioloji xüsusiyyətlərinə görə fərqlənən çoxlu sayda zülallar cəmi 20 (son məlumatlara görə 24) α -aminturşu qalıqlarının müxtəlif ardıcılıqla birləşməsi nəticəsində əmələ gəlmişlər (cədvəl 13). Bütün mövcud zülalları əmələ gətirən aminturşuların, qlisin istisna olmaqla hamısı optiki aktivdir və L - konfigurasiyaya malikdirlər. Zülalların tərkibi ümumi halda belə verilə bilər.



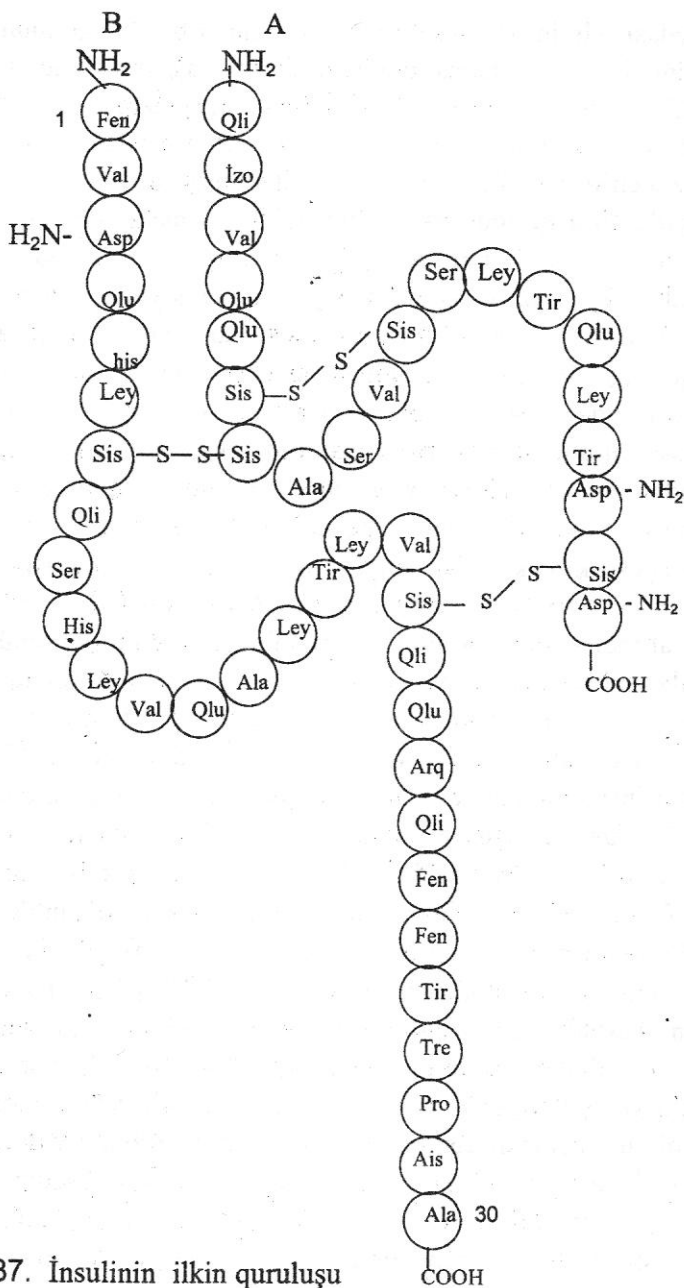
Zülalların tərkibinə daxil olan α -aminturşular

