

ӘЛ-ФАРАБИ атындағы ҚАЗАҚ ҰЛТТЫҚ УНИВЕРСИТЕТІ

Р. А. Әбдіқалықова
Р. Қ. Рахметуллаева
П. И. Үркімбаева

ПОЛИМЕРЛЕРДІҢ ХИМИЯСЫ МЕН ФИЗИКАСЫ

Оқу құралы

Стереотиптік басылым

Алматы
«Қазак университеті»
2020

ӘОЖ 544-036 (075.8)

КБЖ 24.7 я 73

Ә 14

*Баспаға әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті
химия және химиялық технология факультетінің Ғылыми кеңесі;*

*М.О. Әуезов атындағы ОҚМУ жанындағы ҚР БЖҒМ-нің
химия-технологиялық, кәсіптік білім, өнер, қызмет көрсету
мамандықтары бойынша Республикалық оқу-әдістемелік кеңесінің
Секция мәжілісі шешімімен және Редакциялық-баспа кеңесі
шешімімен ұсынылған*

(№4 хаттама 15 қаңтар 2015 жыл)

Пікір жазғандар:

химия ғылымдарының кандидаты, доцент **А.Қ. Тоқтабаева**

Әбдіқалықова Р.А.

Ә 14 Полимерлердің химиясы мен физикасы: оқу құралы /
Р.А. Әбдіқалықова, Р.Қ. Рахметуллаева, П.И. Үркімбаева.
– Стер. бас. – Алматы: Қазақ университеті, 2020. – 254 б.
ISBN 978-601-04-1356-6

Оқу құралында жоғары молекулалық қосылыстар химиясының негізгі түсініктері мен анықтамалары, радикалды полимерлеу әдісі мен алу жолдарының механизмдері және теориясы, поликонденсациялау әдістерінің негіздері мен реакциялары жазылған. Полимер ерітінділері, полимердің физика-механикалық ерекшеліктері жөнінде теориялық мағлұматтар берілген, полимерлерді химиялық модификациялау арқылы жаңа полимерлі материалдар алу жолдары толығымен қарастырылған және практикалық жұмыстардың әдістемелік нұсқаулары, студенттердің білімі мен біліктілігін арттыру мақсатында тест тапсырмалары келтірілген.

Оқу құралы жоғары молекулалық қосылыстар химиясы бойынша маманданатын студенттерге арналған.

ӘОЖ544-036 (075.8)

КБЖ 24.7 я 73

ISBN 978-601-04-1356-6

© Әбдіқалықова Р.А., Рахметуллаева
Р.Қ., Үркімбаева П.И., 2020

© Әл-Фараби атындағы ҚазҰУ, 2020

КІРІСПЕ

Жоғары молекулалық қосылыстар химиясы – ғылымда қарқынды дамып келе жатқан бағыттардың бірі. Полимерлерге арналған көптеген еңбектер, синтетикалық полимерлерді өнеркәсіптік өндірудің ауқымды көлемдері олардың таңғажайып физика-химиялық қасиеттеріне негізделген. Сондықтан полимерлер туралы ғылым химияның, физиканың және механиканың заңдылықтарымен тығыз байланысты.

Жоғары молекулалық қосылыстарды синтездеудің жаңа тәсілдерін дамытатын полимерлер алу химиясымен қатар, олардың физикасы және механикасы, сонымен бірге жоғары молекулалық қосылыстарды химиялық түрлендіру немесе полимерлерді модификациялау саласы қарқынды дамуда. Шикізаттардан полимерлік материалдар өндіруге қажетті бұйымдар алу тәсілдері жетілу үстінде.

Жобаланған қасиеттері бар синтетикалық полимерлі материалдар алу үшін, ғылыми негізделген өңдеу тәсілдері қажет, яғни полимерлердің беріктігін арттыратын, морттығын төмендететін, созылғыштығын жоғарылататын молекуланың қолайлы құрылымын қалыптастыру тәсілдері қажет. Полимерлердің қызмет ету мерзімін арттыру үшін оларға жылу төзімділігін, динамикалық беріктігін және т.б. негізгі қасиеттерін арттыратын арнайы қоспалар қосады.

Соңғы мәліметтер бойынша әлемдегі химия саласы бойынша өтетін ғылыми конференция мен симпозиумдардың жартысынан астамы жоғары молекулалық қосылыстар химиясына арналған. Сондықтан қазіргі кезде химия және химиялық технология мамандарын даярлайтын барлық оқу жоспарларына полимерлі химия мен полимерлі заттардың көптеген ғажайып қасиет-

терін зерттеу және олардың заңдылықтарын меңгеру пәндері енгізілген.

Ұсынылып отырған оқу құралы полимерлер туралы негізгі ұғымдар мен анықтамалар бөлімінен, полимерлеу, поликонденсациялау әдістері және полимерлерді химиялық модификациялау, полимер ерітінділері мен полиэлектролиттер бөлімдерінен тұрады, сонымен қатар пән бойынша жүргізілетін зертханалық жұмыстардың әдістемесі, бақылау сұрақтары, тест тапсырмалары, қажетті әдебиеттер келтірілген.

1-тарау

ЖОҒАРЫ МОЛЕКУЛАЛЫҚ ҚОСЫЛЫСТАР ХИМИЯСЫНЫҢ НЕГІЗГІ ТҮСІНІКТЕРІ, АНЫҚТАМАЛАРЫ ЖӘНЕ ҚАСИЕТТЕРІ

Жоғары молекулалық қосылыс (ЖМҚ) немесе полимер деп бір немесе бірнеше түрлі буындардан құралған, буындары бір-бірімен химиялық байланыс арқылы жалғанған, үлкен молекулалық массасы мен өзіне тән бірқатар қасиеттері бар және осы қасиеттері буындардың санын кеміткеннен не көбейткеннен өзгермейтін қосылыстарды атайды.

Полимерлердің ішіндегі ең қарапайымы – полиэтилен:



Қайталанып келетін буындардан құралған үлкен молекула *макромолекула*, $n \leq 100$ болса, *олигомер* деп аталады. Макромолекуланың құрамына кіретін буындар санының полимерлену дәрежесі:

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

мұндағы M – макромолекуланың молекулалық массасы; m – буынның молекулалық массасы.

Біркелкі мономерден құралған полимерлер *гомополимерлер*, ал бірнеше түрлі мономер буындарынан құралған полимерлік қосылыстар *сополимерлер* деп аталады.

1.1. Полимерлердің номенклатурасы

Табиғи және кейбір синтетикалық полимерлердің атаулары көптен бері қалыптасқан танымалы **тривиалды** номенклатура бойынша аталады. Мысалы, целлюлоза, лигнин, капрон, лавсан, каучук, тефлон, т.б. Әрине, мұндай атаулар полимердің химиялық құрамы мен құрылымы туралы мәлімет бермейді.

Номенклатураның екінші түрі – **рационалды** номенклатура. Бұл номенклатура бойынша полимерді синтездеуге пайдаланған мономердің алдына «поли» деген сөз қосу арқылы, мысалы, стиролдан алынған полимер полистирол деп аталады. Егер полимер әртүрлі мономерлерден алынса, онда оның атауында екі мономердің аты білінуі қажет. Мысалы, поли-(гексаметиленадипамид).

ИЮПАК (International Union Pure and Applied Chemistry) ұсынған номенклатура жүйелі деп аталады. Бұл полимер тізбегіндегі қайталанып келетін бөлікті құрайтын құрылымның атымен байланысты. Мұндай жүйе бойынша да полимердің аты «поли» деген сөзден басталады. Төмендегі кестеде ең кең таралған полимерлердің атаулары рационалды және жүйелік номенклатурамен көрсетілген.

1-кесте

Кең таралған полимерлердің атаулары

Полимер буынының формуласы	Номенклатура бойынша аталуы	
	рационалды	жүйелі
1	2	3
$-\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2-$	полиэтилен	полиэтилен
$\begin{array}{c} -\text{CH}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	полипропилен	поли-1-метилэтилен
$-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$	полибутадиен	поли-1-бутилен
$\begin{array}{c} -\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	полиизопрен	поли-1-метил-1-бутилен

1	2	3
$\begin{array}{c} \text{—CH—CH}_2\text{—} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	полистирол	поли-1-фенилэтилен
$\begin{array}{c} \text{—CH—CH}_2\text{—} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	поливинил спирті	поли-1-гидроксизтилен
$\begin{array}{c} \text{COOCH}_3 \\ \\ \text{—C—CH}_2\text{—} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	полиметилме- такрилат	поли-(1-метоксикарбо- нил)-1-метилэтилен

Бейорганикалық полимерлерді ИЮПАК номенклатурасы бойынша, негізгі тізбекке қосылған атомдар мен топтарды және негізгі тізбекті құрайтын элементті атау қажет.



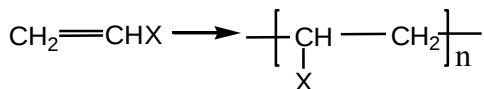
1.2. Полимерлердің жіктелуі

Полимерлі материалдарды зерттеудің маңызды бөлігі — олардың қасиеттерін анықтау. Бұл өте күрделі және көлемді ғылыми зерттеу жұмысы болып табылады. Осы жұмысты ыңғайлы жүргізу үшін полимерлі қосылыстарды әртүрлі топтарға бөлген жөн. Соңғы жылдарға дейін полимерлерді алу жолына байланысты бөлген (полимерлеулі, конденсациялаулы). Шығу тегіне байланысты полимерлер табиғи, синтетикалық және жасанды деп бөлінеді.

Табиғи полимерлерге тірі табиғатта кездесетін жоғары молекулалық қосылыстар — табиғи каучук, целлюлоза, ақ уыздар, т.б. жатады.

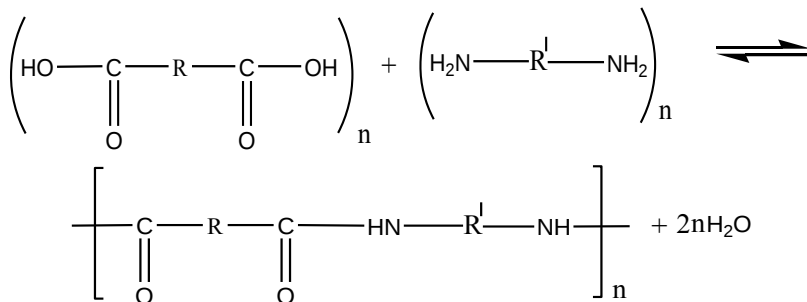
Синтетикалық полимерлер деп төменгі молекулалық қосылыстардан — мономерлерден синтездеу жолымен алынатын полимерлер аталады.

Мысалы, полимерлеу әдісімен алынатын полимерлерге мономерлерден төменгі молекулалы қосылыс бөлінбей, синтездеп алынған полимерлер кіреді.



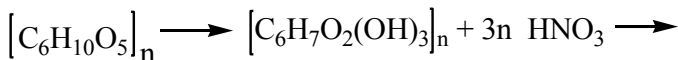
Бұл жағдайда полимердің және мономердің құрамы бірдей болады.

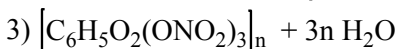
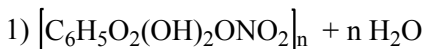
Конденсациялы полимерлер деп полифункционалды мономерлерден әртүрлі реакциялардың нәтижесінде және төменгі молекулалық қосылыс бөлініп шығатын полимерлер аталады. Бұл жағдайда полимердің қайталанып келетін буынының және мономердің құрамы әртүрлі келеді.



Жасанды полимерлер деп табиғи немесе олигомерлерді химиялық өңдеу арқылы алынған полимерлерді атайды.

Мысалы, целлюлозаға азот қышқылымен әсер етудің нәтижесінде өндірісте кеңінен қолданатын целлюлозаның азот қышқыл эфирлері алынады.



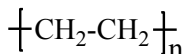


Негізгі тізбектің құрамы бойынша макромолекулалар **гомo-тізбекті** және **гетеротізбекті** болып екіге бөлінеді.

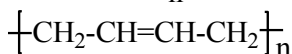
Гомотізбекті полимерлердің негізгі құрамы бірдей атомдардан тұрады, қосымша тізбектің құрамы есепке алынбайды. Егер тізбек көміртек атомынан тұрса, ондай полимерлер *карботізбекті* деп аталады. Мысалы, полиэтилен, полипропилен, поливинилацетат.

Гомотізбекті полимерлер өзара тағы да алифатикалық, ароматикалық, галогендік, т.б. болып бөлінеді.

Мысалы: полиэтилен



полибутилен



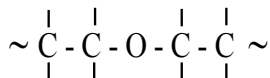
Бейорганикалық гомотізбекті полимерлер:

полисилан – Si -

полигерман – Ge -

поликүкірт – S -

Негізгі тізбегі әртүрлі атомдардан құралған полимерлі қосылыстар гетеротізбекті деп аталады. Ондай полимерлерге полиамидтер, полиэфирлер:



жатады.

Макромолекула тізбектерінің құрылымына байланысты полимерлер сызықты (1), тармақталған (2) және торлы (3) құрылымды болып бөлінеді.



Мысалы, сызықты полимерге поливинилспиртін, тармақталған полимерге жоғары қысымды полиэтилен макромолекуласын келтіруге болады, ұзын тізбекті макромолекулалар бір-бірімен көлденең байланыстармен қосылса, торланған немесе кеңістіктік полимер, мысалы, алмаз, фенол-формальдегид шайыры, резеңке, Na-бутадиенді каучук түзіледі.

Полимерлі материалдар қыздырғандағы өзгерістеріне байланысты **термопластар** және **термореактивті** болып екіге бөлінеді.

Термопласты полимерлер қыздырғанда қасиеттері біртіндеп, баяу өзгереді және белгілі бір температураға жеткенде тұтқыраққыш күйге ауысады. Бұл өзгеріс, негізінен, молекулааралық байланыс күшінің азаюымен және молекуланың кинетикалық энергиясының артуымен байланысты. Балқыған термопласты суытқан кезде полимер алғашқы қалпына келеді және мұндай өзгерістердің нәтижесінде полимердің химиялық табиғаты өзгермейді, сондықтан бұл процесті бірнеше рет қайталауға болады. Термопласты полимер болып полиэтилен, полистирол, поликапролактан сияқты полимерлер есептеледі.

Термореактивті полимерлерге қыздырып, артынша суытқанда бастапқы қалпына келмейтін полимерлер жатады. Мұндай полимерлердің тізбегінде бос функционалды топтары немесе қанықпаған байланыстары болады, сондықтан оларды қыздырғанда макромолекулалар арасында химиялық байланыстар қалыптасады да, олар торланған құрылымды полимер түзеді. Мұндай полимерлерге фенолформальдегидті, мочевиальдегидті полимерлер жатады.

Сонымен қатар полимерлер химиялық табиғаты бойынша **органикалық**, **бейорганикалық** және **элементорганикалық** болып бөлінеді.

Органикалық полимерлер көміртегінен, сутектен, оттектен, күкірттен және азоттан тұрады.

Бейорганикалық полимерлер кремний, алюминий, стронций, германий, т.б. элементтерден тұрады және оларда органикалық қосымша тізбектер болмайды.

Элементорганикалық полимерлердің негізгі тізбегінің табиғаты бейорганикалық, қосалқы тізбегінің табиғаты органикалық немесе керісінше болады.

1.3. Макромолекулалардың молекулалық массасы және молекулалық массалық таралу функциялары

Полимерлі материалдардың көптеген таңғажайып қасиеттері олардың молекулалық массасымен, яғни макромолекуланың өлшемімен тығыз байланысты. Сондықтан макромолекулалардың молекулалық массасын анықтау, зерттеудің маңызы өте зор. Полимерлі қосылыстар мен төменгі молекулалық қосылыстар үшін молекулалық масса ұғымдары бірдей емес.

Төменгі молекулалық қосылыстар үшін молекулалық масса – тұрақты шама, ал оның өзгерісі басқа затқа ауысуды дәлелдейді де, ол өзгеріс қасиеттердің өзгерісіне әкеледі.

Қатаң анықталған және әр полимер үшін бірдей ұзындықты макромолекулалар ақуыз немесе нуклеин қышқылдары сияқты табиғи жоғары молекулалық қосылыстарға тән.

Синтетикалық полимер полимолекулалы немесе полидисперсті болып келеді, яғни әртүрлі молекулалық массасы бар макромолекулалардан құралған. Сондықтан олардың массасы макромолекулалар өлшемінің орташаланған шамасы болады.

Ұзындықтары әртүрлі, бірақ бірдей буындардан тұратын макромолекулалар полимергомологтар деп аталады. Молекулалық массасы өскен сайын полимергомологтар қасиеттерінің айырмашылығы жоғалып, олар өздерінің бейтараптығынан айырылады. Сондықтан жоғары молекулалық полимергомологтарын бөліп, белгілі бір молекулалық массасы бар бейтарап зат алу мүмкін

емес. Мұндай полимерлер тұжырымдалған орташа молекулалық массамен өрнектеледі. Орташалау әдісіне байланысты орташа молекулалық массаны үш түрге бөлуге болады:

$$\overline{M}_n = \frac{W}{\sum N_i} = \frac{\sum M_i N_i}{\sum N_i}; \quad (1)$$

$$\overline{M}_w = \frac{\sum M_i^2 N_i}{\sum M_i N_i}; \quad (2)$$

$$\overline{M}_\eta = [\sum M_i^a f_i]^{1/a} = \left[\frac{\sum M_i^{1+a} N_i}{\sum M_i N_i} \right]^{1/a}, \quad (3)$$

- мұндағы 1) орташа сандық молекулалық масса;
 2) орташа массалық молекулалық масса;
 3) орташа тұтқырлық молекулалық масса.

Орташа сандық молекулалық массаны анықтау тәсілдеріне полимердің сұйылтылған ерітіндідегі молекулалар санын табу әдістері: ерітіндінің қату температурасының төмендеуі (криоскопия), қайнау температурасының артуы (эбулиоскопия), макромолекуланың соңғы топтарының санын анықтау, ерітіндінің осмостық қысымын өлшеу жатады.

Молекулалық массаның орташа сандық мөлшерін анықтау үшін табылған молекулалық массаның әрбір мәнін сол молекулалық массаға сәйкес молекулалар санына көбейтіп, алынған көбейтіндінің қосындысын барлық молекулалар санына бөледі.

Орташа массалық молекулалық масса деп әрбір макромолекуланың молекулалық массалық үлесін анықтауға негізделген әдіс: седиментация жылдамдығын, диффузия жылдамдығын, полимер ерітіндісіндегі жарықтың шашырап таралуын өлшеу аталады.

Орташа массалық молекулалық масса полимердің барлық фракцияларының массаларын олардың молекулалық массаларына көбейтіндісін, бір фракцияның массасына бөлгендегі мәнін көрсетеді.

Жалпы молекулалық массаның ішінен әр молекулалық массаның үлесін анықтау қажет.

Орташа тұтқырлық молекулалық масса сұйылтылған полимер ерітіндісінің тұтқырлығын анықтау арқылы табылады.

Егер полимер монодисперсті, яғни макромолекулалардың ұзындықтары бірдей болса, әртүрлі әдіспен анықталған молекулалық массалардың қатынасы – $\overline{M}_n = \overline{M}_w = \overline{M}_\eta$, ал полидисперсті полимерлер үшін ол қатынас – $\overline{M}_w > \overline{M}_\eta > \overline{M}_n$. Орташа массалық молекулалық массаның орташа сандық молекулалық массаға қатынасы $\overline{M}_w / \overline{M}_n = K$ полидисперстілік коэффициентін көрсетеді.

Егер $K = 1$ болса, полимер монодисперсті, яғни ол ұзындықтары және молекулалық массалары бірдей макромолекулалардан тұрады. Полимерлер үшін бұл өте сирек жағдай, тек қана биополимерлерде кездеседі.

Синтетикалық және табиғи полимерлер үшін $K > 1$, яғни полимерлер полидисперсті және K мәні кең өлшемде өзгереді.

1.4. Полимерлерді фракциялау

Әдетте полимерлер әртүрлі молекулалық массасы бар макромолекулалардан тұрады. Молекулалық массасы біртекті полимерді алу үшін олардың құрамына кіретін полимергомолоттарды іріктеу қажет. Осы әрекет фракциялау деп аталады. Полимергомолоттардың ерігіштігінің әртүрлігіне байланысты бөлшектеп еріту және бөлшектеп тұндыру әдістерін қолданады. Полимергомолоттардың ерігіштігі молекулалық массаға тікелей байланысты болады, әртүрлі фракцияларды ерітетін еріткіштердің көлемдері бірдей болмайды. Белгілі бір фракцияның құрамына кіретін полимергомолоттардың молекулалық массасы неғұрлым аз болса, оны еріту үшін еріткіш көлемі де солғұрлым аз келеді. Полимер ерітінділеріне тұндырғыш қосатын болсақ, ең алдымен, жоғары молекулалық массасы бар фракциялар тұнбаға түседі.

Бөлшектеп еріту әдісін қолдану полимолекулалы полимерлерге еріткіш пен тұндырғыштан тұратын қосарланған қоспаларды біртіндеп құйып отыруға негізделген және қосарланған қоспаның құрамындағы тұндырғыш көлемі біртіндеп кемітіліп отырады.

Бұл кезде, алдымен, қоспада еріткіш аз, ал тұндырғыш көп болғанда, ерітіндідегі ең төменгі молекулалы полимергомолотар өтеді, ал содан соң ерітіндідегі еріткіштің көлемін көбейткенде, ерітіндіге жоғары молекулалы полимергомолотар ауысады. Яғни бірнеше ерітінділер алып, олардың құрамындағы полимер тұндырылады.

Бөлшектеп тұндыру әдісінің қолданылуы полимерді еріткішпен ерітіп алып, содан соң тұндырғыштың көлемін біртіндеп көбейте отырып қосуға негізделген. Бұл кезде полимердің ең жоғары молекулалық массасы бар фракциясы ерігіштік қасиетін жоғалту себебінен ерітінді лайланады. Жүйе бөлшектеніп әртүрлі екі фракция түзіледі. Біріншісі, ең жоғары молекулалы фракциядан тұрады да тұнбаға түседі, ал екіншісі полимердің басқа фракцияларының қоспасының ерітіндісі болады. Фазаларды бөліп алғаннан кейін полимер ерітіндісіне қайтадан ерітінді лайланғанша тұндырғыш қосылады. Тағы да екі фаза түзіледі, оның біреуі ісінген жоғары молекулалық фракция, ал екіншісі басқа полимергомолотардың ерітіндісі болады.

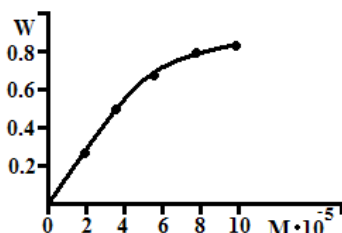
Ақырында ісінген полимерлер қатары түзіледі де, олар тұндырғыштың артық мөлшерінен бөлініп алынады. Қорыта келгенде, молекулалық массалары біртектес полимерлер фракциясы түзіледі.

Полимерлерді фракциялаудың молекулалық хроматография, ультрацентрифугалық, турбидиметриялық титрлеу және т.б. сияқты басқа да әдістері бар.

1.5. Молекулалық-массалық таралу (ММТ)

Полимердің полимолекулалығын толық зерттеу үшін молекулалық-массалық таралуды, яғни полидисперстілігін анықтау қажет. Полимолекулалық синтездеу жағдайына байланысты, яғни

полимерлеу және поликонденсациялау механизмі туралы қажетті мағлұмат береді. Егер полимерді фракцияға бөліп, әр фракцияның массасын анықтаса, молекулалық-массалық таралудың интегралды қисығы алынады:

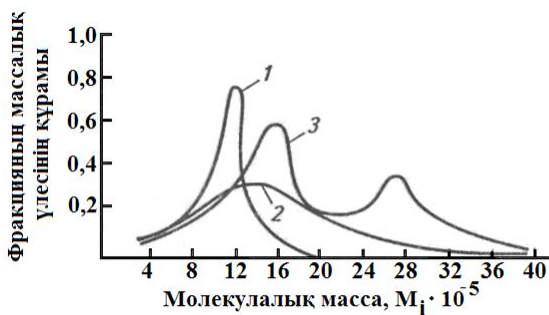


1-сурет. Молекулярно-массовый таралудың интегралды қисығы:

W – фракция массасы;

M – барлық алынған фракциялар массаларының қосындысы

Осы интегралды қисықты дифференциялағанда дифференциалды таралу қисығы алынады:



2-сурет. Дифференциалды таралу қисығы

Дифференциалды қисықтың негізгі сипаттамасы оның шыңының биіктігі мен енін көрсетеді. Қисық неғұрлым енді болса, молекулалық-массалық таралуы да ауқымды келеді, яғни полимер полидисперсті болады.

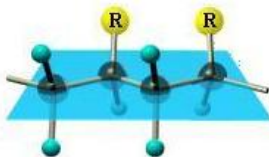
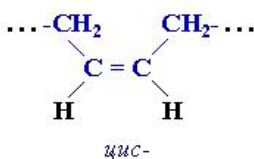
1.6. Макромолекулалардың негізгі қасиеттері, конформациясы мен конфигурациясы

Полимерлік молекула – өзара химиялық байланыспен біріккен, көптеген атомдар тобынан тұратын (қайталанып келетін буындар) тізбекті құрылым. Байланыс бойымен ішкі айналмалы қозғалыс кезінде өзгермейтін, тізбекті молекула бөлшектерінің кеңістікте орналасуы **конфигурация** деп аталады. Конфигурация тек химиялық байланыс үзілген кезде ғана өзгереді.

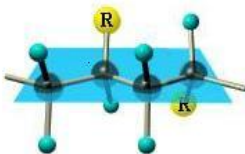
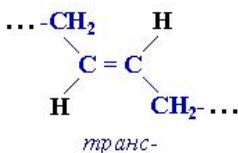
Сонымен қатар ішкі жылулық қозғалыс кезінде және көрші атомдардың әрекеттесуінен тізбекті макромолекула немесе оның бөліктері байланыс ұзындығы мен валенттік бұрышын өзгертпей, әртүрлі жағдайда орналасуы мүмкін. Тізбекті молекула бөліктерінің (атомдарының) кеңістікте әртүрлі болып орналасуы конформация деп аталады. Конформацияның бір түрінен екінші түріне өткенде химиялық байланыс үзілмейді.

Конфигурацияның полимерлер үшін буынның конфигурациясы, буындар байланысының конфигурациясы, блоктор байланысының конфигурациясы сияқты бірнеше түрі болады.

Буындар конфигурациясы. Бұл конфигурацияның түсініктері органикалық химиядағы түсініктер сияқты. Мысалы, полибутадиен

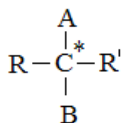


цис-1,4-полибутадиен



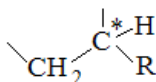
транс-1,4-полибутадиен

Бұл буында қанықпаған байланыс стереоизомерлік орталық, L, D изомерлік буындар құрылысы деп аталады. Мысалы,

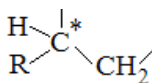


R, R' – көміртегі атомының асимметриялығын қамтамасыз ететін орынбасарлар көміртегі атомы стереоизомерлік орталық болып есептеледі.

Осы молекула үшін L – солға айналатын изомер



D – оңға айналатын изомер



Буындар қосылысының конфигурациясы құрылыс изомериясы және кеңістік изомериясы болады.

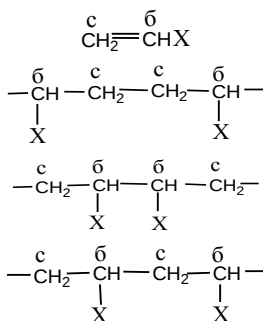
Құрылыс изомериясы:

мысалы, мономер

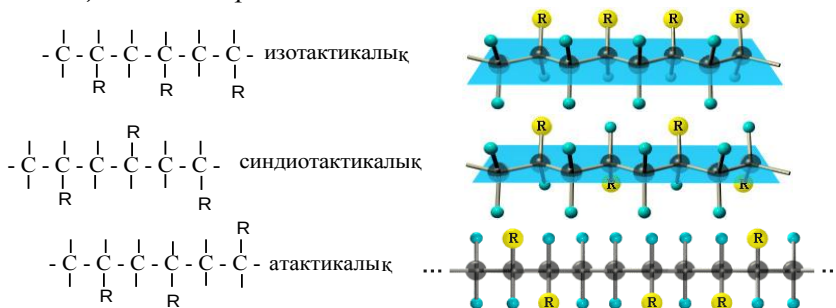
c – соңы; б – басы
сонда, c-c

б-б

c-б деген
құрылымдар болады

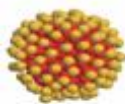


Кеңістік изомериясы, мысалы,



Полимерлік тізбектердің конфигурациясын өзгертпей, яғни химиялық байланысты үзбей жылу қозғалысының әсерінен әртүрлі *конформацияға* ие болуы мүмкін.

Макромолекулаларда:



глобула



сызықты



спираль

конформациялар болады.

1.7. Тізбектің иілгіштігі

Макромолекуланың өте маңызды қасиеттерінің бірі – иілгіштік қасиеті. Тізбектің иілгіштігі деп жылу қозғалысының немесе сыртқы күштердің әсерінен буындардың негізгі тізбектің бойымен айналуын айтады. Макромолекуланың бұл қасиеті молекуланың жеке бөлшектерінің бір-біріне салыстырмалы ішкі айналымымен байланысты.

Қандай да молекула болмасын атомдардың кеңістіктің белгілі бір бөлігінде орналасуымен және олардың арасындағы байланыстармен сипатталады. Макромолекуланың негізгі тізбегінде бір буын көрші буынмен салыстырғанда байланыс бойымен айналып, қозғалып отырады да бұл қозғалыс температураға байланысты болады.

Полимердің макромолекуласының ішкі айналмалы қозғалысы жөніндегі ұғымды алғаш рет Кун, Марк және Гут деген ғалымдар енгізген. Олар тізбектің буындарының бір-бірімен салыстырғанда, ішкі айналмалы қозғалысы еркін болуы мүмкін деп жорамалдады. Полимердегі көміртек атомдар бір-бірімен тек σ байланыста болса, мұндай тізбектің буындары жылулық, яғни бір буын көрші буынға салыстырмалы түрде айналмалы қозғалысқа түсуі мүмкін.

Мұндай тізбектегі валенттік бұрыштар шектелмеген және σ байланыстың бойымен еркін айналады деп есептеледі. Тізбектің мұндай түрі *еркін мүшеленген* тізбек деп аталады. Мұндай еркін мүшеленген тізбектің буындары кеңістікте көрші буындардан тәуелсіз орналаса алады да кез келген конформацияда, яғни барынша иілгіш күйде болады.



Реалды полимердің тізбекті молекуласында валенттік бұрыштардың белгілі шамасы бар және буындардың ішкі айналмалы қозғалысы валенттік бұрыштың шамасымен шектелген болады.

Сондықтан реалды тізбектің буындары өз бетімен еркін орналаспайды, әрбір кейінгі буынның орны алдыңғы буынның орнына тәуелді болады. Тіпті, валенттік байланыс бойындағы айналмалы қозғалыс еркін деп ұйғарғанда, мұндай тізбектің конформация шамасы еркін мүшеленген тізбектен аз болады. Дегенмен мұндай тізбектің де иілуге қабілеті бар болады.

С.Е. Бресслер және С.Я. Френкель атты ғалымдар өз жұмыстарында полимерлер молекуласының ішкі айналмалы қозғалысы бір-бірімен химиялық байланыспаған атомдардың әрекеттесуімен тежелгенін көрсеткен. Бұл тежелу бір тізбекте орналасқан (молекулалық ішкі әрекеттесу) немесе көрші тізбектерде орналасқан атомдардың арасындағы әрекеттесу (молекулааралық әрекеттесу) нәтижесінде болады. Ал енді реалды жүйеде полимерлік молекулалар өздеріне ұқсас молекулалармен қоршалған, сондықтан бұл молекулалардың арасында міндетті түрде молекулааралық әрекеттесу болады да, сол әрекеттесу айналмалы қозғалыстың тежелу дәрежесіне әсер етеді. Бірақ бұл әрекеттесуді математикалық есепке алу өте қиын, сондықтан онда есептеуге тек бір-бірімен химиялық байланыспен бірікпеген полимердің атомдар немесе атомдар тобының арасындағы ішкі молекулалық әрекеттесуді ескереді. Ол ішкі молекулалық әрекеттесу екі түрге бөлінеді:

1. Бергі реттілік әрекеттесу, яғни арақашықтығы жақын атомдар немесе атомдар тобының әрекеттесуі. Мысалы, көрші буындардағы атомдардың әрекеттесуі.

2. Арғы реттілік әрекеттесу, яғни тізбек бойында бір-бірімен қашықта орналасқан атомдар немесе атомдар тобының әрекеттесуі.

Әрекеттесудің бұл түрі тізбек ұзын және иілгіш болса ғана кездеседі. Сол кезде тізбектің үлкен бөліктерімен бөлінген буындары кездейсоқ жақындап, арасында тарту немесе тебу күштері пайда болады.

Тізбек бөлшектері жақсы қозғалатын полимерлер иілгіш тізбекті полимерлер тобына, ал бір бөлігі екінші бөлігімен салыстырғанда қозғалуы қиын полимерлер қатаң тізбекті полимерлер тобына жатады. Бір буын екіншісіне қатысты айналатын болса, макромолекуланың энергиясы өзгереді.

Буындардың ішкі айналмалы қозғалысы және бір минимум энергетикалық деңгейдегі орыннан екінші энергетикалық деңгейге сәйкес орынға ауысу макромолекуланың қажетті энергия қоры болса ғана жетеді. Егер қажетті энергия болмаса, буындардың ішкі айналмалы қозғалысы болмайды, тек қана жылу қозғалыс байқалады. Ол – энергиясы минимум деңгейге сәйкес

айналмалы тербеліс. Бұл тербеліс неғұрлым күшті болса, молекуланың иілгіштігі солғұрлым өсе береді. Сонымен, реалды полимердің тізбегі қабылдайтын конформацияның саны ішкі молекулалық әрекеттесудің әсерінен еркін мүшеленген тізбекке қарағанда аз болады.

Әрбір макромолекуланың конформациясының белгілі бір өлшемі болады. Макромолекулалар өлшемін теориялық есептеулер алғаш рет жылу қозғалыстың әсерінен шумаққа орала алатын еркін мүшеленген тізбектер үшін жасалған. Мұндай макромолекулалық шумақтың шеттерінің арақашықтығы h немесе L деп белгіленеді. Ол O -ден $h = L$ -ге (L – толық жазылған тізбектің ұзындығы) дейін ғана өзгереді. h -тың аралық мәндерін табу үшін статистикалық физиканың әдістері қолданылады, өйткені бір тізбектегі буындардың саны көп болады. Осындай есептеулерді валенттік бұрыштары бекітілген нақты макромолекулаларға да қолдануға болады, тек қана нақты макромолекулалардың өзгерістерін ескеру қажет. Еркін мүшеленген тізбекте әр буынның орны алдыңғы орналасқан буыннан тәуелсіз, яғни буындардың орналасуында байланыс жоқ. Реалды тізбекте кеңістіктегі буындардың орны бір-бірімен тығыз байланыста болады.

Алайда тізбектің ұзындығы өскен сайын бір-бірімен қашық орналасқан буындардың бағыттарының арасында тәуелділік жойылады. Егер осындай буындарды түзумен қоссақ, бұл түзулердің бағыттары байланыссыз болып шығады.

Яғни n мономерлік буыннан тұратын реалды тізбекті бір-біріне тәуелсіз, ұзындығы A статистикалық элементтерге бөлуге болады. Орны көрші кесінділерден тәуелсіз, ұзындығы A статистикалық элементі немесе тізбектің кесіндісі термодинамикалық сегмент немесе Кун сегменті деп аталады.

Әр сегмент S мономерлік буындардан тұрады, яғни сегменттердің саны N полимерлену дәрежесі P мен төменгі қатынаспен сипатталады:

$$N = \frac{P}{S}.$$

Валенттік бұрыштары бұзылмай, барынша толық созылған тізбектің ұзындығы L деп белгіленеді. Ол сегмент ұзындығымен төмендегі қатынаста болады:

$$L = A \cdot N.$$

Шумақ мөлшерін сипаттайтын негізгі шамалар $\bar{h}^2$ тізбектің шеттерінің орташа квадрат қашықтығы және $\bar{r}^2$ – макромолекуланың орташа инерция радиусы.

Полимер тізбегінің иілгіштігі **термодинамикалық** және **кинетикалық** болып екіге бөлінеді.

Термодинамикалық деп тізбектің жылу қозғалысынан иілу қабілеттілігін айтады. Ол тепе-теңдік қалыптағы екі конформацияның энергия айырмашылығымен (ΔU), ал еркін айналатын тізбектер үшін термодинамикалық иілгіштік пен макромолекуланың мөлшері арасындағы қатынас теңдеуімен анықталады.

Иілгіштік көбінесе Кун сегментінің (A) шамасымен бағаланады. Барынша иілгіш тізбектердің Кун сегменті буынның ұзындығына тең болады. (A) шамасы артқан сайын тізбектің қатаңдығы өседі. Өте қатаң тізбектер үшін Кун сегментінің шамасы гидродинамикалық ұзындыққа теңелуі мүмкін.

Иілгіштікті Флори енгізген иілгіштік параметрі f -де бағалайды. Ол – макромолекуладағы иілгіш байланыстардың үлесін көрсететін шама. Егер $f > 0,63$ болса, тізбек иілгіш, ал $f < 0,63$ болса, қатаң деп есептеледі.

Иілгіштікке әсер ететін факторлар: буындардың химиялық құрамы, макромолекуланың конформациясы, орынбасарлардың табиғаты мен өлшемі.

Кинетикалық иілгіш тізбектің бір энергетикалық жағдайдан екінші энергетикалық жағдайға көшу жылдамдығын көрсетеді. Кинетикалық иілгіштік потенциалдық барьердің шамасына, температураға, молекулалық масса мен полимердің торлану дәрежесіне байланысты.

Потенциалдық айналу барьері көрші буындардың атомдары мен атомдар топтарының бір-біріне әсерінің салдарынан туады, сондықтан орынбасарлардың полярлығына байланысты болады. Ондай полимерлерге орынбасарлары жоқ не сирек орналасқан карботізбекті полимерлер, функционал топтары бір-бірімен ұзын көмірсутек атомдарымен бөлінген гетеротізбекті полимерлер жатады. Полярлы топтары және шумақты орынбасарлары жиі орналасқан полимерлер қатандық көрсетеді.

Полимерлердің молекулалық массасы потенциалды барьерге әсер етпейді, бірақ массасы өскен сайын тізбектің оралу дәрежесі артады.

Химиялық кеңістік торы әр уақытта да қозғалысты тежейді. Бірақ тор сирек болса, олардың арасындағы біршама ұзын макромолекулалар кинетикалық иілгіштік көрсетеді. Температура, әдетте потенциалды бұрылу барьерінің шамасына, потенциал айырмасына да ΔU әсер етпейді. Бірақ температура артқан сайын молекуланың кинетикалық энергиясы көбейіп, потенциал барьерді жеңуге мүмкіндік туады, иілгіштік бұл жағдайда өседі.

Сонымен, тараудың соңында полимерлер қасиеттерінің негізгі ерекшеліктерін атап өткен жөн:

1. Полимерлердің молекулалық массасы үлкен.
2. Полимерлердің ерітінділерінің тұтқырлығы өте жоғары.
3. Полимерлер полидисперсті келеді.
4. Полимерлер өте созылғыш, иілгіш.
5. Полимерлер үшқыш зат болмайды.
6. Полимерлер ерігенде, алдымен, ісінеді.
7. Полимерлер ерітіндісінен еріткішті айдағанда полимер кристалл болып түспейді, қабыршық түзеді.
8. Полимерлердің химиялық реакцияларының төменгі молекулалық қосылыстардың реакцияларынан өзгешеліктері болады.

1-тарауға арналған тест тапсырмалары**1. Полимерлер деп:**

- а) молекулалары бір немесе бірнеше түрлі көп қайталанып келетін буындардан құралған жоғары молекулалық қосылыстар аталады;
- ә) тек өзіне тән бірқатар қасиеттері бар қосылыстар аталады;
- б) буындары химиялық байланыстар арқылы қосылған тізбектер аталады;
- в) үлкен молекулалық массасы бар қосылыстар аталады;
- г) *жоғарыда аталған барлық жауаптар дұрыс.*

2. Гомотізбекті полимер дегеніміз:

- а) *негізгі тізбегі бірдей элементтен құралған жоғары молекулалық қосылыстар;*
- ә) буындары химиялық байланыстар арқылы қосылған тізбектер;
- б) үлкен молекулалық массасы бар қосылыстар;
- в) тек өзіне тән бірқатар қасиеттері бар қосылыстар;
- г) молекулалары бір немесе әртүрлі көп қайталанып келетін буындардан құралған жоғары молекулалық қосылыстар.

3. Құрылымы бойынша полимерлердің бөлінуі:

- а) гомотізбекті, гетеротізбекті;
- ә) гомополимерлер, элементарорганикалық;
- б) еритін және ісінетін;
- в) *сызықты, торланған, тармақталған;*
- г) термореактивті, термопласты.

4. Жоғары молекулалық қосылыстардың полимерлену дәрежесі деп аталады:

- а) полимердің орташа сандық молекулалық массасы;
- ә) мономерлердің молекулалық массасы;
- б) *макромолекуланы құрап тұрған буындар саны;*
- в) молекулалық массалық таралу;
- г) полимердің орташа массалық молекулалық массасы.

5. Табиғаты бойынша полимерлер:

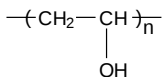
- а) *табиғи, синтетикалық, жасанды;*
- ә) тізбекті, тармақталған, торлы;
- б) пластмассалар, талшықтар, каучуктер;
- в) гомо- және гетеротізбекті;
- г) термопластар, термореактивті.

6. Төменде аталған полимерлердің ішінен гетеротізбекті полимерді анықтау:

- а) полиэтилен;
- ә) полистирол;
- б) *полидиметилсилоксан;*

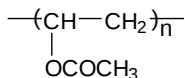
- в) полибутадиен;
г) полиметилметакрилат.

7. Төменде келтірілген полимер ИЮПАК номенклатурасы бойынша қалай аталады?



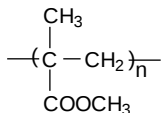
- а) поливинил спирті;
ә) *поли-1-гидроксиэтилен*;
б) полиформальдегид;
в) полиметилен;
г) полипропилен.

8. Төменде келтірілген полимер рационалды номенклатура бойынша қалай аталады?



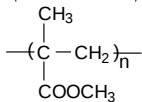
- а) *поливинилацетат*;
ә) пол-1-ацетоксиэтилен;
б) полиметакрил қышқылы;
в) поли-1-гидроксиэтилен;
г) поливинил спирті.

9. Төменде келтірілген полимер рационалды номенклатура бойынша қалай аталады?



- а) поливинилацетат;
ә) *полиметилметакрилат*;
б) поли-1-ацетоксиэтилен;
в) поли-1(метоксикарбонил)-1-метилэтилен;
г) поли-1-гидроксиэтилен.

10. Төменде келтірілген полимер ИЮПАК номенклатурасы бойынша қалай аталады?



- а) полиметилметакрилат;
ә) поливинилацетат;

- б) поли-1-ацетоксиэтилен;
- в) поли-1-(метоксикарбонил)-1-метилэтилен;
- г) поли-1-гидроксиэтилен.

Ұсынылатын әдебиеттер:

Негізгі:

1. Киреев В.В. Высокомолекулярные соединения. – М.: Высшая школа, 1992. – 512 с.
2. Ерғожин Е.Е., Құрманәлиев М.Қ. Жоғары молекулалық қосылыстар: оқулық. – Алматы, 2008. – 407 б.
3. Жоғары молекулалық қосылыстар химиясы. – Алматы: Білім, 1995. – 320 б.
4. Асаубек М. Полимер құрылымы. – Алматы, 1999. – 79 б.

Қосымша:

1. Семчиков Ю.Д. Высокомолекулярные соединения: учебник для вузов. – М.: Академия, 2003. – 368 с.
2. Ерғожин Е.Е., Құрманәлиев М.Қ. Жоғары молекулалық қосылыстар. – Алматы, 1993. – 132 б.

2-тарау

ПОЛИМЕРЛЕУ

2.1. Тізбекті радикалдық полимерлеу

2.1.1. Полимерлеу процесінің термодинамикасы

Мономерлердің полимерленуі келесі жағдайда жүреді:

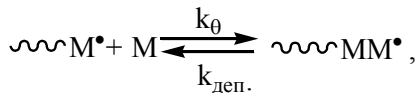
$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S < 0, \quad (1)$$

мұндағы ΔG , ΔH және ΔS – мономерлердің полимерге айналу жүйесіндегі Гиббс энергиясының, энтальпия мен энтропияның өзгеруі.

Әдетте, еселі байланысы бар мономерлер полимерленгенде $\Delta H < 0$, $\Delta S < 0$ болады. Осыдан полимерлеу процесін термодинамикалық тұрғыдан қарастырғанда, шегі анықталған температурадан төмен температурада ғана жүретіні көрініп тұр. Себебі $\Delta G < 0$ кіші болуы үшін $|\Delta H| > |T\Delta S|$ үлкен болуы керек. Яғни

$$T < T_{\text{ш}} = \Delta H / \Delta S, \quad (2)$$

мұндағы $T_{\text{ш}}$ – полимерленудің жоғары шекті температурасы. Егер $|\Delta H| < |T\Delta S|$ болса, $\Delta G > 0$ болады да, полимерлеу процесі термодинамикалық тұрғыдан жүрмейді, тек макромолекуланың деполимерленуі ғана жүруі мүмкін. Егер $T = T_{\text{ш}}$ болса, $\Delta G = 0$ болады. Бұл жағдайда жүйеде полимерлену-деполимерлену тепе-теңдігі түзіледі:



мұндағы M – өсетін және MM – деполимерленетін активті тізбектер.

k_{θ} , $k_{\text{деп.}}$ – тізбектің өсу жылдамдығы мен деполимерлену жылдамдығының константасы.

Бұл қорытындылар полимерлену кезінде мономер мен полимердің концентрациялары өзгермеген жағдайда ғана іске асады. Мысалы, массада немесе блокта гетерофазалық полимерлену процесі кезінде мономер мен полимер фазаларының саны ғана өзгереді.

Бұған қарағанда ерітіндіде не массада өтетін гомогенді полимерлену процесі көп тараған. Бұл жағдайда полимерлену процесі кезінде мономерлердің концентрациясы өзгеріп отырады. Мұндай жүйелерде шекті температура мономердің тепе-теңдік жағдайдағы концентрациясымен байланысқан.

Бұл байланыс полимерлену-деполимерлену тепе-теңдігі, яғни полимерлену және деполимерлену жылдамдықтары тең болғанда ғана байқалады:

$$k_{\theta}[M^{\bullet}][M] \Leftrightarrow k_{\text{деп.}}[M^{\bullet}], \quad (3)$$

мұндағы $[M^{\bullet}]$, $[M]$ – активті тізбек пен мономердің концентрациясы.

(3)-теңдеуден реакцияның тепе-теңдік константасын (K_{T-T}) мономердің тепе-теңдік концентрациясымен $[M]$ байланыстыратын теңдеу алуға болады:

Берілген тепе-теңдікке реакцияның изотерма теңдеуін қолданып, келесі теңдеуді аламыз:

$$K_{T-T} = \frac{k_{\theta}}{k_{\text{деп.}}} = \frac{1}{[M]}. \quad (4)$$

Тепе-теңдік кезінде $\Delta G = 0$ болатынын еске алсақ, онда:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln K_{T-T}. \quad (5)$$

(5)-теңдеудегі тепе-теңдік константасын мономердің тепе-теңдік концентрациясы арқылы өрнектесек, онда шектік тепе-теңдік температурасын мономердің тепе-теңдік концентрациясымен байланыстыратын,

$$T_{\text{ш}} = \frac{\Delta H^0}{\Delta S^0 + R \ln [M]} \quad (6)$$

теңдеуді алуға болады. Мұндағы ΔG^0 , ΔH^0 және ΔS^0 – полимерлену процесінің стандартты Гиббс энергиясы, энтальпиясы мен энтропиясы, яғни ерітіндідегі бір моль мономердің аморфты полимерге ауысқандағы шамалары.

(2) және (6)-теңдеуді салыстырсақ, олардың түрі $[M] = 1$ болғанда бірдей. Сол себептен 1-кестеде берілген T (полимерленудің шекті температурасы) мономердің тепе-теңдік концентрациясына тәуелді.

2-кесте

Қос байланысы бар кейбір қосылыстардың полимерлену жылуының меншікті температуралары

Мономер	$-\Delta H$, кДж/моль	$T_{\text{ш}}$, К	Мономер	$-\Delta H$, кДж/моль	$T_{\text{ш}}$, К
этилен	94,3	624	формальдегид	21,0	393
стирол	75,8	670	ацетальдегид	0	242
метилметакрилат	78,0	-	ацетон	0	100
ММА	55,3	470	ацетонитрил	-15,5	-

Полимерлеу процесінің жылуын байланыс энергиясы арқылы есептеуге болады:

$$-\Delta H = 2E_{\text{жай}} - E_{\text{к}},$$

мұндағы $E_{\text{жай}}$ – жай байланыстың энергиясы; $E_{\text{к}}$ – қос байланыстың энергиясы.

Этиленнің туындылары үшін $2E_{\text{жай}} > E_{\text{к}}$, сол себептен бұл мономерлердің полимерленуі – экзотермиялық процесс.

2-кестеден мынадай қорытынды шығаруға болады: көміртегі-көміртегі қос байланысы ($\text{C}=\text{C}$) бар мономердің полимерлену жылу эффектісі қос байланыспен байланысқан көміртегі атомында орынбасу тобына байланысты. Орынбасу тобы қос байланыспен қосарлану эффектісін туғызады, сол себептен байланыстың үзілу энергиясы төмендейді.

Қанықпаған мономерлерден макромолекула түзілген жағдайда энтропия кемиді. ΔH^0 және ΔS^0 мәндері арқылы полимерленудің шекті температурасын және мономердің тепе-теңдік концентрациясын оңай есептеуге болады.

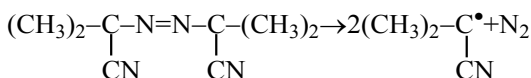
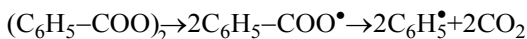
Жоғарыдағы кестеден полимерлену жылуының жоғары болатындығына байланысты винилмономерлерінің полимерлену шекті температуралары жоғары екендігі байқалады.

2.1.2. Еркін радикалдардың қасиеттері және оларды анықтау әдістері

Қазіргі уақытта көптеген органикалық реакциялардың аралық өнімдер түзу арқылы жүретіндігі және оларда жалқы электрон болатындығы дәлелденген.

Мұндай аралық өнімдер *еркін радикалдар* деп аталады. Еркін радикалдар әртүрлі жолдармен, мысалы, органикалық пероксидтердің немесе гидропероксидтердің, азо- немесе диазоқосылыстардың термиялық және фотохимиялық ыдырауы нәтижесінде түзілуі мүмкін.

Оны бензоил пероксидінің немесе азоизомай қышқылының динитрилі (АҚД) ыдырауынан көруге болады:

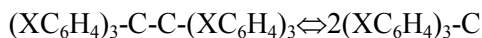


Жалқы электрондары бар атомдар немесе атомдар тобынан тұратын еркін радикалдардың түзілулері (C:C) химиялық байланыстың гомолитикалық үзілуіне байланысты болады.

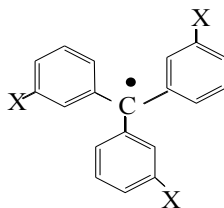
Еркін радикалдардың активтілігі, яғни олардың коваленттік байланыс түзіп жалқы электрондарынан айырылу мүмкіншілігі, реакциялық орталықта жалқы электронның шоғырлану дәрежесімен анықталады.

Радикалдың ішіндегі байланыстың қосарлануы нәтижесінде жүре алатын электрон бұлтының жайылуы радикалдың реакциялық қабілеттігін төмендетіп, оның тұрақтылығын арттырады.

Мұндай жағдай трифенилметил қатарының едәуір тұрақты радикалдарының, гексафенилэтаннан және оның туындыларынан бөлме температурасында ерітіндіде диссоциациялану нәтижесінде түзілетінін байқауға болады.



Реакциялық ортаның жанында қосарлану байланыс жүйесінің болуы нәтижесінде радикалдағы жұптаспаған электрон молекулалық фрагменттің ішіне тартылып, бүкіл көлеміне таралады (металдардағы сияқты).



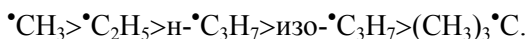
Осылай қосарлану эффекті жүйенің энергиясын едәуір төмендетеді. Сол себептен радикалдың қосарлану энергиясы байланыстың гомолитикалық үзілу энергиясынан алынып тасталады.

Алифатикалық қатар бойынша құрылымы күрделенуіне сай, еркін радикалдардың активтіліктерінің төмендеуі реакциялық ортаның электрондық тығыздығының индукциялық эффектісінің келесі түрі бойынша $\text{Alk}^{+\delta} \rightarrow \cdot\text{CH}_2^{-\delta}$ артуы нәтижесінде түзіледі. Бұл құбылыс қосарлану эффектісіне қарама-қарсы. Көмірсутектерде индукциялық эффектінің болуын C-H байланыстың

электрлік симметриясы болмауымен және біршама дипольді моменті болғандығымен түсіндіреміз.

Еркін радикалдардың индуктивтік эффектісінің әсерінен активтіліктерінің төмендеуін реакциялық орталықта еркін радикалдың электрон тығыздығының жалқы электронның жұптасу нәтижесінде артуына байланысты деп түсіндіруге болады.

Сол себептен еркін алифатикалық радикалдардың салыстырмалы активтіліктері келесі қатар бойынша төмендейді:



Еркін радикалдың ең жоғарғы активтілігі реакция орталығында электрон тығыздығының артуымен емес, оның тербеліс жиілігінің төмендеуімен түсіндіріледі.

Сол себептен еркін радикалға ($\bullet\text{CH}_3$) кез келген орынбасу топтарын енгізгенде оның реакциялық қабілеттілігі төмендейді.

Бұл электронның тартылуы (электрофильдік), орынбасу топтары не қосарлану эффекті немесе аздап оның жұптасуы нәтижесінде (оң индуктивтік эффектісі бар орынбасу топтары) болады деп түсіндіріледі.

Барлық химиялық қосылыстар сияқты еркін радикалдардың да өздеріне тән қасиеттері: белгілі балку температурасы, сіңіру спектрлері, сонымен қатар жалқы электрон болатындығына байланысты кәдімгі заттармен салыстырғанда басқа да қасиеттері бар.

Тұрақты магниттік диполь моменті болмағандықтан, бөлшектер диамагнитті болады. Олар үшін χ_{μ} -дың (молярлы магниттік қабылдамалық) шамасы теріс мәнді:

$$\chi_{\mu} = \frac{J}{H} \cdot \frac{M}{\rho}, \quad (7)$$

мұндағы J – көлем бірлігіне сай алынған магниттену қарқындылығы; H – магнит өрісінің кернеуі; M – молекулалық масса; ρ – тығыздық.

Жалқы электроны бар бөлшектерде – радикалдарда тұрақты магниттік моменттер болады. Олардың χ_d шамасы оң мән және парамагнитті болады. χ_d -дың мәні берілген үлгіні кернеуі белгілі магнит өрісінде және өріссіз жағдайда өлшеу арқылы анықталады.

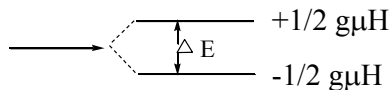
Егер үлгінің бір шеті магнит өрісінде, ал екінші шеті нөлдік өрісте болса, онда оған келесі тендеу бойынша анықталатын күш әсер етеді:

$$F = \frac{1}{2} \cdot \chi \cdot H^2 \cdot A = g \cdot \Delta w, \quad (8)$$

мұндағы A – үлгінің көлденең қимасының ауданы; g – еркін түсу үдеуі; Δw – салмақтың магнит өрісінде өзгеруі.

Өлшеу арқылы (8)-тендеу бойынша, χ -тың шамасы анықталады. Бұл әдісті концентрациялары 10^{-3} - 10^{-4} моль/л радикалдар үшін ғана пайдалануға болады.

Егер радикалдардың концентрациясы 10^{-9} моль/л аз болса, онда электрондық парамагниттік резонанс (ЭПР) әдісін қолданады. Бұл әдісті 1944 жылы Завойский ұсынған. ЭПР бойынша үлгіні тұрақты біркелкі магнит өрісіне орналастырады. Сонда электронның электр деңгейі деңгейшелерге жіктеледі:



Деңгейшелер арасындағы қашықтықты келесі формула арқылы анықтауға болады:

$$\Delta E = h\nu = g\mu H, \text{ (резонанс жағдай)} \quad (9)$$

мұндағы μ – электронның магниттік моменті; g – спектроскопиялық жіктелу факторы немесе g (жи) фактор – жалқы валентті электрондар үшін 2,0023 шамаға жақын сан.

Екі деңгей – спиннің екі ориентациялық жағдайына, вектордың тура және қарсы бағытына сай болады.

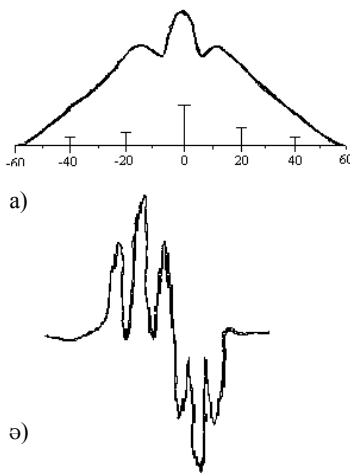
Егер тұрақты магнит өрісінде орналасқан үлгіге, оған перпендикуляр бағытта жиілігі ν ауыспалы өріс әсер етсе және (9)-теңдеудің жағдайы орындалса, төменгі деңгейшедегі электрон жоғары деңгейшеге және керісінше ауысуы керек.

Төмендегі Больцман теңдеуінен

$$n_1 = n_2 \cdot e^{-\Delta E / RT}, \quad (10)$$

(мұндағы n_1 және n_2 – жоғары және төменгі деңгейлердегі электрон сандары) төменгі деңгейде жоғары деңгейге қарағанда электрон саны көп болатынын байқауға болады. Сол себептен электронның төменгі деңгейден жоғары деңгейге ауысу мүмкіншілігі жоғарыдан төменгі деңгейге ауысуға қарағанда жиірек.

Сіңіру резонансының жағдайы (9) не кернеу (H) не электромагнит өрісі жиілігінің (ν) өзгеруінен іске асуы мүмкін. Іс жүзінде жиілікті ν (10^{10}) дәлірек ұстап, өрістің кернеуін өзгертеді. Спектр сіңіру интенсивтілігінің J (ординат) кернеуге H (абсцисс) график түрінде тәуелділігін көрсетеді (3-сурет).

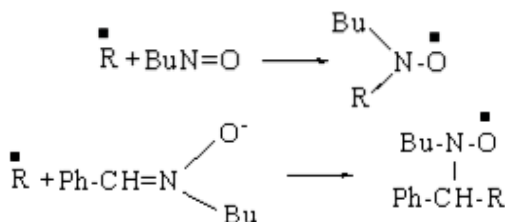


3-сурет. Бензол ерітіндісіндегі дифенилпикрилгидразилдің спектрі:
а – интегралдық, ә – дифференциалдық түрі

ЭПР-спектрінің параметрлерін стандартты үлгінің спектрімен салыстыру арқылы оңай табуға болады. Аз ғана өмір сүретін еркін радикалдарды ЭПР арқылы байқау үшін арнаулы әдістер қолданады. Қолайлы әдістің бірі – спинді ұстағыш әдісі.

Бұл жағдайда реакция арнаулы диамагнитті қосылыстың қатысуымен жүргізіледі. Сонда аз өмір сүретін радикалдарды өзіне тартып алып, оларды тұрақты радикалдарға айналдырады. Бұл құбылыстарды ЭПР-дің ғана көмегімен байқауға болады.

Радикалдарды ұстағыш зат ретінде, көбінесе, нитроқосылыстары мен нитрондар қолданылады. Бұл қосылыстар тұрақсыз радикалдармен тез қосылып тұрақты нитроксил радикалдарын түзеді. Оны төменгі сызба арқылы көрсетуге болады:



Нитроксил радикалдардың ЭПР спектрлері ерекше және оларда ^{14}N -түзілуінің әсерінен интенсивтілігі бірдей триплет сызықтар бар. Әрекеттесу константасы азот атомымен байланысқан топтың табиғатына байланысты болады.

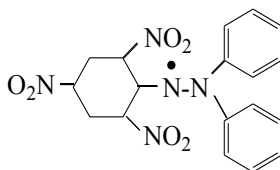
Спинді ұстағыштарды тек зерттейтін радикалдарды ғана емес, радикалды процестердің жылдамдығын анықтау үшін де қолданады.

Радикалдарды анықтау үшін басқа да әдістер бар. Мысалы, адсорбциялық спектроскопия әдісі. Бұл әдісті, әсіресе шыны тәрізді ортадағы радикалдарды зерттеу үшін көп қарастырады. Мұндай ортада жалқы электроны бар бөлшектер тұрақты болып келеді.

Егер еркін радикалдарда қосарлану эффектісі күшті болса, мысалы, ароматты ядросы бар радикалдар тұрақты және олар спектрдің көрінетін бөлімінде сәуле сіңіреді. Бұл еркін радикал-

дарды анықтауға, олардың концентрациясын есептеуге қолайлы жағдай туғызады.

Жүйеде еркін радикалдардың түзілгенін калориметриялық сіңіру өзгерістері арқылы оңай анықтауға болады. Сонда берілген тұрақты радикал түзілген радикалдармен әрекеттесіп, активті емес түріне ауысады. Бұл әдісті кейде *акцептор әдісі*, сонымен қатар активті емес бөлшек деп те атайды, ол тұрақты радикалға қарағанда спектрдің басқа бөлімінде сәуле сіңіретін жағдайда пайдаланылады.



Мысал ретінде дифенилпикрилгидразил еркін радикалын көрсетуге болады.

Бұл радикал күлгін түсті, басқа да көптеген радикалдармен әрекеттесіп, түссіз өнімдер түзеді.

Масспектрометриялық зерттеулер арқылы да еркін радикалдардың табиғаты жөнінде көптеген мәліметтер алуға болады. Бұл әдістің негізі – реакцияның өнімдері, оның ішіне еркін радикалдар да кіреді, электрон ағымының әсерінен иондалады. Түзілген иондардың массалық саны масспектрометриялық анықталады.

Әрі қарай бөлшектердің құрамын зерттей отырып, олардың құрылысын анықтауға болады.

2.1.3. Радикалдардың реакциялық қабілеттілігі

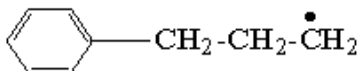
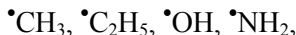
Радикалдың салыстырмалы активтілігі жалқы электронның радикалдағы басқа байланыстармен қосарлану энергиясының шамасымен анықталынады. Бұл концепцияны Семенов және оның шәкірттері орынбасу реакциялары үшін қолданған. Бағда-

сарьян бұл қорытындыны радикалды қосылу реакцияларға да қолдануға болатынын дәлелдеген.

Еркін радикалда қосарлану энергияның өсуі, яғни бос электронның басқа байланыстармен қосарлануы артқан сайын берілген радикалдың активтілігі кемиді. Мысалы, төмендегі радикалдарда қосарлану энергиялары үлкен шама, сол себептен олардың

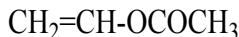
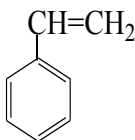


активтіліктері төмен. Ал келесі радикалдарда

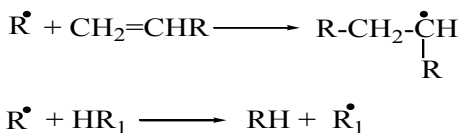


қосарлану энергиясы аз және теріс шама. Сол себептен олардың активтілігі жоғары.

$\text{CH}_2=\text{CHR}$ — мономер молекуласы үшін керісінше, R-тобының қосарлануы артқан сайын, мономердің реакцияға қабілеттілігі артады. Мысалы, келесі қатар бойынша мономерлердің реакцияға қабілеттіліктері кемиді.



Радикалдың реакцияға қабілеттілігі теориясынан шығатын тағы бір маңызды қорытынды: $\text{CH}_2=\text{CHR}_1$ және HR_1 мономерлерінің келесі реакциядағы реакциялық қабілеттілігі неғұрлым жоғары болса, солғұрлым түзілетін радикалдардың реакциялық қабілеттілігі төмен болады.



Бірақ бұл жерде реакцияның активтену энергиясына және жылу эффектісіне стерилдық, полюстік факторлар әсері қарастырылмаған.

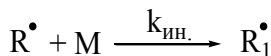
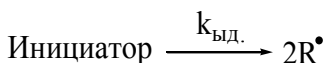
2.1.4. Радикалды полимерленудің кинетикасы және механизмі

Радикалды полимерленуді қарастырған жағдайда макромолекулалардың мономер молекулалардан түзілуі еркін радикалды тізбек механизмі арқылы жүретіні анықталды.

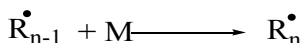
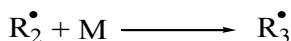
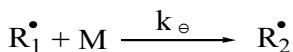
Қазіргі уақытта полимерлену кезінде реакциялық орталық өсетін тізбектің шетінде орналасатыны дәл анықталған. Сонда макромолекула осы орталыққа мономер молекулалары қосылғанда түзіледі және макромолекулалардың реакция басталған уақыттан бастап түзілетіні дәлелденген.

Ең қарапайым жағдайда еркін радикалды полимерлену процесінің кинетикалық сызбасы үш сатыдан: иницирлену, тізбектің өсуі мен тізбектің үзілуінен тұрады. Жалпы түрде мұны келесі сызба түрінде өрнектеуге болады:

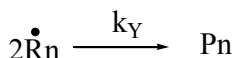
I Иницирлену:



II Тізбектің өсуі:

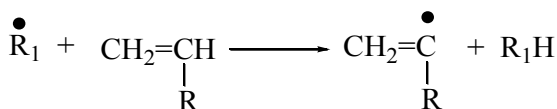


III Тізбектің үзілуі:

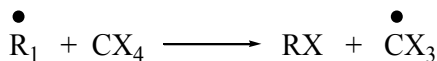


Кейбір реакцияларда бір радикалдар жойылып, олардың орнына басқа радикалдар түзілетіні анықталған. Сонымен, молекулалық тізбектің өсуі тоқталса да кинетикалық тізбек жойылмайды. Тізбекті жалғастырушы ретінде мономердің, полимердің, еріткіштің немесе басқа да бір қосылыстардың молекулалары болуы мүмкін.

Мысалы:

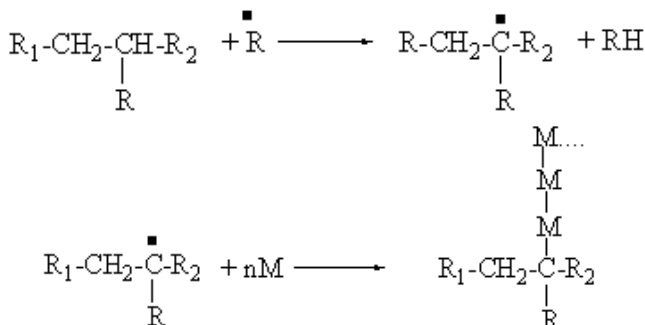


немесе



Түзілген радикалдың активтігі төмен болып, жаңа полимерлі молекуланың өсуіне шамасы жетпеуі мүмкін. Мұндай жағдайда молекулалық пен кинетикалық тізбектердің үзілуі байқалады.

Бұл реакциялар тізбектің берілу реакциялары деп аталады. Макромолекулаға берілу реакциясын келесі сызбамен көрсетуге болады:



R_1, R_2 – полимерлі тізбектер.

Кинетикалық сызба жасаған уақытта деполимерлену реакцияларын да есепке алу керек. Деполимерлену реакциясы кезінде мономер молекуласы макрорадикалдан бөлінуі және полимер молекуланың ішінде де байланыстар үзілуі мүмкін.

Элементарлы реакциялардың кинетикалық константаларын анықтау қосылыстардың реакцияға бейімділігінің құрылысымен байланысты екендігіне де жауап беруі мүмкін. Кинетикалық зерттеулер полимерлерді алудың алдын ала реакция жағдайын керекті полимерлену дәрежесіне дейін болжауға мүмкіндік береді.

Полимерлену бейімділігімен қанықпаған қосылыстардың құрылысы арасында байланыс бар екендігін тұңғыш рет орыс ғалымы С.В. Лебедев диен және аллен қосылыстарының кинетикасын зерттегенде көрсетті.

Бірақ бұл реакцияларды толығырақ зерттеу тек полимерлену реакцияларының тізбекті жүретіні дәлелденгеннен кейін ғана іске асырылады және де полимерленудің кейбір ерекшелігі жүйеде басқа бөтен заттардың болуына да тәуелді екені анықталды.

Кинетикалық зерттеулердің реакцияның бастапқы сатысында жүргізілгені өте қолайлы. Оның негізгі себебі түзілген полимер процестің жүруіне іс жүзінде әсер етпейді.

Кинетикалық сызба жасаған уақытта қолайлы болу үшін кейбір болжамдар енгізіледі. Жоғарыда көрсетілген болжамдар бойынша, полимерлену процесі үш сатыдан: иницирленуден, тізбектің өсуі мен үзілуінен тұрады. Осыған қоса келесі болжамдар да қолданылады:

1. Радикалдардың реакцияға бейімділігі тізбектің ұзындығына байланысты емес. Бұл болжам, әсіресе полимерлі радикал 3-4 мономерлік буыннан тұратын болса, өте қолайлы.

2. Тізбектің орташа ұзындығы өте үлкен шама.

3. Негізгі болжамның бірі – стационарлық күй әдісін қолдану. Бұл әдіс бойынша, аралық өнімдер (еркін радикалдар) реакцияда аз мөлшерде түзіледі және олардың концентрацияларының өзгеру жылдамдықтары түзілу не жойылу жылдамдықтарынан едәуір аз деп алынады.

Егер иницирлену жылдамдығы тұрақты болса, радикалдардың концентрацияларының өзгеруі олардың түзілу жылдамдығы (иницирлену жылдамдығы) мен жойылу жылдамдығының айырымына тең болады. Оны теңдеу күйінде:

$$\frac{d[R^{\bullet}]}{dt} = V_{ин.} - K_y [R^{\bullet}]^2 \quad (11)$$

деп жазуға болады. Мұндағы $V_{ин.}$ – реакцияның иницирлену жылдамдығы; K_y – тізбектің үзілу жылдамдық константасы; $[R^{\bullet}]$ – радикалдардың концентрациясы.

Реакцияның басында $[R^{\bullet}]$ -радикалдардың концентрациясы жылдам артады да кейін өсуі баяулайды. Сонымен қатар радикалдардың жойылу жылдамдығы артады.

Біраз уақыттан соң радикалдардың түзілу және жойылу жылдамдықтары теңесіп, жүйе тепе-теңдік жағдайға келеді.

Басқаша айтқанда, жүйе стационарлық күйге келеді. Сонда:

$$\frac{d[R^{\bullet}]}{dt} = 0 \quad (12) \quad \text{және} \quad V_y = K_y [R^{\bullet}]^2. \quad (13)$$

Сонда реакцияның өсу жылдамдығын:

$$V_{\theta} = K_{\theta}[M][R^{\bullet}] \quad (14)$$

деп өрнектеуге болады. Мұндағы $[M]$ – мономердің концентрациясы.

Көп жағдайда мономер тек өсу сатысында ғана жұмсалады деуге болады, себебі оның иницирлену сатысына қатынасу мүмкіншілігі жоққа жуық. Сонда реакцияның өсу жылдамдығы V_{θ} полимерленудің жалпы жылдамдығына V теңеседі:

$$V = V_{\theta} = K_{\theta}[M][R^{\bullet}]. \quad (15)$$

(15) теңдеуге (13)-теңдеудегі мәні қойылса,

$$V = K_{\theta}[M] \cdot \frac{V_{ин.}^{1/2}}{K_Y^{1/2}} \quad (16)$$

теңдеуі алынады.

Химиялық иницирлену кезінде иницирлену жылдамдығы инициатордың концентрациясына $[J]$ пропорционалды, сол себептен:

$$V_{ин.} = 2fK_{\text{ыд.}}[J], \quad (17)$$

мұндағы $K_{\text{ыд.}}$ – инициатордың ыдырау реакциясының тұрақтылығы; f – инициатордың белсенділігі, бұл шама иницирлену реакциясына қатынасатын радикалдың үлесіне тең.

Сонда (16)-теңдеуден:

$$V = K_{\theta}[M] \left(\frac{2fK_{\text{ыд.}}[J]}{K_Y} \right)^{1/2}. \quad (18)$$

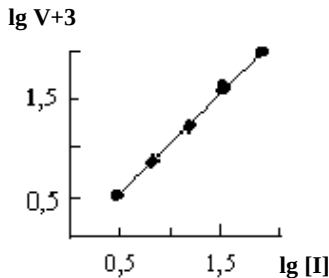
(18)-теңдеуден полимерлену жылдамдығының инициатор концентрациясының квадрат түбіріне пропорционал екендігін көруге болады.

Полимерленуді иницирлеу үшін сәуле не басқа да иондаушы жарықты қолданса, реакцияның жылдамдығы сол сәулелердің интенсивтілігінің квадрат түбіріне пропорционал болады.

Инициатор бойынша реакцияның жартылай реті өсетін тізбектің бимолекулярлық үзілісін көрсете отырып, радикалды полимерлену процесінің жалпы заңдылығын көрсетеді.

Ал мономер бойынша, реакцияның реті көп жағдайда бірінші ретті болмайды және оның солай болу себебі де онша түсініксіз. Әдетте, мономер бойынша реакцияның реті $3/2$ -ге тең (инициатордың концентрациясы да, эффективтілігі де төмен жағдайда).

Ал іс жүзінде полимерленудің мономер бойынша реті 1 мен $3/2$ аралығында болады. Инициатор бойынша радикалды полимерлену процесінің ретін табу үшін кинетикасын зерттей отырып, келесі тәуелділігін алуға болады (4-сурет).



4-сурет. Радикалдық полимерлеу жылдамдығының инициатор концентрациясына тәуелділігі

Суреттегі түзудің көлбеу бұрышы $0,5$ -ке тең болғандығы инициатор бойынша реакцияның ретіне сай келеді.

Кинетика теңдеуінен шығатын тағы бір маңызды салдар – полимерленудің орташа дәрежесі – P .

2.1.5. Кинетикалық тізбектердің орташа ұзындығы

Кинетикалық тізбектің орташа ұзындығы ν деп тізбекті бастайтын, бір радикалмен әрекеттескен мономер молекулаларының орташа санын айтады.

Жалпы жағдайда кинетикалық тізбектің ұзындығы полимерлік (молекулалық) тізбектің ұзындығына тең болмайды. Полимерлік тізбектің ұзындығы макромолекуладағы мономерлер бөлшегінің санымен анықталады.

Реакция кезінде полимерлік тізбек үзіліп кетуі мүмкін, ал кинетикалық тізбек үзілмейді.

Енді ν -дің полимерлену және иницирлену жылдамдықтарымен байланысын көрсетейік.

Егер бір бірлік уақытта бір бірлік көлемде мономердің N молекуласы (не ν моль) полимер түзсе, ал N_1 тізбек жойылса (не ν_1), онда әрбір тізбекте N/N_1 , мономер молекуласы болар еді.

$$\frac{N}{N_1} = \frac{V}{V_Y} = \nu, \text{ себебі}$$

$$V_Y = V_{ин.} \quad \text{сонда:}$$

$$\nu = \frac{V}{V_Y} = \frac{V}{V_{ин.}}. \quad (19)$$

(19)-теңдеуге V және $V_{ин.}$ мәнін қойса:

$$\nu = \frac{K_\theta [R^\bullet] [M]}{K_Y [R]^2}, \text{ одан соң (15)-теңдеуден } [R^\bullet] = \frac{V}{K_\theta [M]}$$

мәнін қойып,

$$\nu = \frac{K_\theta^2 [M]^2}{K_Y \cdot V} \quad (20)$$

алуға болады.

Сонымен, кинетикалық тізбектің ұзындығы иницирлену әдісіне тәуелді емес, тек мономердің табиғатына $\left(\frac{K_{\theta}^2}{K_Y} \right)$ ғана байланысты.

Соңғы теңдеуден шығатын негізгі қағиданың бірі: радикалдың концентрациясымен немесе реакция жылдамдығымен v арасында кері тәуелділік бар екендігі. Неғұрлым $[R]$ немесе V көп болса, солғұрлым v аз және керісінше болады.

2.1.6. Полимерлі тізбектің орташа ұзындығы

Полимерлі тізбектің орташа ұзындығы немесе полимерленудің орташа дәрежесі $(\bar{P})$ деп макромолекуланың құрамына кіретін мономер буындарының орта санын айтады.

Бұл анықтамадан полимерлі тізбектің орташа ұзындығы полимердің орташа молекулалық салмағымен M_n және мономердің молекулалық салмағымен m байланысатынын көруге болады:

$$\bar{P} = \frac{M_n}{m}. \quad (21)$$

Полимер тізбегіндегі бөлшектің саны реакцияның өсу жылдамдығы мен үзілу жылдамдығының қатынасына тең:

$$\bar{P} = \frac{V_{\theta}}{V_Y} = \frac{K_{\theta} [M] [R^{\bullet}]}{K_Y [R^{\bullet}]^2} \quad (22)$$

(13)-теңдеуден $[R^{\bullet}] = \sqrt{\frac{V_{ин.}}{K_Y}}$ мәнін (22)-теңдеуге қойсақ:

$$\bar{P} = \frac{k_{\theta} [M] \cdot k_Y^{1/2}}{k_Y V_{ин.}^{1/2}} = \frac{k_{\theta} [M]}{k_Y^{1/2} V_{ин.}^{1/2}} = \frac{k_{\theta} [M]}{k_Y^{1/2} (2 f K_{ыд.} [J])^{1/2}}. \quad (23)$$

Яғни полимерленудің дәрежесі инициатордың концентрациясына кері пропорционалды. $\bar{P}$ -ның шамасы тізбекті үзу әдісіне тәуелді. Егер үзілу полимерлі радикалдардың диспропорциялану нәтижесінде орындалса, онда екі кинетикалық тізбектен екі полимерлі молекула түзіледі, яғни $P = v$.

Кинетикалық тізбек рекомбинация жағдайына түссе, үзіліс бір молекула түзе жүреді. Сондықтан $P = 2v$.

$$\text{Бірінші жағдайда: } P_{\text{дис.}} = \frac{K_{\theta} [M]}{K_Y [R]}. \quad (24)$$

$$\text{Екінші жағдайда: } P_{\text{рек.}} = 2 \frac{K_{\theta} [M]}{K_Y [R]}. \quad (25)$$

Егер үзіліс екі механизм бойынша өтсе, онда жалпы үзіліс жылдамдығы екі механизм бойынша үзіліс жылдамдықтарының қосындысына тең болып, $\bar{P}$ мәні (23)-теңдеудегідей болып шығады. Ондағы $K_Y = \left(K_{\text{дис.}} + \frac{K_{\text{рек.}}}{2} \right)$.

Әдетте рекомбинация мен диспропорциялану қатынас инициатордың табиғатына тәуелді болмауы керек.

2.1.7. Полимерлі тізбектің ұзындығы және тізбектің берілуі

Шын жүйелерде P -ның мәні (23-25)-теңдеулер арқылы есептелген мәнінен едәуір кем болады.

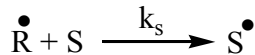
Осыдан әлі де есепке кірмеген реакциялар жүретіні анықталады. Бұл реакциялар тізбектің берілуі.

Жоғарыда көрсетілгендей, олар полимерлі тізбекті үзіп, кинетикалық тізбекті сақтайды. Тізбектің берілуі мономер, полимер, еріткіш, инициатор, т.б. молекулалар арқылы жүреді.

Полимердің молекулалық салмағы өсу реакциясының, тізбектің үзілуі мен берілуінің, яғни үшеуінің өзара басымдылығына байланысты болады.

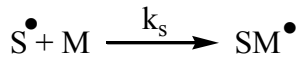
Егер тізбектің берілуі өте оңай жүретін болса, онда молекулалық салмағы үлкен өнімдер алынбайды. Тізбектің берілу реакциясы екі сатыда жүреді:

1) полимерлі тізбек үзіліп, жаңа еркін радикалдың түзілуі:



S-молекулалар арқылы тізбектің берілу реакциясы, мысалы, мономерлер, еріткіштер, макромолекулалар жүреді.

2) S-радикалының мономер молекуласына қосылып, жаңа полимер тізбегінің түзілуі:



Полимерлену дәрежесі, полимерлену жылдамдығының барлық реакцияларының үзілу жылдамдықтарының қосындысының қатынасына тең болатындығынан:

$$\bar{P} = \frac{K_{\theta}[R][M]}{K_Y[R]^2 + K_M[R][M] + K_S[R^{\bullet}][S] + K_X[R][X] + \dots}, \quad (26)$$

мұндағы K_M , K_S , K_X – тізбектің берілу реакциясының жылдамдық константасы.

Егер тізбектің берілу реакциясы тек мономер молекуласы арқылы жүрсе, онда (26)-теңдеу төмендегідей түрге ауысады:

$$\bar{P} = \frac{K_{\theta}[R][M]}{k_Y[R]^2 + k_M[R][M]}. \quad (26a)$$

Тәжірибе жүзінде полимерленудің кері дәрежесін қолданған қолайлы. Сонда еркін радикалдардың концентрациясын алып

тастағанда (15)-теңдеудің көмегімен келесі теңдеуді (27) алуға болады:

$$\frac{1}{P} = \frac{\frac{k_Y \cdot V}{k_\theta [M]} + k_M [M]}{k_\theta [M]} = \frac{k_Y}{k_\theta^2} \cdot \frac{V}{[M]^2} + \frac{k_M}{k_\theta}, \quad (27)$$

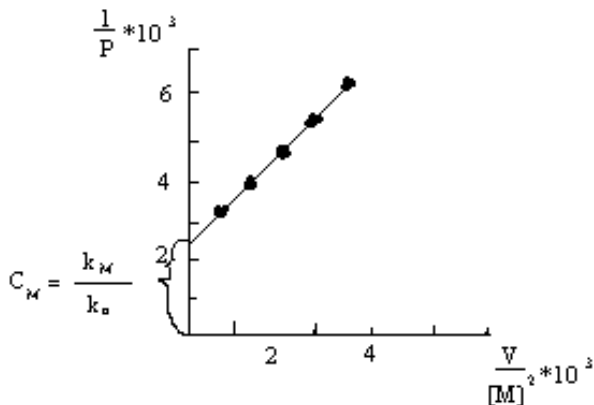
$$\frac{k_M}{k_\theta} = C_M - \text{мономерге берілу константасы}$$

немесе

$$\frac{1}{P} = \frac{1/2(1+\lambda)k_Y}{k_\theta^2} \cdot \frac{V}{[M]^2} + C_M + C_S \cdot \frac{[S]}{[M]} + \dots + C_X \frac{[X]}{[M]}. \quad (28)$$

Тәжірибе жүзінде алынған мәліметтерден оны график түрінде оңай алуға, түзудің көлбеу бұрышы бойынша K_Y/K_θ^2 мәнін оңай есептеуге болады.

Ординат өсі бойындағы кесінді – K_M/K_θ , яғни C_M сәйкес келеді (5-сурет, 3-кесте).

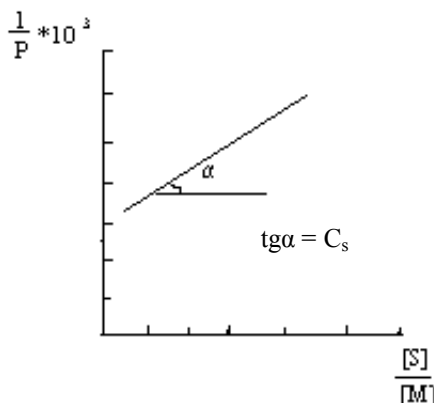


5-сурет. Полимерленудің кері дәрежесінің $\left(\frac{1}{P}\right)$ шамасының, $\frac{V}{[M]^2}$ -ге тәуелділігі

**Радикалдық полимерлеу кезіндегі тізбектің мономерге
берілу тұрақтылары (C_m) (температура 60°C)**

Мономерлер	$C_m \cdot 10^4$
Стирол	0,01
Метилметакрилат	0,10
Метилакрилат	0,07
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Cl}$ винилхлорид	0,20
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OCOCH}_3$ винилацетат	1,90
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OCOCH}_3$ аллилацетат	700
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{Cl}$ аллилхлорид	1600

Әдетте мономер мен ерітіндінің әртүрлі концентрациялық қатынастарында синтезделген полимер үшін $1/p$ тәуелділік графині салады. Мұндай түзудің көлбеу бұрышы C_s -ке тең болады.



6-сурет. Полимерленудің кері дәрежесінің ($\frac{1}{P}$) шамасының $\frac{[S]}{[M]}$ қатынасына тәуелділігі

Тізбектің мономер арқылы берілу константасын табу үшін реакцияны еріткішсіз (массада) жүргізеді.

Егер тізбектің берілуі реакция қабілеттілігі төмен еркін радикалдар түзетін болса, ерекше эффект туады.

Жаңадан түзілген радикалдардың табиғатына сәйкес полимерлену процесі не баяу жүреді не мүлдем тоқтайды. Былайша айтқанда, ингибиторлық полимерлену процесі жүреді.

Полимерлену процесі ингибиторлар қатысқанда индукциялық период туып, реакция іс жүзінде жүрмейді.

Ал егер эффектілігі төмен ингибиторлар қатысса, полимерленудің бастапқы жылдамдығы жуық шамамен тұрақты, бірақ ингибиторсыз полимерленуден кем болады.

Көптеген ингибиторлар үшін ингибиторлену механизмі анықталған жоқ. Бұл хинондар мен эффектілі ингибиторлар үшін жақсы шешілген.

2.1.8. Полимерлену кинетикасын зерттейтін әдістер

Радикалды полимерленудің кинетикасын зерттейтін дилатометриялық, термометриялық, гравиметриялық (салмақ) сияқты бірнеше әдістер бар. Сонымен қатар басқа да, мысалы, электрөткізгішіне, сыну коэффициентіне сүйенген әдістер болады.

Дилатометрия әдісі – көлемі өзгеріп жүретін процестерді зерттейтін әдіс. Бұл әдіс полимерленуді зерттеуге өте қолайлы, оның себебі мономер мен полимердің меншікті көлемдері әртүрлі келеді және қоспаны қосқан уақыттағы полимерлену процесін зерттеуге мүмкіншілік береді.

Реакциялық жүйедегі көлемнің өзгеруі реакция жүретін ыдыспен жалғасқан түтікшесінің ішіндегі менискінің қозғалысы арқылы анықталынады.

Өзгеру дәрежесін келесі қатынастан есептеуге болады:

$$U = \frac{\Delta V'}{V' \cdot K} \cdot 100\%,$$

мұндағы $\Delta V' = \pi \cdot r^2 \cdot \Delta h$ – көлемнің өзгеруі, r – дилатометрдің түтікшесінің радиусы (см); Δh – деңгейдің түтікше шкаласы

бойынша өзгеруі (см); V' – мономердің бастапқы көлемі;
 $K=(V'_{\text{ММК}}-V'_{\text{ПМК}})/V'_{\text{ММК}}$ – контракция коэффициенті.

$$V'_{\text{ММК}} = \frac{1}{\rho_{\text{м}}} - \text{мономердің меншікті көлемі.}$$

$$V'_{\text{ПМК}} = \frac{1}{\rho_{\text{п}}} - \text{полимердің меншікті көлемі.}$$

$\rho_{\text{м}}, \rho_{\text{п}}$ – мономер мен полимердің тығыздығы (г/см^3).

Полимерлену жылдамдығын келесі қатынастан табуға болады:

$$V = \frac{\Delta V'}{V' \cdot \delta \cdot m \cdot \Delta \tau},$$

мұндағы $\delta = \frac{1}{\rho_{\text{м}}} - \frac{1}{\rho_{\text{п}}}$; m – мономердің молекулалық массасы;

$\Delta \tau - \Delta V'$ -ға көлемнің өзгеру уақыты.

Термометриялық әдіс.

Винил полимерлену реакциялары – экзотермиялық процесстер, жылу $\text{C}=\text{C}$ байланыс үзілген уақытта бөлініп шығады.

Полимерлену жылуы мономердің табиғатына ғана байланысты, оның мәні, әдетте 13-22 ккал/моль аралығында болады.

Реакция жылдамдығы мен жылу бөліну жылдамдығының арасында сызықты тәуелділік бар. Ол келесі теңдеу арқылы анықталады:

$$V=q/Q,$$

мұндағы q – жылу бөліну жылдамдығы; Q – реакция жылуы.

Полимерлену процесін адиабатты жағдайда жүргізген кезде термометриалық қисық кинетикалық қисық болып келеді.

Бірақ та жүйенің өздігінен қызуы полимерлену жылдамдығын едәуір арттыруы және кинетикалық қисықты бұзуы мүмкін. Егер активтену энергиясы 15-20 ккал/мольден кем болмаса, зерттейтін жүйенің температурасы 1 градусқа артқанда, қате 3% болады.

Егер полимерлену кезіндегі жылуды бөліп алып, реакцияның өту уақытына тәуелді жағдайда оның сандық мөлшерін өлшесе, процестің жылдамдығын дәл анықтауға болады.

Полимерлену кинетикасын зерттеу үшін көптеген жағдайда гравиметриялық (салмақ) әдіс те қолданады. Бұл әдіс бойынша жүйеде түзілген полимерді белгілі уақыт сайын тұнбаға түсіреді. Сонан соң өнімді кептіреді және өлшейді. Молекулалық массасы кіші полимерлер үшін бұл әдіс жақсы нәтиже бермейді. Мұндай жағдайда әрекеттеспеген мономерді төмен қысымда сублимациялайды. Қалған полимерді тазалайды. Ол үшін полимерді төмен температурада қайнайтын еріткіште ерітеді немесе дисцилдейді. Еріткішті қайтадан айдайды. Айта кететін жағдай, полимерлену жүйеге қосылған заттар (инициатор, тізбекті беру қосылыстары және т.б.) ұшқыш не өте аз мөлшерде болуы керек.

2.1.9. Иницирлеу

Радикалды алу үшін көп жағдайда инициатор деп аталатын арнаулы заттарды қолданады. Бұл заттар жылу мен сәуленің әсерінен оңай гомолитикалық ыдырау процесіне ұшырайды.

Инициатор ретінде қолданылатын заттар едәуір көп.

Мономерлердің реакциялық қабілеттілігіне, полимерлеу процесінің технологиялық ерекшеліктеріне, түзілген полимерлердің табиғатына сәйкес инициаторларға әртүрлі талап қойылады:

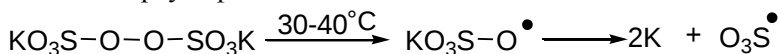
- реакциялық қабілеттілігі бар еркін радикалды белгілі температура жағдайында генерирленуі;
- ыдыраған жағдайда газ тәрізді және (токсикалық) улы өнімдер түзілмеуі;
- полимерлену жүйесіндегі фазаларға біркелкі таралуы және т.б. керек.

Өндірісте кездесетін инициаторлардың көбі – органикалық пероксидтер немесе азоқосылыстар. Фотохимиялық иницирлеу кезінде карбонил туындыларын көп қолданады. Себебі олар ультра-күлгін сәуленің әсерінен карбонил тобына жақын орналасқан С-С байланысы бойынша ыдырайды.

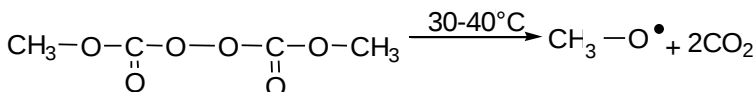
Инициаторларды органикалық қосылыстардың типіне сай ғана классификацияламайды, сонымен қатар оларды температурааралық топтарына жинақтауға болады.

Мысал ретінде келесі инициатор қатарын ыдырау температурасы артуы бағыты бойынша қарастыруға болады:

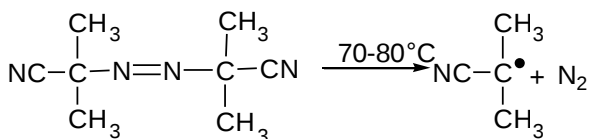
Калий персульфаты:



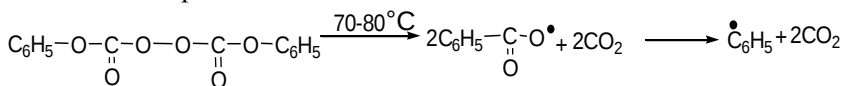
Диметилпероксидикарбонат



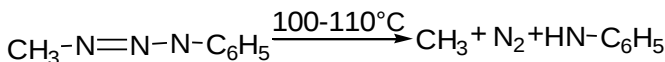
Азоизомай қышқылының динитрилі (АҚД):



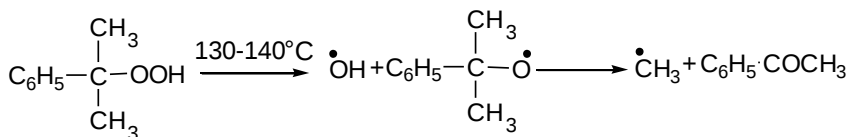
Бензоил пероксиді:



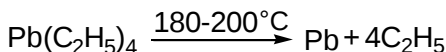
Метилфенилтриазен:



Изопропилбензолдың гидропероксиді:



Төрт этил қорғасын:



Жоғарыда көрсетілген бейнеден келесі тұжырым жасауға болады: кейбір бірінші ретті радикалдар одан әрі қарай ыдырауы мүмкін.

Бірақ инициатордың еркін радикалдардың эффекті акцепторы болатын мономердің қатысуымен екінші ретті ыдырау бірден тоқталады. Иницирлеу реакциясына қатысатын еркін радикалдың қолдану коэффициенті, яғни инициаторлардың эффектілігі көп жағдайда бірден өзгеше келеді. Оның өзгеруі $0,5 < f < 1$ аралығында болады.

2.1.10. Иницирлену жылдамдығын анықтау

Полимерлену процесінің кинетикасын және механизмін зерттегенде иницирлену жылдамдығы жайында мәліметтердің маңызы өте үлкен. Иницирлену жылдамдығы әртүрлі әдістермен анықталады. Мысалы,

1. Егер $K_0/K_Y^{1/2}$ қатынасы белгілі болса, $V_{ин.}$ келесі теңдеу бойынша оңай есептеуге болады:

$$V = V_{ин.} \cdot \frac{k_0}{k_Y^{1/2}} \cdot [M], \quad (1)$$

ал $K_0/K_Y^{1/2}$ шамасын, $1/p$ -ның $V/[M]^2$ графикалық тәуелділігінен төмендегі теңдеу бойынша табуға болады:

$$\frac{1}{P} = \frac{k_Y}{k_0^2} \cdot \frac{V}{[M]^2} + \frac{k_M}{k_0}. \quad (2)$$

Егер K_M/K_Y қатынасының сандық шамасы өте үлкен болмаса, бұл әдіс арқылы жақсы қорытынды алуға болады.

2. (1) және (2)-теңдеуден, келесі теңдеу алып,

$$V_{ин.} = V \left(\frac{1}{P} - \frac{k_M}{k_{\Theta}} \right) \quad (3)$$

иницирлену жылдамдығын табамыз, мұндағы K_M/K_Y қатынасы $1/P$ -ның $V/[M]^2$ тәуелділігінен (2) анықталады, жалпы полимерлену жылдамдығы (V) дилатометрия әдісі арқылы есептеледі.

3. Егер кинетикалық тізбектің ұзындығы ν белгілі болса, онда иницирлеу жылдамдығын:

$$V_{ин.} = \frac{V}{\nu} \quad (4)$$

қатынасы арқылы есептеуге болады.

Әдетте ν шамасын полимердің құрамындағы инициатордың қалдығы бойынша анықтайды.

Егер ν инициатордың ыдырауы кезінде түзілген барлық радикалдар полимердің молекуласына енген болса, ν мономердің полимерленген молекуларының санының полимерде қалған инициатор молекуласының шамасына тең болады. Бұл қатынас, тізбектің үзілуі рекомбинация не диспропорциялану жолымен жүруіне тәуелді емес.

Бірақ та тізбек үзілісі бастапқы радикалдардың әрекеттесу нәтижесінде болмауы, сондай-ақ бастапқы радикалдар арқылы тізбек жалғаспауы қажет.

Бұл реакцияларды тексеру оңай. Ол үшін полимерлену жылдамдығын инициатордың әртүрлі концентрациясында анықталғаны жеткілікті болады. Полимердегі инициаторлардың қалдығын химиялық әдіспен анықтайды. Мысалы, бензоил пероксидінің қатынасуымен алынған полистиролды сабындағанда бензоил қышқылы түзіледі. Оның сандық мөлшері химиялық әдістермен анықталады.

Әдістердің ішінде ең дәл деректер беретін әдіс – белгіленген атомдар әдісі. Полимерлену процесін иницирлеу үшін құрамында радиоактивті атомы бар инициатор қолданады, мысалы, C^{14} .

Полимердегі қалған инициатордың мөлшерін өнімнің радиоактивтілігін не полимерді жандырған кездегі түзілетін CO_2 -нің радиоактивтілігін өлшеу арқылы анықтауға болады.

Белгіленген атомдар әдісі иницирлеу нәтижелігін (f) қажетті дәлділікпен анықтайды. Егер инициатордың бөлініп кеткен молекулалар саны (n_1) және полимердегі қалған инициатор саны (n_2) белгілі болса, f -тің мәні оңай табылады. Инициатордың молекуласы ыдыраған кезде 2 радикал түзіледі:

$$f = \frac{n_2}{2n_1}. \quad (5)$$

Инициатордың нәтижелігі, әдетте 0,6-0,8 аралығында.

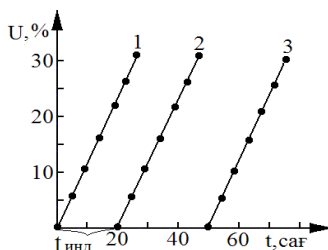
ДАҚ сияқты инициаторлардың ыдырауын бөлініп шығатын азоттың мөлшерімен тексеруге, ал жұмсалған пероксидтің шамасын титрлеу арқылы анықтауға болады. Кейбір жағдайда спектралді әдісті де қолданады.

4) $V_{ин.}$ анықтау үшін ингибитор қолдану әдісін кеңінен пайдаланады. Полимерленетін жүйеге мөлшері белгілі затты қосады. Бұл зат түзілетін радикалдармен әрекеттесіп, полимерлену процесін басады. Жүйеде ингибитордың концентрациясы неғұрлым жоғары келсе, солғұрлым сол зат түгелімен әрекеттесу үшін көп уақыт қажет болады.

Ингибитордың азаюы радикалдың түзілу жылдамдығына, яғни иницирлену жылдамдығына $V_{ин.}$ сәйкес болады деп есептелінеді.

Индукциялық периодтың шамасын, яғни реакция іс жүзінде білінбейтін периодты және ингибитордың концентрациясын $[C]$ біле отырып, $V_{ин.}$ оңай есептеуге болады (7-сурет):

$$V_{ин.} = \frac{[C]}{t_{инд.}} \quad (6)$$



7-сурет. Стиролдың полимерлену процесінің кинетикасы:
1 – ингибиторсыз; 2 – ингибитор бензохинонмен (0,3 мас. %);
3 – бензохинонмен (0,7 мас. %)

t -тің мәні инициатор мен мономердің табиғатына ғана тәуелді емес, ортаға да байланысты болады. Осы жағдайды түсіну үшін иницирлеу реакциясының механизмін қарастыру керек.

2.1.11. Иницирлену механизмі

Иницирлену процесінің бірінші акті инициатор молекуласындағы байланыстың гомолитикалық үзілуі екені сөзсіз анық (а). Осының нәтижесінде жалқы электрондары бар 2 бөлшек түзіледі. Бұл радикалдар сұйық фазадан еріткіштің молекулаларымен қоршалған. Бұл қоршау олардың әрі қарай ыдырауына мүмкіндік бермейді. Сонымен, инициатордың бөлінгеннен кейінгі бөлшектері бір-біріне жақын орналасып, бір жұп түзеді (ә). Осындай жұптың радикалдары рекомбинациялануы немесе бір-бірінен қашықтау кетіп, содан кейін мономермен реакцияға түсуі мүмкін, т.с.с.

Осы жағдайды сызба түрінде өрнектеуге болады:

$I \rightarrow (2R^{\bullet})$ (а) $(2R^{\bullet})$ – қоршаудағы радикалдар;

$(2R^{\bullet}) \rightarrow x$ (б) x – қоршаудағы радикалдардың әрекеттескенде түзілген өнімі;

b – бастапқы рекомбинация реакциясы;

$(2R^{\bullet}) + M \rightarrow R^{\bullet} + RM^{\bullet}$ (с)

$(2R^{\bullet}) \rightleftharpoons 2R$ (д)

$(R^{\bullet}) + M \rightarrow RM^{\bullet}$ (е)

(с) және (е) процестері мономер молекуласының қоршаудағы радикалдармен және бөлініп тұрған радикалдармен де әрекеттесе алатындығын көрсетеді. Инициатор бөлшектерінің қоршауда болатын уақытын (τ) табуға болады.

Бір жұптағы радикалдар бір-бірінен кемінде $\sim 5\text{\AA}$ ($5 \cdot 10^{-8}\text{см}$) қашықтықтан жақын болмауы тиіс. Егер қашықтық $>5\text{\AA}$ болса, жұп бір тұтас бөлшек ретінде болмайды.

Эйнштейн-Смолуховский теңдеуі орташа ығысу квадратын (Δ^2), диффузия коэффициентін (D) және τ біріктіреді:

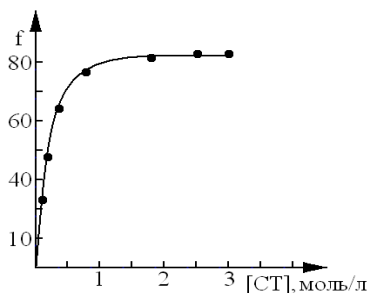
$$\tau = \frac{\Delta^2}{D} . \quad (7)$$

Егер $D \approx 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ -қа тең болса, онда τ мәні 10^{-11} - 10^{-10} с болады.

Сонымен, τ уақытта радикалдар рекомбинациялануы мүмкін. Бұл эффектті бастапқы рекомбинация немесе қоршау эффектісі деп те атайды.

Егер τ уақыт ішінде түзілген радикалдар рекомбинацияланбаса, онда олардың әрі қарай әрекеттесуі іс жүзінде нөлге тең.

Флори осындай сұрақтарды қарастырып, иницирлеу нәтижелігі мономердің концентрациясының белгілі бір мөлшеріне дейін тәуелсіз екенін көрсетеді (8-сурет). Егер жүйеде мономердің мөлшері өте аз болса, $f[M]$ -нен тәуелді болады.



8-сурет. Стиролды полимерлеу кезіндегі АҚД-ның иницирлеу нәтижесіндегі мономердің концентрациясына тәуелділігі

Суреттен f , $[M]$ мәні 1 моль/л-ден бастап концентрацияға тәуелді еместігін көруге болады.

2.1.12. Қарапайым реакциялардың жылдамдық константаларын анықтау әдістері

K_Θ мен K_Y мәнін реакция жылдамдығын зерттеу және полимерлердің молекулалық массасы арқылы есептеуге мүмкін емес. Оның себебі бұл көрсеткіштер теңдеуде $K_\Theta/K_Y^{1/2}$ қатынас түрінде келеді. Сондықтан полимерлену процесінде $K_\Theta/K_Y^{1/2}$ қатынасы негізгі сипаттаушы болады.

Алдымен, $K_\Theta/K_Y^{1/2}$ мәнін анықтайтын қатынастарды қарастырайық:

1. Егер иницирлену жылдамдығы белгілі болса, онда $K_\Theta/K_Y^{1/2}$ қатынасын бастапқы полимерлену жылдамдығын біле отырып, оңай есептеуге болады:

$$V = V_{ин.}^{1/2} \cdot \frac{K_\Theta}{K_Y^{1/2}} [M]. \quad (1)$$

$V_{ин.}$ табудың әдістері жоғарыда кең талқыланған. Инициаторлар қолданған жағдайда (1)-теңдеу:

$$V = (2f \cdot K_{ыд.})^{1/2} [J]^{1/2} \cdot \frac{K_\Theta}{K_Y^{1/2}} [M] \quad (2)$$

түріне ауысады. $K_{ыд.}$ және f -ті біле отырып, $K_\Theta/K_Y^{1/2}$ қатынасын оңай есептеуге болады.

2. $1/p$ -ның $V/[M]^2$ тәуелділігін зерттей отырып, K_Y/K_Θ^2 есептеуге болады. Бірақ бұл жағдайда тізбектің үлгісі кезіндегі диспропорциялану реакциясының рекомбинация реакциясына қатынасын міндетті түрде білу керек:

$$\frac{1}{P} = \frac{1}{2}(1 + \lambda) \frac{K_Y}{K_{\Theta}^2} \cdot \frac{V}{[M]^2} + \frac{K_M}{K_{\Theta}}, \quad (3)$$

мұндағы λ – диспропорциялану реакциясына түсетін радикалдар үлесі. Егер (2)-теңдеуде

$$K = (2f \cdot K_{\text{ид.}})^{1/2} \cdot \frac{K_{\Theta}}{K_Y^{1/2}} \quad (4)$$

деп белгілесек, ал (3)- теңдеуден

$$A = \frac{1}{2}(1 + \lambda) \cdot \frac{K_Y}{K_{\Theta}^2} \quad (5),$$

сонда K мен A -ның мәндерінен келесі қатынас шығады:

$$\frac{AK^2}{K_{\text{ид}}} - f(1 + \lambda) \cdot \quad (6)$$

(6)-теңдеу бойынша f белгілі болса, λ -ды есептеуге болады және керісінше, себебі $AK^2/K_{\text{ид}}$ мәні тәжірибе жүзінде анықталады. Жоғарыда айтылғандай, K_{Θ} мен K_Y абсолюттік мәнін табу үшін осыларды байланыстыратын кейбір қатынастарды білу қажет.

Бұл қатынастар радикалдардың стационарлық концентрацияларын өлшеу негізінде немесе полимерлену жылдамдығын стационарлық емес жағдайда зерттегенде анықтауға болады.

«Псевдатикалық жағдай» әдісінің де маңызы зор. Бұл жағдайда жүйеде стационарлық жағдай түзіледі. Бірақ ол тек реакция жылдамдығымен ғана емес, реакциямен қатар жүретін кейбір физикалық процестердің әсерінен де болады. Полимер радикалдарының концентрациясын және соны пайдаланып есептелінген кинетикалық тізбектің орташа өмір сүру уақытын (t) ЭПР әдісін қолданып табуға болады. Бұл әдіс тікелей $[R^*]$ мәнін де есептейді.

2.1.13. Полимерлену процесін псевдостационарлық жағдайда зерттеу

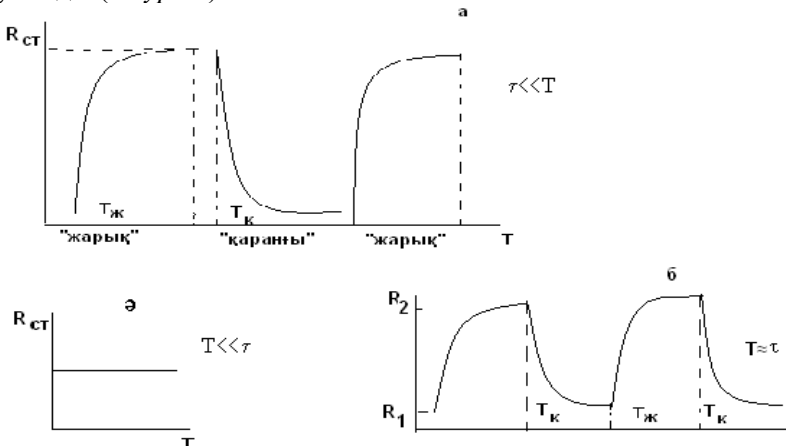
«Айналғыш сектор»

Полимерлену процесі үздікті сәуленің әсерінен жүрсе, радикалдардың орташа өмір сүру уақытын (t) анықтауға болады. Мұнда реакция «псевдостационарлық» жағдайда жүреді. Жүйедегі радикалдардың концентрациясы тек реакция жылдамдығынан ғана емес, сонымен қатар қараңғы және жарық периодтың ауысу уақытына тәуелді болады.

Тәжірибе жүзінде сәуле импульсінің ауысуын тесігі бар айналғыш диск арқылы іске асыруға болады. Сол себептен бұл әдісті *айналғыш сектор әдісі* деп айтады.

Бұл әдісті 1937 жылы Мелвилл ММА-ны газофазалық полимерлену кезінде тұңғыш рет қолданған. Қазір бұл әдіс полимерленудің қарапайым реакциясының жылдамдық константасын анықтайтын әдіс болып табылды.

Зерттейтін жүйесін толқын ұзындығы белгілі сәулемен әрекеттегенде радикалдардың концентрациясы белгілі уақыттан кейін өзінің стационарлық шамасына жетіп, тұрақты жағдайда ауысады (*9-сурет*).



9-сурет. Бос радикалдардың концентрацияларының үздікті жарық жіберу уақытына тәуелділігі: $T_{ж}$, $T_{к}$ – жарық, қараңғы уақыттардың мезгілі,

Тж = Тк, τ радикалдардың өмір сүретін уақыты

Сәуле жіберуді тоқтатқанда радикалдардың концентрациясы $[R^\bullet]_{\text{ст}}$ -дан 0-ге дейін келесі заң бойынша төмендейді:

$$\frac{d[R]}{dt} = K_y [R]^2.$$

Егер реакция жүргізу үшін сәулені айналымды диск арқылы жіберсе, әртүрлі жағдай болуы мүмкін. Алдымен, сапалық жағынан ең шеткі жағдайларды, яғни жарық және қараңғы периодтардың тез және баяу алмасуын қарастырайық.

Баяу алмасқан уақытта, яғни жарық және қараңғы периодтардың уақыты радикалдардың өмір сүретін уақытынан әлдеқайда үлкен және полимерлі радикалдардың концентрациясы жарық болғанда $[R]_{\text{ст}}$ -на әрдайым тең болады, ал қараңғы периодта 0-ге тең болады (9-а сурет).

Онда бүкіл цикл үшін

$$[R] = \frac{[R]_{\text{ст}}}{2} \quad (1) \text{ және } V_1 = \frac{V}{2}, \quad (2)$$

мұндағы V_1 – үзіліп тұратын сәуленің әсерінен жүретін полимерлену жылдамдығы. V – үздіксіз тұтас сәуле жібергендегі жылдамдық.

Ал егер жарық және қараңғы периодтардың ауысу уақыты радикалдардың өмір сүретін уақытынан, яғни жылдамдығынан аз болса, онда радикалдардың концентрациясы бүкіл жарық-қараңғы циклі бойынша өзгермейді. Бұл жағдайда реакцияны белгілі бір иницирлеу жылдамдығымен сипатталатын, үзілмейтін процесс деп қарастыруға болады (9-ә сурет).

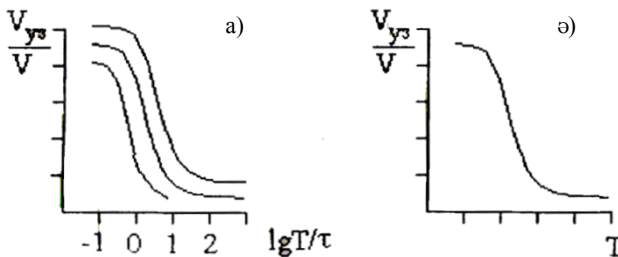
Бір бірлік уақытында реакция өтетін ыдысқа тұтас сәуле жібергенмен салыстырғанда, екі есе аз квант сәулелері түседі.

Полимерлену жылдамдығы сәуле жіберу интенсивтілігінің квадрат түбіріне пропорционал болғандығынан:

$$V_2 = \frac{V}{\sqrt{2}} . \quad (3)$$

Ал егер жарық-қараңғы «ауысу циклінің уақыты» радикалдардың өмір сүру уақытына жуық болса, онда полимер радикалдардың концентрациясы $[R]_1$ мен $[R]_2$ арасында ғана өзгереді (9-в сурет).

Реакция жылдамдығы V_3 , жоғарыдағы талқылауға сәйкес (в), $\frac{V}{\sqrt{2}}$ -нан кіші және $1V/2$ -нан үлкен, V_{y3}/V қатынасы, τ және T функциясы болып табылады (T – жарық-қараңғы периодтың мезгілі). V_{y3}/V қатынасының T/τ қатынасына теориялық тәуелділігін тәжірибе жүзінде алынған V_{y3}/V қатынасының T -дан тәуелділігімен салыстырып, полимер радикалдардың орташа өмір сүру уақытын анықтауға болады (10-сурет).



10-сурет. $\tau = \frac{K_{\Theta}}{K_Y} \cdot \frac{[M]}{V}$ теориялық (а), эксперименттік тәуелділігі (б)

2.1.14. Гетерогенді полимерлену

Радикалды полимерленудің негізгі заңдылықтары тек процестің бастапқы сатысында әрекеттесетін заттардың концентрациялары өте аз шама болғанда ғана сақталады.

Тағы бір керекті талап, процесс кезінде жүйе гомогенді болуы керек.

Гетерогенді ортада жүретін полимерлену процесінің өз ерекшеліктері бар.

Егер ортаның гомогенділігі бұзылса, полимер тұнба түрінде қатты фазаға ауысады. Оған мысал ретінде газ күйіндегі мономердің полимерленуін келтіруге болады. Этиленнің (70%) полимерленуі кезінде (қысым бірнеше жүз атм.) полимер тұнбаға түседі. Тұнбадағы радикалдар әрі қарай өсу қабілеттілігін сақтайды.

Полимер тізбектерінің қатты күйдегі қозғалысы нашар болғандықтан, макрорадикалдардың бір-бірімен кездесіп, үзілу реакциясының жүру мүмкіншілігі нөлге жуық. Үзілу болу үшін радикалдар газ күйінде ғана болуы керек. Осының әсерінен, тіпті инициатордың ПЭ-дегі мөлшері таусылғаннан кейін де полимерлену процесі әрі қарай жүре береді.

Егер мономердің концентрациясын тұрақты шамада ұстаса, гомогендік полимерленуге тән емес тәуелділік байқалады, атап айтқанда:

- полимердің молекулалық массасы конверсияға сәйкес артады;
- көп уақытқа дейін процестің жылдамдығы тұрақты;
- инициатор бойынша алынған реакцияның реті 0,5-тен үлкен болады.

Бұл фактілер жүйенің гетерофазды екендігін дәлелдейді. Егер радикалдардың қатты күйге ауысу жылдамдығы олардың газ күйіндегі концентрациясына және қатты фазаның бет қабатына тәуелді деп алынса, бұған сандық дәлел табуға болады.

Гетерогенді полимерленудің жылдамдығы және дәрежесі үшін:

$$V = \frac{K_a \cdot K_{\theta a} \cdot [M][J_0]^{2/3}}{K_{\gamma a}}; \quad (1)$$

$$\bar{P} = \frac{K_{\theta}}{K_{\gamma a} + K_{S a}} \quad (2)$$

теңдеулері алынды. Мұндағы K_a – радикалдардың қатты күйге ауысу жылдамдығының константасы; K_{oa} , K_{va} , K_{sa} – полимерлеу кезіндегі қатты фазадағы өсу, үзілу, тізбек берілу жылдамдықтардың константалары.

Осы теңдеулердің көмегімен есептеген шамалар тәжірибе жүзінде алынған мәліметтермен сәйкес келеді.

Бірақ та жоғарыда келтірілген ерекшеліктердің бәрі жоғалады, егер полимерлену температурасы мономердің балку температурасынан жоғары болып кетсе, радикалдардың қозғалысы өршіп, тізбектің бимолекулярлық үзілісі болуының ықтималдылығы артады.

Егер полимерлеу процесін сұйық фазада жүргізсе, мономерде ерімейтін полимер түзілетін жағдай жоғарыда талқыланғанға ұқсас болады. Мысалы, АН – винилиденхлоридтің еріткішсіз полимерленулері.

Гетерогенді полимерленудің бөлек түрі – эмульсиялық полимерлеу. Бұл әдіс өнеркәсіпте кеңінен қолданады. Оның негізгі себептері:

- сулы эмульсиялардың тұтқырлығының төмендігі;
- энергия көп жұмсалмауы;
- процесті оңай бақылауға болатыны.

Эмульсиялық полимерлену үшін келесі заңдылықтар табылды:

$$V = \frac{N}{2} K_{\theta} [M]; \quad (3)$$

$$\bar{P} = \frac{N \cdot K_{\theta}}{V_{\text{ин.}}} \cdot [M], \quad (4)$$

мұндағы N – бір көлем мөлшеріндегі бөлшек сандары, $[M]$ – бөлшек ішіндегі мономердің концентрациясы.

3-теңдеуден полимерлену реакциясының жылдамдығы иницирлену жылдамдығына тәуелсіз, ал оның тек реакция қосылысындағы бөлшектердің санына тәуелді екенін көреміз.

4-теңдеуден, эмульсиялық полимерлену кезінде $\bar{P}$ -ның шамасын радикалдардың түзілу жылдамдығы арқылы ғана емес, сонымен қатар бөлшектердің концентрацияларын өзгерту арқылы да тексеруге болады.

Үшінші және төртінші теңдеулерді салыстыра отырып, эмульсиялық полимерлену кезінде реакцияның жылдамдығы да, өнімнің молекулалық массасы да жоғары болатындығын көруге болады.

Оның себебі бөлшектердің саны көбейгенде иницирлену жылдамдығы артады.

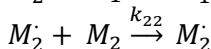
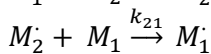
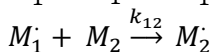
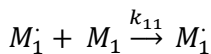
Бөлшектер санының артуы жүйедегі бастапқы уақытта болатын мицелланың санымен анықталатындықтан, реакция жылдамдығы мен полимердің молекулалық массасы, эмульгатордың (сабынның) концентрациясы жоғарылаған сайын артады.

2.2. Радикалды сополимерлену

Екі немесе одан көп мономердің бірге полимерлену мүмкіншілігі жайындағы бірінші мәліметтер XX ғасырдың бас кезінде жарық көрген.

Сополимерлену полимер өнімдерінің қасиеттерін жақсартуға қолданылады. Полимер тізбегінің құрамына табиғаты басқа затты енгізсе, оның ерігіштігін, жұмсарту температурасын, кейбір жағдайда оның термиялық ақтылығын, эластикалық қасиеттерін арттырады. Екі мономердің M_1 мен M_2 сополимерленуін қарастырайық. Осы мономерлер $M_1^\bullet$ және $M_2^\bullet$ радикалдар түзеді. Өсетін радикалдардың активтілігі тек соңғы буынның табиғатымен анықталады деп ұйғарып, сополимерлену құрамының теңдеуін шығару үшін төрт қарапайым өсу реакцияларын қарастырамыз.

Өсу реакциялары:



Осу реакциясының жылдамдықтары:

$$V_{11} = k_{11} [M_1] [M_1]$$

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

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

$$V_{22} = k_{22} [M_2] [M_2]$$

Сополимерлену кезіндегі мономерлердің концентрациясының уақытқа байланысты өзгеруі:

$$-\frac{d[M_1]}{dt} = K_{11}[M_1][M_1] + K_{21}[M_2][M_1]; \quad (1)$$

$$-\frac{d[M_2]}{dt} = K_{12}[M_1][M_2] + K_{22}[M_2][M_2]. \quad (2)$$

Осы екі реакцияның қатынасын

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{K_{11}[M_1] \cdot [M_1] + K_{21}[M_2] \cdot [M_1]}{K_{12}[M_1] \cdot [M_2] + K_{22}[M_2] \cdot [M_2]} \quad (3)$$

теңдеулері арқылы сипаттауға болады.

Енді квазистационарлық күйдің теңдеуін пайдаланып,

$$K_{12}[M_1] \cdot [M_2] = K_{21}[M_2] \cdot [M_1] \quad (4)$$

еркін радикалдардың концентрациясын (3)-теңдеуден алып тастағанда және қатынастардың орнына r_1 , r_2 қойғанда

$$\left(\frac{K_{11}}{K_{12}} = r_1; \frac{K_{22}}{K_{21}} = r_2 \right):$$

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

тендеуді алуға болады.

r_1 , r_2 шамалары мономерлердің салыстырмалы активтілігі немесе сополимерлену константалары деп аталады. Олар радикалға өзінің немесе басқа мономерлердің қосылуындағы реакция жылдамдықтарының қатынасын көрсетеді. (5)-тендеуді сополимерлер құрамының *дифференциалдық теңдеуі* деп атайды. Бұл тендеуді 1944 жылы бірнеше авторлар бір-бірімен байланыспай бір уақытта алған. Бұл тендеу r_1 және r_2 константаларын анықтау үшін мономерлердің сополимерге түрлену дәрежесі – 10%-дан аспайтын кезінде полимерленудің бастапқы сатысында қолданылады. Мұндай жағдайда мономерлердің концентрацияларының өзгеру қатынасы сополимерлер құрамындағы мономерлердің қатынасына тең:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[m_1]}{[m_2]}.$$

Сонда (5)-тендеу келесі түрге ауысады:

$$\frac{[m_1]}{[m_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \frac{r_1[M_1] + [M_2]}{r_2[M_2] + [M_1]}. \quad (6)$$

Мономерден полимерге ауысу дәрежесі жоғары болған жағдайда (5)-тендеудің интегралдағандағы шешімін пайдалануға болады:

$$\ln \frac{[M_1]_0/[M_1]}{[M_2]_0/[M_2]} = \frac{1-r_1 \cdot r_2}{(1-r_1)(1-r_2)} \ln \frac{(r_1-1) \frac{[M_2]}{[M_1]} - r_2 + 1}{(r_2-1) \frac{[M_2]_0}{[M_1]_0} - r_2 + 1},$$

мұндағы $[M_1]_0$, $[M_2]_0$ – екі мономердің бастапқы молярлы концентрациялары, $[M_1]$, $[M_2]$ – екі мономердің белгілі бір уақыттағы концентрациялары.