Adı	Formulu	Qısaldılmış adı
1	2	3
Qlisin	$\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$	Qli
Alanin	$\text{NH}_2\text{-}\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}\text{-COOH}$	Ala
Valin	$\text{NH}_2\text{-}\underset{\text{H}_3\text{C-CH-CH}_3}{\text{CH}}\text{-COOH}$	Val
Leysin	$\text{NH}_2\text{-}\underset{\text{CH}_2}{\text{CH}}\text{-COOH}$ $\text{H}_3\text{C-CH-CH}_3$	Ley
İzoleysin	$\text{NH}_2\text{-}\underset{\text{H}_3\text{C-CH-CH}_2\text{-CH}_3}{\text{CH}}\text{-COOH}$	İzl
Serin	$\text{NH}_2\text{-}\underset{\text{CH}_2\text{OH}}{\text{CH}}\text{-COOH}$	Ser
Sistein	$\text{NH}_2\text{-}\underset{\text{CH}_2\text{SH}}{\text{CH}}\text{-COOH}$	Sis
Treonin	$\text{NH}_2\text{-}\underset{\text{H}_3\text{C-CHOH}}{\text{CH}}\text{-COOH}$	Tre
Sistin	$\text{NH}_2\text{-}\underset{\text{CH}_2}{\text{CH}}\text{-COOH}$ $\text{NH}_2\text{-}\underset{\text{CH}_2}{\text{CH}}\text{-COOH}$ $\text{CH}_2\text{-S-S-CH}_2$	Sis-S Sis-S
Metionin	$\text{NH}_2\text{-}\underset{(\text{CH}_2)_2\text{-S-CH}_3}{\text{CH}}\text{-COOH}$	Met
Asparagin	$\text{NH}_2\text{-}\underset{\text{CH}_2\text{-COOH}}{\text{CH}}\text{-COOH}$	Asp
Qlutamin	$\text{NH}_2\text{-}\underset{\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}}{\text{CH}}\text{-COOH}$	Qlu
Lizin	$\text{NH}_2\text{-}\underset{(\text{CH}_2)_3\text{-CH}_2\text{-NH}_2}{\text{CH}}\text{-COOH}$	Liz

1	2	3
Arginin	$\begin{array}{c} \text{NH}_2\text{-CH-COOH} \\ \\ (\text{CH}_2)_3\text{-NH-C} \begin{array}{l} \text{NH} \\ // \\ \text{NH}_2 \end{array} \end{array}$	Arg
Fenilalanin	$\begin{array}{c} \text{NH}_2\text{-CH-COOH} \\ \\ \text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5 \end{array}$	Fen(fal)
Tirozin	$\begin{array}{c} \text{NH}_2\text{-CH-COOH} \\ \\ \text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-OH} \end{array}$	Tir
Prolin		Pro
Oksiprolin		Oksipro
Histidin	$\begin{array}{c} \text{NH}_2\text{-CH-COOH} \\ \\ \text{CH}_2\text{-} \begin{array}{c} \text{—} \text{NH} \\ \text{—} \end{array} \end{array}$	His
Triptofan	$\begin{array}{c} \text{NH}_2\text{-CH-COOH} \\ \\ \text{CH}_2\text{-} \begin{array}{c} \text{—} \text{NH} \\ \text{—} \end{array} \end{array}$	Tri

Bir çox hallarda zülalda olan aminturşu qalıqlarının ardıcılığı bu turşuların qısaldılmış adları ilə ifadə olunur. Zülalların molekulyar kütləsi bir neçə mindən milyona qədərdir. Nəzərdə tutmaq lazımdır ki, bəzi zülallar məhlulda bir neçə makromolekuldan ibarət assosiatlar şəklində olurlar və buna görə də təyin olunan molekulyar kütləsi onun həqiqi qiymətindən böyük olur. Məsələn, insulinin molekulyar kütləsi 6000 olduğu halda osmometrik üsulla təyin olunan molekulyar kütləsi üçün 12.000, 36.000 və 48.000 qiymətlərini verir. Zülalların canlı orqanizmlərdə biosintezi olduqca mürəkkəb prosesdir və tam öyrənilməmişdir. Bu