Полимердегі компоненттердің кез келген уақыттағы қатынастары төмендегідей болады:

$$\frac{[M_1]_2 - [M_1]}{[M_2]_0 - [M_2]} \quad (7)$$

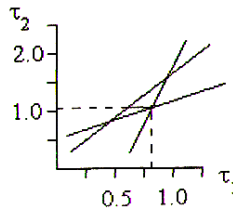
Осыдан сополимерлердің құрамы, r_1 мен r_2 -нің мәні белгілі болса, толық шешіледі.

Сополимерлену константаларын тәжірибе жүзінде анықтаудың бірнеше әдісі бар. Оның ішінде Майо-Льюис немесе Файнман-Росс әдістері көп қолданылады.

Майо-Льюис әдісі бойынша сополимерлер құрамының дифференциалдық теңдеуін (6) қолдана отырып,

$$r_2 = \frac{[M_1]}{[M_2]} \left\{ \frac{m_2}{m_1} \left(1 + \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot r_1 \right) - 1 \right\} \quad (8)$$

теңдеуін алуға болады. Бұл теңдеуді шешу үшін сополимерлену процесін мономерлердің бірнеше (кем дегенде үш) қатынастарында жүргізу қажет. Әр қатынас үшін сәйкес $r_2 = f(r_1)$ тәуелділігін беретін үш сызық графикке салынады (11-сурет).



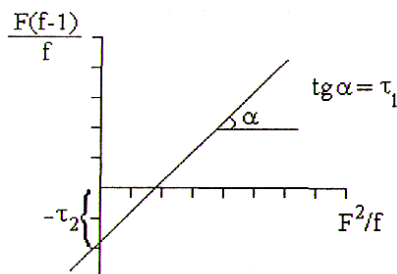
11-сурет. Сополимерлену константаларын (r_1 және r_2) Майо-Льюис әдісімен анықтау

Түзулердің қиылысу нүктесі қарастырылып отырған r_1 және r_2 мәндерін береді.

Файман-Росс әдіс бойынша $[M_1]/[M_2] = F$ және $[m_1]/[m_2] = f$ деп белгілеп, сополимер құрамының теңдеуін өзгерту арқылы r_1 және r_2 мәндерінің арасындағы байланысты:

$$\frac{F}{f}(f-1) = r_1 \cdot \frac{F^2}{f} - r_2 \quad (9)$$

теңдеуімен өрнектеуге болады. Егер графиктің ординатасына тәжірибеден алынған $F(f-1)/f$ -тің шамасын, ал абсциссаға F^2/f салса, ордината өсінде қиылатын кесінді r_2 , ал түзудің көлбеу бұрышының тангенсі r_1 шамасын береді (12-сурет).



12-сурет. Сополимерлену константаларын (r_1 және r_2) Файнман-Росс әдісімен анықтау

2.2.1. Сополимерленудің түрлері

Мономерлердің сополимерлену константасының шамасы бойынша сополимерлену процесі әртүрлі болады. Әдетте оның үш түрі бар:

I түрі - $r_1 \cdot r_2 = 1$

II түрі - $r_1 \cdot r_2 = 0$

III түрі - $0 < r_1 \cdot r_2 < 1$

I түрі – идеалды сополимерлену $r_1 r_2 = 1$. Мұндай сополимерлену кезінде екі өсетін бөлшектердің M_1 және M_2 екі мономерді қосып алатын қабілеттіліктері бірдей болады. Бұл жағдайлар үшін:

$$\frac{K_{22}}{K_{21}} = \frac{K_{12}}{K_{11}} \text{ немесе } r_2 = \frac{1}{r_1}, \quad (10)$$

сонымен қатар мономердің полимерге салыстырмалы ену жылдамдығы өсетін молекуланың шетінде орналасқан буынның құрылысына тәуелді болмайды.

Идеалды сополимерлену үшін (5)-тендеуді басқаша өрнектеп жазуға болады:

$$\frac{d[M_1]}{d[M]_2} = \frac{r_1[M_1]}{[M_2]}. \quad (11)$$

Сополимерленудің идеалды түрі ионды (анионды және катионды) сополимерлену кезінде көп кездеседі. Бұл жағдайда $r_1 = r_2 = 1$ болғанда, екі мономердің активтілігі бірдей болады. Сополимердің құрамы бастапқы мономерлер қоспасының құрамындай болып өзгермейді. Егер сополимерлену константалары әртүрлі, яғни $r_1 > 1$, $r_2 < 1$ немесе керісінше жағдайда, мономердің біреуінің өсетін екі молекулалық қатынасына сәйкес активтілігі артық болады. Қай мономер активті, сополимерде сол мономердің буындары көп болады. $r_1 > 1$ болған жағдайда сополимер M_1 мономермен байытылады.

Егер $r_1 = r_2 = 0$ (сонымен қатар $r_1 r_2 = 0$), онда екі мономер сополимердің құрамына эквимолярлық мөлшерде кіреді. Сополимер құрамында мономер буындары бір-бірімен қатаң алмасып отырады.

Сонда сополимерлену тендеуі жай түрге ауысады:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = 1. \quad (12)$$

Тәжірибе жүзінде көптеген сополимерлеу процестері идеалдық және қатаң ауыспалы сополимерленудің аралық жағдайына сәйкес келеді: $r_1 r_2$ көбейтіндісі бірден нөлге жақындаған сайын мономерлердің буындарының ауысу тенденциясы артады.

2.2.2. Алфрей-Прайс «Q-e» сызбасы

Радикал-мономер реакциясы кезінде қосылыстардың құрылысы мен реакциялық бейімділігінің сандық тәуелділігін анықтайтын жұмыстар көп таралды. Соның ішінде Гамметтің, мономерлердің активтіліктері орынбасушылардың полюстілігімен, реакцияның түрін сипаттайтын константалардың байланыстары, әсіресе мета- және параорынбасқан стирол үшін дәл келген. Бірақ оның ішінде бәріне ортақ Алфрей-Прайстың «Q-e» сызбасы болады. Бұл авторлар радикал мен мономер арасындағы реакцияның жылдамдық константасын төмендегідей өрнектеуге болады деп болжады (мысалы, M_2 радикал M_2 мономермен):

$$K_{12} = P_1 Q_2 \exp(-e_1 \cdot e_2), \quad (13)$$

мұндағы P_1 – радикалдың жалпы активтілігінің шамасы; Q_2 – мономердің жалпы активтілігінің шамасы; e_1 , e_2 – радикал мен мономердің полюстілігінің шамасы; Q және P мәндері мономер мен радикалдың резонанс эффектісін көрсетеді.

Егер e -нің мәні мономер мен радикал үшін бірдей болады деп болжасак (яғни e_1 - M_1 мен M_1 полюстілігі, ал e_2 - M_2 мен M_2 полюстілігі), онда k_{11} , k_{22} , k_{21} үшін (13)-тендеуге үксас тендеулер аламыз.

Ол тендеулерді жинақтай отырып, сополимерлену константасы үшін:

$$r_1 = \frac{Q_1}{Q_2} \exp[-e_1(e_1 - e_2)]; \quad (14)$$

$$r_2 = \frac{Q_2}{Q_1} \exp[-e_2(e_2 - e_1)] \quad (15)$$

тендеулері алынады. Бұл тендеулер мономер мен радикалдың активтіліктерін Q_1 , Q_2 , e_2 параметрлермен байланыстырады. Кез келген жаңа мономердің Q және e параметрлерін табу үшін Q және e мәндері белгілі стандартты мономер алынады. Стандартты мономер ретінде стирол қабылданып, оған $Q=1,0$; $e=-0,8$ деген мәндер берілген. Параметрлері белгісіз мономерлерді стиролмен сополимерлеп, табылған r_1 және r_2 (14) және (15)-тендеулер арқылы жаңа (M_2) мономердің Q_2 және e_2 параметрлерін табуға болады, яғни олардың реакцияға бейімділігіне сандық сипаттама береді.

Қазіргі уақытта « Q - e » сызбасын мономерлердің активтіліктерінің сандық қатынасын табатын эмпириялық жол деп қарастырылған жөн. Мономердің активтілігі Q параметріне (ол резонанс эффектісін сипаттайды) және « e » параметріне (ол полюсті эффектісін сипаттайды) кіреді.

Бұл сызбаның кемшіліктеріне қарамай, оны мономер құрылымына, активтілігіне әсерін зерттейтін сапалық және жартылай сандық әдіс ретінде қолдануға болады.

Әртүрлі радикалдарды 2 топқа бөлуге болады:

- салыстырмалы активсіз радикалдар (стирол және бутadiен);
- активті радикалдар (қалған басқалары).

Мономердің активтілігі резонансты факторларға тәуелді. Мономер үшін k_{12} мәні Q мәні өскен сайын артады.

Бутадиен мен стиролдың радикалдары активсіз болғандықтан, тіпті аз полюстің әсерін сезеді.

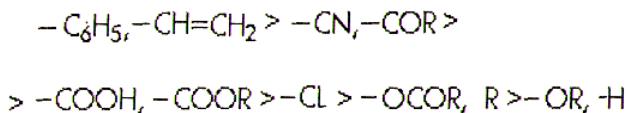
e мәні теріс шама болатын бұл екі радикалдар, e мәні оң шама болатын ММА пен АН мономерлеріне активтілік күшін көрсете алады.

Бірақ резонанс эффектің әсері полюстік әсерінен маңызы үлкен болады, яғни тек сол ғана мономерлердің активтілігін анықтайды.

Мономерлерді стирол мен бутадиен радикалдарына жасайтын әсеріне сай активтілігі бойынша 2 топқа бөлуге болады:

- Q мәні үлкен және активтілігі жоғары мономерлер;
- Q мәні төмен және активтілігі төмен мономерлер.

Кейбір орынбасушы топтарды мономерлердің активтілігіне әсері бойынша келесі қатарға орналастыруға болады:



Бұл қатар берілген мономерлерден алынған радикалдардың резонанстық тұрақтылығының артуына сәйкес келеді.

Радикалдардың тұрақтылығын арттыратын орынбасушылардың ішіндегі ең эффектілігі жоғарысы қанықпаған байланысы бар, π -электрондары жалқы электронымен оңай қосарланатын қосылыстар болып табылады.

2.3. Комплексті-радикалдық полимерлену

Қазіргі кинетикалық көзқарастарға сәйкес еркін радикалдардың қасиеттері, оған кіретін тізбектің өсуі активті ортаның қасиеттеріне және радикалды реакциялардың жылдамдығы мен бағыты, реакциялық ортаның сипаттамасына тәуелсіз (мысалы, полюстігімен).

Яғни еркін радикалды механизм арқылы полимерлену кезінде әрбір қарапайым сатылардың жылдамдық константаларының жинағы көп жағдайда мономердің химиялық табиғатына байланысты болады.

Көптеген мономерлер, мысалы, α -олефиндер, аллил қатарының мономерлері, химиялық құрылыстарының ерекшеліктеріне қарай полимерлену мен сополимерлену процестеріне түсе алмайды екен.

Радикалды полимерлену процесін ойдағыдай жүргізу тек реакциялық ортаға мономермен немесе радикалдармен комплекс түзе алатын қосылыстарды (модификаторларды) енгізген кезде ғана мүмкін.

Модификатор бөлшектері ауыспалы комплекстің компоненті ретінде оның пайда болуына, конфигурациясына және табиғатына әсер етуі мүмкін. Мұны еркін радикалды полимерленудің комплексті-радикалды полимерленуге ауысқан жағдайы деп түсінуге болады.

Мономерлер мен радикалдардың модификаторлармен әрекеттесуінің көптеген түрі белгілі. Атап айтқанда:

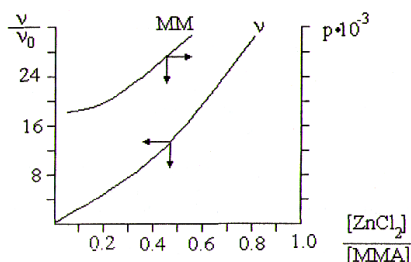
1. Орынбасушы функционал тобы бар мономер мен радикалдар арасында комплекс түзілуі. Комплекс түзу үшін металда бос электрон орбитальдары, ал функционал топта байланысқа қатыспаған электрон жұптары болуы қажет.

2. Сутек байланысын түзе алатын орынбасушы функционал тобы бар мономер мен радикалдар арасында комплекс түзілуі.

3. Мономермен радикалдан донорлы-акцепторлы (π -комплекс) комплекстің түзілуі.

Комплекс, қос байланыстың π -электрондарының немесе жалқы р-электрондардың қатысуымен түзіледі.

Негізгі функционал топтары бар винилмономерлерінің (ММА, МА, АН, -N-ВП және т.б.) радикалды полимерлену процесінің жылдамдығы, кейбір металдар (Li, Zn, Al, Sn) тұздарының қатысуымен жүрген кезде артады (13-сурет).



13-сурет. Комплексті-радикалды полимерлену жылдамдығының полимерлену дәрежесінің $\frac{[ZnCl_2]}{[MMA]}$ қатынасына тәуелділігі

Стехиометриялық комплекс MMA-ZnCl_2 өте жоғары жылдамдықпен полимерленеді, ал MMA-AlBr_3 жүйесінде (құрамы 1:1) полимерлену жылдамдығы тез азаяды.

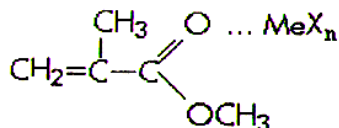
Осындай байқалатын кинетикалық эффектілер не қарапайым реакциялардың жылдамдық константаларының өзгеру әсерінен немесе модификаторлардың әсерінен, полимерлену процесінің өзгеруінен болуы мүмкін.

Комплекс түзушінің мономер мен радикалдарға әсер ету механизмі мономер мен радикалдардың комплекс түзушінің молекулаларымен әрекеттесу табиғатын зерттегенде ғана түсінікті болады.

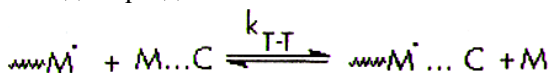
Инфрақызыл және ультракүлгін спектроскопияларының көмегімен комплекстүзуші молекуласының мономер молекуласымен байланысып, мономердегі жаңа орынбасушы деп қарастыруға болады.

Бұл байланыс мономердің қосарлану энергиясын арттырады және электрон бұлтын қосымша поляризациялайды.

Мысалы, MMA комплексінің металдармен байланысын:



түрінде өрнектеп көрсетуге болады. Комплексті-радикалды полимерлену кезінде жүйеде:



тепе-теңдік түзіледі. Мұнда $\sim\text{M}$ – ПММА радикалы, M – мономер молекуласы не полимер тізбегінің буыны, C – комплекстүзуші (мысалы, ZnCl_2 , AlCl_3).

K -нің мәні жуық шамамен 3-ке тең болуы ($K \approx 3$) жалқы электронның металлогенидіден байланысып, одан әрі байланысты күшейтетінін көрсетеді.

Сонымен, комплекстүзуші мономермен не радикалмен байланысып «уақытша» орынбасушы қызметін атқарады. Соңғы «уақытша» орынбасушы мономер мен радикалдың қосылу уақытында болатын косарлану және полимерлену процесін өзгерте алады. Ал бұл макромолекулалардың радикалдық синтезін ойдағыдай жүргізуге мүмкіндік береді.

2.4. Ионды полимерлеу

Ионды полимерлеу процесінің еркін радикалды полимерленуден айырмашылығының бір түрі ионды жүйелерде активті орталық әртүрлі:

- полюсті молекулалар;
- ион жұптары;
- бос иондар болатындығы.

Сонымен қатар иондық полимерлену процесіне тағы да келесі қосымша факторлар:

- бастапқы активтік полимерлену процесін бастайтын орталықпен өсетін тізбектің бір-бірінен айырмашылығы;
- әртүрлі активті бөлшектердің оларды бір-біріне ауысу мүмкіншілігі болуы әсер етеді.

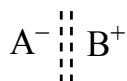
Сол себептен әртүрлі жағдай үшін керекті түрді тандауға тура келеді.

Ионды полимерлену кезіндегі зерттелетін қарапайым жүйелер ретінде гетерополюстік қосылыстардың диэлектрлік өтімділігі аз ортадағы ерітінділерін келтіруге болады. Мұндай әрекеттесудің шегі иондар ассоциацияланып, едәуір тұрақты агрегаттар түзеді. Оларды *ионды жұптар* дейді. Ионды жұптар әртүрлі күйде болады. Себебі олар түзілетін компоненттердің қасиетіне, ортаға және кейбір жағдайда температураға тәуелді келеді.

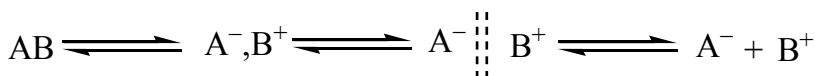
Қазіргі терминологияға сәйкес ионды жұптарды контакті және бөлінген деп айырады. Бірінші жағдайда еріткіштің молекулалары қоршаған A^- мен B^+ бөлшектері түзіледі. Бөлшектердің арақашықтығы ион радиустарының қосындысына тең не одан

біршама үлкен болуы мүмкін. Ал бөлінген ионды жұптарда иондар арасында еріткіштің молекулалары болуы мүмкін. Бұл жағдайда иондардың арақашықтығы, олардың радиустарының қосындысынан едәуір үлкен болады.

Ерітіндіде полюсті молекулалар түрлерінің болуын жалпы түрде келесі тепе-теңдік жүйемен өрнектейміз:

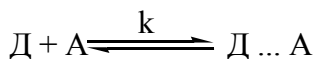


Көптеген ионды полимерлену процестерінде бастапқы иницирлеу агенті ретінде донорлы-акцепторлы комплекстер кіреді, не олардың түзілуі орталық саты арқылы жүруі мүмкін.



Донорлы-акцепторлы комплексті кеңінен алып қарасак, еркін радикалы бар акцептор және жұмсалмаған жұп электроны не π -электронды еселі байланысы бар донордың арасында (n - және π -комплекстер), сонымен қатар заряды ауысатын комплекстер (ЗАК) түзіледі. Соңғы комплекстер донордың (Д) бір электроны акцепторға ауысқанда (А) түзіледі. ЗАК-та әртүрлі донорлы-акцепторлы әрекеттесулер болуы мүмкін, мысалы: π - π , n - π , σ - π , π - σ (бірінші индекс донорды көрсетеді).

Тұрақтылығы жағынан комплекстер бір-бірінен айырмашылығы жағынан күшті болады. Тұрақтылықты анықтайтын шама *тұрақтылық константа (K)* деп аталады, ол:



тепе-теңдікті сипаттайды. Ионды полимерлену процесі үшін n -комплексстердің маңызы зор. Оларда акцептор ретінде период-

тық жүйенің III-V топтарындағы металдардың галоген қосылыстары мен I-III топтардағы металалкилдер, ал донор ретінде –O, N және S туындылары қолданылады.

2.4.1. Органикалық иондардың түзілуі және олардың ерітіндідегі реакциялары

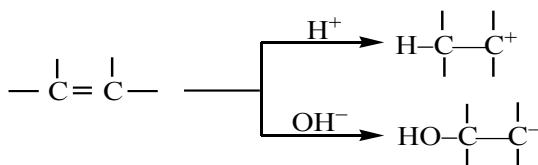
Органикалық иондарды ерітіндіде анықтау үшін кондуктометриялық және спектроскопиялық әдістер пайдаланылады.

Бірінші әдіс бойынша бос иондарды, ал екінші әдіспен бос иондарға қоса ионды жұптарды да анықтауға болады.

Органикалық иондар түзетін қосылыстар ионды полимерлену процесін бастау үшін кеңінен қолданылады.

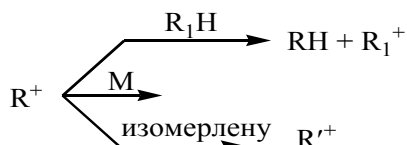
Басқа маңызды әдіске мономердің активті иондармен H^+ , OH^- , NH_2^- , сілтілік металдармен, т.б. тікелей реакцияны пайдаланып, полимерлену процесін жүргізуі жатады.

Осындай қанықпаған байланыстары немесе циклдері ашыла жүретін реакцияларда көміртегі атомында заряд пайда болады, мысалы:



Карбкатиондар

Карбкатиондардың негізгі өзгеру реакцияларын:



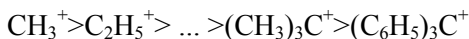
сызба арқылы көрсетуге болады. Бұл реакцияларда тек ортаның полюстілігі ғана емес, карбкатиондардың да активтілігінің рөлі зор.

Катионның R^+ активтік қатардағы орнын анықтау үшін бастапқы RX қосылыстың гетерополюстік диссоциациясының энергиясын есептеген жеткілікті.

Осындай есептеулер $C-X$ байланысының гетерополюстік үзілуі үшіншілік алкил галогенидтерінде, әсіресе құрамында фенил топтары болса, өте оңай жүретінін дәлелдеді.

Бұл үшіншілік карбокатиондардың, екіншілік және біріншілік карбокатиондардан тұрақтылау болатындарын көрсетеді.

Карбокатиондар үшін еркін радикалдар сияқты:



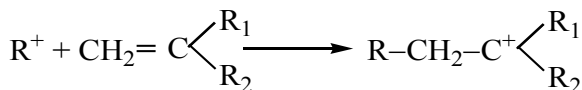
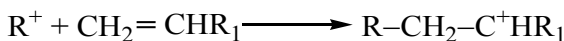
активтік қатар алынған. Индуктивті эффект түсінігі арқылы алкил катиондарының активтіліктерінің өзгеруін оңай түсінуге болады.

Оң индуктивтік эффектiнiң шамасы неғұрлым үлкен болса, солғұрлым валентті қанықпаған көміртегі атомында оң зарядтың шамасы төмендей түседі.

α орнында фенил тобы бар карбокатиондардың өте тұрақты болуы қосарлану эффектiсiне байланысты.

Катионның әрекеттесу әсерін және жаңадан түзілген катионның құрылымын соңғы өнімнің салыстырмалы тұрақтылығы арқылы табуға болады.

Осыған орай, моноорынбасқан олефиндердің әрекеттесуі – екіншілік, ал симметриялы емес диорынбасқан олефиндердің әрекеттесуі – үшіншілік:



катиондар түзеді. Мұндай әрекеттесу бағыты квантхимиялық есептеулермен жақсы дәлелденген.

Электрофильдік бағыт бойынша әрекеттесу, электронның тығыздығы ең үлкен атомға қарай жүреді деп болжаған дұрыс болады.

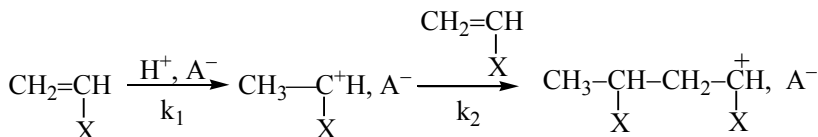
Катионды полимерлеу

Катиондық полимерлену деп өсетін тізбегі оң зарядталған бөлшек түзе жүретін полимерлерді алу реакцияларын айтады. Катиондық полимерленуге электрдонорлық орынбасарлары бар винил мономерлері түседі. Сонымен қатар кейбір гетероциклдер немесе формальдегид сияқты құрамында карбонил (C=O) тобы бар қосылыстар да түсе алады.

Орынбасарлардың электрдонорлық қасиеті артқан сайын винил мономерлерінің катиондық полимерленуге бейімділігі өседі.

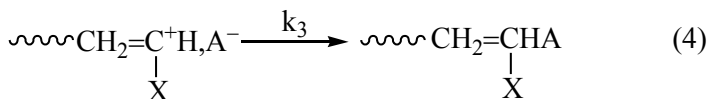
Катиондық полимерленудің катализаторлары ретінде протонды қышқылдар (H_2SO_4 , HClO_4 , H_3PO_4 , HCl және т.б.) және апротонды қышқылдар (AlCl_3 , SnCl_4 , TiCl_3 , BF_3 және т.б.) сияқты электрон акцепторлы қосылыстар қолданылады.

Осы катализаторлар полимерленудің тізбекті реакциясына алып келеді. Оны төменде көрсетілген теңдеулер арқылы өрнектейді:



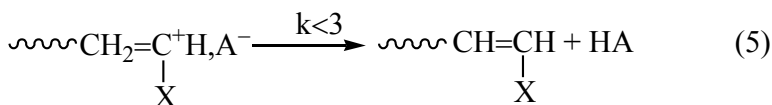
Мұндай жүйелерде иондар түзетін заттармен бірге реакцияның өсуін үзетін зат та болады.

Үзілістің ең қарапайым түрі – макрокатион мен қарсы ионның арасында ковалентті байланыстың түзілуі. Бұл сызба түрде:

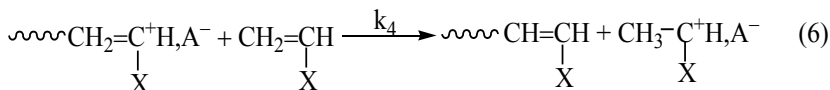


деп өрнектеледі. Ал реалды жағдайда катиондық полимерленудің бұлай үзілуі өте сирек кездеседі.

Катион мен қарсы ионның арасындағы реакцияны протон өсетін тізбектің соңынан қарсы ионға ауысады деп түсінген жөн:



Осы келтірілген екі (4) және (5)-реакцияның тек (4)-сі кинетикалық үзіліске жақын. (5)-реакцияда катализатор регенерленеді, сол себептен ол тізбектің берілуі деп қарастырылады. Тізбекті мономерге берілу механизмі өсетін тізбектің соңынан протонның ауысуындай болады:



1-6 реакциялар ең қарапайым жағдайда, яғни мономердің иницирлеу активтік орталықтың генерирлену жылдамдығының әсері болмаса, процестің төмендегідей кинетикалық сызбасына әкеледі:

$$\text{Иницирлену} - V_1 = K_1[C][M]. \quad (7)$$

$$\text{Тізбектің өсуі} - V_2 = K_2[M^+][M]. \quad (8)$$

$$\text{Тізбектің үзілуі} - V_3 = K_3[M^+]. \quad (9)$$

$$\text{Мономерге тізбектің берілуі} - V_4 = K_4[M^+][M]. \quad (10)$$

Стационарлы процестер үшін, яғни $V_1=V_3$ -ке тең болғанда, V_2 үшін:

$$V_2 = K_2 \cdot \frac{K_1}{K_3} [C][M]^2 \quad (11)$$

теңдеуін аламыз. Жалпы, полимерлену жылдамдығы тізбектің өсу жылдамдығымен анықталады:

$$V = V_2 = K_2 \cdot \frac{K_1}{K_3} [C][M]^2, \quad (12)$$

$[C]$ – катализатордың концентрациясы;

$[M]$ – мономердің концентрациясы.

Полимерлену дәрежесі:

$$\bar{P} = \frac{V_2}{V_3 + V_4} = \frac{K_2 [M^+][M]}{K_3 [M^+] + K_4 [M^+][M]} = \frac{K_2 [M]}{K_3 + K_4 [M]} \quad (13)$$

болып өрнектелінеді. Одан
$$\frac{1}{\bar{P}} = \frac{K_3}{K_2 [M]} + C_M. \quad (14)$$

Мұнда $C_M = \frac{K_4}{K_2}$ – тізбектің мономерге берілу константасы.

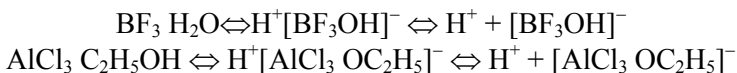
Жоғары молекулалық қосылыстар түзетін катиондық процестердің бір ерекшелігі – өте жоғары жылдамдық пен төменгі температураның бір процесс кезінде болуы. Мысалы, изобутиленнің полимерленуі $BF_3 \cdot H_2O$ поликомплексінің және т.б. әсерінен қопарылыс жылдамдығымен, тіпті төмен температурада ($-200^\circ C$) жүреді, ал процестің активтену энергиясының мәні теріс шама болады.

Иницирлеу

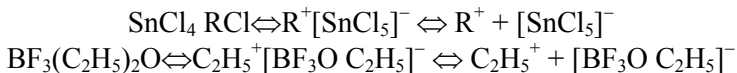
Катиондық полимерлену процесінің катализаторлар заттарына протонды қышқылдар (H_2SO_4 , H_3PO_3 , HX , т.б.) және әртүрлі Льюис қышқылдары жатады.

40-жылдардың соңына дейін Льюис қышқылдары, Фридель-Крафтс катализаторы деп аталатын катионды полимерленудің катализаторы саналды. Тек 1950 жылы Эванс пен Мидоус полимерлену процесін изобутилен-алюминий хлориді жүйесінде бұл реакция катализатор ретінде су болғанда ғана жүретіндігін байқаған. Бұл жоғарыдағы көзқарастар қате екендігін көрсетті.

Содан кейінгі ғылыми жұмыстар, көптеген мономер-Льюис қышқылы жүйелердің полимерленуі үшін тағы бір қосымша агенттің – сокатализатордың керек екендігін дәлелдеді.



немесе



Полимерлену процесі құрамы белгілі комплекстің әсерінен болғандықтан, бүкіл комплексті катализатор деп қарастырған дұрыс. Иницирлеуші H^+ не R^+ иондары Льюис қышқылынан емес, негізден пайда болатындығы осыған тағы да бір дәлел болады.

Катиондық полимерлену процесінің жүруіне әсер ететін негізгі факторлар қатарына реакциялық ортаның табиғаты жатады. Сондағы байқалатын заңдылықтар өте қарапайым – ортаның полярлығынің артуы, иницирлену және өсу реакцияларына зор әсер етіп, полимерлену процесін тездету.

Реакциялық ортаның полярлығы тек процестің жылдамдығына ғана емес, сонымен қатар кинетикалық тәуелдіктеріне, мысалы, реакцияның ретіне әсер етеді.

Бүкіл катиондық полимерлену процесінің иницирленуін бір-неше түрлерге бөлуге болады. Олардың бір-бірінен біріншілік иницирлеу иондарын түзгендегі компоненттерінен ғана айырмашылығы болады. Сонымен, иницирлеудің түрлері:

1. Катализатор (мономер қатыспайды).

Протонды қышқылдармен иницирлену.

2. Катализатор-сокатализатор (мономер қатыспайды): Льюис қышқылдарының протонды донорлық комплекстерімен иницирлену.

3. Катализатор-мономер; Льюис қышқылдарына сокатализатор функциясын орындай алатын мономерлердің полимерленуі.

4. Катализатор+сокатализатор+мономер комплексімен иницирлеу.

Тізбектің өсуі

Гетерополюсті молекулалар ерітіндіде әртүрлі күйде болады – полюсті молекуладан бос ионға дейін. Бұл түсініктің өсетін тізбекке де қатысы бар. Егер кинетикалық сызбаны жасаған жағдайда иондық жұптар, яғни мономолекулалық үзілу бар десек, онда біз катализатордың концентрациясы бойынша полимерленудің біріншілік реакцияның ретіне және одан полимерлену дәрежесінің тәуелсіз екеніне келеміз.

Егер өсетін тізбек еркін макрокатион түрінде және үзілу олардың еркін аниондармен кездескенінен болса, онда полимерлену жылдамдығы мен дәрежесі (7-14)-теңдеулердің тұжырымдарына бағынады. Айта кететін жағдай, мұндағы еркін аниондардың концентрациялары катализатордың концентрациясына пропорционалды болады.

Сонымен қатар көптеген мәліметтер дәлелдейтін полимерлену дәрежесінің катализатордың концентрациясына тәуелсіздігі тек Льюис қышқылдарының концентрацияларына ғана лайықты (сокатализатордың концентрациясын еске алмағанда).

Қазіргі уақытта мұндай мәліметтер процестің механизмін түсіндіруге жеткіліксіз екені анық.

Катионды полимерлену жылдамдығы үшін: $V = k_2 [M][C]$. Егер $[C] = [M^+]$ болса, $V = k_2 [M][M^+]$ болады.

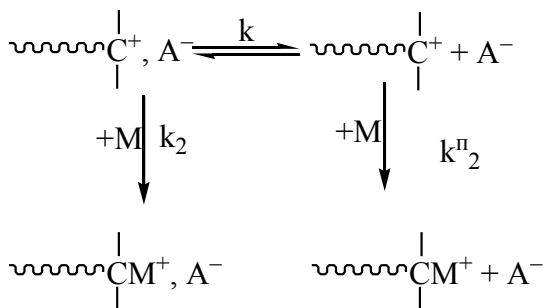
Өсу константаларының (k_2) мәндеріне сүйене отырып, олардың ортаның полюстілігі мен катализатордың табиғатына тәуелді екенін көреміз.

Бұл – ионды полимерленуге ғана тән радикалды процестерден айырмашылығы. Берілген мономер үшін өсу константасы температура арқылы ғана анықталады.

Қарапайым реакцияларда жылдамдық константаға ортаның полюстігінің әсері де өте түсінікті, себебі полюстілік, өсетін тізбектің ең соңғы шетіндегі иондардың қарсы иондармен әрекеттесетінін сипаттайды.

K_2 мен катализатордың табиғаты арасында байланыс болатынын келесі болжаумен түсіндіріп көрейік.

Катионды тізбектің өсу сызбасынан:



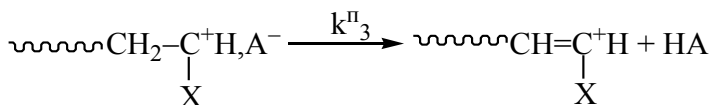
мына жағдай: өсу константасының катализатордың табиғатына тәуелділігі тек қарсы ионның табиғатына байланысты екені және бұл тепе-теңдік константасының мәні кіші болғанда ғана анықталады. Сонымен қатар K -ның диэлектрлік өтімділігіне (ϵ) тәуелді екені, ол ϵ -нің артуы тепе-теңдікті оң бағытқа қарай ығыстыратыны байқалады, яғни ион жұптары бөлінеді және қарсы ионның K_2 -ге әсері азаяды.

Осыдан ортаның полюстілігі мен қарсы ион табиғатының константаға әсері тығыз байланысқан және бір-бірінен бөлек қарастырылмайды деген қорытынды шығаруға болады.

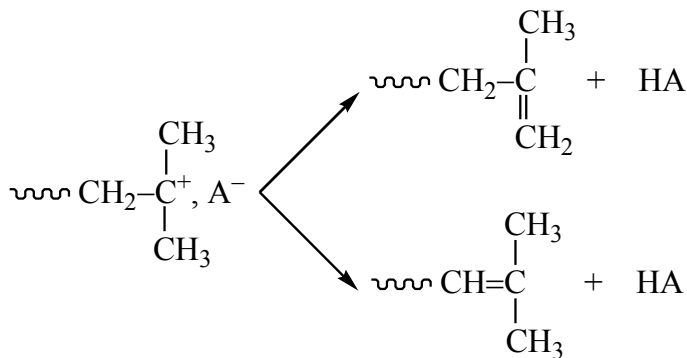
Тізбектің өсу реакцияларының шектеулері.

Катиондық полимерлену кезіндегі барлық өсу реакцияларының шектеулері не өсетін тізбектің анионды қосып алуына немесе протонды беруіне байланысты болады. Бұл екі жол бір ион жұп бойында және олардың бөтен протонды акцепторлармен, анион донорлармен немесе бос аниондармен кездескен жағдайда жүреді.

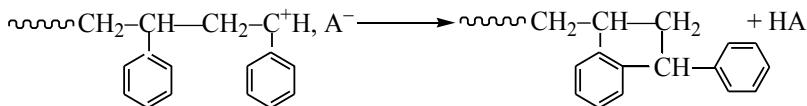
Қарсы ионға протон берілгенде бастапқы катализатор регенерленеді:



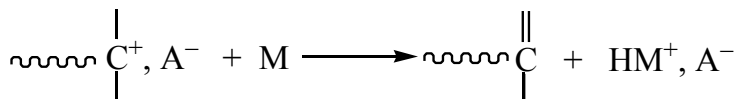
Протонды жұлып алу әртүрлі спецификалық шеткі топтар түзе жүреді. Мысалы, полиизобутилен үшін екі болатын реакция бағытынан винилиден топтарын түзе жүретін:



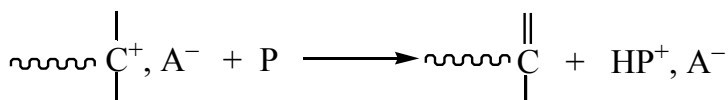
реакцияның мүмкіншілігі зор. Өсіп отырған ароматты қатардағы қосылыстар тізбектерінің өсуі протон жұлып, фенилинмен цикл түзе жүреді. Бұл жағдай стирол, α -метилстирол және стильбен үшін жақсы байқалады.



Катиондық полимерлену кезінде мономерге берілу қарапайым бимолекулярлық тізбектің соңынан протонның ауысу реакциясына жатады:

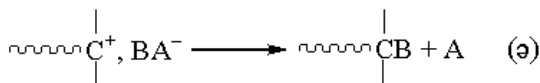
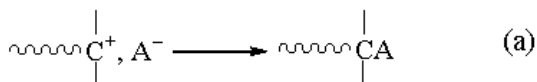


Қанықпаған шеткі топтары бар макромолекула үшін жоғарыда көрсеткендей, полимерге берілу реакциясы байқалады:

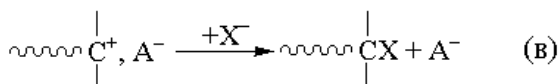
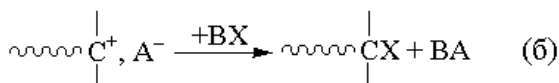


Тізбектің өсуін тоқтататын барлық мүмкін реакциялар түрлерінің ішінен кинетикалық үзілу жағдайы тек анион қосып алғанда ғана болады.

Бұл жағдайда иондық жұпта мономолекулярлы реакция жүруі мүмкін (а, ә):



және анион донорлармен немесе бос аниондармен бимолекулярлық реакция да жүреді (б, в):



(а-в) реакциялары тәжірибе жүзінде анықталады. Полимерде гидроксил, қышқыл қалдықтары және т.б. топтар пайда болады. Жоғарыда көрсетілген төрт реакцияның жүруін кинетикалық мәліметтер арқылы да дәлелдей аламыз.

Катализатордың, мономердің және ортаның табиғаты кинетикалық үзілуді анықтайтын факторлар қатарына жатады.

2.4.2. Катиондық сополимерленудің ерекшеліктері

Бірінші ерекшелікке белгілі бір мономерлердің сополимерлену константасының катионды жүйедегі және радикалды полимерлену кезіндегі үлкен айырмашылығы жатады. Бұл мономерлердің өсіп отырған радикалдық немесе катиондық тізбектерге реакциялық қабілеттілігіне байланысты. Мысалы, стирол (Ст) мен метилметакрилаттың (ММА) эквимоллярлық қоспасының сополимерленуі:

Полимерлену механизмі	Құрамы, %	
	Ст	ММА
радикалдық	49	51
катиондық	99	1
аниондық	1	99

Басқа бір ерекшелігі – сополимерлену константасының абсолюттік шамасының катализатор мен ортаның табиғатына тәуелділігі. Өсу константасының ортаның полюстілігіне тәуелділігі үшін басқа сополимерлену кезінде бір мономердің (полюстілігі жоғары) активтік орталығының таңдамалы сольватациясында қарастыру керек. Сонда өсу реакциясының сол мономер бойынша мүмкіншілігі, тіпті оның реакциялық қабілеттілігі екінші мономерден кем болса да жоғары болады.

Егер ортаның полюстілігі өзгертін болса, онда полюстілігі әртүрлі екі мономер арасындағы ерекшеліктерді болжап көрейік.

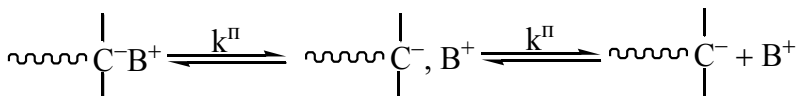
Шынында, диэлектрлік өтімділігі жоғары ортада активтік орталық еріткіштің молекулаларымен өте күшті сольваттанғандықтан, жоғарыда көрсетілген эффект онша білінбейді. Бұл эффект полюссіз ортада қарастырылады. Бұл жағдайда сольватты қабатта полюсті мономер көп болады. Мұндай көзқарас эксперимент түрде алынған изобутилен-парахлорстирол жүйесі үшін мәліметтермен дәлелденді.

Басқа мономерлер (стирол-хлорпрен, стирол-о-хлор-стирол) үшін де жақсы мәліметтер алынды.

Полюстігі жоғары, бірақ реакциялық қабілеттілігі нашар мономердің полюссіз ортада сополимерлену процесіндегі активтілігі жоғары келеді.

2.5. Анионды полимерлеу

Анионды полимерлеу процестерінде өсу тізбегі теріс зарядталған бөлшек болады. Анионды полимерлеуде катиондағы сияқты активті орталық әртүрлі жағдайда полюсті молекуладан бос иондарға дейін түзілуі мүмкін:



Осыған орай, екі түрлі иондық процестің өсетін тізбектің зарядтарынан қарама-қарсы болуына қарамай жалпы сипаттамасы бар. Дәлірек айтқанда:

- полимерлену кинетикасына ортаның полюстілігінің әсері;
- процестің қарапайым сатыларының жылдамдықтарымен полимердің микроқұрылымдары, қарсы ионның табиғатына тәуелді болатыны.

Сонымен қатар активті орталықтың зарядтары әртүрлі болатындықтан, көптеген мономерлер екі иондық полимерлену механизмінің біреуін таңдап жүруі мүмкін.

Егер X-орынбасушы тобы қос байланыстың электрон тығыздығын төмендететін болса, анионды полимерлеу қабілеттілігі $\text{CH}_2=\text{CHX}$ мономер қатарынан байқалады, мысалы, $-\text{NO}_2$, $-\text{CN}$, $-\text{COOR}$, $-\text{CH}=\text{CH}_2$.

Аниондық полимерленуге екі ұқсас орынбасушы тобы бар мономерлердің бейімділігі жоғары, мысалы, $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CN})_2$, $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{NO}_2)_2$. Аниондық полимерлену процесіне қаныққан карбонил туындылары, циклдік (оксидтер, лактондар) және т.б. қосылыстар түседі.

Аниондық полимерлену процесін иницирлейтін катализаторларға сілтілік металдар, олардың кейбір органикалық және аорганикалық туындылары (металалкилдер, алкоксидтер, амидтер, т.б.), сонымен қатар II топтың металдарының жоғарыдағы ұқсас қосылыстары жатады.

Металлорганикалық қосылыстың реакциялық қабілеттіліктері өте жоғары болады.

Сол себептен аниондық иницирленуде мономердің, еріткіштің және реакция жүретін аппараттың тазалығына өте көп көңіл бөлінеді.

Тіпті, аздаған ылғал болса, анионды инициаторды түгелімен деактивтендіреді. Катиондық системада су сокатализаторлық қызметін атқарады.

Иницирлеу

Ортаның және катализатордың табиғатына байланысты анионды полимерлену реакцияларының төмендегідей түрлері болады:

1. Мономердің бос аниондармен әрекеттесуі:



2. Мономердің негіздік қасиеті бар полюсті қосылыстарымен әрекеттесуі:

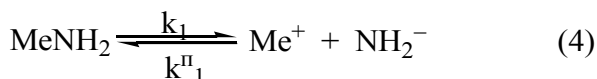


3. Инициатордан мономерге электронның ауысуы:



Бірінші (1) реакция бойынша иницирлену сілтілік металдардың ерітіндісіне немесе I мен II топтың металламидтерінің аммиак ерітіндісінде анық байқалады. Бұл жағдайда полимерлену процесін аммиактың қайнау температурасынан төмен температурада немесе аздаған қысым беру арқылы жүргізеді.

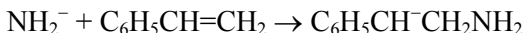
Мұндай реакциялар – стирол, акрилонитрил (АН), метилметакрилат (ММА), т.б. зерттелген. Сонда біріншілік активтік орталық, әдетте NH_2^- ионы болады:



NH_2^- ионы не амидтің диссоциациялануы нәтижесінде немесе күрделі жолмен түзіледі (сілтілік металдар үшін):



Хаггинс пен Вудинг бойынша



жүйедегі полимерлену жылдамдығы: $V=K[M]^2\sqrt{[J]}$ теңдеуімен өрнектеледі. $K=const$ – процестің жалпы жылдамдығының константасы.

Инициатор бойынша жартылай реттілігі, полимерленудің бос аниондармен NH_2^- иницирленгенін көрсетеді.

Инициатор мен мономердің екінші (2) реакция бойынша әрекеттесу механизмі сілтілік металдардың алкил және арил туындылары үшін жақсы зерттелген. Әсіресе көмірсутектің және эфир ортасында еритін бутиллитий, бензиллитий, фенилизопропилкалий және т.б. $(C_2H_5)_3Al$.

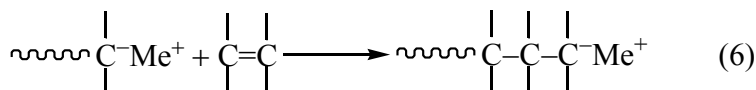
Тізбектің өсуі

Қазіргі белгілі аниондық полимерлену реакцияларының ішінде еркін макроаниондардың өсуі өте сирек кездеседі. Мұндай процестерге:

- сұйық аммиакта полимерлену реакциялары жатады. Онда қарама-қарсы зарядталған иондардың сольваттау эффекті өте жоғары келеді.

Анионды полимерлену процесі жүретін еріткіштерде біз полюстелген молекулалар (көмірсутектерде) немесе ион жұптарымен (эфирде, ТГФ-да, т.с.с.) кездесеміз.

Көптеген анионды жүйелер үшін өсу реакциясы ауыспалы жағдай арқылы мономер молекуласының C-Me байланысқа енуі бойынша жүреді:

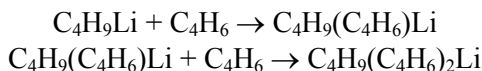


Радикалдық пен катиондық полимерленуден айырмашылығы, мұндай жүйелерде әрбір өсу сатысында жаңа зат пайда болады.

Аралық металлорганикалық қосылыстардың тұрақтылығы аниондық полимерлену процесінде үзіліс болмайтындығын түсіндіреді.

Реакцияның (6)-тендеу бойынша тұрақты қосылыстар түзе жүретінін кейбір үзгіш агентті (су, H_2CO_3) енгізу арқылы және реакцияның өнімдерін зерттей отырып анықтауға болады.

Осындай әдіспен Циглер бутадиен-бутиллитий жүйені полимерлеу арқылы аралық өнім алған. Ол қосылыстың жалпы формуласы $-\text{C}_4\text{H}_9(\text{C}_4\text{H}_6)_n\text{H}$, мұндағы n 1-6 арасында өзгереді. Реакция:



сызба бойынша жүреді.

Аниондық полимерлену кезіндегі өсу реакциясының жылдамдығы әртүрлі болады.

Кейбір жүйелерде реакция бірнеше минутта, тіпті минутқа да жетпейтін уақытта өтіп шығады. Мұндай тез өтетін реакциялар кәдімгі анионды мономерлерде (қанықпаған нитро-қосылыстар, нитрилдер), әсіресе эффектілігі жоғары катализаторлардың (ТГФ-дағы натрий-нафталин комплексі) көмегімен жүретін жағдайда байқалады. Орташа жылдамдықпен жүретін реакцияларға көмірсутекті мономерлердің полимерленуін келтіруге болады. Мұнда полимерлену процесі көмірсутекті ортада металлорганикалық қосылыстардың не сілтілік металдардың әсерінен жүреді. Полимерленудің жалпы жылдамдығы радикалдық полимерлену жылдамдығына сәйкес келеді, бірақ та өсу реакциясының сызбасында айырмашылық өте көп.

Көп жағдайда аниондық полимерлену процесі кезінде үзіліс реакциялары болмайды, сол себептен тізбек мономер біткенше өсе береді. Анионды орталық өзгеріссіз қалады. Оның себебі еріткіштен протон немесе басқа оң зарядты бөлшек ауыспайды. Осындай полимерлі аниондар «тірі» полимерлер деп аталады. «Тірі» полимерлер өсетін анионды тізбекті үзбейтін еріткіштер қолданғанда, мысалы, ТГФ, 1,2-ди-метоксиэтан, диоксан түзіледі.

Аниондық полимерлену процесінің жылдамдығы мен өсу жылдамдығының константасы еріткіш пен қарсы ионның табиғатына өте тәуелді. Мысалы, стиролды полимерлеу кезінде өсу жылдамдығының константасы бензол не диоксанмен салыстырғанда ТГФ-да екі ретке және 1,2-диметоксиэтанда үш ретке артады. Реакция 25°C , Na-нафталин катализаторы қатысуымен жүргізіледі. 1,2-диметоксиэтандағы полимерлену реакциясының жылдамдығы үлкен болуы эфир тобының спецификалық сольваттау эффектісіне байланысты. Кейбір кезде аниондық полимерлену кезіндегі сольваттау процесі жылдамдық теңдеуінің ауытқуына алып келеді. Мысалы, ММА-ның -60°C -де бутиллитий мен толуолда полимерленуі екінші ретті болады. Полюссіз толуолда мономер өсетін иондардың және ион жұптарының сольваттауына қатысады.

Қарсы ионның полимерлену жылдамдығына және полимердің микроқұрылымына әсерін зерттеу – маңызды мәселелердің бірі. Мысалы, стиролдың әртүрлі қарсы иондардың Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ қатысуымен полимерленуінде ион жұптарының диссоциациялану константасы Li^+ -ден Cs^+ -ке қарай кемиді. Бұл қатар қарсы ионның сольваттау бейімділігімен сәйкес келеді. Сонда Li^+ ең жақсы сольваттанады.

Иондық жұптардың реакциялық қабілеті диоксанда ТГФ-ға қарағанда нашар болады. Себебі диоксан нашар сольваттайды. Бірақ әртүрлі иондық жұптардың реакциялық қабілеттіліктерінің қатары диоксан мен ТГФ-да бір-біріне қарама-қарсы. Нашар еріткіште – диоксанда, қарсы ионның сольваттауы өте аз. Жоғары реакциялық қабілеттігі бар иондық жұп анион мен қарсы ионның арасындағы байланыста кулон энергиясы біршама аздау болады.

Байланыс энергиясы төмендейді, ал реакциялық қабілеттілігі қарсы ионның мөлшері артқан сайын өседі.

Егер иондар арасындағы байланыс энергиясы азаятын болса, анион мен қарсы ионның арасына мономерді енгізу оңайлайды.

Қоздырғыш зат пен полимерлік тізбектің құрылысы арасындағы байланысты ең алғаш рет диендердің сілтілік металдардың әсерінен полимерлену кезінде байқаған.

Диендердің аниондық полимерлену кезінде түзілетін тізбектің буындары: 1,4-цис және транс: 1,2 және 3,4. Изопренді полимерлеу кезінде ең стереоспецификалық, яғни белгілі құрылымы полимер тізбегін түзуші литий болады. Бұл – көмірсутектік ортада литийдің не оның алкилтуындылары қатысуымен жүретін полимерлену процестері. Осы катализаторлардың әсерімен полиизопрен түзіледі. Оның полимер тізбегі 93-94% 1,4-цис буындарынан тұрады. Табиғи каучуктың да құрамы тура осындай, ал басқа сілтілік металдар қатысуы нәтижесінде алынған полимерлердің құрамы басқаша, яғни олардың тізбектерінде 1,4 буының мөлшері 50%-ға жуық және олар транс-түрде келеді. Li және LiR ерекшелік болатыны, оның иондық радиусы басқа сілтілік металдардан ең кіші, сол себептен иондану потенциалы ең жоғары.

C-Li байланыстың басқа C-Me байланыстармен салыстырғанда иондылығы аз. Сол себептен литий, аралық комплекс түзілгенде ең эффектілі және C-Li байланысы сақталады.

Осы мәліметтер металлоорганикалық қосылыстардың әсерінен жүретін полимерлену процестерін аниондық және анионды координациялық сияқты 2 түрге бөлу керектігіне әкелді.

Аниондық механизм деп мономер молекуласының иондаған байланыс $C-Me^+$ бойынша енуін айтады.

Наттың ұсынысы бойынша, анионды-координациялық полимерленуге тек литийорганикалық қосылыстардың көмірсутек ортадағы полимерленуі жатады. Мұнда мономердің ену сатысынан бұрын Li мен мономердің қос байланысының арасында координациялық комплекс түзіледі деген болжау айтылады.

Аниондық полимерлену процесінде мономерлердің активтік қатары төмендегідей:

АН>ММА>СТ>бутадиен> α -метилстирол.

Аниондық полимерленуде катионды сияқты сополимерлену константасы орта мен қарсы ионның табиғатына байланысты болады.

Бутадиен мен стирол бутиллитийдің қатысуымен сополимерленгенде, олардың сополимерлену константалары $r_1=10,0$; $r_2=0,035$ -ке тең болады. Ал егер комплекстүзуші агенттер (эфир, ТГФ) қатысса, жағдай басқаша қалыптасады: түзілетін тізбектің реакциялық қабілеттілігі екі мономерге қатынасы салыстырмалы және сополимерлену константалары бірге жуық болады.

Аниондық процесте сополимерлену константасының ортаға тәуелділігінің себебі: металлоорганикалық қосылыстар Льюис негіздерімен тұрақты комплекс түзеді. Сол себептен активті орталықтың табиғаты өзгереді.

Ал катиондық полимерлену процесінде қарсы ион іс жүзінде өзгеріске ұшырамайды және еріткіш тек сольваттану эффектісін ғана береді. Сол себептен бұл тек полюстілігінің айырмашылығы жоғары мономерлердің сополимерлену процесіне тән.

Ал аниондық жүйелерде, керісінше, егер мономерлердің табиғатында едәуір айырмашылық болса, онда еріткіш сополимер-

лену константаларына әсерін тоқтатады. СТ-ММА мономер жұбы ортаның табиғатына байланысты емес. Бұл жүйеде аниондық полимерлену кез келген жағдайда полимер түзеді, оның құрамында аз конверсияда стирол болмайды. Тек активті мономер әрекеттесіп болғаннан кейін стирол полимер тізбегіне ене бастайды.

Сонда осындай жүйелерде екі блоктан тұратын макромолекулалар түзіледі:



Егер аниондық полимерленуде мономердің біреуі диен көмірсутектері болса, онда сополимерлену константасы да, полимер тізбегінің диен буындарының микроқұрылымы да өзгереді.

Тізбектің өсуін шектеу реакциялары

Анионды полимерлеу кезіндегі тізбектің өсуін шектеу реакцияларын қарастырайық.

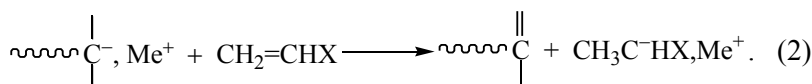
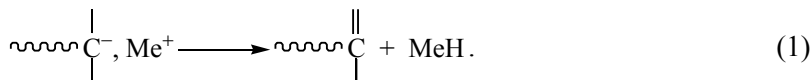
Өсетін тізбектің дезактивтену реакциялары жүруі мүмкін. Бұл аниондық жүйенің табиғатына тәуелді. Сонда берілу не кинетикалық үзілу реакциялары болуы мүмкін.

Аниондық жүйелер үшін:

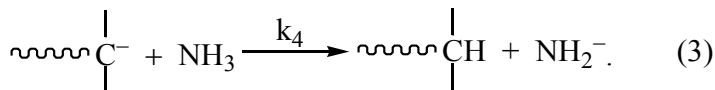
1) өсетін тізбектің соңынан гидрид-ионының (не басқа анионды) берілуі;

2) өсетін тізбектің протонды қосып алуы;

3) активтік орталықты реакциялық қабілеті нашарлау анионға айналдыру сияқты реакциялар белгілі.



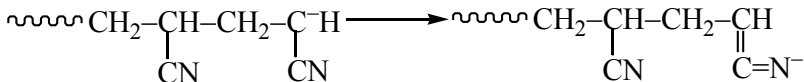
Протонды қосып алу реакциясы сұйық аммиак ортада жүреді:



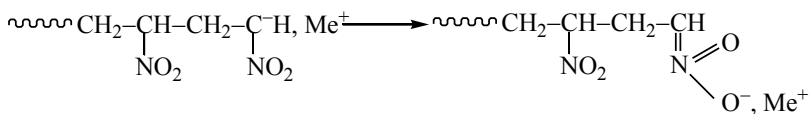
Бұл реакцияның жақсы жүруі мономердің табиғатына байланысты.

Шектелу реакциясының тағы бір түрі – өсіп отырған карба-нионның изомерленуі. Бұл реакция кезінде кинетикалық үзілу реакциясы байқалады. Өсетін тізбектің изомерленуі, мысалы, АН-натрийнафталин-комплексі-ТГФ жүйесінде байқалады. -C=N- топтары бар полимерлердің түзілуі және жоғары емес конверсия болуы төмендегідей реакция жүруін болжатады:

Нитроэтиленнің анионды полимерленуі кезінде үзілу реак-циясының



механизмі өсетін тізбектің изомерленуінен болады. Ол төменде-гі өрнектен байқалады:



2.6. Стереоспецификалық (ионды-координациялық) полимерлеу

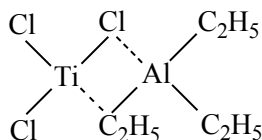
Полимерленуге металлоорганикалық қосылыстардың әсері бо-лып, комплекстүзуші агенттер қосылса, онда полимерлену про-цесінің кинетикасы және полимердің құрылысы өзгеретінін өт-

кен тарауларда талқыладық. Қазіргі уақытта өте күрделі каталикалық жүйелер белгілі. Олар екі, үш компонентті комплекстерге жатады және өте эффекті стереоспецификалы болады. Мысалы, алфин-катализаторлары, Циглер-Натт катализаторлары және оксидті катализаторлар. Бұлардың бәріне ортақ жағдай – катализатор-мономер координациялық комплексін түзу. Бұл комплекстер түзілуі мономердегі байланыстың гетеролитикалық үзілуінен бұрын жүреді.

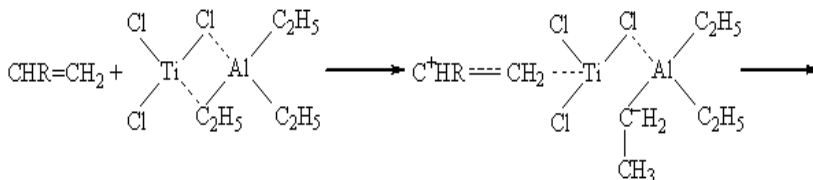
Циглер-Натт катализаторларының ішінде көп таралған катализаторға $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{-TiCl}_4$ жүйесі жатады.

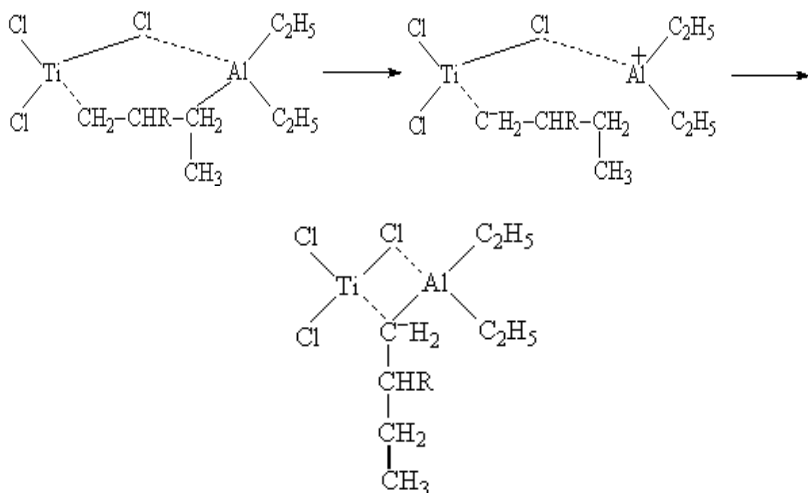
Циглер-Натт катализаторларының қатысуымен жүретін диен көмірсутектерін полимерлегенде тізбектің буындары түгелімен 1,4-цис не 1,4-транс изомерлерден тұратын полимерлерді синтездеуге болады.

Үшалкилалюминийді TiCl_4 суспензиясына енгізгенде осы екі компоненттің арасындағы реакция тек келесі комплексті ғана түзе жүреді:



Активті орталық мономерді металкөміртек байланысына енгізгенде түзіледі деп болжанады. Жоғарыдағы мысалда титанкөміртегі байланысы бойынша мономердің π -электрондары титанның 3d электрондарымен әрекеттесіп, этил тобының көміртек-титан байланысы үзіледі. Сонда мономердің метилен тобының титан-көміртек координациялық байланысы түзіледі:

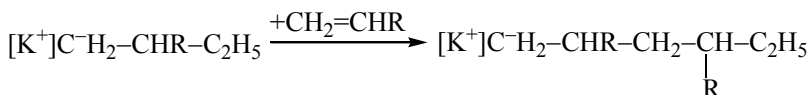




Мономердің π -байланысы ашылуы нәтижесінде катализатордың этил тобындағы көміртеппен σ -байланыс түзіледі. Сол себептен алюминийкөміртегі этил тобының координациялық байланысы үзіліп, алюминий-мономер көміртегі байланысы түзіледі. Түзілген комплекс полимерлену процесінің активтік орталығы болады.

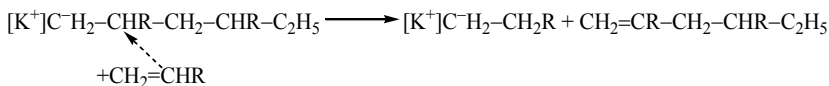
Бұл жағдайда да мономер өзінің екі функциясымен қосылады. Оның молекуласы кеңістікте белгілі бір түрде орналасып, тізбектің өсу процесінде өзгермей, сол күйінде қалады. Осылай стереоретті полимер алынады.

Мономер молекуласының титан-көміртегі байланысы бойынша ену нәтижесінде тізбектің өсуін:



сызба бойынша көрсетуге болады. Мұндағы $[K]$ – мономер мен координациялық байланысқан катализатор.

Тізбектің үзілуі сутек ионының мономер молекуласына не каталитикалық комплекске ауысуы нәтижесінде болуы мүмкін:



Комплексті катализаторда полимерлену процесі тізбек үзілмей-ақ «тірі» полимерлер түзу арқылы жүруі де мүмкін.

Циглер-Натт катализаторлары ерімейтін болғандықтан, полимерлену процесі гетерогенді катализ деп аталады.

Циглер-Натт катализаторларының стереоспецификалығы мен активтілігі, катализаторлардың табиғаты мен оның құрамына кіретін компоненттердің қатынастарына да тәуелді болады.

Активтік орталық титан катализаторлары болғанда, титанның валентті жағдайлары – +4, +3 және +2, бірақ оның ішінде көп кездесетіні – +3. $TiCl_3$ катализаторы ең стереоспецификалық деп саналады.

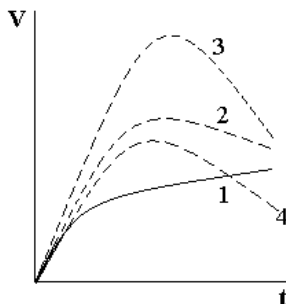
$TiCl_4-(C_2H_5)_3Al$ жүйенің талдауы катализатордың активтілігі үш валентті титан қосылысының концентрациясына пропорционалды өзгеретінін көрсетеді. Al , үш валентті қосылыстар Al мен Ti қатынастарына тәуелді.

Егер $Al/Ti \leq 3$ -ке тең болса, ($t^\circ = -70$ – $+70^\circ C$) Ti^{+2} -ге дейін тотықсыздану аз жүреді. Ал егер металдардың өзара қатынасы 3-тен үлкен болса, Ti^{+2} -ның түзілуі артып, жүйенің каталитикалық активтілігі нашарлайды.

Катализатордың активтілігіне, стереоспецификасына лигандтың және ауыспалы металдың табиғаты да күшті әсер етеді.

Процесті $75^\circ C$ Ti -ның әртүрлі қосылыстары – $(C_2H_5)_3Al$ қатысуымен жүргізгенде изотактикалық дәрежесі, стереоспецификалық қабілеттілігі мына қатармен $TiCl_3 > TiBr_3 > TiI_3$ азаяды.

Келесі қатарда $TiCl_3 > VCl_3 > ZrCl_3 > CrCl_3$ металдың табиғаты өзгергенде Циглер-Натт полимерлеу реакцияның кинетикасы күрделі қисықтармен сипатталады (14-сурет).



14-сурет. Циглер-Натт полимерлеу реакциясының кинетикасы

1-қисық ауыспалы металдың қосылыстарының үлкен бөлшектері қатысқанда алынады. Катализатор бөлшектері ұсақ кристалдан тұратын агрегат деп қарастырылады. Механикалық қысым әсерінен өсетін полимер тізбектің үлкен бөлшектері ұсақталып, оның жанасу ауданы және активті бөлшектер саны көбейіп, полимерлену процесінің жылдамдығы артады. Егер реакцияның бастапқы кезінде катализатордың бөлшектері ұсақтау болса, стационар жағдайға жетуге қажетті уақыт қысқарады (2-қисық).

Кейбір полимерлену реакцияларының жылдамдығы өте тез артады да, содан соң азайып стационарлық жағдайға ауысады (3-қисық). Бұл жағдай Циглер-Натт катализаторында әртүрлі полимерлік орталықтың болатынын көрсетеді. Кейбір активтілігі төмен орталықтар реакцияның бастапқы кезінде қатты катализатордың бетінде дезактивтенуі мүмкін. Бастапқы реакция жылдамдығының жоғары болуы реакцияның алғашқы жағдайында катализатордың әртүрлі компоненттерінің өзара әрекеттесуі нәтижесінде түзілетін, жақсы еритін стереоспецификалық емес бөлшектердің әсерінен де болуы мүмкін. Уақыт өткен сайын олардың саны азаяды, ал ол жылдамдықтың стационар жағдайдағы гетерогенді полимерлену жылдамдығына теңелуіне алып келеді.

Кейбір полимерлену жүйелерінде жылдамдық біркелкі төмендей береді (бастапқы периодтан басқа уақытта) (4-қисық). Оны катализатордың жоғары температураның әсерінен ыдырауымен түсіндіруге болады.

Екінші бір себебі реакцияның шектеуші сатысы диффузия болуы мүмкін. Яғни мономердің түзілген полимер арқылы диффузия әсерінен полимерлену орталығына өтуі.

Циглер-Натт гетерогенді катализаторларында түзілген полимер едәуір кең молекулалы массалық таралу (ММТ) болады.

ПЭ-де M_w/M_n қатынасы – 5-20, ал полипропиленде 5-15-ке тең болады. Мұндай жағдай:

- активті орталықтардың белсенділіктері әртүрлі болғанынан;
- стационарлық жағдай көп уақыт бойында ғана түзілгеніннен;
- полимерленудің соңғы периодында диффузияның шектеуші фактор болуы факторлары әсерінен болуы мүмкін.

Полимерлену жылдамдығының температурасы асқан сайын жоғарылығына қарамай ($t=70-100^\circ\text{C}$) Циглер-Натт гомогенді полимерленуінде ММТ тар болады.

Өте жоғары температурада полимерлену стереоспецификалық болмайды, сонымен қатар катализатордың ыдырауына сай жылдамдық кемиді.

2.7. Оксидтік және басқа аорганикалық катализаторлар

Әртүрлі қанықпаған көмірсутектерді (олефиндер, диендер) полимерлеу үшін катализаторлардың тағы бір түрін – оксидті катализаторларды пайдаланады.

Олар:

- ауыр металдардың (көбінесе Cr немесе Mo) оксидтері (тасымалдағышқа енгізілген);
- алюминий оксиді;
- торий оксиді және т.б.

Жалпы оксидті катализаторларды стереоретті полимерлеу үшін қолданады. Оларды қолданған кезде көп жағдайда промоторларды, яғни сілтілік жер металдарын, ауыр металдардың (Sr, W, Fe, Co, т.б.) оксидтерін және кейбір жағдайда металлалкилдерін қолданады.

Оксидті катализаторларды дайындау үшін тасымалдағышты тұздың ерітіндісімен сіңдіреді және 500-550°C арасында оксид түзілгенге дейін қыздырады. Сонда тасымалдағышпен салыстырғанда оксидтің мөлшері бір не бірнеше пайызға жетеді. Ең маңыздысы – оксидтің құрамындағы металдың валенттілігі.

Катализатор ретінде үш валентті хромның оксиді қолданылса, катализатор активті болмайды. Сол себептен катализаторға кемінде 0,1% алты валентті хромның оксидін қосу керек.

Оксидті катализаторлардың Циглер катализаторларымен салыстырғанда активтілігі төмендеу. Полимерлену процесіне жоғары температура қажет және алынған тізбектің ұзындығы өте жоғары болмау керек. Хромоксидтерін пайдаланып, молекулалық массасы 50000-ға дейін жететін полиэтилен алуға болады. Пропиленді полимерлеу үшін хромоксиді қолданылады. Сонда өнімдердің қоспасы май тәрізіден қатты затқа дейін түзіледі. Оның құрамында атактикалық полипропиленмен қатар, молекулалық массасы $5 \cdot 10^4$ болатын изотактикалық фракциясы да аз мөлшерде кездеседі.

Осы катализаторды (хромоксиді алюминий силикатты тасымалдағышқа қондырылған) диен көмірсутектерін полимерленуге қолданса, жоғары реттелген полимерлер түзіледі.

2-тарауға арналған тест тапсырмалары

1. Бутадиен мен стиролдан блок-сополимер алу:

- а) бензоил пероксидінің қатысуында сополимерлену;
- ә) γ -иницирленген сополимерлену;
- б) бутадиеннің «тірі» тізбегіне стиролды анионды полимерлену;
- в) $\text{SnCl}_4 + \text{HCl}$ қатысуымен сополимерлену;
- г) $\text{TiCl}_3 + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ қатысуымен сополимерлену.

2. Көрсетілген полимерлердің қайсысынан қосақталған байланысы бар полимер алуға болады?

- а) *поливинилхлорид*;
- ә) полиметилметакрилат;
- б) полистирол;
- в) полипропилен;
- г) полиэтилен.

3. Төмендегі аталған полимерлеу әдістерінің ішінен «тірі» тізбекті полимерлеу әдісін таңдау:

- а) радикалды;
- ә) ионды-координационды;
- б) сатылы;
- в) анионды;
- г) катионды.

4. Винил мономерлерінің полимерлеуін $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2$ жүйесімен жүргізгенде активті иницирлеу орталығы қандай болады?

- а) *еркін радикалдар*;
- ә) анионды;
- б) катионды;
- в) ион-радикалдар;
- г) полимерлеу жүрмейді.

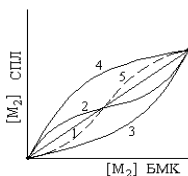
5. Инициатордың концентрациясы бойынша радикалды полимерлеудің жылдамдығының реті:

- а) бірінші;
- ә) екінші;
- б) нөл;
- в) жарты мен бірдің арасында;
- г) *жарты*.

6. Радикалды полимерлеу кезінде инициатордың концентрациясын жоғарылатқанда полимердің молекулалық массасы қалай өзгереді?

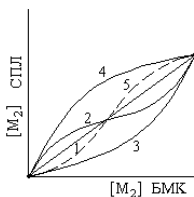
- а) *жоғарылайды*;
- ә) төмендейді;
- б) максимум арқылы өтеді;
- в) минимум арқылы өтеді;
- г) өзгермейді.

7. Соплимер құрамының алғашқы мономер қоспасының құрамынан тәуелділік диаграммасынан $r_1=10$, $r_2=0,1$ жағдайына сәйкес қисық:



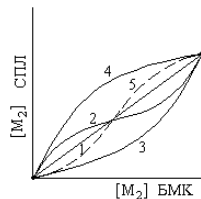
- а) 1-қисық;
- ә) 2-қисық;
- б) 3-қисық;
- в) 4-қисық;
- г) 5-қисық.

8. Соплимер құрамының алғашқы мономер қоспасының құрамынан тәуелділік диаграммасынан $r_1 < 1$, $r_2 < 1$ жағдайына сәйкес қисықты тандау:



- а) 1-қисық;
- ә) 2-қисық;
- б) 3-қисық;
- в) 4-қисық;
- г) 5-қисық.

9. Соплимер құрамының алғашқы мономер қоспасының құрамынан тәуелділік диаграммасынан $r_1 < 1$, $r_2 > 1$ жағдайына сәйкес қисықты тандау:



- а) 1-қисық;
- ә) 2-қисық;

- б) 3-қисық;
- в) 4-қисық;
- г) 5-қисық.

10. Тізбектің мономерге беру реакциясы:

- а) кинетикалық тізбектің үзілуімен жүреді;
- ә) материалдық тізбектің үзілуімен жүреді;
- б) *кинетикалық және материалдық тізбектің үзілуімен жүреді;*
- в) нақты жауабы жоқ;
- г) кинетикалық және материалдық тізбектер үзілмейді.

Ұсынылатын әдебиеттер:

Негізгі:

1. Семчиков Ю.Д. Высокомолекулярные соединения: учебник для вузов. – М.: Академия, 2003. – 368 с.
2. Киреев В.В. Высокомолекулярные соединения. – М.: Высшая школа, 1992. – 512 с.
3. Шур А.М. Высокомолекулярные соединения. – М.: Высшая школа, 1981. – 655 с.
4. Ерғожин Е.Е., Құрманәлиев М.Қ. Жоғары молекулалық қосылыстар: оқулық. – Алматы, 2008. – 407 б.

Қосымша:

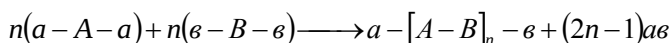
1. Қаржаубаева Р.Г. Полимерлеу процестерінің химиясы: оқу құралы. – Алматы: Қазақ университеті, 2002. – 80 б.
2. Асаубек М. Полимер құрылымы. – Алматы, 1999. – 79 б.
3. Абдықалықова Р.А. Полимерлерді химиялық түрлендіру және модификациялау. – Алматы: Қазақ университеті, 2003. – 45 б.
4. Ерғожин Е.Е., Құрманәлиев М.Қ. Жоғары молекулалық қосылыстар. – Алматы, 1993. – 132 б.

3-тарау

ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯЛАУ

Поликонденсация деп көп функционалды қосылыстардың функционалды топтарының әрекеттесуінен жоғары молекулалық қосылыстар түзілу реакцияларын айтады. Түзілген макромолекулалардың соңында әрқашан функционалды топтар болады. Поликонденсация реакциясының нәтижесінде әрқашан төменгі молекулалық қосалқы заттар бөлініп шығады, сондықтан түзілген полимердің құрамы алғашқы мономердің құрамынан өзгеше келеді. Кейде төменгі молекулалық қосылыс бөлінбейтін де жағдай болады, бірақ ол реакциялардың барлық жүру заңдылықтары поликонденсациялауға тән.

Түзілген макромолекулалардың соңында әрқашан еркін функционалдық топ болады. Поликонденсация реакциясының жалпы түрі:

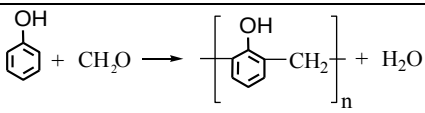


а, в – функционалдық топтар; ав – төмен молекулалық қосылыс.

1-кесте

Конденсация тәсілімен алынатын полимерлеер

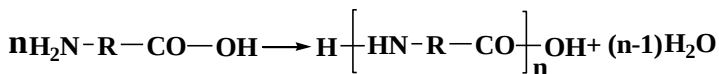
Полимер	Сипаттамалы байланыс	Алыну реакциясы
1	2	3
Полиамид	$-CO-NH-$	$H_2N-R-NH_2 + HOOC-R'-COOH \longrightarrow$ $H-(-NH-R-NHCO-R'-CO-)_n-OH + H_2O$

1	2	3
Күрделі полиэфир	$-CO-O-$	$HO-R-OH + HOOC-R'-COOH \longrightarrow$ $\longrightarrow HO-(R-OCO-R'-COO)_n-H + H_2O$
Полиуретан	$-O-CO-NH-$	$HO-R-OH + OCN-R'-NCO \longrightarrow$ $(-O-R-OCO-NH-R'-NH-CO-)_n$
Полисилоксан	$\begin{array}{c} \\ -Si-O- \\ \end{array}$	$Cl-SiR_2-Cl \xrightarrow[-HCl]{H_2O} HO-SiR_2-OH \rightarrow$ $\rightarrow HO-(SiR_2-O)_n-H + H_2O$
Фенолформальдегид полимері	$-Ar-CH_2-$	
Полиацеталь	$\begin{array}{c} -O-CH-O- \\ \\ R \end{array}$	$R-CHO + HO-R'-OH \longrightarrow$ $\longrightarrow \left(R-CHO-R'-O \right)_n + H_2O$

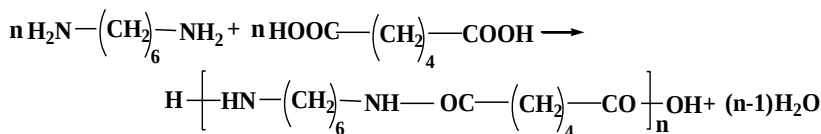
Полимерлерді поликонденсация тәсілімен алу үшін әртүрлі химиялық реакциялар пайдаланылады: этерификациялау, амидтеу, уретандау, ароматикалық алмасу реакциясы және т.б.

3.1. Поликонденсация реакцияларының жіктелуі

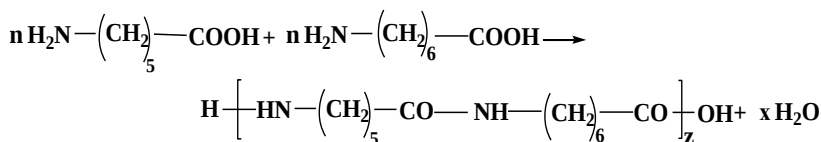
1. Егер реакцияға мономердің бір түрі ғана қатысса, олар *гомополиконденсациялау реакциясы* деп аталады. Мысалы, аминқышқылдан полиамидті алу реакциясы:



2. Егер поликонденсация реакциясына екі мономер қатысып, олардың функционалдық топтары бір-бірімен әрекеттессе, олар *гетерополиконденсациялау реакциясы* деп аталады. Мысалы, гексаметилендиамин мен адипин қышқылынан полигексаметиленадипин-амид алынады:



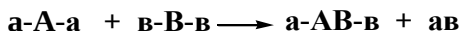
3. Егер поликонденсациялауға екі немесе одан да көп бір типтес мономер қатысса, олар *сополиконденсациялау* деп аталады. Мысалы, аминакапрон және аминокэнант қышқылдары:



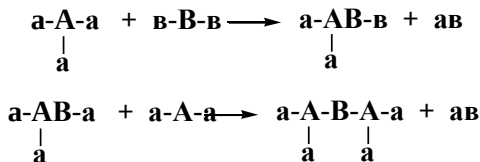
4. Түзілген полимерлердің құрамына қарай сызықты және торланған (үш өлшемді) деп бөлінеді. Егер поликонденсацияға тек бифункционалды мономер түссе, сызықты макромолекула түзіледі. Мұны *сызықты поликонденсациялау* деп атайды:



немесе



Егер поликонденсациялауға үш немесе одан да көп функционалды тобы бар мономерлер қатысса, алдымен, тармақталған, содан кейін торланған макромолекулалар түзіледі. Бұл *тармақталған не торланған поликонденсациялау* деп аталады.



Полимерлеу және поликонденсациялау реакцияларының айырмашылықтары:

Полимерлеу	Поликонденсациялау
1. Тізбекті процесс	1. Процесс біртіндеп (сатылап) жүреді.
2. Мономер молекулалары белсенді орталық, иондық не радикалық механизммен тізбектеліп қосылады	2. Алмасу механизмі (яғни жүйеде алынған затты әрбір сатыда алып зерттеуге болады)
3. Қайтымсыз.	3. Қайтымды болуы мүмкін
4. Төмен молекулалық қосылыс бөлінбейді	4. Төмен молекулалық қосылыс бөлінеді
5. Полимер құрылымы мономер құрылымына сәйкес	5. Полимер құрылымы мономер құрылымына сәйкес келмейді
6. Мономер молекулалары процесстің соңында жойылады	6. Мономер молекулалары процесстің бас кезінде жойылады
7. Орташа молекулалық масса конверсияға байланысты емес	7. Орташа молекулалық масса конверсияға байланысты. Жоғары молекулалық полимер жоғары конверсия болғанда ғана түзіледі

Поликонденсация реакциясы жүргенде полимердің молекулалық массасы біртіндеп өсе береді, себебі поликонденсация сатылап жүреді. Поликонденсацияның бір ерекшелігі – мономердің полимер құрылғанша жойылуы. Бұл жағдайдың болуы төмендегідей сызбамен түсіндіріледі.

мономер + мономер → димер

димер + мономер → тример

димер + димер → тетрамер

тример + димер → пентамер

тетрамер + мономер → пентамер

тетрамер + димер → гексамер

және т.б.

Сондықтан поликонденсацияның жалпы жылдамдығы осы реакциялардың жылдамдықтарының қосындысымен белгіленеді.

Поликонденсацияның тағы бір ерекшелігі реакциялық қоспада қандай да екі молекула болса, олар бір-бірімен әрекеттесе береді. Поликонденсациялау бойынша алынған полимерлердің молекулалық массасы жоғары болады, яғни $> 5000-10000$.

Поликонденсациялау реакциясына әсер ететін маңызды факторлардың бірі – алғашқы қосылыстардың тазалығы мен олардың стехиометрлік қатынасы. Алынатын полимердің молекулалық массасын бағыттап отыру үшін процеске монофункционалды қосылыстар қосып жүргізу керек немесе бір реагенттің мономері көбірек болуы тиіс. Тағы бір маңызды фактор – температура. Бұл реакцияның жылдамдығы төмен, сондықтан реакцияны жоғары температурада ($150-200^{\circ}\text{C}$) жүргізу қажет.

Поликонденсациялау реакциясына мономер ретінде екі немесе одан да көп функционалды топтары бар қосылыстар қолданылады (OH , NH_2 , OR , Cl , COOH , COOR , COCl , SiOH және т.б.). Ол қосылыстарды төмендегідей топтарға бөлуге болады:

Сипаттамалы буын	Функционалды топтар	Мономер
—R—O—R'— жай полиэфирлер	$-\text{OH}$ HO-	гликоль-гликоль
	$-\text{OMe}$ OH-	алкоголят-гликоль
	$-\text{OH}$ Cl-	гликоль-дихлорэтан
$\text{—R—}\overset{\text{O}}{\underset{\text{ }}{\text{C}}}\text{—O—}$ күрделі полиэфир	$-\text{COOH}$ HO-	дикарбон қышқылы-гликоль
	$-\text{COOR}$ HO-	дикарбон қышқылының диэфирі -гликоль
	$-\text{COCl}$ HO-	дикарбон қышқылының дихлорангидридi-гликоль
$\text{—HN—}\overset{\text{O}}{\underset{\text{ }}{\text{C}}}\text{—R—}$ полиамид	$-\text{NH}_2$ HOOC-	диамин-дикарбон қышқылы
	$-\text{NH}_2$ ClOC-	диамин-дикарбон қышқылының дихлорангидридi

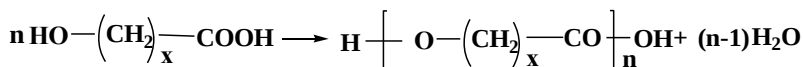
Бифункционалды мономерлерді үш топқа бөлуге болады:

1. Бір-бірімен әрекеттесе алатын функционалды топтары бар мономерлер. Мысалы: окси қышқылдары HO-R-COOH ; аминокарбон қышқылдары $\text{H}_2\text{N-R-COOH}$.

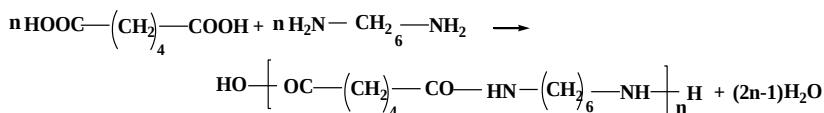
2. Бір-бірімен әрекеттесе алмайтын бірдей функционалды топтары бар мономерлер. Мысалы, диаминдер $\text{H}_2\text{N-R-NH}_2$; дикарбон қышқылдары COOH-R-COOH .

3. Бір-бірімен әрекеттесе алатын бірдей функционалды топтары бар мономерлер. Мысалы, гликоль HO-R-OH .

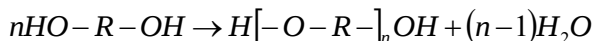
1. Бірінші топта бір мономер алып поликонденсациялау реакциясын жүргізуге болады:



2. Екінші топта реакцияға екі мономер түсуі қажет:



3. Бұл негізінен үшінші топта бірдей функционалды тобы бар бір мономер реакцияға түсуі жай полиэфирлерді синтездеу реакциясында кездеседі:



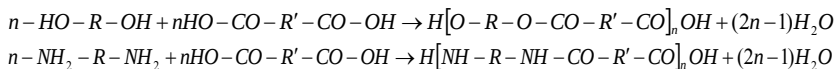
3.2. Поликонденсациялаудың термодинамикасы

Поликонденсациялау кезінде сызықты макромолекуламен бірге қосалқы өнім, төмен молекулалы қосылыстар түзіледі. Сондықтан поликонденсация екі типті болады:

- 1) тепе-теңді (қайтымды) поликонденсация;
- 2) тепе-теңсіз (қайтымсыз) поликонденсация.

Бұл екеуінің айырмашылығы – қайтымды поликонденсация кезінде реакция кері жүруі мүмкін, яғни түзілген полимер төменгі молекулалы қосылыспен әрекеттеседі де полимер тізбегі бұзылады.

Мысалы, полиэфирді немесе полиамидті алу реакциялары. Дикарбон қышқылы жылытқан кезде жүреді:



Осы реакцияда тепе-теңдікті полимер өнімі шығу жағына ауыт-
ку үшін реакция жүйесінен бөлінген суды шығарып отыру қажет.

3.3. Поликонденсациялау реакциясының механизмі мен кинетикасы

Негізінен, қайтымды поликонденсациялау қарастырылады және келесі шарттар орындалады деп есептеледі: функционалды топтардың реакциялық қабілеттілігі молекуланың өлшеміне және реакциялық ортаның тұтқырлығына байланысты емес деп ұйғарылады.

Сызықты поликонденсациялаудың жылдамдығы бір функционалды топтың (C_a , C_b) концентрациясының өзгеруімен анықталады:

$$-\frac{d[C_a]}{dt} = -\frac{d[C_b]}{dt} = k[C_{\text{кат}}][C_a] = k[C_a][C_b] \quad (1)$$

$$[C_a] = [C_b] = [C] \text{ деп ұйғарып,}$$

$$-\frac{d[C_0]}{dt} = k[C]^2 \quad (2)$$

теңдеуі жазылады. Осы теңдеу интегралданып,

$$kt[C_0] = \frac{g}{1-g} \quad (3)$$

теңдеуі алынады. Мұндағы $g = \frac{C_0 - C}{C_0}$; C_0 , C – функционалды

топтардың бастапқы және соңғы концентрациялары.

Бұл теңдеу қайтымсыз реакцияларға тән, ал қайтымды реакцияның бастапқы кезеңінде қолдануға болады.

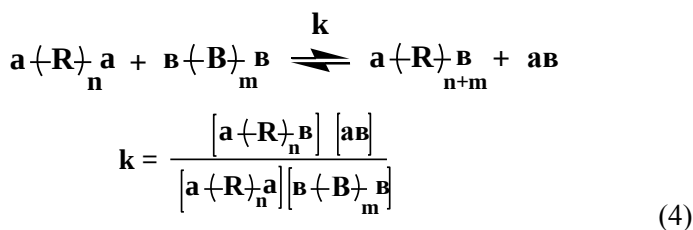
Осы екі реакцияның кинетикалық сипаттамасында едәуір айырмашылық бар: қайтымды реакцияның жылдамдықтары төмен $K=10^{-3}-10^{-5}$ л/моль·с, ал активтендіру энергиясы 80-120 кДж/моль жоғары болады. Реакция экзотермиялық және эндотермиялық болуы мүмкін.

Поликонденсациялау процесі келесі механизм бойынша жүреді:

1. Реактивті орталықтың түзілуі;
2. Реактивті орталықтың бір-бірімен әрекеттесуінің нәтижесінде макромолекуланың құрылуы. Осы процесс полимердің негізгі қасиеттеріне: молекулалық массасына, құрылымына және т.б. әсер етеді.

3. Деактивация – шеткі функционалды топтардың физикалық фактордың нәтижесінде (тұтқырлықтың жоғарылауы, полимердің тұнбаға түсуі) реактивтік қабілеттерінің төмендеуі.

Сызықты конденсациялау реакциясының жылдамдық константасы:



Ал k Гиббс энергиясымен төмендегі теңдеу бойынша байланысқан.

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 = -RT \ln K$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K$$

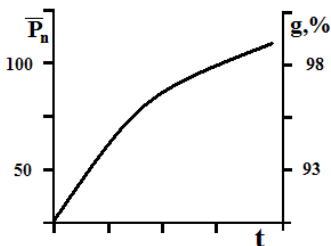
егер $k \approx 10^{-10^2}$ болса, қайтымды реакция, $k > 10^3$ болса, қайтымсыз реакция жүреді.

Қайтымсыз реакцияның жылдамдығы жоғары $K=10^5$ л/моль·с, ал активтендіру энергиясы төмен 80-40 кДж/моль болады. Бұл реакция тек экзотермиялық түрде жүреді.

Поликонденсациялану дәрежесі келесі теңдеумен сипатталады:

$$\overline{P}_n = \frac{[C_0]}{[C]} = \frac{1}{1-g} = 1 + k[C_0]t, \quad (5)$$

сонда $\overline{P}_n$ уақытқа байланысты тәуелділігін 15-суреттен байқауға болады.

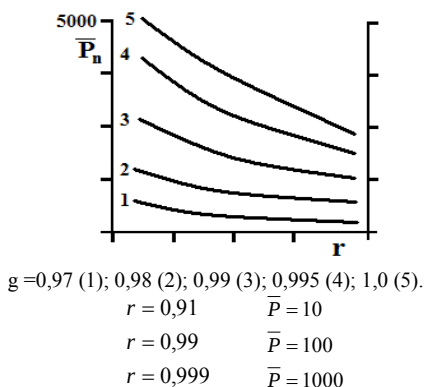


15-сурет. Поликонденсациялау мен түрлену дәрежесінің уақыттан тәуелділігі

g өскен сайын поликонденсация дәрежесі өседі, бірақ іс жүзінде $\overline{P} \sim 10^3$ болуы өте сирек кездеседі, себебі бастапқы қоспада функционалды топтардың концентрациясы бірдей болмайды. Бұл жағдайда поликонденсация тереңділігінің шекті мәні төмендегі теңдеу бойынша анықталады:

$$\overline{P}_n = \frac{1+r}{1-r}; \quad r = \frac{C_a^0}{C_g^0};$$

онда поликонденсациялау дәрежесінің функционалды топтардың бастапқы концентрацияларының қатынасынан тәуелділігі 16-суретпен сипатталады:

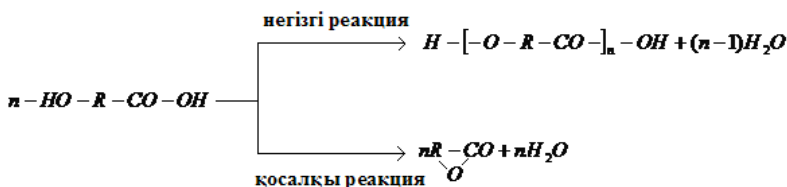


16-сурет. Поликонденсациялау дәрежесінің функционалды топтардың концентрацияларының қатынасынан тәуелділігі

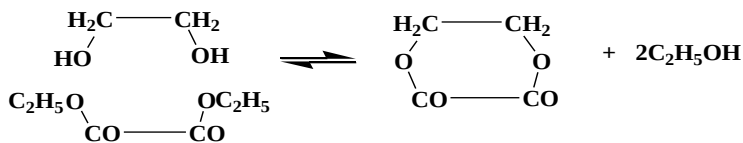
Поликонденсациялау дәрежесінің төмен болуының тағы бір себебі монофункционалды заттардың қатысуында. Ол заттар өсіп келе жатқан тізбекпен әрекеттескенде реакциялық қабілеттілігі төмен қосылыстар түзеді. Полимердің молекулалық массасын реттеу үшін монофункционалды қосылыстардың аздаған мөлшерін реакциялық ортаға қосады.

Полимердің молекулалық массасының өсуіне шек қоюдың тағы бір себебі реакцияның тепе-теңдік сипаты және бөлініп шығатын қосалқы заттардың әсерінен түзілген макромолекуланың ыдырауы болады.

Осы айтылған жағдайлар *химиялық қосалқы реакциялар* деп аталады. *Физикалық қосалқы реакциялар* – полимердің тұнбаға түсуі немесе функционалды топтардың еріткіш молекулаларымен жабылуы, тұтқырлықтың өсуі және т.б. Химиялық қосалқы реакцияларға циклдену, деструкция реакциялары жатады, мысалы:



Молекулалар арасында да сақиналану реакциясы жүруі мүмкін:



Полимердің молекулалық массасын төмендететін қосалқы процестерден, мысалы, мономердің концентрациясын жоғарылатып, температураны төмендетсе, молекула ішіндегі циклденуден арылуға болады.

Поликонденсациялау дәрежесі тепе-теңдік константасымен және бөлініп шығатын төмен молекулалы қосылыстың концентрациясымен:

$$\overline{P}_n = \sqrt{\frac{K}{Pa}} \quad (6)$$

теңдеуі арқылы байланысқан. Pa – төмен молекулалық қосылыстың концентрациясы.

Яғни поликонденсациялау дәрежесі жоғары мәніне жету үшін төмен молекулалы қосылысты реакциялық ортадан мүкият бөлу керек.

Поликонденсациялық әдіспен алынған полимердің молекулалық массалық үлесін:

$$W_x = xg^{x-1}(1-g)^2 \quad (7)$$

формуласы арқылы табуға болады. Мұндағы x – поликонденсация дәрежесі; g – түрлендіру тереңділігі.



$g = 0,9$ (1); $0,95$ (2); $0,99$ (3).

17-сурет. Полимердің молекулалық үлесінің молекулалық массадан тәуелділігі

Сонымен, поликонденсациялауға келесі факторлар әсер етеді:

1. Мономердің концентрациясын өсірсек, тепе-теңдік жағдайға жететін уақыт қысқарады, яғни ең үлкен молекулалық массалы полимер алынады.

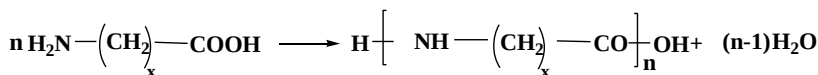
2. Температура әсері. Поликонденсация реакциясының жылдамдығы температура өскен сайын артады, бірақ температураны өсіргенде тепе-теңдік жылдамдығы жоғарылап, жүйеден қосалқы заттар бөлу жеңілдейді, ол тепе-теңдікті солға жылжытады, яғни полимердің молекулалық массасын арттырады.

3. Катализатордың әсері. Катализатор реакция жылдамдығын арттыра отырып, жүйені тепе-теңдікке жақындатады. Егер К-концентрация үлкен болса, катализатор реакция жылдамдығын арттырады, яғни полимердің молекулалық массасы артады (өседі).

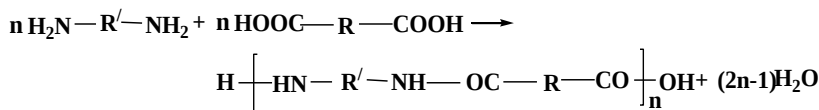
Поликонденсациялау реакцияларының кейбір маңызы бар мысалдары:

Полиамидтерді синтездеу

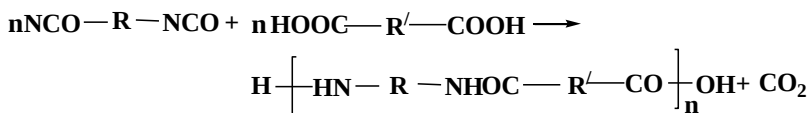
1. Аминқышқылдарды поликонденсациялау:



2. Дикарбон қышқылы мен диаминді поликонденсациялау:

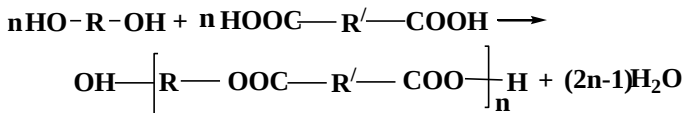


3. Диизоцианат және дикарбон қышқылының әрекеттесуі:

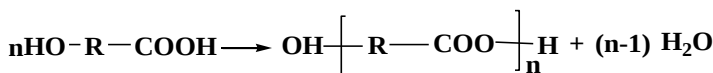


Полиэфирлерді синтездеу

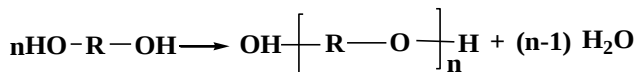
1. Дикарбонқышқылы мен диолдардың әрекеттесуі:



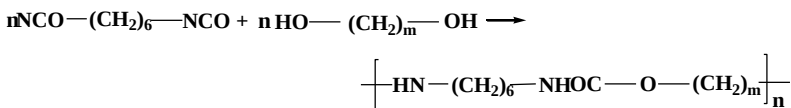
2. ω'-оксиқышқылының гомополиконденсациясы:



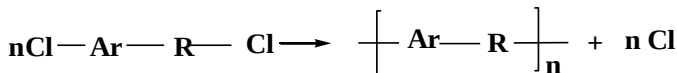
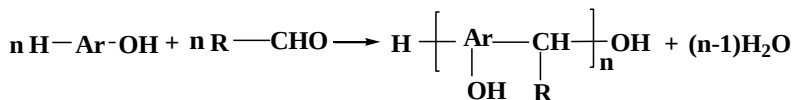
3. Диолдардың гомополиконденсациясы (жай эфирлер алынады).



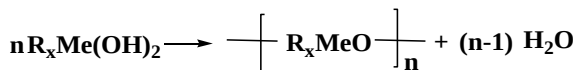
Полиуретанды синтездеу



Полиалкенилфенилендер мен полифенилендерді синтездеу

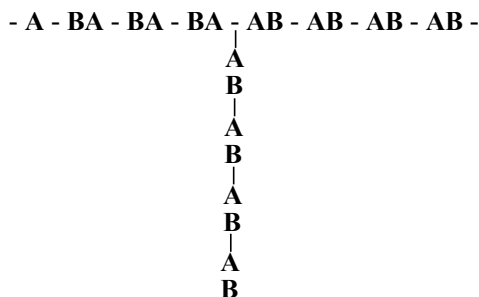


Элементорганикалық полимерлерді синтездеу



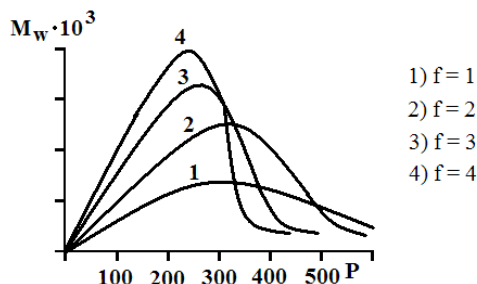
Егер поликонденсацияға екі функционалды топтан артық қосылыстар түссе, онда сызықты полимерлердің орнына тармақталған полимерлер алынады. Кейде осы тармақталған полимерлерден тігіліп торланған полимерлер алынады.

Мысалы, А-В және A_1 мономерлерінің поликонденсациясы.



f – мономердің функционалдығын көрсететін шама, яғни 1 моль мономерге келетін функционалды топтың саны.

Тармақталған поликонденсация жүргенде молекулалық таралу қисығы тар (немесе қисықтың түрі үш бұрыштау) болады.



18-сурет. Поликонденсациялау реакциясының молекулалық массалық таралуы

Егер N_0 барлық мономер молекулаларының саны болса, онда $N_0 f$ – алғашқы барлық функционалдық топтардың саны. Поли-

конденсация процесі басталғанда реакцияның әрбір актінде екі функция жұмсалады, сонда конверсияның тереңділігі:

$$K = \frac{2(N_0 - N)}{N_0 f_{opt.}} \quad (8)$$

деп өрнектеледі. Мұндағы $f_{opt.} = \frac{\sum N_i f_i}{\sum N_i}$

N – реакциядан кейінгі мономер молекуласының саны.

$\frac{N_0}{N} = \bar{P}$ – поликонденсациялау дәрежесі.

$$K = 1 - \frac{1}{\bar{P}}$$

$$K = \frac{2}{f_{opt.}} - \frac{2}{\bar{P} f_{opt.}} = \frac{2}{f} \left(1 - \frac{1}{\bar{P}}\right) \quad (9)$$

– Карозерс теңдеуі.

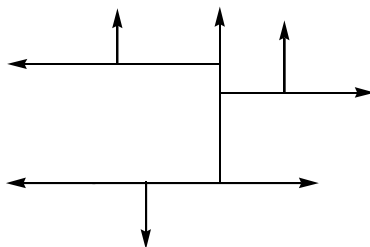
Мұндағы K – реакцияның тереңділігін, $\bar{P}$ – поликонденсациялау дәрежесін және f – жүйенің функционалдығын байланыстыратын шама. Сонымен, поликонденсациялау дәрежесі тең болады:

$$\bar{P} = \frac{1}{1 - \frac{fk}{2}} \quad (10)$$

Егер бифункционалды молекула болса, $f = 2$; $\bar{P} \rightarrow \infty$ болу үшін $K \rightarrow 1$, яғни полимердің молекулалық массасы тек қана барлық функционалды топтар жұмсалғанда өседі. Ал егер $f = 3$, онда конверсияның критикалық шамасы $K=2/3$ болғанда орнайды.

$\bar{P} \rightarrow \infty$ ұмытылғанда жүйенің желатинденуі байқалады. Яғни полимер үш көлемді бір макромолекулаға ауысады, бірақ мономердің әлі де $1/3$ мөлшері жұмсалмай қалады, сондықтан поликонденсациялау процесі әрі қарай жүре береді. Жылуды жүйеден шығару қиындалады, сондықтан реакция қопарылысты жүреді.

Осының нәтижесінде полимер химиялық байланыс арқылы тігілген полимерге айналады:



Карозерс теңдеуінің, егер $\bar{P} \rightarrow \infty$ болса, гель түзу нүктесін анықтайтын теңдеу шығады:

$$\bar{P}_k = \frac{2}{f_{opt}}, \quad (11)$$

онда гель түзілетін нүктеде реакцияның тереңділігі мына теңдеу арқылы реакцияның аяқталу дәрежесін есептеуге болады және осы жағдайда гель түзілу басталады. Мысалы, глицерин мен фталъ қышқылының (2:3) мольдық қатынасында $\bar{P}_k = 0,833$.

(10) және (11)-теңдеулер функционалды топтардың қатынасы стехиометрлік болғанда ғана қолданылады. Ал егер эквивалентті қоспа болғанда f_{opt} . (8)-теңдеумен есептелгенде өте жоғары болады.

Гель түзілу нүктесін эксперимент бойынша реакциялық қоспа ағуын тоқтатқанда анықтайды, мысалы, газ түйіршіктерінің шығуы тоқталады. Осы тәжірибелік анықтау Карозерс теңдеуінің дұрыс екенін дәлелдеді. Үш өлшемді поликонденсациялау кезінде термореактивті пластиктер алынады. Гель түзілу нүктесінен кейінгі процесс *қатаю* деп аталады. Қатаюдың тез жүруі де, баяу жүруі де түзілген полимердің қасиетіне әсер етеді. Мысалы, термореактивті пенопласт алғанда гелдену баяу жүрсе, көпірілген пенопласт отырып қалуы мүмкін, ал егер пластиктер

алғанда гель түзілу тез жүрсе, онда полимердің беріктілігі төмен болады.

Термопласт және термореактивті полимерден бұйымдар дайындау әртүрлі жүреді. Термопласт алғанда полимердің химиялық құрылысы синтездеген кезде анықталады, ал өңдеу тек жылытқан кезде қысымның әсерінен керекті форма беріледі.

Ал термореактивті полимер қатайғанда ағу қабілеттілігінен арылады, сондықтан полимердің түзілуінің ортасы кезінде өңделеді де катаю процесі дайын қалыпта жүреді. Мұндай полимерлер *преполимер* деп аталады.

Термореактивті полимерлер А, В, С деп бөлінеді.

А – полимер $P < P_k$ (P_k – гелі түзілу тереңділігі; Р – реакция тереңділігі);

В – $P \approx P_k$;

С – $P > P_k$;

А – полимері еріткіште ериді және балқиды;

В – жұмсарады, бірақ нашар ериді;

С – тігілген полимер, не балқымайды, не ерімейді.

3.4. Поликонденсациялаудың тәсілдері

Сызықты поликонденсациялауды ерітіндіде, балқымада, фазалар шекарасында және қатты немесе газ күйінде жүргізеді. Балқымада поликонденсация 200-280°C температурада инертті газ атмосферасында жүргізіледі. Процестің соңында реакторда жоғары вакуум туғызылады, сонда төмен молекулалы қосалқы заттар реакциядан толық бөлінеді. Әдістің артықшылығы жоғары молекулалы полимерді үлкен жылдамдықпен еріткішсіз алуға болады, кемшілігі балқыма алу үшін жоғары температура қажет. Бұл тәсілмен полиамидтер, полиэфирлер алынады. Ерітіндіде поликонденсация реакциясының жылдамдығы төмен және сақиналы өнім түзу мүмкіндігі бар. Сонымен қатар түзілген қо-

салқы заттарды бөлу де қиын. Сондықтан бұл тәсіл өнеркәсіпте аз қолданылады.

Фазалар шекарасында поликонденсация бір-бірінде ерімейтін екі сұйықтың қатысуымен жүреді.

Мысалы, 1) гликоль және диаминдердің судағы ерітіндісі; 2) екі негізді қышқылды хлорангидридінің органикалық еріткіштердегі ерітіндісі. Реакция төмен температурада тез жүреді және қайтымсыз келеді. Сонымен қатар бөлінетін қосалқы зат – хлорсутек лезде суда ериді. Компоненттерді реакциялық ортаға жеткізу олардың фазааралық шекарадағы диффузиясымен анықталады, сол себепті бастапқы мономерлерді стехиометрлік қатынаста сақтау қажет емес. Бұл тәсілдің тағы бір ерекшелігі түзілетін полимерлердің молекулалық массасы жоғары болып келеді. Бұл тәсілді полимер алумен қатар олардан әртүрлі өнімдер: мысалы, талшықтар, үлдірлер алуға болады. Тәсілдің кемшілігіне алынған полимерлердің таза және біркелкі еместігі жатады.

3-тарауға арналған тест тапсырмалары

1. Төменде көрсетілген қосылыстардың ішінен поликонденсация әдісімен полимерлеуге болатын мономерді анықтау:

- а) $R-NH_2$;
- ә) NH_2-R-NH_2 ;
- б) $CH_2=CH-CN$;
- в) $R-CN$;
- г) барлық жауап дұрыс.

2. Аталған қосылыстардың қайсысы найлон-66 алуға қолданылады?

- а) адипин қышқылы;
- ә) акрил қышқылы;
- б) капрон қышқылы;
- в) себацин қышқылы;
- г) янтарь қышқылы.

3. Аталған қосылыстардың қайсысы капрон алуға қолданылады?

- а) акриламид;
- ә) ϵ -капролактам;
- б) фталъ ангидриді;
- в) гексаметилендиизоцианат;
- г) глицерин.

4. Берілген түрлену дәрежесі шамасында сызықты қайтымды поликонденсация өнімінің молекулалық массасын қалай өсіруге болады?

- а) температураны жоғарылатып;
- ә) катализатор концентрациясын жоғарылатып;
- б) *бөлінетін төменгі молекулалық қосылысты шығару арқылы;*
- в) монофункционалды төменгі молекулалы қосылыс енгізу арқылы;
- г) барлық жауап дұрыс.

5. $\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_m-\text{COOH}$ құрылымды аминқышқылды поликонденсациялау кезінде сақиналану мүмкіншілігі m -ның қай шамасында болады?

- а) $m = 12$;
- ә) $m = 2$;
- б) $m = 7$;
- в) $m = 1$;
- г) $m = 4$.

6. Поликонденсациялау реакциясымен новолак шайырын алу:

- а) анилин мен формальдегидтен;
- ә) мочевина мен формальдегидтен;
- б) *фенол мен формальдегидтен;*
- в) фенолсульфо қышқылы мен формальдегидтен;
- г) екі атомды фенол мен формальдегидтен.

7. Поликонденсация реакциясының тепе-теңдік константасы алғашқы мономердің концентрациясына қалай тәуелді ығысады?

- а) *концентрация жоғарылаған сайын өседі;*
- ә) концентрация төмендеген сайын төмендейді;
- б) тәуелді емес;
- в) максимум арқылы өтеді;
- г) минимум арқылы өтеді.

8. Тепе-теңсіз қайтымсыз поликонденсация жүреді:

- а) балқымада;
- ә) ерітіндіде;
- б) қатты фазада;
- в) *екі фазаның шекарасында;*
- г) барлық жағдайда да.

9. Поликонденсация реакциясының тепе-теңдік константасын өсірген кезде түзілетін полимердің молекулалық массасы қалай өзгереді?

- а) *жоғарылайды;*
- ә) өзгермейді;
- б) төмендейді;
- в) максимум арқылы өтеді;
- г) минимум арқылы өтеді.

10. Поликонденсация реакциясының теңдігі түзілетін полимердің молекулалық массасы өсу жағына қарай қай жағдайда ығысады?

- а) бөлінетін төменгі молекулалық қосылыстарды жүйеден шығарғанда;
- ә) жүйеге монофункционалды қосылыс енгізгенде;
- б) жүйені еріткішпен сұйытқанда;
- в) нақты жауап жоқ;
- г) температураны төмендеткенде.

Ұсынылатын әдебиеттер:**Негізгі:**

1. Семчиков Ю.Д. Высокомолекулярные соединения: учебник для вузов. – М.: Академия, 2003. – 368 с.
2. Киреев В.В. Высокомолекулярные соединения. – М.: Высшая школа, 1992. – 512 с.
3. Шур А.М. Высокомолекулярные соединения. – М.: Высшая школа, 1981. – 655 с.
4. Ерғожин Е.Е., Құрманәлиев М.Қ. Жоғары молекулалық қосылыстар. – Алматы: 1993. – 132 б.

Қосымша:

1. Қаржаубаева Р.Г. Полимерлеу процестерінің химиясы: оқу құралы. – Алматы: Қазақ университеті, 2002. – 80 б.
2. Асаубек М. Полимер құрылымы. – Алматы, 1999. – 79 б.
3. Абдықалыкова Р.А. Полимерлерді химиялық түрлендіру және модификациялау. – Алматы: Қазақ университеті, 2003. – 45 б.
4. Ерғожин Е.Е., Құрманәлиев М.Қ. Жоғары молекулалық қосылыстар. – Алматы, 1993. – 132 б.

ПОЛИМЕРЛЕР ЕРІТІНДІСІ

4.1. Полимерлер ерітіндісі және оның еру термодинамикасы

Полимерлердің төменгі молекулалы еріткіштермен әрекеттесуінің маңызы зор. Полимерлерді синтездегенде оларды өңдеп бұйымдарға айналдырғанда және бұл бұйымдарды әртүрлі сұйық ортада пайдаланғанда еріткіш пен макромолекулалардың арасында әрекеттесу болады.

Полимер ерітінділері олардың молекулалық массасын және макромолекулалардың өлшемін анықтау үшін де қажет.

Полимерлер төменгі молекулалық сұйықтықтармен әрекеттескенде шын ерітінділер және коллойдты жүйелер түзілуі мүмкін.

Егер компоненттер арасында ынтықтық болса, олар бір-бірімен кездескенде сыртқы энергияның қатысынсыз өздігінен араласа бастайды. Мұндай өздігінен жүретін процесс тұрақты температура мен қысымда жүреді де, еркін энергияның кемуімен, ал энтропияның ($\Delta G < 0$) артуымен жүреді.

Шын ерітінділерде еріген заттың молекулаларының әрекеттесуінен ассоциаттар пайда болады, ал бұл ассоциаттар жылу қозғалысының нәтижесінде қайтымды бұзыла алады. Сөйтіп, шын ерітіндіде қайтымды процестер болуы мүмкін. Сондықтан шын ерітіндіні қыздыруға, суытуға, сұйылтуға, концентрлеуге болады, бірақ белгілі бір температура мен қысымда ерітіндінің концентрациясы, қасиеттері және құрылымы өзгермейді (ерітіндіні дайындау әдісіне тәуелсіз). Осындай тепе-теңдік жағдайды шын ерітінді жағдайы дейді.

шын ерітінділер	коллойдтық жүйелер
компоненттер арасында бір-біріне ынтықтық бар	ынтықтық жоқ
өздігінен пайда болады	мәжбүрлік түрде пайда болады
молекулалық немесе иондық дисперстілік (біркелкілік)	коллойдтық дисперстілік
термодинамикалық тұрақтылық	термодинамикалық тұрақсыздық
дисперстік дәрежеленуі уақытқа байланысты өседе	дисперстік дәрежеленуі уақытқа байланысты кемиді
агрегаттық тұрақтылық	агрегаттық тұрақсыздық
бір фазалық	екі фазалық
беттік бөліну жоқ	беттік бөліну бар
қайтымды	қайтымсыз

Ал коллойдты жүйелердің қасиеті мен құрылымы дайындау әдісіне тәуелді болады, оларда агрегаттық өзгеріс болып тұрады, соның салдарынан жүйе екі фазаға бөлінеді. Қандай да болмасын полимерден әрі шын ерітінді, әрі коллойдты жүйе алуға болады. Мысалы, полистирол бензолда, яғни алифатикалық еріткіштерде өздігінен ериді, бұл шын ерітінді, ал осы полимерлер суда немесе метанолда коллойдты жүйе береді.

Шын ерітінділер – полимер макромолекулярлық деңгейге дейін бөлініп, қасиеттері уақыттың ұзақтығынан өзгермейтін бір фазалы ерітінділер.

Коллойдты ерітінділерге уақыт өткен сайын біртіндеп екі фазаға бөлінетін, тұрақсыз жүйелер жатады. Коллойдты ерітінділер түзетін компоненттер өздігінен әрекеттеспейді. Полимерді еріту үшін механикалық немесе басқа энергия жұмсап, мәжбүр ету қажет.

Шын ерітінділердің компоненттері өздігінен әрекеттесіп бір фазалы жүйе түзеді. Алайда полимерлердің шын ерітінділерінің өздеріне тән ерекшеліктері бар. Ол ерекшеліктің басты себебі полимердің молекуласы мен еріткіш молекулаларының өлшемдерінің айырмашылығынан. Ерекшеліктері:

1. Ісіну.
2. Полимер ерітіндісінің жоғары тұтқырлығы.
3. Классикалық термодинамика заңдары мен теңдеулерінен кейбір ауытқулары жатады.

Ісіну. Төмен молекулалы қосылыстың еруінде екі жақты диффузия болады. Мысалы, қант пен су.

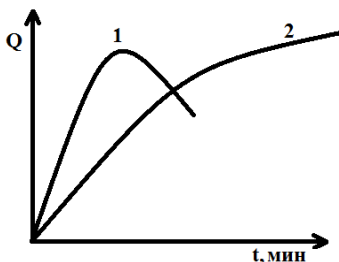
Макромолекула өлшемі еріткіш молекуласының өлшемінен өте үлкен болғандықтан, олардың қозғалу жылдамдықтары да әртүрлі.

Полимер мен еріткіштің молекулалары бір-біріне жанасқанда сұйықтың молекуласы полимер фазасының ішіне жылдам кіреді, ал макромолекула еріткіштің фазасына еніп үлгермейді. Сондықтан ерімей тұрып полимер ісінеді. Ісіну – полимердің төмен молекулалық сұйықты сіңіру немесе сору процесі. Ісінгенде полимердің құрылымы өзгереді, массасы мен көлемі өседі.

Полимер молекуласы мен еріткіш молекулаларының арасында әрекеттесу болады, оны сольваттау деп атайды. Еріткіш буылып-түйілу тығыздығы бастау макромолекулаға тез енеді.

Ісіну *шексіз* және *шекті* болып бөлінеді.

Шексіз ісіну кезінде полимердің молекуласы жеке-жеке дараланып, шын ерітінді түзілгенше сұйық молекулаларымен араласа береді. Сызықты және тармақталған полимерлерге тән.



Шекті (1); шексіз (2) ісіну; Q – ісіну дәрежесі; t – уақыт

$$Q_m = \frac{m_i - m_0}{m_0} 100\%$$

M_0 , m_i – полимер үлгісінің ісінуге дейінгі және алғашқы массасы.

Шекті ісіну – еріткіш молекуласының полимермен әрекеттесіп, полимердің сұйықты жұтуымен шектелген процесс. Полимер мен еріткіш өзара толық ерімейді. Полимер тізбектері бір-бірінен бөлінбейді, тек жайылады.

Мұндай кезде екі фаза түзіледі:

1. Таза төмен молекулалық сұйықтық.
2. Төмен молекулалық сұйықтықтың полимердегі ерітіндісі.

Бұл екі фазаның арасы бөліну бетімен шектелген.

Торланған полимерлер тек қана шекті (немесе шектелген) ісінуге бейім.

Ісіну процесін көптеген көрсеткіштермен сипаттайды. Мысалы, ісіну дәрежесі, ісіну жылдамдығы, ісіну қысымы және т.б.

Ісіну дәрежесі – белгілі бір жағдайда ісінген полимердің массасының (Q_m) не көлемінің (Q_v) өсуін айтады.

$$Q_m = \frac{m_i - m_0}{m_0} 100\%$$

$$Q_v = \frac{V_i - V_0}{V_0} 100\%$$

m_i , m_0 – полимердің стандартты үлгісінің ісінуден кейінгі және бастапқы массасы.

V_i , V_0 – полимердің стандартты үлгісінің ісінуден кейінгі және бастапқы көлемі.

Ісіну жылдамдығы – еріткіштің полимерге диффузиялау жылдамдығына тәуелді. Ісіну жылдамдығы мына теңдеумен анықталады:

$$\frac{dQ}{d\tau} = K(Q_{\max} - Q_{\tau}),$$

$Q_{\max}$ – ісінудің шекті дәрежесі;

Q_{τ} – ісінудің белгілі бір уақыттағы дәрежесі.

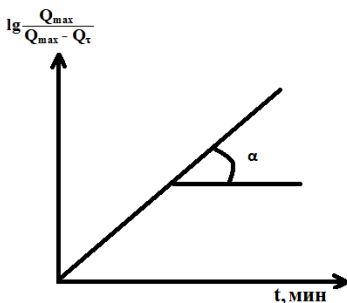
K – полимердің ісінуге қабілеттілігін көрсететін константа. Бұл константаны былай табады. Жоғарыдағы теңдеуді интегралдасак:

$$\frac{1}{\tau} \ln \frac{Q_{\max}}{Q_{\max} - Q_{\tau}}.$$

K -ны табу үшін бұл теңдеуді былай жазады:

$$\lg \frac{Q_{\max}}{Q_{\max} - Q_{\tau}} = \frac{k}{2,3\tau}.$$

Содан кейін мынадай қисық жасайды:



Осы сызықтың еңкею бұрышының тангенсін 2,3-ке көбейтсек, k -мәнін табамыз.

Полимердің еру немесе ісіну қабілеті мынадай факторлармен анықталады:

1. Полимер мен төмен молекулалық сұйықтық табиғаты;
2. Макромолекула тізбегінің жылжымалылығы мен иілгіштігі;
3. Полимердің молекулалық массасы мен полимерлену дәрежесі;
4. Полимердің молекуладан ірі құрылымы;
5. Макромолекулада көлденең химиялық байланыстың болуы;
6. Жүйенің температурасы және компоненттердің концентрациясы.

Еру термодинамикасы

Термодинамикалық тұрақты, гомогенді жүйе түзетін өздігінен жүретін процесті *еру* дейді. Полимер өздігінен ерігенде мынадай процестер жүреді:

1. Еріткіш молекуласы полимер қаңқасына диффузияланады.
2. Макромолекуланың активті орталықтарында еріткіш молекулалары сольватталады.
3. Сольваттану нәтижесінде үлкен құрылым ыдырайды және молекулааралық әрекеттесу әлсірейді.
4. Шекті сольватталған макромолекулалар ісінген полимер бетінен бөлінеді.
5. Сольватталған макромолекула полимерден ерітіндіге диффузияланады.