məsələ müasir elmin ən aktual problemlərindən biridir və onun öyrənilməsi sintetik zülal alınması problemi ilə sıx bağlıdır. Zülalların bioloji xüsusiyyətləri onların quruluşu ilə çox əlaqədardır, sonuncu isə zülal makromolekulunun kimyəvi tərkibi, konformasiyası və makromolekul zəncirlərinin fəza vəziyyətləri ilə müəyyən olunur. Zülallar üçün hazırda dörd quruluş halı qəbul edilir: 1) makromolekul zəncirində aminturşu qalıqlarının birləşmə ardıcılığı ilə müəyyən olunan ilkin quruluş, 2) zəncirin konformasiyası ilə müəyyən olunan ikinci quruluş, 3) zəncirlərin qarşılıqlı yerləşməsi, düzümü ilə əlaqədar olan üçüncü quruluş, 4) üçüncü quruluşlu bir neçə zəncirin qarşılıqlı yerləşməsindən əmələ gələn dördüncü quruluş. Zülalların ilkin quruluşu onların əsas quruluşudur və zülal makromolekulunun hansı aminturşu qalıqlarından əmələ gəldiyinin göstərir. Aminturşu qalıqlarının bir-birilə bir ləşmə ardıcılığı dəqiq genetik kodla nizamlanır və yüksək dərəcədə spesifik reaksiyalar seriyası vasitəsilə həyata keçirilir. Zülal sintezi hüceyrə daxilində ribozanuklein turşusunun (RHT) iştirakilə gedir. Zülal molekulunda amin turşu qalıqlarının ardıcılığını müəyyən etmək zülal sintezi üçün böyük imkanlar açır. Amma bu olduqca mürəkkəb məsələdir. Bu məqsədlə zülal makromolekulundan növbə ilə uyğun aminturşuları ayırmaq tələb olunur. İlk dəfə olaraq 1953-cü ildə Senqer insulində olan aminturşu qalıqlarının ardıcılığını müəyyən etmişdir. Mə'lum olmuşdu ki, insulin 21 və 30 aminturşu qalığından ibarət olan və bir-birilə disulfid S-S qrupu ilə birləşən iki zəncirdən ibarətdir (şəkil 37). Sonralar başqa zülalların da ilkin quruluşu öyrənildi. Məsələn hemoqlobin ikisi 141, ikisi isə 146 qalıqdan düzəlmiş 4 zəncirdən, ribonukleaza fermenti isə 124 qalıqdan düzəlmiş zəncirdən ibarətdir. İlkin quruluşun öyrənilməsi bir çox zülalların sintetik yolla alınmasına imkan vermişdir. Məsələn, sintetik insulin zülalı artıq geniş miqyasda istifadə olunur. Sintetik zülal alınmasının mürəkkəbliyini təsəvvür etmək üçün deyək ki, insulinin ilk dəfə alınmasına üç il vaxt sərf olunmuş və bu zaman əsas məhsulun çıxımı cəmi 0,01% olan 223 reaksiya aparılmışdır. Zülalların ikinci quruluşu da onların bioloji aktivliyində mühüm rol oynayır. Aminturşu qa-



Şekil 37. İnsulinin ilkin kuruluşu

lıqlarında asimmetrik α -karbon atomu olduğundan bu karbon atomunda olan rabitə ətrafında fırlanma mümkündür. Belə fırlanma nəticəsində zülal zənciri burularaq silindrik spiral əmələ gətirir. Belə konformasiya zəncirin bir-birinin üzərində da-yanan hissələrində olan -NH- və -C- qrupları arasında hidrogen rabitəsinin yaranması nəticəsində daha || dayanıqlı olur. Spiralvari konformasiyanın alınması lifli

O



Şəkil 38. Zülal zəncirinin qlobulyar forması

masında meydana çıxa bilər. Zülalların üçüncü quruluşu üçün xarakter olan formalardan biri qlobulyar (yumaq şəkildə) formadır (şəkil 38).

Zülalların dördüncü quruluşu, üçüncü quruluşlu bir neçə zəncirin aqreqasiyası, birləşməsi yolu ilə yaranır (şəkil 39). Bu zaman həm eyni, həm də müxtəlif quruluşlu zəncirlərin birləşməsi mümkündür. Məsələn, hemoqlobində hər birindən iki zəncir olmaqla iki tip (α - və β -) zəncirin aqreqasiyası nəticəsində dördüncü quruluş əmələ gəlir.

İlkin quruluşdan fərqli olaraq, zülalların ikinci, üçün-

zülallar (karotin, miozin, və s.) və bəzi qlobulyar zülallar (məsələn, hemoqlobin) üçün xarakterdir. Zülalların üçüncü quruluşu polipeptid zəncirlərinin kompakt, sıx yerləşməni təmin edən düzümü nəticəsində yaranır. Bu, zəncirlərdə olan müxtəlif qrupların qarşılıqlı tə'siri nəticəsində baş verir. Belə qarşılıqlı tə'sir təbiətinə görə vandervaals' qüvvələri, hidrogen rabitələri, ion və kovalent rabitələr for-

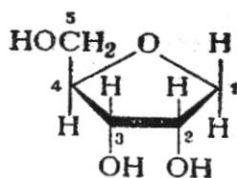


Şəkil 39. Dördüncü quruluşlu zülal

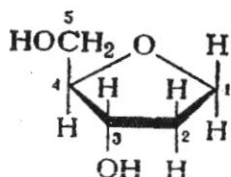
cü və dördüncü quruluşları xarici amillərin tə'sirinə qarşı olduqca həssasdır. Temperaturun və müxtəlif kimyəvi maddələrin (turşular, duzlar, fermentlər) tə'siri ilə bu quruluşlar çox asanlıqla pozulur. Bioloji aktivliyin itməsi ilə nəticələnən belə dönməyən proseslər zülalın denaturasiyası adlanır. Nəzərdə tutmaq lazımdır ki, xarici amillərin daha güclü tə'siri nəticəsində denaturasiya ilə yanaşı, destruksiya proseslərinin getməsi ilə əlaqədar zülalın ilkin quruluşunun pozulması da baş verə bilər. Təbiətdə mövcud olan bitki və heyvan mənşəli çoxlu sayda zülalları iki qrupa bölürlər: 1. Sadə zülallar yaxud proteinlər. 2. Müəkkəb zülallar yaxud proteidlər.