Ерудің міндетті шарты – компоненттерді араластырғанда бос энергияның азаюы. Полимерді ерітуде ерекшелік – энтропия рөлінің жоғары болуы, себебі полимер ертіндіні сіңіргенде макромолекула конформациясының өзгеру ықтималдылығы артады. Энтропияның өзгеруі Флори-Хаггинс теңдеуімен анықталады:

$$\Delta S = -R(n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2),$$

мұндағы R – универсал газ тұрақтысы; n_1, n_2 – компоненттердің мольдер саны; ϕ_1, ϕ_2 – олардың көлемдік үлесі.

Полимерлер ерітіндісі термодинамикалық тұрақты қайтымды жүйе болғандықтан, полимер ерігенде бос энергия төмендейді.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0.$$

Бұл өрнектің орындалуы келесі жағдайларда болады:

1. $\Delta H < 0$ және $\Delta S > 0$ – еру экзотермиялық, энтропияның өсуі арқылы жүреді, мұнда әр текті молекулалардың арасындағы әрекеттестік энергияның мәні, біртекті молекулалардікіне қарағанда жоғары.

2. $\Delta H < 0$ және $\Delta S < 0$ (мына шарт орындалса $[\Delta H] > [T\Delta S]$) – еру экзотермиялық, ал энтропия кемиді, яғни полимер мен еріткіш молекулалары арасындағы энергетикалық әрекеттестік өте мықты, энтропияның төмендеуі полимер буындары мен еріткіш молекулалары арасында ассоциаттардың түзілуіне байланысты. Мұндай жағдай полярлы полимерлердің полярлы еріткіштерде ерігенінде байқалады.

3. $\Delta H > 0$ және $\Delta S > 0$ ($[\Delta H] < [T\Delta S]$) – еру эндотермиялық, энтропияның өсуі арқылы жүреді. Мұндай жағдай полярсыз еріткіштер қолданғанда болады.

4. $\Delta H = 0$ және $\Delta S > 0$ – еру атермиялық, энтропияның өсуі арқылы жүреді. $\Delta H = 0$ болу себебі әрекеттесу энергиясы және макромолекула буылып-түзілу тығыздығы полимер ерігенде өзгеріске ұшырамайды.

Полимер мен еріткіш жанасқанда араластыру жылуы когезия энергиясына байланысты және мына теңдеумен анықталады:

$$\Delta H / (V_{\phi_1, \phi_2}) = \left[\left(\frac{\Delta E_1}{V_1} \right)^{\frac{1}{2}} - \left(\frac{\Delta E_2}{V_2} \right)^{\frac{1}{2}} \right]^2,$$

мұндағы ΔH – толық араластыру жылуы; V – жүйенің жалпы көлемі; ϕ_1, ϕ_2 – компоненттердің көлемдік үлесі; $\Delta E_1, \Delta E_2$ – когезия энергиясының араластыру кезіндегі өзгеруі; V_1, V_2 – компоненттердің көлемі; $\Delta E/V$ – когезия энергиясының тығыздығы;

$(\Delta E/V)^{1/2}$ – ерігіштік параметрі дейді де, σ әріппен белгілейді, сонда:

$$\Delta H / (V_{\varphi 1, \varphi 2}) = (\sigma_1 - \sigma_2)^2.$$

Яғни ерігіштік параметрінің квадрат айырымы араластыру жылуының мәнін береді. Араласу жүру үшін ерігіштік параметрінің айырымы $(\sigma_1 - \sigma_2)$ және араластыру жылуының мәні минимал болуы керек.

Егер $\sigma_1 - \sigma_2 = 0$ болса, $H = 0$, мұнда араласу процесі тек энтропиялық фактормен анықталады, егер σ_1 мен σ_2 мәндері бір-бірінен өте алшақ жатса еру жүрмейді.

4.1.1. Полимер мен еріткіштің термодинамикалық ынтықтығы

Полимердің еріткіштерде ісіну немесе еру қабілеттілігі олардың молекулаларының құрылымына байланысты. «Ұқсас заттар бір-бірінде ериді» деген қағида көп жағдайда іске асады, мысалы, полюссіз полимерлер полюссіз еріткіштерде жеңіл ериді, ал полярлы еріткіштерде ерімейді және керісінше болады.

Полимердің еріткіштерде ісінуі мен еруі функционалды топтар мен атомдардың әрекеттесуіне байланысты, осының нәтижесінде донорлы-акцепторлы және басқа байланыстар түзіліп, макромолекула мен еріткіш молекуласы арасында тұрақты комплекс пайда болады.

Мысалы, ароматикалық буындардан тұратын полимерлердің бензол сақинасындағы π -электрондардың жылжығыштығының салдарынан ароматикалық немесе хлоры бар еріткіштермен π -комплексер түзеді. Еру (ісіну) процесі компоненттер бір-бірімен араласқанда ғана жүреді, яғни олардың арасында термодинамикалық ынтықтық болуына байланысты.

Еріткіштердің полимерге деген термодинамикалық ынтықтығының дәрежесіне қарай олар полимерлермен термодинамикалық сыйысатындар және сыйыспайтындар болып бөлінеді.

Компоненттердің термодинамикалық ынтықтығының сандық мөлшерін олардың химиялық потенциалдарының бір-бірімен әрекеттескенде азаюынан анықтауға болады. Химиялық потенциал мынаған тең:

$$M_i = \left(\frac{dG}{dn_i} \right)_{p,T,n},$$

яғни химиялық потенциал тұрақты, қысым мен температура тұрақты. -тұрақты компонентінің өте аз мөлшерін қосқанда ерітіндінің еркін бос энергиясының өзгеруі не өсуі химиялық потенциал болып табылады.

Химиялық потенциал осы компоненттердің парциал мольдік бос энергиясын G_i сипаттайды. Таза зат үшін $m_i = G$ компоненттің ерітіндідегі химиялық потенциалы m_i оның ерігенге дейінгі химиялық потенциалынан m_i^0 аз болуы керек, демек, осы мәндердің айырымы теріс сан болады $\Delta m_i < 0$.

Компоненттердің арасында ынтықтық болса, араласу процесі бағыттталып жүреді. Сондықтан ынтықтылық пен бағыттылықтың белгілері бірдей. Осы мәндердің абсолют шамалары неғұрлым көп болса, солғұрлым компоненттердің арасындағы термодинамикалық ынтықтық көп болады, яғни олардың әрекеттесу процесі толықтау жүреді.

4.1.2. Осмотық қысым

Егер еріткішті ерітіндіден жартылай жарғақ (мембрана) арқылы бөлсе, онда диффузия тек бір бағытта жүреді, яғни еріткіштің молекулалары жарғақ арқылы ерітіндіге өтеді де, ал еріген заттың бөлшектері ол жарғақтан өте алмайды. Еріткіш молекулаларының жарғақтан өтуі ерітіндідегі гидростатикалық қысым туғызады, ол қысым белгілі бір мөлшерге жеткенде жүйеде тепе-теңдік орнайды, осы гидростатикалық қысым осмос қысымы деп аталады.

Осмос қысымы полимер еріткіштің химиялық потенциалымен $\Delta \mu_i$ былай байланысады:

$$\Delta \mu_i = \pi V_1^0 \left(1 + \frac{\pi}{2} \right),$$

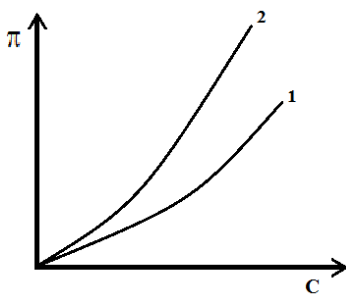
мұндағы V_1^0 – еріткіштің парциал көлемі, $\frac{\pi}{2}$ – еріткіштің ерітіндегі изотермиялық сығылғыштық коэффициенті.

Осмостық қысым неғұрлым көп болса, $\Delta \mu_i$ абсолют мәні, яғни термодинамикалық ынтықтық та көп болады.

Төменгі молекулалық сұйылтылған қосылыстар үшін осмостық қысым Вант-Гофф заңына бағынады:

$$\pi = cRT,$$

мұндағы c – концентрация, R – универсал газ тұрақтысы, T – температура.



Полимерлер ерітіндісінің осмостық қысымы Вант-Гофф заңына бағынбайды, ол макромолекуланың иілгіштігіне тәуелді. Иілгіштік неғұрлым жоғары болса, осмос қысымы да жоғары болады.

Полимерлердің осмостық қысымы концентрацияға пропорционал емес, ол біршама тезірек өседі.

1 – төмен молекулалы, 2 – полимер ерітіндісінің осмостық қысымдарының концентрацияға тәуелділік қисықтары.

Сондықтан осмостық қысымның полимер концентрациясына тәуелділігі Ван-дер-Ваальс теңдігімен көрсетіледі:

$$\pi = RT(A_1C + A_2C^2 + A_3C^3 + \dots)$$

немесе

$$\frac{\pi}{C} = RT(A_1 + A_2C + A_3C^2 + \dots)$$

C – полимердің ерітіндідегі концентрациясы, $A_1, A_2, A_3, \dots$ – I, II, III вириал коэффициенттері, олар еріген зат молекулаларының формалары мен өлшемдеріне және олардың арасындағы әрекеттесуші күштерге тәуелді.

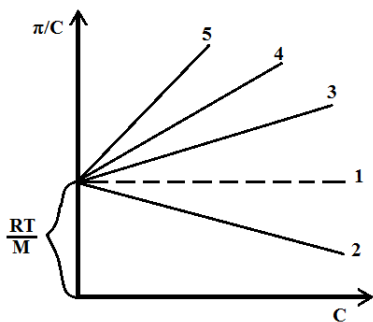
Коэффициент мәнін $\pi/C = f(\tau)$ эксперименталды тәуелділіктен есептеуге болады.

Бірінші вириал A коэффициенті полимердің молекулалық массасына тікелей $A_1 = 1/M$ қатынасымен байланысқан.

Үшінші және одан кейінгі мүшелері нәтижеге көп бөлінбейді, сондықтан жоғарыдағы теңдеуді былай жазуға болады:

$$\frac{\pi}{C} = RT \left(\frac{1}{M} + A_2 C \right).$$

Бір полимердің әртүрлі еріткіштердегі ерітіндісі үшін $\pi/C = f(c)$ тәуелділік желпігіш сияқты қисықтар құрайды.



- 1 – $A_2=0$ идеал ерітінді,
- 2 – $A_2<0$ нашар еріткіш
- 3, 4, 5 – $A_2>0$ жақсы еріткіш

Осы түзулердің еңкеюінен A_2 табамыз. Бұл коэффициент – еріткіштің полимерге деген термодинамикалық ынтықтығын көрсететін өлшем.

$$A_2 = \frac{\rho_1}{M_1 \rho_2^2} \left(\frac{1}{2} - \chi \right),$$

ρ_1, ρ_2 – еріткіштің және полимердің тығыздығы;

M_1 – еріткіштің молекулалық массасы;

χ – әрекеттесу параметрі, мұның мәнін де осы суреттен анықтайды.

1. $A_2=0$ $\chi=1/2$ идеал еріткіш.
 2. $A_2>0$ $\chi<1/2$ жақсы еріткіш.
 3. $A_2<0$ $\chi>1/2$ нашар еріткіш.
- χ – еріткіштің күшін анықтайды.

4.1.3. Полимер-еріткіш жүйесіндегі фазалық тепе-теңдік

Жүйенің тұрақтылығы компоненттердің термодинамикалық дәрежесімен анықталады және олардың химиялық құрамы мен құрылымына, сыртқы жағдайларға тәуелді. Көп фазалы көп компонентті жүйенің негізгі тепе-теңдік заңы Гиббстің фазалар ережесі болып табылады:

$$C = K - \Phi + 2,$$

мұндағы C – жүйенің еркіндік дәрежесі, K – компоненттер саны, Φ – фазалар саны, 2 – қысым (P) және температура (T).

Еркіндік дәрежесі деп жүйедегі фазалар санын өзгертпей, яғни жүйедегі тепе-теңдікті сақтап отырып, өзгерту болатын тепе-теңдік факторларының (T , P және концентрация) санын айтамыз.

Еркіндік дәрежесі $0, 1, 2, 3, \dots$ тең болуына байланысты жүйе нөл, бір, екі, үш ... вариантты болады.

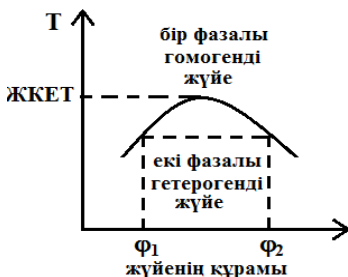
Компоненттері тек сұйық және қатты күйде болатын жүйелерде қысымның өзгеруі олардың қасиеттеріне әсер етпейді, сондықтан қысым тұрақты деп фаза ережесінің теңдеуін былай өрнектейді:

$$C = K - \Phi + 1 \quad (\Phi = 1).$$

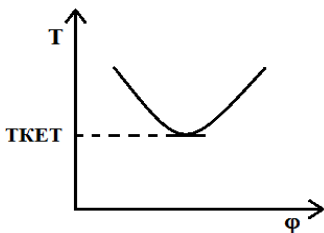
Осы теңдеуден екі компонентті, бір фазалы жүйенің екі еркін дәрежесі (жүйенің күйі температура мен бір компоненттің концентрациясымен), екі фазалық ($\Phi = 2$) екі компонентті жүйенің тек бір еркіндік дәрежесі (температураны өзгертсек, екі компоненттің де концентрациясы өзгереді) бар екені анықталған. Белгілі бір температурада осы фазалар бірігіп, бір фазалы гомогенді

ерітінді түзіледі және керісінше бір фазалы гомогенді ерітінді белгілі бір температурада жіктелу немесе екі фазаға ыдырау болады.

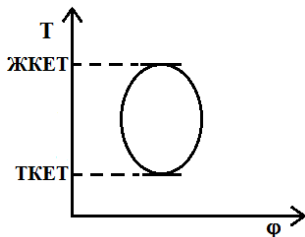
Жіктелу басталған температура фазамен жіктелу немесе фазалық ыдырау (T_{ϕ}) температурасы деп аталады. Әртүрлі концентрациялы ерітінділерде өзіне тән T_{ϕ} болады және оның ерітінді құрамына тәуелділігі өзара араласу қисығымен белгіленеді. Ол қисық бір фазалы ерітіндіні екі фазалылардан бөліп тұрады. Фазалар диаграммасы деп T мен жүйенің құрамы арасындағы тәуелділікті график түрінде бейнелеуін айтады. Ол диаграммалардың бірнеше түрі болады.



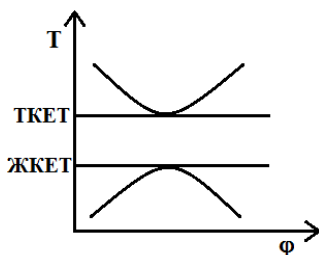
а) жоғары критикалық еру температура (ЖКЕТ) полимердің кез келген концентрациялы ерітіндісі осы температурадан жоғары жатқан бөлікте жіктелуге ұшырамайды (мысалы, целлюлазы ацетаты мен хлороформ полиизобутилен-бензол, полистирол-циклогексан)



ә) төменгі критикалық еру температурасы (ТКЕТ) полимердің кез келген концентрациялы ерітіндісі осы температурадан төмен температурада жіктелуі болмайды (полиэтиленоксид-су, метилцеллюлоза-су)



б) түйық ерігіштік қисықтар полипропиленоксид-су, $KET < ЖКЕТ$, $ТКЕТ$ еріткіштің қайнау температурасы төмен



в) $TKET > ЖКЕТ$. Химиялық құрылымы жағынан бір-біріне жақын, бірақ өлшемі жөнінен көп айырмашылығы бар жүйелерге тән. Полиэтилен-алкан, полистирол-циклогексан

Полимердің сұйылтылған ерітіндісі

Полимерді еріткішке қосқанда системаның тұтқырлығы күрт жоғарылайды. Еріткіштің тұтқырлығынан 10-20 есе артады. Мұндай ерітіндінің тұтқырлық коэффициенті капиллярлы түтік-ті вискозиметрде анықталады. Орташа молекулалық массаны анықтау үшін тұтқырлық коэффициенті *салыстырмалы тұтқырлық* деген мәнін қолданады.

$$\eta_{\text{салыс.}} = \frac{\eta_{\text{ерім.}}}{\eta_{\text{ерімкіш}}} = \frac{\tau_{\text{ерім.}}}{\tau_0}$$

немесе сол бір вискозиметр үшін нақты бірдей жағдайлардағы мәні пайдаланылады:

$$\eta_{\text{салыс.}} = \frac{\tau \cdot d}{\tau_0 \cdot d_0}$$

мұндағы τ , τ_0 – ерітінді мен еріткіштің түтіктен ағып өтетін уақыты, d , d_0 – ерітінді мен еріткіштің тығыздығы.

$$\eta_{\text{мен}} = \frac{\eta_{\text{ерімінді}} - \eta_0}{\eta_0}$$

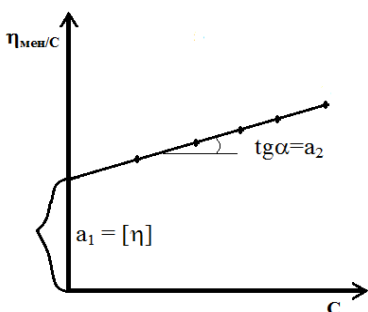
мұндағы η_0 – еріткіштің тұтқырлығы, $\eta_{\text{мен}}$ – *меншікті тұтқырлық*, осы тұтқырлықтың концентрацияға қатынасын *келтірілген тұтқырлық* дейді.

$$\eta_{\text{келт.}} = \frac{\eta_{\text{мен}}}{c}$$

Концентрация өскен сайын осы тұтқырлықтың бәрі өседі. $\frac{\eta_{мен}}{c} = f(c)$ қатынасы сұйылтылған ерітінділерде түзу сызықпен көрсетіліп, мына теңдікпен өрнектеледі:

$$\frac{\eta_{мен}}{c} = a_1 + a_2 c$$

a_1 – түзумен ордината өсінің қиылған кесіндісі, a_2 – түзудің еңкею бұрышының тангенсі.



$c \rightarrow 0$ – бұл – сипаттамалық тұтқырлық.

Мысалы, полистирол полимерінің концентрациясы ($C_0 = 0,7-0,8\%$) сұйылтылған сайын тұтқырлық төмендейді. Еріткіштің қасиетін Хаггинс константасы анықтайды. $\text{tg} \alpha = a_2$. Нашар еріткіш үшін $a_2 = 0,7-0,8$, ал жақсы еріткіш үшін $a_2 = 0,1-0,3$.

Егер $c \rightarrow 0$, онда $a_1 = [\lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{мен}}{c}]$

$$\eta] = [\lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{мен}}{c}]$$

Сипаттамалық тұтқырлықты ($[\eta]$) сұйылтылған ерітінділердің бірнеше концентрациясының салыстырмалы тұтқырлығынан анықтайды. Содан кейін меншікті және келтірілген тұтқырлықты есептеп график құрады. Түзудің еңкею бұрышының тангенсі сипаттамалық тұтқырлықтың квадратын көрсетеді.

$$\frac{\eta_{мен}}{c} = [\eta] = \kappa' [\eta]^2 c$$

κ' – полимер мен еріткіштің әсерлесуін көрсететін тұрақты. Оны Хаггинстің вискозиметрлік тұрақтысы дейді.

Бұл теңдеу Хаггинс теңдеуі деп аталады.

$$\frac{\eta_{\text{мен}}}{c} = [\eta](1 + kc[\eta] + k^2c^2[\eta]^2 + \dots)$$

Сипаттамалық тұтқырлық ($[\eta]$) пен полимердің молекулалық массасының арасында мынадай тәуелділік болады:

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

Мұны *Марк-Хаувинк-Кун* теңдеуі деп атайды. Мұндағы k тұрақтысы – еріткіштің қасиетіне тәуелді константа, α макромолекуланың ерітіндідегі конформациясымен анықталатын тұрақты $0 < \alpha < 2$ арасында болады. Идеал ерітінді үшін $\alpha \approx 0,5$; судағы полиэлектролит үшін $\alpha \approx 2$; ісінген шумақ үшін $\alpha \approx 0,7-0,8$; глобула үшін $\alpha \approx 0$. Сонымен, тұтқырлық арқылы макромолекуланың конформациясын, табиғатын, орташа квадраттық арақашықтығын анықтауға болады.

Полимердің концентрлі ерітіндісі

Концентрлі ерітінді деп еріген заттың молекулалары бір-бірімен байланыса алатын ерітіндіні айтады. Мұндай молекулааралық байланыстың нәтижесінде полимер ерітіндісінің тұтқырлығы еріткіштің тұтқырлығынан біршама жоғары болады.

Ферридің анықтамасы бойынша концентрлі ерітінді деп салыстырмалы тұтқырлығы кем дегенде 100-ге жететін ерітіндіні айтады.

Ұзын қатты тізбектер үшін концентрлілігінің төменгі шегі – 0,1%, ал иілгіш тізбектер үшін 10%-ға дейін болуы мүмкін.

Концентрлі ерітінділер тек қана концентрациямен сипатталып қоймайды, оған жоғары молекуланың мөлшері, молекулааралық берік байланыс жасай алатын топтардың болуы, полимер мен еріткіштің бір-бірімен ерекше байланыса алуы, алынатын жүйенің релаксациялық қасиеттері және т.б. факторлар әсер етеді.

Полимердің молекулалық массасы өскен сайын ерітіндінің тұтқырлығы артады да, концентрлі деп есептеуге болатын шек төмендейді.

Полимер ерітіндісінің концентрациясы артуының салдарынан жоғары молекулалардың бір-бірімен байланысы күшейіп, олардың қозғалысы төмендейді.

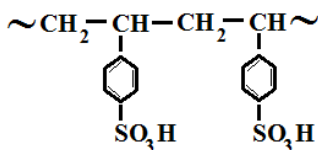
Егер макромолекулалардың өзара байланысынан (мысалы, сутектік байланыс) әртүрлі құрылым (ассоциатар) пайда болса, одан гелдер шығады. Оның ерітіндіден айырмашылығы – ақпайды, себебі макромолекулалар арасында кеңістікті құрылым немесе торлар пайда болады. Мысалы, желатин. Гель термоқайтымды болып келеді.

Полиэлектролиттер ерітіндісі

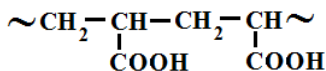
Полиэлектролиттер деп макромолекуласында иондарға диссоциацияланатын ионогенді тобы бар жоғары молекулалық қосылыстарды айтады.

Ионогендік топтардың табиғатына және диссоциациялану дәрежесіне байланысты күшті және әлсіз полиқышқылдар және полинегіздер деп бөлінеді. Полиэлектролиттер табиғатта да кездеседі (белок – тізбегі шамамен 20 шақты амин қышқылдарының түрлерінен құралған және тізбегінде полипептид $-\text{CO}-\text{NH}-$ тобы бар).

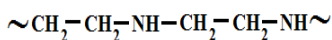
Полипептид тізбегіндегі орынбасарлар қышқылдық және негіздік қасиет көрсетеді. Сондықтан белок *полиамфолит* болып есептелінеді.



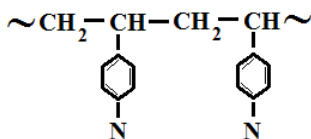
полистирол сульфокышқылы
(күшті қышқыл)



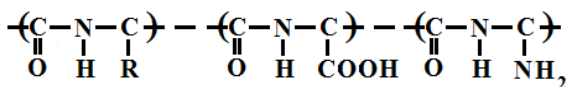
полиакрил қышқылы
(әлсіз қышқыл)



полиэтиленимин
(әлсіз негіз)



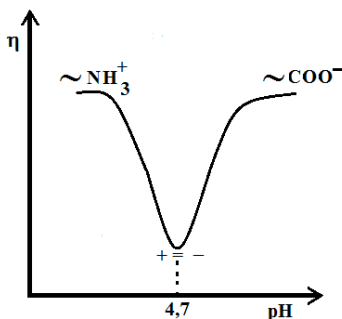
полиэтиленпиридин
(күшті негіз)



белок, полиамфолит

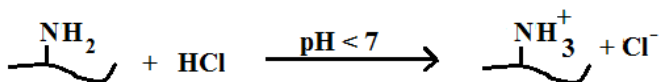
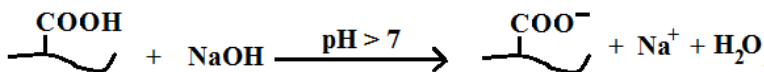
Полиэлектролиттердің өздеріне тән қасиеттері болады, ол полииондардың бір-бірімен және қарсы иондармен әрекеттесуінен болады. Осы зарядтардың әрекеттесуі полиэлектролит ерітінділерінің тұтқырлық қасиеттерін зерттегенде анық байқалады.

Мысал ретінде желатина (белок) ерітінділер тұтқырлығының рН орталыққа тәуелділігін қарайық.

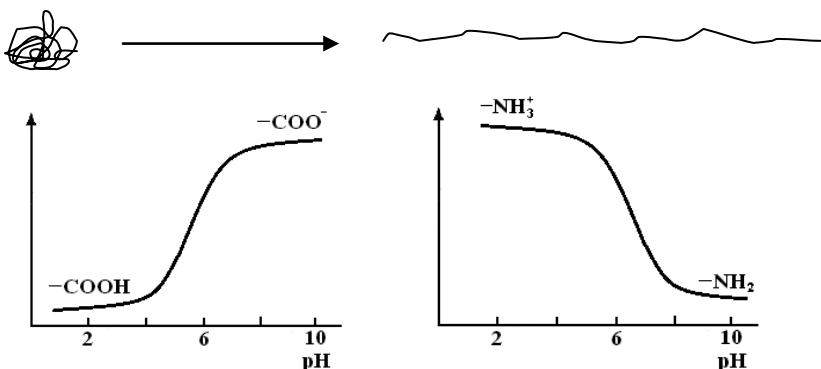


$\text{pH}=4,7$ ерітіндінің тұтқырлығы ең минималды мәнінде болады. Оны **изоэлектрлік нүкте** (ИЭН) деп атайды.

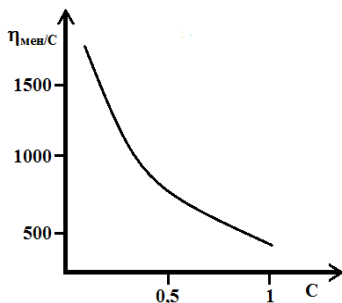
Бұл нүктеде диссоциацияланған қышқылдық және негіздік топтардың саны тең және минималды. Бұл жағдайда полимер тізбегі жұмырланып, ықшамдалады. Егер осы ерітіндіге төмен молекулалық электролиттерді (қышқыл немесе негіз) қосса, рН жылжиды, желатиннің диссоциациялану дәрежесі өседі.



Екі жағдайда да макромолекула конформациялық өзгеріске ұшырайды, яғни тығыз шумақтан жазылған шумаққа айналады.



Қышқылдық ортада тек қана негіздер диссоциацияланады (-), сілтілік ортада тек қана қышқылдар диссоциацияланады (+). Белгілі бір ортада (+) = (-) тең, яғни қарама-қарсы зарядтар теңескендегі жағдайды изоэлектрлік нүкте деп атаймыз.



Полииондар төмен молекулалық қарсы иондармен әрекеттескенде келтірілген тұтқырлықтың полиэлектролиттің концентрация тәуелділігі өзгереді.

Бұл эффект электростатикалық ісіну эффектісі деп аталады. Оның себебі ерітінді сұйылтылған сайын қарсы иондардың концентрациясы азаяды, полиион зарядтарын қалқалау дәрежесі де төмендейді.

Зарядтардың электростатикалық тебісуінің артуы нәтижесінде тізбек жазылып, ерітіндіде алып тұрған көлемі ұлғаяды. Полиэлектролиттер төменгі молекулалы аналогтарына қарағанда әлсіз электролиттер болады.

Полиэлектролиттерді потенциометрлік титрлеудің арқасында диссоциациялану константасын, рН аймағын анықтауға болады:

$$K = \frac{[H^+][COO^-]}{[COOH]} = H^+ \frac{\alpha}{1-\alpha},$$

мұндағы α – диссоциациялану дәрежесі. Логарифмдегенде:

$$pH = pK_a + \lg \frac{\alpha}{1-\alpha},$$

мұндағы $pH = -\lg[H^+]$; $pK_a = -\lg K_a$.

Полиқышқыл үшін полианион мен сутегі ионы арасындағы электростатикалық байланысты ескеретін қосымша күш жазу керек:

$$pH = pK_a^0 + \lg \frac{\alpha}{1-\alpha} + 0,43 \frac{C_{эл.}}{RT},$$

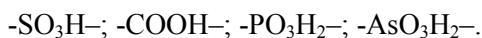
көп жағдайда:

$$pH = pK^0 + n \lg \frac{\alpha}{1-\alpha} \quad n > 1, \text{ бұл Гендерсон-Гассельбах теңдеуі.}$$

Ион алмастырғыштар – иониттер – электролиттердің ерітінділерімен жанасқанда ион алмастыруға қабілетті заттар. Олардың көпшілігі суда ерімейтін, қатты, құрылымы аморфты не кристалды, ионогенді топтары бар полиэлектролиттер.

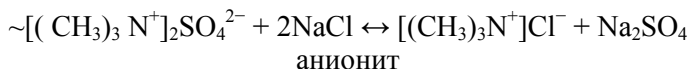
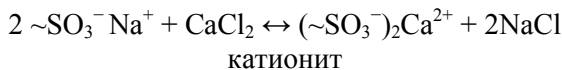
Осы ионогенді топтарға байланысты катиониттер және аниониттер деп бөлінеді.

Катиониттердің қышқылдық ионогенді топтары бар. Мысалы:



Аниониттердің негіздік топтары бар. Мысалы: $-NH_2-; =NH-; \equiv N\equiv; N^+-$.

Катиониттер төмен молекулалық электролиттермен жанасқанда олармен катионды, ал аниониттер анионын алмастырады. Мысалы,



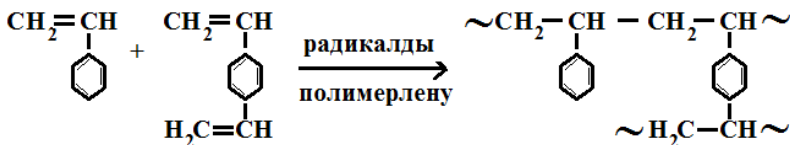
Диссоциациялану константасының мәніне байланысты күшті, орта, әлсіз қышқылды не негізді болып бөлінеді.

Иониттердің негізгі сипаттамасы – *алмасу сыйымдылығы*. Ол иониттің құрғақ масса бірлігінде немесе көлем бірлігінде ион алмасуға қабілетті бекітілген иондардың санымен анықталады (экв/г немесе экв/см³). Табиғатына қарай иониттер бейорганикалық, органикалық, табиғи және жасанды (синтетикалық) болады. Көбіне синтетикалық қолданылады, себебі олардың құрамы тұрақты, ион алмастыруға өте қабілетті, химиялық тұрақты, механикалық берік, бағытталған. Синтетиканың негізінде алынған жоғары молекулалық қосылыстар.

Ион алмастырғыштарды үш әдіспен алады:

1. Поликонденсациялау. 2. Полимерлену. 3. Полимерге ұқсас түрлендіру.

Поликонденсациялаумен катиониттер алынады. Иониттерді негізінен полимерге ұқсас түрлендіру арқылы алады. Көбіне стирол мен дивинилбензолдың торланған сополимерін қолданады:



Соңғы кезде Краун эфир тобы бар комплекс түзгіш иониттер алынууда.

Ион алмастырғыштар суды жұмсартуда, түзсыздандыруда, түсті және сирек кездесетін металдарды бөліп алуда, қалдық жә-не ағынды суларды тазалауда, медицинада антибиотиктер мен дәрумендерді тазалауда, химиялық реакцияларын жүргізу үшін катализатор ретінде қолданылады.

4-тарауға арналған тест тапсырмалары

1. Полимер еріткіш жүйесінде ТКЕТ бар. Осы ерітіндінің келтірілген тұтқырлығы температура жоғарылаған сайын қалай өседі?
 - а) жоғарылайды;
 - ә) температураға тәуелсіз;
 - б) төмендейді;
 - в) алдымен, төмендеп, артынан жоғарылайды;
 - г) алдымен, жоғарылап, артынан төмендейді.
2. Полимер еріткіш жүйесінде ЖКЕТ бар. Осы еріткіштің келтірілген тұтқырлығы температура жоғарылаған сайын қалай өзгереді?
 - а) жоғарылайды;
 - ә) температураға тәуелсіз;
 - б) төмендейді;
 - в) алдымен, төмендеп, артынан жоғарылайды;
 - г) алдымен, жоғарылап, артынан төмендейді.
3. Полимер еріткіш жүйесінде екі критикалық температура бар және екі Θ – температурасы бар: $\text{ТКЕТ}=80^{\circ}\text{C}$ және Θ -температурасы 60°C , $\text{ЖКЕТ}=30^{\circ}\text{C}$ және Θ -температурасы 40°C . Келтірілген осмос қысымының (π/C) ерітінді концентрациясының $[\text{C}]$ жоғарылауынан 50°C температурасында тәуелділігі қандай болады?
 - а) $[\text{C}]$ жоғарылауымен π/C өседі;
 - ә) π/C концентрацияға $[\text{C}]$ тәуелсіз;
 - б) $[\text{C}]$ жоғарылауымен π/C төмендейді;
 - в) $[\text{C}]$ жоғарылауымен π/C төмендейді, соңынан өседі;
 - г) $[\text{C}]$ жоғарылауымен π/C өседі, соңынан төмендейді.
4. Полимер – еріткіш жүйесінде $\text{ТКЕТ}=40^{\circ}\text{C}$ және Θ -температурасы 20°C . Келтірілген осмос қысымының (π/C) ерітінді концентрациясының $[\text{C}]$ жоғарылауынан 30°C температурасында тәуелділігі қандай болады?
 - а) $[\text{C}]$ жоғарылауымен π/C өседі;
 - ә) π/C концентрацияға $[\text{C}]$ тәуелсіз;
 - б) $[\text{C}]$ жоғарылауымен π/C төмендейді;

- в) $[C]$ жоғарылауымен π/C төмендейді, соңынан өседі;
- г) $[C]$ жоғарылауымен π/C өседі, соңынан төмендейді.

5. Полимер-еріткіш жүйесінде ЖКЕТ=40°C және Θ -температурасы 60°C. Келтірілген осмос қысымының (π/C) ерітінді концентрациясының $[C]$ жоғарылауынан 70°C температурасында тәуелділігі қандай болады?

- а) $[C]$ жоғарылауымен π/C өседі;
- ә) π/C концентрацияға $[C]$ тәуелсіз;
- б) $[C]$ жоғарылауымен π/C төмендейді;
- в) $[C]$ жоғарылауымен π/C төмендейді, соңынан өседі;
- г) $[C]$ жоғарылауымен π/C өседі, соңынан төмендейді.

6. Полимер ерітіндісінің келтірілген осмос қысымы концентрацияға тәуелсіз. Еріткіштің термодинамикалық сапасы қандай?

- а) жақсы еріткіш;
- ә) нашар еріткіш;
- б) Θ -еріткіш;
- в) $\Delta H = 0$ болатын еріткіш;
- г) барлық жауаптар дұрыс емес.

7. Полимер ерітіндісінің бетіндегі парциалды бу қысымының еріткіштің мольдік үлесіне тәуелділігі Рауль заңына бағынбайды (теріс ауытқу). Еріткіштің термодинамикалық сапасы қандай?

- а) жақсы еріткіш;
- ә) нашар еріткіш;
- б) Θ -еріткіш;
- в) $\Delta H = 0$ болатын еріткіш;
- г) барлық жауаптар дұрыс емес.

8. Поливинил спиртінің (ПВС) және полиакрил қышқылының (ПАҚ) судағы ерітінділерінің келтірілген тұтқырлығы ерітіндіні сұйылтқан сайын қалай өзгереді?

- а) ПВС және ПАҚ ерітінділерінің келтірілген тұтқырлығы сұйылтқан сайын төмендейді;
- ә) ПВС ерітіндісінің келтірілген тұтқырлығы сұйылтқанда жоғарылайды, ал ПАҚ ерітіндісінің тұтқырлығы төмендейді;
- б) ПВС ерітіндісінің келтірілген тұтқырлығы сұйылтқанда төмендейді, ал ПАҚ ерітіндісінің тұтқырлығы жоғарылайды;
- в) ПВС ерітіндісінің келтірілген тұтқырлығы концентрацияға тәуелсіз, ал ПАҚ ерітіндісінің тұтқырлығы жоғарылайды;
- г) ПВС және ПАҚ келтірілген тұтқырлықтары сұйылтқан сайын жоғарылайды.

9. Полимер – еріткіш жүйесінде екі критикалық температурасы бар және екі Θ -температурасы бар: $TKET=80^{\circ}C$ және Θ -температурасы $60^{\circ}C$, $JKET=30^{\circ}C$ және Θ -температурасы $40^{\circ}C$. Осы жүйе үшін $35^{\circ}C$ температурада екінші вириалды коэффициентінің шамасы A_2 қандай болады?

- а) $A_2 > 0$;
- ә) $A_2 = -0,5$;
- б) $A_2 < 0$;
- в) $A_2 = 0$;
- г) A_2 бұл температурада кез келген шама болады.

10. Полимер-еріткіш жүйесінде $TKET=40^{\circ}C$ және Θ -температурасы $20^{\circ}C$. Екінші вириал коэффициентінің шамасы осы жүйе үшін $10^{\circ}C$ және $30^{\circ}C$ температураларында қандай болады?

- а) $10^{\circ}C$ температурасында $A_2 > 0$, $30^{\circ}C - A_2 < 0$;
- ә) $10^{\circ}C$ температурасында $A_2 > 0$, $30^{\circ}C - A_2 = 0$;
- б) $10^{\circ}C$ және $30^{\circ}C$ температураларында $A_2 > 0$;
- в) $10^{\circ}C$ температурасында $A_2 < 0$, $30^{\circ}C - A_2 < 0$;
- г) $10^{\circ}C$ $A_2 < 0$, $30^{\circ}C - A_2 > 0$.

Ұсынылатын әдебиеттер:

Негізгі:

1. Киреев В.В. Высокомолекулярные соединения. – М.: Высшая школа, 1992. – 512 с.
2. Ерғожин Е.Е., Құрманәлиев М.Қ. Жоғары молекулалық қосылыстар: оқулық. – Алматы, 2008. – 407 б.
3. Жоғары молекулалық қосылыстар химиясы. – Алматы: Білім, 1995. – 320 б.
4. Асаубек М. Полимер құрылымы. – Алматы, 1999. – 79 б.

Қосымша:

1. Жоғары молекулалық қосылыстар химиясы. – Алматы: Білім, 1995. – 315 б.
2. Семчиков Ю.Д. Высокомолекулярные соединения: учебник для вузов. – М.: Академия, 2003. – 368 с.
3. Ерғожин Е.Е., Құрманәлиев М.Қ. Жоғары молекулалық қосылыстар. – Алматы, 1993. – 132 б.

ПОЛИМЕРЛЕРДІҢ ФИЗИКА-МЕХАНИКАЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІ

5.1. Полимерлі тізбектің иілгіштігі

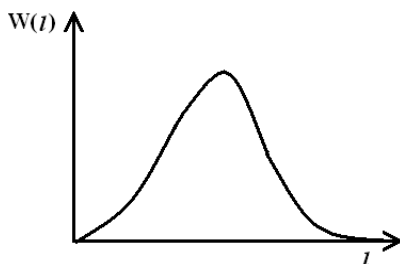
Полимер молекуласы (макромолекула) тізбекте тігілген қайталанып келетін буындардан тұрады. Макромолекуланың мұндай құрылысы оған төменгі молекулалық қосылыстарда кездеспейтін жаңа бір қасиет береді. Бұл қасиет – *иілгіштік қасиет*. Иілгіштік қасиет полимерлерге тән барлық қасиеттерді белгілейді. Иілгіштік деп әртүрлі буындардың химиялық байланыстардың бойымен айналу қозғалысын айтады және бұл айналу қозғалысына өте аз энергия жұмсалады. Еркін орналасқан тізбектің буындары кеңістікте көрші буындардың орналасуына тәуелсіз орын алуы мүмкін. Изомерлердің кеңістікте химиялық байланысты үзбей бір-біріне ауысуын конформация деп атайды.



1-сурет. Еркін орналасқан тізбектің конформациясы

Ал конформациялық алмасу деп жылу қозғалысының немесе сыртқы күштің әсерінен химиялық байланысты үзбей молекула формасының өзгеруін айтады. Егер тізбектің басы мен соңының арасындағы шаманы l деп белгілесек, онда l әртүрлі конформацияға бірдей шама болуы мүмкін. Бірдей l -ге сәйкес келетін конформацияның санын $W(l)$ статистикалық физика заңына байланысты Гаусс теңдеуімен есептеуге болады:

$$W(l)dl = \frac{3}{2\pi Nb^2} \frac{3}{2} 4\pi l^2 \ell - \frac{3l^2}{2Nb^2} dl \quad (1)$$



2-сурет. Тізбектің басы мен соңының арасының шамасы бойынша конформацияның таралуы

мұндағы l – тізбектің басы мен соңының арақашықтығы; N – тізбектегі буындар саны; b – буынның ұзындығы.

(1) теңдеуді талдағанда түйілген конформацияның саны созылған конформацияның санына қарағанда әлде қалай көп екені белгіленеді. Сонымен, буындардың жылу қозғалысының нәтижесінде макромолекула буылып түйіледі. Түйілу дәрежесі макромолекуланың басы мен соңының арақашықтығының шамасымен анықталады $(h^2)^{1/2}$. Еркін орналасқан тізбек үшін $h^2 = Nb^2$ (N – тізбектегі буындар саны, b – буынның ұзындығы). Идеалды полимер молекуласы мен идеалды газдың қасиеттерін салыстырсақ, идеалды газдың серпімділігі мен полимер молекуласының эластикалық қасиеттері ұқсас. Осы қасиеттердің пайда болу себептері энтропияның өзгеруімен белгіленеді. Еркін орналас-

қан тізбек ең иілгіш тізбек болады. Реалды тізбекті полимер молекулаларында валентті бұрыштарының белгілі бір шамасы болады.



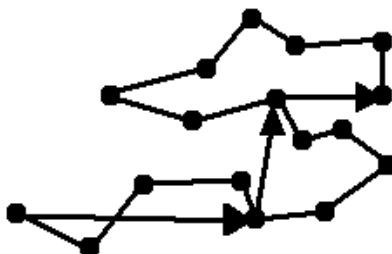
3-сурет. Белгілі бір валенттік бұрышы бар тізбектің конформациясы

Мұндай тізбектің конформациясының саны бір шама аз, бірақ ол да едәуір иілгіш болады. Осы көрсетілген жағдайлар, яғни толығымен еркін ішкі қозғалысы бар тізбекті макромолекулалар кездеспейді. Оның себебі полимер молекуласындағы атомдардың әрекеттесу энергиясы олардың өзара орналасуына тәуелді болады да, қозғалғанда өзгеріп отырады.

Шеттегі орналасқан топтар C-C бойынша айналу қозғалысын тежеп отырады.

Реалды тізбекте буындардың орналасуы бір-бірімен байланысты болады. Бірақ алыс орналасқан буындар қозғалысы тәуелсіз. Егер осы алыс орналасқан буындардың арасын бір-бірімен қоссақ, осы қисықтардың бағыттары өзара тәуелсіз болып келеді (4-сурет).

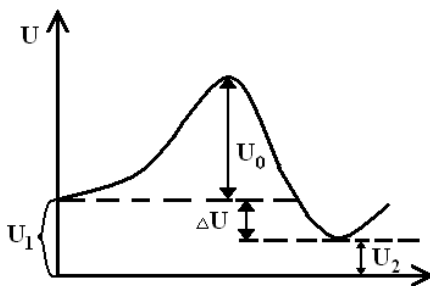
Сонымен, реалды N – буыны бар (әр буынның ұзындығы b -ге тең) тізбектің ұзындығы l болатын Z бір-бірінен тәуелсіз статистік элементтерге бөлінеді. Сонда $Z < N$ және $b < l$. Осы статистік элементті (тізбектің бөлімін) *тізбектің сегменті* деп атайды. Макромолекула бір-бірімен иілгіш байланысы бар қатты бөлшектерден (сегменттерден) тұрады деп санасақ, сегменттің мөлшері макромолекуланың иілгіштігінің өлшемі болып келеді. Осы сегменттің мөлшері көп болса, солғұрлым тізбектің иілгіштігі азаяды.



4-сурет. Реалды полимерлі тізбектің конформациясы.
Тәуелсіз сегменттердің бөлінуі (вектор)

Жоғарыда қарастырғанымыз *термодинамикалық тепе-теңдіктегі иілгіштік*. Сонымен қатар *тізбектің кинетикалық иілгіштігі* болады және ол бір конформациядан екінші конформацияға ауысу үшін белгілі бір энергетикалық барьерден өтуі керек. Егер буынның бір жағдайында U_1 потенциалды энергиясы болса, келесі жағдайға өту үшін жылу қозғалысы пайда болуы керек, оның энергиясы U_2 , ал бір жағдайдан екінші жағдайға өту энергиясы – $\Delta U = U_2 - U_1$. Осы ΔU полимер тізбегінің термодинамикалық иілгіштігін анықтайды (5-сурет).

Конформациялық ауысудың жылдамдығы жылу энергиясы (kT) мен ішкі айналу потенциалдық барьерінің шамасына (U_0) қатынасымен анықталады. Егер $kT \ll U_0$ болса, макромолекула-ның иілгіштігі өте төмен болады.

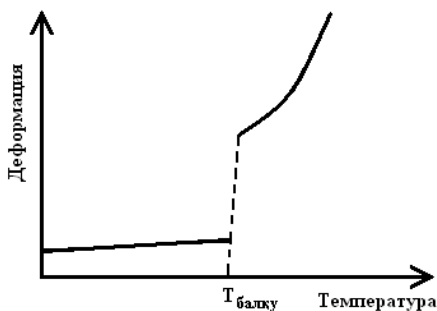


5-сурет. Көмірсутекті тізбектің бұрылу активтік энергиясының буынның айналу бұрышына тәуелділігі

5.2. Полимерлердің физикалық күйлері және термомеханикалық қасиеттері

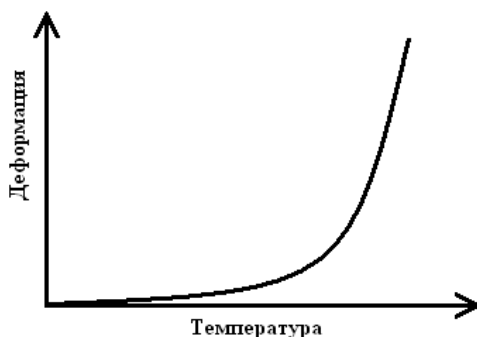
Ұзын тізбекті молекуланың иілгіштігінің нәтижесінде полимерлер әртүрлі физикалық күйде кездеседі (аморфты және кристалды). Әр күйдегі полимерлерге тән механикалық қасиеттері болады. Полимердің бір күйден екінші күйге өтуі температура-ның өзгеруімен анықталады. Полимердің физикалық күйдегі қасиеттерін зерттеудің ыңғайлы түрі термомеханикалық зерттеу әдісі болып саналады. Бұл әдіс бойынша полимердің белгілі бір уақыт ішінде сыртқы күштің әсерінен деформация мөлшерінің температурадан тәуелділігін анықтауға болады (6-сурет).

Төменгі молекулалы кристалды қосылыс үшін бұл тәуелділік термомеханикалық қисық деп аталады.



6-сурет. Төменгі молекулалы кристалды зат үшін деформацияның температурадан тәуелділігі

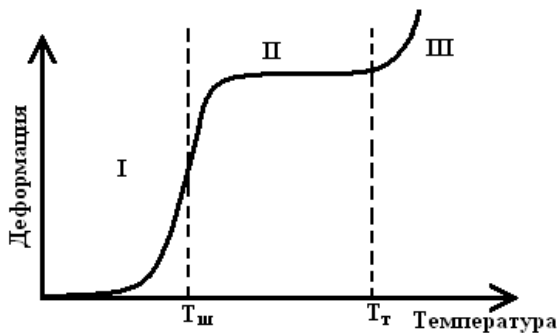
$T_{\text{балку}}$ төменгі температурада деформация мөлшері өте аз және қайтымды болады, ал дене қатты күйде болады. $T_{\text{балку}}$ жоғары температурада деформация күрт жоғарылайды және қайтымсыз, яғни қатты дене сұйыққа айналады. Шыныланатын төменгі молекулалы сұйық зат үшін (мысалы, әйнек шынысы, канифоль) термомеханикалық қисықтың түрі басқаша болады. Мұндай зат үшін деформацияның мөлшері температураны жоғарылатқан сайын біртіндеп өсе береді (7-сурет).



7-сурет. Шыныланатын төменгі молекулалы сұйықтың термомеханикалық қисығы

Қатты күйден сұйық күйге ауысу кең температуралық аралықта жүреді. Осы температуралық аралықта шынылану температурасын анықтауға болады ($T_{ш}$).

Сызықты аморфты полимерлердің термомеханикалық қисығы күрделі болып келеді (8-сурет). Осы қисықты шартты түрде үшке бөлуге болады. I – қатты агрегатты күй, бұл күйге аз серпімді қайтымды, ал III – сұйық агрегатты күй, бұл күйге жоғары қайтымсыз деформация тән. II – жоғары эластикалық күй. Бұл күйде полимерде қайтымды деформация болады.



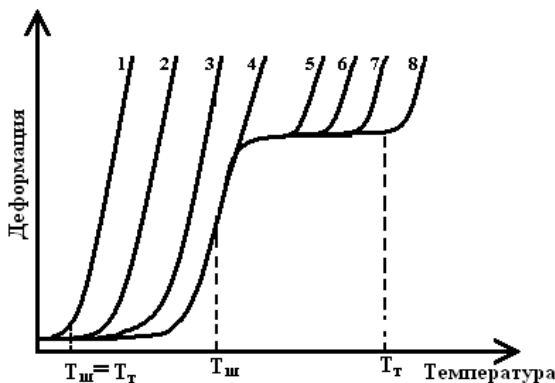
8-сурет. Аморфты полимерлердің термодинамикалық қисығы

Жоғары эластикалық күйдің пайда болуы полимер молекуласының иілгіштік қасиетімен өте тығыз байланысты. Полимердің ұзын және иілгіш макромолекулалары әрдайым жылулық қозғалыста. Осы қозғалыс температура өзгерген сайын өзгеріп отырады. Шыны тәріздес күйде жылу қозғалысы полимер молекуласы бөлшектерінің әрекеттесу күштерін жеңе алмайды, сондықтан макромолекуланың формасы және кеңістікте орналасуы өзгермейді. Шыны тәрізді күйде полимердің деформациясының аз болуы да сондықтан. Шынылану температурасы молекуланың полярлығына байланысты болады, молекула полярлығы жоғарылаған сайын шынылану температурасы да жоғарылайды. Мысалы, алифатикалық полимерлердің (полиизобутилен, табиғи каучук) $T_{ш}$ 0°C -ден төмен болады. Ал полимер молекуласына полярлы топтар кірсе (поливинилхлорид, поливинилспирт), олардың $T_{ш}$ -сы бөлме температурасынан жоғары болып келеді. Шынылану температурасына жеткен кезде макромолекула буындарының қозғалысы жоғарылайды да форманың өзгеруіне және сыртқы күштің әсерінен макромолекуланың бөлшектерінің ығысуына мүмкіншілік туады. Бірақ бұл жағдайдағы жылу энергиясы бөлшектердің толығымен ығысуына (яғни сұйыққа айналуына) әлі де болса жетіспейді. Сонымен, жоғары қайтымды деформацияның болуы, яғни жоғары эластикалық күй тек қана жоғары молекулалық қосылыстарға тән қасиет.

Температураны әрі қарай жоғарылатқанда жылулық қозғалыс көбейіп, макромолекуланың бөлшектерінің ығысуы артады. Осы жағдайда қайтымсыз деформация пайда болып, ал температура тұтқыраққыш температура деп аталады.

Қандай молекулалық массасы бар қосылысты полимер деп санауға болады? Полимер емес заттан полимер затқа ауысуы жоғары эластикалық күйдің пайда болуымен анықталады (термомеханикалық қисық 7-суреттегі түрден 8-суреттегі түрге айналуы).

Енді полимергомолотарға тән термомеханикалық қисықтарды талдап көрелік (9-сурет). Нөмірлердің жоғарылауы полимерлену дәрежесінің жоғарылауына сәйкес.



9-сурет. Сызықты полимергомологтарға тән термомеханикалық қисықтар

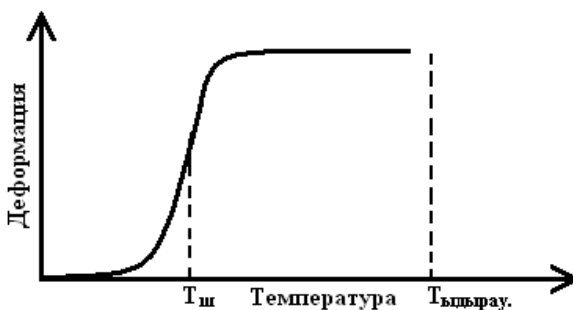
Бұл суреттен төменгі молекулалы полимергомологтар тек шыны тәрізді және сұйық ($T_{ш}=T_T$) күйде болатыны байқалады. Молекулалық массаның белгілі бір шамасында ауысу температурасы $T_{ш}$ және T_T ыдырай бастайды, яғни жоғары эластикалық күй пайда болады. Молекулалық массаны әрі қарай жоғарылатсақ, $T_{ш}$ бір қалыпта қалады да, ал T_T өсе береді, яғни T_T - $T_{ш}$ эластикалық күйдің көрсеткіші полимердің молекулалық массасы жоғарылаған сайын артады.

Полимергомологты қатарда шынылану температурасының өспеуі және жоғары эластикалық қасиетінің пайда болуы макромолекуланың иілгіштігімен анықталады. Сегмент дегеніміз – $T_{ш}$ молекуланың ұзындығынан тәуелсіз болғандағы тізбектің бөлшегі (механикалық сегмент), яғни жоғары эластикалық күй пайда болатын молекулалық массаның шамасы. Сегменттің шамасы жоғары болған сайын молекула қатаң болады. Сызықты макромолекуланың пішінінің өзгеруі белгілі бір жылдамдықпен жүреді. Егер деформация тез уақытта жүргізілсе, тізбек тепе-теңдік жағдайға келіп үлгермейді, яғни деформация тез уақытта жүргізілсе, тізбекті макромолекула қатты сияқты болып көрінеді. Механикалық сегменттің шамасы деформация жылдамдығы өскен

немесе сыртқы күштің әсерінің уақыты төмендеген сайын жоғарылауы керек.

Тұтқыраққыштық температурасы полимерлену дәрежесі (молекулалық масса) жоғарылаған сайын өсе береді. Оның себебі тұтқыраққыштық жағдайда полимер молекуласы түгелімен ығысады, сондықтан молекуланың ұзындығы неғұрлым жоғары болса, солғұрлым жоғары энергия жұмсалады.

Тігілген аморфты полимердің термомеханикалық қисығы 10-суретте берілген.



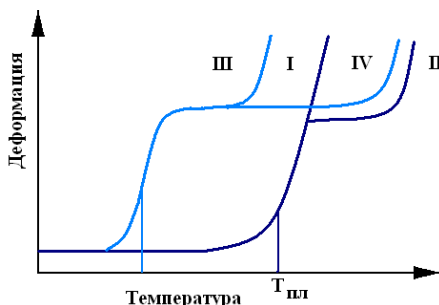
10-сурет. Сәл тігілген аморфты полимерлердің термомеханикалық қисығы

Тордың ұяшықтары полимер тізбегінің ығысуына кедергі жасайды, сондықтан тұтқыраққыштық температура болмайды, жоғары эlastикалық күйдің шамасы ұлғая береді де, температура-ның жоғары мәнінде химиялық ыдырау болады.

Кристалды полимерлерде шыны тәрізді күйден жоғары эlastикалық күйге ауысу полимердің механикалық қасиеттеріне аз әсер етеді. Полимердің механикалық қасиеттеріне оның кристалдану дәрежесі мен температурадан өзгеруі тікелей байланысты.

Полимер кристалды күйге ауысқанда жоғары эlastикалық қасиетін жояды, сондықтан T_6 төмен температурада кристалды полимер қатты зат сияқты болады, яғни оның деформациясы өте аз шама (11-сурет).

Егер кристалды полимердің молекулалық массасы жоғары болса, онда ол балқығаннан кейін лезде тұтқыраққыштық күйге ауысады (*I қисық*).



11-сурет. I, II – полимерлену дәрежесі әртүрлі кристалды полимерлердің термомеханикалық қисықтары; III, IV – химиялық құрылысы ұқсас аморфты полимерлердің термомеханикалық қисықтары

Қорыта келгенде, аморфты полимер үш күйде болуы мүмкін, температураны өзгерткен сайын бірінен біріне ауыса алады. Полимердің химиялық құрылысына қарай бір физикалық күйден екінші күйге ауысуы *ауысу температурасы* деп аталады.

Полимердің әртүрлі физикалық күйде болуы, олардың механикалық қасиеттерін анықтайды. Мысалы, бөлме температура-сында шыны тәрізді күйде болған полимер қатты полимерге жатады (пластиктер, талшықтар). Жоғары эластикалық күйдегі полимерлерден көбінесе резина бұйымдарын алады. Осы жоғары эластикалық күйде полимерді престеп формалауға болады.

5.2.1. Жоғары эластикалық күйдің термодинамикасы

Полимерлі материалдардың ең бір ерекше қасиеті – жоғары қайтымды деформация туғызуы, яғни жоғары эластикалық күйі. Осы қасиетті деформацияның ε кернеудегі σ тәуелділігі арқылы көрсетеді. Ол деформация кернеу қисығы деп аталады (12-сурет).

Табиғи каучукты 1000%-ға дейін созуға болады, ал сондағы жұмсалған кернеу – (Юнг модулі) $\sim 10 \text{ кг/см}^2$, төмен молекула-лы қосылысқа осындай күшпен әсер еткенде оның қайтымды де-формациясы 1% шамасында болды. Жоғары эластикалық күйдің механизмін түсіну үшін термодинамикалық параметрлердің жо-ғары эластикалық деформация кезіндегі заңдылықтарын байқа-лық. Үлгінің ұзындығы (l), созу күші (f) және температура (T) арасындағы қатынастар – бір жағынан, екінші жағынан – ішкі энергия U және энтропия S .

Термодинамиканың бірінші заңына сәйкес жүйенің ішкі энергиясы U сырттан келген жылудың шамасымен Q жұмсалған жұмыстың қосындысына тең.

$$\begin{aligned} dU &= dQ + dA \\ dU &= TdS + dF \\ dF &= dU - TdS = fdl. \end{aligned} \quad (1)$$

Термодинамиканың екінші заңы бойынша:

$$dQ = TdS. \quad (2)$$

$$\text{Созуға жұмсалған жұмыс: } dA = fdl - pdv. \quad (3)$$

Каучуктың көлемінің өзгеруі dv – өте аз шама, ал p – атмо-сфералық қысым, сонда pdv шамасы fdl -дан 10^3 - 10^4 есе кем шама, сондықтан оны ескермесе болады.

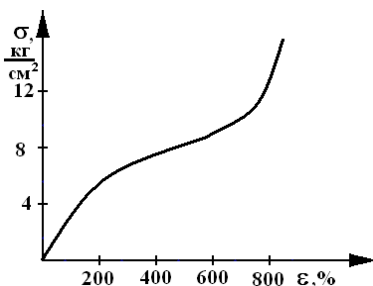
Изотермиялық жағдайда:

$$dF = dU - TdS. \quad (4)$$

Енді (1), (2), (3)-теңдеулерден $dF = fdl = dU - TdS$ (5) шығады немесе

$$f = \left(\frac{dU}{dl} \right)_{T,V} - T \left(\frac{\partial S}{\partial r} \right)_{T,V} = \left(\frac{dF}{dl} \right)_{T,V}. \quad (6)$$

Сонымен, үлгіге әсер ететін сыртқы күш ішкі энергияның және энтропияның өзгеруіне жұмсалады. Бұл – жоғары эластикалық күйдің *термодинамикалық теориясы*.



12-сурет. Табиғи каучуктың деформация-кернеу қисығы

Жоғары эластикалық күйдің статистикалық (кинетикалық) теориясы. Жоғары эластикалық статистикалық теориясы полимерлі молекуланың құрылысы және оның жоғары эластикалық деформациясының байланысын көрсетеді.

Бұл теория бойынша полимерлі молекуланың еркін қосылған тізбек буындары хаосты жылу қозғалысында болады деп қарастырылады.

Гаустың конформациялардың таралу функциясы:

$$W_r = A e^{-b'/2 r^2} \quad (10)$$

b' және A макромолекуланың параметрлері арқылы көрсетуге болады:

$$b' = \left(\frac{3}{2} \frac{1}{N b^2} \right)^{1/2} \quad A = \left[\frac{3}{2 \pi N b^2} \right]^{3/2} 4\pi, \quad (11)$$

мұндағы W – термодинамикалық ықтималдық, W_r – конформацияның таралуының термодинамикалық мүмкіншілігі, N – буындар саны, b – буынның ұзындығы, r – тізбектің арақашықтығы.

Сонда Больцман заңы бойынша:

$$S = k \ln W_r = k \ln A - kb^{1/2} r^2, \quad (12)$$

мұндағы k – Больцман тұрақтысы, v – буындар санымен ұзындығына байланысты шама.

$$f = \frac{dF}{dl} = -T \left(\frac{\partial S}{\partial r} \right)_T = 2kTb^{1/2} r, \quad (13)$$

мұндағы F – серпімділік күш.

Осы статистикалық теория бойынша борпылдақ шумақты макромолекулалар жоғары эластикалық күйдегі деформациясының механизмі шыны тәріздес және кристалды полимерлердің деформациясының механизмінен ерекше болады. Оның себебі температураны жоғарылатқанда сегменттің жылу қозғалысы көбейеді де шумақты макромолекуланы созу үшін кернеуді көбейту керек. Демек, жоғары эластикалық тек қана ұзын тізбекті молекулалардан тұратын заттарға тән, ал оның пайда болуы молекуланың иілгіштігіне байланысты.

Жоғары эластикалық күйдегі реалды полимерлі материалдар тігілген торлы макромолекулалар ретінде болады. Сол тор түйіндерінің арасында буындар еркін айналады.

Осындай тор үшін кернеудің деформациядан тәуелділігі

$$\sigma_0 = \frac{\rho}{M} RT \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) \quad (14)$$

теңдеуімен беріледі, мұндағы ρ – полимердің тығыздығы, M – тордың екі түйінінің арасындағы бір мольдің массасы, λ – созылған үлгінің алғашқы ұзындығына қатынасы.

Деформация аз шамада болғанда (14)-тен:

$$E = 3RT \frac{\rho}{M} \quad (15)$$

жазуға болады.

Бұл теория бойынша ішкі және молекулааралық әрекеттесу ескерілмейді. Ал эластомерлердің тізбекті макромолекулаларының формасының өзгеруі соңғы жылдамдықпен жүреді. Сондықтан эластомерлердің деформациясы тек түсірген кернеудің шамасына ғана емес, сонымен бірге уақытқа да байланысты болады. Осы байланыс релаксациялық құбылыс туғызады.

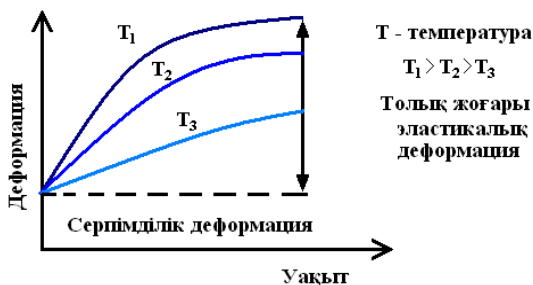
Жоғары эластикалық күйдің молекулалық теориясы. Иілгіш тізбек үшін тепе-теңдік жағдайда ең ықтимал – термодинамикалық ұтымды күй оның оралған қалпы. Жоғары эластикалық полимер деформацияланғанда оның иілу дәрежесі өзгеріп, біртіндеп жазыла бастайды. Полимер үлгісінің ұзындығы ұзара түседі. Сыртқы деформациялаушы күшке буындардың, сегменттердің жылулық қозғалысы қарсы әсер етеді. Бірақ бұл қарсы күштің үлесі болымсыз. Деформациялаушы күштің әсерін тоқтатқанда макромолекулалар ішкі жылулық қозғалыстың салдарынан өздігінен бастапқы пішініне қайта келеді, үлгі алғашқы ұзындығына дейін қысқарады.

5.2.2. Полимерлердің релаксациялық қасиеттері

Термодинамиканың заңы бойынша әрбір жүйеде өздігінен жүретін процесс сол жүйені тепе-теңдікке әкеледі. Бірақ сол тепе-теңдікке келетін жолда тепе-теңсіз күйлер болады. Тепе-теңсіздік жағдайдан тепе-теңдікке жылу қозғалысының нәтижесінде ауысуды *релаксация құбылысы* деп атайды (релаксация латынша дем алу, күшті азайту деген мағына береді).

Қандай да болмасын қатты заттың, полимерлі заттардың да механикалық қасиеттері релаксация құбылысы арқылы анықталады. Кейбір мысалдарды қарастырайық.

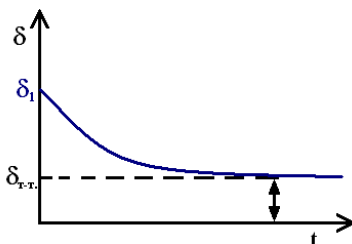
1. Каучук үлгісіне тұрақты кернеу δ_0 түсіп тұр. Егер осы кезде ағу процесі жүрмесе, онда тепе-теңдік тендеуге $\delta_{T-тенд.}$ белгілі бір тепе-теңдік жоғары эластикалық деформация шамасы $\varepsilon_{T-тенд.}$ сәйкес келеді. Бірақ бұл деформацияда $\delta_{T-тенд.}$ лезде болмайды. Тепе-теңдік деформация бір уақыт ішінде болған басқа деформациядан әрдайым жоғары болады (14-сурет).



14-сурет. Полимердің деформациясының әртүрлі температурадағы бірдей кернеуде уақыттан тәуелділігі

Сонымен, жоғары эластикалық деформация тек қана кернеуге байланысты болмай, сыртқы күштің түсіп тұрған уақытына да байланысты.

2. Полимер үлгісін өте тез жүретін деформация түсіріп $\varepsilon_{T-тенд.}$, сол жағдайда ұсталық. Үлгіде бұл кезде кернеу пайда болады δ_1 . Бұл кернеу $\delta_{T-тенд.}$ -тен жоғары болып келеді. Белгілі уақыт өткен кезде δ_1 кернеу азаяды (15-сурет). Осы процесс *кернеу релаксация* процесі деп аталады.



15-сурет. $\varepsilon_{T-т}$ деформациясындағы каучуктың кернеу релаксациясының қисығы

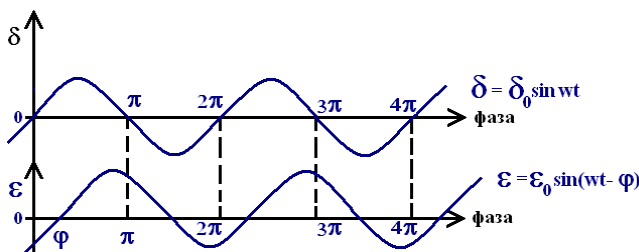
3. Практикалық жүйеде полимер үлгісіне ауыспалы кернеуді салған жағдайдың маңызы зор:

$$\delta = \delta_0 \sin \omega t, \quad (16)$$

мұндағы δ_0 – түсіп тұрған кернеу, ол екі шамамен, яғни δ_0 -дің амплитудасымен және w жиілігімен (немесе $T = \frac{2\pi}{w}$ периодымен)

анықталады.

Үлгінің ішінде периодты кернеу пайда болғанда, ауыспалы периодты деформация да туындайды. $\varepsilon = \varepsilon_0 \sin(wt - \varphi)$. Ол синусоидты өзгереді, бірақ деформация синусоидасы φ бұрышына ығысқан болып келеді. Осы екі фазаның айырмашылығының болуы релаксация құбылысымен байланысты, яғни деформация кернеуге қарағанда кешігіп жүреді. Осы кешігу уақыты τ *релаксация уақыты* деп аталады.



16-сурет. Ауыспалы периодты деформацияның релаксация уақытына тәуелділігі

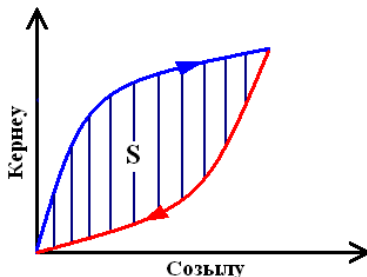
Релаксация уақыты жүйенің тепе-теңдік жағдайға келу жылдамдығын көрсетеді. Әртүрлі жүйелерде релаксация уақыты әртүрлі келеді. Мысалы, ерітіндінің тұтқырлығы жоғарылаған сайын релаксация уақыты жоғары болады. Шыны тәрізді заттардың релаксация уақыты өте жоғары болып келеді. Тізбекті макромолекуланың иілгіш болуына қарай оның релаксациялық уақыттары әртүрлі. Аз уақытта макромолекуланың кішкене бөлшектері, ал көп уақытта макромолекула түгелімен немесе оның үлкен бөлшектері қозғалады. Кернеуді біртіндеп жоғарылатып, артынан біртіндеп азайтқанда полимердің деформациялық қисықтары бір-біріне сәйкес келмейді. Бұл құбылыс «гистерезис» құбылысы деп аталады.

Осы тәуелділікті көрсететін график құрық сияқты болады және оны «гистерезис құрығы» деп атайды (17-сурет).

Гистерезис құрағының ауданы кернеуді бергендегі жұмсалған күш пен қайтқандағы жұмыстың айырмашылығын көрсетеді. Қайту жұмысы – теріс шама, себебі жұмыс жұмсалмайды.

Осы құрақтың ауданы үлкен болған сайын үлгінің ішіндегі деформациядан кейін қалған энергияның шамасы жоғарылайды. Бұл энергия жылуға айналып, химиялық процестерді активтендіруге жұмсалады.

Гистерезис құбылысын полимерлік материалдар циклді режимде жұмыс істегенде ескеру қажет. Мысалы, машина дөңгелектерін жасағанда механикалық шығымды азайту қажет, себебі ол жұмыс істегенде жылу көп бөлініп шығып, дөңгелек қызып бұзылады.



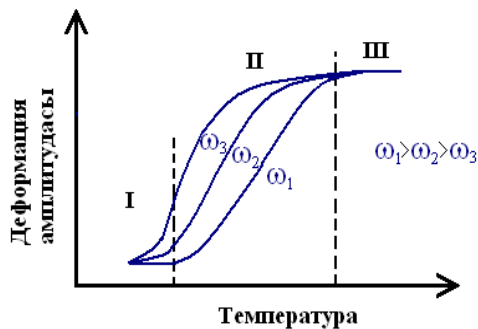
17-сурет. Гистерезис құбылысы

Енді жоғары эластикалық деформацияның релаксациялық құбылысын қарастырайық (18-сурет).

I Шыны тәрізді күйде, яғни төмен температурада деформация амплитудасының шамасы өте аз келеді де жиілікке тәуелді болады. Бұл температурада релаксация уақыты деформация уақытынан әлде қалай жоғары болып келеді, сондықтан уақытты қалай көбейтсек те, ол уақыт буындардың қайта құрылуына жетіспейді.

II Ал температураны жоғарылатқан сайын релаксация уақыты азаяды, себебі буындардың жылулық қозғалысы артады да, олардың қайта құрылуын жылдамдатады.

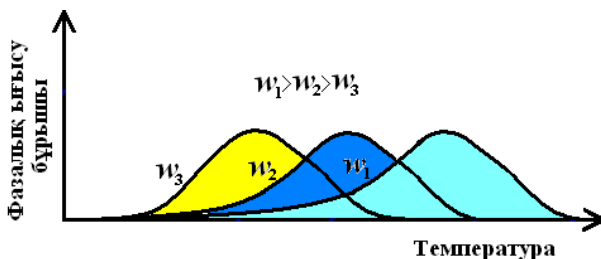
III Жоғары температурада (жоғары эластикалық күй) буындардың релаксация уақыты өте аз шаманы көрсетеді, сондықтан үлгіге аз уақыт ішінде сыртқы күш әсер етсе де, тепе-теңді жоғары эластикалық деформация болады. Сондықтан мұндай температурада деформация амплитудасы сыртқы күштің жиілігіне тәуелсіз болып келеді.



18-сурет. ω әртүрлі шамасындағы деформация амплитудасының температурадан тәуелділігі

Бірақ әрбір полимерлі материалдар үшін релаксация уақыты мен деформация периоды шамалары бойынша бір-біріне сәйкес келетін температуралық аралық (диапазон) болады. Осы температуралық аралықта деформация амплитудасы сыртқы күштің жиілігіне тәуелді. Егер сыртқы күштің жиілігі (T) релаксация уақытынан (τ) жоғары болса ($T > \tau$), онда деформация болып үлгереді. Ал егер ($T < \tau$) болса, жоғары эластикалық деформация болып үлгермейді. Мысалы, белгілі бір температурада және сыртқы күштің жиілігінде (T_1) деформация тепе-теңдік жағдайға келсе, осы температурада, бірақ ($T_3 < T_1$) сыртқы күштің жиілігі аз болса, онда деформация амплитудасы өте аз шама болады да, полимер қатаң, серпімді болып көрінеді.

Сонымен, деформацияның мөлшері деформация уақыты мен релаксация уақыттарының қатынастарына тәуелді. Осы айтылғанды мына сурет арқылы көрсетуге болады (19-сурет).

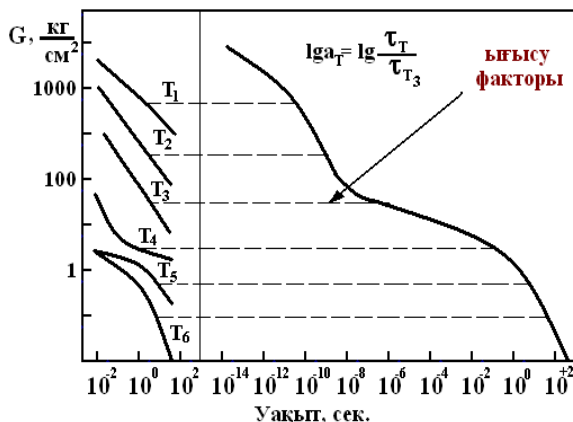


19-сурет. Сыртқы күштің әртүрлі жиілігіндегі кернеу мен деформация фазалары ығысу бұрышының температурадан тәуелділігі

Жоғарыда айтылғанға сәйкес фазалардың ығысу бұрышы күштің жиілігімен температураның аз және жоғары шамаларында болмайды. Себебі күштің жиілігі аз, ал температура жоғары болғанда релаксациялық процесс күштің әсер еткен уақытында толығымен өтеді, ал күштің жиілігі көп, температура төмен болғанда релаксация процесі мүлдем өтпейді (үлгермейді), сондықтан полимер шыны тәрізді серпімділік қасиет көрсетеді. Фазалардың ығысу бұрышы максимум арқылы өтеді (19-сурет), бұл аймақты ауысу аймағы деп атайды. Бұл аймақта полимердің релаксация уақыты мен деформация периодының шамалары салыстырмалы келеді. Осы суреттен бір мөлшердегі деформацияны не фазалық ығысу бұрышын, не температурасын, не болмаса жиілікті өзгертіп алуға болады деген қорытынды шығады. Осы тәуелділік *температура уақыттық суперпозиция принципі* деп аталады. Деформация мөлшеріне фазалық ығысу бұрышы, температура және жиілік әсер етеді.

5.2.3. *Температура-уақыт суперпозиция принципі*

Осы принцип бойынша температура мен сыртқы күш жиілігі (уақыт) деформацияның мөлшеріне *эквивалентті* әсер етеді. Енді кернеу релаксациясына осы принциптің қолданылуын қарастырайық. 20-суретте полимердің әртүрлі температурада кернеу релаксациясының қисықтары берілген.



20-сурет. Полимердің кернеу релаксация қисығын жалпы түрде сызу.
Сол жағында әртүрлі температурада ($T_1 < T_2 < T_3 < T_4 < T_5 < T_6$)
полимердің кернеу релаксасы

Температура-уақыт суперпозиция принципі бойынша әртүрлі температурада түсірілген кернеу релаксация қисықтарын бір жалпы қисықпен беруге болады. Уақыт логарифмінің өсі бойынша әрбір қисықты белгілі бір шамаға ығыстырып отырады. Сол ығысуды ығысу факторы (a_T) деп атайды. a_T – полимердің (T) температурадағы релаксация уақытының стандартты температурадағы релаксация уақытына қатынасы:

$$\lg a_T = \lg \tau_T / \tau_{T_3}, \quad (17)$$

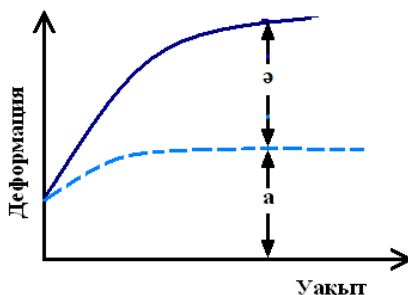
мұндағы τ_{T_3} – стандартты температурадағы релаксация уақыты.

Көбіне полимерлер үшін стандартты температура ретінде шынылану температурасын алады:

$$\lg a_T = \lg \frac{\tau_{(T)}}{\tau_{T_3}} = \frac{-17,44(T - T_u)}{51,6 + (T - T_u)}. \quad (1)$$

5.2.4. Полимердің тұтқыраққыштық күйдегі механикалық қасиеттерінің ерекшеліктері

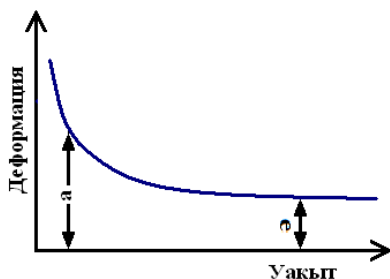
Тұтқыраққыштық күйдегі полимерлерде сыртқы күштің әсерінен көбінесе қайтымсыз деформация болады. Бірақ полимердің ағу процесі, ең алдымен, қайтымды деформация (жоғары эластикалық) арқылы өтеді. Оның себебі тізбектің конформациясының тепе-теңдіктен ауытқуында. Осы екі процесті екі түрлі әдіспен ажыратуға болады. Бірінші, мысалы, тұрақты сыртқы күштің әсерінен полимер үлгісінің деформациясының өзгеруі, алдымен, стационар емес жағдайда (тұрақсыз), содан кейін тұрақты, яғни деформация жылдамдығы уақыттан тәуелсіз болады (21-сурет).



21-сурет. Жоғары эластикалық (а) және қайтымсыз (ә) деформацияның уақыттан тәуелділігі

Тұрақтылықтың пайда болуы жоғары эластикалық деформацияның релаксация процесінің аяқталғанын көрсетеді, ал содан соң стационар жағдайы деформацияның жоғарылауы қайтымсыз ағу процесіне әкеледі.

Екінші бір мысал – сыртқы күштің әсері аяқталғаннан кейінгі деформацияның өзгеруі (22-сурет). Деформацияның өзгеруінің аяқталуы жоғары эластикалық деформацияның релаксация процесінің аяқталғанын көрсетеді, ал қалған деформация қайтымсыз болады.



22-сурет. Қайтымды (а) және қайтымсыз (шын) қалдық
(ε) деформацияның уақыттан тәуелділігі

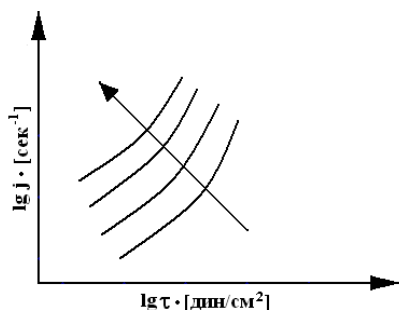
Жалпы полимерлердің қасиеттерін зерттегенде екі түрлі қарапайым: созылу және ығысу деформацияларының маңызы зор. Полимердің ағу жағдайында (күйінде) олардың ығысудағы қасиеті маңыздырақ. Бұл жағдайда келесі шамаларды: жанама кернеуін (δ_t), ығысу деформациясының мөлшерін (l), ығысу жылдамдығын (γ) ескеру керек. Ығысу жылдамдығы мен кернеуі бір-біріне мына түрде байланыста болады, яғни Ньютон заңымен анықталады:

$$\delta = \eta \gamma \text{ (Ньютон заңы),}$$

мұндағы η – тұтқырлық (бұл шаманы пуаз (пз) деп атайды, өлшем бірлігі – $\tau, \text{c}^1 \cdot \text{cm}^{-1}$).

Тұтқырлық полимердің ығысуға қарсылығын көрсетеді. Тұрақты температурада тұтқырлықтың шамасы деформация режиміне тәуелсіз болады. Осы тәуелсіздікті туғызатын ортаны Ньютон ортасы деп атайды. Оны тудыратын – көптеген төменгі молекулалық еріткіштер. Сонымен қатар кейде тұтқырлықтың шамасы деформация режиміне тәуелді. Осы тәуелділік (яғни тұтқырлық кернеуге және ығысу жылдамдығына тәуелді) тұтқырлық аномалиясы деп аталады.

23-суретті қарағанда полимерлер үшін ығысу кернеуін (δ_t) жоғарылатқан сайын ығысу тұтқырлығы төмендейді. Бағыт (стрелка) молекулалық массаның азаюын, температураның жоғарылауын, концентрацияның төмендеуін көрсетеді.



23-сурет. Полимерлердің ағу қисықтары

Полимер жүйесінің тұтқырлық аномалиясы деформация кезінде полимер құрылымының өзгеруімен байланысты. Оған кеңістік тордың механикалық бұзылуы жатады.

Полимер аққыштық күйде көбінесе созылу деформациясына ұшырайды (мысалы, талшықтар мен үлдірлер жасағанда). Созылу деформациясының ең қарапайым түрі – *бірөсті* деформация. Бұл жағдайда деформация мөлшері үлгінің деформация бағыты бойынша созылу шамасымен анықталады. Ньютонның теңдеуі бойынша:

$$\rho = \lambda' \varepsilon - \text{созылу күші,}$$

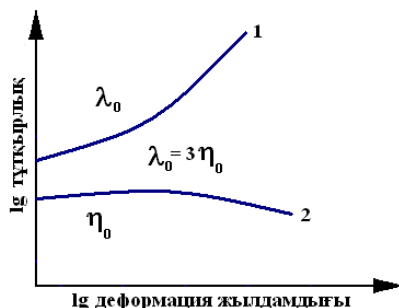
мұндағы λ – пропорционал коэффициент созылу тұтқырлығы деп аталады; ε – созылу деформациясының жылдамдығы.

Егер молекула бұратылған конформацияда болса, аққыштық жағдайда ол созылады, ал созу үшін молекулалық әрекеттесуді жою керек, оған артық күш жұмсалады да, яғни созылу тұтқырлық жоғарылайды (24-сурет).

Созылу тұтқырлықтың жоғарылауы ағу процесі кезінде полимердің аққыштық қабілеттілігінің жойылуына алып келеді де, полимер «механикалық шыныланады».

Созылған кезде полимердің созылу тұтқырлығының жоғарылауы өте маңызды қасиет. Осы қасиеттің арқасында изотермиялық жағдайда талшықтар мен үлдірлер жасау қабілеттілігі

туады. Талшық пен үлдір жасалу үшін бір шарт қажет. Ол шарт бойынша ең жоғары аққыштық болған бөлшектерде сол аққыштыққа қарсыласу жоғары болу керек. Тек осы шарт орындалғанда жұқаланған жер ыдырап (бұзылып) кетпейді, ал қалың жерлер созыла береді.



24-сурет. Полимерлі жүйе деформациясының созылу (1) және ығысу (2) тұтқырлығының әсері

Тұтқырлық пен полимердің молекулалық массасы $\eta \sim M$ — байланыста болады, ал белгілі бір критикалық молекулалық массадан соң $\eta \sim M^{3.5}$ қатынасы орындалады, яғни молекулалық массаға тұтқырлық көп әсер ете бастайды. Осы критикалық молекулалық массаға (полимер гомолог қатарда) жеткен кезде торлы құрылым пайда болады да, сол кезде тұтқырлық аномалиясы орындалады.

5.2.5. Полимерлердің шыны тәрізді күйдегі механикалық қасиеттері

Полимердің шынылану қабілеттілігі төменгі молекулалық қосылыстардікі сияқты, ішкі және молекулааралық әрекеттесу энергиясының буындардың жылу қозғалысының энергиясына қатынасымен анықталады. Молекулааралық әрекеттесу энергиясы температураға онша байланысты болмайды, ал жылу қоз-

ғалысының энергиясы (КТ) температура төмендегенде күрт өзгереді (төмендейді) де, белгілі бір температурада оның күші молекулааралық әрекеттесу энергиясына қарсыласуға жетпейді.

Сонымен, сол белгілі температурадан бастап макромолекуланың буындарының релаксация уақыты өте жоғары келеді, яғни макромолекула буындарының қайта орын алмастыру қабілеттілігі жойылады. Осы температурада полимер қатты шыны тәрізді сияқты болады. Осы күйдегі полимердің серпімділігі жоғары эластикалық күйдегі серпімділіктен 3-4 есе жоғары. Полимерлі шынылардың серпімділік деформациясы ішкі энергияның өзгеруінен болып келеді. Серпімді созылу күш: $f = \left(\frac{dU}{dl} \right)_T$. Төменгі

молекулалық қосылыс шынылану үшін оның барлық молекулаларының қозғалысы жойылу керек. Ал полимерлер шынылану үшін (яғни жоғары эластикалық қасиеті жойылу үшін) буындардың бір бөлшегі қатса болды. Егер осы қатқан буындар тізбек бойымен бір-біріне жақын орналасса (сегменттен кіші қашықтықта), полимер қатты, шынытәрізді болып келсе, қалған буындар жылжымалы жағдайда болады. Бұл қозғалыс, әрине, шамалы болады, сонда да осы қозғалыстың нәтижесінде тізбекті молекулалар суығанда бос қуыстары болады. Макромолекуланың иілгіштігі азайған сайын, қуыстар көбейеді. Осы құбылыстардың болуы тізбектің кейбір жерлерінің $T_{ш}$ төмен кезде де жылжымалы болуына себепкер. Сондықтан полимерлі шынылар соғуға төзімді келеді. Механикалық шығындар көп болғандықтан, соққан кездегі энергияны сіңіріп алады. Сондықтан морт сыну болмайды, сынса да көп бөлшектерге бөлінбейді.

5.2.6. Мәжбүрлі эластикалық құбылыс

Полимерлі шынылардың тағы да бір ерекшелігі $T_{ш}$ төмен температуралық интервалда сыртқы кернеуді жоғарылатқанда (яғни жоғары сыртқы күштің әсерінен) деформациясының ондаған, тіпті жүздеген пайызға өсуі. Релаксация уақыты температурамен және активтендіру энергиясымен анықталады:

Бұл қисықты шартты түрде үш бөлікке бөлуге болады. I – бөлшекте полимерді созғанда Гук заңы орындалады (кернеу созылуға пропорционал). Қисықтың еңкеюі (I) және максимумға жақындауы үлгіде мәжбүр эластикалық деформацияның пайда болғанын көрсетеді. Максимум нүктеде δ_m мәжбүр эластикалық деформацияның жылдамдығы созылу жылдамдығына тең болады. Осы кездегі кернеу *мәжбүр эластикалықтың шегі* (δ_m) деп аталады.

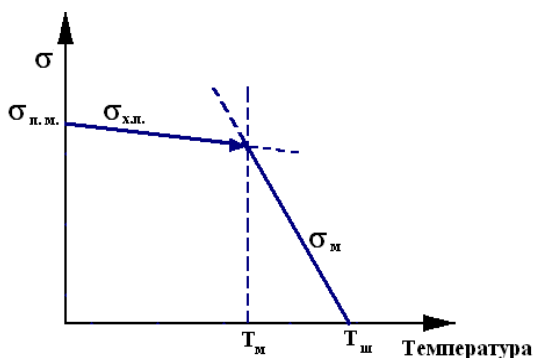
Аморфты полимерлерді созғанда осы нүктеде үлгіде мойынша пайда болады . Созылу кернеуін әрі қарай жоғарылатқанда үлгінің созылуы көрші бөлшектерінің созылуы арқылы жүреді. Мойыншаның пайда болуы және оның әрі қарай өсуі полимерлі шынылардың спецификалық қасиеті болып табылады.

Ал қисықтың екінші бөлігінде (II) кернеу бір қалыпта болады да, үлгінің созылуы мойыншаның шетіндегі бөлшектердің мәжбүр эластикалық деформациясы арқылы жүреді. Мойыншаның көлденең кесіндісінің мөлшері өзгермейді  мойыншаның шеті үлгінің шетіне жеткенде , полимер бастапқы кездегі сияқты біркелкі деформацияға ұшырайды (III). Бұл кезде кернеу де, созылу да өседі. Осы түрдегі қисық әрдайым бола бермейді, температуралық жағдайға және кернеудің жылдамдығына қарай үзілу-созу үдерісінің әртүрлі сатысында болуы мүмкін.

Мәжбүр эластикалық деформацияны жасағаннан кейін сыртқы күштің әсерін алып тастаса, үлгі сол формасында қалады. Бірақ полимерді $T_{ш}$ температурасына дейін жылытсақ, макромолекулалардың иілгіштігі нәтижесінде қозғалысы көбейіп, деформация өзінен-өзі жойылып кетеді.

5.2.7. Мәжбүрлі эластикалық шегінің температурадан тәуелділігі. Морт температурасы

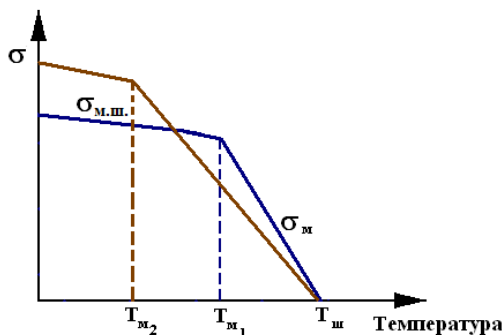
Деформациялану жылдамдығы тұрақты болғанда мәжбүр эластика шегінің δ_m температурадан тәуелділігі 26-суреттегі қисықпен көрсетіледі.



26-сурет. Мәжбүр эlastика шегінің температурадан тәуелділігі

Бұл суретте қисық абсцисс ординатасын шынылану температурасында басып өтеді. Осы температурада ($T_{ш}$) $\delta_m = 0$ болады да, полимер үлгісінде аз ғана кернеуде жоғары эlastикалық деформация болады. Температураны $T_{ш}$ -дан төмендетсек, кернеудің (δ_m) шамасы жоғарылайды, себебі буындар қайта құралу үшін жоғары кернеу керек. Кернеудің шамасы жоғарылап, $\delta_{м.ш.}$ беріктілік шегі де жоғары болады. Белгілі бір төмен температурада макромолекулалардың механикалық үзілуі сегменттердің ығысуынан ерте болады. Осы температураны полимердің *морт температурасы* (T_m) деп атайды. Температураның әрі қарай төмендеуі кернеуді жоғарылатады, бірақ материалдың айтарлықтай деформациясын туғызбайды (созылу қисығы (2) 25-сурет). Морт температурадан төменгі аймақта үлгі морт сынады. Сонымен, морт температура шыны тәрізді күйді екіге бөледі: морт және морт емес.

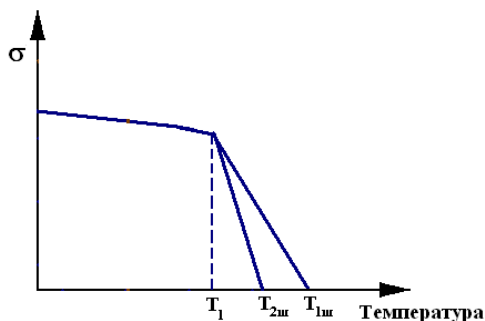
T_m төмен температурада полимер өзінің барлық маңызды қасиеттерін жояды. Сондықтан полимер пластик немесе үлдір ретінде жұмыс істеу үшін $T_{ш}-T_m$ айырмашылығының абсолют шамасы жоғары болу керек. Ол үшін δ_m төмендету, ал $\delta_{м.ш.}$ жоғарылату керек (27-сурет).



27-сурет. Мәжбүр эlastика шегінің температурадан тәуелділігі

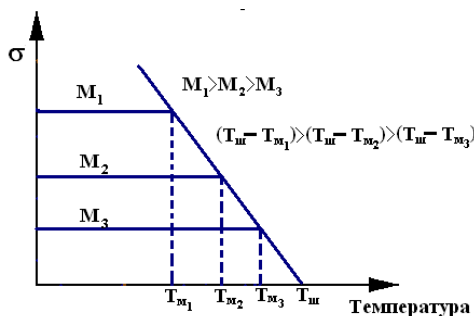
Енді осы айырмашылыққа ($T_{ш}-T_m$) әсер ететін қандай факторлар, соны қарастырайық.

1. Макромолекуланың қатпарлану тығыздығы. Шыны тәрізді күйдегі бос қуыстары көп макромолекулалар δ_m шамасын төмендетеді де T_m -да төмендейді. Мұндай полимерлерге целлюлоза және оның туындылары жатады. Молекула тізбегі неғұрлым қатаң болса, полимердің $T_{ш}$ солғұрлым жоғары келеді. Сондықтан қуысты қатаң тізбекті полимерлердің $T_{ш}-T_m$ айырмашылығы жоғары шама болады. Иілгіш макромолекулалар, шынылануы төмен температурада болатын (мысалы, каучук), тығыз шыны түзеді және олардың $T_{ш}-T_m$ айырмашылығы аз шама болады.



28-сурет. Мәжбүр эlastика шегінің температурадан тәуелділігі

2. Полимердің молекулалық массасының әсері. Молекулалық масса (M_m) жоғарылаған сайын полимердің $T_{ш}$ және δ_m бір жоғары шамаға көтеріледі де, молекулалық массаны одан әрі жоғарылатқанда бұл шамалар өзгермейді. Бұл шама полимерлену дәрежесі ондаған шамаға жеткенде болады. Ал полимердің $\delta_{п.м.}$ полимерлену дәрежесі бірнеше жүздеген болғанша өсе береді. $\delta_{п.м.}$ молекулалық массамен бірге өсуін түсіну: химиялық байланыстың беріктілігі молекула аралық байланыстың беріктілігіне бірнеше ондаған есе жоғары. Сондықтан полимердің молекулалық массасы неғұрлым жоғары болса, T_m төмен және (δ_m) айырымы солғұрлым жоғары болады (29-сурет).

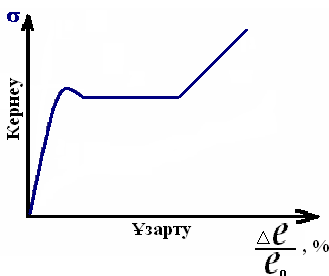


29-сурет. Мәжбүр эластика шегіне полимердің молекулалық массасының әсері

5.2.8. Кристалданатын полимерлердің механикалық қасиеттері

Жоғары эластикалық күйдегі полимерлердің серпімділік модулінің шамасы жоғары болмайды, ал жоғары кристалды полимерлердің серпімді модулі 1-2 ондық шамаға жоғары болады. Сондықтан кристалданатын полимерлердің серпімділік модулінің шамасы кристалдың балку температурасына жеткенде жоғары шама болып қала береді. Ал T_6 жоғарылағанда полимер аморфты полимерге айналады.

Сонымен қатар полимердің бір ерекшелігі, ол толығымен кристалдана алмайды. Төменгі молекулалық қосылыстан 100% кристалданған зат алуға болады, ал полимерде жоғары реттілік пен бергі реттілігі төмен аймақтар, яғни аморфты аймақтар болады. Міне, осы кристалды және аморфты аймақтың болуы полимердің физика-химиялық қасиеттеріне зор әсер етеді. Кристалдану дәрежесі (кристалды аймақтың шамасы) кең интервалда болуы мүмкін (20-80%). Аморфты аймақтың болуы T_m белгілі бір шамада ұстайды. T_m төмен температурада кристалды полимер өте морт материал болады. Оның себебі молекулааралық әрекеттесу ретті орналасқан кристалды құрылымда аморфты құрылымға қарағанда жоғары. Кристалды полимерлер үшін T_m әрқашан T_g -дан төмен болады. Морттылық температурадан жоғары температурада кристалды полимердің аморфты аймағы жоғары эластикалық күйде болады. Сондықтан T_g және T_m арасында кристалды полимердің жоғары эластикалық қасиеті пайда болады. Осы температуралық аралықта полимер иілгіш қатты зат болып келеді. Осы температуралық аралықта сыртқы күштің әсерінен (кернеудің) кристалдарды бұзып жоғары деформация жасауға болады. 30-суретте кристалды полимерлер үшін деформация-беріктілік қисығының түрі берілген.



30-сурет. Кристалды полимерлер үшін деформация-беріктілік қисығының түрі

Кристалды полимерлердің жоғары деформациясының сыртқы сипаты аморфты шыны тәрізді полимерлердікі сияқты, яғни

деформация «мойынша» түзу арқылы жүреді. Кристалды және аморфты полимерлер үшін құрылымдық өзгеру де бірдей, яғни изотопты түрден анизотропты (бағытталған) түрге айналу. Осы өзгеріс кристалды полимерді механикалық күштің әсерінен балқыту (бұзу) арқылы жүреді. Балқытылған полимердің макромолекула сегменттерінің қозғалысы ұлғайып, олар күштің бойымен бағытталады. Стереоретті макромолекулалар бағытталып кристалданады, бірақ қайта пайда болған полимердің құрылымы – анизотропты. Осы кристалды аймақтың бір формадан екінші формаға ауысуы фазалық ауысу болады.

5.2.9. Полимердің алдын ала бағытталуының механикалық қасиеттеріне әсері

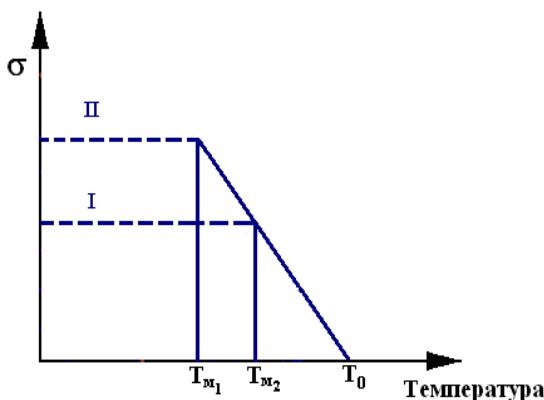
Созылғыш күштің әсерінен макромолекула шумақтары жазылып, макромолекулалар бағытталады. Сыртқы күштің әсерін тоқтатқан кезде бұл макромолекулалар қайтадан шумақталады. Сыртқы күштің әсерінен пайда болған деформация екі жағдайда ғана бұрынғы қалпына келмейді.

1. ($T_{ш} - T_m$) интервалында аморфты полимерлер үшін;
2. ($T_6 - T_m$) интервалында кристалды полимерлер үшін.

Осы интервалдарда созылған полимер сыртқы күштің әсерін тоқтатқанда алғашқы қалпына қайта оралмайды. Бұл құбылыс «суық созылу» деп аталады. Полимерлі материалдарды жоғары температуралық созуға болады. Кристалды полимерлердің T_6 жоғарыда, ал аморфты полимердің $T_{ш}$ жоғарыда макромолекулалардың конформациясы өзгеріп, жоғары эластикалық жағдай туады. Осы кезде полимерді суытып бағытталған құрылымды ұстап қалуға болады. Бағытталған аморфты полимерді $T_{ш}$ төмен температураға, ал кристалды полимерді T_6 төмен температураға дейін суытады.

Бағытталған полимерлердің физика-механикалық қасиеттері жоғары болады, себебі полимер үшін екі түрлі әрекеттесу болады а) молекулаішіндегі химиялық әрекеттесу тізбек бойымен

(шамасы жоғары); ә) молекулааралық әрекеттесу күш (аз шама). Осы әртүрлі екі күш полимердегі механикалық кернеудің таралуын әртүрлі етеді. Бағытталған молекулада сыртқы күш бағыт бойынша болады да, ол беріктілікті жоғарылатады. Полимердің бағытталу беріктілігін көбейткенмен бірге деформацияны және полимердің соғылуға қарсылығын жоғарылатады. Мысалы, полистирол бөлме температурасында 2% ұзартқанда бұзыла бастайды, ал алдын ала бағытталған полистирол 20°C 10-15% ұзартқанда ғана бұзылады. Осы құбылысты түсіндіру үшін T_m -температураға бағытталудың әсерін байқау керек. Ол үшін бағытталудың $\delta_{m.ш.}$ морт беріктілікке және 31-суреттен δ_m мәжбүр эластикалықтың шегіне әсерін байқалық.



31-сурет. Шыны тәрізді полимердегі бағытталудың мәжбүр эластикалықтың шегіне әсері

Мұндағы пунктир – морт беріктілік; түзу – мәжбүр эластикалық шегі; I – бағытталмаған; II – бағытталған шыны тәрізді полимер.

Сонымен, бағытталған полимерлердің T_m төмен болады да, полимерді соғуға тұрақтылығы жоғары келеді. Бағытталмаған полимер аз ғана күштің әсерінен бұзылады.

5.2.10. Полимердің беріктілігі

Сыртқы күштің әсерінен болатын бұзылуға қарсы тұруды *беріктілік* деп атайды. Полимердің беріктілігінің критерийі ретінде «беріктілік шегі» деген ұғымды айтамыз, яғни созылу диаграммасы бойынша анықталатын кернеудің шегі. Бұл критерий үзілудің критикалық сипаттамасы бойынша механикалық беріктілік табиғатын анықтағанда шығады.

Қатты заттың беріктілігінің төмен болуының себебі бұл қатты заттың денесінде микроқуыстың болуымен байланысты. Осы микроқуыстарда аздаған күштің (кернеудің) әсерінен жергілікті кернеудің шамасы жоғарылайды (кернеудің күрт өсуі). Ал кернеуді жоғарылатсақ (беріктілік шегіне дейін), жаңағы микроқуыстар өте жоғары жылдамдықпен өсіп заттың бұзылуына алып келеді. Сонымен қатар қатты заттың беріктілігі түсіп тұрған кернеудің уақытына да байланысты болады. Оны τ деп белгілейді.

Сонымен, полимердің өмірінің ұзақтылығы кернеу өскен сайын төмендейді де, температура мен полимерлі материалдың табиғатына байланысты болады. Бұзылу процесіне термиялық үзілу де жатады.

5-тарауға арналған тест тапсырмалары

1. Кристалды полимерлердің молекуладан үлкен құрылымдарының түрлерін атау:

- а) глобула, пачка;
- ә) монокристалдар, домендер;
- б) монокристалдар, фибриллярлы кристалдар, сферолиттер;
- в) сферолиттер, пачка;
- г) домендер, глобулалар, шумақтар.

2. Полимерлердің шынылану температурасы – 90°C және балқу температурасы – 250°C. Осы полимерлерді 60°C және 280°C кристалдауға болады ма?

- а) болмайды;
- ә) 60°C кристалдауға болады, 280°C болмайды;
- б) 280°C кристалдауға болады, 60°C болмайды;
- в) болады;
- г) нақты жауабы жоқ.

3. Аморфты полимерлердің қайтымды жоғары эластикалық деформациясы байқалады:

- а) шыны тәрізді күйде;
- ә) жоғары эластикалық күйде;
- б) тұтқыр аққыштық және жоғары эластикалық күйде;
- в) аққыштық температурасынан жоғары температурада;
- г) шынылану температурасынан төмен температурада.

4. Аморфты полимерлердің тұтқыраққыштық жағдайын сипаттайды:

- а) қайтымсыз деформация;
- ә) морт бұзылу;
- б) қайтымды деформация;
- в) мәжбүр эластикалық күй;
- г) гистерезис құбылысы.

5. Төменде келтірілген полимерлерді шынылану температурасы өсу ретімен орналастыру керек:

- а) полипропилен, полиизопрен, полиэтилен, целлюлоза, полиметилметакрилат;
- ә) полиизопрен, полипропилен, полиэтилен, целлюлоза, полиметилметакрилат;
- б) полиизопрен, полиэтилен, полипропилен, полиметилметакрилат, целлюлоза;
- в) полиизопрен, полиэтилен, полиметилметакрилат, полипропилен, целлюлоза;
- г) полиэтилен, полиизопрен, полиметилметакрилат, полипропилен, целлюлоза.

6. Аморфты полимерлердің мәжбүрэластикалық құбылысының байқалу аймағы:

- а) шыны тәрізді күй;
- ә) тұтқыраққыштық күй;
- б) жоғары эластикалық күй;
- в) шынылану температурасынан жоғары;
- г) шынылану температурасынан төмен.

7. Аморфты полимердегі буындар мен тізбектердің орналасу реттілігінің дәрежесін көрсетіңіз:

- а) бір бағыттағы арғы реттілік;
- ә) үш бағыттағы арғы реттілік;
- б) бергі реттілік;
- в) реттілік жоқ;
- г) дұрыс жауабы жоқ.

8. Шынылану температурасы ең төмен полимерді көрсетіңіз:

- а) полиэтилен;
- ә) полипропилен;
- б) полибутадиен;
- в) *полистирол*;
- г) поливинилхлорид.

9. Бутадиен мен стиролдың блок-сополимерінің аққыштық температурасы:

- а) *полистиролдың аққыштық температурасына тең*;
- ә) полибутадиеннің аққыштық температурасына тең;
- б) гомополимерлердің аққыштық температураларының арасында;
- в) полибутадиеннің аққыштық температурасынан төмен;
- г) полистиролдың аққыштық температурасынан жоғары.

10. Сыртқы күштің әсерінен туатын аморфты полимерлердің жоғары эластикалық деформациясы:

- а) *макромолекулалардың конформациясы өзгеруінің нәтижесінде*;
- ә) макромолекулалардың торлы құрылымына байланысты;
- б) макромолекуланың негізгі тізбегіндегі химиялық байланыстар үзілуінен;
- в) тұтқыраққыштық күйге ауысуынан;
- г) полимердің кристалдануына байланысты.

Ұсынылатын әдебиеттер:**Негізгі:**

1. Киреев В.В. Высокомолекулярные соединения. – М.: Высшая школа, 1992. – 512 с.
2. Ерғожин Е.Е., Құрманәлиев М.Қ. Жоғары молекулалық қосылыстар: оқулық. – Алматы, 2008. – 407 б.
3. Жоғары молекулалық қосылыстар химиясы. – Алматы: Білім, 1995. – 320 б.
4. Асаубек М. Полимер құрылымы. – Алматы, 1999. – 79 б.

Қосымша:

1. Жоғары молекулалық қосылыстар химиясы. – Алматы: Білім, 1995. – 315 б.
2. Семчиков Ю.Д. Высокомолекулярные соединения: учебник для вузов. – М.: Академия, 2003. – 368 с.
3. Ерғожин Е.Е., Құрманәлиев М.Қ. Жоғары молекулалық қосылыстар. – Алматы, 1993. – 132 б.

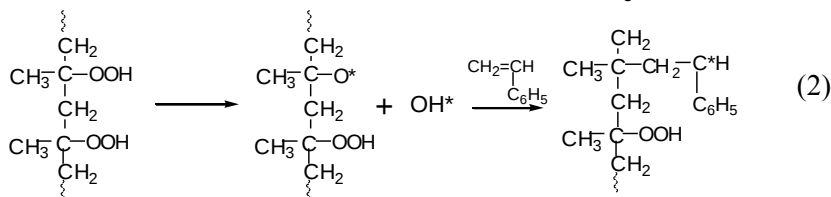
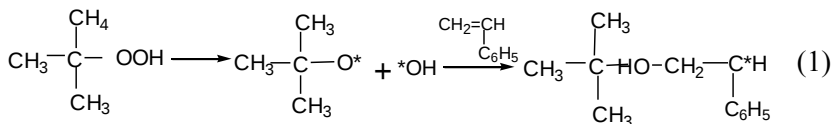
ПОЛИМЕРЛЕРДІ ХИМИЯЛЫҚ ТҮРЛЕНДІРУ ЖӘНЕ МОДИФИКАЦИЯЛАУ

6.1. Полимерлердің химиялық реакцияларының ерекшеліктері

Полимерлердің химиялық қасиеттері көпшілік жағдайда төменгі молекулалы қосылыстардың химиялық қасиеттерімен салыстырмалы болып келеді, себебі бұл реакциялар белгілі органикалық реакциялар негізінде жүреді. Полимерлерді химиялық түрлендіру XIX ғасырдың 30-40 жылдарынан белгілі. Мысалы, целлюлозаны нитрлеу реакциясы 1845 жылы қатты полимер алу үшін табиғи каучукты хлорлау реакциясы 1859 жылы, ал 1870 жылы алғашқы пластмасса-целлюлоидты алу реакцияларын жүргізу әдістері жолға қойылды.

XX ғасырдың 30-жылдары Флори «бірдей реакциялық қабілеттілік принципін» жариялады. Бұл принцип бойынша функционалды топтың реакцияға түсу қабілеттілігіне тізбектің ұзындығы әсер етпейді деп ұйғарылды. Бұл принцип поликонденсациялау реакцияларын талдау кезінде дүниеге келіп, артынан полимерлердің қатысуымен жүретін көптеген реакцияларды зерттеген кезде макромолекулалар көптеген химиялық реакцияларға төменгі молекулалы органикалық қосылыстар сияқты түсе алатыны, тіпті олардың механизмдері мен жылдамдықтары да бірдей болатыны көрсетілген. Флори принципін дәлелдеу үшін мысал ретінде стиролды полимерлеу реакциясын келтіруге болады. Бұл процестің инициаторы ретінде төменгі молекулалы қосылыс

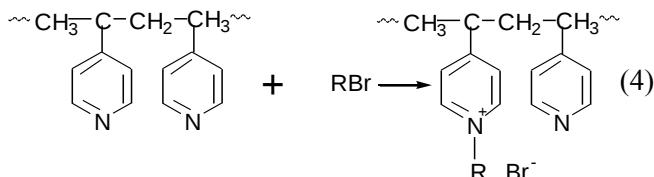
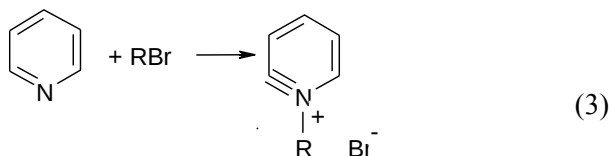
– үшіншілей бутилдің асқын тотығы және оның жоғарғы молекулалы аналогі – тотыққан полипропилен болуы мүмкін:



Осы реакциялардың жылдамдық константасы мен активтендіру энергиясы:

$$\begin{array}{ll} K_{\text{ин}}^1 = 2,11 \cdot 10^{-7} \text{ л/моль} \cdot \text{сек}; & E_{\text{ин}}^1 = 24,0 \text{ ккал/моль} \\ K_{\text{ин}}^2 = 1,96 \cdot 10^{-7} \text{ л/моль} \cdot \text{сек}; & E_{\text{ин}}^2 = 22,0 \text{ ккал/моль} \end{array}$$

Яғни полимердің және төменгі молекулалы қосылыстың реакцияларының механизмі де, кинетикасы (жылдамдығы) да бірдей. Тағы да бір мысал ретінде пиридиннің және поли-4-винилпиридиннің n-бутилбромидпен кватенирлеу реакциясын келтіруге болады:



Бұл жағдайда да жылдамдық константалары мен активтендіру энергияларының шамалары жақын болады:

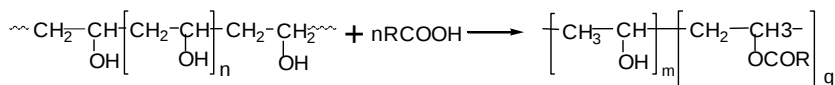
$$\begin{aligned} K_{\text{ин.}}^3 &= 4,7 \cdot 10^{-4} \text{ л/моль} \cdot \text{мин}; & E_{\text{ин.}}^5 &= 16,04 \text{ ккал/моль} \\ K_{\text{ин.}}^4 &= 6,4 \cdot 10^{-4} \text{ л/моль} \cdot \text{мин}; & E_{\text{ин.}}^4 &= 14,60 \text{ ккал/моль} \end{aligned}$$

Бірақ та, тіпті осы жағдайлардың өзінде макромолекулалардың функционалды топтарының реакциялары төменгі молекулалы қосылыстардың реакцияларынан өзгеше жүреді. Осы өзгешеліктерді анықтап алғаннан кейін тек қана макромолекулаларға тән реакциялардың принциптері мен ерекшеліктерін атауға болады. Енді сол ерекшеліктермен танысалық.

1.Тізбектің әсер (эффект)

Бұл әсерді түсіну үшін төменгі молекулалы спирттің және жоғары молекулалы спирттің этерификациялау реакцияларын қарастыралық. Төменгі молекулалы спиртті этерификациялау реакциясының әрбір кез келген аралық сатысында: спирт, қышқыл, күрделі эфир және су сияқты төрт зат болады. Әрі осы қосылыстарды бір-бірінен бөліп таза түрінде алуға болады.

Жоғары молекулалы спирттің этерификациялау реакциясы кезінде мүлдем өзгеше болады:

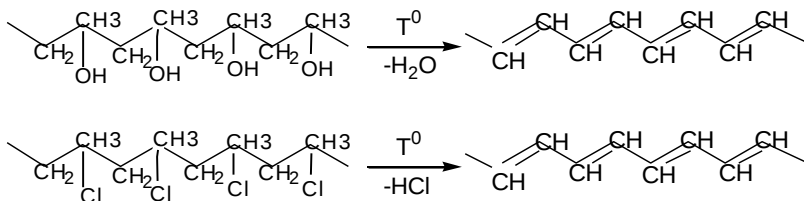


Яғни реакция соңына дейін өткенше аралық зат сополимер ретінде болады. Бұл сополимердің құрамы әлі реакцияға түсіп үлгермеген гидроксил топтары бар буындардан және түзілген күрделі эфир топтары бар буындардан тұрады және оларды бір-бірінен бөліп алуға мүмкіншілік болмайды.

Сонымен бірге түрлену дәрежесінің орта шамасында әртүрлі макромолекулалардың құрамы да әртүрлі болуы мүмкін, бұл кезде «композициялық әртектілік» туады. Полимердің «компо-

зициялық әртектілігі» реакцияның жүру жағдайына байланысты. Реакцияның жүру жағдайын өзгерте отырып, бір макромолекуладағы реакцияға түскен және түспеген буындардың орналасуына және заттың қасиетіне әсер етуге болады. Буындардың макромолекула тізбегі бойынша орналасуы кездейсоқ аралас немесе блокты болуы мүмкін. Сонымен, реакция жүрісінің бойында полимердің құрамы әрдайым өзгеріп отырады.

Тағы бір айта кететін жағдай, кейбір макромолекулалардың функционалды топтары төменгі молекулалы қосылыстарда функционалды топтардың қасиеттерінен өзгеше қасиет көрсетеді. Бұл қасиет тек макромолекулаларға тән және ол ұзын тізбекті құрылыммен байланысты болады. Мысалы, деполимерлеу процесі – тізбектің бойымен қосарланған қос байланыс жүйелерінің туу реакциялары. Поливинил спирт мен поливинилхлоридті қыздырған кезде тізбектің бойымен қосарланған қос байланыс жүйелері пайда болады:



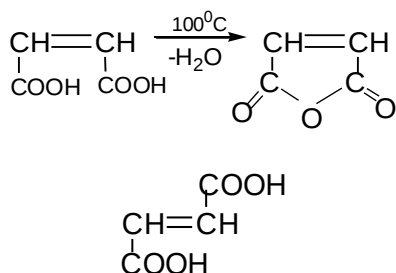
2. Концентрациялық әсер

Полимердің қатысуымен жүретін реакцияның жылдамдығының өзгеруі ерітіндідегі макромолекуланың маңындағы реакцияға түсетін топтардың локальді концентрациясының өзгеруімен байланысты. Бұл жағдайда макромолекула өз маңына төменгі молекулалы реагенттерді жинап, микрофаза рөлін атқарады да, ол жалпы реакцияның жылдамдығының ұлғаюына әкеледі. Бұл әсер, мысалы, органикалық молекуланың (этилацетат) күрделі эфирінің гидролиз реакциясын жоғары молекулалы қышқыл полистирол сульфоқышқылының катализатор ретінде қатысуымен және төменгі молекулалы қосылыс – толуолсульфо-

қышқылының қатысуымен жүргендегі жылдамдықтарын салыстырғанда көрінеді. Полистиролсульфоқышқылының қатысуымен жүрген реакцияның жылдамдығы толуолсульфоқышқылының қатысуымен жүрген реакцияның жылдамдығынан екі есе жоғары екені байқалған. Себебі сұйылтылған полимер ерітіндісінің бірлік көлемінде бір макромолекуланың құрамына кіретін белсенді топтың (SO_3H) концентрациясы оның төменгі молекулалы аналогіндегі концентрацияға қарағанда өте жоғары болады. Гидролиз реакциясының жылдамдықтарының айырмашылығы ерітінді сұйылтылған сайын жоғарылайды, себебі орташа көлемдегі және локальді концентрацияларының айырмашылықтары ерітінді сұйылтылған сайын арта түседі.

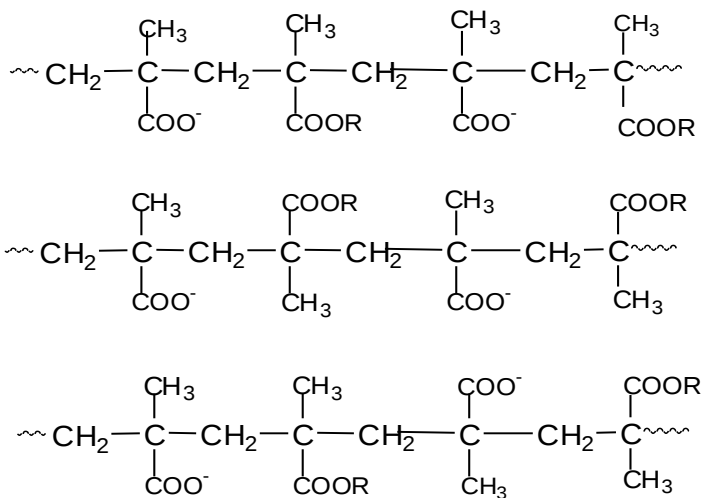
3. Конфигурациялық әсер

Конфигурацияның әсері төменгі молекулалы химияда да белгілі. Мысалы, малеин қышқылы 100°C -де сусызданып малеин ангидридіне оңай айналады:

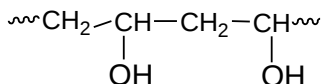


Ал оның стерео изомер фумар қышқылын ангидридке айналдыру үшін 300°C қыздырғанның өзінде төмен жылдамдықпен жүреді.

Полимерлер үшін бұл әсердің маңызы зор. Мысалы, изотактикалық полиметилметакрилаттың гидролиз реакциясының жылдамдығы синдио- және атактикалық изомерлерге қарағанда 2,5 есе артық:



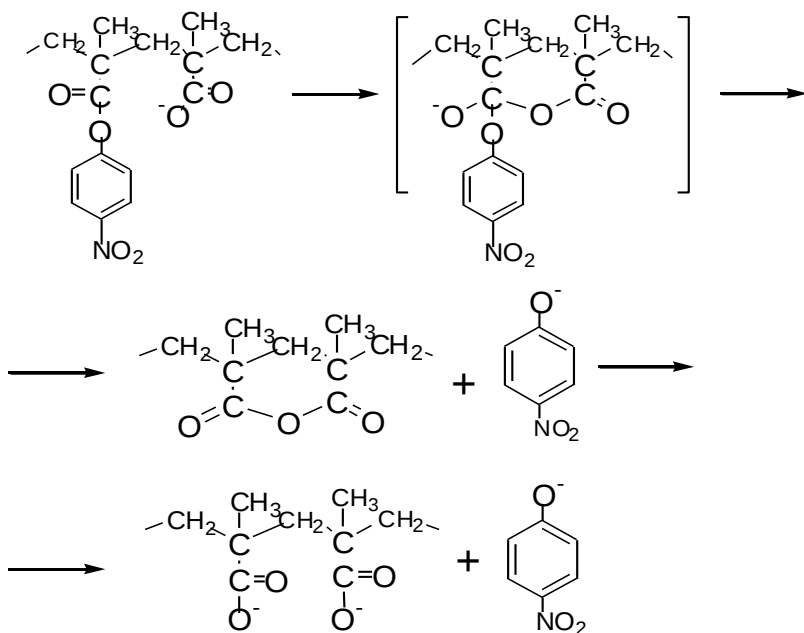
Изотактикалық ПММА-ның гидролиз реакциясы жылдамдығының жоғары болуын күрделі эфир тобының гидролизге ұшыраған карбоксил топтарымен жазықтықтың бір жағында орналасып көрші топтың гидролизін катализдеуге қатысуымен түсіндіруге болады. Бұл жағдайда қажетті геометриясы бар белсенді комплекс түзіледі. Полимерлі тізбектегі топтардың ретсіз орналасуы тек реакция жылдамдығына ғана емес, сонымен бірге реакцияның жүру тәртібіне де әсер етеді. Мысалы, винилацетатты радикалды полимерлеу кезінде тізбектің үзілу реакциясы кейде макрорадикалдың рекомбинациясы арқылы жүреді. Сондықтан түзілген полимерде көпшілік буындар «басы-басы» немесе «соңы-соңы»



түрде қосылған болып келеді. Ал поливинилспиртінде мұндай байланыстың болуы полимердің оңай тотығуына алып келеді, сөйтіп, ПВС-тің қолдану сипаттамасы төмендейді.