Sadə zülallara protaminlər, prolaminlər, albuminlər, qlobulinlər, müəkkəb zülallara isə nukleoproteinlər, lipoproteidlər, xromoproteidlər və s. misal göstərilə bilər. Fəza quruluşlarına görə zülalları qlobulyar (kürevi, yumaq şəkilli) və fibrilyar (lifli) olmaqla iki qrupa bölürlər. Süd albumini, hemoqlobin qobulyar, keratin, kollagen isə fibrilyar zülallardır. Zülalların quruluşunun öyrənilməsi onların canlı orqanizmlərin həyatı proseslərində oynadıqları rolunu başa düşmək və müxtəlif xəstəliklərin səbəblərini aşkar etmək üçün, eləcə də sintetik zülal probleminin həlli üçün böyük əhəmiyyətə malikdir. Son illərdə bu sahədə mühüm nailiyyətlər əldə edilmişdir.

Nuklein turşuları. İlk dəfə heyvan hüceyrəsinin nüvəsindən (onların adları da nüvə mənasını verən "nucleus" sözündən götürülmüşdür) ayrılan nuklein turşuları təbii bioloji aktiv polimerlərdir. Onlar canlı orqanizmin həyat fəaliyyətində müstəsna dərəcədə mühüm rol oynayaraq zülal sintezi və irsi əlamətlərin tənzim olunması prosesini təmin edirlər. Nuklein turşularının tərkibinə pentafulanozlar, fosfat turşusu və azotlu əsaslar daxildir. Makromolekul tərkibinə və deməli, bioloji xüsusiyyətlərinə görə fərqlənən iki nuklein turşusu vardır: riboza nuklein turşusu (RNT) və dezoksiriboza nuklein turşusu (DNT). Bu turşular ilk növbədə pentafulanozun müxtəlifliyi ilə fərqlənilir:

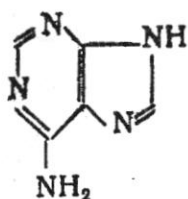


D- riboza

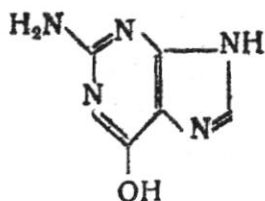


2-dezoksi- D - riboza

Huklein turşularının tərkibinə purin sırası azotlu əsaslar-adenin və quanin

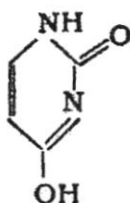


adenin

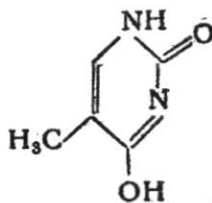


quanin

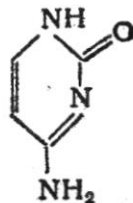
pirimidin sırası azotlu əsaslar-urasil, timin və sitozin



urasil



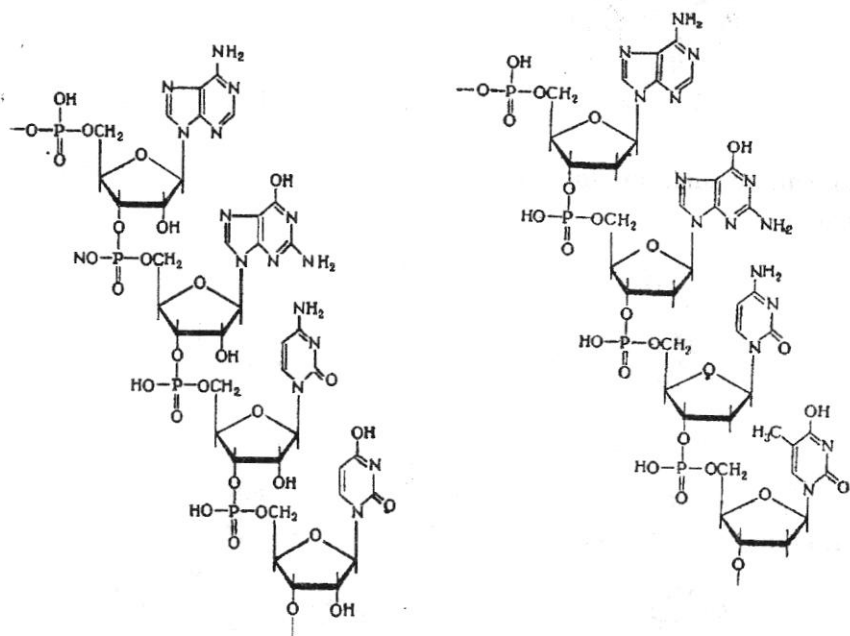
timin



sitozin

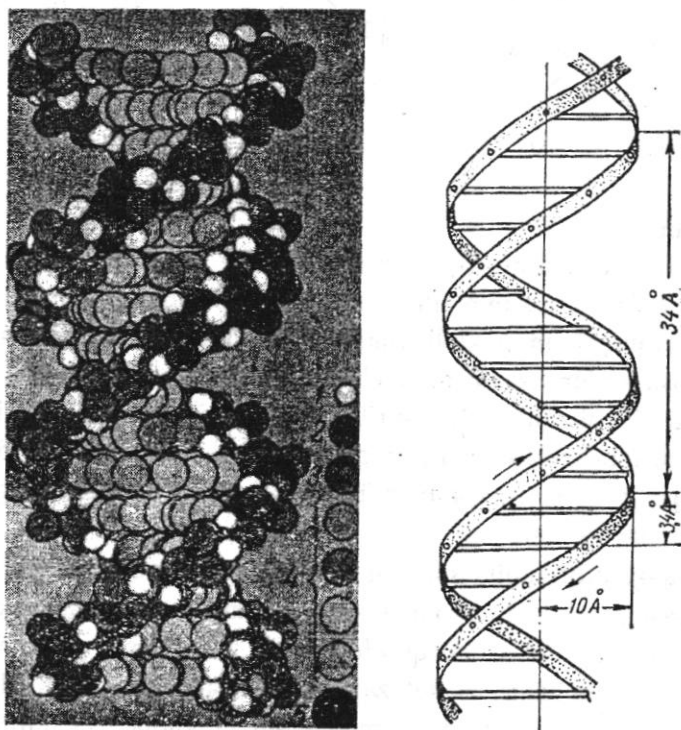
daxil olur. Nuklein turşuları makromolekullarının əmələ gəlməsi aşağıdakı qayda üzrə baş verir: pentafulanozun 3-cü və 5-ci karbon atomlarında olan hidroksil qrupları hesabına fosfat turşusu ilə mürəkkəb efir rabitələri yaranır, azotlu əsaslar isə pentafulanozun 1-ci karbon atomundakı hidroksil qrupu hesabına onunla birləşir. RNT – nin makromolekulu D –riboza, fosfat turşusu, adepin, quanin, sitozin və urasildən DHT-nin makromolekulu ilə D –2 –dezoksiriboza, fosfat tur

şusu, adenin, sitozin və timindən düzəlir. Aşağıda RHT və DHT makromolekullarının fraqmentləri verilir.



Pentafuranozların azotlu əsaslarla əmələ gətirdiyi vahidlər nukleozidlər adlanırlar. Ona görə də nuklein turşularına müxtəlif nukleozidlərin fosfat turşusu ilə polikondesləşmə məhsulları kimi baxmaq olar. Nuklein turşularının molekulyar kütləsi bir neçə on mindən bir neçə milyona çatır. Daşıyıcı RHT üçün molekulyar kütləsi 25.000, matrisə - RHT üçün 600.000-1.000.000, DHT üçün isə 10.000.000 həddindədir. Nuklein turşularının quruluşunun öyrənilməsi yüksək-molekulyar birləşmələr kimyasının və molekulyar biologiyanın ən böyük nailiyyətlərindən biri hesab olunur. Bu sahədə aparılan işlərə görə amerikalı biokimyəvi Ceyms Votson, ingilis fiziki Moris Uilkins

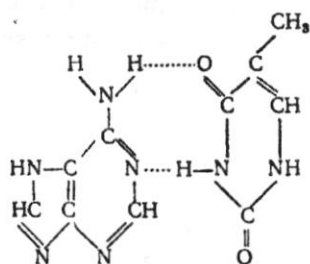
və ingilis kimyaçısı Frensis Krik 1962-ci ildə Nobel mükafatına layiq görülmüşlər. Müəyyən edilmişdir ki, DHT makromolekulları spiral şəklində olub, ümumi ox ətrafında cüt-cüt burulmuşlar (şəkil 40).