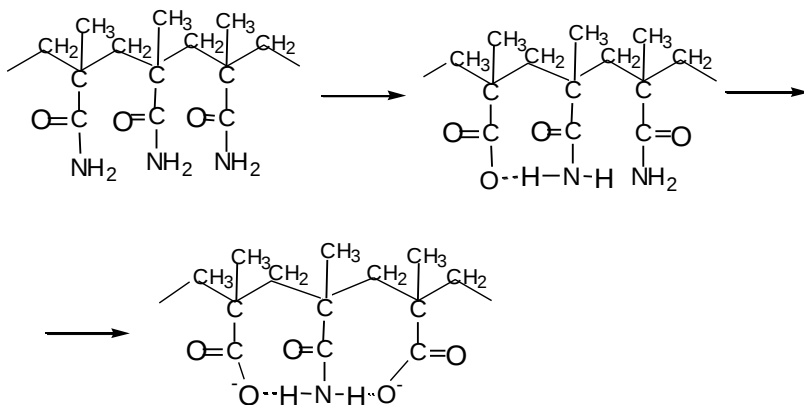
4. «Көрші топтың» әсері

Конфигурациялық әсермен әрқашанда «көрші топтың» әсері қатар жүреді. «Көрші топтың» әсерін түсіну үшін бірнеше мысалдар қарастыру қажет. Поли-*n*-нитрофенилметакрилаттың гидролиз реакциясының жылдамдығы төменгі молекулалы аналогі – изомай қышқылының *n*-нитрофенил эфирінің гидролиз реакциясының жылдамдығынан 10^4 есе жоғары. Мұның себебі реакция механизмінің өзгеруімен байланысты: полимердегі эфир тобының гидролизі сыртқы OH^- иондарының әсерінен емес, көрші орналасқан иондалған карбоксил топтарының әсерінен жүреді:



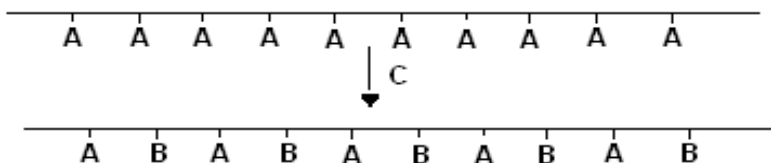
Ал төменгі молекулалы эфирдің гидролизі кезінде көрші орналасқан иондалған топтың жоқтығынан реакция тек сырттан келетін -ОН топтарының әсерінен жүреді. Бұл көрсетілген жағдайда көрші орналасқан топ реакция жылдамдығын арттырады.

Кейбір жағдайларда реакцияға түскен көрші топтар реакция жүрісін баяулатады. Мысалы, полиметакриламидтің сілтілік гидролизі соңына дейін жүрмейді, себебі амидтік топты көрші орналасқан иондалған карбоксил топтары қоршап тұрады:



Осындай баяулататын әсерді көлемдегі орынбасарлар енгізгенде де байқауға болады. Көлемді орынбасарлар төменгі молекулалы реагенттің жақындап келуіне кедергі жасайды.

Енді «көрші топ» әсері бар реакциялардың кинетикасын қарастыралық. Алғашқы полимердің А функционалды топтары В топтарына төменгі молекулалы қосылыс С-ның қатысуымен ауысады деп аламыз, сонда:



Реакция нәтижесінде алынған сополимерде А буындарының үш түрлі орналасуын байқауға болады:

1. Екі көршісі де А буындарынан тұратын (яғни -AAA-), оның концентрациясы N_0 деп белгіленеді.

2. Бір көршісі – А, екіншісі – В (яғни ААВ), оның концентрациясы N_i , деп белгіленеді.

3. Екі көршісі де В буындарынан тұратын (яғни ВАВ), оның концентрациясы N_2 деп белгіленеді.

Сонда $A \rightarrow B$ ауысу реакцияларының жылдамдық константалары сәйкесінше K_0 ; K_1 ; K_2 деп белгіленеді. Жалпы, кинетикалық теңдеу:

$$\frac{dN_A}{dt} = K_0 N_0 + K_1 N_1 + K_2 N_2,$$

мұндағы $N_A = N_0 + N_1 + N_2$ – реакцияға түспеген А буындарының жалпы концентрациясы.

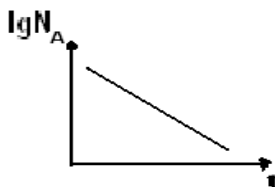
Жылдамдық константаларының қатынастары $K_0:K_1:K_2$ процестің кинетикасына және түзілген заттың қасиеттеріне де әсер етеді.

Осы константалардың қатынастарының үш шекті жағдайларын қарастыралық.

1. $K_0 = K_1 = K_2 = K$; Бұл жағдайда «көрші топ» әсері жоқ және кинетикалық теңдеу қалыпты түрде болады:

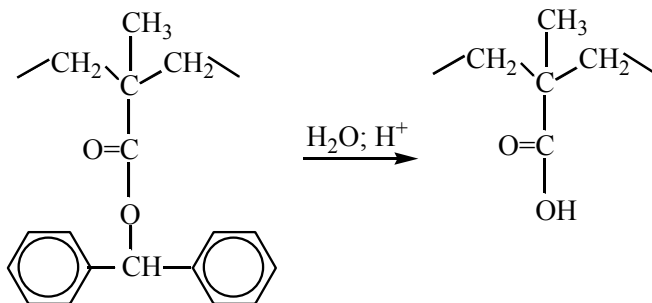
$$\frac{dN_A}{dt} = K(N_0 + N_1 + N_2) = K N_A.$$

Мұндай реакцияның кинетикалық жартылай логарифмді координаттарда қисығының түрі суреттегідей болады, яғни тура сызықты тәуелділік көрсетеді.



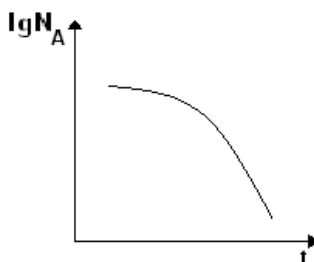
19-сурет. Реакцияның кинетикалық қисығы

Көрші топтың әсерінсіз жүретін реакцияларға мысал ретінде полифенил метилметакрилаттың қышқылдық және сілтілік ортадағы гидролизін келтіруге болады:



Көрші топтың әсерсіз өтетін жағдайда А және В буындарының орналасуы кездейсоқ болады.

2. $K_0 \leq K_1 \leq K_2$ – реакция жылдамдығын ұлғайтатын көрші топ әсері. Бұл жағдайда жартылай логарифмдер координаталарында құрылған кинетикалық қисық суреттегі түрде болады.

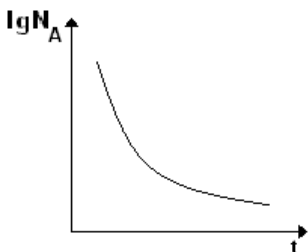


20-сурет. Жылдамдықты ұлғайтатын реакцияның кинетикалық қисығы

Мұндай жағдайда жүретін процеске мысал ретінде жоғарыда қаралған поли-п-нитрофенилметакрилаттың гидролизін атауға болады.

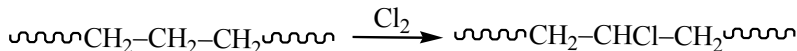
Жылдамдататын көрші топ әсері арқылы түзілген сополимердегі буындар блок түрінде болады (...AAAAБВВВAAA...)

3) $K_0 \geq K_1 \geq K_2 \sim$ баяулататын көрші топ әсері. Бұл жағдайда кинетикалық қисық төмендегі суреттегідей болады:



21-сурет. Жылдамдықты баяулататын реакцияның кинетикалық қисығы

Көрші топтың процесс жылдамдығын баяулататын реакциялары ретінде полиметакриламидтің сілтілік гидролизін және полиэтиленнің хлорлауын келтіруге болады.

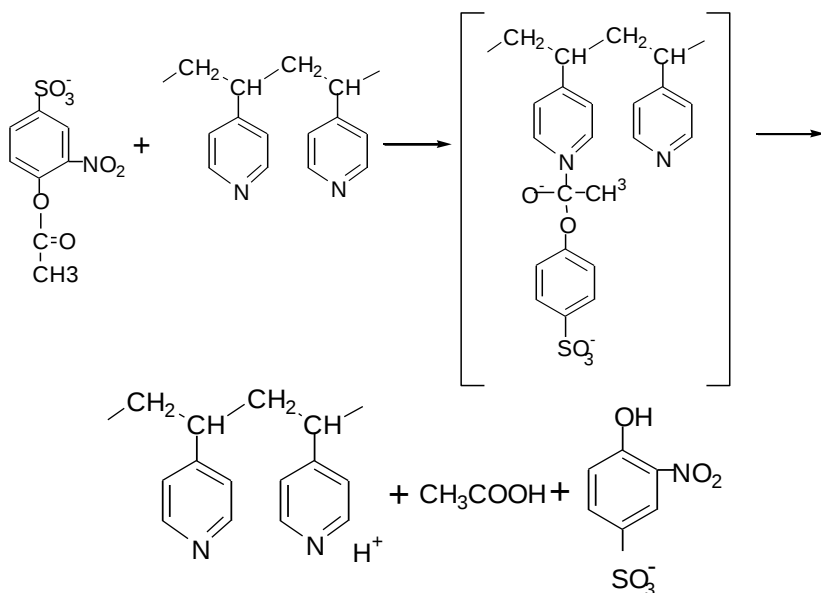


Мұндай жағдайда түзілген сополимердегі буындар қатаң түрде бірінен соң бірі орналасады, яғни композициялық әртектіліктің дәрежесі бірінші жағдайға қарағанда төмендеу болады.

5. Электростатикалық әсер

Макромолекулалардың функционалды топтарының реакцияға түсу қабілеттілігіне зарядталған макромолекуламен әрекеттесетін молекулалар арасындағы байланыс та әсер етеді. Егер әрекеттесетін екі бөлшектің зарядтары әртүрлі болса, жылдамдық жоғарылайды.

Зарядтардың реакцияға түсу қабілеттілікке әсерін полимерлі реагент поли-4-пиколиннің қатысуымен жүретін 3-нитро-4-ацетоксибензол-сульфоқышқылының гидролиз реакциясын талдап көрсетуге болады.



Бұл реакцияда катализатор ретінде иондалмаған пиридин сақинасы түседі, бірақ процестің жүруіне теріс зарядталған субстраттың поликатионға ығысуы әсер етеді. Ал 4-пиколиннің қатысуымен жүргенде мұндай әсердің жоқтығынан реакция жылдамдығы төмен болады.

6. Конформациялық және молекуладан үлкен құрылымның әсері

Полимерлердің химиялық реакцияларының жылдамдығына және тереңдігіне макромолекулалардың ерітіндідегі конформациясы мен олардың молекуладан үлкен құрылымының әсері де мол. Бұл әсерлер бір-бірімен, яғни молекуладан үлкен құрылымды белгілейтін макромолекуланың конформациясымен тығыз байланыста болады. Макромолекуланың конформациясы өзгерген жағдайда тізбек бойымен орналасқан реакцияға түсе алатын топтар бір-бірінен қашықтау орналасуы мүмкін. Глобулалы түр-

ден жазылған түрге ауысуы да топтардың сырттан келген реагентке жақындауын туғызады. Полимерлердің химиялық түрленуі топтардың реагенттермен соғылысуына байланысты, ал процестің жылдамдығы реагенттің функционалды топқа диффузиясымен белгіленеді.

Тіпті, жақсы еритін полимерлер ерітіндіде ассоциаттар түрінде болатыны белгілі. Төменгі молекулалы қосылыстар да ассоциаттар құра алады. Тек полимерлердің ассоциаттарының өмір сүру уақыты төменгі молекулалы ассоциаттарға қарағанда бір шама жоғары. Сондықтан төменгі молекулалы реагенттің полимердің функционалды топтарына диффузия жылдамдығы төмен болады. Мысалы, целлюлозаның функционалды топтары бойынша жүргізілетін реакциялар кезінде целлюлозаны алдымен «активтендіру» қажет. Целлюлозаны сумен өңдегенде ол ісінеді, сөйтіп, гидроксил топтары бойынша ацетилдеу реакциясын терең дәрежеде жүргізуге болады. Ерітіндіде молекуладан үлкен құрылымның түзілуі реакция нәтижесінде алынған заттың композициялық әрекеттілігін туғызады.

Айта кететін бір жағдай жоғарыда аталған «полимерлі әсерлер» ешқашан жеке түрде кездеспейді. Әдетте, макромолекулалардың химиялық реакциялары кезінде бірнеше әсер қатар жүреді, сонымен қатар олар бір-біріне де әсер етеді. Сондықтан макромолекулалардың реакциялары өте күрделі жүретін процестер.

6.2. Полимерлену дәрежесі өзгермейтін реакциялар

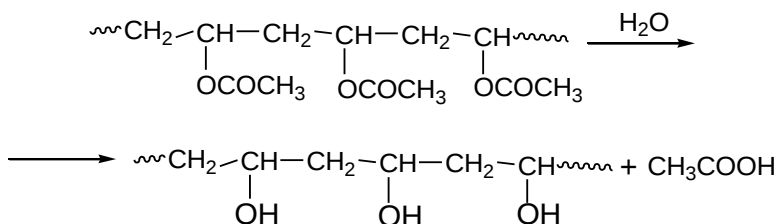
Полимерлену дәрежесі өзгермейтін реакцияларға полимераналогты және ішкі молекулалық реакциялар жатады.

6.2.1. Полимераналогты түрлендіру

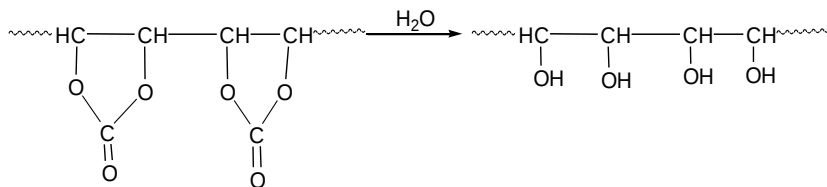
Полимераналогты түрлендіру деп макромолекуланың негізгі тізбегінің байланысын үзбейтін полимерлердің функционалды

топтарының төменгі молекулалы қосылыстармен әрекеттесу реакцияларын атайды. Полимераналогты түрлендіру реакциясынан алынған қосылыстың негізгі тізбегінің құрылымы алғашқы полимердің құрылымына ұқсас болады, сондықтан бұл реакциялар полимераналогты деп аталады (аналог – ұқсас).

Бұл реакцияларды қолданудың негізгі екі жолын атауға болады: біріншіден, осы реакцияны пайдаланып мономері белгісіз немесе мономерлері полимерлеу реакциясына түсе алмайтын полимерлерді алу. Мысалы, поливинилацетаттан поливинилспиртін алу:



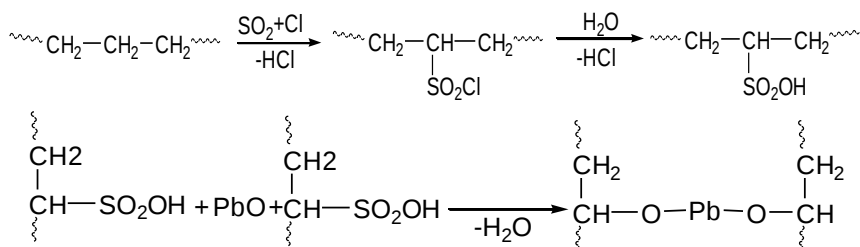
және поливинилкарбонатты гидролиздеу арқылы полигидроксиметиленді алу



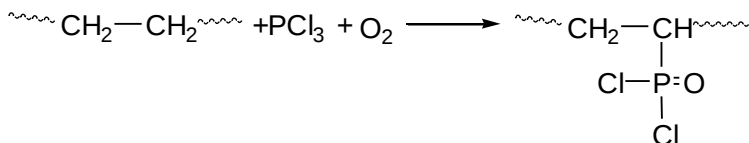
Алынған полимерлерге сәйкес келетін мономерлер – винил спирті мен винилгликоль жоқ. Сондықтан өнеркәсіптің көптеген салаларында қолданылатын бұл полимерлер тек полимераналогты түрлендіру әдісімен алынады. Полигидроксиметилен синтетикалық талшықтардың гидрофильдігін жоғарылату үшін (яғни бояуға қабілеттілігін жоғарылату) қосылады. Ал поливинил спирті – синтетикалық талшықтар, синтетикалық қағаз, су-

дағы ерітіндісі медицинада қан алмастырғыш – плазма ретінде қолданылады.

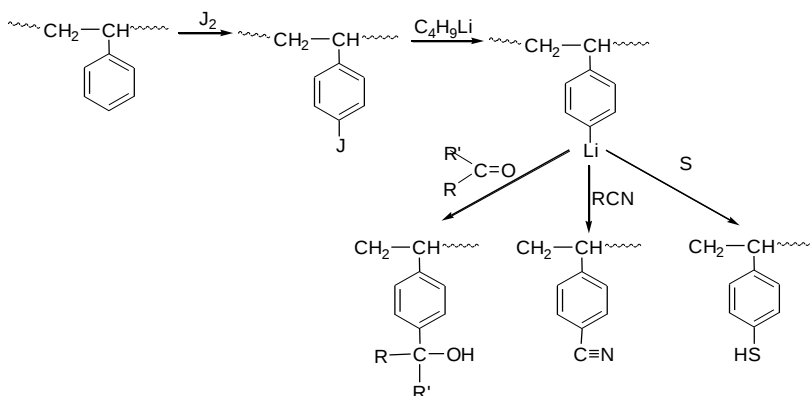
Полимераналогты реакциялардың қолдануының екінші жолы – полимерлерді химиялық модификациялау. Полимерлерді модификациялау деп полимерлердің физика-химиялық және физика-механикалық қасиеттерін алдын ала болжап өзгерту процесін атайды. Мысалы, целлюлозаның әртүрлі туындыларын алу (ацетилцеллюлоза, нитроцеллюлоза, карбоксицеллюлоза және т.б.). Өнеркәсіпте жүргізілетін полиэтиленді хлорлау процесін атауға болады. Полиэтиленнің шынылану температурасы – -70°C , яғни осы температурада ол каучук сияқты болу керек. Бірақ полиэтиленнің бөлме температурасында кристалдану қабілеттілігі жоғары, сондықтан ол кристалды пластик ретінде болады. Полиэтилен тізбегіне хлор атомдарын енгізген кезде реттілігі бұзылып, полимер кристалдану қабілеттілігінен айырылады. Сондықтан 30-40%-ға хлорланған полиэтиленді каучук ретінде қолдануға болады, ал хлорлану дәрежесін одан әрі жоғарылатқанда полимердің қатандығы артып, шынылану температурасы да көтеріледі. Егер полиэтиленді сульфохлорлауға түсірсе, алынған полимер шытынамайтын болады, майларда ісінбейді. Сонымен қатар тізбекті – SO_2Cl тобының болуы модификацияның басқа түрлерін жүргізуге жол ашады. Мысалы:



Реакция нәтижесінде алынған тігілген құрылымды полимер температураның әсеріне төзімді келеді. Фосфорхлорланған полиэтилен әрі химиялық белсенді, әрі отқа төзімді болады:



Химиялық реакциялардың нәтижесінде нейтралды полимерлерге белсенділігі жоғары топтар не элементтер енгізіп көптеген функционалды топтары бар полимерлер алуға болады. Мысалы, полистиролдың құрамына металл енгізу арқылы модификациялар жүргізуге болады:



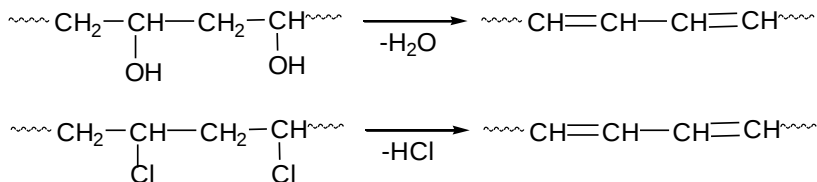
Сонымен, кең таралған полиэтилен және полистирол сияқты полимерлерден химиялық модификациялау (түрлендіру) арқылы жаңа физика-механикалық қасиеттері бар көптеген полимерлер алуға болады.

Полимераналогты реакциялардың кинетикасы мен механизмі қарастырған жағдайда жоғарыда келтірілген макромолекулалық әсерлердің кейбіреулері байқалатынын еске салу қажет. Мысалы, полиэтиленді хлорлау реакциясының жылдамдығының төмендеуі көрші топ әсерімен және молекулалардан үлкен құрылымының әсерімен жүреді. Поливинилацетаттың гидролизі – конформациялық және электростатикалық әсерлердің қатысуымен жүретін реакция.

6.2.2. Ішкі молекулалық реакциялар

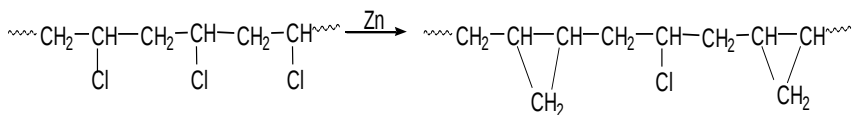
Ішкі молекулалық реакцияларда бір макромолекуланың атомдары немесе функционалды топтары өзара әрекеттеседі. Ішкі молекулалық реакцияларды үш топқа бөлуге болады:

1. Төменгі молекулалы қосылыс бөліп шығаратын және қанықпаған байланыстар түзетін реакциялар. Мысалы, поливинилспиртін дегидрлеу және поливинилхлоридті дегидрохлорлау кезінде су және гидрохлорид бөлініп шығады:

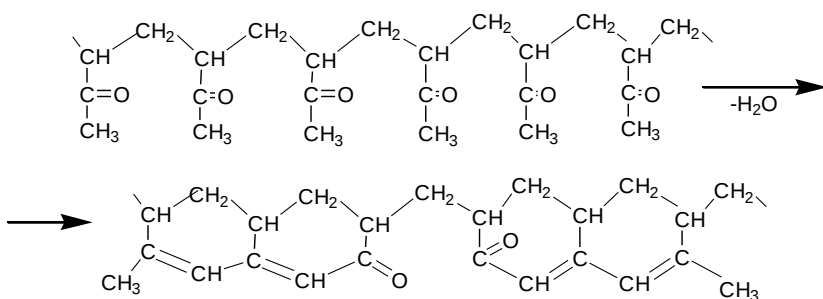


Түзілген поливинилен деп аталатын полимер тізбегінде қосарланған қос байланыстар пайда болады. Осындай түрлендірудің нәтижесінде температураға төзімді, жартылай өткізгіштік және магнитті қасиеттері бар полимер алынады.

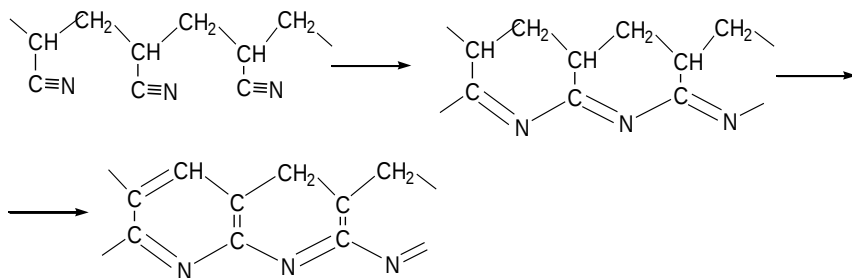
2. Сақина түзетін реакциялар. Бұл реакциялар төменгі молекулалы қосылыстың қатысуымен және қатысуынсыз жүруі мүмкін. Мысалы, поливинилхлоридті мырыштың қатысуымен қыздырғанда:



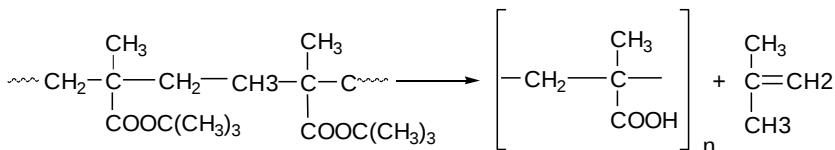
Полиметилвинилкетонның альдолді конденсациясын төменгі молекулалы қосылыстың қатысуынсыз жүретін реакцияға мысал ретінде келтіруге болады:



Полиакрилонитрилді нуклеофильді реагенттің қатысуында ұзақ уақыт қыздырса, «қара орлон» атты, түсі қара, өте жоғары температураға (800 °С) төзімді және жартылай өткізгіш қасиеті бар полимер алынады:



3. Қос байланысты түзбей төменгі молекулалы қосылысты бөліп шығару реакциялары. Мұндай реакцияларға тармақталған көлемді орынбасарлары бар полимерлер түсе алады:



Ішкі молекулалық реакциялар да жоғарыда аталған әсерлерге тәуелді келеді. Сонымен бірге бұл реакциялардың кинетикасы-

ның ерекшеліктері болады. Мысалы, қосарланған қос байланыс түзілетін реакциялар автокаталиттік механизм бойынша өтеді, сондықтан бұл реакциялар соңына дейін жүреді. Ал функционалды топтардың әрекеттесуінен болатын реакциялар ешқашан соңына дейін жүрмейді. Өйткені олар екі жағынан жабылып қалған, сондықтан реакцияға түсе алмайтын функционалды топтары қалып қояды.

6.3. Полимерлену дәрежесін жоғарылататын реакциялар

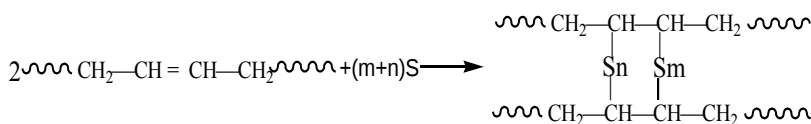
6.3.1. Молекулааралық реакциялар

Макромолекулалық реакциялар деп екі немесе одан да көп макромолекулалардың өзара немесе төменгі молекулалы қосылыстың қатысуымен жүретін реакцияларды атайды.

Полимерлі қосылыстардың бір ерекшелігі олардың кейбір қасиеттерінің, әсіресе ерігіштік және тұтқырлықтарының, макромолекулалар арасындағы әрекеттесуге сезімтал болуы. Шынында да, екі макромолекула арасында бір ғана байланыс түзілсе, үш өлшемді құрылым пайда болады. Эластомерлердің (каучуктардың) макромолекулаларының арасында көлденең байланыстарды түзу процесі *вулкандану* деп аталады.

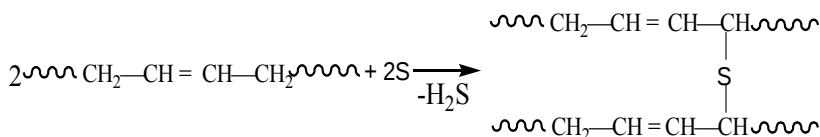
Вулкандану процесі күкіртті, күкіртсіз және сәуленің әсерінен вулкандану деп бөлінеді.

Күкіртті вулкандану тізбегінде қос байланыстары бар полимерлерді күкіртпен қосып 130-160°C қыздыру арқылы түзіледі. Бұл реакциялар төмендегі сызбанұсқасына сәйкес жүреді:

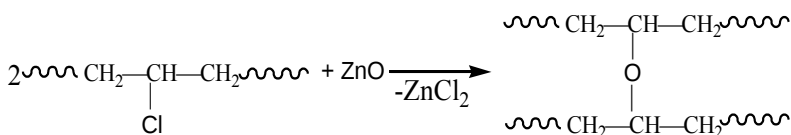


$$m=1-8; n=0-8.$$

Сонымен қатар күкірт қос байланыстың α -жағдайында орналасқан қозғалғыш сутек атомымен әрекеттесуі мүмкін. Онда тігілген полимердің құрамында қос байланыстар сақталып қалады:

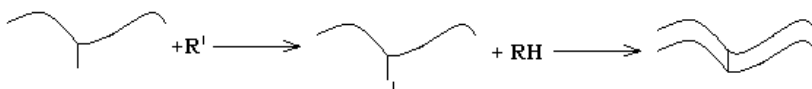


Күкіртсіз вулкандау құрамында қос байланысы жоқ каучуктер үшін жүргізіледі. Мысалы, хлорланған полиэтилен негізіндегі каучуктарды вулкандау металл тотықтарымен жүргізіледі:

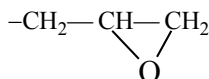


Макромолекулалар оттегі атомы арқылы тігіледі.

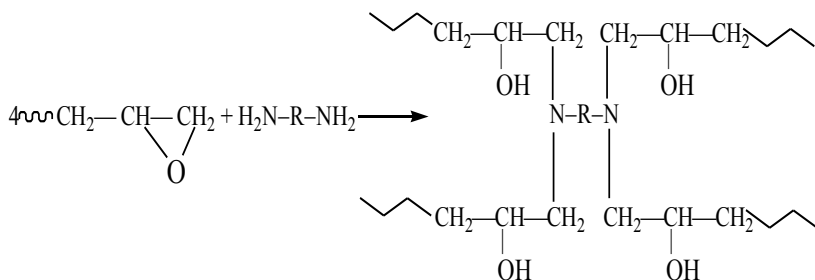
Вулкандаудың үшінші түрі *сәуленің* әсерінен жүреді. Бұл реакцияның механизмі сәуленің әсерінен макромолекуланың тізбегінен қозғалғыш сутек атомының үзілуі, соның салдарынан тізбек бойында еркін радикалдар түзіліп, олардың рекомбинациясының нәтижесінде тігілген полимерлер пайда болады:



Макромолекулааралық реакцияларға эпексид шайырының катаю процесі де жатады. Эпексид шайырының макромолекуласының соңғы тобында эпексидті топ болады:

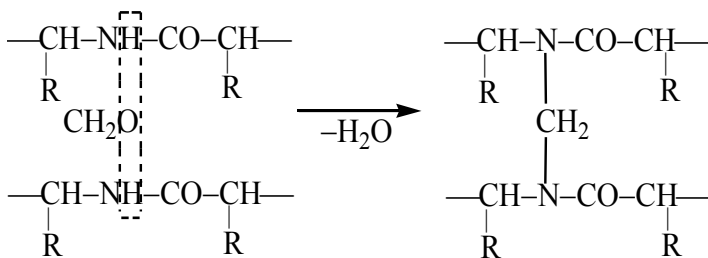


Осындай топтары бар төрт макромолекула қозғалғыш атомдары бар диаминдермен әрекеттесіп, кеңістік құрылымы бар полимер түзеді:



Осы әдіспен алынған полимерлердің механикалық беріктілігі жоғары, желімдегіш қасиеттері болады. Бұл жағдайда реакция нәтижесінде ешқандай қосалқы зат бөлінбейді.

Молекулааралық реакцияға мысал ретінде белоктарды формальдегидпен өңдеу процесін келтіруге болады:



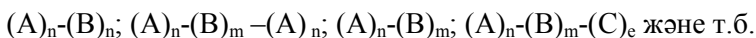
Реакция нәтижесінде алынған заттың белоктармен салыстырғанда ерігіштігі өте төмен келеді.

Полимерлердің физика-механикалық қасиетін өзгерту үшін аздаған төменгі молекулалы реагентпен әрекеттесу жеткілікті, себебі макромолекулалар арасында тек қана бір көлденең байланыстың түзілуі тігілген құрылымды полимер бере алады.

6.3.2. Блок және жалғанған сополимерлеу

Блок- және жалғанған сополимерлерді алу – полимерлердің химиялық модификациялау әдістерінің ең кең қолданылатын әдістерінің бірі. Әртүрлі мономер буындары бірінен соң бірі немесе кездейсоқ орналасқан статистикалық сополимерлермен салыстырғанда, блок- және жалғанған сополимерлердің макромолекулалары химиялық байланыс арқылы қосылған құрамы және құрылымдары өзге бөлшектерден тұрады.

Егер осы бөлшектер тізбектің бойымен қосылса, блок сополимер деп аталады. Блок сополимерлердің құрамын келесі түрде бейнелеуге болады:



мұнда A,B,C – мономер буындары;

n, m, e – блоктағы буындар саны.

Блоктың компоненттері тек гомополимерлерден емес, сонымен қатар сополимерлерден тұруы мүмкін:

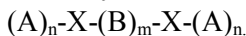


гомополимер (A)

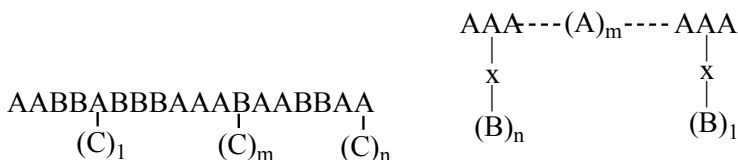
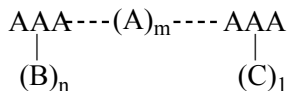
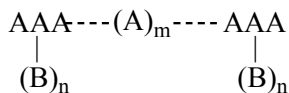


сополимер A және B

Блоктар өзара тікелей байланыс арқылы және төменгі молекулалы тігуші агент X арқылы байланысуы мүмкін:



Бір мономерден және әртүрлі құрылымды блоктардан тұратын полимерлер (мысалы, изо- және синдиотактикалық конфигурациялар) *стереоблок-сополимерлер* деп аталады. Жалғанған (немесе тігілген) сополимерлер деп негізгі және қосалқы тізбектерден тұратын тармақталған жоғары молекулалық қосылыстарды атайды:



Блок- және жалғанған сополимерлердің қасиеттері оны құрап тұрған гомополимерлі және сополимерлі блоктардың қасиеттеріне сәйкес келеді. Бір полимерді екінші компоненттің «полимерлі» қасиеттерімен модификациялау осыған байланысты. Ал статистикалық сополимерлер оларды құрап тұрған компоненттердің жеке-жеке гомополимерлерінің қасиеттерінен өзгеше болады. Блок- және жалғанған сополимерлердің статистикалық сополимерлерден өзгешелігі осыған байланысты. Мысалы, политетрафторэтилен $(-\text{CF}_2-\text{CF}_2-)_n$ тізбегіне виницетатты жалғағанда политетрафторэтиленнің бетінде пайда болған поливинилацетатты қабыршықтың нәтижесінде алғашқы полимер – политетрафторэтилен өзінің жоғары балку температурасын сақтай отырып, адгезиялық қасиетке ие болады (яғни боялғыш). Бір-бірінен айрықша қасиеттері бар компоненттерден тұратын блок- және жалғанған сополимерлер құрамындағы блоктардың (полимерлердің) қоспасы сияқты болып көрінеді. Бірақ блоктардың арасында химиялық байланыс бар екенін естен шығармау қажет. Мұндай байланыстардың болуы бұл жүйелерге кинетикалық тұрақтылық береді және компоненттердің бір-бірінен бөлініп жіктелуіне жол бермейді.

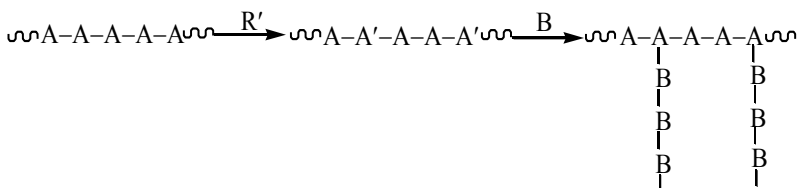
Блок- және жалғанған сополимерлеу процесін қолдана отырып, бір макромолекула бойына, мысалы, табиғи-синтетикалық, карбо- және гетеротізбектер, иілгіш және қатан, гидрофобты-гидрофильді, ретті және ретсіз орналасқан және тағы да басқа

полимерлер мен сополимерлер сияқты әртүрлі қасиеттері бар тізбектер жинауға болады.

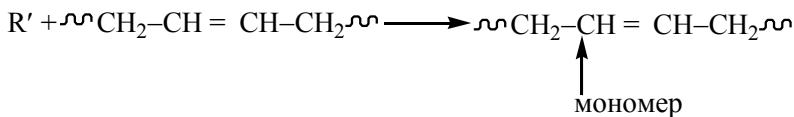
6.3.3. Блок және жалғанған сополимерлерді алу әдістері

Блок және жалғанған сополимерлерді алу әдістерін екі топқа бөлуге болады. Оның бірі – полимерлердің (макромолекулалы инициатордың) мономермен әрекеттесуі, екіншісі – екі немесе одан да көп полимерлердің өзара әрекеттесуі. Бұл тарауда бірінші әдіс қарастырылады.

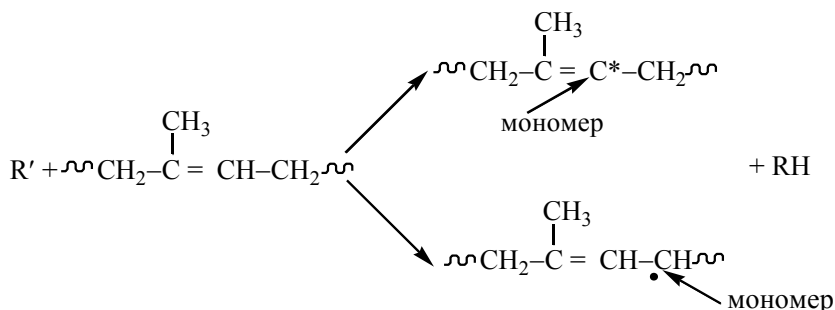
Макромолекулалық инициатордың мономермен әрекеттесу әдісі негізінде полимерлі компонентті тізбегінің соңында немесе ортасында белсенді тобы бар инициатор ретінде қолдану жатыр. Белсенді топ ретінде функционалды топтар және әртүрлі топшалар (асқын тотық, гидроасқын тотық) жатады. Бұл белсенді топтар сәйкес жағдайда полимерлеу процесінің инициаторы рөлін атқара алады. Мысалы, өнеркәсіпте жалғанған сополимерлер алудың ең көп тараған әдісі $(A)_n$ полимерінің қатысуында В мономерінің радикалды полимерлеуін жүргізу:



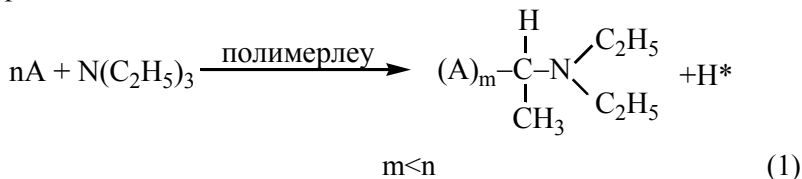
Бұл жағдайда полимер арқылы тізбектің берілу процесі жүреді, сондықтан $(A)_n$ полимерінің тізбегінде белсенді орталықтар пайда болады да, олар В мономерінің полимерленуін және жалғануын иницирлейді. Бұл әдісте, әсіресе қанықпаған байланыстары бар полимерлер қолданылады, яғни әртүрлі каучуктарға винил қатарының мономерлерін жалғастырады (метилметакрилат, стирол, акрилонитрил):



Егер полибутадиеннің орнына изопренді қолданғанда процесс өзгеше жүреді. Бұл жағдайда инициатор радикалы қос байланысқа «шабуыл» жасаумен қатар қозғалғыш α -метилен тобымен де әрекеттеседі, сонда екі түрлі макро радикал пайда болады:



Бұл әдіспен блок сополимерлер алу үшін тізбекті беруші агенттер қолданылады. Процесс екі сатыдан тұрады. Алдымен, (А) мономерінің белсенді тізбекті беруші агенттердің қатысуымен радикалды полимерленуін жүргізеді. Тізбекті беруші агенттері ретінде CBr_4 ; CCl_3Br ; CCl_4 ; $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ сияқты қосылыстар қолданылады:

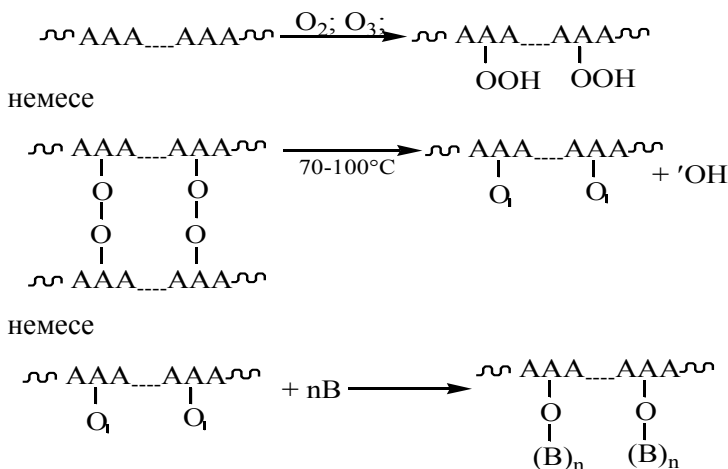


Екінші сатысында екінші мономерді (В) алынған макромолекула тізбектің беруші агентінің (1) қатысуымен полимерленіп, блок-сополимер (2) алынады:

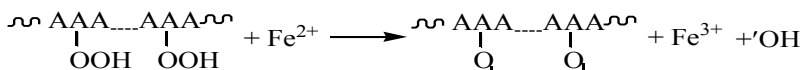


Құрамында асқын тотықты және гидроасқын тотықты топтары бар қосылыстардың белгілі жағдайларда оңай ыдырап радикалдар түзе алатыны және ол радикалдар полимерлеу процесін иницирлей алатыны белгілі. Егер осы аталған топтар макромолекуланың құрамында болса, олардың мономері бар жүйеде ыдырауы блок- және жалғанған сополимерлер түзілуіне әкеледі.

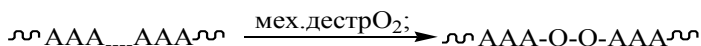
Жалғанған сополимерлер алу үшін синтетикалық және табиғи полимерлерді оттегі немесе озонмен немесе сәуленің әсерінен (γ-сәуле, электрондар, нейтрондар) тотықтыру арқылы асқын тотықты және гидроасқын тотықты топтарды енгізуге болады:



Асқын тотықты топтардың ыдырауын жоғары температурада жүргізгенде жүйеде ОН радикалдарының болуына байланысты (В) мономерінің гомополимерлері де түзіледі. Егер оттекті топтарды тотығу-тотықсыздану жүйесінің қатысуымен ыдыратса,



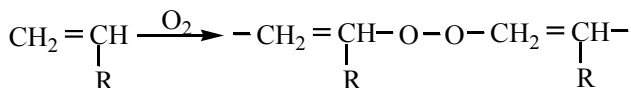
гомополимер түзіле алмайды, сондықтан тек жалғанған сополимер алынады. Асқын оттекті топтарды полимерге оттегінің қатысуымен жүретін механикалық деструкция процесі арқылы енгізуге болады:



немесе

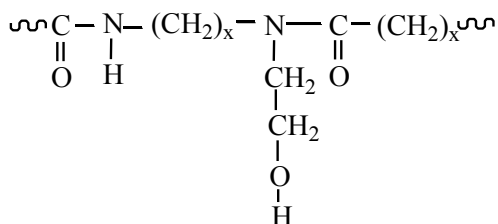


Асқын тотықты топтары бар полимерлерді алудың ең ыңғайлы әдісі – винилді мономерлерді (стирол, винилацетат, метилметакрилат, т.б.) сұйылтылған оттегінің қатысуымен массада полимерлеу. Бұл жағдайда – О-О- тобы негізгі тізбекке енеді.

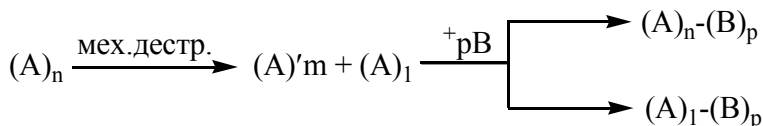


Осы әдіспен алынған блок сополимерлерінде гомополимер қоспасы болмайды.

Кейбір полимер тізбектерінің соңында немесе ортасында орналасқан қозғалғыш сутек атомы бар гидроксил, амин, тиол топтары бар полимерлердің сатылап жүретін механизм бойынша полимерлене алатынын пайдаланып блок және жалғанған сополимерлер, мысалы, этилен тотығы мен полиамидтердің, поливинилспиртінің, целлюлозаның сополимерлерін алуға болады:



Блок сополимерленудің макромолекулалық инициаторы ретінде полимер – мономер жүйесінің механикалық деструкциясы кезінде түзілетін полимерлі радикалдар да болуы мүмкін.



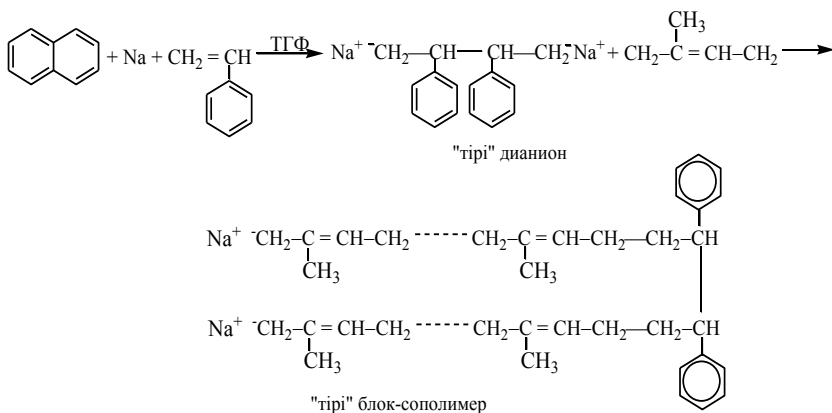
Блок сополимерлер алу үшін винил қосылыстарын фото-химиялық иницирлеу әдісі қолданылады. Өсіп келе жатқан полимерлі радикалды «өз» мономерінен алып, екінші мономері бар ыдысқа құйып, блок-сополимерлеу жүргізіледі. Мысалы, бір мономер капиллярдан өткен кезде УК-сәулелендіріледі де, екінші мономер құйылған ыдысқа өткізіледі. Егер иницирлеу кезінен бастап, екінші мономерге құйылған кезге дейінгі өту уақыты макро радикалдың өмір сүру уақытынан аз болса, блок сополимер түзіледі. Жалғанған сополимерлер алу үшін инертті атмосферада сұйық немесе газды мономерлерді γ -сәулелендіру әдісі қазіргі кезде кеңінен қолданылады. Жалғанған тізбектер саны сәуленің дозасына, ал жалғанған тізбектердің полимерлену дәрежесі сәуленің қарқындылығына (интенсивтілігіне) тәуелді болады. Бұл әдістің кемшілігі – сәулелендірген мономердің гомополимерленуі. Бұл кемшіліктен арылу үшін қатты полимерлі затты полимерленетін мономер ортасында сәулелендіру қажет. Онда белсенді орталықтар тек қатты полимер бетінде түзіледі де, гомополимерлену процесі жүрмейді. Осы әдіс арқылы тал-

шықтар мен қабыршықтар бетін химиялық модификациялайды, мысалы, полиолефиндердің, полиамидтердің бетіне суда еритін полимерді жалғап (полиэтиленоксид, ПАҚ, ПВП) гидрофильдігін жоғарылатады.

Берілген құрамы және құрылымы бар блок- және жалғанған сополимерлер алудың ең ыңғайлы жолы анионды, катионды және координациялық полимерлеу.

Анионды полимерлеу кезінде «тірі» тізбектің пайда болуы және өсіп келе жатқан макроионның өмір сүру уақытының ұзақ болуы жүйеге әртүрлі мономерлерді бірінен соң бірін енгізіп, блок- сополимерлер алуға және олардың ұзындығын, санын, блоктардың орналасуын реттеуге жол ашты. «Тірі» тізбек алу үшін катализатор ретінде сілтілік металдардың алкил және арил туындылары (әсіресе көмірсутектерінде және эфирлерде еритін), мысалы, бутиллитий, бензиллитий, фенилизопропилкалий, натрий-нафталин және басқалар қолданылады.

Стирол-изопрен блок-сополимерінің стиролдың дианионы арқылы алу реакциясы:



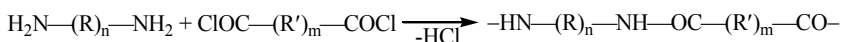
Әрі қарай блок сополимерлеуді жалғастыруға (басқа мономер қосу арқылы) немесе протондонорлы (CH_3OH) қосылыс енгізіп дезактивтендіруге болады. Белгілі бір конфигурациялы буын-

дардан тұратын блок-сополимерлер алудың тағы бір жолы – реакцияны Циглер-Натта катализаторларының ($\text{TiCl}_3 + \text{AlR}_3$; $\text{TiCl}_4 + \text{LiAlR}_4$; $\text{VOCl}_3 + \text{AlR}_2\text{Cl}$) қатысуымен жүргізу. Полимерлеуді бұл әдіспен жүргізгенде өмір сүру уақыты бірнеше тәулікке созылатын макрорадикалдар түзіледі. Осы әдісті қолданып, α -олефиндерден (этилен-пропилен, этилен-бутилен және басқалар) сополимерлер алынады. Ионды және координациялы-ионды процестер жалғанған сополимерлер алуға өте сирек қолданылады, себебі полимер тізбегіндегі активті орталық туғызу және олардың орналасуын реттеу қиын. Мұндай активті орталықтарды полимераналогты реакциялар арқылы туғызған жөн.

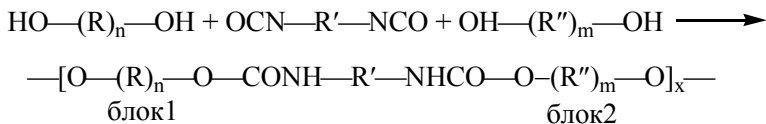
6.3.4. Полимерлердің немесе макрорадикалдардың бір-бірімен әрекеттесуі

Блок- және жалғанған сополимерлерді бұл әдіспен алудың негізінде тізбектің ортасында және (немесе) соңында орналасқан функционалды топтар бар макрорадикалдардың бір-бірімен конденсациялық және рекомбинация әдістері бойынша әрекеттесу жатады.

Конденсациялық әдіс бойынша екі немесе одан да көп тізбектерінің соңындағы функционалды топтары бар ($-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$ сияқты) полимерлі блоктардың конденсациялық әрекеттесуі нәтижесінде блок-сополимерлер алынады. Бұл реакциялар тізбек аралық әрекеттесу деп аталады. Егер функционалды топтар тізбектің соңында орналасса, түзілген блок-сополимерлер $(\text{A})_n$ - $(\text{B})_m$ құрылымды болады, ал екі функционалды тобы бар макромолекулалардың әрекеттесуі төмендегідей жүреді:

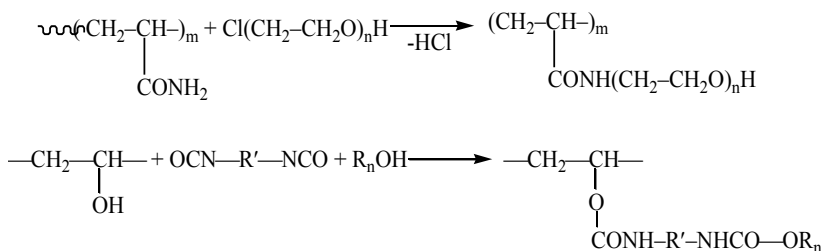


Блоктардың бір-бірімен әрекеттесуі төменгі молекулалы би-функционалды реагенттердің қатысуымен жүруі мүмкін (диизоцианаттар, диаминдер, дихлорангидридтер):



мұндағы x – полимерлену дәрежесі.

Ал жалғанған сополимерлер алу үшін бір полимерлі компонентте функционалды топ тізбектің соңында емес ортасында негізгі тізбектің элементіне жалғанып орналасуы қажет:



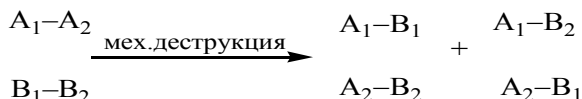
Блок- және жалғанған сополимерлерді поликонденсациялық әдіспен алудың артықшылығы, дайын және сипатталған полимерлерді қолдануға болады. Кемшілігі процестің жылдамдығының, қосалқы реакциялардың жүруі және де сополимердің шығымының төмен болуында.

Бұл кемшіліктердің кейбіреуінен реакцияны фазааралық поликонденсация жүргізу арқылы арыла аламыз. Фазааралық поликонденсацияны жүнді модификациялауға қолданады. Мысалы, жүн уызының бетіндегі $-\text{OH}$ және $-\text{NH}$ топтарын пайдаланып, полиамидтердің, полиуретандардың, полиэфирлердің және поликарбонаттардың жалғанған сополимерлерін алуға болады.

6.3.5. Макрорадикалдардың рекомбинациясы

Полимерлерге механикалық күш түскен кезде (пластификациялау, ультрадыбыс, электрогидравликалық соғу, полимер ерітіндісін мұздату және жылыту) макромолекулалардың тізбегінің

бұзылу (деструкция) процесі байқалады. Сондықтан полимерлер қоспасын механика-химиялық өндегенде әртүрлі макромолекулалар үзінділерінің рекомбинациясы нәтижесінде блок-сополимерлер алынады:



Бірақ алғашқы полимерлердің макромолекулаларының бұзылуымен қатар жаңа түзілген полимерлердің макромолекулаларының да бұзылуы және рекомбинация процесімен бірге диспропорция процесі де жүреді. Сондықтан механо-крекинг кезінде блок-, жалғанған, тармақталған, тігілген гомо- және сополимерлер түзіледі.

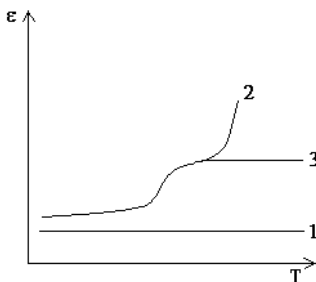
6.3.6. Блок және жалғанған сополимерлердің қасиеттері мен қолданылуы

Жоғарыда қарастырылған әдістерді қолданып сан алуан түрлі құрамы және құрылымы бар блок- және жалғанған сополимерлер алуға болады. Бірақ, көбінесе, қажетті сополимерлермен қатар гомополимерлер де түзіледі, сонымен қатар кейбір кезде тармақталған, тігілген гомополимерлер де түзілуі мүмкін. Сондықтан блок- және жалғанған сополимерлерді таза түрінде бөліп алу және идентификациялау қиынға түседі. Ал сополимерлердің химиялық құрамын, блоктар санын, ұзындығын және қосылу ретін білу олардың физика-химиялық қасиеттерін жобалап және реттеп отыруда маңызы өте зор.

Блок- және жалғанған сополимерлердің физика-механикалық қасиеттерін белгілейтін негізгі ерекшелігі – мұндай жүйелердің микробетке бөліну қасиеті. Бұл микроауданға (бетке) химиялық табиғаттары бірдей блоктар (тізбектер) жиналады. Әртүрлі макромолекулалардың толығымен жікке бөлініп, жеке фаза құруы-

на олардың арасында химиялық байланыстың болуы бөгет жасайды. Осы жағдай блок- және жалғанған сополимерлердің негізгі пайдалы қасиеттерін және оларды статистикалық сополимерлерден өзгешелігін белгілейді.

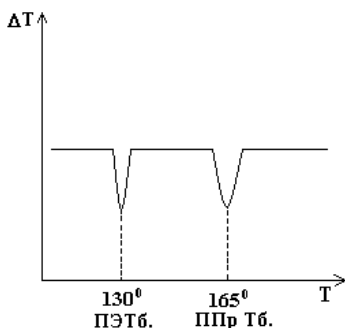
Блок- және жалғанған сополимерлерді құрап тұрған полимерлі компоненттер бір-бірімен сыйымды болған жағдайда, мұндай жүйелер қасиеттерінің компоненттердің физикалық қоспасынан айырмашылығы болмайды. Мысалы, мұндай сополимерлерде компоненттер санына байланысты бірнеше шынылану температурасы болады, ал аққыштық температурасы ішіндегі ең жоғары аққыштық температурасы бар компоненттің аққыштық температурасымен белгіленеді. Сөйтіп, жоғары эластикалық күйдің аралығын ұлғайтуға болады. Мысалы, бутадиен-стирол блок сополимерінде екі шынылану температурасы бар – 0° және $+100^{\circ}\text{C}$. Сондықтан жалғанған сополимерлеу процесі кейбір табиғи полимерлердің (мысалы, целлюлоза немесе крахмал) қайтымды деформациялық қасиет көрсететін аралығын ұлғайтуға қолданады. Мұндай табиғи полимерлерде жоғары эластикалық күй болмайды, себебі олардың шынылану температурасы химиялық ыдырау температурасынан жоғары жатады (22-сурет).



22-сурет. Крахмалдың (1), полистиролдың (2) және жалғанған стирол-крахмал сополимерінің (3) термомеханикалық қисықтары

Кристалдана алатын блоктардан тұратын сополимерлерде микроаудандардың болуы компоненттердің жеке кристалда-

нуына мүмкіндік береді. Мысалы, этилен-пропилен блок-сополимерінің термограммасында (23-сурет) екі балқу температура-сына сәйкес келетін дөң бар. Оның бірі этилен буындарынан тұрады, екіншісі пропилен буындарынан блоктарға сәйкес.



23-сурет. Этилен-пропилен кристалды блок-сополимерінің термограммасы

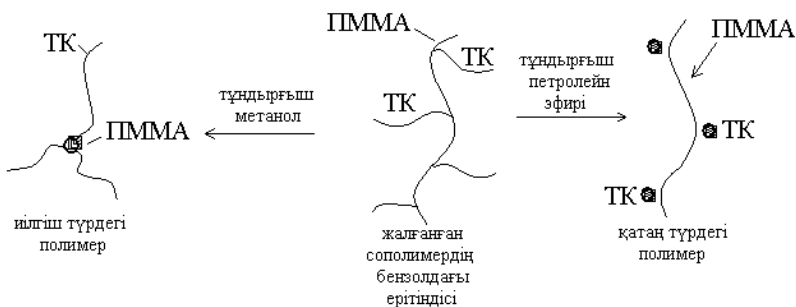
Сөйтіп, кристалды полимерлерге кристалдана алмайтын блоктарды енгізіп, кристалдану жылдамдығын, дәрежесін төмендетуге және керісінше, иілгіш тізбекті полимерлерді қатаң тізбекті ретті полимерлерге енгізіп, олардың иілгіштігін жоғарылатып, кристалдану қабілеттілігін төмендетуге болады.

Блок және жалғанған сополимерлердің макромолекуласында иілгіш және қатаң полимерлер тізбектері химиялық байланыс арқылы қосылуы каучуктардың эластикалық қасиеттерін де сақтап, сонымен қатар беріктілік қасиетін жоғарылатады.

Мұндай модификация вулкандау эффектісіне ұқсас. Бірақ вулкандалған эластомерлерден айырмашылығы мұндай эластомерлерді балқу температурасынан жоғары температурада балқытып, жаңа формаға айналдыруға болады.

Блок- және жалғанған сополимерлердің ерігіштігі құрап тұрған компоненттердің ерігіштігімен белгіленеді. Әдетте, олардың ерігіштігі гомополимерлердің ерігіштігінен төмен келеді. Сонда да сәйкес еріткіштерді тандап отырып, блок және жалғанған сополимерлерден шын ерітінді алуға болады. Әдетте, бір компо-

нент үшін жақсы еріткіш, екінші компонент үшін тұндырғыш рөлін атқарады. Осы қасиетті қолданып полимерлі тізбектің конформациясын өзгертіп, еріткіштерді буландырып, бір сополимерден әртүрлі қасиеті бар заттар алуға болады. Мысалы, табиғи каучук және полиметилметакрилаттан алынған жалғанған сополимерден әртүрлі еріткіштерді пайдаланып, қатаң пластик (ТК тізбектері шумақталған, ал жалғанған полиметилметакрилат тізбектері жазылған) немесе каучукке ұқсас эластик (ТК тізбектері жазылған, ал ПММА-глобулаланған конформацияда) түрде алуға болады (24-сурет).



24-сурет. ТК-ПММА жалғанған сополимерінің құрылымы

Гидрофобты полимерлердің құрамына гидрофильді блоктарды енгізу, олардан бояғыштарға сезімтал талшықты полимер алуға мүмкіншілік туғызады.

Жалғанған сополимерлеу полимерлердің беткі қасиеттерін модификациялауда қолданылады. Бұл жағдайда полимердің серпімділігі, қатаңдылығы, термо төзімділігі, химиялық беріктілігі, микроорганизмдер әрекетіне қарсылығы жоғары және басқа қасиеттері бар полимерлік материалдар алынады. Қорыта айтқанда, блок- және жалғанған сополимерлеу әдісімен полимерлерді модификациялау – полимерлі материалдардың физикалық-механикалық және химиялық қасиеттерін өзгерту үшін кеңінен қолданылатын әдістердің бірі.