Şəkil 40. DHT molekulunun quruluşu

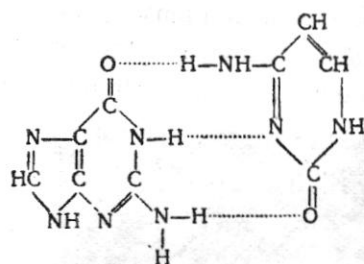
İkiqat spiralda zəncirlər, onların azotlu əsasları arasında yaranan hidrogen rabitələri hesabına saxlanırlar.

Həmçinin, müəyyən edilmişdir ki, ikiqat spiralda hidrogen rabitələri yalnız adeninlə timin və quaninlə sitozin arasında yaranır:



adenin

timin



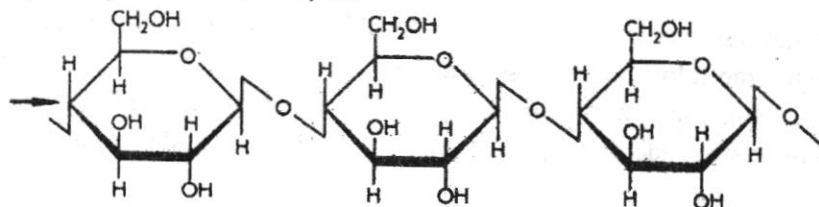
quanin

sitozin

Huklein turşularının quruluşunun öyrənilməsi təbii matrisa üzərində nuklein turşularının sintez edilməsi probleminə böyük təkan vermişdir. Bu turşuların müxtəlif fraqmentlərinin sintez olunması uzun zülal quruluşu kodunu saxlayan süni genlərin alınmasına imkan vermişdir. Bu üsulla alınan insulin və ribonukleaza zülalları öz bioloji aktivliyinə görə təbii zülallardan geri qalmır. Nuklein turşularının öyrənilməsi orqanizmlərin məqsədyönlü dəyişdirilməsi sahəsində geniş genetik imkanlar yaradır.

Polisaxaridlər. Polisaxaridlər təbiətdə geniş yayılmış, bitkilər aləminin əsasını təşkil edən və heyvan orqanizmlərinin tərkibinə daxil olan təbii polimerlərdir. Onlar quruluşuna və xassələrinə görə bir-birindən fərqlənən iki halda - sellüloza və nişasta şəklində yayılmışlar.

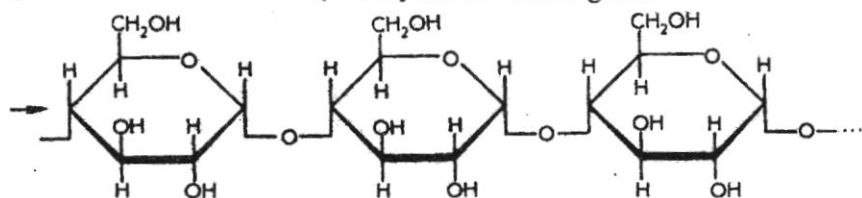
Sellüloza xətti, fəza müntəzəm (sindiotaktik) quruluşlu olub, D-qlükopiranoz anhidridi qalıqlarının β -qlükozid rabitəsi ilə birləşməsi yolu ilə düzəlmişdir:



Sellülozanın elementar zənosu üç hidrosil qrupu (6-cı karbon atomunda birli, 2-ci və 3-cü karbon atomunun hər birində bir ikili)

saxlayır və bu hidroksil qrupları sellülozanın əsas kimyəvi xassələrini müəyyən edir. Sellülozanın orta polimerləşmə dərəcəsi 1400-14.000 həddində dəyişir və buna görə də molekul kütləyə görə paylanma çox genişdir. O, suda və üzvü həlledicilərdə həll olmur, yalnız bir çox metalların (Cu, Co, Cd) hidroksidlərinin amonyak yaxud aminlərlə əmələ gətirdiyi komplekslərin sulu məhlullarında həll olur. Sellüloza ali bitkilərin hüceyrə divarlarını əmələ gətirir və onların gövdəsini təşkil edən oduncağın tərkib hissəsidir. Xətti quruluşlu sellüloza lif əmələ gətirmək qabiliyyətinə malikdir. Pambıq lifinin 95-98% -i sellülozadır. Sellüloza lif, kağız, karton istehsalı üçün istifadə edilir. Sellülozanın kimyəvi e'malı nəticəsində alınan sənaye əhəmiyyətli məhsulların çeşidi daha böyükdür. Sellülozanın efirləşməsi nəticəsində alınan metil-, etil-, benzilsellüloza örtüklər, yapışqanlar, müxtəlif plastik kütlələr istehsalı üçün istifadə edilir. Nitrat turşusu ilə efirləşmə məhsulları partlayıcı maddələr kimi və sün'i dəri hazırlanmasında işlədilir. Sellülozanın sirkə anhidridi ilə efirləşməsindən alınan asetilsellülozalar asetat ipəyi, kino- və fotoplyonkalar, laklar və s. hazırlanması üçün istifadə edilir.

Hişasta canlı orqanizmlərin əsas qida məhsullarından biri olub tərkibinə görə eyni olan iki polisaxariddən ibarətdir: amilopektin və amiloza. Onların hər ikisi D-qlükopiranoz anhidridi qalıqlarının α -qlükozid rabitəsi ilə birləşməsi yolu ilə əmələ gəlir:



Xətti quruluşlu amilozadan fərqli olaraq amilopektin şaxəli quruluşludur. Həm amiloza, həm amilopektin izotaktik quruluşa malikdir. Amilozanın orta polimerləşmə dərəcəsi 200-1000, amilopektinin isə 600-6000 həddində olur və buna görə də polidispersliyi yüksəkdir. Amiloza qaynar suda, qələvidə həll olur, bə'zi spirtlərlə (butil-,

izoamil spirti) kompleks əmələ gətirir. Hişasta müxtəlif fermentlərin tə'sirilə hidroliz edərək kiçik molekullu birləşmələr (qlükoza, maltoza, dekstrinlər və s.) əmələ gətirir. Hişasta bitkilər aləmində geniş yayılmışdır. Kartof, qarğıdalı, buğda, düyü və başqa bitkilərdə daha çoxdur. Müxtəlif bitkilərdən alınan nişastanın tərkibində amiloza və amilopektinin nisbəti müxtəlifdir. Orta hesabla nişastada 25% amiloza, 75% amilopektin olduğu halda, bə'zi qarğıdalı növlərində amilozanın miqdarı 55-75% çatır. Nişasta yeyinti sənayesi məhsulları, tibbdə müxtəlif dərman maddələri (vitaminlər, antibiotiklər) almaq üçün, toxuculuq sənayesində, sənaye yapışqanları hazırlamaq üçün və s. istifadə edilir.

MÜNDƏRİCAT

Önsöz.....	3
1-ci fəsil. Yüksəkmolekullu birləşmələr haqqında ümumi məlumat.....	6
1.1. Yüksəkmolekullu birləşmələr kimyasının əsas anlayışları.....	9
1.2. Yüksəkmolekullu birləşmələrin təsnifatı və nomenklaturası.....	15
2-ci fəsil. Yüksəkmolekullu birləşmələrin ümumi xassələri.....	18
2.1. Orta molekul kütləsi və molekul kütləyə görə paylanma.....	18
2.2. Orta molekul kütləsinin təyinin üsulları.....	22
2.3. Polimer makromolekulunun çevikliyi.....	32
2.4. Yüksəkmolekullu birləşmələrin aqreqat və faza halları.....	39
2.5. Polimerlərin molekuldüzlümlü quruluşları.....	44
2.6. Yüksəkmolekullu birləşmələrin relaksasiya xassələri.....	51
2.7. Amorf polimerlərin üç fiziki halı.....	57
2.8. Polimerlərin həll olması və polimer məhlullarının xüsusiyyətləri.....	65
3 – cü fəsil. Yüksəkmolekullu birləşmələrin sintez üsulları.....	74
3.1. Zəncirvari polimerləşmə.....	75
3.1.1. Polimerləşmənin termodinamikası.....	77
3.1.2. Radikal polimerləşmə.....	85
3.1.2.1. Radikal polimerləşmənin kinetikasi.....	101
3.1.2.2. Radikal polimerləşmədə reaksiya sür'ətinə və orta molekul kütləsinə təsir edən amillər.....	112
3.1.2.3. Dərin çevrilmələrdə radikal polimerləşmənin bəzi xüsusiyyətləri.....	117
3.1.2.4. Radikal birgə polimerləşmə.....	121
3.1.2.5. Radikal polimerləşmədə kompleks əmələgətiricilərin rolu.....	136