6.4. Полимерлену дәрежесін төмендететін реакциялар

Полимерлі материалдарға өңдеу және пайдалану кезінде әртүрлі факторлар (жылу, сәуле, ауадағы оттегі, радиация, химиялық реагенттер, механикалық күш, микроорганизмдер) бірігіп әсер етеді. Осы әсерлердің нәтижесінде физикалық және химиялық процестер жүріп, алғашқы полимер бұзыла бастайды және олардың пайдалы физикалық-механикалық қасиеттері төмендейді. Полимерлердің эксплуатациялық сипаттамаларының төмендеуі макромолекуланың негізгі байланысының үзілуімен және молекулалық массаның төмендеуімен жүреді. Бұл процесс полимерлердің тозуы деп аталады. Сонымен, макромолекуланың негізгі тізбегінің байланыстарының үзілуімен, соның салдарынан полимердің полимерлену дәрежесінің төмендеуімен жүретін реакциялар деструкция (бұзылу) реакциялары деп аталады.

Полимерлі материалдардың деструкциясының механизмі мен кинетикасы модельді төменгі молекулалы қосылыстың бұзылу механизмі мен кинетикасына сәйкес келеді деп тұжырымдауға болады. Шынында да, мысалы, полиэтилен қыздырған кезде гександы қыздырғандағы сияқты бұзылады. Бірақ полиэтиленнің ыдырау температурасы гексанның сәйкес температурасынан 200°C төмен.

Көптеген полимерлі материалдардың термиялық деструкциясы сәйкес төменгі молекулалы қосылыстардың деструкциясынан өзгеше жүреді. Мысалы, карбон қышқылдарының этил эфирлерін 450°C қыздырғанда, этилен және сәйкес карбон қышқылына ыдырайды. Ал полиметакрилатты қыздырғанда 250°C шамасында тек қана мономерге дейін ыдырайды. Яғни модельді қосылыстың ыдырау температурасынан 200°C-ге төмен температурада ыдырайды.

Жоғары молекулалы қосылыстардың мұндай тәртібін түсіндіретін екі себеп бар. Біріншіден, полимерлі молекуланың құрылымында әртектілік болады, сондықтан онда күтпеген процестер жүруі мүмкін. Екіншіден, модельді төменгі қосылыстарға тән реакциялар полимерде тізбекті процестерге айналады. Сонымен

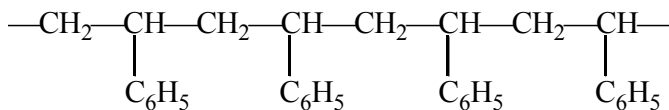
бірге төменгі молекулалы қосылыстың бір байланысының үзілуі жаңа химиялық қосылыс береді, ал полимер тізбегінде бір байланыстың үзілуі тек полимердің молекулалық массасын төмендетеді.

Осы аталған жағдайларды ескере отырып, полимерлер үшін деструкция реакциялары өзгеше орны бар реакциялар екенін айту қажет және жоғары молекулалы қосылыстар химиясында бұл реакциялар маңызды орын алатынын түжырымдаймыз:

1. Деструкция реакциясын табиғи полимерлерден құнды төменгі молекулалы заттар, мысалы, белоктардан аминқышқылдарын, крахмалдан амилоза және т.б. алу үшін қолданады.

2. Деструкция реакциясын пайдаланып қажет кезінде полимердің молекулалық массасын кемітуге болады. Сонда полимердің өңдеуі және қолдануы жеңілдейді. Мысалы, эфирцеллюлозadan бояулар мен эмаль алғанда бастапқы целлюлозаны деструкцияға ұшыратады. Өйтпеген жағдайда алынған бояулардың тұтқырлығы жоғары болады.

3. Әртүрлі деструкциялық процестердің нәтижесінде полимердің құрамы мен құрылымын анықтай аламыз. Мысалы, полиметилметакрилат пен полистиролды құрғақ айдағанда сәйкес мономерлер, табиғи каучуктан изопрен алынады. Деструкция реакциясының өнімдерін идентификациялау арқылы буындардың қосылу ретін анықтауға болады. Мысалы, полистиролға термиялық деструкция жүргізген кезде негізгі өнімдер ретінде стирол, 1,3-дифинилпропан, 1,3,5,-трифенилпентан, 1,3-дифенилбутен және т.б. бөлінеді. Осы айтылған заттарды талдап полистирол макромолекуласында буындар басы-соңы болып қосылғаны анықталған:



4. Химиялық байланыстардың үзілуін блок және жалғанған сополимерлерді алу үшін пайдаланады.

5. Деструкция процестерінің ғарыштық аппараттарда қолданылуы. Соңғы кездерде полимерлерді ғарыштық техниканың сыртын қаптау үшін қолданады. Оның себебі полимерлердің термодеструкция процесі – эндотермиялық процесс, сондықтан деструкция кезінде жылу энергиясы химиялық энергияға ауысуы жылу сіңіру арқылы жүреді. Сонымен бірге металдармен салыстырғанда полимерлер жылуды нашар өткізеді, сондықтан олар жылуды ғарыштық аппараттың ішіне өткізбейді және деструкция кезінде түзілген газды өнімдердің аппаратты жылудан қорғайтын қасиеті болады.

Жоғарыда аталған жағдайлардан басқа кезде деструкция процестері полимердің молекулалық массасын және физика-механикалық қасиеттерін төмендететін қажетсіз қосалқы процестер болып есептеледі. Сондықтан бұл процестердің механизмі мен негізгі заңдылықтарын зерттеу оларды реттеп отыруға көмектеседі.

Полимерлі тізбектің үзілуін туғызатын агенттің табиғатына қарай деструкция физикалық және химиялық болып бөлінеді.

6.5. Полимерлердің физикалық деструкциясы

Физикалық деструкция физикалық факторлардың әсерінен жүреді. Олар – жылу (термиялық деструкция), сәуле (фотохимиялық және радиациялық деструкция), полимерлерді пайдаланғанда және өндегенде макромолекулалардың механикалық күштің әсерінен бұзылуы (механикалық деструкция). Енді қысқаша осы деструкциялардың механизмін қарастырайық.

Термиялық деструкция. Бұл деструкция жылудың әсерінен макромолекуланың бір химиялық байланысын үзуге жеткілікті энергия шоғырланған кезде жүреді. Әрбір полимер белгілі бір температурада тез ыдырай бастайды. Көпшілік полимерлер үшін (термотөзімді полимерлерден басқа) ол температура 200-300°C аралығында. Әдетте макромолекуланың деструкциясы әлсіз байланыс арқылы жүреді. Полимердегі әлсіз байланыс үш түрлі болады:

1. Құрамында қос байланыс бар полимерде қос байланыспен $-CH_2 - CH = CH - CH_2 - \overset{X}{CH} - CH = CH - CH_2 -$ қосарланып орналасқан байланыстың үзілуі ықтимал, себебі түзілген аллил типті радикалдың тұрақтылығы жалғыз электронның қос байланыспен қосарлануы арқылы жоғарылайды.

4-кесте

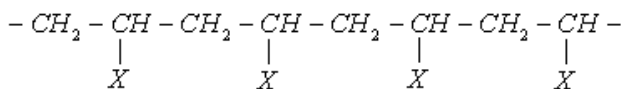
Әртүрлі көмірсутектерінің көміртек байланыстарының үзілу энергиясының шамалары

Көмірсутек	CH_3-CH_3	$CH_3-CH_2-CH_3$	$CH_3-CH=CH_2$	$CH_3-CH_2-CH=CH_2$
Е (ккал/моль)	83	82	90	60

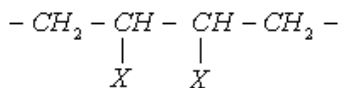
1. Полимер тізбегін құрап тұрған буындардан химиялық табиғаты ерекше соңғы топтар. Мысалы, полиметилметакрилатты радикалды полимерлегенде тізбектің үзілуі диспропорция арқылы жүрген жағдайда алынған полимердің термодеструкциясы анионды полимерлеу әдісімен алынған синдио- немесе изотактикалық полиметилметакрилаттың термодеструкциясынан $70^\circ C$ төмен температурада жүреді.

2. Полимер тізбегінің ретсіз құрылымы.

Полимер тізбегінің құрылымы өте күрделі болады, мысалы:



Бұл көрсетілген бейне идеалды жағдай. Егер өсіп келе жатқан макрорадикалдар рекомбинация әдісімен үзілсе, құрылым басы-басы байланыста болады:



Фотохимиялық деструкция макромолекуланың негізгі тізбегіндегі химиялық байланыс энергиясымен квант энергиясының шамалары салыстырмалы болған жағдайда жүреді.

Радикациялық деструкция кезінде полимерге γ -сәулесі, α және β -бөлшектері, нейтрондар әсер етеді. Аталған бөлшектердің барлығының энергиясы химиялық байланыстың энергиясынан жоғары болғандықтан, радиоактивті сәулелендіргенде қандай да болмасын полимер бұзыла бастайды. С-С және С-Н байланыстары үзілген кезде төменгі молекулалы қосылыстармен қатар макрорадикалдар деструкция процесін әрі қарай жүргізе алады.

Механикалық деструкция – полимерлерді механикалық өңдеген кезде туатын механикалық кернеудің нәтижесінде жүретін процесс. Полимерлі денені деформациялауға жұмсалатын жұмыс энергиясы оның құрамындағы барлық химиялық байланыстардың энергиясынан біршама аз. Сонда да денеге түсіп тұрған механикалық кернеудің әсерінен молекула бойымен күштің таралуы біртекті болмайды. Сондықтан релаксациялық процестің әрбір кезеңінде кейбір молекулалар үзіле бастайды. Макромолекуланың үзілуі температураға тәуелді болады.

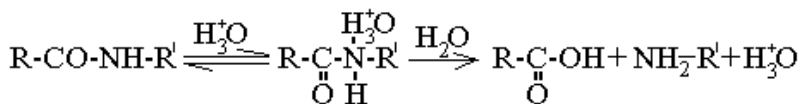
6.6. Полимерлердің химиялық деструкциясы

Полимерлердің химиялық деструкцияға бейімділігі оның макромолекуласының негізгі байланыстары мен функционалды топтарының табиғатымен белгіленеді.

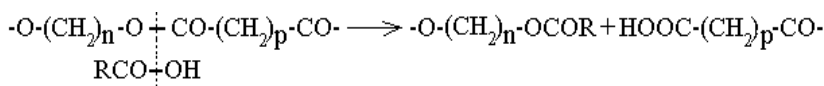
Химиялық деструкцияның негізгісі – гидролиз реакциясы. Карботізбекті полимерлер гидролизге төзімді болады, ал гетеротізбекті полимерлердің гидролиттік деструкцияға төзімділігі мына қатар бойынша жоғарылайды:

Полиацетальдар ($-\text{CH}-$), полиамидтер ($-\text{CO}-\text{NH}-$), күрделі ($-\text{COOC}-$) және жай ($-\text{COC}-$)
полиэфирлер. O

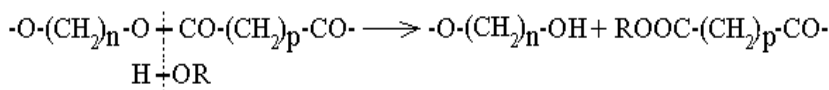
Әдетте гидролиттік деструкция қышқылдық не сілтілік ортада жүреді, мысалы,



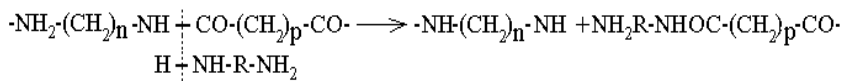
Полимерлердің химиялық деструкциясы карбон қышқылдарының, спирттердің, аминдердің және басқа да әсерінен жүреді де соған сәйкес *ацидолиз* деп аталады:



Спирттің әсерінен жүретін реакциялар *алкоголиз* деп аталады:



Ал аммиактың және аминдердің әсерінен жүретін реакциялар *аммонолиз* және *амминолиз* деп аталады:



Полимерлердің химиялық деструкциясы биологиялық катализатор – ферменттердің әсерінен де жүруі мүмкін. Ондай реакцияларға көбінесе табиғи полимерлер ұшырайды.

6-тарауға арналған тест тапсырмалары

1. Ең жоғары молекулалық массасы полиэфирді алу жағдайын анықтау:

- а) гликольдің артық шамасымен;
- ә) дикарбон қышқылының артық шамасымен;
- б) компоненттердің эквивалентті қатынастары;
- в) монокарбон қышқылын қосу;
- г) спирт қосу.

2. Поликонденсация кезіндегі деструкция реакцияларын атау:

- А гидролиз;
- Ә) ацидолиз;
- Б) аминализ;
- В) алкоголиз;
- Г) *барлық жауаптар дұрыс.*

3. Полимераналогты түрлендіруге жатады:

- а) *химиялық байланысты үзбей, полимерлену дәрежесін өзгертпей жүретін полимерлердің функционалды топтарының реакциялары;*
- Ә) полимерлену дәрежесін ұлғайтатын реакциялар;
- Б) полимерлену дәрежесін төмендететін реакциялар;
- В) полимерлердің тігілу реакциялары;
- Г) макромолекуланың химиялық құрамын өзгертпейтін реакциялар.

4. Төменде аталған полимерлердің қайсысы тек қана полимераналогты түрлендіру арқылы алынады:

- а) полистирол;
- Ә) поливинилацетат;
- Б) *поливинилді спирт;*
- В) полиметилметакрилат;
- Г) полиакриламид.

5. Молекулааралық реакцияларға жатады:

- а) каучуктерді күкіртті вулкандану;
- Ә) каучуктерді күкіртсіз металл тотықтарының көмегімен вулкандану;
- Б) сұйық реакцияға қабілетті олигомерлерді қатайту;
- В) радиациялық тігу;
- Г) *барлық жауаптар дұрыс.*

6. Аталған қосылыстардың қайсысы найлон-6,10 алуға қолданылады?

- а) этилендиамин;
- Ә) диэтилентриамин;
- Б) триэтилендиамин;
- В) *гексаметилендиамин;*
- Г) этиламин.

7. Резолды қыздырғанда түзілетін қосылыс:

- а) новولاك;
- Ә) *резит;*
- Б) фенол;
- В) формальдегид;
- Г) аммиак.

8. Стереоретті 1,4-цис-полиизопренді алу үшін қолданылатын инициатор:

- а) тотығу-тотықсыздану жүйесі;
- ә) бензоил пероксиді;
- б) $BuLi$;
- в) $SnCl_4 + HCl$;
- г) KNH_2 .

9. Бутадиен мен стиролдан блок-сополимері қай жағдайда алынады?

- а) бензоил пероксидінің қатысуымен сополимерлегенде;
- ә) γ -иницирлеген сополимерлеуде;
- б) *полибутадиеннің «тірі» тізбегіне стиролды анионды полимерлегенде;*
- в) $SnCl_4 + HCl$ қатысуымен сополимерлегенде;
- г) $TiCl_3 + Al(C_2H_5)_3$ қатысуымен сополимерлегенде.

10. Төменде аталған мономерлердің қайсысы анионды механизммен полимерленеді?

- а) акрилонитрил;
- ә) метилметакрилат;
- б) метилакрилат;
- в) стирол;
- г) *барлық аталған мономерлер.*

Ұсынылатын әдебиеттер:**Негізгі:**

1. Семчиков Ю.Д. Высокомолекулярные соединения: учебник для вузов. – М.: Академия, 2003. – 368 с.
2. Киреев В.В. Высокомолекулярные соединения. – М.: Высшая школа, 1992. – 512 с.
3. Шур А.М. Высокомолекулярные соединения. – М.: Высшая школа, 1981. – 655 с.

Қосымша:

1. Қаржаубаева Р.Г. Полимерлеу процестерінің химиясы: оқу құралы. – Алматы: Қазақ университеті, 2002. – 80 б.
2. Асаубек М. Полимер құрылымы. – Алматы, 1999. – 79 б.
3. Абдықалықова Р.А. Полимерлерді химиялық түрлендіру және модификациялау. – Алматы: Қазақ университеті, 2003. – 45 б.
4. Ерғожин Е.Е., Құрманалиев М.Қ. Жоғары молекулалық қосылыстар. – Алматы, 1993. – 132 б.

ЗЕРТХАНАЛЫҚ ЖҰМЫСТАР

№1 зертханалық жұмыс

Метилметакрилат (ММА) (1) немесе стиролдың (2) массадағы азоизомайқышқылының динитрилі (АҚД) қатысындағы радикалды полимерленудің кинетикасын дилатометрлік әдіспен зерттеу

Реактивтер: ММА немесе стирол – 10 мл, АҚД – ММА немесе стирол 0,5 – 1 % салмақтық мөлшерінде, этанол – 25 мл.

Қажетті құралдар: термостат, секундомер, шкалалы дилатометр, тығыны бар өлшеуіш цилиндр, капиллярлы сүзгіш, стакан, шыны таяқша, Петри табакшасы, Аргон газы.

Жұмысты орындау тәсілі

Мономердің 10 мл көлемінде АҚД ерітіндісін дайындайды. Термостаттың температурасын 60°C-ге келтіреді. Капиллярлы варонканың көмегімен дилатометрге (минискісін шариктен кішкене көтеріліп тұратындай етіп) ерітінді құяды. Дилатометрдің ішіндегі ерітіндіні ұзын шыны түтікшенің көмегімен 2-5 минут аргон газымен үрлеп, тығынмен жауып, шкаланы бекітіп, берілген температурада термостатқа орналастырып, 5 минут өткен соң шкала бойынша дилатометрдің деңгейін өлшейді. Келесі өлшемдерді әрбір 5 минут сайын 40-60 минут бойы минискі өзгерісін жазады.

Негізгі формулалар. Түрлену дәрежесін ($\dot{U}\%$) төмендегі теңдеуден табады:

$$\dot{U}\%=(\Delta V/V\cdot K)\cdot 100\%$$

V – мономердің бастапқы көлемі.

$\Delta V = \Pi r^2 h$ – көлемнің өзгеруі.

r – дилатометрдің түтікшесінің радиусы (см).

h – деңгейдің түтікше шкаласы бойынша өзгеруі (см).

$K = (V_{\text{ММК}} - V_{\text{ПМК}})/V_{\text{ММК}}$ – контракция коэффициенті.

$V_{\text{ММК}} = 1/\rho_{\text{М}}$ – мономердің меншікті көлемі.

$V_{\text{ПМК}} = 1/\rho_{\text{П}}$ – полимердің меншікті көлемі.

ММА үшін мономердің ($\rho_{\text{М}}=0,937$ г/см³), полимердің ($\rho_{\text{П}}=1,19$ г/см³) тығыздығы; БМА үшін мономердің ($\rho_{\text{М}}=0,895$ г/см³), полимердің ($\rho_{\text{П}}=1,055$ г/см³) тығыздығы; стирол үшін мономердің ($\rho_{\text{М}}=0,906$ г/см³), полимердің ($\rho_{\text{П}}=1,07$ г/см³) тығыздығы.

1. Бірнеше (кезінде үш) өлшемдер үшін полимерлеу жылдамдығының орташа мәнін табу. Полимерлеу реакциясының жылдамдығын:

$$V = \Delta V / V \delta m \Delta t$$

өрнекпен табуға болады. Мұндағы ΔV – реакциялық орта көлемінің уақытқа байланысты өзгеруі; Δt – көлемді өзгертуге кеткен уақыт; V – мономердің бастапқы көлемі.

$$\delta = 1/\rho_{\text{М}} - 1/\rho_{\text{П}},$$

мұндағы m – мономердің молекулалық массасы.

Тапсырма:

1. Мономердің АҚД-ның қатысындағы радикалды полимерлену реакциясын жазыңыз.

2. Мономердің АҚД қатысындағы радикалды (полимерлену) түрлендіру дәрежесін уақытқа тәуелділік графигін тұрғызыңыз. Дилатометрлік әдістің негізіне полимерлену кезіндегі реакциялық орта көлемінің уақытқа байланысты өзгеруі жатады. Полимерлер түзілгенде олардың тығыздығы өсіп, соның әсерінен реакциялық ортаның көлемі азаяды.

№2 зертханалық жұмыс

Полимердің молекулалық массасын тұтқырлық әдісімен анықтау

Реактивтер: полимердің ерітіндісі 30-40 мл $C = 1 \text{ г} / 100 \text{ мл}$, еріткіш 50 мл.

Құрал-жабдықтар: термостат, вискозиметр, секундомер, резеңкеден жасалған сорғыш, жалпақ түпті колба, көлемі 50 мл.

Жұмысты орындау тәсілі:

Тұтқырлықты Убеллоде вискозиметрінде өлшеу тәсілі

Убеллоде вискозиметрі

1 – резервуар

2, 3, 6 – түтіктер

4 – өлшеуіш шарик

5 – капилляр

А, Б – белгілер

Таза еріткіштің ағылып шығу уақытын анықтау үшін құрғақ вискозиметрге 2 түтікше арқылы 5 мл еріткіш құяды, вискозиметрді термостатқа вертикал орналастырып, температураны $0,01^{\circ}\text{C}$ дәлдікті сақтай отырып, 10-15 минут термостаттайды. Шыны түтікшені резеңке түтікше арқылы қысқышпен жабады. Сонан соң 3 түтікшеге жалғанған «резеңке алмұртты» пайдаланып, еріткішті 5 капилляр арқылы 4 өлшеуіш шарикке сорып алады. Содан соң еріткішті өлшеуіш 4 шарикпен 1 резервуарға айдайды. Операцияны 2-3 рет қайталайды да 5 капилляр мен 4 өлшеуіш шарикті жаңадан толтырады. 6 түтікшеден қыстырғышты алып тастайды да, еріткіштің өлшеуіш шариктің жоғарғы А белгісінен төменгі Б белгісіне ағып шығу уақытын секундомермен анықтап алады. Ағып шығу уақытын кем дегенде үш рет анықтайды, орта мәнін алады. Уақыт аралығындағы айырма

0,2 секундтан аспауы тиіс. Еріткіштің ағып шығу уақыты шамамен 100 секунд болуы тиіс.

Еріткіштің ағып шығу уақытын анықтағаннан соң вискозиметрді термостаттан шығарады, еріткішті колбаға қайта құйып алады, резеңке алмұрттың көмегімен капилляр арқылы таза еріткішпен шаяды да ауасын су сырғымалы насос арқылы сорып алып кептіреді.

Құрғақ вискозиметрге 2 түтікше арқылы 5 мл полимердің 1% ерітіндісін құяды (еретіндіні даярлағанда қайта түндырылған және тұрақты массаға дейін кептірілген полимерді пайдаланады), вискозиметрді термостатқа бекітеді де термостатталғаннан кейін ерітіндінің ағып шығу уақытын кем дегенде үш рет анықтайды. Алдын ала 5 капилляр мен 4 өлшеуіш шарикті бірнеше рет ерітіндімен жуады. Содан кейін вискозиметрге бірінен соң бірі 1, 2, 2 мл еріткіш құяды, әрбір сұйылтудан кейін ерітіндінің ағып шығу уақытын анықтайды.

Өлшеулер біткеннен соң ерітіндіні вискозиметрден төгіп тастайды, бірнеше рет еріткішпен шаяды. Еріткіштің ағып шығу уақытының орташа мәні 0,2-0,3 секунд дәлдікпен қайталануы тиіс.

Негізгі формулалар тұтқырлық әдіспен анықталған полимердің молекулалық массасы орташа тұтқырлық молекулалық масса (M_n) деп аталады.

Полимердің сипаттамалы тұтқырлығының молекулалық массасымен байланыстылығы Марк-Кун-Хаувинктің $[\eta] = K \cdot M^\alpha$ теңдеуімен өрнектеледі. Мұндағы K және α параметрлері еріткіштің сапасына және макромолекуланың конформациясына тәуелді болады.

Көбінесе α -константасы 0,5 пен 0,8 аралығында жатады. Тұтқырлық полимерлердің молекулалық массасын анықтаудың абсолютті әдісі емес. K мен α -ны анықтау үшін басқа да, дәлірек айтқанда, седиментация, сәуле шашырату, т.б. әдістер қолданылады.

Полимерлердің орта салмақтық (M_w) және орта сандық (M_n) молекулалық массаларының қатынастары (M_w/M_n) олардың по-

лидисперстілігін көрсетеді. Полимердің тұтқырлығын анықтау үшін еріткіш (τ_0) пен полимер ерітіндісінің (τ) капиллярлы вискозиметр түтікшесінен өту уақыттарын белгілі бір температурада анықтайды.

Салыстырмалы тұтқырлық – ерітіндінің капиллярлы вискозиметр түтікшесінен еріткіштің өту уақытының (бірдей жағдайда өлшенген) мәндерінің қатынасына тең болады:

$$\eta_{\text{сал.}} = \tau / \tau_0.$$

Меншікті тұтқырлық ерітінді мен еріткіш тұтқырлықтары айырмасының еріткіш айырмасының еріткіш тұтқырлығына қатынасын көрсетеді:

$$\eta_{\text{мен.}} = (\tau - \tau_0) / \tau_0 = \eta_{\text{сал.}} - 1$$

Келтірілген тұтқырлық деп полимердің меншікті тұтқырлығының оның концентрациясына байланыстылығын айтады.

$$\eta_{\text{келт.}} = \eta_{\text{мен.}} / C = (\eta_{\text{сал.}} - 1) / C$$

Өзіндік (сипаттамалы) тұтқырлық $[\eta]$ деп полимер ерітіндісінің концентрациясы нөлге ұмтылған кезде келтірілген тұтқырлықтың $\eta_{\text{мен.}} / C$ мәнін айтады.

Өзіндік тұтқырлықтың мәні графиктен (өрнектеп) полимердің концентрациясы нөлге ұмтылған кездегі $\eta_{\text{мен.}} / C$ мәнін экстраполяциялау арқылы табады. Демек,

$$(\eta_{\text{мен.}} / C)_{c \rightarrow 0} = [\eta]$$

Ерітіндінің концентрациясы 100 г еріткіште еріген полимер мөлшерінде көрсетіледі. Тұтқырлықты анықтау үшін вискозиметрлер қолданылады, белгілі (тұрақты) температурада полимердің әртүрлі концентрациясы мен еріткіштің вискозиметрдің дөңгелек көлемінен өту уақытын есептеу арқылы анықтайды. $\eta_{\text{сал.}}$, $\eta_{\text{мен.}}$, $\eta_{\text{мен.}} / C$ мәндерін тауып, $\eta_{\text{мен.}} / C$ қатынасының концентрацияға (C) байланысты өрнегін тұрғызып, C нөлге ұмтылған

дағы түзу сызықты экстрополяциялау арқылы $[\eta]$ мәнін және 2-кестеде келтірілген K мен α -ның мәндерін қойып, полимердің молекулалық массасын анықтайды.

Әр полимердің өлшеу нәтижелерін мынадай кестеге жазады.

1-кесте

Ерітіндінің концен- трациясы, г/дл	τ -ерітіндінің ағып шығу уақы- ты, с	$\eta = \tau/\tau_0$	$\eta_{мен.} = \tau - \tau_0/\tau_0$	$\eta_{кел.} = \eta/c$

2-кесте

Полимер	Еріткіш	T°C	$K \cdot 10^4$	α
Полиметилметакрилат	Бензол	25	0,468	0,77
	Ацетон	25	0,575	0,70
	Хлороформ	25	0,49	0,82
	Толуол	25	0,71	0,73
Полибутилметакрилат	Ацетон	25	1,84	0,62
	Хлороформ	25	0,437	0,8
	Метил-этилкетон	25	0,156	0,81
Полистирол	Бензол	20	1,23	0,72
	Бензол	25	1,06	0,74
	Толуол	25	1,70	0,69

Тапсырма:

Вискозиметрлік әдістердің мәндеріне байланысты, Марк-Кун-Хаувинк теңдеуі мен 2-кестедегі мәндерін қолданып, полимердің молекулалық массасын табыңыздар.

№3 зертханалық жұмыс

Катионды полимерлену әдісі бойынша полистиролды алу

Реактивтер: стирол (тазартылған) 3,5 мл, этанол 30 мл, хлороформ 18 мл, төртхлорлы қалайы 1,5 мл.

Қажетті құралдар: үш түтікті колба, электромеханикалық араластырғыш, пипетка, резеңкеден жасалған сорғыш, стакан, термометр, шыны таяқша, Петри табақшасы.

Жұмысты орындау тәсілі:

Төртхлорлы титан ылғалдың әсерінен ыдырайды, сондықтан жұмысты істеу үшін құрғақ ыдыстар мен реактивтер қолдану қажет.

Араластырғыш пен термометрді үш түтікті колбаға орналас-тырып, колбаға 18 мл хлороформ құйып, сыртынан мұз салып, 0°C-ге дейін суытамыз. Содан соң құрғақ пипеткамен 1,5 мл SnCl_4 абайлап колбаға құямыз да, 20 минуттан кейін аз-аздан қажетті мөлшердегі стиролды құямыз. Реакция 0°C-де жүргізіледі. Реакциялық қоспа полимерлеу кезінде жылынады және түсі өзгереді. Мономерді түгел құйғаннан кейін қоспаны 50-60 минут араластырып, содан соң этанолда полимерді тұндырып алып, Петри табақшасына салып кептіреміз. Келесі сабақта кепкен полимердің салмағын анықтаймыз.

Тапсырма:

1. Стиролдың катионды полимерлену реакциясының теңдеуін жазу.
2. Полдимердің шығымын анықтау.

№4 зертханалық жұмыс**Фенол мен формальдегидті сілтілік ортада поликонденсациялау (резол шәйырін алу)**

Реактивтер: фенол формалин (40% ерітіндісі), аммиак (25% ерітіндісі) немесе NaOH , $\text{Ba}(\text{OH})_2$.

Қажетті құралдар: сынауық (пробирка), кері тоңазытқыш, су қыздырғыш, Петри табақшасы.

Жұмысты орындау тәсілі:

Реакция жүргізілетін сынауыққа фенол мен формалин ерітіндісін құйып араластырады, фенол еріген соң катализаторды қосады. Реакциялық қоспаны біртіндеп су қыздырғышта 90-95°C қыздырып, реакцияны керек уақытына дейін жүргізеді. Реакция біткен кезде сұйық екі қабатқа бөлінеді. Реакция біткеннен

кейін реакциялық массаны Петри табақшасына құяды, суытқан соң май қабатының үстіндегі сұйықты төгіп, полимерді сумен нейтралдық ортаға дейін жуып, нейтралданғанын лакмус қағазымен тексеру қажет.

Полимер кепкен сайын мөлдірлене бастайды. Полимердің сызықты құрылымын анықтау үшін әртүрлі (ацетон, спирт-бензол қоспасы, бензол) еріткіштерде ерігіштігін анықтайды.

Кептірілген полимерді кептіргіш шкафта, біртіндеп 60-120°C толық қатқанша қыздырады, яғни резитке айналдырады.

N	Фенол, моль	Формальдегид, моль	Катализатор, % фенол бойынша			Қыздыру уақыты, минут
			NH ₃	NaOH	Ba(OH) ₂	
1	1	1,16	1,5	-	-	30-45
2	1	1,25	1,5	-	-	30-45
3	1	1,2	-	1,0	-	100
4	1	1,25	-	-	1,5	40-60

Тапсырма:

1. Түзілген полимердің резол мен резиттің алыну реакцияларының теңдеулерін жазу.
2. 1 және 2-сатыдағы алынған полимердің ерігіштігін анықтау.

№5 зертханалық жұмыс

Фенол мен формальдегидті қышқылдық ортада поликонденсациялау (новалак шайырын алу)

Реактивтер: фенол формалин (40% ерітіндісі), тұз қышқылы ($\rho=1,19\text{г/см}^3$).

Қажетті құралдар: сынауық (пробирка), кері тоңазытқыш, су қыздырғыш, Петри табақшасы.

Жұмысты орындау тәсілі:

Реакция жүргізілетін сынауыққа фенол мен формалин ерітіндісін құйып араластырады, фенол еріген соң катализаторды қо-

сады. Реакциялық қоспаны біртіндеп су қыздырғышта 90-95°C қыздырып, реакцияны керек уақытына дейін жүргізеді. Реакция біткен кезде сұйық екі қабатқа бөлінеді. Реакция біткеннен кейін реакциялық массаны Петри табақшасына құяды, суытқан соң май қабатының үстіндегі сұйықты төгіп, полимерді сумен нейтралдық ортаға дейін жуып, нейтралданғанын лакмус қағазымен тексеру қажет.

Полимер кепкен сайын мөлдірлене бастайды. Полимердің сызықты құрылымын анықтау үшін әртүрлі (ацетон, спирт-бензол қоспасы, бензол) еріткіштерде ерігіштігін анықтайды.

Кептірілген полимерді кептіргіш шкафта біртіндеп 60-120°C толық қатқанша қыздырады, яғни резитке айналдырады.

N	Фенол, моль	Формальдегид, моль	Катализатор, % фенол бойынша		Қыздыру уақыты, минут
			HCl	H ₂ SO ₄	
1	1,12	1	1,0	-	40-60
2	1,14	1	-	0,3	40-60
3	1,16	1	1,5	-	40-60
4	1,18	1	-	0,3	40-60
5	1,2	1	1,0	-	40-60
6	1,42	1	1,0	-	40-60

Тапсырма:

1. Конденсация реакциясының бастапқы және соңғы өнімдерін (резол және резиттерді) алу реакцияларының теңдеулерін жазу.

2. 1 және 2-сатыдағы алынған полимердің ерігіштігін анықтау.

№6 зертханалық жұмыс

Анилин-формальдегидті полимерлердің синтезі

Реактивтер: анилин (5,7 г), формалин (40% ерітіндісі, 5,6 г), сірке қышқылы (80%, 1 мл), этил спирті (10 мл).

Қажетті құралдар: тығыны бар шыны ыдыс, фарфор табақша, термометр.

Жұмыс орындау тәсілі:

Анилин мен формальдегидтің көрсетілген мөлшерін кен мойынды шыны ыдысқа (100 мл) салып, тығынмен жауып, 1-2 сағат бөлме температурасында үздіксіз шайқайды. Осы кезде сұйық қоспа аморфты ақ ұнтаққа айналады, ұнтақты фарфор табақшасына аударып, декантация әдісімен бірнеше рет, алдымен, сумен, артынан спиртпен жуады.

Ұнтақты сүзіп алып, тағы да фарфор табақшаға аударып, ылғал ұнтаққа 1 мл сірке қышқылын қосып, табақшаны асбест торында біртіндеп 130-140°C қыздырады. Реакция экзотермиялық, көбіктеніп кетуі мүмкін. 10-20 минут қыздырғаннан кейін қоспа балқып сары, содан соң алқызыл түске боялады. Соңында қатаңдығы әлі төмен мөлдір полимер алынады. Қаттылығын жоғарылату үшін полимерді осы температурада әлі де 2-3 сағат қыздырып, әрбір жарты сағат сайын сынама алып, қатырып, қаттылығын тексереді. Сынамалардың балқу температураларын анықтайды. Содан соң белгілі бір қаттылығын алған соң полимерді қаңылтырға құйып қатырады.

Жұмыс өте қауіпті!

Ауа сорғыш кебеженің ішінде істеңіз!

Тапсырма:

1. Мүмкін болатын реакцияның теңдеуін жазу.
2. Полимер шығымын анықтау.
3. Балқу температурасын 4 сынама бойынша анықтау. Сынамаларды қатаю уақыты бойынша алып түру қажет.
4. Балқу температурасының қыздыру уақыты бойынша тәуелділік графигін тұрғызу.

№7 зертханалық жұмыс**Фенолсульфоқышқылы мен формальдегидтің негізінде катион алмастырғыш шайырын алу**

Реактивтер: фенол, H_2SO_4 (конц.), формалин, сода.

Қажетті құралдар: араластырғыш, кері тоңазытқыш, термометр, үш түтікті колба, сулы қыздырғыш, химиялық стакан, шыны таяқша.

Жұмысты орындау тәсілі:

Араластырғышпен, кері тоңазытқышпен және термометрмен жабдықталған, сыйымдылығы 250 мл үш мойынды колбаны сулы қыздырғышқа қояды. Содан кейін араластырғышты қосады да, колбаға алдын ала балқытылған 4,7 г фенол мен 0,3 мл концентрлі күкірт қышқылын (аз-аздап) құяды. Қоспаны 3 сағат бойы 95°C ұстайды.

Алынған п-окси – бензолсульфоқышқылын 50°C -ге дейін суытып, химиялық стаканға ауыстырып құяды, содан кейін сақтықпен араластырып тұрып стаканға 4,15 мл 40% формалин енгізеді. Қоспаның температурасы тез көтеріледі, стакандағы зат қоңыр-қызыл түсті гелге айналады. Гельді ұсақ бөлшектерге уатып, қаныққан сода ерітіндісімен нейтралдайды, кептіргіш шкафта 105°C -де 12 сағат бойы қатайтады.

Ұнтақты сүзіп алып, фарфор табақшаға ауыстырып, ылғал ұнтаққа 1 мл сірке қышқылын қосып, табақшаны асбест торында біртіндеп $130\text{--}140^\circ\text{C}$ қыздырады. Реакция экзотермиялық, көбіктеніп кетуі мүмкін. 30-40 минут қыздырғаннан кейін қоспа балқып сары, сонан соң алқызыл түске боялады. Балқығаннан кейін мөлдір полимер алынады, бірақ қаттылығы әлі де төмен келеді. Қаттылығын көбейту үшін полимерді осы температурада әлі де 2-3 сағат қыздырып, әрбір жарты сағат сайын сынама алып, қатырып, сынамалардың балку температурасын анықтай алады, яғни қаттылығы тексеріледі.

Жұмысты жел тартқыштың астында істеу керек

Ионалмастырғыш шайырдың сыйымдылығын анықтау.

Алмасу сыйымдылығы – ион алмастырғыш заттардың сапасын сипаттайтын негізгі көрсеткіштерінің бірі. Алмасу сыйымдылығы Мг-экв-пен берілген 1 г құрғақ ионитке келетін белсенді ионоген топтарының мөлшерімен анықталады. Алмасу сыйымдылығын анықтайтын екі негізгі статистикалық және динамикалық әдістер бар. Статистикалық әдісте сыйымдылық (САС) ионит әрдайым электролит ерітіндісіне жанасып (тұрақты) тұрғанда анықталады. Ал динамикалық әдісте электролит ерітіндісін бағанаға салынған ионит қабатынан үздіксіз өткізеді. Иониттің сапасын бағалау үшін көбінесе алмасу сыйымдылығын анықтаудың статистикалық әдісі қолданылады. Статистикалық алмасу сыйымдылығы 1 г ионитке сіңірілген ионның мг-экв көрсетеді.

Анықтау әдісі

Реактивтер: 0,1 н NaOH NaOH NaOH NaOH ерітіндісі, 0,1 н HCl ерітіндісі, аралас индикатор. Құрғақ өнімнің H формасына есептелінген 0,1 г катионитті аналитикалық таразыға өлшеніп, сыйымдылығы 250 мл жалпақ түпті колбаға салынады, үстіне бюреткадан 200 мл 0,1 н NaOH құяды да, қоспаны әлсін-әлсін араластырып, бір тәулікке қалдырады. Келесі күні катионитті сұйық фазадан сүзіп алады, пипеткамен 25 мл фильтрат алып, оған алдын ала бірнеше тамшы аралас индикатор қосып, 0,1 н HCl-мен титрлейді.

Статистикалық алмасу сыйымдылығын (САС) төмендегі теңдеумен есептейді: САС

Аралас индикаторлардан басқа метилоранж пайдалануға болады (метилоранжбен ерітінді сары түстен қызыл түске ауысуын титрлейді).

v – титрлеуге кеткен 0,1 н HCl мөлшері, мл.

K – 0,1 н NaOH ерітіндісінің нормалдылығына түзету коэффициенті.

K_1 – 0,1 н HCl ерітіндісінің нормалдығына түзету коэффициенті.

0,004 – 0,1 н NaOH ерітіндісінің титрі.

q – катиониттің өлшендісі, г.

Тапсырма:

1. Реакция теңдеуін жазу.
2. Шайырдың алмасу сыйымдылығын анықтау.

№8 зертханалық жұмыс

Полиэфир шайырын фталъ ангидридi мен глицериндi поликонденсациялау реакциясы арқылы алу

Реактивтер: фталъ ангидридi (0,03 моль), глицерин (0,02 моль), спирт-бензол (1:1) қоспасы (10 мл), KOH 0,1 н спиртегi ерітіндісі, фенолфталеин 1% спиртегi ерітіндісі.

Қажетті құралдар: үш түтікті колба, электромеханикалық араластырғыш, өлшеуіш цилиндр, жалпақ түпті колбалар, стақан, термометр, шыны таяқша, кері тоңазытқыш.

Жұмысты орындау тәсілі:

Жоғарыда көрсетілген құралдармен жабдықталған колбаға фталъ ангидридi мен глицериндi салып, біртіндеп араластырып, ауа немесе май қыздырғышта 2-3 сағат бойында 150-160°C-ге дейін қыздырады.

Процестің кинетикасын анықтау үшін алдын ала өлшенген колбаларға 15, 30, 45, 60 минут уақыт аралықтарында мөлшері 0,3-0,4 г болатын сынамаларды біркелкі реакциялық ортадан алып, қышқылдық санын анықтайды. Поликонденсация біткен соң шайырды фарфор табақшасына құяды.

Жұмыс өте қауіпті!

Ауа сорғыш кебеженің астында жүргізу керек!

Тапсырма:

1. Реагенттердің мөлшерін «г» есептеу.
2. Поликонденсациялау реакциясының теңдеуін жазу.
3. Поликонденсациялау процесінің кинетикасын (қышқылдық санның уақытқа байланысты өзгеруін) түсіндіру.

Полиэтерификация реакциясы жүре түскен сайын, реакциялық ортада қышқылдық саны азайып, ортадан бөлінген су мөлшері көбейеді. Поликонденсациялаудың әр сатысында қышқылдық саны мен бөлінген судың мөлшерін анықтау, процестің кинетикасын толық зерттеуге мүмкіндік береді.

Қышқылдық сан стандартты әдіспен, яғни реакциялық ортадан алынған сынаманы 10 мл (бензол мен спирт 1:1 көлемі бойынша) қоспасында ерітіп, бір-екі тамшы фенолфталеи тамызып, ерітіндіні 0,1 н КОН ерітіндісімен титрлеу арқылы анықталады. Қышқылдық санның уақытқа байланысты өзгеруінің графикалық өрнегін тұрғызады. Қышқылдық санды:

$$K.C. = \frac{a \cdot T \cdot 1000}{g}$$

теңдеуі бойынша анықтайды. Мұндағы а – зерттелетін заты бар колбаны 0,1 н КОН ерітіндісімен титрлеуге кеткен мөлшері, мл; Т – 0,1 н КОН ерітіндісінің титрі, г/мл; g – зерттелетін заттың мөлшері, г.

№9 зертханалық жұмыс

Вискозиметрлік әдіспен полимердің полидисперстігін бағалау

Реактивтер: полимердің ерітіндісі – 30-40 мл $C = 1 \text{ г} / 100\text{мл}$, еріткіш – 50 мл.

Құрал-жабдықтар: термостат, вискозиметр, секундомер, реңкеден жасалған сорғыш, жалпақ түпті колба, көлемі 50 мл.

Жұмысты орындау тәсілі:

Жұмыстың мақсаты – жақсы және жаман еріткіштерде полимердің молекулалық массасын анықтау барысында полимердің полидисперстігін табу. Ол үшін тұтқырлық әдіспен орташа тұтқырлық молекулалық массасын жақсы және нашар еріткіште табамыз. Тұтқырлықты анықтау әдісі 2-жұмыстағыдай. Содан соң алынған мәндерді өңдеу арқылы полимердің полидисперстілік шамасы есептеледі.

Негізгі формулалар

Алынған мәндерден Марк-Кун-Хаувинг

$[\eta] = K M^{\alpha}$ теңдеуі арқылы полимерлердің жақсы және нашар еріткіштерінде молекулалық массалары анықталады.

№	Полимер еріткіш жүйесі	$K \cdot 10^{-4}$	α	$T^{\circ}C$
1	Полистирол-толуол	1,18	0,72	25°C
2	Полистирол-толуол 77% – этанол 23%	9,20	0,50	25°C
3	Полиметиметакрилат-метилэтилкетон	0,71	0,72	25°C
4	Полиметиметакрилат-метилэтилкетон 50% + Хлороформ 50%	5,92	0,50	25°C

Тапсырма:

Вискозиметрлік әдістердің мәндеріне байланысты Марк-Кун-Хаувинг теңдеуі мен кестедегі мәндерін қолданып, полимердің молекулалық массасын табыңыздар.

№10 зертханалық жұмыс

Полиамполиттің (желатиннің) изоэлектрлік нүктесін анықтау

Реактивтер: желатиннің ерітіндісі $C = 1 \text{ г} / 100 \text{ мл}$, еріткіш 50 мл, 0,03 н HCl, 0,02н NaOH

Құрал-жабдықтар: иономер, вискозиметр, секундомер, ре-зеңкеден жасалған сорғыш, көлемі 50 мл 6 стакан.

Жұмысты орындау тәсілі:

Желатинді қышқылмен және сілтімен титрлеген кезде ерітіндінің тұтқырлығының өзгеруі бойынша оның изоэлектрлік нүктесі анықталады. Желатинді 40°C температурада суда ерітіп, 1%-дық 50 мл ерітіндісі дайындалады. Осы дайындалған ерітіндінің 20 мл стақанға құйып алып, 0,03 н HCl ерітіндісімен титрлей отырып, ерітіндінің рН-ын және тұтқырлығын өлшейміз. Ерітіндінің рН-ы 4,75; 4,5; 4,25; 4,0; 3,5; 3,0; 2,5; 2,0. Титрлеу біткен соң электродты дистилденген сумен жуып, фильтр қағазымен құрғатып, желатин ерітіндісінің екінші жартысынан 20 мл ерітінді алып, оны NaOH ерітіндісімен титрлеп, әрбір рН мәніне келтірген сайын рН-ын және тұтқырлығын өлшеп отырамыз. Тұтқырлық бастапқы ерітінді және рН: 6,0; 7,0; 8,0; 9,0; 10,0 нүктелеріндегі ерітінділер үшін анықталады. Алынған мәліметтер мына кестеге жазылады.

Негізгі формулалар

pH	Ерітіндінің өту уақыты /с/	$\eta_c = t/t_0$	$\eta_M = (t-t_0)/t_0$
----	----------------------------	------------------	------------------------

Ерітіндінің меншікті тұтқырлығының рН-қа байланыстылығының қисығы тұрғызылады. Желатиннің изоэлектрлік нүктесі анықталады.

Тапсырма:

1. Ерітіндінің рН-на полимерлі амфотерлі электролит ерітіндісі тұтқырлығының тәуелділігін түсіндіріңіз.
2. Полиамфолиттің изоэлектрлік нүктесіне анықтама беріңіз.

№11 зертханалық жұмыс**Полиамфолиттің (желатиннің) изоионды нүктесін анықтау**

Реактивтер: желатиннің ерітіндісі $C = 1 \text{ г /100 мл}$, еріткіш 50 мл, 0,03 н HCl, 0,02н NaOH

Құрал-жабдықтар: иономер, вискозиметр, секундомер, ре-
зеңкеден жасалған сорғыш, көлемі 50 мл 6 стакан.

Жұмысты орындау тәсілі:

$pH = 6,5; 6,0; 5,5; 5,0; 4,5; 4,0$ болатын алты ерітінді дайында-
лады. Ол үшін әрбір стаканға 20 мл дистилденген су құйып, әр-
қайсысын жеке-жеке НСИ-дың 0,01 н ерітіндісін қосу арқылы қа-
жетті pH-қа келтіріп pH-ты өлшейміз. Сонан соң осы ерітінді-
лерден 1%-дық ерітінді алу үшін әр стаканға желатиннің есеп-
телген мөлшері салынады. Желатинді $40^{\circ}C$ температурада ара-
ластыра отырып ерітіп, ерігеннен кейін бөлме температурасын-
да суытып алып, барлық ерітіндінің pH-ын өлшейміз. Алынған
мәндер кестеге жазылады.

Негізгі формулалар

	1	2	3	4	5	6
pH_1						
pH_2						
$\Delta pH = pH_1 - pH_2$						

Кестедегі мәндер бойынша (ΔpH)-тың бастапқы pH_1 -ге бай-
ланыстылығының өрнегі салынады (желатинсіз). ΔpH дегеніміз
желатинсіз ерітіндімен желатин қосылған ерітінділерінің pH-та-
рының айырмашылығы. Изоиондық нүкте анықталады.

Тапсырма:

1. Полиамфолиттің изоионды нүктесі (ИИН) дегеніміз не?
2. Оны қалай сипаттаймыз?
3. ИИН қандай факторларға тәуелді?

ЕМТИХАН СҰРАҚТАРЫ

1. Полимерлер туралы негізгі ұғымдар, мономер, буын, тізбек, макромолекула. Полимерлену дәрежесі.
2. Жоғары молекулалық қосылыстардың классификациясы табиғаты, құрылымы бойынша, термопластар, термореактивті полимерлер.
3. Полимерлерді синтездеу әдістері.
4. Радикалды полимерлеу, қарапайым сатылары, механизмі, кинетикасы.
5. Радикалды полимерлеу реакцияларына әсер ететін факторлар.
6. Катионды полимерлену, механизмі және кинетикасы.
7. Анионды полимерлеу реакциялары, катализаторлары, механизмі және кинетикасы.
8. Поликонденсациялау процестері.
9. Полимерлерді поликонденсациялау әдісімен алу жолдары. Полимерлеу мен поликонденсациялау әдістерінің айырмашылықтары.
10. Поликонденсациялаудың термодинамикасы. Қайтымды және қайтымсыз поликонденсациялау.
11. Поликонденсациялау процесінің механизмі. Поликонденсациялау процесі кезінде жүретін қосалқы реакциялар, олардан арылу жолдары. Сополиконденсациялау.
12. Жоғары молекулалық қосылыстардың номенклатурасы.
13. Полимердің молекулалық массасы және молекула-массалық таралуы. Орташаланған молекулалық массаларды анықтау әдістері және теңдеулері.
14. Орташа массалық молекулалық масса анықтау әдістері. Эбулиоскопия, криоскопия, осмометрия.
15. Орта-сандық молекулалық массаны анықтау әдістері. Жарық таралуы, макромолекуланы седиментациялауға негізделген ультрацентрифугалау.

16. Ерітіндідегі макромолекулалар. Ерігіштің термодинамикалық критерийі мен ерітіндінің термодинамикалық тепе-теңдігінің дәлелдемесі.
17. Полимер-еріткіш жүйесінің фазалық диаграммасы. Ерігіштің критикалық температурасы. Қабаттасу құбылыс. Шектелмеген және шектелген ісіну.
18. Полимер ерітінділерінің термодинамикасы. Ерітіндідегі макромолекулалардың термодинамикалық тәртібі және ТМҚ молекулаларының тәртібімен салыстырғандағы ерекшеліктері.
19. Идеалдыктан ауытқу және оның себептері. Ерітіндідегі полимерлердің күй теңдеуі. Екінші вариалдық коэффициент пен Θ -температура (Θ -жағдай).
20. Полимерді фракциялау. Ерігіштің молекулалық массаға тәуелділігі. Макромолекулалардағы фракциялаудың физика-химиялық негіздері, фракциялаудың түрлері мен әдістері.
21. Ерітіндідегі макромолекулалардың гидродинамикалық қасиеттері және оның ТМҚ салыстырғандағы ерекшеліктері. Сұйылтылған ерітінділердің тұтқырлығы. Келтірілген және сипаттамалы тұтқырлық пен молекулалық масса арасындағы байланыс (Марк-Кун-Хаувинг теңдеуі). Вискозиметрия – ортатұтқырлық молекулалық массаны анықтау әдісі.
22. Ионданушы молекулалар тәртібінің химиялық және физика-химиялық ерекшеліктері (полиқышқылдар, полинегіздер, оның тұздары). Амфотерлі полиэлектролиттер. Изоэлектрлі, изоионды нүктелер. Белоктар – амфотерлі полиэлектролиттердің мысалы.
23. Концентрлі ерітінділер, гельдер, коллоидты дисперсиялық полимерлер. Концентрлі ерітінділер мен гельдердің арасындағы ұқсастық пен айырмашылық.
24. Полимерлердің негізгі физикалық қасиеті мен құбылысы. Кристалл емес (аморфты) полимерлер.
25. Аморфты полимерлердің молекулаларының беткі қабатқа ұйымдасуы.
26. Аморфты полимерлердің термомеханикалық қисықтары.
27. Шыны тәрізді күй. Полимер шынылардың ерекшеліктері.
28. Мәжбүр эластикалық және созылу изотермасы. Мәжбүр эластикалық тәртіпте полимиерден бұйымдарды қалыптастыру. Полимерді пластикациялау.

29. Жоғары эластикалық күй. Тепе-теңдік серпімділік күші мен ұзындық арасындағы байланыс. Жоғары эластикалық күйге қажетті молекулалық массалардың төменгі шегі. Полимердегі релаксациялық құбылыс.
30. Тұтқыр аққыштық күй. Аққыштық температураның молекулалық массаға тәуелділігі. Полимерлерден жасалған бұйымдардың тұтқырлық әдісі тәртібінде түзілуі.
31. Кристалл полимерлер. Қажетті және жеткілікті кристалл күйдегі полимердің пайда болуы. Полимерлердің кристалдануы. Кристалданған полимерлердің молекулаларының беткі қабатының құрылысы типтері. Кристалданған полимерлердің қасиеттері.
32. Кристалл және кристалл емес (аморфты) полимерлердің термомеханикалық қисықтары.
33. Кристалл және аморфты полимерлердің бағытталу құрылысы. Механикалық қасиеттер анизотропиясы. Бағытталу әдістері.
34. Полимерлерді химиялық түрлендіру және модификациялау әдістері.
35. Полимерлену дәрежесін өзгертпейтін реакциялар. Полимерлену дәрежесін ұлғайтатын реакциялар.
36. Физикалық және химиялық деструкция. Полимерлерді тұрақтандыру және қорғау.

МАЗМҰНЫ

КІРІСПЕ	3
1-тарау. ЖОҒАРЫ МОЛЕКУЛАЛЫҚ ҚОСЫЛЫСТАР ХИМИЯСЫНЫҢ НЕГІЗГІ ТҮСІНІКТЕРІ, АНЫҚТАМАЛАРЫ ЖӘНЕ ҚАСИЕТТЕРІ.....	5
1.1. Полимерлердің номенклатурасы6	
1.2. Полимерлердің жіктелуі.....	7
1.3. Макромолекулалардың молекулалық массасы және молекулалық массалық таралу функциялары	11
1.4. Полимерлерді фракциялау	13
1.5. Молекулалық-массалық таралу (ММТ).....	14
1.6. Макромолекулалардың негізгі қасиеттері, конформациясы мен конфигурациясы	16
1.7. Тізбектің иілгіштігі	18
2-тарау. ПОЛИМЕРЛЕУ	27
2.1. Тізбекті радикалдық полимерлеу	27
2.1.1. Полимерлеу процесінің термодинамикасы	27
2.1.2. Еркін радикалдардың қасиеттері және оларды анықтау әдістері.....	30
2.1.3. Радикалдардың реакциялық қабілеттілігі	36
2.1.4. Радикалды полимерленудің кинетикасы және механизмі.....	38
2.1.5. Кинетикалық тізбектердің орташа ұзындығы ..	44
2.1.6. Полимерлі тізбектің орташа ұзындығы	45
2.1.7. Полимерлі тізбектің ұзындығы және тізбектің берілуі	46
2.1.8. Полимерлену кинетикасын зерттейтін әдістер	50
2.1.9. Иницирлеу	52
2.1.10. Иницирлену жылдамдығын анықтау	54
2.1.11. Иницирлену механизмі.....	57
2.1.12. Қарапайым реакциялардың жылдамдық константаларын анықтау әдістері.....	59

2.1.13.	Полимерлену процесін псевдостационарлық жағдайда зерттеу	61
2.1.14.	Гетерогенді полимерлену	63
2.2.	Радикалды сополимерлену	66
2.2.1.	Сополимерленудің түрлері	70
2.2.2.	Алфрей-Прайс «Q-е» схемасы	72
2.3.	Комплексті-радикалдық полимерлену	74
2.4.	Ионды полимерлеу	77
2.4.1.	Органикалық иондардың түзілуі және олардың ерітіндідегі реакциялары	79
2.4.2.	Катиондық сополимерленудің ерекшеліктері	89
2.5.	Анионды полимерлеу	90
2.6.	Стереоспецификалық (ионды-координациялық) полимерлеу	98
2.7.	Оксидтік және басқа аорганикалық катализаторлар	103
3-тарау.	ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯЛАУ	108
3.1.	Поликонденсация реакцияларының жіктелуі	109
3.2.	Поликонденсациялаудың термодинамикасы	113
3.3.	Поликонденсациялау реакциясының механизмі мен кинетикасы	114
3.4.	Поликонденсациялаудың тәсілдері	124
4-тарау.	ПОЛИМЕРЛЕР ЕРІТІНДІСІ	128
4.1.	Полимерлер ерітіндісі және оның еру термодинамикасы	128
4.1.1.	Полимер мен еріткіштің термодинамикалық ынтықтығы	135
4.1.2.	Осмостық қысым	136
4.1.3.	Полимер-еріткіш жүйесіндегі фазалық тепе-теңдік	139
5-тарау.	ПОЛИМЕРЛЕРДІҢ ФИЗИКА-МЕХАНИКАЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІ	152
5.1.	Полимерлі тізбектің иілгіштігі	152
5.2.	Полимерлердің физикалық күйлері және термомеханикалық қасиеттері	156
5.2.1.	Жоғары эластикалық күйдің термодинамикасы	161
5.2.2.	Полимерлердің релаксациялық қасиеттері	165

5.2.3.	Температура-уақыт суперпозиция принципі	170
5.2.4.	Полимердің тұтқыраққыштық күйдегі механикалық қасиеттерінің ерекшеліктері	172
5.2.5.	Полимерлердің шыны тәрізді күйдегі механикалық қасиеттері	175
5.2.6.	Мәжбүрлі эластикалық құбылыс	176
5.2.7.	Мәжбүрлі эластикалық шегінің температурадан тәуелділігі. Морт температурасы.....	178
5.2.8.	Қристалданатын полимерлердің механикалық қасиеттері	181
5.2.9.	Полимердің алдын ала бағытталуының механикалық қасиеттеріне әсері.....	183
5.2.10.	Полимердің беріктілігі	185

6-тарау. ПОЛИМЕРЛЕРДІ ХИМИЯЛЫҚ ТҮРЛЕНДІРУ ЖӘНЕ МОДИФИКАЦИЯЛАУ

6.1.	Полимерлердің химиялық реакцияларының ерекшеліктері	188
6.2.	Полимерлену дәрежесі өзгермейтін реакциялар	200
6.2.1.	Полимераналогты түрлендіру	200
6.2.2.	Ішкі молекулалық реакциялар	204
6.3.	Полимерлену дәрежесін жоғарылататын реакциялар	206
6.3.1.	Молекулааралық реакциялар	206
6.3.2.	Блок және жалғанған сополимерлеу	209
6.3.3.	Блок және жалғанған сополимерлерді алу әдістері	211
6.3.4.	Полимерлердің немесе макрорадикалдардың бір-бірімен әрекеттесуі	217
6.3.5.	Макрорадикалдардың рекомбинациясы	218
6.3.6.	Блок және жалғанған сополимерлердің қасиеттері және қолданылуы	219
6.4.	Полимерлену дәрежесін төмендететін реакциялар	223
6.5.	Полимерлердің физикалық деструкциясы	225
6.6.	Полимерлердің химиялық деструкциясы	227

ЗЕРТХАНАЛЫҚ ЖҰМЫСТАР

ЕМТИХАН СҰРАҚТАРЫ.....

Оқу басылымы

*Әбдіқалықова Раушан Асығатқызы
Рахметуллаева Райхан Құлымбетқызы
Үркімбаева Перизат Ибрагимқызы*

ПОЛИМЕРЛЕРДІҢ ХИМИЯСЫ МЕН ФИЗИКАСЫ

Оқу құралы

Стереотиптік басылым

Редакторы *Г. Рүстембекова*
Компьютерде беттеген және
мұқабасын көркемдеген *Ғ. Қалиева*

Мұқабаны безендіруде пайдаланылған сайт
www.molecule-V.com

ИБ №8487

Басуға 10.09.2020 жылы қол қойылды. Пішімі 60x84 ¹/₁₆.
Көлемі 15,87 б.т. Офсетті қағаз. Сандық басылыс. Тапсырыс №2505.

Таралымы 250 дана. Бағасы келісімді.

Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университетінің
«Қазақ университеті» баспа үйі.

050040, Алматы қаласы, Әл-Фараби даңғылы, 71.

«Қазақ университеті» баспа үйі баспаханасында басылды