3.1.3. İon polimerləşmə.....	142 —
3.1.3.1. Kation polimerləşmə.....	143 —
3.1.3.2. Anion polimerləşmə.....	154 —
3.1.3.3. Stereomüntəzəm polimerlər. Kompleks katalizatorlar iştirakilə anion-koordinasion polimerləşmə.....	165
3.1.4. Polimerləşmə qabiliyyətinin monomerin quruluşundan asılılığı.....	175
3.1.5. Polimerləşmənin aparılma üsulları.....	179
3.2. Polikondesləşmə.....	183
3.2.1. Polikondesləşmə reaksiyalarının əsas tipləri.....	183
3.2.2. Polikondesləşmə və zəncirvari polimerləşmə reaksiyalarının əsas fərqləri.....	188
3.2.3. Polikondesləşmədə əlavə reaksiyalar.....	191
3.2.3.1. Tsiklləşmə və ona təsir edən amillər.....	191
3.2.3.2. Polikondensləşmədə destruksiya reaksiyaları.....	197
3.2.4. Polikondensləşmə tarazlığı.....	200
3.2.5. Polikondesləşmə dərinliyi ilə molekul kütləsi arasında asılılıq. Molekul kütləyə görə paylanma.....	205
3.2.6. Polikondesləşmənin kinetikasi.....	212
3.2.7. Polikondesləşmənin aparılma üsulları.....	214
3.3. Polimerlərin başqa alınma reaksiyaları.....	217
3.3.1. Tsiklin açılması ilə polimerləşmə.....	217
3.3.2. Pilləli polimerləşmə.....	226
3.3.3. Polirekombinasiya.....	232
4 – cü fəsil. Yüksəkmolekullu birləşmələrin kimyəvi reaksiyaları.....	235
4.1. Makromolekulların kimyəvi reaksiyalarının xüsusiyyətləri.....	236
4.1.1. Konfigurasiya effektləri.....	243
4.1.2. Konformasiya effekti	255
4.1.3. Qatılıq effekti	265
4.1.4. Elektrostatik effekt.....	267
4.1.5. Molekuldüzümlü quruluş effekti.....	270

4.1.6. Polimerlərin kimyəvi çevrilmələrinin praktiki əhəmiyyəti və aparılma üsulları.....	273
4.2. Yüksəkmolekullu bərləşmələrin kimyəvi reaksiyalarının tipləri.....	275
4.2.1. Polimerləşmə dərəcəsinin dəyişmədiyi kimyəvi reaksiyalar.....	275
4.2.1.1. Molekul daxili reaksiyalar	276
4.2.1.2. Polimeranaloji çevrilmələr	284
4.2.1.2.1. Poliolefinlərin polimeranaloji çevrilmələri	285
4.2.1.2.2. Polidienlərin polimeranaloji çevrilmələri	290
4.2.2. Polimerləşmə dərəcəsinin dəyişdiyi kimyəvi reaksiyalar.....	298
4.2.2.1. Blok və calaqolunmuş birgə polimerlərin alınması.....	299
4.2.2.2. Molekullararası kimyəvi rabitə əmələ gəlməsilə gedən makromolekulyar reaksiyalar	303
4.2.2.3. Polimerləşmə dərəcəsinin azalması ilə gedən reaksiyalar	314
5 – ci fəsil. Sintetik və təbii polimerlərin mühüm nümayəndələri haqqında mə'lumat.....	326
5.1. Karbonzəncirli polimerlər.....	326
5.2. Heterozəncirli polimerlər.....	337
5.3. Bioloji polimerlər.....	350
Mündəricat.....	363

Əkbərov Oqtay Hümət oğlu
Əzizov Abdulsəyid Əbdülhəmid oğlu
Əkbərov Elçin Oqtay oğlu

YÜKSƏKMOLEKULLU BİRLƏŞMƏLƏR KİMYASI

Ali məktəblər üçün dərslik

(Yenidən işlənmiş üçüncü nəşri)

Çapa imzalanmışdır: 27.03.2007.
Formatı 60x84 1/16.
Sifariş 47, Həcmi 23,0 ç.v. Sayı 100.

Bakı Universiteti nəşriyyatı,
Bakı - 370148, Z.Xəlilov küçəsi, 23.
BDU Nəşriyyatının mətbəəsi

